

2. В работе показан один из наиболее рациональных путей переработки обедненных метано-воздушных смесей, который заключается в получении синтез-газа, как исходного сырья для получения метанола и синтетических топлив.

2. Исследованиями установлено, что при газификации метано-воздушных смесей с низким содержанием метана добавление в смесь угля и воды приводит к расширению диапазона состава синтез-газа, его качественных и количественных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Розовский А.Я. Новое топливо из природного газа// Химия и жизнь. – 2002. - №5. – стр. 5-10.
2. Караваев М.М., Леонов В.Е., Попов Е.Т., Шепелев Е.Т. Технология синтетического метанола// М. – Химия. – 1984.- 239с.
3. Розовский А.Я. Диметиловый эфир и бензин из природного газа// Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2003. – т. XLVII. - №6. – стр. 53-61.

УДК 622.023.623:622.411.332

д-р техн. наук, проф. С.И. Скипочка
д-р техн. наук Т.А. Паламарчук,
(ИГТМ НАН Украины);
д-р физ.-мат. наук С.А. Омельченко,
О.В. Хмеленко, А.А. Горбань
(ДНУ им. О. Гончара)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ НА ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА УГЛЯ

Наведено результати експериментальних досліджень впливу екстремальних умов природного та штучного походження на фізичні властивості вугілля.

RESEARCH OF INFLUENCING OF EXTREME CONDITIONS ON PHYSICAL PROPERTIES OF COAL

В связи с продолжающейся активной дискуссией об источниках и механизмах аномальных газопроявлений и внезапных выбросов в угольных шахтах, большой интерес представляют исследования физических свойств угольного вещества, отобранного в зонах тектонических нарушений, а также подверженных искусственному воздействию взрывного характера. Особенно это важно в плане развития теории и моделей газодинамических явлений, в основу которых положены новые результаты атомарно-молекулярных исследований угольного вещества (например [1,2]).

В настоящей работе физические свойства образцов угля исследовались методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), хроматографии и электронной микроскопии. Метод ЭПР был выбран из соображений его

высокой чувствительности, простоты, достаточной оперативности и перспективности в отношении исследования угольного вещества [3,4]. Метод известен и широко применяется для оценки выбросоопасности углей и контроля эффективности противовыбросных мероприятий.

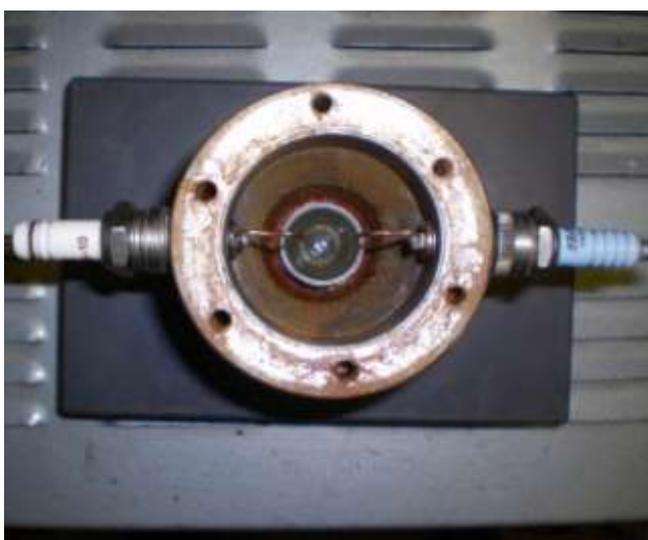
Объект исследований – пробы угля, отобранные на различных расстояниях от тектонического нарушения в 910-й лаве шахты им. Героев Космоса.

Определение содержания метана в буферной среде осуществлялось хроматографическим методом.

Пребывание угольного вещества в экстремальных условиях обеспечивалось, с одной стороны, отбором проб в зонах тектонических нарушений, а с другой, взрывным разрушением образцов угля в буферной среде, осуществляемым с помощью импульсного метода нагружения ударной волной [5] в изготовленной нами камере высокого давления (рис. 1).

Кроме этого, в данной работе обсуждаются результаты экспериментов, проведенных по исследованию трансформации некоторых свойств образцов угля после их обработки в электрической дуге, которая производилась с помощью приспособлений, изображенных на рис. 2.

Исследования спектров ЭПР выполнялись на неразрушенных образцах (массой m) и на образцах после их разрушения (массой m^*). Во всех случаях время сканирования составляло 8 минут, постоянная времени – $\tau = 0,1$ мкс, коэффициент усиления генератора – $K = 0,5 \cdot 10^3$, амплитуда модуляции – $A_m = 10^\circ$. Для определения происходящих в спектрах ЭПР изменений, все измерения проводились с использованием эталонного образца. В качестве эталона использовался кристалл Al_2O_3 с примесью хрома. Характерные спектры ЭПР исследуемых образцов углей до (с большей амплитудой) и после (с меньшей амплитудой) разрушения приведены, в качестве примера, на рис. 3.



а)



б)

Рис. 1 – Стальная емкость для взрыва: а – вид сверху; б – вид со стороны источника питания



а)

б)

Рис. 2 – Формирующийся воздушный промежуток (а) и образец угля в электрической дуге (б)

В качестве эталона использовался кристалл Al_2O_3 с добавлением хрома, который дает отчетливый сигнал ЭПР с хорошей угловой зависимостью. Коэффициент усиления при записи спектра эталона $K_{эм}$ варьировался от 0,94 до 3,63. g – факторы рассчитывали по известной формуле:

$$g = h\nu / \beta H_p,$$

где h – постоянная Планка; ν – частота Зеемана; β – магнетон Бора; H_p – резонансное значение напряженности магнитного поля.

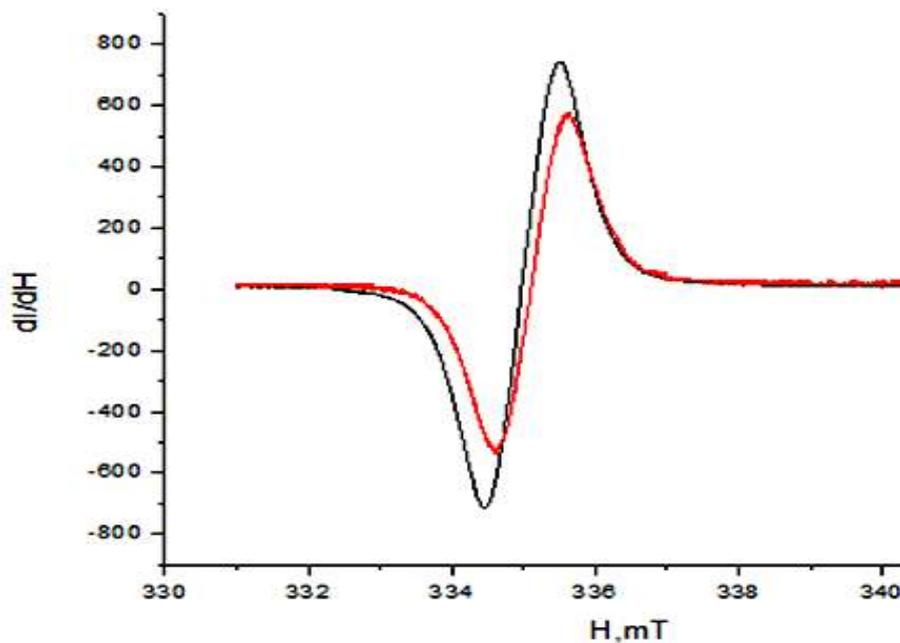


Рис. 3 – ЭПР спектр угля, отобранного на расстоянии 2 м от тектонического нарушения
Некоторые результаты ЭПР исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1 – Данные ЭПР исследований образцов угля марки ДГ

| Расстояние от тектонического нарушения до точки отбора пробы, м | Масса образца, мг | | Уменьшение интенсивности ЭПР сигнала у разрушенного образца, % | g – фактор |
|---|-------------------|------------|--|------------|
| | <i>m</i> | <i>m</i> * | | |
| 1 | 12 | 12 | 8,5 | 2,0035 |
| 2 | 7 | 2,7 | 23,7 | 2,0035 |
| 6 | 55 | 38 | 25 | 2,0035 |
| 10 | 91 | 43,5 | 15 (кусоч), 22,6 (крупнодисперсная пыль) | 2,0035 |
| 100 | 98 | 27 | 64,5 | 2,0035 |

После электрогидродинамического (взрывного) разрушения образцов угля в буферной среде, последнюю подвергали анализу на предмет определения наличия и концентрации выделившегося (сгенерированного) метана. Для этого измеряли содержания метанола, растворенного в воде. Анализ проводили газохроматографическим методом с использованием прибора ЛХМ-80 (модель б) с пламенно-ионизационным детектором. В качестве разделяющей системы применяли колонку из нержавеющей стали длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненную насадкой инертон супер с зернистостью 0,16-0,2 мм и с 5 % метилфенилоксаном OV-17. Условия анализа: температура термостата колонок 63 °С, испарителя 150 °С, расход газа-носителя (азот) 35 мл/мин, водорода 30 мл/мин, воздуха 300 мл/мин. Пробу исследуемой воды в количестве 0,8-1,2 мкл вводили шприцем МШ-10. Расчет хроматограммы проводили по площадям пиков методом внутреннего эталона. В качестве эталона использовали изобутанол. Площадь каждого пика в мм² вычисляли по формуле:

$$S_i = h_i \cdot b_i,$$

где h_i – высота пика, мм; b_i – ширина пика на половине высоты, мм.
Массовую долю метана вычисляли из выражения:

$$C_i = \frac{S_i \cdot C_{\text{эт}}}{S_{\text{эт}}},$$

где S_i , $S_{\text{эт}}$ – площади пиков метана и внутреннего эталона, мм²; $C_{\text{эт}}$ – концентрация внутреннего эталона, %.

В указанных условиях концентрация метана в исследуемом образце воды составила $(2,25-2,65) \cdot 10^{-4}$ %.

Результат измерений корректировали с учетом ошибки измерений (параметра Δ) для данной концентрации метана, вычисляемой по формуле:

$$\Delta = \frac{t_{n,p} \times S}{\sqrt{n}},$$

где $t_{n,p}$ – разброс ошибки измерений; n – количество измерений; S – дисперсия.

Одна из полученных хроматограмм приведена на рис. 4.

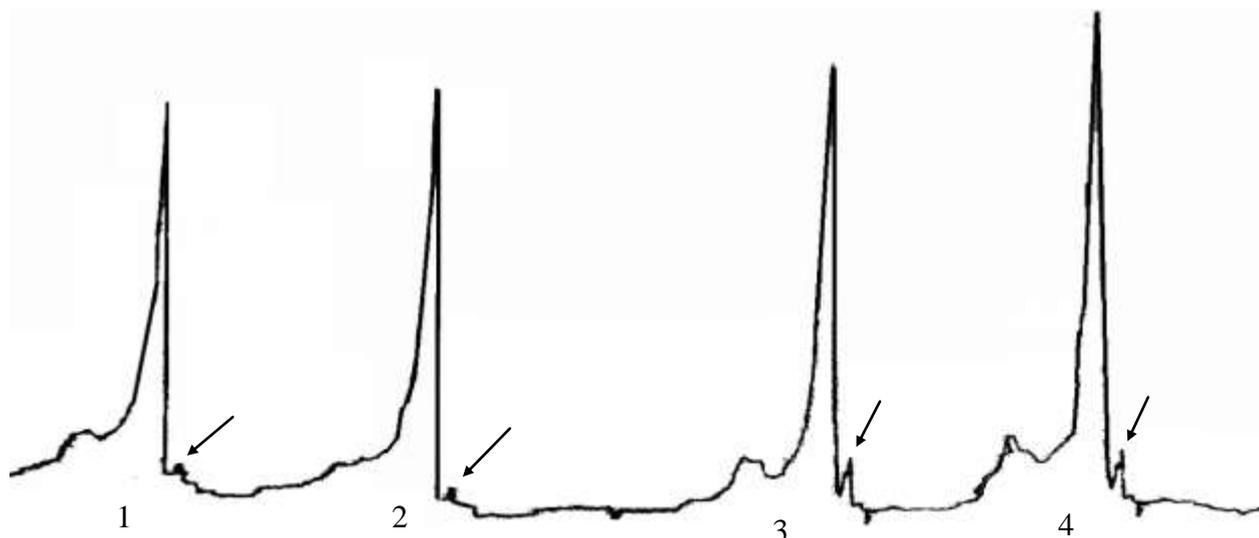


Рис. 4 – Хроматограмма буферной среды (стрелками указаны пики метана)
1,2 – эталонные измерения; 3,4 – измерения в буферной среде

Полученная по результатам хроматографии минимальная концентрация сгенерированного метана составила $2,45 \cdot 10^{-4} \%$. По эти данным, с учетом массы образца, объема буферной среды (воды) и количества воды в ее пробе, был оценен объем метана, который может выделиться из одной тонны угля. Полученное в результате расчетов значение составило 114 м^3 на 1 т угля.

Кроме того, с помощью хроматографа, после его специальной подготовки, была определена концентрация метана в воде с использованием коэффициента перерасчета метана по отношению к ацетону [6].

Для установления коэффициента пересчета концентрации метана по отношению к ацетону в равновесном паре использовали градуированные образцы. При этом задавали условия и выполняли парофазный анализ серии градуированных образцов. Для каждого из растворов выполняли два параллельных определения, для чего заполняли одновременно по 2 флакона и измеряли высоты хроматографических пиков метана и ацетона, принимая за результат среднее из двух параллельных измерений.

Коэффициент пересчета k , учитывающий особенности распределения метана и ацетона в системе «вода – равновесный пар», рассчитывали по формуле:

$$k = \frac{h_a^* \times q_m}{h_m^* \times q_a},$$

где h_m^* и h_a^* – соответственно высоты хроматографических пиков метана и ацетона в градуированном образце, мм; q_a – содержание ацетона в градуированном образце, мм³; q_m – содержание метана в том же градуированном образце, мм³.

Для расчета концентрации метана в воде (C , мм³/дм³) использовали высоту его хроматографического пика. Расчет производили из выражения:

$$C = \frac{q_a^* \times h_m \times 1000}{h_a \times k \times V},$$

где q_a^* – содержание ацетона в другом градуированном образце, мм³; h_a и h_m – соответственно высоты хроматографических пиков ацетона и метана на одной шкалой измерений, мм; V – объем пробы воды во флаконе, см³.

На рис. 5, 6 приведены снимки фракционного состава угля после электрогидродинамического разрушения образцов.

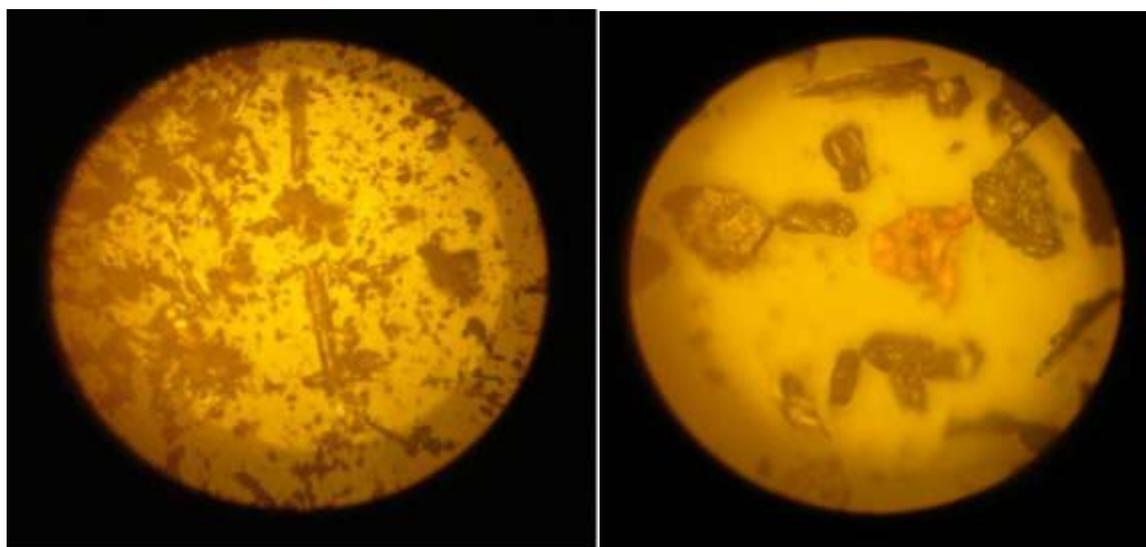


Рис. 5 – Фракционный состав разрушенного угля под лабораторным микроскопом

При изучении хроматограммы равновесного пара, образовавшегося над жидкостью во флаконах с пробой воды, установлено, что первый пик, который наблюдается в промежутке 1-1,1 мин., принадлежит метану, а второй пик в промежутке 3,2-3,4 мин., принадлежит ацетону (рис. 7).

Было проведено три измерения проб воды на наличие метана. Значения пиков для ацетона и метана приведены в табл. 2.

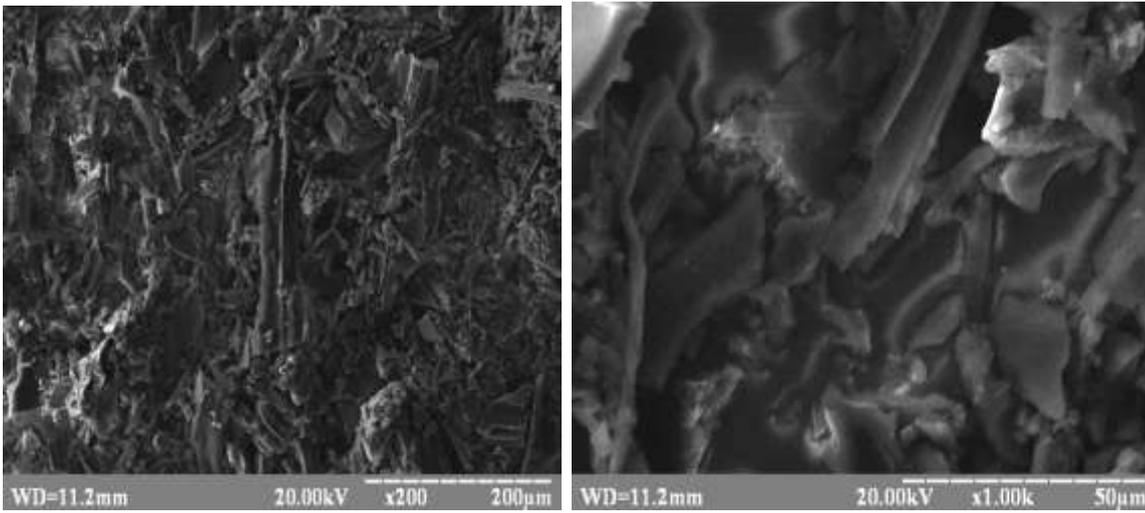


Рис. 6 – Электронная микрофотография мелких фракций образцов угля, возникающих после разрушения в ударной волне.

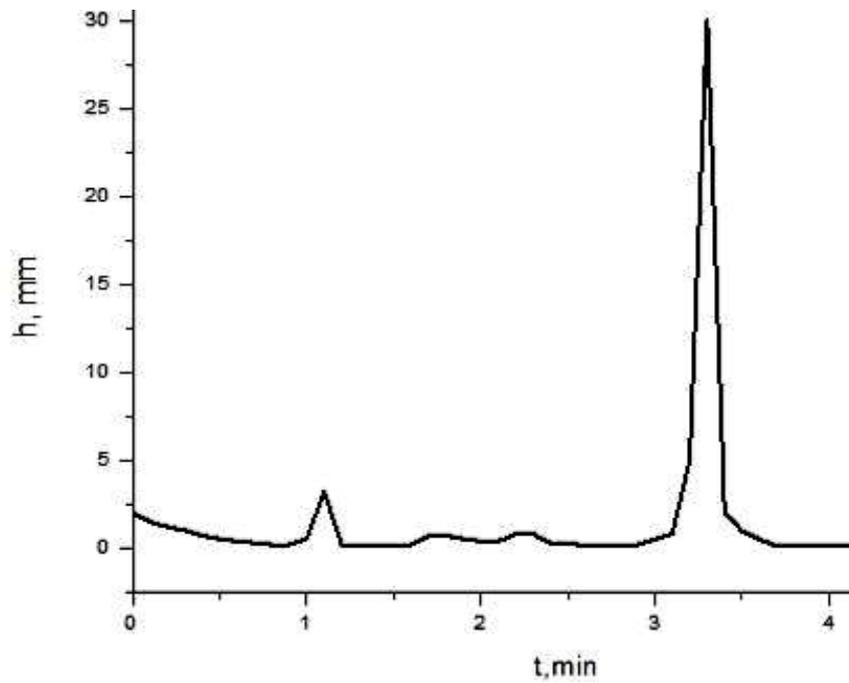


Рис. 7 – Хроматограмма равновесного пара, образовавшегося над жидкостью во флаконах с пробой воды

Таблица 2 – Результаты измерений проб воды на наличие метана и ацетона

| № пробы | h_a , мм | h_m , мм |
|---------|------------|------------|
| 1 | 31 | 3,2 |
| 2 | 30 | 3 |
| 3 | 32 | 3 |

В результате расчета концентрация метана для каждого из трех измерений получены следующие значения: $C_1 = 0,88 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$; $C_2 = 0,85 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$; $C_3 = 0,8 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$.

Среднее значение концентрации метана в воде будет равно: $C_{cp} = 0,8433 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$. Полученный по данной методике хроматографии объем сгенерированного в результате взрывного разрушения метана в пересчете на 1 т угля составил $36,1 \text{ м}^3$.

Выводы. В ЭПР спектре прослеживается основная линия поглощения с высокой интенсивностью, характерная для всех видов угля, которая может быть обусловлена неспаренными электронами на оборванных связях.

После нагружения (разрушения) образцов угля ширина линии поглощения ЭПР спектра не изменяется, то есть структурных изменений, связанных с межмолекулярным взаимодействием, не наблюдается, но интенсивность линии поглощения уменьшается, соответственно, уменьшается и концентрация парамагнитных центров. Точно неизвестно, куда исчезают парамагнитные центры, но после нагрузки образцов на поверхности воды были обнаружены заметные тонкие пленки жирных фракций. Возможно, именно в них находятся парамагнитные центры, которые обуславливают снижение интенсивности.

Установлено, что чем выше энергия разрушения угля, тем заметнее уменьшается интенсивность, а соответственно и концентрация парамагнитных центров. g -фактор для разных образцов имеет значения 1,92 и 1,94.

Установлено, что по мере удаления от зоны тектонического нарушения наблюдается тенденция к увеличению изменения интенсивности сигнала ЭПР при нагружении (разрушении) угольных образцов, что объясняется повышенной трещиноватостью угольного массива вблизи зон тектонического нарушения.

Газохроматографический анализ проб воды (буферной среды), в которой происходило воздействие на образец, зафиксировал выделение большого количества метана при разрушении угля. Определенные двумя методами хроматографического анализа количества метана, сгенерированного в результате взрывного разрушения образцов угля, составили: $2,45 \cdot 10^{-4} \%$ и $0,8433 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$ или в пересчете на 1 тонну угля – 114 м^3 и 36 м^3 , соответственно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010. – 326 с.
2. Булат А. Ф. Явление метаногенерации при разрушении угольного пласта / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук [и др.] // Технополис. – 2011. – №10. – С. 45-51.
3. Резонансні явища / М. Ф. Буланій, О. В. Коваленко, С. О. Омельченко [та ін.]. - Дніпропетровськ: АРТ-ПРЕС. – 2006. - 424 с.
4. Радиофизика в угольной промышленности. – М.: Недра, 1992. – 184 с.
5. Юткин Л. А. Электрогидравлической эффект / Л. А. Юткин. – Л: 1986. – С. 3–9.
6. Методика выполнения измерений концентрации метана в водах парофазным газохроматографическим методом. – Рязань, 1997. – 42 с.

член-корр. НАН Украины А.И. Волошин,
канд. техн. наук О.В. Рябцев, м.н.с С.Ю. Процак,
вед. инж. И.Ю. Аля-Брудзинский

ОБОСНОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПОЛОСТЕЙ РАССЛОЕНИЯ, СОДЕРЖАЩИХ МЕТАН, И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕГАЗАЦИИ

Наведено загальні відомості про механізм виникнення порожнин розшарування, а також результати досліджень напружено-деформованого стану вміщуючих порід навколо виїмкової шпрегу при відпрацюванні лави, на підставі яких обґрунтовано параметри порожнин розшарування, що містять метан, і розроблені рекомендації для буріння експериментальних свердловин в умовах шахти «Західно-Донбаська» ПАТ «ДТЕК Павлоградвугілля».

RATIONALE PARAMETER BUNDLE CAVITIES CONTAINING METHANE, AND THEIR EFFECT ON IMPROVING THE EFFICIENCY DEGASSING

Provides general information about the mechanism of separation of the cavities, as well as research results of the stress-strain state of the country rocks in the vicinity of roadway excavation when mining lava on which parameters are justified by the interlayer cavities of the bundle, containing methane, and developed recommendations for drilling pilot holes in the mine "Zapadno-Donbasskaya" PC "DTEK Pavlogradugol".

В настоящее время одним из главных факторов, сдерживающих увеличение нагрузки на очистные забои угледобывающих шахт Украины, является газовый фактор. Средняя эффективность подземной скважинной дегазации составляет порядка 0,2 – 0,3. Основным мероприятием по снижению выделения метана в горные выработки шахт является дегазация угольных пластов и коллекторов природных скоплений свободного газа. Сегодня для снижения газовыделения и для получения в качестве попутного продукта газа-энергоносителя в процессе ведения очистных работ используют технологии дегазации скважинами, пробуренными с поверхности или из подземных выработок [1 – 3]. Одним из решающих условий эффективности этих технологий является правильный выбор направления бурения скважин – они должны попадать в зоны повышенной газоотдачи. К таким зонам относятся полости расслоения (пустоты Вебера и трещины расслоения), формирующиеся при сдвигении слоистого газонасыщенного углепородного массива, находящегося в зоне влияния очистных работ [4, 5].

Факты расслоения пород кровли выработок известны горнякам издавна, и были установлены экспериментально опытами М. Фойоля в 1886 г. [6]. В дальнейшем разработка методов и методик определения условий и параметров механизма их возникновения, динамики развития не получили должного развития. Исключение составляют работы [5 – 7], в которых рассмотрены некоторые качественные закономерности указанных процессов.

Механизм формирования полостей расслоения в породном массиве определяется качественными и количественными показателями напряженно-деформированного состояния подработанной толщи слоистых пород и