

2. Сизоненко О.Н., Швец И.С. Особенности электроразрядной технологии интенсификации фильтрационных процессов в нефтяных коллекторах // Современные проблемы электрофизики и электродинамики жидкостей. – Санкт-Петербург: НИИ, 1988. – С.137-139.
3. Сизоненко О.Н., Швец И.С., Кучернюк А.В. Применение электроразрядного воздействия для обработки добывающих и нагнетательных скважин // Нефтяное хозяйство.- 2000.- №12.- С.133-135.
4. Кузнецов О.Л., Ефимова С.А. Применение ультразвука в нефтяной промышленности /– М.: Недра, 1983.– 190 с.
5. Вахитов Г.Г., Симкин Э.М. Использование физических полей для извлечения нефти из пластов. – М.: Недра, 1985.– 230 с.
6. Сизоненко О.Н., Шерстнев Н.М. Особенности изменения фильтрационных характеристик пород-коллекторов при реагентно-импульсном воздействии // Нефтяное хозяйство.- 2001.- №4.- С.49-51.
7. Влияние высоковольтного электрического разряда в растворах ПАВ на их моющее и ингибирующее действие / О.Н. Сизоненко, Р.П. Колмогорова, Э.И. Тафтай и др. // Нефтяное хозяйство.- 2003.- №2.- С.53-55.
8. Гиматудинов Ш.К., Ширковский А.И. Физика нефтяного и газового пласта.- М.: Недра, 1982.- 311 с.
9. Гурвич Л.М., Шерстнев Н.М. Многофункциональные композиции ПАВ в технологических операциях нефтедобычи. – М.: ВНИИОНГ, 1991. – 276 с.
10. Григорян Г.Г. Вскрытие нефтегазовых пластов стреляющими перфораторами.- М.: Недра, 1982.- 263 с.
11. Эфрос Д.А., Оноприенко В.П. Моделирование линейного вытеснения нефти водой // Вопросы подземной гидродинамики и разработки нефтяных месторождений: Сб. науч. трудов.- М.: ВНИИнефть.- 1958.- Вып. XII.- С.20-25.
12. АКЖ 2.580.000ТО Аппаратура для исследования кернов АКМ-Коллектор. Техническое описание и инструкция по эксплуатации / НПО “Нефтехимавтоматика”, МОПЗ «НЕФТЕКИП», 1986.- 125 с.
13. Гольдштейн М.Н. Механические свойства грунтов.- М.: Стройиздат, 1971.- 367 с.
14. Михалюк А.В. Торпедирование и импульсный гидроразрыв пластов.- Киев: Наук. думка, 1986.- 208 с.
15. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону.- М.: Наука, 1974.- 351 с.
16. Исследование зависимости фильтрационных характеристик коллекторов от воздействия электрического разряда в водонефтяной эмульсии / О.Н. Сизоненко, А.Д. Любимов, О.Н. Денисюк и др.// Нефтяное хозяйство.- 2002.- №1.- С.43 – 45.
17. Желтов Ю.П. Деформация горных пород.- М.: Недра, 1966.- 198 с.

УДК 622.537.86

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Н.И. Волошина МЕТАН В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ

Доведено, що метан у вугіллі знаходиться в трьох фазових станах: у вільному – у відкритих і закритих порах, в адсорбованому на поверхні і виді твердого розчину в органічній масі вугілля. Сорбція метану вугільною речовиною відбувається шляхом утворення фази по типі твердого розчину; взаємодія молекул метану з вугільною речовиною в цьому випадку істотніше, ніж взаємодія молекул метану між собою.

METHANE IN FOSSIL COALS

Is proved that in coals the methane can exist in the three phase states, namely the free state in accessible and closed pores, the adsorbed one on the surface and in the form of solid solution in the organic mass of coal. It can be stated that the coal substance sorbs methane with the formation of a solid solution type phase; in this case, the interaction of methane molecules with coal substance is more essential than the intermolecular interaction.

Мировые запасы угля по сравнению с нефтью и газом позволяют утверждать, что он остается основным энергоносителем. Переход к добыче его в ряде стран на большие глубины (например, в Украине – до 1400 м), к сожалению, привел к увеличению числа таких вредных явлений, приводящих иногда к гибели шахтеров, как внезапные выбросы угля и газа и взрывы метаноугольной

смеси. Поэтому изучение газоносности ископаемого угля, сорбционных процессов и фазового состояния метана в нем имеет важное научное и практическое значение [1-5].

Природный уголь является сложным продуктом длительного воздействия на растительные остатки биологических, химических и тектонических факторов в условиях больших давлений и температур. В ходе физико-структурного метаморфизма под влиянием давления вышележащих пород и выхода газообразных продуктов сформировалась дисперсная пористо-трещиноватая структура углей [6, 7]. Пустоты в структуре угольного вещества - поры и трещины - имеют несколько структурных порядков и подразделяются на группы с весьма различными свойствами. Вопрос о пористости углей и связанных с ней физическими явлениями (в особенности, сорбционных), как уже отмечалось, имеет важное научное и практическое значение, поскольку является определяющим в проблеме газоносности угольных пластов [8,9]. Поровая емкость характеризуется размером и числом пор. Поры углей, как и прочих твердых веществ, подразделяются на два класса: открытые - полости или каналы, связанные с внешней поверхностью твердого тела и закрытые - не связанные с внешней поверхностью [10]. Такое разделение пор на классы разумно, если предположить возможность миграции молекул газа в закрытые поры путем твердотельной диффузии [11]. Отметим существенное отличие коэффициентов диффузии молекул газа в самых «узких» фильтрационных каналах $D_c \geq 10^{-4}$ см²/с и твердотельной диффузии D_m менее 10^{-8} см²/с [13, 14].

Пористо-трещиноватая структура угольной частицы, таким образом, включает в себя трещины, открытые и закрытые поры, а также промежутки между хаотично ориентированными квазиароматическими слоями. А само угольное вещество можно представить, по мнению большинства исследователей, в виде совокупности упорядоченных графитоподобных кристаллитов (ароматическая структура), соединенных неароматическими прослойками (алифатическая структура), созданными полимерными углеродсодержащими цепочками (рис.1).

Вопрос о типах емкостей тесно связан с вопросом о формах нахождения метана в пласте угольного вещества. В настоящее время в этом вопросе практически нет ни одного понятия, которое не подвергалось бы сомнению и критике. Такое положение вещей в физике угля связано со сложностью и многогранностью взаимодействий в системе уголь-метан. Рассмотрение угольного вещества не может вестись без учета метана и воды, которыми генетически насыщен уголь. Единственным разумным объяснением присутствия большого количества метана в шахтах может быть предположение о том, что метан, находится в угле в некоем сконденсированном состоянии. Однако в жидком состоянии метан в угольных пластах существовать не может, поскольку его критическая температура равна 190,5 К. В пластах такие температуры немыслимы. Но и представление о чисто физической адсорбции как концентрировании адсорбата из газовой фазы на поверхности твердого тела практически неприменимо к системе метан-уголь, поскольку фактически находящееся в угле количество метана превышает рассчитанное на основании модели физической адсорбции. Кроме

того, о протекании твердотельной диффузии в углях свидетельствует длительность процесса сорбции - десорбции, который на порядок медленнее, чем десорбция с поверхности и фильтрация газа из открытых пор. По нашим представлениям, в зависимости от размера полостей метан в угольном веществе находится не только в свободном и адсорбированном, но и абсорбированном (твердый раствор) состоянии. Свободный и адсорбированный метан заполняет макропоры, мезопоры, трещины и межблочные промежутки, абсорбированный содержится в межмолекулярном пространстве угольного вещества (смотри рис. 1) [15]. Для подтверждения этого предположения необходимо было провести серию экспериментов по определению фазового состояния метана в ископаемых углях.

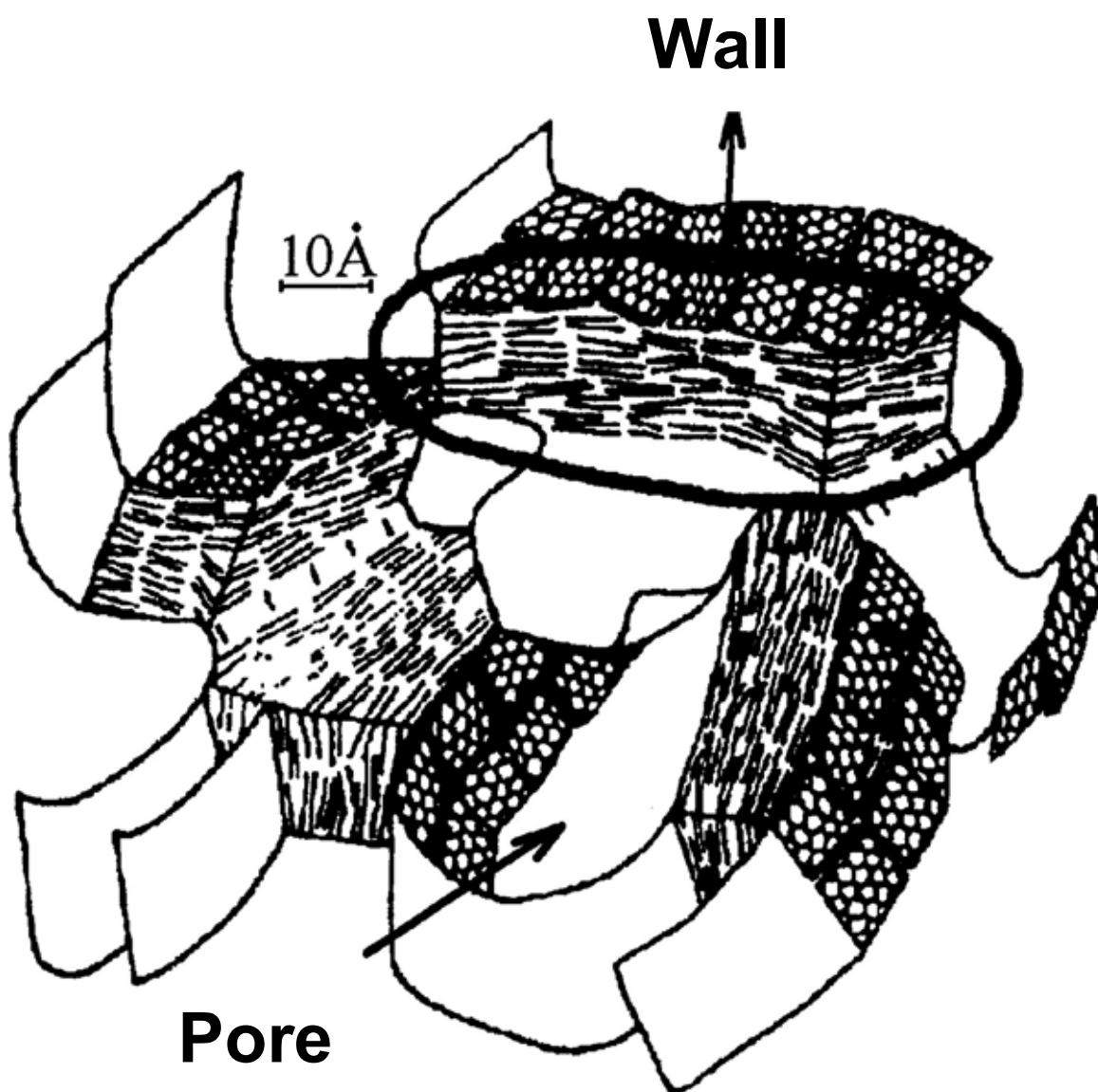


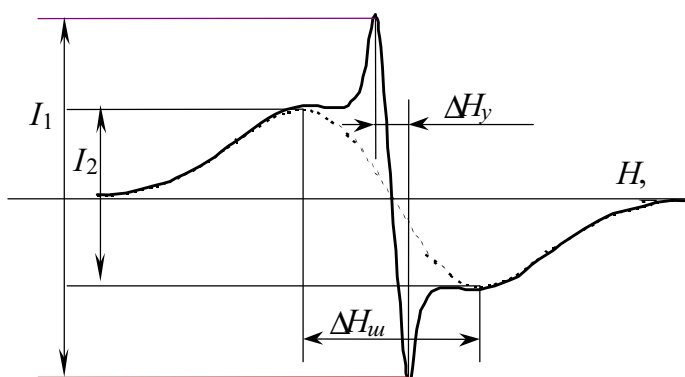
Рис. 1 – Схематическое представление угольной структуры

Поэтому возникла задача исследовать поведение метана, растворенного в угле при различных температурах методом ядерного магнитного резонанса

(ЯМР), который дает возможность проследить изменение энергетических параметров системы при понижении температуры и получать информацию об изменении подвижности молекул, содержащих группы ядер ^1H . Известно, что на диффузионные процессы сильное влияние оказывает изменение такого термодинамического параметра как температура. Кроме того, низкотемпературные исследования широко применяются для изучения взаимодействия в системе сорбент - сорбат для устранения влияния тепловых колебаний.

В общем случае спектры ЯМР представляют собой производную от линии поглощения и могут состоять из нескольких линий, что зависит от количества групп ядер ^1H разной подвижности [16, 17]. ЯМР-спектры угля, насыщенного метаном, при обычных условиях состоят из двух линий, отличающихся по ширине на порядок (рис. 2). Широкую линию ($\Delta H=5\dots 6$ э) дает органика угля, узкую – содержащийся в угле метан [18]. Форма спектральной линии ЯМР, образуемая ядрами водорода органической части угля, должна иметь форму гауссовой кривой (I_2), а ядрами водорода, входящими в состав молекул метана - лоренцевой (I_1) [19]. Сама узкая линия, создаваемая метаном, при более подробном изучении оказывается состоящей из трех линий различной ширины: $\Delta H_1=0.01$ э, $\Delta H_2=0.3$ э, $\Delta H_3=0.7\dots 1.3$ э. Линия с $\Delta H_1=0.01$ э – это аппаратно уширенная линия свободного газа. Линии с шириной $\Delta H_2=0.3$ э и $\Delta H_3=0.7\dots 1.3$ э - это предположительно линии от сорбированного и растворенного в угле метана, соответственно. Правомерность такого предположения, как ниже будет показано, подтверждается экспериментами по определению методом ЯМР коэффициентов диффузии и потенциального барьера заторможенного движения на образцах ископаемых углей. Динамика линий ЯМР при десорбции указывает на длительность этого процесса и его диффузионный характер.

Для определения коэффициента диффузии рассмотрим выделение метана из пласта пористого угольного вещества в ограниченное воздушное пространство. Перемещение молекул метана в твердом растворе происходит путем твердотельной диффузии. Покидая твердое тело, молекулы газа переходят в воздушное пространство. Основными характеристиками, определяющими выделение метана и образование его опасной концентрации в выработках, являются концентрация метана в угольном веществе в закрытых и открытых порах, диффузия молекул метана из угля в воздушное пространство в зависимости от



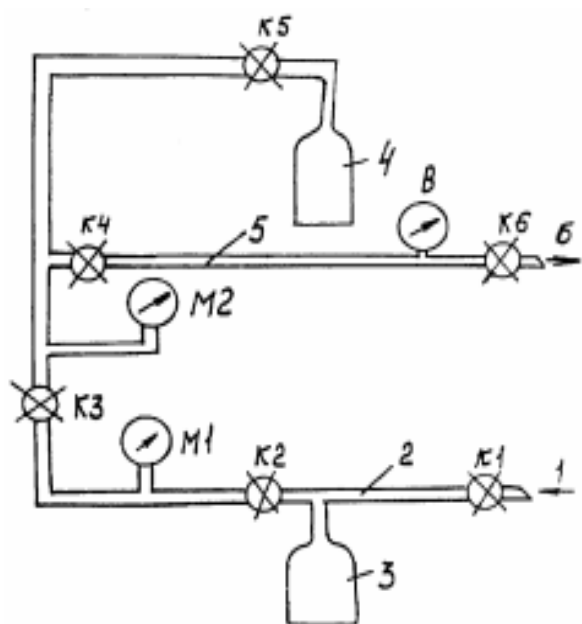
I_1 - интенсивность узкой линии, образующаяся протонами водорода адсорбированного флюидом (метан, вода); I_2 - интенсивность широкой линии, образующаяся протонами водорода в структуре угля; $\Delta H_{ш}$ - ширина структурной линии угля; ΔH_y - ширина узкой линии от адсорбированного флюида.

Рис. 2. – Спектральная линия ЯМР в угле

температуры угля, ограниченное площадью подготовительной выработки. Каждый из перечисленных факторов в большей или меньшей степени характеризует этот процесс, но определяют его, в основном, диффузионные параметры угольного вещества.

В основу метода расчета диффузионных параметров положен принцип определения количества метана в газонасыщенных образцах угля двух фракций в процессе десорбции метана методом ЯМР.

Из угольных проб отбирают две фракции с размером частиц $R_1 = 0,25-0,5$ и $R_2 = 2,0-2,5$ мм. Угольные пробы вакуумируют в течение 3 часов и насыщают метаном под давлением 10,0 МПа в течение 48 часов в установке, приведенной на рис.3.



1 – канал подачи метана из транспортного баллона; 2 – линия высокого давления; 3 – емкость предварительного набора газа (до 20 МПа); 4 – сорбционная ампула; 5 – линия низкого давления газа; 6 – канал подачи метана в замерный узел и атмосферу; $K1-K6$ – краны; $M1, M2$ – образцовые манометры (до 16 МПа); B – образцовый вакуумметр.

Рис. 3 – Устройство для вакуумирования и насыщения угольных проб метаном

Газонасыщенные пробы угля каждой фракции последовательно помещают в измерительный контур установки ЯМР. После этого в течение 3 мин производится запись узкой и широкой линий спектра ЯМР, определяющих количество резонирующих ядер протонов водорода ответственных за структуру угля и содержание метана.

По результатам измерения определяют исходное содержание протонов водорода метана в пробе каждой фракции по формуле:

$$W_{исх} = \frac{\Delta S_{уз}}{\Delta S_{ши}}, \quad (1)$$

где $\Delta S_{уз}$, $\Delta S_{ши}$ – площади узкой и широкой линий спектра ЯМР, соответственно, $см^2$.

После определения на установке ЯМР исходных значений содержания метана в угольных пробах двух фракций они выдерживаются в течение 6 часов на воздухе, и производится повторная запись и определение остаточного количества метана в угле – $W(t)$ по формуле 1.

Коэффициент диффузии метана из угля рассчитывается по формуле:

$$D = \frac{\mu R_1^2 R_2^2}{(R_1^2 - R_2^2)tv} \ln \frac{Q_1}{Q_2}, \quad (2)$$

где $R_{1,2}$ – размер фракций угля, м; v - растворимость метана в угольном веществе, μ - пористость угля (открытая и закрытая), t – время десорбции, сек; $Q_{1,2}$ – относительное изменение количества метана за время десорбции, соответствующее каждой фракции ($Q_{1,2} = \frac{W_{ср.исх} - W_{ср.}(t)}{W_{ср.исх}}$);

Измерение необходимо производить при температуре 291-298 К и нормальном давлении.

Коэффициент диффузии с учетом температуры угольного массива рассчитывается по формуле [20]:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (3)$$

где D_0 – параметр диффузии, $м^2/сек$ и ($D_0 = D(e^{-\frac{E}{RT}})^{-1}$); E – энергия активации диффузии метана из угля, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль град; T – температура угольного массива, К. Расчет энергии активации диффузии метана из угля производится по формуле:

$$E = 2,38R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{D_1}{D_2}, \quad (4)$$

где T_1, T_2 – температура, при которой определяются D_1 и D_2 ($T_1=291-298$ К; $T_2 = 313-318$ К); R – универсальная газовая постоянная, Дж/моль град.

При определении коэффициента диффузии D_2 время десорбции метана должно составлять 45-55 мин.

Были проведены эксперименты по определению коэффициента диффузии и энергии активации диффузионного процесса на угле марки К пласта m_3 15 западной лавы АП "шахта им. А.Ф. Засядько" в Донбассе. Зависимость изменения массы метана, от времени десорбции для двух фракций угля представлены на рис.4.

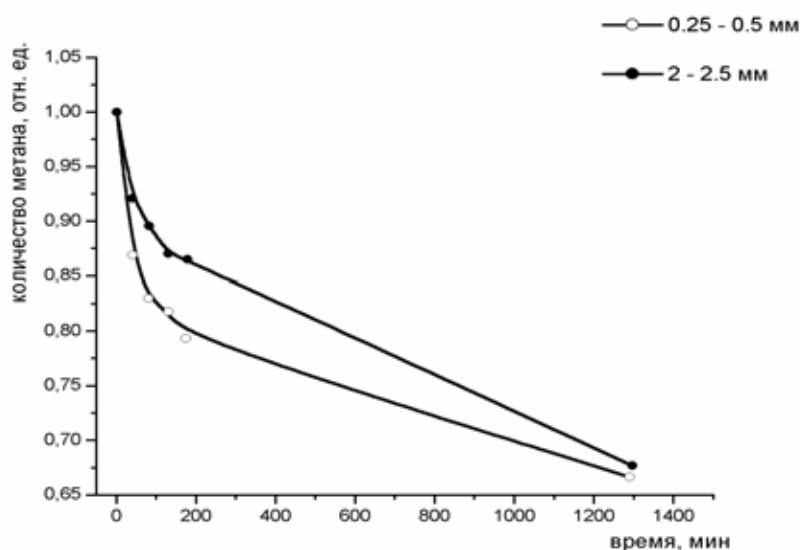


Рис. 4 – Кинетика выделения метана из угля разных фракций

Используя формулу (3) был рассчитан эффективный коэффициент диффузии для данной марки угля, который составил для начального участка $D=3,893 \cdot 10^{-10}$ м²/сек, для пологого участка $D=3,47 \cdot 10^{-11}$ м²/сек. Такое расхождение объясняется присутствием в угле как закрытых пор, так и открытых. На начальном этапе дегазации вклад фильтрации метана из открытых пор значителен и вносит вклад в определяемые значения эффективного коэффициента диффузии, существенно повышая его. Полученные средние значения энергии активации диффузии метана из угля разных марок приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Энергия активации диффузии метана из угля разных марок

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
Энергия активации – E, кДж/моль	45.663	41.068	31.866	25.879	29.236	32.594	50.194

Таким образом, величины измеренных нами коэффициентов диффузии метана в угольном веществе составили величины $10^{-10} \dots 10^{-11}$ м²/с. Эти значения

соответствуют твердотельной диффузии и подтверждают нахождение метана в виде твердого раствора в угольном веществе.

Описанные эксперименты проводились при комнатной и более высокой температуре. Однако по приведенным выше соображениям их необходимо дополнить низкотемпературными измерениями. Поэтому были проведены низкотемпературные ЯМР исследования угольного вещества для определения потенциального барьера, заторможенного движения молекул метана, сорбированных углем.

В связи со сложностью поровой структуры углей, чтобы разобраться в сорбционных взаимодействиях углей с сорбатом и подтвердить наличие метана в твердом растворе в угольном веществе, более удобно начать изучение сорбционных процессов на более простых сорбентах с известной поровой структурой и определенной пористостью. Такими сорбентами являются синтетические угли марки СКС.*

Для исследования использовались синтетические активированные угли марки СКС_к и СКС-0,5, полученные из промышленных пористых стирол-дивинилбензолных сополимеров сферической грануляции. СКС_к обладает достаточно выраженной пористой структурой. Основной вклад в пористость СКС_к дают микропоры (до 0,7-0,8 нм) и достаточно широкие мезопоры (10 нм). Уголь СКС_к классифицируется как мезопористый. Марки СКС-0,5 получены из СКС_к в результате активирования со степенью обгара 20%. При этом происходит увеличение микропористой системы и супермикропоры имеющие радиус от 0,7-0,8 до 1,6-1,7 нм.

Были проведены низкотемпературные исследования на выбранных сорбентах типа СКС_к, СКС-0,5 и угле (антрацит). Для исследования образцы предварительно высушивали. После этого в течение 10 дней образцы насыщались метаном в сорбционной установке. Насыщенные образцы помещались в кварцевый дьюар, находящийся в контуре спектрометра H^1 ядерного магнитного резонанса широких линий (ЯМР). Спектры насыщенных метаном образцов СКС, в отличие от угля, представляют собой одну достаточно узкую линию, т.к. в состав СКС ядра водорода не входят. Меняя степень разогрева спирали, расположенной в дьюаре с азотом, мы понижали температуру исследуемых образцов от 296 К до 170 К. Температура образца регулировалась путем увеличения или уменьшения скорости испарения жидкого азота. Результаты низкотемпературных измерений получены в виде зависимостей интенсивностей и ширин линий сигналов ЯМР от температуры. Они представлены на рис 5 и 6.

Из полученных данных видно, что переход адсорбированного метана из подвижной фазы в менее подвижную происходит в интервале температур 148...138 К для СКС_к. В этом температурном интервале происходит резкое падение интенсивности линии и увеличение ширины линии спектра ЯМР с 0,2 Э до 1,05 Э. Результаты низкотемпературных измерений для образца СКС-0,5 показывают, что метанонасыщенные образцы СКС-0,5 ведут себя аналогично образцам СКС_к, однако, температурный переход происходит при более низких

* Эксперименты с СКС были проведены совместно с к.ф.-м.н. Ульяновой Е.В.

температурах. Это связано с тем, что у образца СКС-0,5 модифицирована пористая структура по сравнению с СКСк.

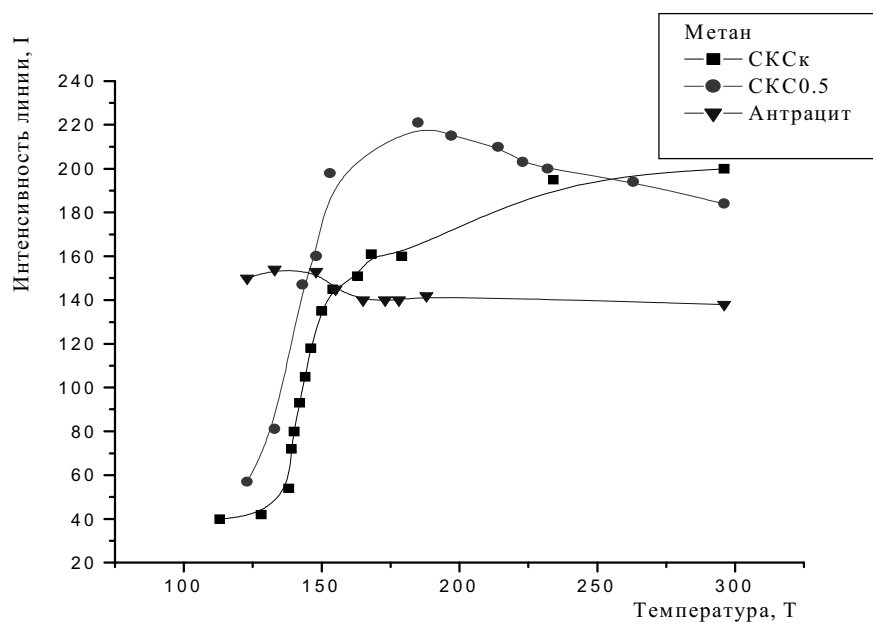


Рис. 5 – Зависимость интенсивности линии сигналов ЯМР от температуры

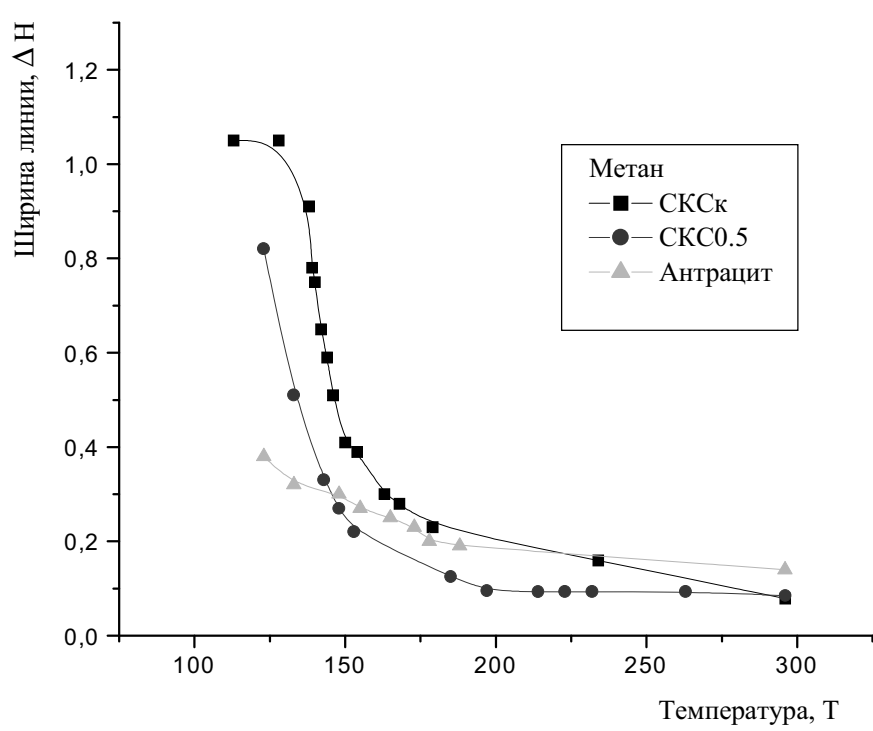


Рис. 6 – Зависимость ширины линии сигналов ЯМР от температуры

В отличие от метана сорбированного на СКС, сорбированный в угле метан не переходит в менее подвижное состояние вплоть до 103 К. Хотя, как видно, на рис. 5 и 6 происходит незначительное увеличение ширины линии и уменьшение ее интенсивности.

Уширение линии метана ЯМР-спектра и падение ее интенсивности при понижении температуры связано с тем, что часть слабо сорбированных молекул метана замедляют свое движение. Между флюидом и адсорбционным слоем существует адсорбционное равновесие, т.к. движение молекул происходит перпендикулярно поверхности и вдоль нее. Миграция адсорбированных молекул по поверхности осуществляется скачками от одного адсорбционного центра к другому. Время между перескоками от одного центра к другому называется временем корреляции. Оно характеризует степень подвижности сорбированных молекул. Такая подвижность сохраняется вплоть до температуры фазового перехода. Зная температуру фазового перехода можно определить (по уравнению Уо-Федина) потенциальный барьер заторможенного движения:

$$U_0 = 37 T, \text{ кал/моль,}$$

где T — температура фазового перехода [21]. Расчеты показывают, что для сорбированного метана потенциальный барьер, тормозящий движение составляет менее $U_0 = 3,7$ ккал/моль. По величине потенциального барьера можно судить о характере сорбции метана на угле: является ли сорбция локализованной или нелокализованной. В отличие от сорбции метана на СКС ($U_0 \sim 5,5$ ккал/моль), у которых при комнатной температуре сорбция полностью локализована, в углях при этой же температуре носит промежуточный характер, являясь лишь частично локализованной. В СКС движение сорбированных молекул метана ограничивается объемом полости микропор.

Механизм сорбции флюидов на СКСах известен – это адсорбция на поверхности пор, но для углей картина – иная. Поведение метана в угле при температурной протяжке до азотных температур отличается от поведения метана, сорбированного на СКСах. В наших экспериментах на углях мы не достигли температуры фазового перехода. По-видимому, это связано с тем, что значительная часть метана в угле находится в закрытых порах, которых много в углях и нет в СКСах. Тогда, в углях в виду отсутствия быстрого молекулярного обмена между этим метаном и метаном в открытых порах и сорбированным на поверхности в сигнале ЯМР должен быть вклад от протонов метана в закрытых порах, причем для каждой поры со своей шириной линии ЯМР, поскольку нет быстрого обмена и между метаном, находящимся в различных закрытых порах [22,23,24]. Закрытые поры могут сильно различаться по размерам - от вакансий, где могут расположиться одна или несколько молекул, до значительных пустот, где метан может находиться в объемном состоянии. В угле большое количество таких пустот. Поэтому ширина линии ЯМР для ядер атомов водорода, входящих в молекулу метана, в различных порах будет сильно различаться. При понижении температуры сорбированный метан перейдет в более связанное состояние, но практически свободный метан в закрытых порах останется подвижным. Кроме того, закрытые поры, будучи максимально заполнены при насыщении образца метаном за счет твердотельной диффузии, медленно дегазируются

в процессе дегазации образца с большим отставанием во времени по сравнению с открытыми порами. При этом будут достаточно медленно уменьшаться амплитуды сигналов от метана в закрытых порах, и увеличиваться ширина линии этих сигналов.

Использование описанной выше экспериментальной методики решает еще одну очень важную практическую задачу, а именно: метод ЯМР с использованием низких температур позволяет четко разделить количество и фазовое состояние воды и метана в ископаемых углях.

В угольной промышленности на практике применяют способ борьбы с внезапными выбросами угля и газа путем нагнетания в пласт водных растворов ПАВ, где контроль воздействия на угольный пласт осуществляется методом ЯМР. Поэтому весьма важно разделить метан и воду. Метод ЯМР имеет несомненное преимущество экспресс-метода. Однако существуют определенные трудности, связанные с тем, что в естественном состоянии в угле в основном находятся одновременно и вода и метан, которые дают суммарный вклад в узкую линию спектра ЯМР (т.к. ширины линий ЯМР воды и метана близки). Интенсивность узкой линии несет информацию об общем количестве сорбированных молекул H_2O и CH_4 . Но поскольку механизмы сорбции воды и метана на угле различны, то при понижении температур эти два флюида, поглощенные углем, будут вести себя по-разному. Сорбция воды в углях – это адсорбция на поверхности пор, особенности состояния метана в углях обсуждались выше. При понижении температуры, после фазового перехода, молекулы воды (переходя в кристаллоподобное состояние) дают вклад в интенсивность широкой линии спектра ЯМР. Для исследуемых нами образцов водонасыщенных углей температурная зависимость представлена на рис.7 и рис.8.

Для сорбированной воды фазовый переход лежит в интервале 243...173 К в зависимости от марки угля. А температура фазового перехода сорбированного антрацитом метана лежит ниже 103 К. Проведенный эксперимент для антрацита с водо-метановой смесью дал следующие результаты (рис. 7 и 8). На рис. 7 и 8 видно, что сорбированная вода (из водо-метановой смеси) перешла в кристаллоподобное состояние при той же температуре, что и вода в увлажненном образце. Сорбированный метан остается в подвижном состоянии ($\sigma = 110$). Потенциальный барьер, тормозящий движение молекул составляет для воды, адсорбированной на антраците, $U_0 = 6,6$ ккал/моль. Для сорбированного метана потенциальный барьер, тормозящий движение находится значительно ниже. Значит, в водо-метановой смеси сорбированной на углях фазовый переход для сорбированной воды произойдет значительно раньше, чем для метана. Это явление дает возможность разделить воду и метан, сорбированные углем.

Таким образом, является доказанным наличие метана в углях в трех фазовых состояниях: в свободном – в открытых и закрытых порах, в адсорбированном на поверхности и виде твердого раствора в органической массе угля, т.е. можно утверждать о сорбции метана угольным веществом путем образования фазы по типу твердого раствора; взаимодействие молекул метана с угольным веществом в этом случае существеннее, чем взаимодействие молекул метана между собой.

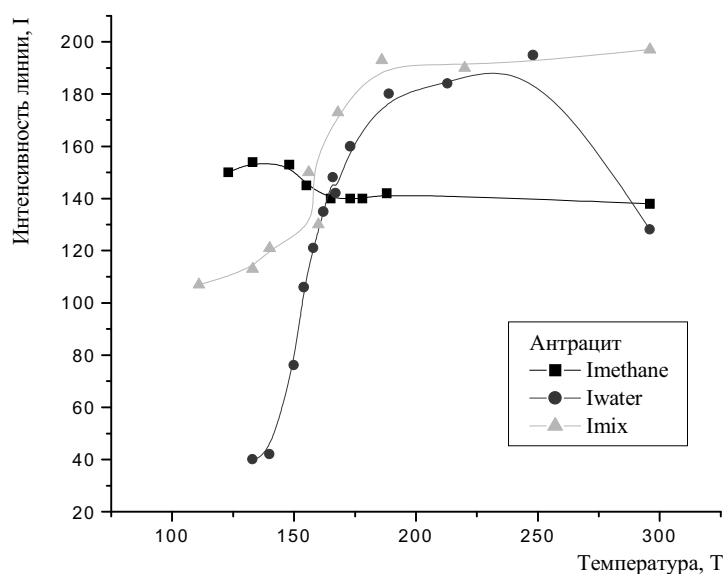


Рис. 7 – Зависимость интенсивности линии сигналов ЯМР от температуры

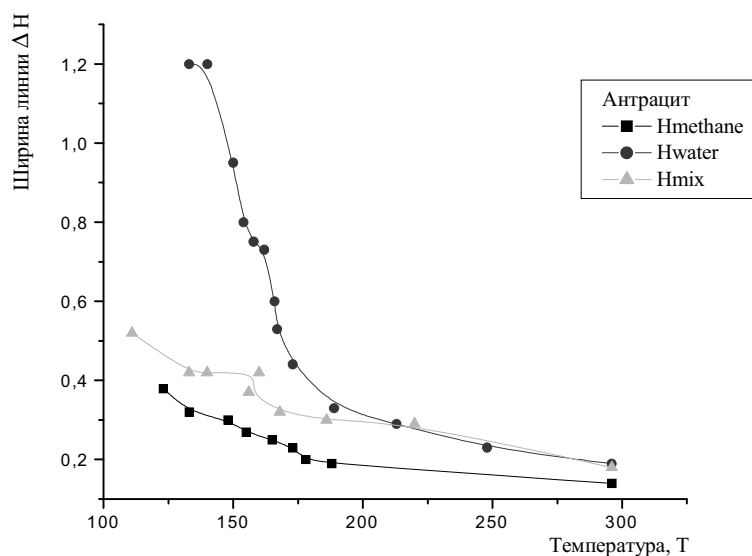


Рис. 8 – Зависимость ширины линии сигналов ЯМР от температуры

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эттингер И.Л. Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы. Москва, Издательство Наука, 1988.– 175 с.
2. Department of Primary Industries and Energy "Energy 2000: A National Energy "Paper", Australian Government Printing Service, Canberra, 1988.- p. 149.
3. Kuuskraa, V.A. and Brandenburg, C.F. Oil Gas J. 1989.- p. 49.
4. Harpalani, S. and Schraufnagel, R. Fuel 1990. 69,- p. 551.
5. Harpalani, S. and Zhao X. Energy Sources 1991. №13, -p. 229
6. Веселовский В.С. Угольные и графитовые конструкционные материалы. - Москва, Наука, 1966.
7. Агроскин А.А. Физика угля.- Москва, Недра. 1965.- 352 с.
8. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. - Москва, Издательство Мир, 1984.
9. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. – Издательство болгарской академии наук, София, 1990.
10. Weishauptova Z., Medek J. Fuel 1998, 77, 1/2,- p.71-76.
11. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Структура и свойства ископаемых углей. - Москва, Недра, 1975.
12. Pooley F. The use of the electron microscope as a tool in mining research. - The Mining Engineer (Sr. Brit.), 1968, vol. N 90,- p. 321-333.

13. Alexeev A.D., Feldman E.P., Vasilenko T.A. Alternation of methane pressure in closed pores of fossil coals. // Fuel 79 (2000), -p. 939-943.
14. Alexeev A.D., Vasilenko T.A., Ulyanova E.V. Closed porosity in fossil coals. Fuel 1999, 78/6,- p. 635-638.
15. Rouzaud J.N., Oberlin A. The characterisation of coals and cokes by Transmission Electron microscopy// Coal science and technology. Amsterdam: Elsevier, 1990.- p. 311-355.
16. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах.- Москва, Химия, 1966.- 339 с.
17. Леше А. Ядерная индукция. – Москва: Издательство Иностранной Литературы, 1963.- с. 684
18. Алексеев А.Д., Сереброва Н.Н., Ульянова Е.В. Изучение сорбции метана в ископаемых углях по спектрам ЯМР высокого разрешения на ^1H и ^{13}C . Доклады академии наук УССР 1989, серия В, №9,- с. 25-28.
19. Poole Ch. Electron Spin Resonance. – Department of Physics, University of South Carolina, Columbia, 1967, Interscience Publishers, Division of John Willy & Sons, NY – London – Sydney.
20. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. – Москва: Недра, 1992. – 184 с.
21. Уо Дж., Федин Э.И. Об определении барьеров заторможенного вращения в твердых телах// ФТТ.– 1962.– 4. С. 2233 - 2237.
22. Манк В.В., Лебовка Н.И. Исследование структурных и динамических свойств граничных слоев воды методом ЯМР. - Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем, 1984, вып.16. С 38–45.
23. Габуда С. П., Ржавин А.Ф. Ядерный магнитный резонанс в кристаллогидратах и гидратированных белках. – Москва, Наука, 1978.- 160 с.
24. Де Бур Я.Х. Динамический характер адсорбции.- Москва: Издательство иностранной литературы, 1962-291 с.

УДК624.191.8.042/.044

В.Д. Петренко, Тютюкін О.Л.

ОЦІНКА ВПЛИВУ ПОРОЖНИН ТА ШАРІВ НА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН СИСТЕМИ "КРІПЛЕННЯ-МАСИВ"

В статье приведены данные практических расчетов станции метрополитена глубокого заложения пилонного типа в массиве с пустотами или прослоями. На основе проведенного анализа результатов расчета методом конечных элементов приведены рекомендации для исследований в этом направлении.

ESTIMATION OF INFLUENCE OF EMPTINESS AND LAYER ON IS INTENSE-DEFORMED CONDITION OF SYSTEM «SUPPORT-MASSIVE»

In the article the data of practical accounts of pylon station of underground deep contour interval such as in a file with emptiness or layers are given. Based on the carried out analysis of account results the final elements method gives the recommendations for researches in this direction.

Як відомо, одним із основних припущень механіки суцільного середовища є припущенням існування масиву, як однородного та ізотропного [1-3]. Але відомий і той факт, що масив практично ніколи не є однорідним, а також його фізичні властивості, наприклад модуль деформації $E_{\text{деф}}$, міняються у залежності від напрямку (анізотропія фізичних властивостей породи). Проведений авторами аналіз рішень для колових виробок дозволив зробити висновок, що врахування неоднорідності масиву у випадку пілонної станції може бути проведений лише у руслі чисельного аналізу МСЕ. Так як однією з основних переваг методу є відсутність заборони на складність конфігурації системи, авторами було проведено аналіз наступних неоднорідностей масиву і оцінка їх впливу на НДС системи "кріплення-масив".

1. Порожнини. Під цим терміном розуміється виникнення порожнеч у ґрунто-