

**СТРУКТУРНІ ТРАСФОРМАЦІЇ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ  
В ПРОЦЕСІ ГАЗОГЕНЕРАЦІЇ**

Показаны механизмы структурных трансформаций угольного вещества, связанные с генерацией метана и газодинамическими явлениями. Преобразования энергетически обоснованы, активированы механохимическими реакциями и проходят в угольном веществе по радикально-цепному механизму. Процессы релаксации накопленного энергетического потенциала определяют направление и кинетику структурных превращений вещества.

**STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF COAL MATTER  
IN THE PROCESS GENERATIONS OF GAS**

The mechanisms of structural transformations of coal matter are shown, connected with the generation of methane and gas dynamics phenomenon. Transformations power are grounded and activated by the mechano-chemical reactions and passed in the coal matter on a radical-chain mechanism. The processes of relaxation of the accumulated power potential determine direction and kinetics of structural transformations of matter.

Метан вугільних родовищ залишається для України водночас і великою проблемою і великою надією. Багаторічні зусилля багатьох дослідників суттєво розширили наші уявлення про вугілля та вугільні гази, але не дали повноцінного рішення цієї важливої енергетичної, економічної, екологічної, соціальної проблеми. Від так треба змінювати підхід до об'єкту досліджень. Як що буде відомо як утворюються вугільні гази постане можливість впливати на процеси в газонасиченому вугільному масиві. Ця робота базується на припущенні, що метан генетично пов'язаний з органічною речовиною вугілля. При такому підході проблема, значною мірою, зводиться до вивчення механізмів та умов при яких тверда вугільна речовина генерує флюїди.

**Метою** досліджень є визначення механізмів за якими відбуваються структурні перетворення у вугільній речовині пов'язані з поточною генерацією метану та газодинамічними явищами.

**Аналіз проблеми.** Метаморфізм вугілля загально визнаний факт. Перетворення впевнено фіксуються при зміні термодинамічних умов в масиві. Тобто углефікація це закономірна реакція молекулярної структури речовини на зміну зовнішніх умов. Особливості углефікаційних перетворень впевнено простежуються по окремих вугільних пластах (рис.1). Пласт  $l_4$  відпрацьовується чи відпрацьовувався у багатьох геолого-промислових районах Донбасу і представлений усіма марками кам'яного вугілля та антрацитами. Умови накопичення фітомаси були практично однакові на всій площі, отже, органічна речовина в первинному стані була дуже близькою по елементному і хімічному складу, зараз ця ж речовина знаходиться на різних стадіях углефікації.

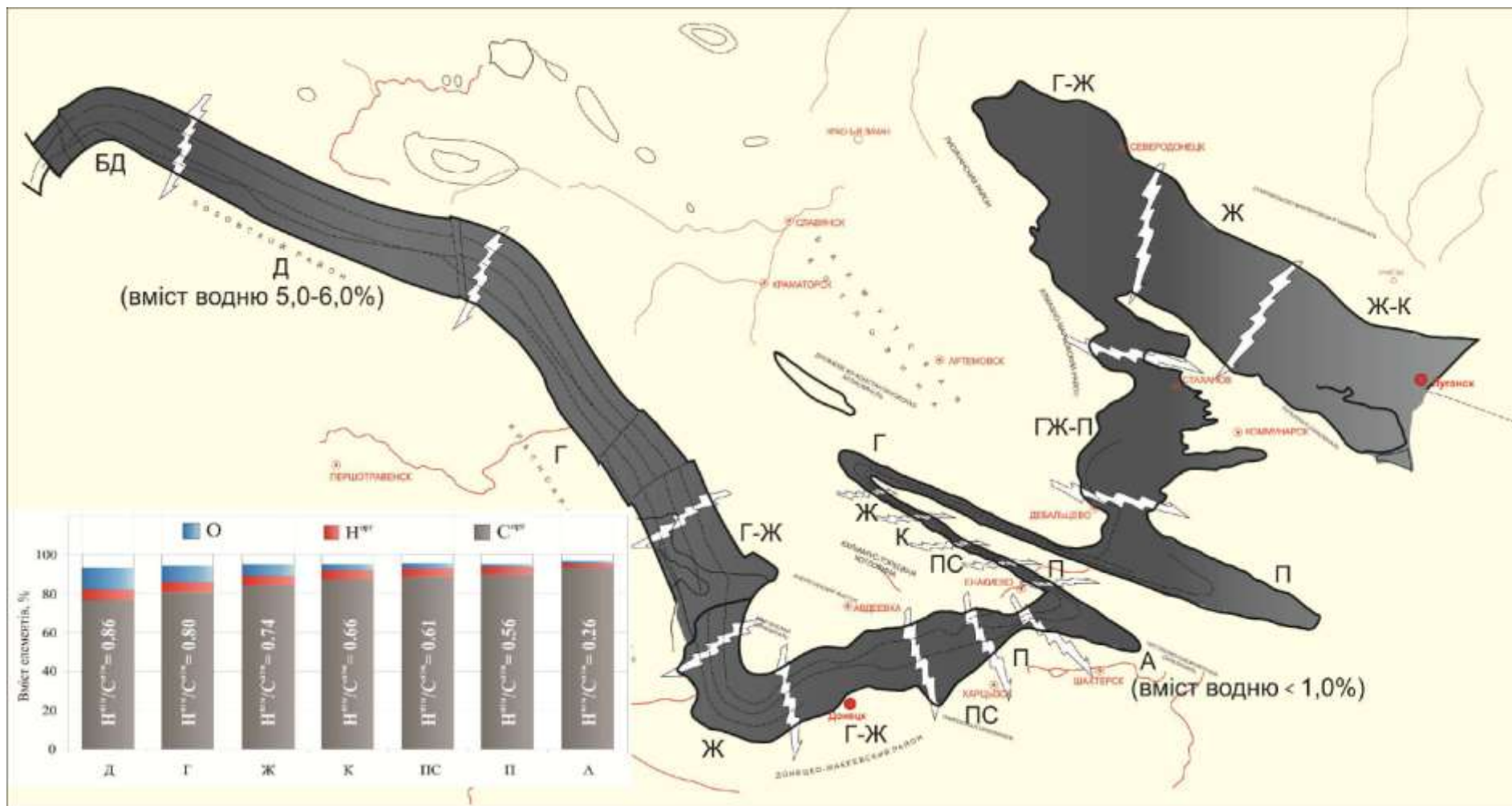


Рис.1– Схема пласта  $I_4$  та марочний склад вугілля

На гістограмі показано залежність елементного складу вугілля від марки [1]. Зміна відношення  $H_{\text{атм}}/C_{\text{атм}}$  наочно демонструє наслідки структурних трансформацій речовини, викликаних геотермічним і геомеханічним чинниками в процесі углефікації.

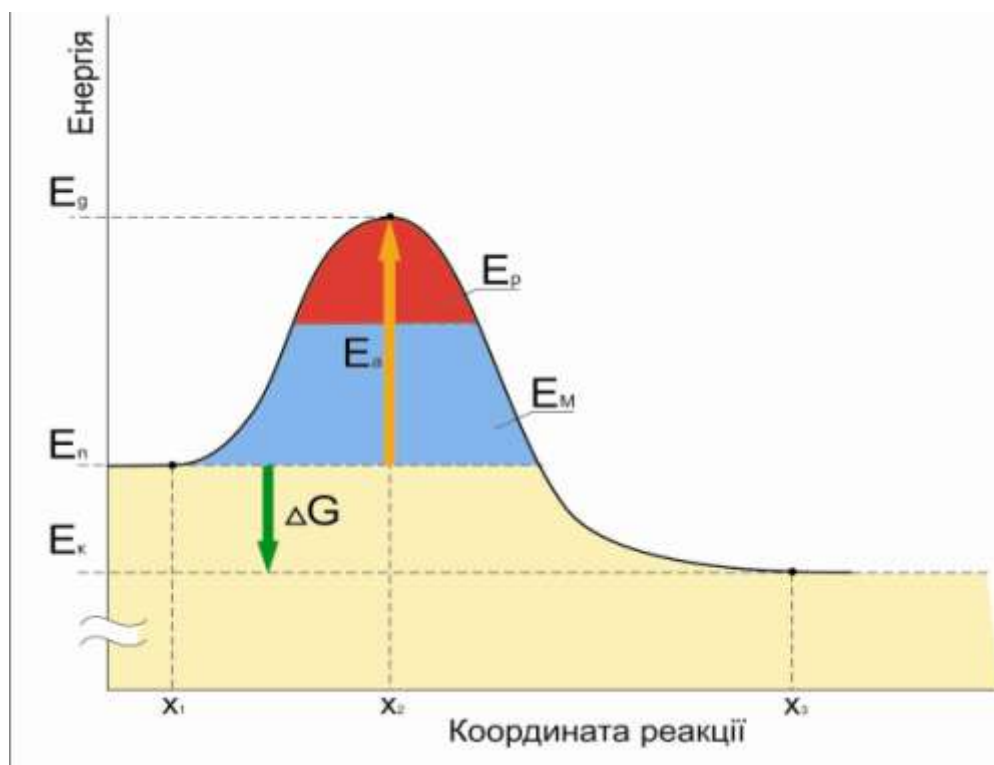
Приблизно чотири п'ятих усього водню, що був у вугіллі, залишає тверду речовину в процесі углефікації. За законами хімічної кінетики водень міг відокремитись тільки у складі стійких низькомолекулярних з'єднань – води, метану та його гомологів. Нескладні розрахунки показують, що з водню одного кубічного метру вугілля в процесі углефікації від марки «Д» до антрациту утворюється 350–400 м<sup>3</sup> метану. Подібні цифри потенційної газогенерації на кам'яновугільній стадії можна знайти у багатьох дослідників [2–4]. Але питання полягає не в тому скільки метану може виділитись, а в тому що ці добре відомі і перевірені практикою перетворення не вдається відтворити штучно.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Принципова відмінність вивчення властивостей углефікованої органіки полягає в тому, що вугілля – нестійка, метастабільна органічна маса, яка безперервно перетворюється. Зовнішня дія впливає на кінетику таких перетворень. Враховуючи відсутність сталої молекулярної будови вугільної речовини було досліджено аналогічні процеси в високомолекулярних вуглеводневих з'єднаннях з відомою структурою, які в реальних умовах ведуть до газогенерації та зміни молекулярної будови речовини. Дослідження велись з урахуванням енергетичного обґрунтування подібних структурних трансформацій в високомолекулярній речовини в реальних умовах. Цим вимогам повністю відповідають механохімічні перетворення, та вільнорадикальні реакції в полімерах [5,6].

Механохімічні перетворення відрізняються тим, що вони можуть розвиватися при порівняно невисокому середньому рівні пружної енергії в речовині [7,8]. В наслідок недосконалості структури пружна енергія розповсюджується не рівномірно, а локалізується на окремих зв'язках [6,9]. Локалізація енергії не знижує енергетичного бар'єру реакцій, але суттєво полегшує процес деструкції макромолекул, тобто утворення макрорадикалів [10]. На енергетичній діаграмі представлена зміна енергетичного стану речовини при дисоціації зв'язків в умовах механохімічних перетворень (рис. 2).

Радикальні реакції мають декілька важливих особливостей. По-перше наявність неспареного електрона ( $F_r$ ) знижує енергію дисоціації хімічного зв'язку приблизно в три рази [9]. Радикальні реакції практично завжди закінчуються відщепленням низькомолекулярних з'єднань та утворенням нових макрорадикалів [9]. Крім того ці реакції мають дуже низьку енергію активації та проходять в тисячі разів швидше ніж аналогічні хімічні перетворення [11,12]. Особливе значення має той факт, що при деструкції виникає декілька сильно збуджених молекулярних продуктів, кожний з яких здатен ініціювати розрив одного з сусідніх напружених зв'язків. Таким чином виникає можливість розгалуження процесу деструкції речовини. Розгалужений ланцюговий механізм руйнування високомолекулярних вуглеводневих з'єднань може пояснити вибуховий характер деструкції органічної речовини кам'яного вугілля під час раптового викиду [13].

Також для вільнорадикальних процесів в макромолекулах характерна внутрішньомолекулярна структуризація і циклізація [14].



$E_g$  – енергія дисоціації,  $E_a$  – енергія активації,  $E_n$  – початковий рівень енергії,  $E_k$  – кінцевий рівень енергії,  $E_p$  – енергія, що звільняється при релаксації напружень,  $E_m$  – енергія пружного деформування зв'язків,  $\Delta G$  – результуюча зміна вільної енергії.

Рис.2– Енергетична діаграма дисоціації зв'язків в умовах механохімічних перетворень.

Окремо необхідно сказати про реакції радикальної ізомеризації, або міграцію вільної валентності [11,12]. Утворення макрорадикала викликає викривлення вуглецевого ланцюжка, тобто запас пружної енергії. Міграція вільної валентності приводить до дисипації енергії та протікає у напрямку до дефектних місць, тобто до тих областей речовини, де менш утруднена релаксація напружень [5,9].  $\dot{C}H_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3 \leftrightarrow CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-\dot{C}H_2$ . В вуглеводневому ланцюжку реакційний центр мігрує до напруженого зв'язка [15]. Фактично нічого не переміщується. Відбувається тільки переключення зв'язків, але внаслідок таких трансформацій атоми водню концентруються в кінцевих групах [7,9,16]. Донором водню в таких процесах, як правило, бувають ароматичні структури [5,16].  $R-C_6H_8-CH_2-\dot{C}H_2 \leftrightarrow R-\dot{C}H_7-\dot{C}H_2 \leftrightarrow R-C_6H_6-CH_3 + CH_4$ .

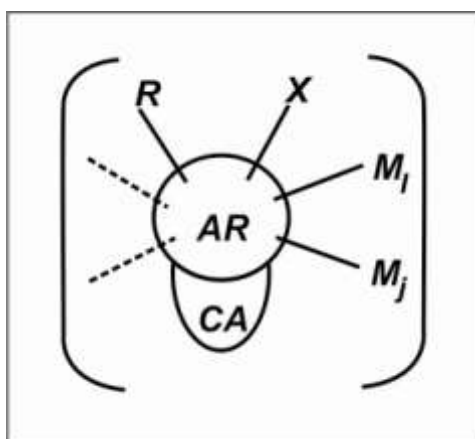
Всі ці закономірності науково доведені для полімерів, але стосуються будь яких великих молекул, де атоми в матриці закріплені достатньо жорстко [18], тобто для твердої фази – наприклад вугілля. З іншого боку вугілля – сополімер, високомолекулярна органічна речовина нерегулярної будови на яку розповсюджуються закони організації полімерів [19].

Механохімія приводить до прояву двох видів енергій. Енергії коливань, та емісійної енергії. Енергія коливань переходить в тепло і викликає розрив зв'язків в макромолекулі з утворенням радикалів. При цьому відбувається емісія елект-

ронів з енергією в десятки тисяч еВ [9,20]. Сам по собі потік електронів з такою енергією може привести до механохімічних реакцій, а також, до дисоціації молекул води. За наявності в речовині атомів водню термодинамічно дозволеними стають реакції заборонені при низьких температурах [17]. Таким чином реакції синтезу вуглеводнів можливі не тільки за рахунок рекомбінації вільних радикалів, але також і при взаємодії органічної речовини з атомарним воднем [6,8,17].

Для аналізу подібних механізмів перетворень в молекулярній структурі кам'яного вугілля нами було використано, так звану, середньостатистичну структурну одиницю вугільної речовини, яка є аналогом елементарного фрагмента в полімерах регулярної будови [19,21].

За середньостатистичну структурну одиницю приймається одиниця маси вугілля, яка по елементному, функціональному та фрагментарному складу тотожна макросистемі. Зазвичай розрахунок ведеться на 100 атомів вуглецю (брутто формула –  $C_{100}H_{88}O_{19}N_2S_1$ ). На рис. 3 наведено узагальнену модель середньостатистичної структурної одиниці кам'яного вугілля марки «Д».



AR–ароматичні кільця, CA – циклоалканові фрагменти, X – функціональні групи, R – аліфатичні фрагменти,  $M_i+M_j$  – містки

Рис.3 – Узагальнена модель органічної маси кам'яного вугілля [19].

Енергія коливань переходить в теплову (термофлуктуації) і призводить до розриву зв'язків між атомами. В першу чергу відбувається деструкція самих слабких вуглецево-кисневих зв'язків в містках з утворенням первинних вільних радикалів. Розпад міжатомних зв'язків з утворенням вільних радикалів завжди супроводжується переміщенням реакційного центру [5,7].

Макрорадикали також можуть утворюватись внаслідок приєднання атомів водню до спряжених систем в ароматичних сполуках та аліфатичних ланцюгах. Водень, що приєднуються до спряжених систем, може мігрувати до кінцевих груп, або безпосередньо захоплюватися метільними групами і утворювати метан [7,9].

При механічному впливі у вугільній речовині відбуваються внутрішні структурні трансформації у найбільш енергетично вигідну для сприйняття навантаження структуру. Оскільки конформації молекул мають різний ефективний об'єм, то накладення зовнішнього тиску зміщує рівновагу у бік більш компакт-

ної форми – відбувається структуризація, циклізація [22,23].

Молекули генерованого метану займають міжмолекулярні вакансії в структурі вугілля. На наш погляд це ні що інше як «метастабільна однофазна система по типу твердого розчину». Назва взята в липки бо вона запозичена з відомого відкриття (№9 1992 г. А.Д. Алексеев, А.Т. Айруни, Ю.Ф. Васючков, И.В. Зверев, В.В. Синолицкий, М.О. Долгова, И.Л. Эттингер). Виникнення твердого розчину, на думку авторів відкриття, відбувалося як в наслідок метаморфізму вугілля так і результаті дифузії газу. Дифузний механізм утворення твердого розчину в цій роботі не розглядається. Натомість зважаючи на реальність та енергетичну обґрунтованість механохімічних процесів і вільнорадикальних реакцій у вугільній речовині пропонується генераційна модель в якій головними є релаксаційні процеси на молекулярному рівні. При наявності умов для активної релаксації накопиченого енергетичного потенціалу можливий лавинний розвиток радикально-ланцюгових реакцій – раптового викиду.

Таким чином механохімічна модель поточної газогенерації чи виділення додаткових обсягів метану під час раптового викиду знаходиться у повній відповідності до основних законів природи і не суперечить відомим емпіричним закономірностям та практичному досвіду.

Основні закономірності механохімічних перетворень визначаються процесами релаксації зі звільненням акумульованої енергії. Одержавши якусь кількість енергії, речовина переходить в нерівноважний стан, в якому зовнішні напруги вже не діють, а внутрішні напруги релаксують самостійно [10,16]. Тож вільнорадикальні реакції в твердих тілах викликані не прямою дією зовнішніх сил, а процесами релаксації вільної енергії. Саме з релаксаційною природою структурних трансформацій вугільної речовини пов'язані проблеми штучного відтворення природних процесів. Зовнішні сили можуть тільки гальмувати чи прискорювати релаксаційні процеси, створюючи в системі відповідні умови.

Всі процеси релаксації екзотермічні і незворотні, при цьому відбувається дисипація енергії і зростає ентропія системи, що підтверджує реалістичність саме такого механізму перетворень.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами наукових досліджень та розробки принципово нової механохімічної моделі метаногенерації при техногенному втручанні [4]. Ця робота розвиває механохімічну модель у напрямку вільнорадикального механізму структурних трансформацій вугільної речовини.

В ІГТМ НАН України експериментально, сучасними фізичними методами (ЕПР та ІЧ спектроскопії), підтверджено можливість накопичення в структурі вугілля у вигляді конформаційних деформацій вільної енергії достатньої для активації радикально-ланцюгових реакцій [24,25].

Отримано експериментальні докази перерозподілу атомів водню в макромолекулах вугілля в наслідок релаксації речовиною пружної енергії [26,27].

Експериментально доведено тотожність процесів, що відбуваються в органічній речовині під час углефікації та під зовнішнім впливом [27,28].

**Висновки:** – структурні перетворення пов'язані з поточною генерацією метану чи газодинамічними явищами відбуваються у вугільній речовині за радика-

льно-ланцюговим механізмом і активовані механохімічними реакціями;

– механохімічні, вільнорадикальні реакції у високомолекулярній органічній речовині – енергетично обґрунтовані і термодинамічно дозволені при низьких температурах;

– процеси релаксації накопиченого енергетичного потенціалу визначають напрямки і кінетику структурних перетворень речовини.

Головним питанням яке треба вирішити сьогодні є оцінка стану речовини, оцінка накопиченого потенціалу вільної енергії. В подальшому необхідно формалізувати умови за яких відбуваються структурні трансформації, для того щоб з урахуванням наявного в речовині енергетичного потенціалу керувати процесами перетворення молекулярної структури кам'яного вугілля.

### СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Бурчак О.В. Геомеханічний та геотермічний вплив, як головні чинники структурних трансформацій вугільної речовини / О.В. Бурчак.– Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Вип. 9 Ч.ІІ – Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2011.– С.77 – 82.
2. Узіюк В.І. Метано-генераційний потенціал, сучасна газонасиченість Південно-Західного вугленосного району Львівсько-Волинського басейну і перспектива видобутку метану / В.І. Узіюк, С.С. Сокоренко, І.В. Шайнога // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2010. – Вип.88.– С.86 – 100.
3. Ермаков В.И. Образование углеводородных газов в угленосных и субугленосных формациях / В.И. Ермаков, В.А. Скоробогатов.– М.: Недра, 1984.– 205 с.
4. Булат А.Ф. Метаногенерация в угольных пластах / А.Ф. Булат, С.И. Скипочка, Т.А. Паламарчук, В.А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010. – 328 с.
5. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм.– М.: Химия, 1978.– 384 с.
6. Бутягин П.Ю. Разупорядочение структуры и механохимические реакции в твердых телах / П.Ю. Бутягин.– Успехи химии, 1984.– Т.ЛШ.– Вып.11.– С.1769–1789.
7. Хренкова Т.М. Механохимическая активация угле / Т.М. Хренкова.– М.: Недра, 1993.–176 с.
8. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций / П.Ю. Бутягин.– Успехи химии, 1971.– Т.15.– Вып.11.– С.1936–1959.
9. Милинчук В.К. Макрорадикалы / В.К. Милинчук, Э.Р. Клишпонт, С.Я. Пшезецкий.– М.: Химия, 1980.– 264 с.
10. Бутягин П.Ю. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях / П.Ю. Бутягин, А.Н. Стрелецкий.– Физика твердого тела, 2005.– Т.47.– Вып.5.– С.830–836.
11. Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности / Н.Н. Семенов.– М.: Изд. Академии наук, 1958.– 686 с.
12. Семенов Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов.– М.: Наука, 1980.– 535 с.
13. Зархин Л.С. Механодеструкция полимеров. Метод молекулярной динамики / Л.С. Зархин, С.В. Шеберстов, Н.В. Панфилович, Л.И. Маневич.– Успехи химии, 1988.– Т.58.– Вып.4.– С644–663.
14. Бутягин П.Ю. Проблемы и перспективы развития механохимии / П.Ю. Бутягин.– Успехи химии, 1994.– Т.63.– Вып.12.– С.1031–1043.
15. Лоскутников В.В. Квантово-механический поход к физической химии газонасыщенных ископаемых углей / В.В. Лоскутников, Н.В. Шульман, И.Л. Эттингер // Химия твердого топлива. – 1987. – № 1. – С. 3 – 10.
16. Регель В.Р. Кинетическая теория прочности твердых тел / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский.– М.: Наука, 1974.– 560 с.
17. Черский Н.В. Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов / Н.В. Черский, В.П. Царев, Т.И. Сороко, О.Л. Кузнецов.– Новосибирск: Наука, 1985.– 223с.
18. Жевандров Н.Д. Оптическая энергия и миграция энергии в молекулярных кристаллах / Н.Д. Жевандров.– М.: Наука, 1987.– 168 с.
19. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун.– М.: МГУ, 2003.– 556 с.
20. Хрусталев Ю.А. Механоэмиссия и механохимия углей / Ю.А. Хрусталев, Т.М. Хренкова, В.В. Лебедев, Ю.П. Топоров.– Химия твердого топлива.– 1983.– №4.– С.64–70.
21. Артемьев В.Б. Условия образования и характерные признаки динамики активных углей / В.Б. Артемьев, И.В. Еремин, А.В. Лисуренко, С.Г. Гагарин.– М.: «Недра коммюникейшнс ЛТД», 1999.– 496 с.
22. Платэ Н.А. Макромолекулярные реакции / Н.А. Платэ, А.Д. Литманович, О.В. Ноа.– М.: Химия, 1977.– 256 с.
23. Нонхибелл Д. Радикалы / Д. Нонхибелл, Дж. Теддер, Дж. Уолтон.– М.: Мир, 1982.– 266с.

24. Бурчак О.В. Парамагнітні властивості кам'яного вугілля як показники стану речовини / О.В. Бурчак // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України.– Дн-ск, 2010.– Вип. 88.– С.40 – 45.

25. Кіяшко Ю.І. Зміна структури вугілля при моделюванні динамічного руйнування / Ю.І. Кіяшко, Р.А. Дякун, О.В. Бурчак.– Геотехнічна механіка: Між від. збір. наук. праць, Ін-т геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Дніпропетровськ, 2009. – Вип. 81. – С. 74–80.

26. Балалаев А.К. Тенденции развития молекулярной структуры органического вещества каменных углей / А.К. Балалаев, А.В. Бурчак.– Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Вип. 9 Ч.ІІ – Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2011.– С.68–76.

27. Бурчак А.В. Эффект изменения параметров ИК-спектров углей в ряду метаморфизма при механическом давлении / А.В. Бурчак, А.К. Балалаев // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2010. – Вип.87.– С.190–198.

28. Бурчак А.В. Исследования процессов перестройки молекулярной структуры мацералов угля при температурной динамике / А.В. Бурчак, А.К. Балалаев, Ю.А. Сериков // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2012. – Вип.102.– С.58–66.

**УДК 622.794.2:532.13.001.57**

Д-р техн. наук Б.А. Блюсс  
(ИГТМ НАН Украины),  
канд. техн. наук Н.А. Никифорова  
(НМетАУ),  
д-р техн. наук О.В. Витушко  
(ООО "Шахтстроймонтаж")

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОВЯЗКОСТНОГО ЭФФЕКТА ПРИ ФИЛЬТРАЦИИ ЖИДКОСТИ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ**

Розглянуто ефект електров'язкісного гальмування при фільтрації рідини в гірських породах за рахунок виникнення потенціалу течії та вплив на цей ефект електрокінетичного потенціалу та розмірів пор гірських порід.

### **SIMULATION OF ELECTROVISCIOUS EFFECT DURING FLUID WEEPAGE IN ROCKS**

The effect of electroviscous retardation during fluid weepage in rocks due to streaming potential initiation and influence of rock electrokinetic potential and pores size on this effect are considered.

Естественная фильтрация подземных вод через горные породы оказывает существенное влияние на прочность и устойчивость горных массивов. Поскольку фильтрация происходит через поры горной породы, то горную породу можно рассматривать как сеть тонких капилляров. При контакте стенок таких капилляров, образованных минералами или горными породами, с природной водой, содержащей растворенные электролиты и обладающей электропроводностью, на границе раздела твердой и жидкой фаз возникает двойной электрический слой, состоящий из заряженной твердой поверхности и прилегающего к ней тонкого слоя противоположно заряженного электролита (рис. 1).