

УДК 552.574:539.2

Е.В. Ульянова<sup>1</sup>, А.Н. Молчанов<sup>1</sup>, А.В. Бурчак<sup>2</sup>, О.Н. Малинникова<sup>3</sup>,  
М.О. Долгова<sup>3</sup>, Т.В. Пичка<sup>1</sup>, Д.А. Пономаренко<sup>1</sup>

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА МЕТАНОНОСНОСТЬ

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Донецк

<sup>2</sup>Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины, г. Днепропетровск

<sup>3</sup>Институт проблем комплексного освоения недр РАН, г. Москва

*Проведенные исследования углей начальной стадии метаморфизма разной степени метаноносности показали, что метаноносность угольных пластов в значительной мере связана со структурными параметрами, характеризующими свойства угольного вещества.*

**Ключевые слова:** ископаемый уголь, метаморфизм, метаноносность, сорбция, ЭПР, спектроскопия комбинационного рассеяния

### Введение

Следствием разработки угольных пластов является нарушение равновесия углеводородной системы, созданной природой. При ведении горных работ вскрытие этой системы сопровождается различными газодинамическими явлениями. До настоящего времени наиболее сложными для исследования остаются газовый фактор и взаимодействие метана с угольной структурой. В угольной отрасли метан рассматривается как фактор повышенной опасности для горняков.

В последние 20 лет метан угольных месторождений начали воспринимать также как альтернативный энергоноситель. Однако для его эффективной добычи необходимы прогнозные оценки не только количества метана в пласте, но и его связи с угольной структурой. Достоверность и надежность знаний о состоянии газовой составляющей угольных пластов связаны как со знанием процессов формирования угольных месторождений, так и с особенностями микроструктуры угольного вещества.

Развитие металлургической и химической промышленности еще в XIX в. инициировало исследования свойств и структуры ископаемых углей. Применяемые тогда методы органической химии вначале привели к определе-

нию угля как однородной среды. Затем была представлена теория «двухфазной» молекулярной структуры, в порах которой содержатся газ и вода. Как отмечено в [1], еще в 1882 г. G. Eury впервые высказал предположение о том, что «рудничный газ» каким-то образом удержан и растворен в углеродистых соединениях, образующих уголь, а не заключен в его порах. Изучением взаимодействий в системе уголь–флюид наиболее усиленно начали заниматься во второй половине XX в. Исследования велись в двух направлениях: решался вопрос о происхождении природного метана в угленосных отложениях и о месте его нахождения в структуре угля.

Несмотря на многочисленные исследования, природа происхождения газа и его местонахождение до сих пор дискутируется. В литературных источниках преобладают две версии происхождения метана – биогенная и абиогенная. Первая основана на предположении, что образование метана произошло в результате биохимических процессов разложения растительного вещества в процессе регионального метаморфизма. Считается, что метаноносность угля зависит от степени метаморфизма и газ угольных месторождений не претерпел изменений в течение многих миллионов лет [2].

Абиогенная версия основана на предположении, что в процессе дегазации мантии интенсивные потоки мантийных газов (водорода, метана и др.) сорбировались порами и трещинами угленосных пластов. Рост сорбционной способности углей связывали также с повышением степени метаморфизма в процессе преобразования угольного вещества [3]. Существует еще одна модель абиогенного возникновения метана [4,5]. В соответствии с этой моделью кроме «старого» (в терминах геологического времени) в угольных пластах постоянно происходила и до настоящего времени происходит генерация «молодого» метана и других углеводородов за счет нестационарных процессов синтеза Фишера–Тропша на катализаторах из соединений железа [6]. Учитывая существующие теории, можно предположить, что современная газоносность угольных пластов сформировалась в результате многих физических и физико-химических процессов. Следствием сложного механизма формирования угольных отложений явилась неравномерность коллекторских свойств, характеризующих способность углей пропускать через себя флюиды и аккумулировать их в пустотах.

### **Постановка задачи**

Задача наших исследований – анализ вопроса местонахождения метана и его взаимосвязи с микроструктурой угля и водой, а также выявление зависимости количества метана от степени метаморфизма и глубины залегания угля.

Для проверки существования такой зависимости угли для исследований отбирали с разной метаноносностью и глубиной залегания от 200 до 1000 м на шахтопластах начальной стадии метаморфизма. В табл. 1 приведены характеристики исследуемых углей.

Исходные параметры ископаемых углей

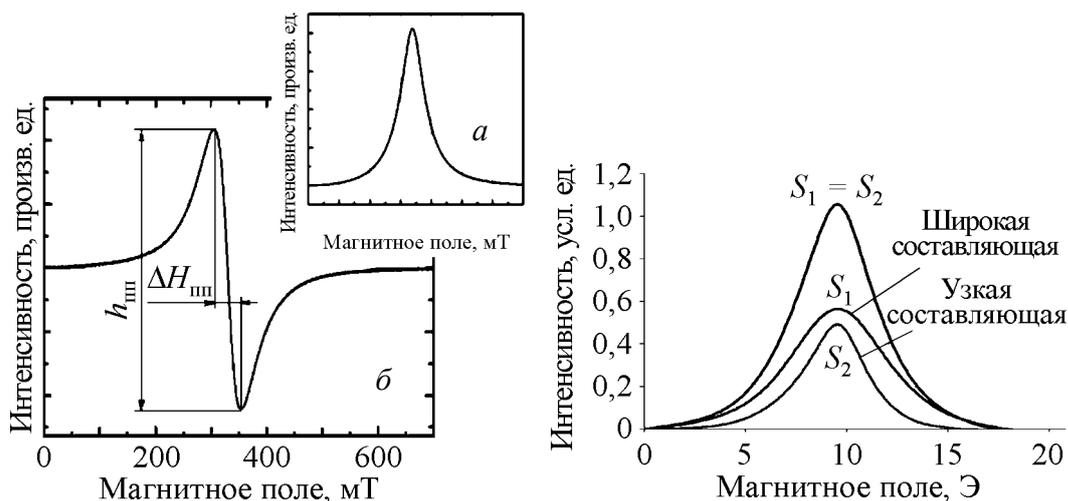
Шахта, пласт	Характеристики угля						
	выход летучих	зольность	сера	влага	марка угля	глубина, м	$Q, \text{ м}^3/\text{т}$
	%						
«Кураховская», $l_2$ $k_8$	42,9	13,6	5,57	7,3	ДГ	713	0
	44,4	13,5	3,45	12,5		370	0
«Украина», $k_8$	45,2	11,1	4,1	5,0		570	0
«Россия», $l_1$	42,1	11,5	4,3	6,9	Г	470	6,0
«Новгородовская», $l_1$	42,1	7,1	3,85	2,3		195	3,6
«Октябрьский рудник», $k_8$	40,4	7,8	3,9	3,2		995	15–23
«Лидиевка», $k_6$	40,2	14,8	4,3	7,1		319	5–15
«Бутовская», $n_1$	39,6	6,3	2,27	2,0		1060	10–20
«Южно-Донбасская», $C^{2H}_{10}$ $C^{2H}_{11}$	38,9	2,4	1,5	5,0		480	10
	37,7	2,6	1,2	5,0		220	0,01
Им. Е.Т. Абакумова, $m_3$	35,6	6,8	1,5	5,0		855	5–10

### Экспериментальные методики

Нами были использованы методы электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и спектроскопии комбинационного рассеяния (СКР). Общую сорбционную поверхность углей определяли на приборе Autosorb-1 фирмы Quantachrome Instruments.

Суть явления ЭПР заключается в резонансном поглощении СВЧ-энергии парамагнитными центрами угольного вещества, поэтому метод ЭПР даёт информацию об атомно-молекулярной структуре исследуемого объекта. В спектрометрах непрерывного излучения обычно регистрируется не линия резонансного поглощения (рис. 1,а), а производная этой линии (рис. 1,б). Это связано с техническими удобствами регистрации первой производной. Резонансному значению магнитного поля отвечает пересечение первой производной с нулевой линией, ширина линии  $\Delta H_{\text{лп}}$  и её интенсивность  $h_{\text{лп}}$  измеряются между точками максимума и минимума (рис. 1,б).

При дальнейшей обработке спектров путем двойного интегрирования восстанавливается первообразная линия резонансного поглощения и вычисляется интегральная интенсивность сигнала (площадь под кривой) (рис. 2). Спектры ЭПР каменных углей состоят, как минимум, из двух составляющих – узкой и широкой. Кинетика реакции этих составляющих спектра на внешнее воздействие (насыщение кислородом) даёт информацию о свойствах угольного вещества и пласта в целом [7]. Например, значения природной газоносности углей близки к значениям их предельной сорбционной способности ( $\alpha, \text{ м}^3/\text{т}$ ). Показатель  $\alpha$  основан на оценке интенсивности «кислородного эффекта», связанного с системами сопряжения в молекулярной структуре угля [8]. Соотношение интегральных интенсивностей сигнала ЭПР систем сопряжения и сигнала парамагнитных центров свободнорадикального типа предложено использовать как фактор сопряженности ( $f_{\text{sc}}$ , отн. ед.) для оценки степени структурной преобразованности вещества [9].



**Рис. 1.** Спектр поглощения ЭПР (а), производная от ЭПР-спектра поглощения (б), получаемая в эксперименте

**Рис. 2.** Разложение спектра ЭПР угля на узкую и широкую составляющие

При исследовании КР спектров угля, представленных двумя полосами – графитовой  $G$  и разупорядоченной  $D$ , контроль велся за изменением ширины  $G$ -полосы. Ширина пика  $G$  на полувысоте ( $\text{FWHM } G, \text{ см}^{-1}$ ) обусловлена трансформацией конфигурации  $sp^2$ -центров от кольцевых к цепочечным группам. Уширение  $\text{FWHM } G$  связано с увеличением цепочечной составляющей алифатической части угольного вещества [10].

Принцип работы прибора Autosorb-1 заключается в измерении объема газа, сорбированного на поверхности твердого тела при давлении насыщенного пара, статическим объемным методом. Измерения производятся в диапазоне парциальных давлений 0,001–0,9995 атм. Сбор данных осуществляется путем ввода газа-адсорбата (в наших экспериментах используется азот высокой степени чистоты – 99,9999%) в ячейку с твердым адсорбентом (уголь), находящимся при температуре ниже температуры кипения адсорбата, при этом ячейка помещается в жидкий азот. Адсорбция продолжается до момента установления равновесного давления. Полученные данные обрабатываются программным обеспечением прибора Autosorb-1. Измерения выполняются на предварительно подготовленных образцах. Подготовка заключается в дегазации образцов для очистки поверхности, в том числе открытых пор, от влаги и других экранирующих веществ. Дегазация осуществляется путем подключения ячейки с образцом к вакуумным насосам (предварительного и высокого вакуума) с возможностью контролируемого нагрева образца. Образец угля в ячейке нагревается до температуры  $100^\circ\text{C}$ , при которой удаляются влага и выделяющиеся газы, но еще не происходит разложения угля. Процесс дегазации контролируется управляющим компьютером. По окончании дегазации ячейка заполняется гелием. Определение общей поверхности проводится многоточечным методом ВЕТ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из-за значительной вариативности мацерального состава ископаемых углей и малого (0,2–0,3 г) объема используемой для измерений пробы значение сорбционной поверхности усредняется минимум по 3 измерениям и считается с допуском  $\pm 15\%$ , что является приемлемым для данного метода измерений. Так, значение сорбционной поверхности фирменного эталонного образца равно  $162,6 \pm 13,3 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\pm 8,2\%$ ). В табл. 2 приведены данные по сорбционной поверхности угольных образцов.

Таблица 2

Общая сорбционная поверхность образцов угля

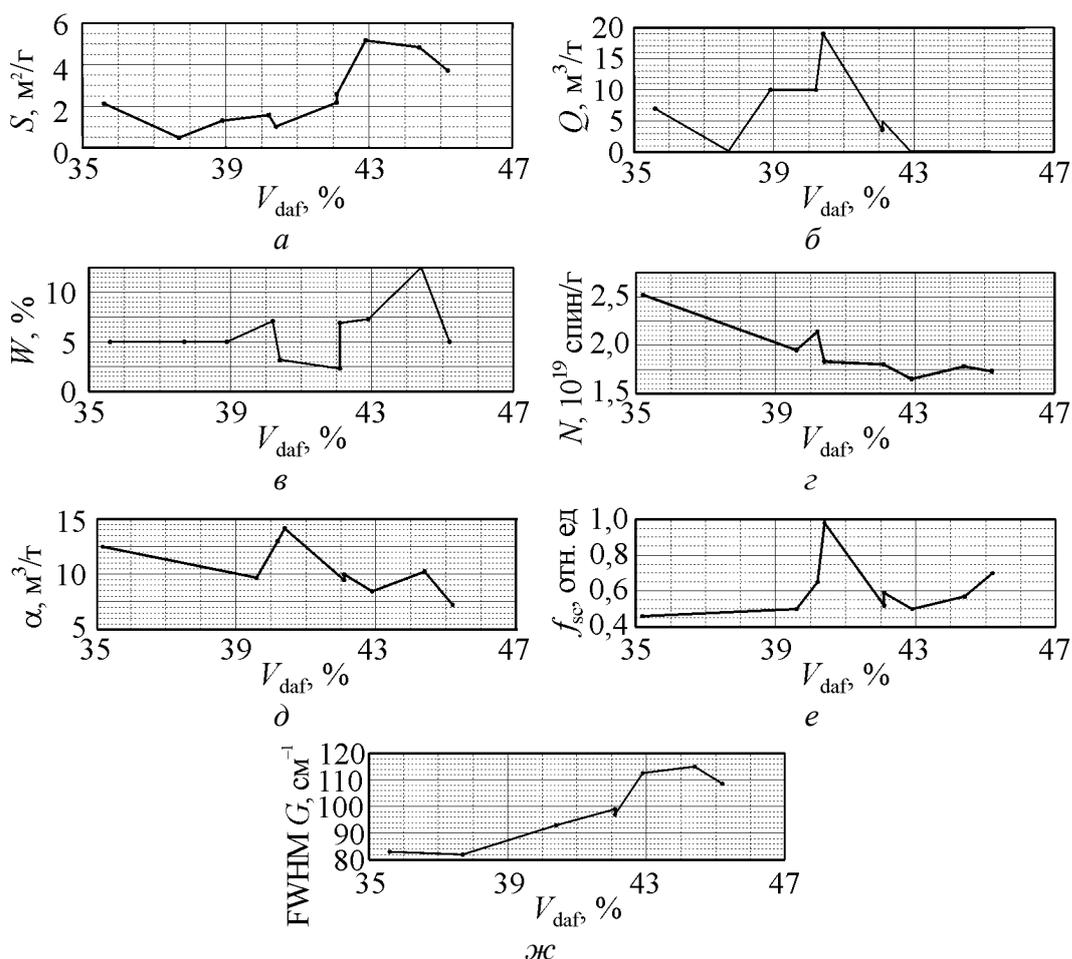
Шахта, пласт	Сорбционная поверхность $S$ , $\text{м}^2/\text{г}$			
	1-я съемка	2-я съемка	3-я съемка	среднее значение
«Кураховская», $l_2$	5,725	5,726	4,015	5,155
«Кураховская», $k_8$	4,130	4,956	5,406	4,831
«Украина», $k_8$	3,713	4,017	3,438	3,723
«Россия», $l_1$	0,402	2,697	1,641	2,169
«Новгородовская», $l_1$	2,375	1,575	3,768	2,573
«Октябрьский рудник», $k_8$	0,917	0,506	1,109	0,844
«Лидиевка», $k_6$	1,672	1,788	1,256	1,572
«Южно-Донбасская» $C^{2H}_{10}$ , $C^{2H}_{11}$	1,056	1,004	1,830	1,297
	0,306	0,613	0,535	0,485
Им. Е.Т. Абакумова, $m_3$	2,753	1,500	–	2,126

На рис. 3,а–в представлены зависимости величины сорбционной поверхности  $S$ , исходной метаноносности и влажности от показателя  $V^{daf}$ . Там же (рис. 3,г–ж) даны результаты исследований, проведенных с использованием ЭПР- и СКР-методов.

Проведенные исследования показали существование обратной зависимости величины сорбционной поверхности образцов угля от метаноносности (рис. 3,а,б). В пластах, где угли обладают максимально развитой сорбционной поверхностью (шахты «Кураховская» и «Украина»), практически отсутствует метан при максимальном содержании воды. Можно предположить, что сорбционные центры поровой поверхности этих углей имеют другую природу. Они хорошо удерживают генетическую воду, но метан, сопутствующий процессу преобразования углей, уходит.

Иными словами, коллекторский объем углей шахт «Кураховская» и «Украина» не способствует удержанию метана. С уменьшением количества летучих веществ от 42 до 35% значение  $S$  понижается до пределов 1–2  $\text{м}^2/\text{г}$ . Как видно из характера представленных на рис. 3,а–в зависимостей, величина

$S$  не связана с метаноносностью, возрастающей в некоторых углях на порядки.



**Рис. 3.** Зависимость от содержания летучих веществ  $V^{daf}$  в исследованных углях: *а* – площади сорбционной поверхности  $S$ ; *б* – метаноносности  $Q$ ; *в* – содержания воды  $W$ ; *г* – концентрации ПМЦ  $N$ ; *д* – фактора сопряженности  $f_{sc}$ ; *е* – значения предельной сорбционной способности  $\alpha$ ; *ж* – ширины пика  $G$  FWHM  $G$

Была выявлена корреляция метаноносности с такими характеристиками угольного вещества, как концентрация парамагнитных центров (ПМЦ)  $N$ , фактор сопряженности  $f_{sc}$ , значение предельной сорбционной способности  $\alpha$  и FWHM  $G$ . Характер полученных зависимостей подтверждает тот факт, что формирование свойств и структуры угольного вещества – процесс многофакторный. Хорошо прослеживается зависимость структурных параметров от содержания метана при сравнении графиков на рис. 3. Максимальные значения приведенных параметров (рис. 3,г-е) находятся в том же интервале, который соответствует максимальному содержанию метана (рис. 3,б).

Постепенное увеличение концентрации ПМЦ в структуре угля вызвано ростом метаморфизма и означает повышение реакционной способности угля. Это установленная закономерность [7]. Однако изменения в небольшом

интервале содержания летучих веществ углей одной марки и корреляция этого изменения с повышением метаноносности подтверждают высказанную нами ранее гипотезу [11] о связи тонкой структуры угля с его способностью удерживать метан. Низкая концентрации ПМЦ при максимальной величине FWHM  $G$  и малых значениях фактора сопряженности для углей шахт «Кураховская» и «Украина» позволяют предположить, что парамагнетизм этих образцов связан в основном с наличием и особенностями строения длинных сопряженных цепочек, что и объясняет низкую концентрацию оборванных связей. Это коррелирует с практически нулевой метаноносностью.

Максимальные значения всех структурных показателей для углей шахт «Лидиевка», «Октябрьский рудник», «Бутовская», им. Е.Т. Абакумова коррелируют с наличием в этих углях наибольшей (10–20 м<sup>3</sup>/т) метаноносности, так как данные параметры свидетельствуют о том, что алифатическая составляющая представлена мостиками и более короткими сопряженными цепочками. Особенно показателен параметр  $\alpha$ , отражающий сорбционную способность угля. Он определяется делокализованными  $\pi$ -электронами всех сопряженных связей в структуре вещества. Из представленных изометаморфных проб этот показатель минимален для угля шахт «Украина» и «Кураховская» и максимален для шахт «Лидиевка», «Октябрьский рудник», «Бутовская», им. Е.Т. Абакумова. Особенно это характерно по всем параметрам для шахты «Октябрьский рудник», метаноносность которого доходит до 23 м<sup>3</sup>/т.

### Выводы

Полученные результаты свидетельствуют о том, что повышенное содержание воды коррелирует с большими значениями показателя FWHM  $G$  и площадью сорбционной поверхности, а содержание метана – с параметрами структуры. Это означает, что коллекторский объем, содержащий метан в угле, определяется не столько порами (открытыми и закрытыми), но и самой угольной структурой.

1. *Соболев В.В.* Система уголь-газ в углеводородах угольного генезиса: монография / В.В. Соболев, А.С. Поляшов, В.В. Зберовский и др. – Днепропетровск: Изд-во «АРТ-ПРЕСС», 2013. – 247 с.
2. *Семенович В.В.* Основы геологии горючих полезных ископаемых: учеб. для геол. спец. вузов / В.В. Семенович, И.В. Высоцкий, Ю.И. Корчагина и др. Под ред. И.В. Высоцкого. – М.: Недра, 1987. – 397 с.
3. *Бакалдина А.П.* Влияние вещественного состава углей на их метаноёмкость и природную газоносность / А.П. Бакалдина // Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. Том 3. – М.: Недра, 1980. – С. 102–123.
4. *Medina J.C.* Iron-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation / J.C. Medina, S.J. Butala, C.H. Bartholomew, M.L. Lee // Fuel. – 2000. – Vol. 79. – P. 89–93.

5. *Ульянова Е.В.* Железо и его связь с накоплением метана в углях / Е.В. Ульянова, О.Н. Разумов, А.П. Скоблик / Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр. // НАН Украины, Институт физики горных процессов. – 2006. – Вып. 9. – С. 20–31.
6. *Fischer F.* Preparation of Synthetic Oil Mixtures (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen / F. Fischer, H. Tropsch // I. Brennstoff-Chem. – 1923. – Vol. 4. – P. 276–285.
7. *Бурчак О.В.* Парамагнітні властивості кам'яного вугілля як показники стану речовини / О.В. Бурчак // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України: Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 88. – С.40–45.
8. *Лукинов В.В.* Перспективы определения сорбционных свойств угля методом электронного парамагнитного резонанса / В.В. Лукинов, В.А. Гончаренко, А.В. Бурчак // Уголь Украины. – 2001. – №6. – С. 44–46.
9. *Бурчак О.В.* Структурні трансформації вугільної речовини в процесі газогенерації / О.В. Бурчак // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України: Дніпропетровськ, 2012. – Вип. 101. – С. 181–188.
10. *Алексеев А.Д.* Применение ЯМР- и КР-спектроскопии для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения / А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2010. – Т. 20, №3. – С. 126–139.
11. *Ульянова Е.В.* Возможности комплексного исследования структуры и метаноносности углей Донбасса / Е.В. Ульянова, А.Н. Молчанов, Т.В. Пичка, А.В. Бурчак и др. // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. – Донецк, НИИГД «Респиратор», 2013. – Вып. 50. – С. 34–43.

*К.В. Ульянова, О.М. Молчанов, А.В. Бурчак, О.М. Маліннікова, М.О. Долгова, Т.В. Пичка, Д.А. Пономаренко*

## **ВПЛИВ МІКРОСТРУКТУРИ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ НА МЕТАНОНОСНІСТЬ**

Проведені дослідження вугілля початкової стадії метаморфізму різного ступеня метаноносності показали, що метаноносність вугільних пластів значною мірою пов'язана зі структурними параметрами, що характеризують властивості вугільної речовини.

**Ключові слова:** викопне вугілля, метаморфізм, метаноносність, сорбція, ЕПР, спектроскопія комбінаційного розсіювання

*E. Ulyanova, A. Molchanov, A. Burchak, O. Malinnikova, M. Dolgova, T. Pichka, D. Ponomarenko*

## **COAL MICROSTRUCTURE INFLUENCE ON METHANE MAINTENANCE**

Studies of initial metamorphism stage coals with different methane maintenance showed that coal bed methane maintenance largely associated with the structural parameters, which characterize coal substance properties.

**Keywords:** fossil coal, metamorphism, methane, sorption, ESR, Raman spectroscopy