

2. Накамото К. ИК–спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений // М.: Мир. 1991. – 536 с.
3. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов // М.: Недра. 1976. – 187 с.
4. Баличева Т.Г., Лобанева О.А. Электронные и колебательные спектры неорганических и координационных соединений // Л.: ЛГУ, 1983. – 120 с.
5. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектрометрии в нефтяной геохимии // Л.: Недра. 1971. – 140 с.
6. Дель Фанти Н.А. Инфракрасная спектроскопия полимеров // Thermo Fisher Scientific Inc., 2008. – 230 с.
7. Попов В.К., Бутакова В.И., Кабалина Т.А. и др. Использование ИК–спектроскопии диффузного отражения для определения минерального состава углей / ХТТ, №2, 2005, С. 3-9.
8. Бутакова В.И., Посохов Ю.М., Мельников И.И. и др. Экспресс-анализ качества угольных концентратов на основе ИК–спектроскопии диффузного отражения / Кокс и химия, №12, 2006, С. 6-10.
9. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива // М.: Metallurgizdat. 1963. – 597 с.
10. Бурчак А.В. Эффект изменения параметров ИК-спектров углей в ряду метаморфизма при механическом давлении / А.В. Бурчак, А.К. Балалаев // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2010. – Вип.87.– С.190–198.

УДК 543:622.333:546.72.06

Канд. техн. наук О.В. Бурчак,
(ІГТМ НАН України)
ст. викладач О.А. Гордієнко
(ВНТУ МОНМС України)

ВПЛИВ ЗАЛІЗА НА ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ ПІД ЧАС РАПТОВОГО ВИКИДУ

В работе предложен механизм генерации флюидов в процессе выброса. Оценено участие железа в процессах проходящих в молекулярной структуре угольного вещества при газодинамическом явлении. Рассмотрен энергетический аспект структурных трансформаций угольного вещества характерный для внезапного выброса.

INFLUENCING OF IRON ON TRANSFORMATIONS OF COAL MATTER DURING THE SUDDEN TROOP LANDING

The mechanism of generation of fluids in the process of the troop landing is offered in the work. Participation of iron in the processes of passing in the molecular structure of coal matter at the gas-dynamic phenomenon is appraised. The power aspect of structural transformations of coal matter which is a typical for the sudden troop landing is considered.

Багаторічні дослідження природи газодинамічних явищ (ГДЯ), що спостерігаються при шахтному видобутку вугілля, не привели до остаточного розв'язання цього питання та вирішення проблеми раптових викидів. Внаслідок маємо з одного боку важкі соціальні, економічні і екологічні наслідки ГДЯ, з другого – дуже актуальне в умовах дефіциту енергоносіїв питання походження метану вугільних пластів. Відтак, дослідження процесів у вугільних пластах, які супроводжуються виділенням газу, є принципово важливими для розуміння природи фізичних, фізико-хімічних та хімічних перетворень у вичерпаній органіці, що в комплексі складають структурні трансформації углефікованої органічної речовини [1].

Вугілля – полікомпонентна, гетерогенна, метастабільна речовина з невизначеною структурною формулою [2, 3]. Для вирішення проблеми викидів та газотворення необхідний комплексний підхід з урахуванням впливу всіх чинників, закладених в молекулярній структурі вугілля та хімічному і елементному складі

органічної речовини. Вивчення процесів в такому надскладному об'єкті, як вугільний пласт, не може бути ефективним без урахування також впливу неорганічної складової кам'яного вугілля [4].

Мета роботи дослідити вплив заліза на структурні перетворення в углефікованій органічній речовини під час раптового викиду.

Аналіз питання

В непорушеному гірському масиві вугільний пласт можна сприймати як замкнену термодинамічну систему, що обмінюється з навколишньою середою тільки енергією. Причому вугільний пласт, як природна термодинамічна система, знаходиться у квазістабільному стані. Тобто в рівноважному стані, який відповідає умовам що склалися. Будь-яке порушення цих умов під час гірських робіт виводить систему зі стану рівноваги і активує релаксаційні процеси на всіх масштабних рівнях будови речовини.

Вуглеводні належать до числа сполук з високим рівнем вільної енергії. Сформований після виходу системи із квазістабільного стану енергетичний потенціал має бути знижено за рахунок релаксаційних процесів в високомолекулярній вуглеводневій речовині з зростанням ентропії, тобто з виділенням рухливих низькомолекулярних сполук – флюїдів. На атомно-молекулярному рівні релаксація вільної енергії у високомолекулярній речовині відбувається за рахунок ізомеризації макромолекул вугілля, конфірмаційних переходів, зміни валентних кутів та частот коливання між атомарних зв'язків.

Але енергії, яка виділяється в процесі релаксації напружень на мікрорівні, явно недостатньо для активізації хімічних перетворень. Крім того хімічні реакції з такими кінцевими продуктами (метан та його гомологи) не можуть мати тієї швидкості, з якою процес просувається в глибину вуглепородного масиву. До того ж при ГДЯ не фіксується виділення суттєвої кількості тепла. З іншого боку, в подібні жорсткі рамки впевнено вписуються вільнорадикальні ланцюгові реакції, енергія активації яких в середньому на порядок нижче, а швидкість в 1000 разів вище, ніж для аналогічних хімічних реакцій [5].

Тож припустивши, що раптовий викид вугілля – це лавиноподібний розвиток ланцюгових вільнорадикальних реакцій, які приводять до вивільнення газів, необхідно встановити умови активації подібних перетворень та джерела постачання вільних електронів, необхідних для додаткової ініціації радикалів. Треба зауважити, що важливою особливістю углефікованої органічної речовини є наявність в ній парамагнітних центрів (ПМЦ) [6-8]. Вважається [6, 9], що парамагнітні центри у органічній складовій кам'яного вугілля – це дефекти електронної структури – неспарені електрони (вільні радикали) та делокалізовані π -електрони спряжених систем. Участь у перетвореннях вільних радикалів як реагентів підвищує запас внутрішньої енергії вихідних сполук, що робить термодинамічно здійсненними широке коло можливих реакцій синтезу газоподібних вуглеводнів з твердої органічної речовини при низьких температурах [5, 10].

Внаслідок низьких енергій активації константа швидкості радикальних реакцій значно вище за константи швидкостей будь-яких реакцій валентнона-сичених сполук. Фактором, що лімітує процес, є не швидкість самої реакції, а

інтенсивність ініціювання радикалів [5, 10]. Для розвитку лавиноподібного процесу необхідні додаткові вільні радикали. Механізм енергопередачі полягає в тому, що дефекти кристалічної структури мінеральних включень, які виникли внаслідок розвантаження під час викиду, генерують електрони, що передаються в органічну речовину. У пластах кам'яного вугілля роль «стілки», на якій швидкість генерації радикалів на декілька порядків перевищує швидкість їх утворення в об'ємі внаслідок механохімічних реакцій деструкції вугільної речовини, виконують мінеральні включення [10]. При розвантаженні пласта під час ГДЯ відбувається емісія мінеральною складовою електронів до органічної маси вугілля, яка призводить до ініціації додаткових вільних радикалів, що саме і спричиняє лавиноподібний розвиток структурних трансформацій з деструкцією твердої речовини на молекулярному рівні та виділенням газів.

Об'єкти та методи досліджень

Через метастабільність вугільної речовини контактні методи досліджень не можуть бути джерелом однозначної інформації про природу та механізми перетворень, але за зміною складу вугільної речовини до та після викиду можна отримати об'єктивну інформацію про принципи перетворень, що відбулися та напрямки розвитку структурних трансформацій вугілля.

Зважаючи на доведену можливість впливу заліза як каталізатора на реакції неорганічного синтезу вуглеводнів аліфатичного ряду подібні реакціям синтезу Фішера-Тропша [7, 11-13], об'єктом досліджень було обрано залізо. А саме зміна його вмісту в пробах викидного вугілля відносно вугільної речовини, безпечної за ГДЯ.

Вміст заліза в кам'яному вугіллі Донбасу складає від слідів до 2,5 %. Найбільш поширеною сполукою заліза в углефікованій органічній речовині є сульфід – FeS_2 (пірит). У вугіллі пірит зустрічається як у розсіяному стані, так і в концентрованому у вигляді тонких пластинок чи конкрецій. Крім того залізо зустрічається у вигляді сульфатів FeSO_4 , оксидів FeO , карбонатів типу сидерита – FeCO_3 , розеніта – $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, мелантерита – $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ і слюдоподібних глинистих мінералів. У кам'яному вугіллі також спостерігається органічно зв'язане залізо у формі порфіринів, ацетату заліза $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, та солей гумінових кислот. Тип сполук залежить в першу чергу від умов первинного осадконакопичення та початкових біохімічних перетворень вихідного рослинного матеріалу.

Підготовка проб полягала у кислотній екстракції вугілля розчином HCl при нагріванні з наступним визначенням заліза фотометричним методом з сульфосаліциловою кислотою за методикою [14]. Цей спосіб пробопідготовки не дозволяє визначити загальний вміст заліза у вугіллі, оскільки при цьому у розчин переходять не всі сполуки заліза, зокрема FeS_2 , який нерозчинний у HCl [15], але він є більш експресним та не включає цілий ряд операцій, необхідних при визначенні загального заліза. Крім цього необхідно відмітити, що використана методика дозволяє встановити принципову різницю в кількості заліза в пробах викидного вугілля та вугілля, безпечної за ГДЯ.

Паралельно визначались показники технічного аналізу V^{daf} – «Вихід летких речовин» та A^{d} – «Вміст зольності вугілля». Інформацію про особливості

електронної структури вугільних зразків отримано методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

Експериментальні дослідження та обговорення результатів.

Для вивчення участі заліза в перетвореннях углефікованої органічної речовини було проведено контроль вмісту заліза у зразках вугілля, відібраних на шахті «Краснолиманська» по пласту l_3 після раптового викиду. Вимірювання проводились на кафедрі хімії та хімічної технології Вінницького національного технічного університету, куди було передано дві проби. Одна проба вугільної речовини, яка брала участь в раптовому викиді – викидне вугілля («Мелочь»), речовина другої проби не була зруйнована газодинамічним явищем – безпечне вугілля («Кусок»). Обидві проби були представлені трьома зразками: подрібненим усередненим матеріалом без будь яких вилучень – середня проба, та вугільним матеріалом двох класів крупності частинок: 0,10 – 0,16 мм та <0,05 мм.

До таблиці 1 зведено результати визначення вмісту заліза та зольності зразків.

Таблиця 1 – Порівняльна таблиця вмісту золи та заліза в зразках вугілля шх. Краснолиманська

Клас крупності, мм	Вміст золи A^d , %		$M(A^d)/K(A^d)$	Вміст заліза Fe, %		$M(Fe)/K(Fe)$
	$K(A^d)$	$M(A^d)$		$K(Fe)$	$M(Fe)$	
Середня проба	3,92	42,1	10,7	0,086±0,04	0,297	3,45
0,10-0,16	5,75	30,5	5,3	0,075±0,006	0,14±0,02	1,87
<0,05	9,0	28,0	3,1	0,26±0,03	0,15±0,02	0,57

Сенс показника A^d полягає в оцінці загальної кількості різного роду мінеральних включень у вугіллі, до яких безумовно входять і всі сполуки заліза. Вміст золи у всіх класах крупності в пробі викидного вугілля (M) в декілька разів більше, ніж в безпечному зразку (K). Така ж залежність характерна і для вмісту заліза, за винятком класу крупності <0,05. Це може бути пояснено тим, що при розсіві вугільних проб клас крупності <0,05 завжди збагачується мінеральною складовою. Тож порівняно зі збагаченням мінеральною складовою класу крупності <0,05 безпечного вугілля зростання вмісту заліза у викидному вугіллі менш помітне.

Якщо припустити, що сполуки заліза знаходяться в першу чергу в мінеральній складовій, то зростання вмісту заліза має бути пропорційним зольності. З аналізу таблиці видно, що відношення вмістів заліза та золи до і після викиду суттєво різняться. Зафіксовану в результаті експерименту значно меншу зміну вмісту заліза в пробах внаслідок викиду, ніж золи можна пояснити тим, що не всі сполуки заліза, які містяться у золі, були визначені.

Цю невідповідність також можна спробувати пояснити зміною енергетичного стану всіх складових вугілля (в тому числі і органометалічних сполук) під час викиду. Тобто ГДЯ відбувається за рахунок накопиченої на молекулярному рівні вільної енергії. Енергетичний стан вугілля формується також під каталітичним впливом заліза та в умовах надходження в органічну речовину електронів (ініціації вільних радикалів), при можливій зміні валентності заліза.

Відомо [10], що деструкція високомолекулярних вуглеводневих сполук завжди проходить за вільнорадикальним ланцюговим механізмом, а залізо є постачальником електронів (вільних радикалів). При цьому поява газоподібних вуглеводнів не є процесом синтезу, а скоріше вивільнення їх з макромолекул вугілля внаслідок перерозподілу водню та відщеплення кінцевих функціональних груп. Відповідно флюїди утворюються за рахунок деструкції аліфатичної «бахроми», при цьому твердий залишок збагачується мінеральною складовою [8]. Зафіксовані під час експериментів зміни складу речовини повністю відповідають подібній моделі перетворень. Під час раптового викиду відбуваються структурні трансформації вугільної речовини, в результаті яких і вміст золи і вміст заліза в зразках зростають.

Крім того, диспропорція у змінах вмісту золи та вмісту заліза в досліджених зразках дає можливість припустити, що під час викиду залізо приймає бере участь в активації процесу перетворень не тільки як каталізатор, але і як активний реагент, можливо змінюючи при цьому валентність і відповідно стан. Дані наведені в роботах [12, 13] свідчать про можливість зміни валентності заліза під час раптового викиду.

Паралельно з дослідженнями методами аналітичної хімії вищезгадані зразки вивчалися методом ЕПР, а також по ним було визначено показник «Вихід легких речовин». Результати вимірів зведено в таблицю 2.

Таблиця 2 – Вихід легких речовин та парамагнітні властивості зразків вугілля шх. Краснолиманська

Клас крупності, мм	Вихід легких речовин $V^{daf}, \%$		Концентрація парамагнітних центрів $N \cdot 10^{19} \text{г}^{-1}$		Ширина спектру ЕПР $\Delta H, \text{Е}$	
	Кусок	Мелочь	Кусок	Мелочь	Кусок	Мелочь
Середня проба	31,9	40,74	3,1	2,8	5,48	5,54
0,10-0,16	30,59	35,58	3,3	2,2	5,65	6,85
<0,05	22,46	30,97	3,5	2,3	4,00	5,30

Показник «Вихід легких речовин» – (V^{daf}) пов'язаний з хімічним складом вугілля. Його зміна є підтвердженням суттєвих структурних трансформацій вугільної речовини. При раптовому викиді вихід легких речовин зростає [8, 14], що свідчить про підвищення вмісту аліфатичних сполук у вугільній речовині.

Зростання показника відбувається внаслідок дегідратації, або часткової руйнації під час викиду ароматичної складової вуглефікованої органічної речовини. Гідроароматика є донором водню, а аліфатична складова – акцептором [7]. Тож внаслідок перерозподілу водню відбувається збільшення вмісту аліфатичних ланцюгів. Метан та інші флюїди, в свою чергу, генерується внаслідок перерозподілу водню шляхом відокремлення кінцевих груп.

За даними, наведеними в таблиці 2, концентрація ПМЦ (N) у вугільних зразках після раптового викиду зменшилась. Ці результати відповідають загально-визнаним уявленням [6, 8] про зниження рівня парамагнетизму углефікованої органіки внаслідок викиду. Зменшення концентрації ПМЦ відбулося при

руйнуванні спряжених систем ароматичної складової молекулярної структури вугілля, про що свідчить зростання показника ΔH викидного вугілля порівняно з шириною сигналу безпечних зразків. Відомо, що вузький сигнал ЕПР пов'язаний з делокалізованими π -електронами спряжених систем ароматичної складової вугільної речовини, а широкий належить вільним радикалам аліфатичної «бахроми» [8, 9]. Зареєстроване під час експерименту збільшення значення показника ΔH підтверджує припущення про дегідратацію і деструкцію ароматичної складової вугілля та перерозподіл донорського водню по аліфатичним ланцюгам.

За результатами досліджень видно, що молекули метану під час раптового викиду відокремлюється від високомолекулярних сполук твердої речовини в наслідок вільнорадикальних реакцій за умови каталітичної дії мінеральних компонентів вугілля.

Висновки:

Отримані результати є попередніми і демонструють важливість дослідження впливу мінеральної складової на структурні трансформації вугільної речовини під час раптового викиду.

Результати досліджень дають підстави припустити, що залізо є не тільки каталізатором структурних трансформацій вугільної речовини, але і само бере активну участь як реагент при цьому змінює свій стан і переходить в більш стійкі сполуки.

ПЕРЕЛІК ЛІТЕРАТУРИ

1. Айруни А. Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах / А.Т. Айруни.– М.: Наука, 1987. – 310 с.
2. Саранчук В.И. Флотирование углей реагентами из продуктов коксохимии / В.И. Саранчук, И.А. Аровин, Л.Я. Галушко. – Донецк: Східний видавничий дім, 2006. – 192 с.
3. Любченко Л.С. Физико-химическая модель и ЭПР-спектроскопическое прогнозирование выбросоопасности углей / Л.С. Любченко, М.Л. Любченко // Химия твердого топлива, 1998.– №4.– С.18–35.
4. Закономерности распределения элементов примесей в выбросоопасных зонах угольного пласта / В.Н. Труфанов, А.Ф. Лосева, В.М. Усачева, Т.А. Лосева [и др.]. – Ростов-на-Дону: Препринт. Изд-во Северо-Кавказского научного центра высшей школы, 1993.– 32 с.
5. Семенов Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов.– М.: Наука, 1986.– 535 с.
6. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев.– К.: Наук. думка, 1988.– 192 с.
7. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун.– М.: МГУ, 2003.– 556 с.
8. Русьянова Н.Д. Углекислотная химия / Н.Д. Русьянова – М.: Наука, 2003. – 317с.
9. Алексеев А.Д. Радиофизика в угольной промышленности / А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. – М.: Недра, 1992. – 184 с.
10. Галимов Э. М. О новой химической модели процесса нефтеобразования / Э. М. Галимов // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков.– М.: Наука, 1973.– С. 207–227.
11. Фальбе Ю. Химические вещества из угля.– М.: Химия, 1980.– 616 с.
12. Ульянова К.В. Структурні і композиційні перебудови у вкопному вугіллі та їх зв'язок з кінетикою гірничих процесів: автореф. дис.... д-ра техн. наук: 01.04.07 / Ульянова К.В. – Донецьк: ІФГП НАНУ, 2011.– 32 с.
13. Ульянова Е.В. О корреляции между вероятностью ГДЯ и наличием минеральных включений в углях / Е.В. Ульянова // Физико-технические проблемы горного производства. – Донецк, ТОВ «Цифрова типографія».– 2009.– В.12.– С.15–24.
14. ГОСТ 17818.5–90 Графит. Метод определения железа.
15. Анализ минерального сырья / под общ. ред. Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевского. – Л.: Госхимиздат, 1959. – С. 298.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИРОДНОЙ ГАЗОВОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ГАЗОНОСНЫХ ПОРОД И УГЛЕЙ

Вдосконалено спосіб визначення газової проникності вуглепородного масиву методом відновлення тиску після його короткочасного скидання зі свердловини та за величиною градієнту тиску газу за часом в закритій свердловині. Проведено порівняльний аналіз різних варіантів способу визначення газової проникності

THE DETERMINATION OF NATURAL GAS PERMEABILITY OF ROCKS AND COALS

The way for determining of gas permeability by the method of pressure recovery after short-term relief from the well and using the parameter of pressure gradient in close well was improved. A comparative analysis of different variants of such method for determining the gas permeability was analyzed.

При выборе способа интенсификации выделения метана из неразгруженного от горного давления угольного пласта важно на первом этапе произвести оценку степени газоотдачи угля. О степени его газоотдачи можно судить по коэффициенту природной газовой проницаемости неразгруженного от горного давления углепородного массива. Известно, что коэффициент газовой проницаемости можно определить разными способами: 1) лабораторным, когда коэффициент проницаемости функционально зависит только от давления гидрообжима или экспериментально-аналитическим методом с использованием какой-либо схемы фильтрации, как правило, одномерной линейной [1]; 2) в натуральных условиях, когда коэффициент газовой проницаемости определяется экспериментально-аналитическим методом [2,3] и 3) теоретическим [4–6]. Способы определения газовой проницаемости подробно изложены в работах [6,7]. Однако даже в лабораторных условиях разброс значений коэффициента газовой проницаемости может отличаться в 2-3 раза [6]. В ИГТМ НАН Украины экспериментально определялся коэффициент газовой проницаемости с учетом разнокомпонентного поля напряжений на образцах песчаника [8]. Установлено, что проницаемость в направлении действия максимальных напряжений больше, чем в направлении минимальной компоненты напряжений [8]. Наибольшее распространение в шахтных условиях получили, так называемые, экспресс-методы определения газовой проницаемости [5]. Из подземной гидравлики наиболее известен способ определения проницаемости по кривой восстановления давления в скважине после кратковременного его сброса [5,7]. Используя эту идею, Кригман Р.Н. и Волошин Н.Е. разработали способ определения природной газовой проницаемости и апробировали его на газоносном нагруженном песчанике [4]. В методе использовался квазистационарный подход, который допускал определение дебита газа по формуле для стационарного процесса и использование формулы, аналогичной формуле Веригина Н. Н. для одномерной стационарной фильтрации [1]. Способ достаточно простой, но в нем не учитывалось