

УДК 622.333:544.173.3:539.143.43

Молчанов А.Н., д-р техн. наук, ст. науч. сотр.,
Василенко Т.А., д-р техн. наук, ст. науч. сотр.,
Троицкий Г.А., канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр.,
Камчатный А.А., магистр,
Пронский Е.А., магистр
(ИФГП НАН Украины)

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЕ И МАГНИТОРЕЗОНАНСНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ С РАЗНОЙ СТЕПЕНЬЮ НАРУШЕННОСТИ

Молчанов О.М., д-р техн. наук, ст. науч. співр.,
Василенко Т.А., д-р техн. наук, ст. науч. співр.,
Троїцький Г.А., канд. фіз.-мат. наук, ст. науч. співр.,
Камчатний О.А., магістр,
Пронський Є.О., магістр
(ІФГП НАН України)

МАС-СПЕКТРОМЕТРИЧНІ ТА МАГНІТОРЕЗОНАНСНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ З РІЗНИМ СТУПЕНЕМ ПОРУШЕНОСТІ

Molchanov A.N., D. Sc. (Tech.), Senior Researcher,
Vasilenko T.A., D. Sc. (Tech.), Senior Researcher,
Troitskiy G.A., Ph.D. (Phys.-Math.), Senior Researcher,
Kamchatniy A.A., M.S. (Tech),
Pronsky E.A., M.S. (Tech)
(IPMP NAS of Ukraine)

MASS SPECTROMETRIC AND MAGNETIC RESONANCE INVESTIGATIONS OF FOSSIL COALS WITH VARYING DEGREES OF DISTURBANCE

Аннотация. Выполнены исследования ископаемых углей с разной степенью нарушения. В работе использованы методы масс-спектрометрии и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах водорода ^1H . Показаны преимущества данных методов для исследования ископаемых углей. Рассмотрено влияние степени нарушения углей на их коллекторские свойства. Исследованы различия элементного состава и кинетики десорбции метана из исследованных образцов. Десорбция газов из экспериментальных образцов удовлетворительно описывается с учетом диффузионного и фильтрационного механизмов. Показано, что в ненарушенных образцах сохраняется большое количество закрытых пор, что существенно увеличивает время выхода метана из угля при десорбции. Полученные результаты могут быть использованы для расчета процессов выхода метана из неоднородных угольных пластов исходя из существующих теоретических модельных представлений.

Ключевые слова: ископаемый уголь, метан, ЯМР, масс-спектрометрия.

Введение. Сорбционные свойства угля зависят от структуры, условий формирования угольного вещества и различных факторов, влияющих на угольный пласт в целом. Известно разнообразие макромолекулярной структуры ископаемых углей [1] в ряду метаморфизма. Это естественным образом определяет разнообразие физических и химических свойств углей. Вместе с тем, даже для углей, близких по значению выхода летучих и относящихся к одной марке [2], отмечаются большие различия пористо-трещиноватой структуры, сорбционных свойств и способности удерживать в своём составе различные газы, в том числе метан [3, 4]. Такие же отличия однотипных углей отмечены при исследовании их химико-технологических свойств [5], что привело к созданию для них различных структурных моделей угольного вещества. По всей видимости, эти различия наряду с горно-геологическими условиями определяют различия свойств угольных пластов, слагаемых углями одной марки.

На практике даже для однотипных углей, залегающих в территориально близких пластах одного угольного бассейна, для которых условия формирования были одинаковыми, наблюдается значительный разброс свойств [6]. Коллекторские свойства добываемого угля также меняются и в зонах влияния геологических нарушений [7].

Прогноз метановыделения в очистной забой при отработке пласта или из отбитого угля при его транспортировке и хранении требует знания структурных особенностей и коллекторских свойств добываемого угля. Повышение оперативности и точности такого прогноза с учетом специфических особенностей угольного вещества остается на данный момент актуальной задачей.

Целью данного исследования было определение для близких по типу углей качественных отличий в сорбционных свойствах, вызванных как геологическими, так и техногенными факторами. Для достижения этой цели использовались методы ЯМР и масс-спектрометрии. Описание этих методов и преимущества, которые они дают при исследовании угля, изложены в [8; 9].

Методика. Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – один из самых информативных методов исследования молекул. ЯМР – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте ν (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Метод ЯМР активно используется при исследовании ископаемых углей [8]. Метод ЯМР дает возможность исследовать флюид в различных фазовых состояниях и получать информацию о подвижности сорбированных молекул в структуре твердотельной матрицы угля. Возможность изучения пористых материалов методом ЯМР основывается на том факте, что времена релаксации (ширина линии ЯМР) спинов протонов или других ядер жидкости или газов, имеющих магнитные моменты, зависят от размеров пор и степени их заполнения.

Масс-спектрометрия является мощным инструментом исследования органических соединений. Масс-спектрометрия – это физический метод установления строения соединений. Суть метода заключается в переводе вещества в ионизированное состояние, разделении образующихся ионов по величинам отношения массы к заряду (m/z) и регистрации ионов каждого вида [9].

Анализируя элементный состав углей [1], можно заключить, что основными компонентами углей являются атомы углерода, водорода и кислорода. Важнейшей особенностью соединений углерода является способность к образованию прочных связей атомов друг с другом. В процессе метаморфизма протекают реакции, приводящие к удалению кислорода и водорода из угля с образованием молекул типа CO, CO₂, H₂O, которые входят в состав угольных флюидов. Кроме того, там содержатся углеводороды, а также водород, сернистый газ, инертные газы.

В органической массе угля низкой стадии метаморфизма содержится много полярных групп, и угольное вещество имеет разветвленную систему крупных пор, с чем связана его высокая способность к адсорбции влаги. С ростом метаморфизма содержание полярных групп уменьшается, снижается доля крупных пор, преобладает система микропор, которые играют основную роль при взаимодействии угля с газами и жидкостями.

Эксперимент. Для исследования были отобраны образцы угля низкой стадии метаморфизма с нулевой метаноносностью Q (табл. 1). Значения сорбционной поверхности угольных образцов S , приведены по данным [6]. Дополнительным отличием этих углей была различная степень их нарушенности: уголь шахты «Украина» был – менее нарушенным, чем уголь шахты «Кураховская».

Таблица 1 – Исходные параметры исследованных углей

Шахта, пласт	Характеристики угля							
	выход летучих, %	зольность, %	сера, %	влага, %	марка угля	глубина, м	Q , м ³ /т	S , м ² /г
ГП «Селидовуголь» шахта «Украина», пласт k_8	45,2	11,1	4,1	5,0	ДГ	570	0	3,723
ГП «Селидовуголь» шахта «Кураховская», пласт k_8	44,4	13,5	3,45	12,5	ДГ	370	0	4,831

Исследования состава угольного вещества выполнялось на масс-спектрометре MS-7201M методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) аналогично [10]. Блок-схема экспериментальной установки изображена на рисунке 1.

Метод вторично-ионной масс-спектрометрии основан на распылении приповерхностных атомных слоев образца пучком первичных ионов. Попадая в образец, первичный ион вызывает каскад соударений, в результате которого из образца выбрасываются как отдельные атомы, так и кластеры, состоящие из нескольких атомов. В процессе соударений часть из них спонтанно ионизируется.



Рисунок 1 – Принципиальная схема метода ВИМС

Эти вторичные ионы несут в себе информацию об элементном и изотопном составе анализируемой области. В дальнейшем они собираются во вторичный ионный пучок, ускоряются, сортируются по отношению массы к заряду и детектируются, в результате чего и происходит масс-спектрометрический анализ распыленного материала.

Записывая ток вторичных ионов по мере распыления образца, можно получить профиль распределения элементов по его глубине (динамический ВИМС). Метод позволяет также получать двумерное распределение химического элемента по поверхности (изображение в элементе), измерять масс-спектр поверхности (статический ВИМС), определять изотопное соотношение. Кроме того, метод предоставляет широкие возможности и для создания собственных, более экзотических методик анализа.

Выбор параметров ионного пучка (энергия, плотность тока, тип ионов) проводился так, чтобы обеспечить необходимую чувствительность анализа без вне-сения заметных искажений в изучаемый процесс. Чтобы произвести послойный анализ исследуемого вещества, образец устанавливали в камере масс-спектро-метра и подвергали непрерывному распылению ионами, затем оставляли на сутки в вакууме, после чего продолжили изучение изменений состава образца. Для обеспечения чистоты эксперимента давление в камере образца доводили до 10^{-3} Па.

Для тех же углей была исследована кинетика десорбции метана. Исследования проводились на экспериментальной установке [11] непрерывным методом ЯМР широких линий на ядрах водорода ^1H . Преимущество данного

метода заключается в том, что он позволяет получить информацию о том, как меняется содержание метана в различных фазовых состояниях в угле в процессе десорбции из образца. (О фазовых состояниях метана см. [8].) Подготовка образцов, а также методика проведения экспериментов были аналогичны [12].

Результаты и их обсуждение. Масс-спектры исследованных углей представлены на рисунках 2 и 3. В углях с нарушенной структурой содержание кислорода, водорода, воды и СН-групп намного выше (рис. 2). В этих углях практически полностью отсутствуют примеси в виде железа, свинца, калия, никеля. Также в этих образцах присутствуют ароматические соединения: бензол, нафталин, толулол, ацетилен, этан. Выход СН-групп происходит в два этапа: сначала уходят комплексы с поверхностных слоев, затем происходит разложение молекулярной структуры угля.

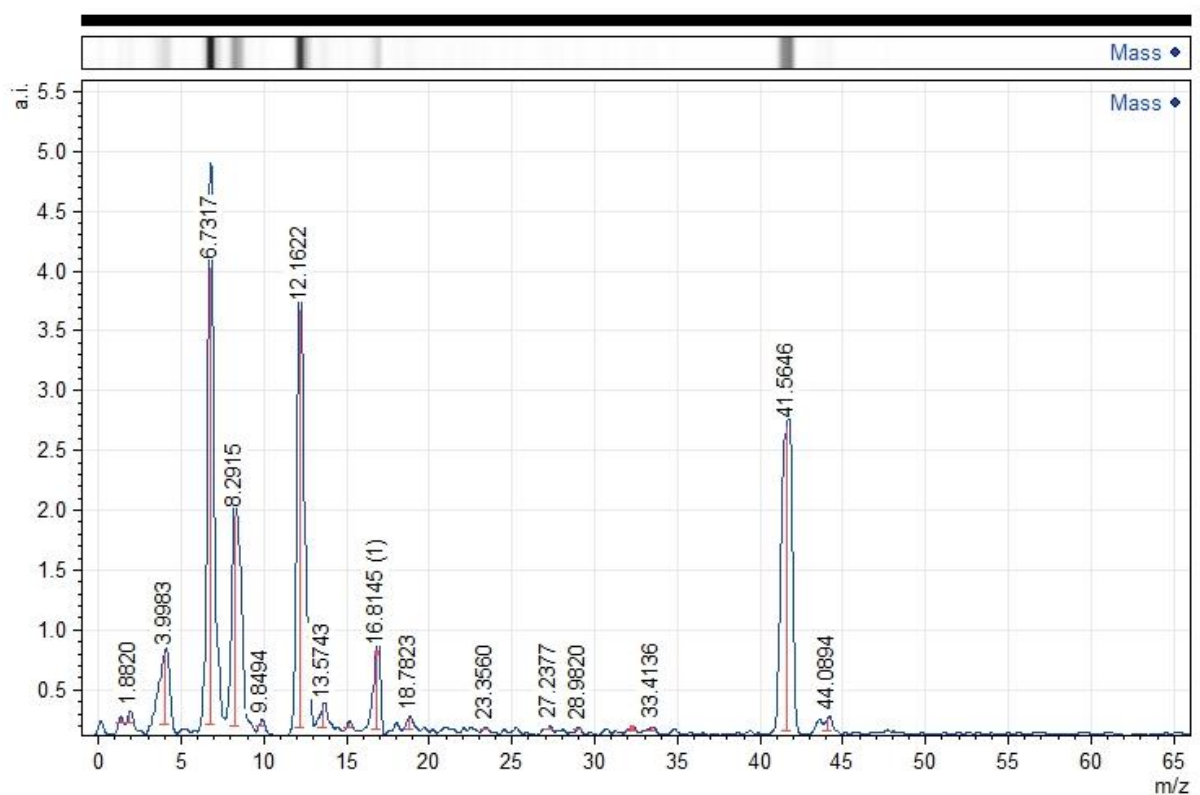


Рисунок 2 – Масс-спектр угля ДГ шахты «Кураховская»

На начальных этапах сканирования выход СН-групп из открытых пор значителен и вносит вклад в определяемые значения диффузионных параметров, существенно повышая значения коэффициента диффузии и понижая значения энергии активации, что связано с разрушением пор в образцах при взаимодействии с пучком. Вскрытие закрытых пор ведет к изменению эффективного коэффициента диффузии.

В углях с меньшей степенью нарушенности содержание минеральных включений, металлов и остатков маточного раствора больше, чем в более нарушенных образцах (рис. 3), а количества воды, водорода, кислорода и СН-групп - меньше. Содержание CO, N₂ и O₂ с ростом глубины сканирования

уменьшаются. Отсутствие некоторых ароматических и алифатических соединений в спектрах по сравнению с нарушенными углями связано, возможно, с особенностями процесса углеобразования. Кроме того, для ненарушенных образцов наблюдается следующая закономерность: с увеличением глубины сканирования увеличивается выход «чистых» элементов - водорода, кислорода и уменьшается выход СН-групп.

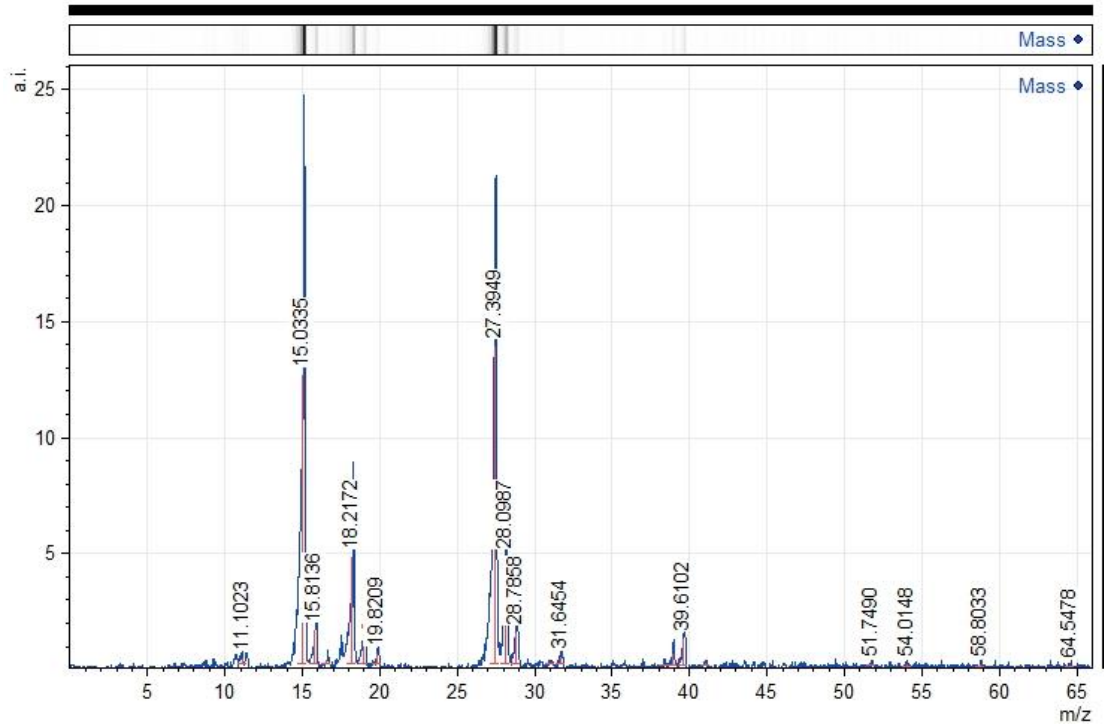


Рисунок 3 – Масс-спектр угля ДГ шахты «Украина»

Полученные экспериментальные зависимости кинетики десорбции метана из исследованных образцов представлены на рисунках 4 и 5.

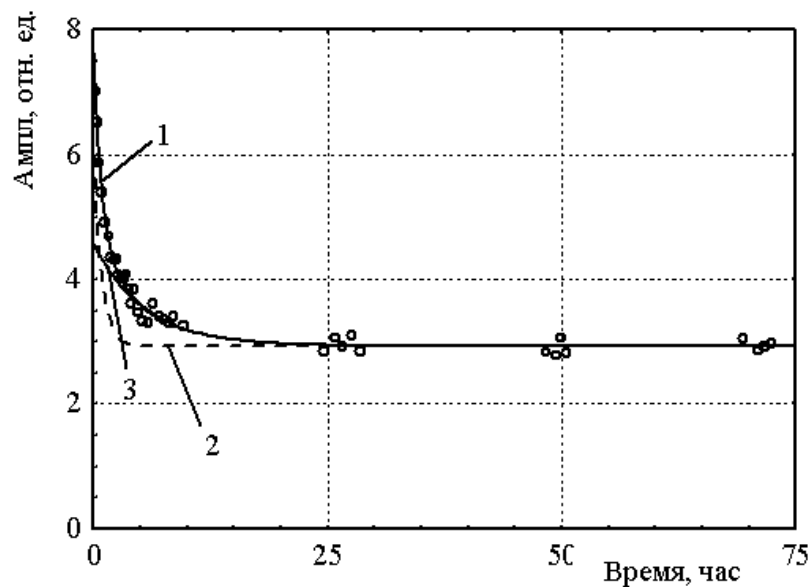


Рисунок 4 – Десорбция метана из угля ДГ шахты «Кураховская»

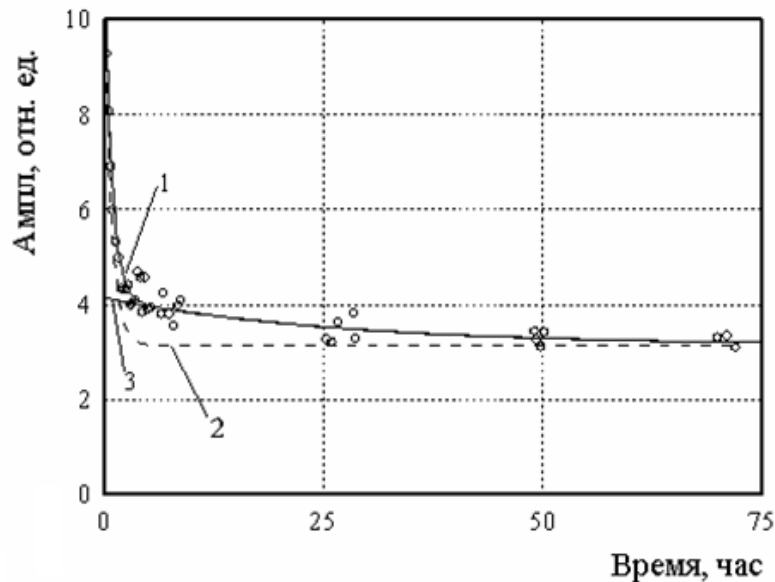


Рисунок 5 – Десорбція метана из угля ДГ шахты «Украина»

Как и следовало ожидать, отмеченные выше различия для этих углей одной марки в элементном составе и нарушенности структуры привели к значительным различиям кинетики десорбции метана из них. Если для угля с более нарушенной структурой шахты «Кураховская» десорбция метана закончилась менее чем за 6 часов, то для менее нарушенного угля из шахты «Украина» десорбция продолжалась более 27 часов, а сорбционная поверхность данного угля была меньше, чем для угля шахты «Кураховская» (табл. 1).

Это говорит о то, что в угле шахты «Украина» значительно больше метана находится в закрытой пористости и растворено в угольном веществе по типу твёрдого раствора, что увеличивает длительность диффузионной составляющей процесса десорбции.

Экспериментальные зависимости, описывающие десорбцию метана из образцов (точки на графиках) аппроксимированы суммой двух экспонент:

$$y = a \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + b \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) + k,$$

где a , b - амплитуды, k - сдвиг по оси ординат, t_1 и t_2 - характерные времена десорбции, относящиеся к фильтрационному и диффузионному процессам.

На рисунках 4 и 5 кривые 1 описывают суммарный процесс десорбции метана, кривые 2 характеризуют быстрый процесс фильтрации из открытых пор и трещин, а кривые 3 отражают более длительный процесс диффузии метана из закрытой пористости и твёрдого раствора. Результаты аппроксимации следующие: для угля ДГ шахты «Кураховская» $a=3,06$, $b=1,68$, $t_1=0,85$ часа и $t_2=5,48$ часа, $k=2,92$; для угля ДГ шахты «Украина» $a=6,89$, $b=1,00$, $t_1=0,845$ часа и $t_2=27,2$ часа, $k=3,14$.

Из этих данных, в частности, следует, что характеристики открытой трещиновато-пористой структуры для исследованных углей примерно одинаковые, что следует из близости значений времён фильтрации t_1 .

Выводы. Полученные результаты показывают, что кинетику десорбции флюидов из углей нельзя объяснить наличием только одного механизма выхода газов. Она является следствием суперпозиции двух механизмов: газ путем диффузии из закрытых пор поступает в, частично уже свободные, открытые поры и трещины, в которых он, двигаясь далее к поверхности угля испытывает эффект фильтрации. Поскольку при вязком течении коэффициент фильтрации уменьшается в ходе десорбции, то существует момент времени, когда устанавливается баланс диффузионного и фильтрационного потоков. Таким образом, весь процесс десорбции можно условно разделить на две основные фазы: первая – это фаза процессов, предшествующая установлению баланса потоков, вторая – завершающая фаза, когда источником выделяемого углем газа есть только его диффузия. Очевидно, что кинетика выхода газа в этих фазах должна быть различной.

Определение параметров десорбции метана из угля методом ЯМР-спектроскопии имеет важное преимущество перед другими методами, заключающееся в том, что, применив методику [12], можно рассчитать количество метана, находящегося в угле непосредственно в пласте. Это позволит использовать полученные результаты для расчета процессов фильтрации метана из неоднородных угольных пластов, исходя из разработанных к настоящему времени различных теоретических моделей, в частности модельных представлений [13].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саранчук, В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – Киев : Наукова думка, 1988. – 192 с.
2. ДСТУ 3472-96 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація. Введ.: 01.01.98. – К. : Держспоживстандарт України, 1997. – 12 с.
3. Tambach, T.J. Molecular Exchange of CH₄ and CO₂ in Coal: Enhanced Coalbed Methane on a Nanoscale / T.J. Tambach, J.P. Mathews, F. van Bergen // Energy and Fuels. – 2009. - Vol. 23, Issue 10. - P. 4845–4847.
4. Narkiewicz, M.R. Visual Representation of Carbon Dioxide Adsorption in a Low-Volatile Bituminous Coal Molecular Model / M.R. Narkiewicz, J.P. Mathews // Energy and Fuels. – 2009. - Vol. 23. - Issue 10. - P. 5236–5246.
5. Гюльмалиев, А.М. Молекулярное моделирование структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 2010 - № 3. - С. 16–25.
6. Структура и метаносность ископаемых углей / Е.В. Ульянова, О.Н. Малинникова, М.О. Долгова [и др.] // Химия твердого топлива. – 2016 - № 4. - С. 3-8.
7. Круковская, В.В. Компьютерное моделирование процесса выброса угля и метана вблизи тектонических нарушений различных типов / В.В. Круковская, А.П. Круковский // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. / ИГТМ НАН Украины. – Днепропетровск, 2008. – № 80. – С. 238-250.
8. Алексеев, А.Д. Физика угля и горных процессов / А.Д. Алексеев. – Київ.: НВП «Видавництво «Наукова думка» НАН України», 2010. – 424 с.
9. Чепмен, Дж. Практическая органическая масс-спектрометрия / Дж. Чепмен – М.: Мир, 1988. – 218 с.
10. Василенко, Т.А. Вторичная ионная масс-спектрометрия тощих и жирных углей донецкого угольного бассейна / Т.А. Василенко, В.А. Ступак, Е.А. Пронский // Физико-технические проблемы горного производства : сб. научн. тр. – Вып. 17 / под общ. ред. В.Г. Гринёва. – Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2014. – С. 20-26.
11. Молчанов, А.Н. Усовершенствованный комплекс оборудования для исследования сорбционных свойств ископаемых углей / А.Н. Молчанов // Физико-технические проблемы горного

производства : сб. научн. тр. – Вып. 14 – Физико-технические основы оценки состояния углепородного массива / Под общ. ред. А. Д. Алексеева. – Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2011 – С. 42 – 53.

12. Обоснование методики определения количества и фазового состояния метана в углях методом ЯМР / А.Д. Алексеев, Г.П. Стариков, Т.А. Василенко [и др.] // Вісті Донецького гірничого ін-ституту: Всеукраїнський науково-технічний журнал гірничого профілю / Гол. ред. С.М. Александров. – № 1. – Донецьк : ДонНТУ, 2005. – С. 174-177.

13. Венгеров, И.Р. Математическое моделирование фильтрации десорбирующегося метана в неоднородных угольных пластах / И.Р. Венгеров, А.Н. Молчанов, А.А. Камчатный // Физико-технические проблемы горного производства : сб. научн. тр. – Вып. 17 / под общ. ред. В.Г. Гринёва. – Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2014. – С. 27-37.

REFERENCES

1. Saranchuk, V.I., Ayruni A.T. and Kovalev K.Ye. (1988), *Nadmolekulyarnaya organizatsiya, struktura i svoystva uglya* [Supramolecular organization, structure, and properties of coal], Naukova dumka, Kiev, Ukraine.

2. State Committee of Ukraine for technical regulation and consumer policy (1997), *DSTU 3472-96. Vugillya bure, kam'yane ta antratsit. Klasifikatsiya. Vved.: 01.01.98* [DSTU 3472-96. Coal brown, rock and anthracite. Classification. Int: 01.01.98], Derzhspozhyvstandart of Ukraine, Kiev, Ukraine.

3. Tambach, T.J., Mathews, J.P. and van Bergen, F (2009), “Molecular Exchange of CH₄ and CO₂ in Coal: Enhanced Coalbed Methane on a Nanoscale”, *Energy and Fuels*, Vol. 23, Issue 10, pp. 4845–4847.

4. Narkiewicz, M.R. and Mathews, J.P. (2009), “Visual Representation of Carbon Dioxide Adsorption in a Low-Volatile Bituminous Coal Molecular Model”, *Energy and Fuels*, Vol. 23, Issue 10, pp. 5236–5246.

5. Gyulmaliyev, A.M. and Gagarin, S.G. (2010), “Molecular modeling of structure and properties of organic coal mass”, *Khimiya tverdogo topliva*, no. 3, pp. 16–25.

6. Ulyanova, E.V., Malinnikova, O.N., Dolgova M.O. [and others] (2016), “Structure and methane content of fossil coals”, *Khimiya tverdogo topliva*, no. 4, pp. 3-8.

7. Krukovskaya, V.V. and Krukovsky, A.P. (2008), “Computer modeling of the process of coal and methane emission near tectonic disturbances of various types”, *Geo-Technical Mechanics*, no. 80, pp. 238-250.

8. Alexeev, A.D. (2010), *Fizika uglja i gornih protsessov* [Coal and mining processes physics], Naukova Dumka, Kiev, Ukraine.

9. Chepmen, Dzh. (1988), *Prakticheskaya organicheskaya mass-spektrometriya* [Practical organic mass spectrometry], Mir, Moscow, Russia.

10. Vasilenko, T. A., Stupak, V. A. and Pronskiy, E. A (2014), “Secondary ion mass spectrometry skinny and fat coals of Donetsk coal basin”, *Fiziko-tehnicheskiye problemy gornogo proizvodstv*, in Grinev, V.G. (ed.), Vol. 17, Institut fiziki gornyx protsessov NAN Ukrainy, pp. 20-26.

11. Molchanov, A. N. (2011), “Improved equipment complex for studying of coal sorption properties”, *Fiziko-tehnicheskiye problemi gornogo proizvodstva*, in Alexeev, A.D. (ed.), Vol. 14, Institut fiziki gornyx protsessov NAN Ukrainy, pp. 42 – 53.

12. Alexeev, A.D., Starikov, G.P., Vasilenko, T.A. [and others] (2005), “Justification of the method for determining the amount and phase state of methane in coal using the NMR method, *Visti Donetskogo girnichogo institutu: Vseukraïnskiy naukovo-tehnichniy zhurnal girnichogo profilyu*, in Aleksandrov, S.M. (ed.), no. 1, DonNTU, pp. 174-177.

13. Vengerov, I.R., Molchanov, A.N. and Kamchatniy A.A. (2014) “Mathematical modeling of the desorbed methane filtration in inhomogeneous coal seams”, *Fiziko-tehnicheskiye problemy gornogo proizvodstva*, in Grinev, V.G. (ed.), Vol. 17, Institut fiziki gornyx protsessov NAN Ukrainy, pp. 27-37.

Об авторах

Молчанов Александр Николаевич, доктор технических наук, старший научный сотрудник, заместитель директора по научной работе, Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепр, Украина, molchanov@nas.gov.ua.

Василенко Татьяна Анатольевна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник в отделе Физики сорбционных процессов, Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепр, Украина, ta.vasilenko1961@gmail.com.

Троицкий Григорий Аронович, кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, старший научный сотрудник в отделе Физики сорбционных процессов, Институт физики

горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепр, Украина, troitckiy@gmail.com.

Камчатный Алексей Анатольевич, магистр, младший научный сотрудник в отделе Физики сорбционных процессов, Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепр, Украина, ifgp-kaa@i.ua.

Пронский Евгений Александрович, магистр, младший научный сотрудник в отделе Физики угля и горных пород, Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепр, Украина, gabieter@li.ru.

About the authors

Molchanov Aleksander Nikolaevich, Doctor of Technical Sciences (D. Sc), Senior Researcher, Deputy Director, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP of the NAS of Ukraine), Dnepr, Ukraine, molchanov@nas.gov.ua.

Vasilenko Tatiana Anatolievna, Doctor of Technical Sciences (D. Sc), Senior Researcher, Senior Researcher in Department of Physics of Sorption Processes, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP of the NAS of Ukraine), Dnepr, Ukraine, ta.vasilenko1961@gmail.com.

Troitskiy Grygory Aronovich, Candidate of Physics and Mathematics (Ph. D), Senior Researcher, Senior Researcher in Department of Physics of Sorption Processes, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP of the NAS of Ukraine), Dnepr, Ukraine, troitckiy@gmail.com.

Kamchatniy Aleksey Anatolievich., Master of Science, Junior Researcher in Department of Physics of Sorption Processes, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP of the NAS of Ukraine), Dnepr, Ukraine, ifgp-kaa@i.ua.

Pronskiy Evgeniy Aleksandrovich, Master of Science, Junior Researcher in Department of Physics of Coal and Rock, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine (IPMP of the NAS of Ukraine), Dnepr, Ukraine, gabieter@li.ru.

Анотація. Виконано дослідження викопного вугілля з різним ступенем порушеності. У роботі використані методи мас-спектрометрії та ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на ядрах водню ^1H . Показано переваги даних методів для дослідження викопного вугілля. Розглянуто вплив ступеня порушення вугілля на його колекторські властивості. Досліджено відмінності елементного складу і кінетики десорбції метану з досліджених зразків. Десорбція газів з експериментальних зразків задовільно описується з урахуванням дифузійного і фільтраційного механізмів. Показано, що в непорушених зразках зберігається велика кількість закритих пор, що істотно збільшує час виходу метану з вугілля при десорбції. Отримані результати можуть бути використані для розрахунку процесів виходу метану з неоднорідних вугільних пластів виходячи з існуючих теоретичних модельних уявлень.

Ключові слова: викопне вугілля, метан, ЯМР, мас-спектрометрія.

Abstract. Studies of fossil coals with varying degrees of disturbance were carried out. Mass spectrometry and nuclear magnetic resonance (NMR) on hydrogen nuclei ^1H methods were used in the work. Advantages of these methods for studying fossil coals are shown. Influence of the degree of the coal disturbance on their reservoir properties was considered. The differences of elemental composition and kinetics of methane desorption from the studied samples were investigated. Gas desorption from experimental samples is described satisfactorily with taking into account diffusion and filtration mechanisms. It is shown that a large number of closed pores are retained in undisturbed samples; this fact significantly increases duration of methane release from coal during the desorption. The obtained results can be used for calculating processes of methane release from inhomogeneous coal seams basing on existing theoretical model representations.

Keywords: fossil coal, methane, NMR, mass spectrometry.

Статья поступила в редакцию 6.07. 2017

Рекомендовано к печати д-ром техн. наук В.В. Круковской