

the machine operating life. Facilities of automation, control, remote monitoring were designed for the compressor machines and specialized equipment to ensure their safety and power efficient operation in the mines.

Keywords: compressor machines, energy efficiency, process of the coal mining and methane recovery.

Статья поступила в редакцию 04.04.2014

Рекомендовано к печати д-ром техн. наук В.Г. Шевченко

УДК 622.023.623:622.411.332

С. И. Скипочка, д-р техн. наук, профессор,
Т. А. Паламарчук, д-р техн. наук, ст. науч. сотр.
(ИГТМ НАН Украины);

С. А. Омельченко, д-р физ.-мат. наук,
О. В. Хмеленко, канд. физ.-мат. наук
(ГВУЗ «ДНУ»)

МЕТАНОГЕНЕРАЦИЯ И МЕТАМОРФИЗМ УГЛЕЙ

С. І. Скіпочка, д-р техн. наук, професор,
Т. А. Паламарчук, д-р техн. наук, ст. наук. співроб.,
(ИГТМ НАН України);

С. О. Омельченко, д-р фіз.-мат. наук,
О. В. Хмеленко, канд. фіз.-мат. наук
(ДВУЗ «ДНУ»)

МЕТАНОГЕНЕРАЦІЯ ТА МЕТАМОРФІЗМ ВІГІЛЛЯ

S. I. Skipochka D. Sc. (Tech.), Professor,
T. A. Palamarchuk, D. Sc. (Tech.), Senior Researcher,
(IGTM NAS of Ukraine);

S. A. Omelchenko, D. Sc. (Phys.-math.),
O. V. Khmelenko, Ph. D. (Phys.-math.)
(SHEE «DNU»)

METHANE GENERATION AND COAL METAMORPHISM

Аннотация. Цель работы – исследовать особенности атомарно-молекулярной структуры угольного вещества разной степени метаморфизма, в том числе при его дезинтеграции. В работе использованы методы научного анализа и обобщения, электронного парамагнитного (ЭПР) и ядерного магнитного (ЯМР) резонанса. Методом ЯМР спектроскопии на протонах ^{13}C углей разной степени метаморфизма оценены соотношения их ароматической и алифатической составляющих. Установлено, что при «медленном» механическом разрушении каких-либо существенных химических превращений в углях не происходит за исключением окислительных реакций, аналогичных воздействию дофазаизменяющих температур. При «взрывном» разрушении образцов угля в спектрах ЭПР, выделенных из воды наноразмерных частиц угля, в отличие от частиц более 0,05 мм, появляется несколько дополнительных линий, обусловленных новыми парамагнитными центрами. Их суммарная концентрация на пять порядков превышает концентрацию исходных центров. Исследования направлены на совершенствование теории и методов прогноза газодинамических явлений в угольных шахтах.

Полученные результаты существенно проясняют спорный вопрос и подтверждают предложенную гипотезу-модель природы аномальных метанопроявлений, в основе которой лежит явление метаногенерации.

Ключевые слова: угольное вещество, метаморфизм, дезинтеграция, радиоспектроскопия, метаногенерация.

Несмотря на значительный объем новых знаний о структуре и особенностях поведения угольного вещества (УВ), по-прежнему в классической горной науке механизмы зарождения, развязки и протекания внезапных выбросов угля и газа описываются «энергетической теорией», которая считает причиной формирования газодинамических явлений напряженное состояние массива горных пород и накопленную в нем потенциальную энергию, а причиной развязывания выброса – проявление горного давления с учетом газового фактора. Особенно консервативна трактовка вопроса о фазовых состояниях метана в угольных пластах. Например, в последние годы, не найдя объяснения аномальным газопроявлениям, многие исследователи соглашались с тем, что 70-85 % метана, вероятно, содержится в межмолекулярном пространстве УВ в виде твердого углеметанового раствора, причем в некоторых работах такую форму существования метана называют абсорбцией [1, 2]. С учетом существенного превалирования аморфной фазы в УВ, последний термин, по-видимому, более правильный, поскольку не выходит за границы общепринятых представлений о твердых растворах, как о фазах переменного состава, в которых атомы различных элементов смешаны в известных пределах или неограниченно в общей кристаллической решётке. Тем не менее, в последнее время ряд ученых все больше склоняются к тому, что метан в значительной мере образуется в процессе горных работ в угольном пласте путем физико-химических реакций углерода с водородом под влиянием перераспределения напряженного состояния, которое вызывает деструкцию угля, а в качестве аргументов приводят различного рода расчеты и факты из практики горного дела [3-5].

Несмотря на особую актуальность проблемы, фазовые состояния метана и физические механизмы его аномального выделения в шахтах остаются до сих пор невыясненными, а существующие теории и представления остаются лишь гипотезами феноменологического характера.

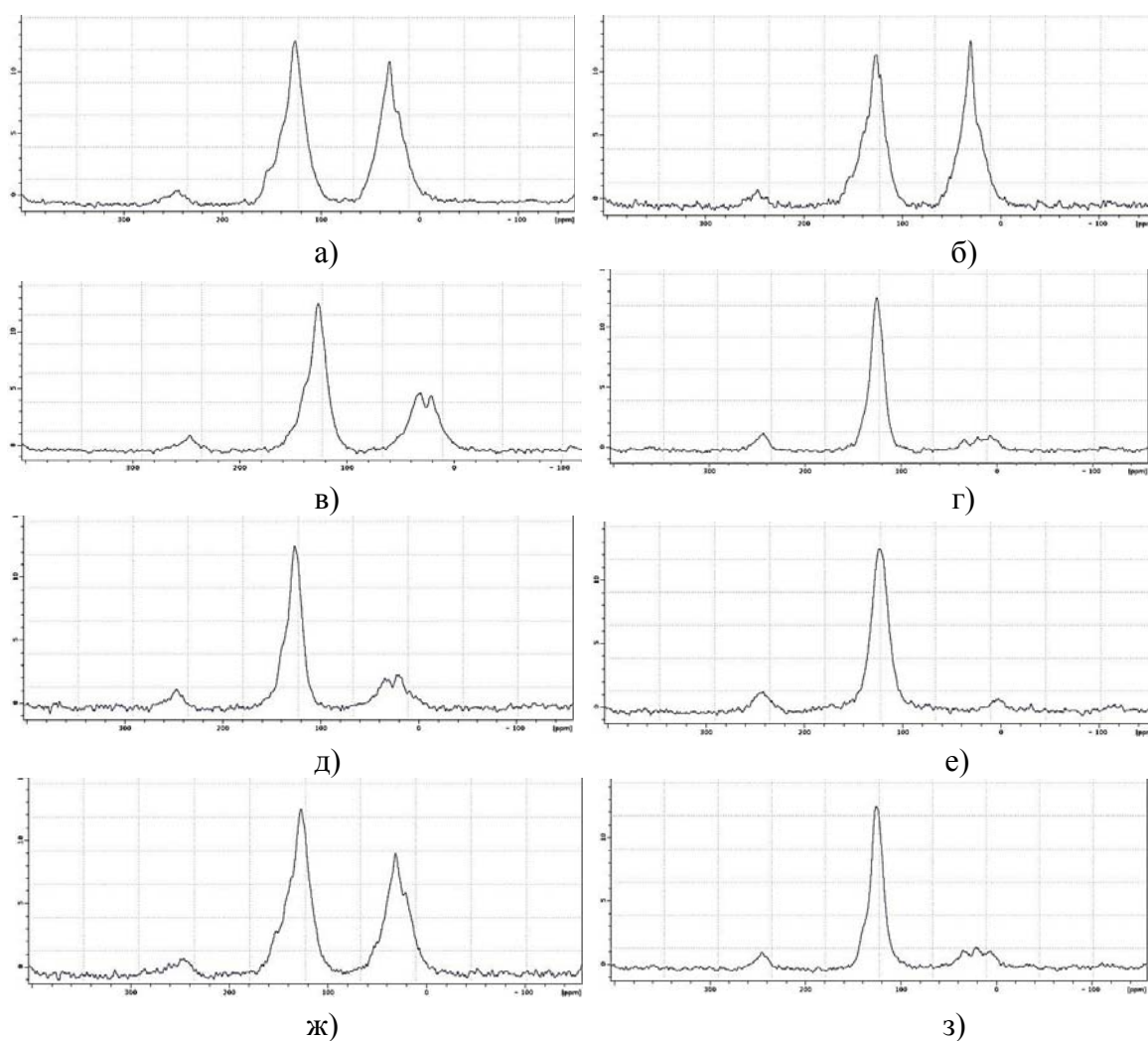
Анализируя различные концепции образования метана в угольных пластах и его фазовых состояний, а также природу газодинамических явлений нами был сделан вывод, что более точное и полное представление о процессах, которые имеют место в системе «уголь-метан», можно получить лишь путем глубокого изучения структуры этой системы на атомарно-молекулярном уровне с учетом термических, механоэмиссионных, трибоэлектрических и других процессов, которые возникают как на стадиях метаморфизма, так и на этапе техногенного вмешательства в угольный пласт, т. е. дезинтеграции угольного вещества. В частности, по результатам обширных всесторонних исследований, представленных в работе [6], была сформулирована следующая рабочая гипотеза аномальных метанопроявлений в угольных шахтах.

Аномальные метанопроявления в угольных шахтах обусловлены не истечением «готового газа», но, в основном, явлением метаногенерации при разрушении угольного пласта, заключающемся в том, что при механической дезинтеграции и диспергировании углей в процессе ведения горных работ выделяется количество метана, существенно превышающее естественную газоносность

пласта, что обусловлено синтезом метана в результате механохимической реакции в алифатических соединениях угольного вещества, протекающей благодаря присутствию катализаторов и благоприятных термодинамических условий, с последующим развитием фрактального процесса.

Для получения доказательной базы данной гипотезы была выполнена серия атомарно-молекулярных экспериментальных исследований [6, 7], результаты неопубликованной части которых, касающейся изучению метанопроявлений в углях разной степени метаморфизма, приведены в данной работе. Важность этого направления исследований обусловлена высокой корреляционной связью между выбросоопасностью и метаморфизмом углей.

На первом этапе образцы отобранных проб углей разной степени метаморфизма подвергались исследованиям методом ЯМР-спектроскопии. Исследования были выполнены для протонов углерода ^{13}C на ЯМР-спектрометре серии «Avance» фирмы «Bruker», с резонансной частотой 400 МГц. Напряженность магнитного поля в зоне измерения составляет ≈ 9.4 Тл. Образцы исследовались с вращением под магическим углом на частоте 14 кГц. Наряду с этим, получены спектры с использованием кросс-поляризации (CP/MAS) (рис. 1).



а) – уголь марки Д; б) – уголь марки Г; в) – уголь марки К; г) – уголь марки ПА;
д) – уголь марки КЖ; е) – уголь марки А; ж) – уголь марки ГЖ; з) – уголь марки Т

Рисунок 1 – ЯМР спектры ^{13}C углей разных марок

Для оценки количества парамагнитных центров в углях разной степени метаморфизма была выполнена их ЭПР спектроскопия. Исследования были выполнены по стандартной методике. В качестве регистрирующего устройства использован спектрометр «RADIOPAN» SE/X-2543. Регистрация спектров проводилась в X-диапазоне, то есть в диапазоне длин волн 3 см, при $T=300$ К и $T=77$ К. Результаты представлены на рис. 2. Дублирование отдельных марок углей связано с отбором проб из разных угледобывающих районов.

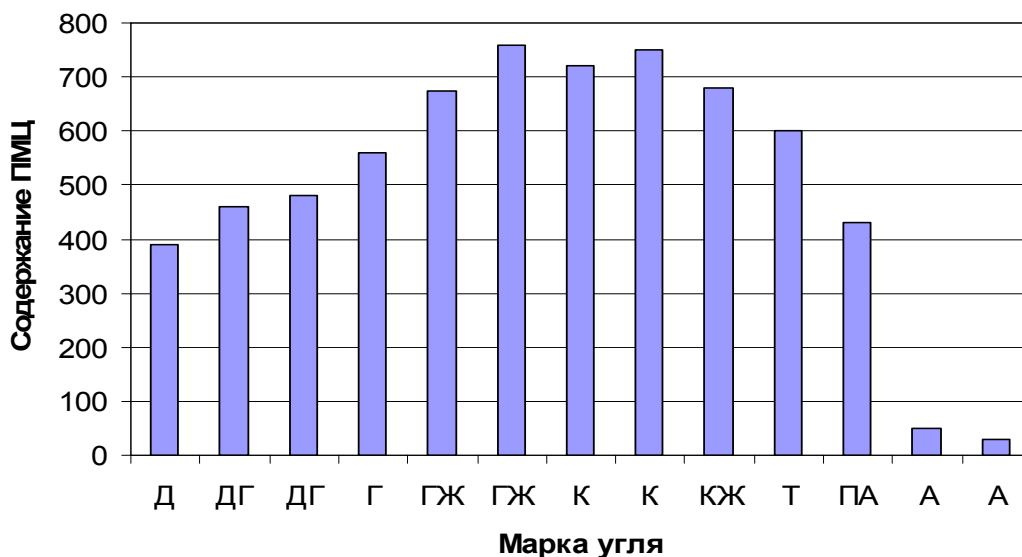


Рисунок 2 – Содержание парамагнитных центров (ПМЦ) в углях разных марок

Приведенные на рис. 2 результаты с большой долей вероятности позволяют утверждать, что интенсивный синтез метана в алифатической части угольного вещества происходит (кроме всего прочего) в присутствии катализаторов механохимической реакции, в качестве которых выступают парамагнитные примеси.

Одним из подтверждений такой формулировки могут быть ЭПР исследования углей после их «взрывного» диспергирования методом электрогидродинамического разрушения.

На первом этапе были исследованы ЭПР спектры углей, подверженных обычному механическому, а не «взрывному» разрушению. Характерные спектры угля для такого вида разрушения приведены на рис. 3.

Анализируя эти результаты можно сделать вывод, что при «медленном» механическом разрушении каких-либо существенных химических превращений в углях не происходит за исключением окислительных реакций, аналогичных воздействию дофазоизменяющих температур.

Известно, что каменные угли являются очень сложными образованиями, состав и структура которых в значительной степени зависят от условий их формирования. Отражением этого является сильная зависимость концентрации парамагнитных центров с g -фактором 2,0035, которые наблюдаются в образцах всех без исключения исследованных углей независимо от их метаморфизма и места отбора. Поэтому особый интерес представляют ЭПР спектры образцов угля, полученные в результате их «взрывного» разрушения.

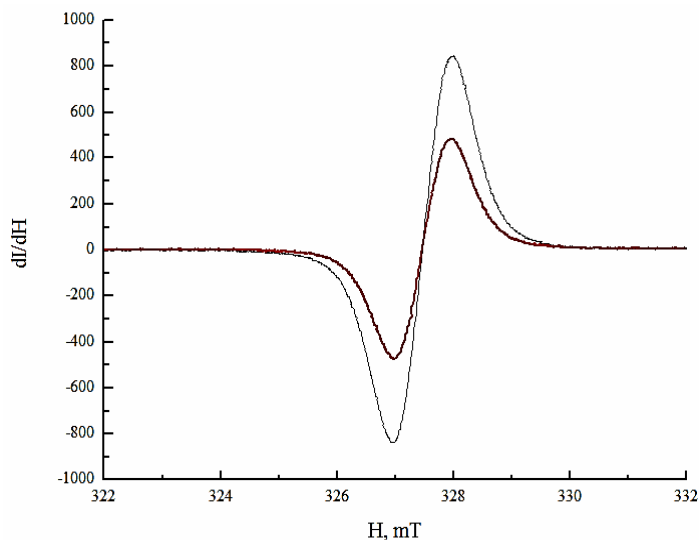


Рисунок 3 – ЭПР спектры исходного образца угля (линия большей амплитуды) и после его «медленного» механического разрушения (линия с меньшей амплитудой)

В данной работе сигнал ЭПР использован как индикатор процессов, происходящих в угольной породе при ее выбросе. Известно, что внезапные выбросы в глубокозалегающих пластах сопровождаются образованием мелкодисперсного угольного вещества, которое получило название «бешеная мука». Основная идея данной части работы состояла в моделировании этого процесса в лабораторных условиях с целью изучения влияния степени дисперсности каменного угля на параметры спектра ЭПР.

Мы предполагаем, что выбросы породы в шахтах связаны с резким снятием давления на угольные пласты, в результате чего происходят процессы, подобные фазовому взрыву. Поэтому была предпринята попытка промоделировать этот процесс, подвергнув образцы каменного угля действию ударных волн. Ударные волны создавались с помощью электрического разряда в воде в толстостенной герметичной стальной камере. Методика такого электрогидродинамического разрушения и его принципы приведены в [7]. В результате был получен набор образцов угля различной степени дисперсности от достаточно крупных до наноразмерных (10-20 нм). После этого производился отсев частиц размером более 0,05 мм, а фракции наноразмерных частиц, оставшиеся в воде во взвешенном состоянии, подвергались исследованиям. Эта взвесь, очевидно, является аналогом «бешеной муки».

На рис. 4 показаны происходящие изменения в спектре ЭПР при «взрывном» разрушении образцов угля. Анализ полученных спектров ЭПР показал, что, в отличие от частиц более 0,05 мм, в выделенных из воды наноразмерных частицах угля, кроме линии ЭПР с $g = 2,0035$ (рис. 2.4 а), появляется несколько дополнительных линий с $g = 2,1955$, $g = 2,2361$ и $g = 2,3929$ (рис. 2.4 б), обусловленных новыми парамагнитными центрами. Их суммарная концентрация на пять порядков превышает концентрацию исходных центров с $g = 2,0035$.

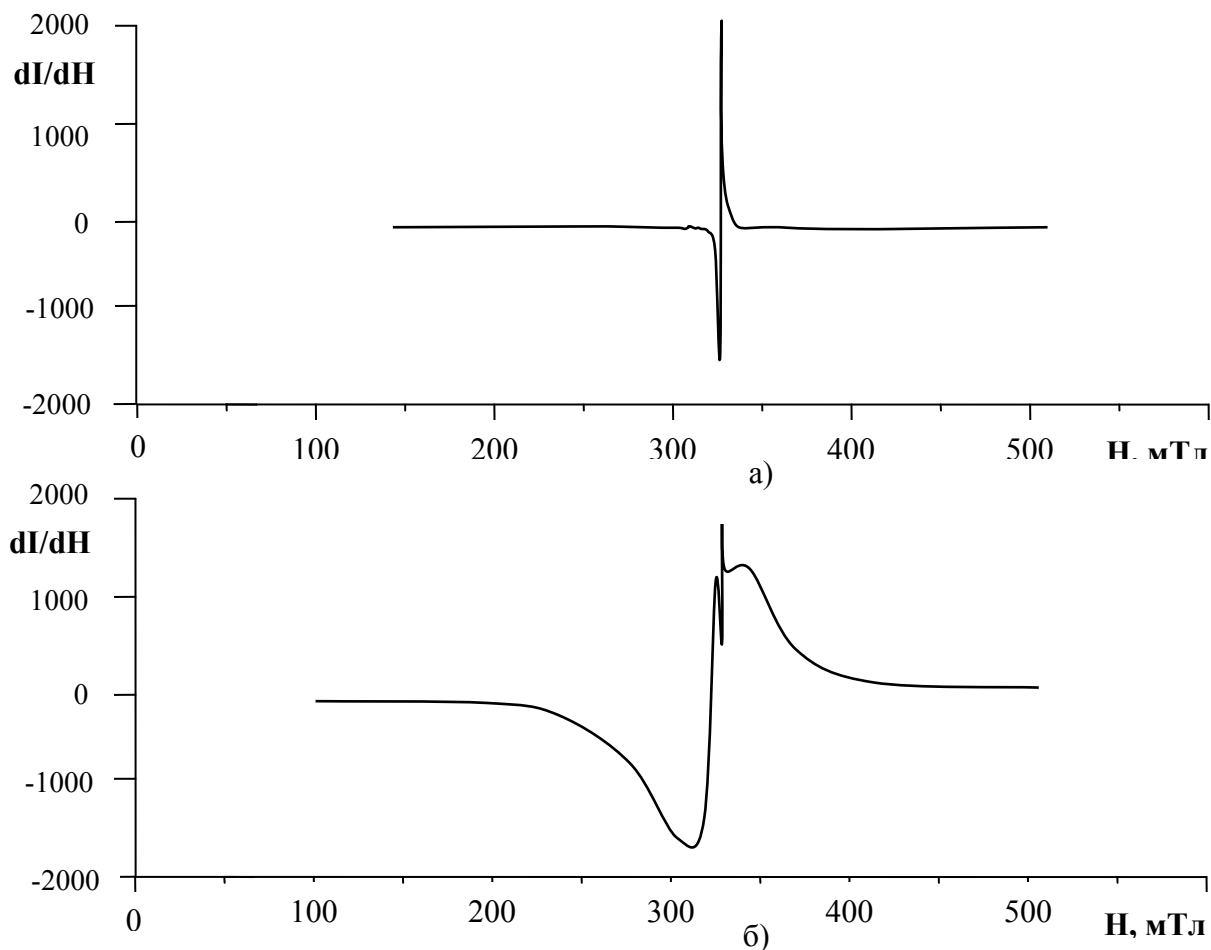


Рисунок 4 – Спектры ЭПР частиц угля более 0,05 мм (а) и наноразмерных (б)

Выводы. Полученные методом ЯМР соотношения ароматической и алифатической составляющих углей разной степени метаморфизма с одной стороны подтверждают принятую гипотезу метаногенерации (с увеличением степени метаморфизма в пределах марок от К до А количество аномальных метанопроявлений снижается), с другой стороны (в пределах марок от Д до ГЖ) указывают, что для аномальных метанопроявлений должны существовать иные факторы, свойственные только выбросоопасным углям. Таким фактором может быть наличие примесей – катализаторов синтеза метана, в частности, парамагнитных центров.

При «медленном» механическом разрушении каких-либо существенных химических превращений в углях не происходит, за исключением окислительных реакций, аналогичных воздействию дофазаизменяющих температур. Например, окислительные процессы в железосодержащих примесях угольного вещества по типу: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$. При «взрывном» разрушении образцов угля в спектрах ЭПР, выделенных из воды наноразмерных частиц угля, в отличие от частиц более 0,05 мм, кроме линии ЭПР с $g = 2,0035$, появляется несколько дополнительных линий с $g = 2,1955$, $g = 2,2361$ и $g = 2,3929$, обусловленных новыми парамагнитными центрами. Их суммарная концентрация на пять порядков превышает концентрацию исходных центров с $g = 2,0035$.

Возникновение новых парамагнитных центров может быть связано с кардинальными структурными изменениями, происходящими при ударно-волновом

синтезе наночастиц угля. Об этом свидетельствует установленный процесс разрушения угля, сопровождающийся выделением метана, что было зафиксировано хроматографическим методом [7]. Причем, объем выделенного метана в пересчете на 1 тонну угля составил более 100 м³. Данный факт представляет большой практический интерес, так как существенно проясняет спорный вопрос о природе аномальных метанопроявлений и подтверждает рабочую гипотезу о явлении метаногенерации в угольном веществе, подвергнутом дезинтеграции.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Российская угольная энциклопедия: В 3-х томах. - М.; С-Пб: ВСЕГЕИ, 2006. – Т.2. – 599 с.
2. Углерод: неизвестное об известном / В. И. Саранчук, М. А. Ильяшов, В. В. Ошовский, Е. В. Саранчук. – Донецк: УК Центр, 2006. – 400 с.
3. Фролков, Г. Д. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г. Д. Фролков, А. Г. Фролков, // Уголь. – 2005. – №2. – С. 18-21.
4. К вопросу о механизме метанообразования в угольных пластах / С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, Н. А. Куцева [и др.] // Доповіді НАН України. – 2008. – №11. – С. 73–79.
5. Лукинов, В.В. Генерация метана углем под влиянием техногенных и природных тектонических процессов в горном массиве / В. В. Лукинов, В. А. Гончаренко, Д.А. Суворов // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. / ИГТМ НАН Украины. – Днепропетровск, 2010, №88. – С. 130-140.
6. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010. – 328 с.
7. Исследование влияния экстремальных условий на физические свойства угля / С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, С. А. Омельченко [и др.] // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. / ИГТМ НАН Украины. – Днепропетровск, 2012, №102. – С. 128-135.

REFERENCES

1. *Rossiyskaya ugolnaya enciklopediya* [Russian coal encyclopedia] (2006), v. 2, VSEGEI, Moscow, St.-Pb., Russia.
2. Saranchuk, V. I., Ilyashov, M. A., Oshovsky, V. V. and Saranchuk, E. V. (2006), *Uglerod: neizvestnoe ob izvestnoy* [Carbon: unknown about the famous], Centr, Donetsk, Ukraine.
3. Frolkov, G. D. and Frolkov, A. G. (2005), “Mechanochemical concept outburst coal seams”, *Ugol*, no. 2, pp. 18-21.
4. Skipochka, S. I., Palamarchuk, T. A. and Kutseva, N. A. (2008), “To question of the methane generation mechanism in coal seams”, *Dopovidi NAN Ukraine*, no. 11, pp. 73-79.
5. Lukinoff, V. V., Goncharenko, V. A. and Suvorov, D. A. (2010), “Generation of methane coal under the influence by coal technology and natural tectonic processes in the rock massif”, *Geo-Technical Mechanics*, no. 88, pp. 130-140.
6. Bulat, A. F., Skipochka, S. I., Palamarchuk, T. A. and Antsiferov, V. A. (2010), *Metanogeneraciya v ugolnykh plastakh* [Methanogeneration in coal seams], Lira, Dnepropetrovsk, Ukraine.
7. Skipochka, S. I., Palamarchuk, T. A. and Omelchenko, S. A. (2012), “Investigation of the effect of extreme conditions on the physical properties of coals”, *Geo-Technical Mechanics*, no. 102, pp. 128-135.

Об авторах

Скипочка Сергей Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом механики горных пород Института геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины (ИГТМ НАН Украины), Днепропетровск, Украина, skipochka@ukr.net.

Паламарчук Татьяна Андреевна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник в отделе механики горных пород, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины (ИГТМ НАНУ), Днепропетровск, Украина.

Омельченко Сергей Александрович, доктор физико-математических наук, профессор кафедры радиоэлектроники Днепропетровского национального университета им. О. Гончара (ДНУ им. О. Гончара), Днепропетровск, Украина.

Хмеленко Олег Валериевич, кандидат физико-математических наук, доцент кафедры радиоэлектроники Днепропетровского национального университета им. О. Гончара (ДНУ им. О. Гончара),

About the authors

Skipochka Sergej Ivanovitch, Doctor of technical sciences (D. Sc), Professor, Head of Department of Rock Mechanics, the Polyakov Institute of geotechnical mechanics of the National Academy of science of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, skipochka@ukr.net.

Palamarchuk Tatyana Andreevna, Doctor of technical sciences (D. Sc), Senior Researcher, Principal Researcher in Rock Mechanics Department, the Polyakov Institute of geotechnical mechanics of the National Academy of science of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine.

Omelchenko Sergej Aleksandrovitch, Doctor of Physics and Mathematics (D.Sc.), Professor of electronics the O. Gonchar Dnepropetrovsk National University (DNU), Dnepropetrovsk, Ukraine.

Khmelenko Oleg Valerievitch, Candidate of Physics and Mathematics (Ph.D), Associate Professor of electronics the Gonchar Dnepropetrovsk National University (DNU), Dnepropetrovsk, Ukraine.

Анотація. Мета роботи – дослідити особливості атомарно-молекулярної структури вугільної речовини різного ступеня метаморфізму, в тому числі при її дезінтеграції. У роботі використано методи наукового аналізу і узагальнення, електронного парамагнітного (ЕПР) і ядерного магнітного (ЯМР) резонансу. Методом ЯМР-спектроскопії на протонах ^{13}C вугілля різного ступеня метаморфізму оцінені співвідношення їх ароматичної і аліфатичної складових. Встановлено, що при «повільному» механічному руйнуванні істотних хімічних перетворень у вугіллі не відбувається за винятком окислювальних реакцій, аналогічних впливу дофазозмінюючих температур. При «вибуховому» руйнуванні зразків вугілля в спектрах ЕПР, виділених з води нанорозмірних частинок вугілля, на відміну від частинок більше 0,05 мм, з'являється кілька додаткових ліній, обумовлених новими парамагнітними центрами. Їх сумарна концентрація на п'ять порядків перевищує концентрацію вихідних центрів. Дослідження спрямовані на вдосконалення теорії і методів прогнозу газодинамічних явищ у вугільних шахтах. Отримані результати істотно прояснюють спірне питання і підтверджують запропоновану гіпотезу-модель природи аномальних метанопроявів, в основі якої лежить явище метаногенерації.

Ключові слова: вугільна речовина, метаморфізм, дезінтеграція, радіоспектроскопія, метаногенерація.

Abstract. Purpose of this article is to research features of the atomic and molecular structure of a coal substance with varying degrees of metamorphism, at the substance disintegration in particular. Such methods as scientific analysis and synthesis, electron paramagnetic resonance (EPR) and nuclear magnetic resonance (NMR) were used in the research.

A ratio of aromatic and aliphatic components in the protons ^{13}C of the coals with varying degrees of metamorphism were estimated by the NMR spectroscopy. It is stated that at "slow" mechanical fracture, no significant chemical transformations occur in the coals except for oxidative reactions which are similar to an effect of temperatures existing before the phase is changed. At the "explosive" fracture of the coal samples, some additional lines occur in the EPR spectra of the nanoparticles of the coal extracted from water as opposed to the particles with the size more than 0.05 mm. This fact can be explained by occurrence of new paramagnetic centers whose total concentration exceeds a concentration of initial centers by five orders.

Focus of the research was on improving a theory of and methods for forecasting gas-dynamic phenomena in the coal mines. The findings essentially clarify the disputable issue and confirm viability of a proposed hypothetical model of anomalous methane manifestations, which is based on the phenomenon of methane generation.

Keywords: coal substance, metamorphism, disintegration, radio spectroscopy, methane generation.

Стаття постуила в редакцію 15.02.2014

Рекомендовано к печати д-ром техн. наук А.А. Яланским

УДК 552.513.08:551.735

Л.Ф. Маметова, канд. геол. наук, ст. наук. співроб.
(ІГТМ НАН України)

КАТАГЕНЕТИЧНІ НОВОУТВОРЕННЯ В ПІСКОВИКАХ КАРБОНУ В СИСТЕМІ $\text{CO}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

Л.Ф. Маметова, канд. геол. наук, ст. научн. сотр.
(ІГТМ НАН України)

КАТАГЕНЕТИЧЕСКИЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ В ПЕСЧАНИКАХ КАРБОНА В СИСТЕМЕ $\text{CO}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$

L.F. Mametova, Ph.D (Geol), Senior Researcher
(IGTM NAS of Ukraine)

THE NEW KATAGENETIC FORMATIONS IN THE SANDSTONES OF CARBONIFEROUS PERIOD IN THE $\text{CO}_2 - \text{CaO} - \text{SiO}_2$ SYSTEM

Анотація. Будь-які зміни в гірських породах регламентують температура, тиск, тектонічні рухи. Ці чинники викликають стадійні перетворення мінералогічного складу відкладів, рух флюїдів, які супроводжуються появою нових асоціацій: сперит-ларніт. Петрографічні дослідження пісковиків середнього карбону північно-східних районів Донбасу виявили сперит. Цей мінерал не характерний для порід вугільного басейну. Як і ларніт, він є представником контактового метаморфізму. Ларніт рентгено-структурним методом зафіксований у вугіллі пласта l_1 після раптового викиду породно-газової суміші в протилежному – Донецько-Макіївському районі. Виконаний аналіз умов утворення цих мінералів, запропонована гіпотеза виникнення і застосування їх як індикаторів метасоматичних процесів.

Ключові слова: Донбас, пісковики, катагенез, мінералогічні перетворення

Вступ. Дослідження постдіагенетичних змін осадових порід в Донбасі виконувалось геологами-виробничниками і представниками різних наукових шкіл Росії та України ще в 50-70-х роках минулого століття. За їх спостереженнями виділені стадії цього процесу, названого академіком О.Є. Ферсманом [1] катагенезом. В умовах Донбасу ці стадії пов'язувались з технологічними характеристиками вугілля – його марками, але не ґрунтувались на узагальненні та типізації мінерально-парагенетичних перетворень у відкладах внаслідок варіацій температури і тиску. Крім речовинного складу і двох останніх чинників, четвертим і вагомим у катагенезі є флюїдний фактор. Певну корекцію в схему стадійного розчленування породних новоутворень вносять також геотектонічні умови басейну. Саме тектонічні процеси неодноразово збуджують перетворення, які нерідко накладаються на регіональні зміни і спричиняють виникнення специфічних мінеральних асоціацій, що хоч і мають локальне поширення, але не абияк впливають на концентрацію газів, на їх рух серед відкладів. Завдяки взаємодії полімінеральної за складом породної товщі з флюїдами, як глибинного похо-