

угольных предприятиях рекомендуется устанавливать, используя описанную выше модель.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Узіюк В.І. Газогенераційний потенціал кам'яновугільних басейнів України / В.І. Узіюк, С.І. Бик, А.В. Ільчишин // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2001. – № 2. – С. 110 – 121.
2. Лизун С.О. Закономірності розподілу метану у кам'яновугільних басейнах України та перспективи його видобутку та використання / С.О. Лизун, О.Є. Іванців, І.В. Дудок та ін. // Геологія і геохімія горюч. копалин. – 2001. – № 2. – С. 122 – 127.
3. Газоносность угольных месторождений Донбасса / [А.В. Анциферов, М.Г. Тиркель, М.Т. Хохлов и др.]. – Киев.: Наукова думка, 2004. – 232 с.
4. Пучков Л.А. Прогноз газопритоков в скважины при добыче метана из старых выработанных пространств / Пучков Л.А., Каледина Н.О. // Метан: [Сб. науч. тр.-в]. Отдельный выпуск Горного инф.-аналит. Бюллетеня.- 2007 – №13.- 464 с.
5. Методическое руководство по оценке ресурсов углеводородных газов угольных месторождений как попутного полезного ископаемого. – М.: Мингео СССР. – 1988. – 107 с.
6. Инструкция по применению Классификации запасов и ресурсов полезных ископаемых государственного фонда недр к геолого-экономической оценке общих (эмиссионных) и добывающих запасов шахтного метана углегазовых месторождений в зонах сопутствующей технологически необходимой дегазации во время разработки угольных пластов. - Государственная комиссия по запасам полезных ископаемых. Приказ, Инструкция от 07.11.2008 № 523 действует с 23.01.2009.
7. Защита зданий от проникновения метана/ Макеевка-Донбасс: МакНИИ, 2001. – 61 с.
8. Гринев В.Г. Совершенствование методики прогнозирования миграции метана на дневную поверхность из горных выработок / Гринев В.Г., Подрухин А.А. // [Сб: Физико-технические проблемы горного производства], ИФГП НАНУ, №8 Донецк, 2005.
9. Лобков Н.И. Физико-механическая модель слоистой структуры горного массива / Лобков Н.И., Сергиенко А.И., Сергиенко Л.В., Поляков П.И. // Проблеми гірничої технології, Крсноармійський Індустріальний інститут ДонНТУ, 26 листопада 2010 р. – Донецьк, 2010. – С. 26 - 34.
10. СОУ 10.1.05411357.007:2007 Техногенні скупчення метану у порушеному вуглепородному масиві. Методика прогнозування зон підвищеної газонасиченості та визначення їх параметрів.

УДК:662.333:537.611.43:543.421.424

Канд. техн. наук А.В. Бурчак,
канд. биол. наук А.К. Балалаев,
вед. инж. Ю.А. Сериков
(ИГТМ НАН Украины)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕСТРОЙКИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ МАЦЕРАЛОВ УГЛЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ДИНАМИКЕ

Проведено дослідження поведінки структури петрографічних мікрокомпонентів вугілля при низькотемпературному нагріванні. Показано, що методи ЕПР та ІЧ-Фур'є спектроскопії оцінюють фізико-хімічні ефекти різної природи. Для віпрініта встановлено зниження інтенсивності коливань вільних гідроксильних груп при одночасній активізації метилових та метиленових груп. Зареєстрована акумуляція енергії у спряжених системах інертінугу.

RESEARCHING OF THE ALTERATION PROCESS OF MOLECULAR STRUCTURE OF COAL MACERALS AT TEMPERATURE DYNAMICS

Investigations of the behavior of the structure of petrographic constituents in low-temperature heating were conducted. It is shown that the methods of EPR and FTIR spectroscopy estimate the physical and chemical effects of different origin. It was set the intensity of vibration of free

hydroxyl groups to reduce the vitrinite in the simultaneous activation of methyl and methylene groups. It was registered the accumulation of energy in conjugated systems of inertinite.

Метан угольных месторождений может быть существенной составляющей в энергетическом балансе Украины. Извлечения газообразных углеводородов из углепородного массива позволит также решить ряд социальных и экологических задач. Решение этого комплекса проблем невозможно без экспериментально подтвержденных представлений о процессах проходящих в угольном веществе на атомно-молекулярном уровне. Поэтому исследования процессов в молекулярной структуре углефицированной органики остаются актуальными.

Исходя из теоретических представлений, структурные трансформации проходящие в угольном веществе в процессе углефикации (газогенерация и структуризация) должны быть энергетически подготовлены [1]. Физические процессы, проходящие в молекулярной структуре углефицированной органики до активации химических реакций определяют направление и кинетику дальнейших преобразований вещества.

Цель данной работы – исследование синхронных изменений в структуре угольного вещества и параметров спектров при низкотемпературном нагреве образцов, не приводящем к активации химических превращений.

Объекты и методы исследований

Известно, что угли более высоких стадий метаморфизма подвергались воздействию более высоких палеотемператур. Таким образом, основные закономерности поведения молекулярной структуры углефицированного вещества под воздействием теплового потока должны полнее прослеживаться на наименее преобразованном угольном веществе. Экспериментальные работы проводились на угле марки «Д» (шх. «Благодатная» пл. C_5 , $V^{daf} = 46,12\%$).

Структура и химический состав мацералов угля существенно отличаются [2–4]. Для снижения влияние неоднородности петрографического состава на получаемые результаты, исследования проводились на концентратах витринита и инертинита (фюзинита), отделенных вручную из каменного материала исходной шахтной пробы. Содержания исследуемого компонента в концентрате составляло не менее 80 %.

Исследования проводились методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ИК-Фурье спектроскопии (ИКС). Образцы угля нагревались непосредственно в измерительных ячейках приборов на воздухе. Температура образцов повышалась поэтапно, с фиксацией спектров на каждом этапе. Все зафиксированные изменения обратимы, то есть носят физический характер.

Для последующего анализа в записанных ИКС использовался только, хорошо идентифицируемый, диапазон $2500 - 3700\text{ см}^{-1}$ валентных колебаний атома водорода. Мешающее влияние испарения влаги с ростом температуры исключалось путем вычитания из спектров полинома 3-го порядка по методу базовой линии [5]. Характерные пики определялись аппроксимацией приведенной спектральной кривой функциями Гаусса, интенсивность которых

служила материалом для дальнейших расчетов. Применялись наиболее информативные показатели: CH_{al} – сумма симметричных и ассиметричных валентных колебаний метильных и метиленовых групп алифатических цепей, CH_{ar} – сумма валентных колебаний водорода в ароматических кольцах, $\text{CH}_{\text{ar/al}}$ – коэффициент ароматичности [4], а также колебания свободных (OH_{3655}) и вовлеченных в слабую водородную связь (OH_{3545}) гидроксильных групп [4]. Статистическая достоверность влияния температурного фактора на спектральные параметры обозначалась по F–критерию Фишера параметрическим дисперсионным анализом.

Результаты экспериментов и их обсуждение

На приведенных графиках ИКС видно, что при нагреве в витрините наблюдается значительно более сильные изменения, чем в инертините (рис. 1). Отмеченная тенденция достоверно подтверждается статистикой спектральных параметров (рис. 2). Испарение гигроскопической влаги из угольных образцов с ростом температуры приводит к смещению спектральных кривых ближе к оси абсцисс.

Все выбранные показатели ИКС витринита статистически достоверно изменяются с ростом температуры. Увеличивающаяся интенсивность валентных колебаний CH связей (рис. 1) может быть следствием двух причин – температурным усилением амплитуды колебаний и ростом количества соответствующих фрагментов молекул. Наиболее вероятно, что оба физико-химических явления одновременно влияют на полученный результат. Однако, в рамках проведенного эксперимента, количественно оценить степени влияния, не представляется возможным.

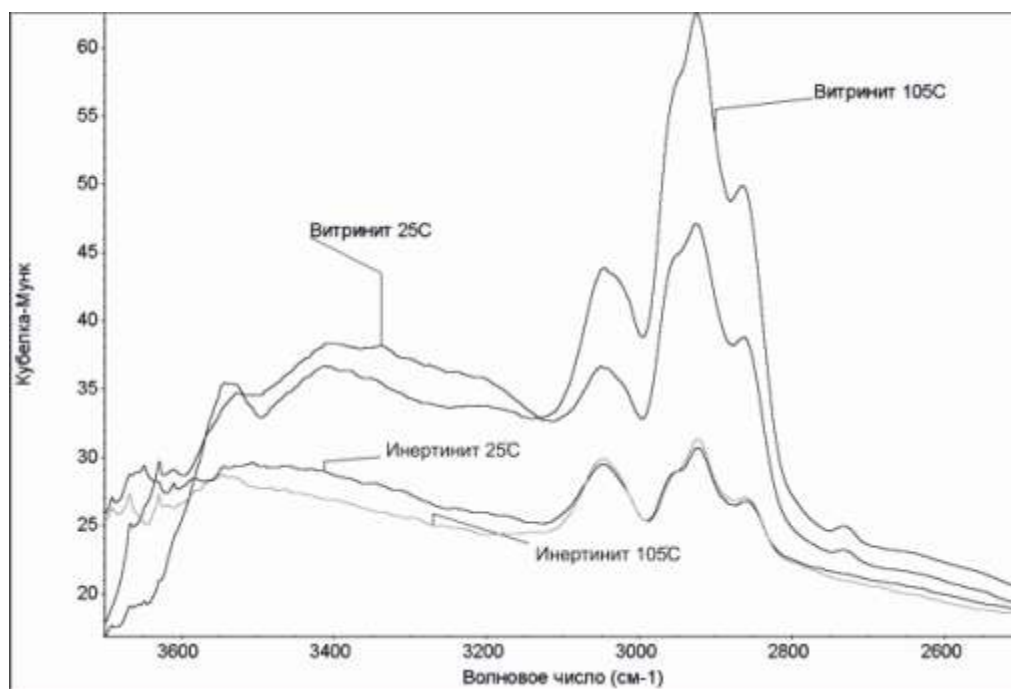


Рис.1 – Фрагмент ИКС диффузного отражения витринита и инертинита при разных температурах

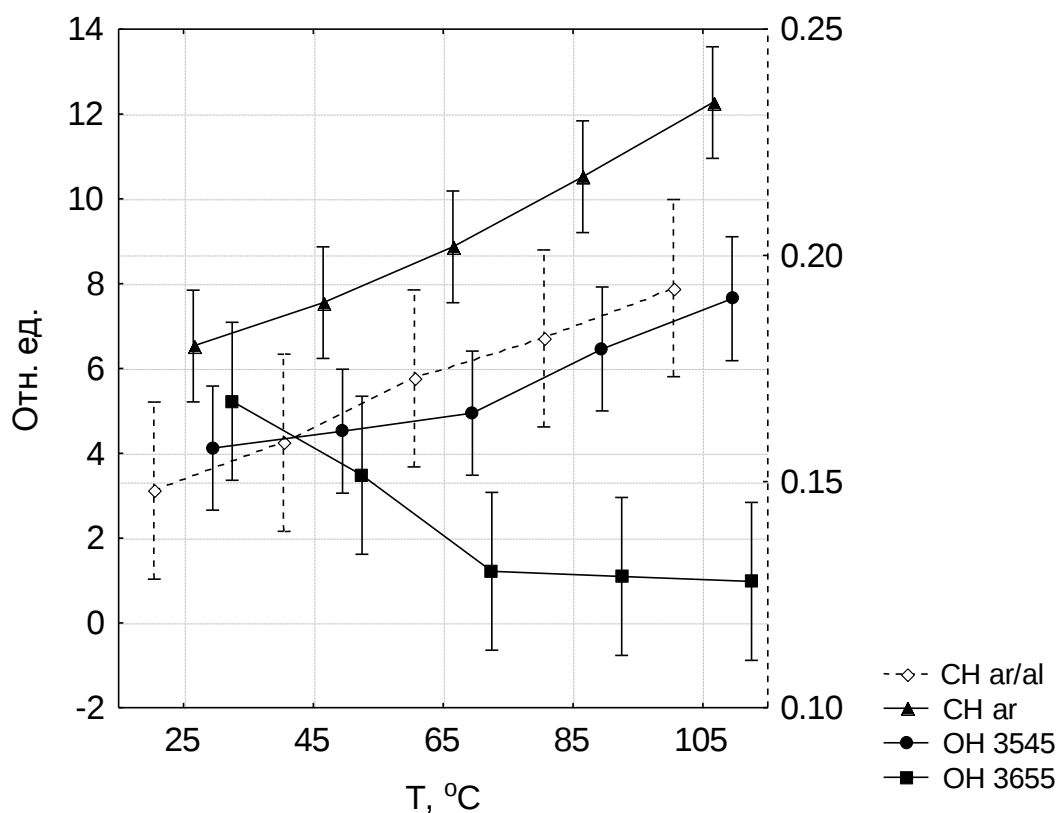


Рис.2 – Достоверные температурные изменения показателей ИКС витринита

Вектора температурной динамики свободных и связанных гидроксильных групп направлены в противоположенные стороны (рис.2). Если снижение количества свободных ОН групп по мере нагревания можно связать с процессами испарения, то объяснить достоверный рост связанной водородной связью гидроксильных групп затруднительно.

Достоверных относительных изменений СН и ОН функциональных групп в инертните не зафиксировано (табл.1), что подтверждает более стабильный характер его молекулярной структуры по сравнению со структурой витринита в исследуемом диапазоне температур. В тоже время признаки молекулярной структуры витринита заметно меняются с ростом температуры, причем для ЭПР параметра I_s у инертнита и витринита зарегистрированы обратные тенденции температурной динамики.

Можно предположить, что температурный рост интенсивности колебаний связанных ОН групп и одновременное увеличение количества СН групп являются взаимосвязанным проявлением трансформаций метастабильной молекулярной структуры витринита.

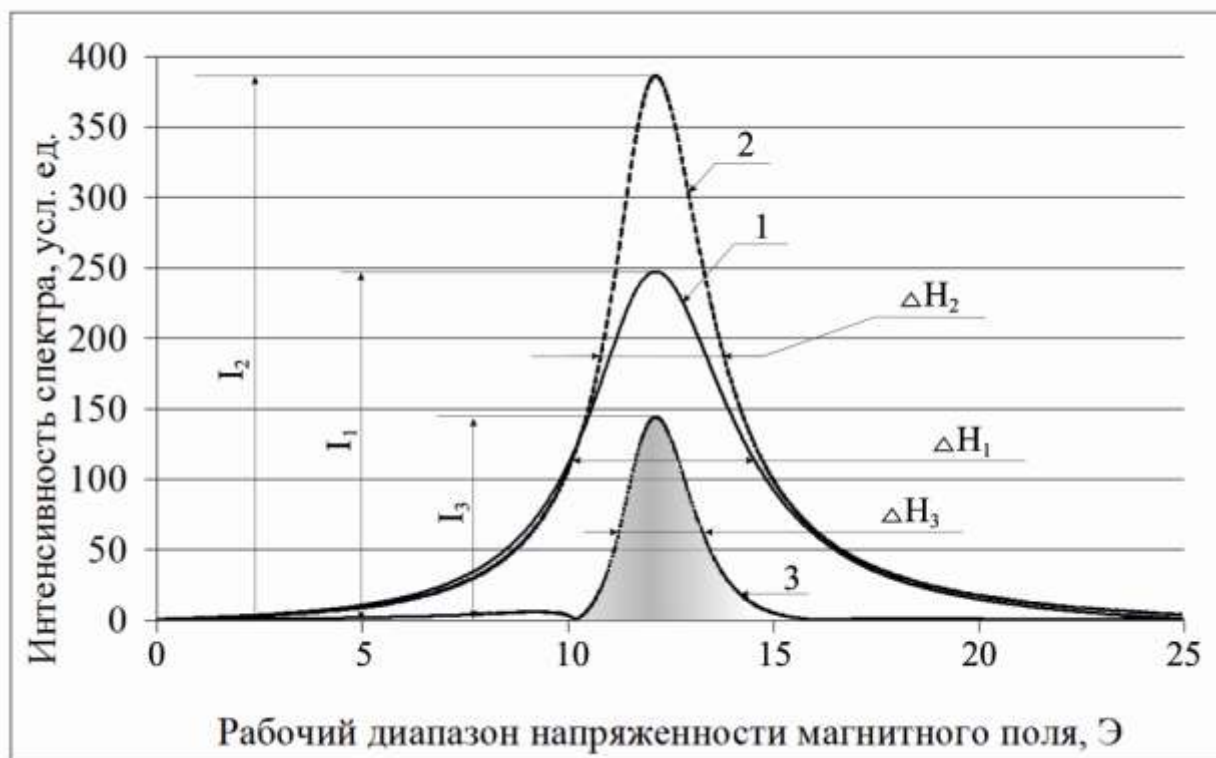
Методом ЭПР установлено, что изменения, вызванные низкоэнергетическим тепловым потоком в структуре различных мацералов угля диаметрально противоположны.

Таблица 1 – Сводная таблица температурной динамики параметров ЭПР и ИКС мацералов угля

	Витринит			Инертинит		
T, °C	25	65	105	25	65	105
CH _{al}	44,89±6,92	51,49±5,67	63,49±7,28	11,93±1,46	11,57±1,81	12,65±1,93
CH _{ar/al}	0,148±0,031	0,173±0,013	0,193±0,014	0,356±0,012	0,376±0,014	0,386±0,018
CH _{ar}	6,53±0,88	8,87±0,86	12,27±2,00	4,25±0,56	4,34±0,60	4,88±0,81
OH ₃₅₄₅	4,12±2,08	4,95±0,99	7,65±0,99	–	–	–
OH ₃₆₅₅	5,23±3,38	1,22±0,91	0,98±0,69	–	–	–
Is	100,32±1,43	89,66±2,47	84,09±2,42	101,22±1,55	105,58±2,05	115,97±2,49
ΔH	100,30±1,28	97,92±1,31	95,56±1,77	100,49±0,87	80,19±0,96	66,46±1,05

Примечание: средние значения представлены в относительных единицах; жирным шрифтом выделены показатели статистически достоверно зависящие от температуры на уровне значимости $p \leq 0,05$.

На рис. 3 представлены спектры ЭПР инертинита угля марки «Д» при начальных и конечных температурах нагрева, а так же математическими методами построенный спектр парамагнитных центров (ПМЦ), активизировавшихся в образце под действие теплового потока.



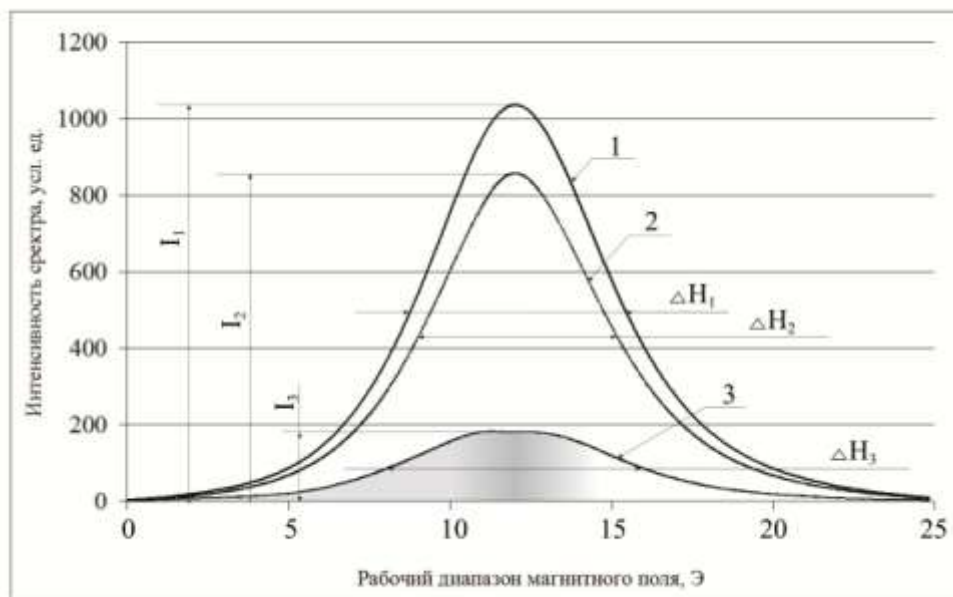
1 – спектр ЭПР инертинита при 25°C ($\Delta H_1 = 3,80$ э), 2 – спектр ЭПР инертинита при 105°C ($\Delta H_2 = 2,55$ э), 3 – спектр ЭПР ПМЦ активизированных нагревом ($\Delta H_3 = 2,20$ э)

Рис.3 – Изменения спектра ЭПР инертинита при повышении температуры

Из анализа рисунка видно, что при нагреве до температур не вызывающих химических реакций в первую очередь меняется форма и ширина сигнала. Спектр вытягивается ($I_1 < I_2$) и сужается ($\Delta H_1 > \Delta H_2$), но при этом его интегральная интенсивность – площадь под кривой прямопропорциональная количеству ПМЦ в образце меняется не значительно [6]. Для понимания физической сущности наблюдаемых изменений необходимо идентифицировать процесс, то есть определить структурные единицы угольного вещества, в которых проходят трансформации.

Спектр ЭПР представляет собою синглет – форма и ширина, которого зависят от температуры [2, 7]. Парамагнитные центры в инертините обменносвязаны [8–10]. Увеличение температуры усиливает обменное взаимодействие, что приводит к уменьшению ширины сигнала [9, 10]. Ширина сигнала ПМЦ активизированных при нагреве составляет 2,20 э. Такие параметры характерны для линий СВЧ поглощения упорядоченных систем сопряжения в ароматической составляющей высокометаморфизованного угольного вещества [2, 7, 11]. Следовательно, можно считать, что поглощение подводимой тепловой энергии происходит за счет увеличения компланарности молекулярного строения вещества и увеличения, при этом, обменного взаимодействия ПМЦ систем сопряжения.

На рис. 4 представлены спектры ЭПР витринита угля марки «Д» при начальных и конечных температурах нагрева, а так же математическими методами восстановленный спектр парамагнитных центров подавленных тепловым потоком.



1 – спектр ЭПР витринита при 25°C ($\Delta H_1 = 6,40$ э), 2 – спектр ЭПР витринита при 105°C ($\Delta H_2 = 6,84$ э), 3 – спектр ЭПР ПМЦ подавленных тепловым потоком ($\Delta H_3 = 8,20$ э)

Рис. 4 – Изменения спектра ЭПР витринита при повышении температуры

Структурные трансформации, вызванные в концентрате витринита низкотемпературным воздействием, так же связаны с изменением формы и ширины спектра ЭПР, но противоположны по направлению. Интенсивность спектра снижается ($I_1 > I_2$), а ширина сигнала уменьшается ($\Delta H_1 > \Delta H_2$) за счет потери парамагнитных центров с очень широким спектром. При этом интегральная интенсивность спектра – площадь под кривой, прямо пропорциональная количеству ПМЦ в образце снижается. Ширина сигнала ПМЦ подавленных тепловым потоком составляет 8,20 э, что позволяет идентифицировать эти центры как дефекты углеродных связей в алифатической составляющей углефицированного органического вещества, то есть со свободными радикалами в классическом понимании [11, 12, 13]. Тепловое воздействие приводит к повышению подвижности алифатической «бахромы», десорбции газов (кислорода) и потере воды – сужению сигнала [7]. Снижения интегральной интенсивности спектра ЭПР витринита можно объяснить усилением физического взаимодействия свободных радикалов в подвижных алифатических цепочках.

Все выбранные показатели ЭПР мацералов угля статистически достоверно изменяются с ростом температуры (рис. 5).

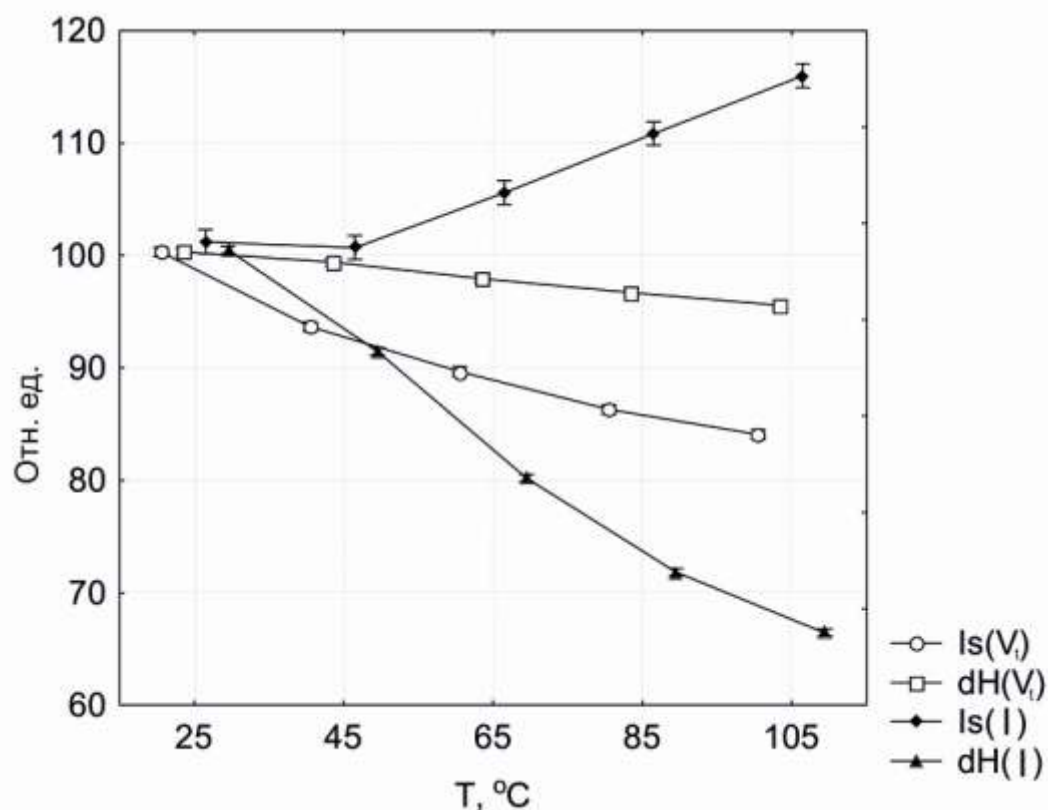


Рис.5 – Влияние температуры на изменение показателей ЭПР спектра витринита (V) и инертинита (I)

Вектора температурной динамики интенсивности сигналов микрокомпонентов направлены в противоположенные стороны, при этом вектора температурной динамики ширины спектра однонаправлены.

Приведенные результаты исследований поведения спектров ЭПР мацералов угля при низкотемпературном нагреве приводят к однозначному выводу, что наблюдаемые процессы отличаются по своей природе и связаны с различными структурными элементами вещества.

В инертините подводимая энергия накапливается в системах полисопряжения в виде энергетических «сгустков» [6] или «энергетических резервуаров спинового взаимодействия» [15]. Это происходит при увеличении под действием теплового потока взаимодействия соседних областей сопряжения в конденсированной ароматической составляющей вещества [16].

В витрините подводимая энергия расходуется на десорбцию газов и потерю влаги. В результате алифатические цепочки, для которых характерен парамагнетизм свободнорадикальной природы, становятся более подвижными. При этом возможно усиление физического взаимодействия ПМЦ и их взаимоподавление. Эффект исчезновения сигнала части ПМЦ в витрините при низкотемпературном нагреве, подобен «пассивации» парамагнитных центров угля под действием молекулярного кислорода – кислородному эффекту. Так же как физическая адсорбция кислорода при соответствующих условиях может перейти хемосорбцию и активировать экзотермические реакции [7, 16], так и физическое взаимодействие свободных радикалов при дальнейшем поступлении энергии в систему приведет к их рекомбинации, выделению тепла и дальнейшему развитию необратимых химических преобразований.

Полученные каждым методом в отдельности экспериментальные результаты позволяют приблизиться к пониманию природы структурных трансформаций и условий активации химических преобразований в углефицированной органике. Однако непосредственно сопоставить результаты, полученные двумя методами, не удастся, так как в их основе лежат различные физические эффекты. Методом ЭПР фиксируется поглощение СВЧ энергии парамагнитными центрами (дефектами электронной структуры вещества [9, 10]), концентрация которых в каменных углях составляет $(1-5) \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ [4, 11, 12]. ИК спектры и спектральные характеристики вещества зависят от масс составляющих ее атомов, особенностей строения, распределения заряда и др. При этом количество структурных единиц и связей между ними, сопоставимо с числом Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$). Наличие разорванных связей или неспаренных электронов (свободных радикалов в классическом понимании), безусловно, должно влиять на частоты колебаний других ковалентных связей этих атомов. Однако количество дефектов электронной структуры (ПМЦ) примерно в 10000 раз ниже количества межатомарных связей в веществе. Это косвенно подтверждает отличающаяся на порядок дисперсия спектральных признаков (табл. 1)

Выводы:

Комплексное использование двух методов позволило расширить понимание процессов проходящих в угольном веществе при низкотемпературном нагреве. Показана независимость физических и физико-химических процессов на разных масштабных уровнях и в различных структурных образованиях.

Корректная фиксация влияния ПМЦ в веществе на ИК-Фурье спектр, а также определение мест их расположения в молекулярной структуре, на данный момент весьма проблематична, но является важной задачей дальнейших исследований.

Низкотемпературный нагрев приводит к структурным трансформациям и изменению состояния угольного вещества. Накопленная энергия и преобразования в структуре углефицированной органики влияют на кинетику дальнейших реакций и, изменения состава и свойств. С ростом изменений возрастает вероятность активации процессов преобразования вещества в будущем.

Витринит наиболее подвержен структурным трансформациям на молекулярном уровне при изменении температурных условий и потенциально более предрасположен к выделению низкомолекулярных углеводородных соединений.

Выявленная температурная динамика показателей ИКС требует решения методической задачи о внесении температурных поправок при оценке метаногенеративного потенциала углей для практических целей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Регель, В.Р. Кинетическая теория прочности твердых тел /В.Р. Регель, А.И. Слущер, Э.Е. Томашевский. – М.: Наука, 1974. – 560 с.
2. Саранчук, В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля /В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – К.: Наук. думка, 1988. – 192 с.
3. 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.
4. Русьянова, Н.Д. Углекислота /Н.Д. Русьянова – М.: Наука, 2003. – 317 с.
5. Балалаев, А.К. Методические вопросы ИК-Фурье спектроскопии угольного вещества в состоянии близком к природному /А.К. Балалаев //Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 88.– С. 198–207.
6. 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 НАНУ, (2010). – Вип. 88, С.40-45.
7. Кучер, Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению /Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – К.: Наукова думка, 1980. – 168 с.
8. Черепанова, Е.С. О парамагнетизме петрографических компонентов каменного угля /Е.С. Черепанова, Л.С. Любченко, А.Ф. Луковников //ХТТ, 1979. – № 5. – С. 17–21.
9. Любченко, Л. С. Магнитные свойства полимеров с системой сопряженных связей. Экспериментальное исследование собственного парамагнетизма методом электронного парамагнитного резонанса /Л. С. Любченко, М. А. Кожушнер // Журнал физической химии, 1988. – Т. 62. – № 9. – С. 2308–2324.
10. Кожушнер, М.А. Магнитные свойства полимеров с системой сопряженных связей. Механизм рождения собственных парамагнитных центров /М. А. Кожушнер, Л. С. Любченко //Журнал физической химии, 1988. – Т. 62. – № 11. – С. 2881–2892.
11. Алексеев, А.Д. Радиофизика в угольной промышленности /А.Д. Алексеев, В.Е. Зайдерванг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. – М.: Недра, 1992. – 184 с.
12. Гюльмалиев, А. М. Теоретические основы химии угля /А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. – М.: МГУ, 2003. – 556 с.
13. Валах, М.Я. Структурні та магніторезонансні дослідження вихідного вугілля Донецького басейну /М.Я. Валах, А.А. Кончиць, І.Б. Ярчук [и др.] // Доповіді НАН України, 2012. – №5. – С. 88–96.
14. Мисуркин, И.А. Электронная структура и свойства полимерных молекул с сопряженными связями /И.А. Мисуркин, А.А. Овчинников // Успехи химии, 1977. – Т.46. – № 10. – С. 1835–1870.
15. Берлин, А.А. Локальная активация и специфическая реакционная способность веществ с системой сопряжения /А.А. Берлин //Известия АН СССР, 1965. – Хим. серия. – № 1. – С. 59–67.
16. Веселовский, В.С. Начальная стадия окисления каменных и бурых углей /В.С. Веселовский //Химия твердого топлива, 1971. – № 5. – С.51–54.

**ОБГРУНТУВАННЯ НЕОБХІДНОСТІ ВПРОВАДЖЕННЯ
НОВОГО СПОСОБУ ДЕГАЗАЦІЇ НА ШАХТІ «ГОРСЬКА»
ДП «ПЕРВОМАЙСЬКВУГІЛЛЯ»**

Обоснован альтернативный способ сопутствующей дегазации углегазового массива, базирующийся на бурении скважин с направленно-горизонтальным окончанием навстречу подвиганию лавы. Реализация способа будет иметь значительную социальную, экономическую и экологическую эффективность, содействовать повышению культуры производства и престижа шахтерского труда.

**APPLICATION FEASIBILITY OF THE NEW DEGASSING METHOD,
MINE “GORSKA”, SC “PERVOMAYSKVUGILLYA”**

The was analyzed the alternative method of produced coal&gas massif degassing, based on horizontal wells drilling directed to lava zone. Method application will substantially heighten social, economic and ecological efficiency as well as production standards and mining priority.

Реструктуризація вугільної галузі України привела до закриття більшості нерентабельних шахт, в тому числі і з дегазацією. Шахти, що залишилися, почали оснащувати сучасною вуглевидобувною технікою, яка дозволяє забезпечувати видобуток вугілля в декілька тисяч тонн на добу. Але така продуктивність не досягається, або досягається дуже важко у метанонадмірних шахтах, оскільки газовий фактор обмежує можливості використання сучасної техніки в очисних вибоях, якщо не застосовувати ефективні методи дегазації та вентиляції підземного простору. Не є винятком у цьому шахта «Горська» ДП «Первомайськвугілля».

Шахта «Горська» цього року святкує сторічний ювілей. Шахта була побудована та стала до ладу у далекому 1912 році та відновлена в 1949 році. Проектна виробнича потужність складала 400 тис. тонн вугілля на рік. У лютому 2011 р. на шахті, яка не працювала до цього 5 років, запущена нова 10 північна лава. На шахті працюють 1400 людей. За період діяльності шахти сталося три аварії (1968, 1980, 1989 р.р.). пов'язаних із вибухами метано-повітряної суміші, найбільша з яких трапилась у 1980 році коли загинули 66 гірників. Вентиляційні системи шахти не розраховані на постійно зростаючі темпи видобутку вугілля, які у рази повинні перевищувати проектні характеристики. Тому серед головних напрямків безпечного видобутку вугілля є проведення дегазаційних робіт через впровадження нових ефективних способів і технологічних підходів до їх виконання від якості яких залежатиме як безпека гірників, так і продуктивність їх робіт.

Існує цілий ряд причин які визначають низьку ефективність систем дегазації шахт, що використовуються. Це *технічні* – відсутність техніки та технологій буріння довгих горизонтальних дегазаційних свердловин, велика довжина трубопроводів і їх погана герметичність, відсутність сучасної техніки для направленою і вертикального буріння для скорочення шляхів транспортування