

Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова
Національна академія наук України

Бурчак Олександр Васильович

УДК [622.333:539.21]:622.411.332(043.5)

РОЗВИТОК ТЕОРІЇ ТА РОЗРОБКА ФІЗИКО-ХІМІЧНОЇ МОДЕЛІ
АНОМАЛЬНИХ МЕТАНОПРОЯВІВ У ВУГІЛЬНИХ ШАХТАХ

05.15.09 – «Геотехнічна і гірнича механіка»

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора технічних наук

Дніпро-2018

Дисертацією є рукопис:

Робота виконана в Інституті геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова
Національної академії наук України.

Науковий керівник: доктор геолого-мінералогічних наук, професор
Лукінов В'ячеслав Володимирович, провідний
науковий співробітник відділу геології вугільних
родовищ великих глибин Інституту геоте-
хнічної механіки ім. М.С. Полякова Національної
академії наук України

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Соболев Валерій Вікторович,
професор кафедри будівництва і геомеханіки На-
ціонального технічного університету «Дніпровсь-
ка політехніка» Міністерства освіти і науки Укра-
їни. (ДВНЗ «Національний гірничий універси-
тет»);
доктор геологічних наук,
старший науковий співробітник
Наумко Ігор Михайлович,
завідувач відділу геохімії глибинних флюїдів Ін-
ституту геології і геохімії горючих копалин Наці-
ональної академії наук України;
доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Калугіна Надія Олександрівна,
вчений секретар Інституту фізики гірничих проце-
сів Національної академії наук України.

Захист відбудеться 15 червня 2018 р. о 13³⁰ годині на засіданні спеціалі-
зованої вченої ради Д 08.188.01 при Інституті геотехнічної механіки ім. М.С.
Полякова Національної академії наук України за адресою: 49005, м. Дніпро,
вул. Сімферопольська, 2а, факс (0562) 46-24-26.

Із дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту геотехнічної
механіки ім. М.С. Полякова Національної академії наук України за адресою:
49005, м. Дніпро, вул. Сімферопольська, 2а.

Автореферат розісланий 14 травня 2018 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук, професор



В.Г. Шевченко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За оцінками провідних фахівців перспективи розвитку енергетики України в найближчі роки пов'язані, в основному, з розробкою газовугільних родовищ. Дефіцит енергоресурсів, велике соціальне і політичне значення енергонезалежності нашої країни, а також постійно зростаюче антропогенне навантаження на довкілля висувають на перший план проблему комплексної розробки газовугільних родовищ, яка дозволить водночас вирішити три аспекти: забезпечити видобуток дефіцитних енергоносіїв, підвищити рівень безпеки праці гірників і покращити захист навколишнього середовища.

Розвідані запаси вугілля в Українській частині Донбасу складають приблизно 56,7 млрд. т. Вуглепородний масив насичено газами, серед яких особливе місце займає метан, який вивільняється у великих обсягах під час видобутку вугілля, що дозволяє розглядати вугільні родовища як газовугільні. Запаси метану у вуглепородній товщі, за різними оцінками, коливаються від 12 до 25 трлн. м³. Проте темпи розвитку галузі стримують складні умови видобутку, які погіршуються зі збільшенням глибини розробки, та висока газоносність вугільних пластів і порід. При розробці газовугільних родовищ вугільний метан є одночасно як причиною низки проблем, пов'язаних з безпекою ведення гірничих робіт, зокрема, з прогнозом та запобіганням газодинамічним явищам і іншим аномальним метанопроявам в шахтах, так і потенційним джерелом дефіцитного енергоносія.

Досвід розробки метановугільних родовищ і результати наукових досліджень в останні два десятиріччя вказують на два фактори. По-перше, традиційні уявлення і теорії поведінки системи «вугілля – газ» потребують суттєвого уточнення. По-друге, генезис газу і механізми аномального метановиділення лежать (на відміну від традиційних уявлень) на іншому – атомарно-молекулярному ієрархічному рівні і в значній мірі залежать від термобаричних, електричних і інших процесів, які відбуваються під час структурних перетворень у вугільній речовині при видобутку вугілля. Тому суттєвого уточнення потребує як фізико-хімічна модель утворення аномальних обсягів метану в пластах, так і теорія газодинамічних явищ у вугільних шахтах.

Труднощі в оцінці властивостей вугілля і, відповідно, у створенні сучасних методів комплексної розробки газовугільних родовищ пов'язані з недосконалістю наявних моделей будови вугільної речовини та відсутністю обґрунтованих уявлень щодо процесів, які відбуваються у викопній органіці на атомно-молекулярному рівні під дією геомеханічних та техногенних чинників і супроводжуються виділенням газів.

Існує досить велика кількість теоретичних і експериментальних робіт з дослідження структури і стану газонасиченого вугілля, вивчення механізмів утворення та виділення шахтних газів, але досі залишається ряд питань, що потребують розвитку або уточнення. Зокрема, недосконалими є існуючі моделі аномальних метанопроявів, потребує уточнення теорія газодинамічних явищ, неоднозначна і суперечлива інтерпретація даних про зв'язок структури і властивостей вугілля тощо. В першу чергу це пов'язано з недостатнім вивченням процесів, які відбуваються у атомно-молекулярній структурі системи «вугілля-метан» під впливом геомеханічних, техногенних та інших факторів. Немає також експериментально підтверджених уявлень

щодо механізмів перетворень у кам'яному вугіллі, джерел енергії цих процесів, чинників та умов, що визначають їх напрямок та динаміку. Відсутність необхідної інформації знижує точність оцінки фізико-механічних властивостей і геомеханічного стану вугільного пласта, наслідком цього на практиці є збільшення кількості аномальних проявів метану, вартості заходів, необхідних для підвищення безпеки гірничих робіт та суттєве здороження видобутку енергоносіїв.

Вирішення цих питань неможливе без розробки основ нової методології дослідження геомеханічних процесів у вуглепородному масиві, визначення умов поточного виділення метану та аномальних метанопроявів у вугільних пластах, а також встановлення механізмів молекулярних перетворень. Тому встановлення закономірностей, умов і механізмів структурних трансформацій та розробка фізико-хімічної моделі метановиділення у кам'яному вугіллі під впливом геомеханічних, геологічних і техногенних факторів є актуальною проблемою в області геотехнічної і гірничої механіки, що дозволяє вдосконалити теорію аномальних метанопроявів в шахтах, та має важливе значення для попередження непрогнозованого виділення метану, промислового його вилучення з вуглепородного масиву при веденні гірничих робіт і створення нових, більш ефективних та безпечних технологій видобутку вуглеводневих енергоносіїв.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана в рамках науково-дослідних робіт відділу геології вугільних родовищ великих глибин в Інституті геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України відповідно до галузевих планів НДР Міністерства вугільної промисловості України і Державного комітету геології та використання надр України та згідно Постановами бюро Відділення механіки НАН України: «Розробити наукові основи методів прогнозу гірничо-геологічних умов, що впливають на енергосировинний потенціал родовищ» (№ держ. реєстрації 0195U006672), «Наукові основи гірничо-геологічного прогнозу зон скупчення метану у вуглепородному масиві» (№ держ. реєстрації 0103U001636), «Геологічне обґрунтування закономірностей формування техногенних покладів метану в структурно-тектонічних зонах Донбасу» (№ держ. реєстрації 0107U001271) по яких автор дисертації виконував окремі розділи зазначених робіт. Автор був науковим керівником і відповідальним виконавцем розділу прикладної наукової роботи за Програмою «Цільові дослідження та розвиваючі ініціативи» та за розпорядженням Президії НАН України № 2 від 02.01.2013 «Дослідження молекулярної структури і фізико-хімічних властивостей в органічній складовій сланцевих зразків методами ЕПР- та ІЧ-спектроскопії» (№ 5726-3). При виконанні розділів НДР «Дослідження властивостей та структурних трансформацій вугільної речовини, що пов'язані зі станом вугілля-флюїд-газ, та встановлення геологічних факторів формування скупчень вільного метану – умови їх накопичення, міграції та збереження» (№ держ. реєстрації 0111U005135) та «Дослідження впливу геологічних чинників на перерозподіл метану у вуглепородному масиві на різних ієрархічних рівнях в процесі вуглевидобутку, встановлення умов активації та проходження фізичних і фізико-хімічних процесів структурної трансформації у системі вугілля-флюїд» (№ держ. реєстрації 0115U002533) автор дисертації був відповідальним виконавцем.

Ідея роботи полягає у використанні встановлених закономірностей і механізмів структурних перетворень у кам'яному вугіллі для розробки фізико-хімічної моделі аномальних метанопроявів та поточної газогенерації в шахтах.

Метою роботи є подальший розвиток теорії та розробка фізико-хімічної моделі аномальних метанопроявів у шахтах на основі визначення механізмів та умов активації структурних перетворень у кам'яному вугіллі в процесі вуглефікації для попередження непрогнозованого виділення метану і створення нових технологій видобутку вуглеводневих енергоносіїв.

Об'єкт досліджень – явища аномальних метанопроявів в шахтах та механізми виділення газів вугіллям.

Предмет досліджень – закономірності зміни енергетичного стану речовини та умови структурних перетворень у кам'яному вугіллі на молекулярному рівні.

Для досягнення поставленої мети сформульовані наступні **задачі**:

1. Розробити новий методологічний підхід до вивчення структурних перетворень у метастабільній вугільній речовині.

2. Визначити природу структурних перетворень вугільної речовини, наслідком яких є метановиділення, джерело енергії, за рахунок якої відбуваються перетворення та механізми її реалізації вугіллям.

3. Визначити закономірності впливу геомеханічних чинників на стан вуглефікованої органіки, установити енергетично дозволені механізми вивільнення накопиченої на молекулярному рівні додаткової енергії та експериментально підтвердити можливість проходження подібних процесів у газонасиченому вуглепородному масиві.

4. Встановити умови та визначити механізми метановиділення з вугілля; оцінити умови активації структурних трансформацій вугільної речовини та довести можливість самодовільної перебудови молекулярної структури вугілля за зміни термобаричних умов.

5. Розробити фізико-хімічну модель закономірних перетворень викопної органічної речовини на молекулярному рівні під дією геомеханічних чинників.

6. Встановити принципи формування сучасної метаноносності вугілля та аномальних метанопроявів. Розробити та впровадити методичні рекомендації з вивчення газоносності вугільних пластів.

Методи досліджень. В роботі застосовано комплексний метод досліджень, який включає аналіз та узагальнення існуючої інформації по проблемі та теоретичні дослідження питання, що базуються на принципах термодинаміки; натурні експериментальні дослідження; лабораторну перевірку отриманих даних шляхом фізичного моделювання процесів у вугільній речовині на атомно-молекулярному рівні під зовнішнім впливом з використанням сучасних фізичних методів електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), ядерного магнітного резонансу (ЯМР), інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) та безконтактної оцінки енергетичного стану кам'яного вугілля методом СКВІД-магнітометрії; математичні методи обробки результатів досліджень.

Основні наукові положення, що виносяться на захист:

1. Використання трьох незалежних спектральних методів показало, що лінійне зростання ароматичності вугілля в процесі вуглефікації, за випереджаючого зростання сорбційної здатності вугільної речовини по відношенню до вмісту систем спряження, пов'язано з розвитком з об'єднаної системи делокалізованих електронів ароматичних кластерів, що доводить визначальну роль фрагментів молекулярної структури з системами спряження у формуванні сорбційних властивостей вугілля.

2. Вплив геомеханічних чинників (температури та тиску) призводить до виникнення на молекулярному рівні структурних напружень у вигляді підвищення частоти валентних коливань та утворення конформаційних дефектів, що достовірно фіксується спектральними методами, при цьому, під силовим навантаженням в молекулярній структурі вугілля відбувається перерозподіл атомів водню до кінцевих груп ($-CH_3$) з потенційним відщепленням стійких молекул метану від метастабільної твердої фази.

3. Збудження фрагментів електронної структури вугілля під дією геомеханічних чинників (силових та постійних і змінних електромагнітних полів) викликає перерозподіл енергії в твердій складовій вуглефікованої органіки, зокрема, у вигляді зростання магнітної сприйнятливості вугільної речовини прямо пропорційно інтенсивності зовнішньої дії, а зниження магнітних властивостей вугільних зразків в часі доводить релаксаційний характер перетворень, константа швидкості яких залежить від кількості додаткової енергії, що накопичена у молекулярній структурі кам'яного вугілля під зовнішнім впливом.

4. Геомеханічний стан вугільної речовини формується зовнішніми чинниками (температура, тиск та електромагнітні поля) за рахунок утворення структурних напружень на атомно-молекулярному рівні, водночас температурні та силові поля визначають умови релаксаційного вивільнення накопиченої речовиною додаткової енергії у вигляді закономірних структурних перетворень, що активуються механохімічними реакціями та мають переважно вільно-радикальний характер, наслідком яких є виділення газу та структуризація твердої складової вугілля.

Наукова новизна отриманих результатів

– подальший розвиток отримали уявлення про природу сорбційних властивостей вугільної речовини. Експериментально встановлено, що у молекулярній структурі вугілля сорбційними центрами є системи спряження. Це дозволило встановити загальну закономірність розвитку структурних перетворень у викопній органічній речовині на молекулярному рівні, пов'язану з утворенням в процесі вуглефікації ароматичних кластерів з об'єднаною системою спряження з підвищеною енергією міжфазної взаємодії;

– вперше показано, що структурні перетворення у вугільній речовини, які призводять до поточного виділення газу та аномальних метанопроявів у вугільних шахтах, закономірні і енергетично забезпечені в умовах, близьких до нормальних, відбуваються за рахунок додаткової енергії, накопиченої під стохастичною дією геомеханічних чинників у вигляді структурних напружень на молекулярному рівні, мають переважно вільно-радикальний характер та активуються механохімічними реакціями;

– вперше спектральними методами зафіксовано накопичення в молекулярній структурі вугільної речовини теплової та механічної енергії в кількості, достатньої для активації перетворень вільно-радикальної природи, доведено перерозподіл під силовим навантаженням атомів водню до кінцевих груп в аліфатичних ланцюжках, що є одним з механізмів виділення метану вугіллям;

– вперше встановлено, що зовнішні силові та електромагнітні поля викликають збурення фрагментів електронної структури вугілля з подальшим перерозподілом накопиченої енергії по молекулярній структурі речовини, а зниження накопиченої додаткової енергії в часі підтверджує релаксаційний характер структурних перетворень в процесі вуглефікації, наслідком яких є виділення метану та структуризація твердої фази;

– запропонована нова фізико-хімічна модель формування газоносності вуглепородного масиву за рахунок газів, генетично пов'язаних з вичопною органічною речовиною, що утворилися в процесі релаксаційного вивільнення енергії напруженого стану молекулярної структури кам'яного вугілля, сформованого під дією геомеханічних чинників, та вдосконалена теорія поточних та аномальних метанопроявів в шахтах, що відрізняється, від існуючих, доказом енергетичної самодостатності вуглефікаційних процесів вільно-радикальної природи, наслідком яких є виділення низькомолекулярних з'єднань.

Наукове значення роботи полягає:

– у новому методологічному підході до вивчення стану та властивостей метастабільної вуглефікованої органічної речовини, що дозволяє досліджувати умови та механізми структурних перетворень вугілля на молекулярному рівні, у визначенні релаксаційної природи та вільно-радикального механізму перетворень молекулярної будови вугілля, наслідком яких є як аномальні метанопрояви, так і поточне метановиділення, у новій фізико-хімічній моделі аномальних метанопроявів в шахтах і поточної генерації вугіллям газів та розвитку теорії закономірних структурних перетворень вугілля під стохастичним впливом геомеханічних чинників.

Практичне значення роботи.

1. Методика досліджень та результати оцінки метаноємнісних властивостей вугілля методом ЕПР увійшли складовою частиною до нормативного документа: «Методичних рекомендацій з геологічного вивчення газоносності вугільних пластів та пластів уміщуючих порід для підрахунку запасів і оцінки ресурсів газу (метану) вугільних родовищ у надрах» (Наказ Державної комісії України по запасах корисних копалин № 508 від 08 грудня 2015 р.).

2. Розроблено «Методику експериментальних досліджень залежності магнітних властивостей вугільної речовини від виду та енергії зовнішньої дії» (Затверджено ІГТМ НАН України 20.04.2016, ІК НАН України 20.04.2016).

3. Розроблено «Комплексну методику прогнозування газодинамічних зон».

Реалізація результатів досліджень.

1. «Комплексна методика прогнозування газодинамічних зон» передана на шахту «Північна» ДП «Торецьквугілля». Очікуваний економічний ефект від впровадження методики складає 529500,00 грн. Економія досягається за рахунок різниці у вартості визначення зон, небезпечних за газодинамічними проявами, геологічними і геофізичними методами, зокрема, за рахунок здешевлення оцінки граничної сорб-

ційної здатності вугільної речовини, що є одним з показників, які використовуються при прогнозі викидонебезпечних зон вугільного пласта (Акт впровадження результатів від 17 листопада 2016 р.).

2. До державного регіонального геологічного підприємства «Донецькгеологія» передано «Заключение по результатам исследования проб отобранных по скважине Д-55 на шахте «Західно-Донбаська», блок №3» з даними по граничній сорбційній здатності відібраних зразків (Довідка про використання наукових матеріалів від 30 серпня 2016 р.).

3. Запропонований новий методологічний підхід до вивчення стану газонасиченого вуглепородного масиву і процесів у вугільній речовині, використано при проведенні наукових досліджень умов формування газонасиченості вугілля в Інституті геологічних наук НАН України (Витяг з протоколу № 1 Відділення паливно-енергетичного комплексу Інституту геологічних наук НАН України від 21 червня 2016 р.).

4. Результати наукових досліджень використані при вивченні структурних особливостей вугільної речовини в Інституті фізики гірничих процесів НАН України («Довідка про використання результатів досліджень» з Інституту фізики гірничих процесів НАН України від 27 вересня 2016 р.).

Достовірність наукових положень, висновків і рекомендацій підтверджуються науковою обґрунтованістю вихідних теоретичних передумов та методологічного підходу до рішення проблеми, коректністю поставлених завдань, які базуються на сучасних уявленнях щодо стану газонасиченого вуглепородного масиву та вугільного пласта; використанням новітніх методик та сучасного наукового устаткування (методів ЕПР, ЯМР, ІЧ-Фур'є спектроскопії та СКВІД-магнітометрії) для дослідження особливостей будови і енергетичного стану вугільної речовини та кінетики перехідних процесів, що викликані зовнішньою дією; репрезентативним і достатнім обсягом фактичних і експериментальних даних, статистично значущому обсязі результатів проведених експериментів, тісному зв'язку отриманих даних з результатами інших досліджень, відповідністю отриманих результатів теоретичним положенням, високою точністю і збіжністю результатів структурних досліджень, отриманих незалежними спектральними методами (коефіцієнт кореляції показників ароматичності визначеними трьома фізичними методами становить 0,763–0,922, побудовані тренди достовірні на рівні значущості $p < 0,05$). Достовірність опису закономірних вуглефікаційних перетворень підтверджується відповідністю умов їх проходження фундаментальним положенням термодинаміки.

Особистий внесок здобувача. Автором самостійно сформульована ідея роботи, мета і завдання досліджень, головні висновки та наукові положення, що виносяться на захист. Розроблені методики і проведені дослідження методом ЕПР з вивчення впливу на електронну структуру вугілля зміни термобаричних умов. Запропонована ідея і проведені дослідження методом ІЧ-Фур'є спектроскопії по оцінці впливу на міжатомні зв'язки механічного тиску та теплового потоку. Запропоновано ідею та методику досліджень зв'язку коефіцієнту ароматичності вугілля з його сорбційними властивостями за допомогою комплексу спектральних методів. Розроблено методику експерименту з вивчення стану вугільної речовини через оцінку магні-

тної сприйнятливості вугілля під впливом зовнішніх силових полів. На підставі отриманих результатів обґрунтовано і запропоновано нову фізико-хімічну модель аномальних метанопроявів у шахтах на основі оцінки закономірних структурних перетворень у вугіллі під стохастичним впливом зовнішніх геомеханічних чинників.

Текст дисертації викладений особисто автором.

Апробація результатів роботи. Головні положення дисертаційної роботи доповідалися, обговорювалися та одержали схвалення на засіданнях наукових конференцій та семінарів: «Геологічна наука та освіта в Україні на межі тисячоліть: стан проблеми перспективи» (м. Львів, 27-28. 10. 2000 р.); «Метрологія та вимірвальна техніка» (м. Харків, 8-10. 10. 2002 р.); «Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках» (м. Сімферополь, 18-24. 09. 2006 р.); «Эффективность реализации научного, ресурсного и промышленного потенциала в современных условиях» (п. Славське, 12-16. 02. 2007 р.); «Импульсные процессы в механике сплошных сред» (м. Миколаїв, 21-25. 09. 2007 р.); «Метан вугільних родовищ України» (м. Дніпропетровськ, 1-4. 10. 2008 р.); «Метан вугільних родовищ України» (м. Дніпропетровськ, 6-8. 10. 2010р.); «Метан вугільних родовищ України» (м. Дніпропетровськ, 2-5. 10. 2012 р.); «Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках» (м. Сімферополь, 23-29. 09. 2013 р.); «Неделя горняка» (м. Москва, 28.01-1.02. 2013 р.); «Нетрадиційні джерела вуглеводнів в Україні» (м. Київ, 27–29. 11. 2013 р.); «Наноразмерные системы: строение свойства технологии» (м. Київ, 19–22. 11. 2013 р.) «Неделя горняка» (м. Москва, 27-31. 01. 2014 р.); «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука і виробництво» (м. Одеса, 7–13. 08. 2014 р.); «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука і виробництво» (м. Одеса, 7–12. 09. 2015 р.); «Геологія горючих копалин: досягнення та перспективи» (м. Київ, 2–4. 09. 2015 р.); на засіданнях секцій вченої ради та наукових семінарах відділу геології вугільних родовищ великих глибин ІГТМ ім. М.С. Полякова НАН України.

Публікації. Основні наукові положення та результати дисертації опубліковані в 67 наукових працях, з них: 1 – монографія; 1 – нормативний документ Державної комісії України по запасах корисних копалин, 47 – у спеціалізованих фахових виданнях (6 з яких входять до наукометричних баз або надруковані у іноземних журналах), 18 – у збірниках наукових праць та доповідей на міжнародних конференціях, 6 робіт без співавторів.

Структура і обсяг роботи. Дисертація складається із вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел – 329 найменувань, містить 381 сторінку машинописного тексту (основна частина 272 сторінки), включає 60 малюнків, 20 таблиць, 27 сторінок додатків.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У першому розділі виконано аналіз стану проблеми який показав відсутність науково обґрунтованих уявлень щодо механізмів вуглефікаційних перетворень метастабільної викопної органічної речовини та їх енергетичного забезпечення в умовах непорушеного вуглепородного масиву, що знаходиться у квазістабільному стані.

Структурними перетвореннями у кам'яному вугіллі в системі з газом і енергетичною складовою вуглефікаційних перетворень присвячені роботи провідних вітчизняних та закордонних науковців та фахівців багатьох наукових закладів та підприємств: Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України, Інститут геологічних наук НАН України, Інститут геології та геохімії горючих копалин НАН України, Інститут фізики гірничих процесів НАН України, Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Національний гірничий університет МОН України, Інститут комплексного освоєння надр, Інститут органічного синтезу Уральського відділення РАН, С-Петербурзький державний гірничий інститут, Інститут горючих копалин, шахти і об'єднання з видобутку вугілля та інші. Але природа вугільного метану досі достеменно не встановлена. Зокрема, існує два нез'ясованих питання, пов'язаних з системою вугілля-газ та процесами перетворення вугільної речовини, на які немає загальновизнаної відповіді. Перше – поява додаткових, непрогнозованих обсягів метану при раптових викидах і суфлярах, що можуть в декілька разів, і навіть на порядок, перевищувати природну газоносність вугільних пластів та його максимальну сорбційну здатність. Друге – неможливість штучного відтворення катагенетичних перетворень у викопній органічній речовині у повному обсязі. Експериментальні дослідження з моделювання природних процесів у вугільній речовині не призвели до перетворень, які були б аналогічні наслідкам вуглефікації. Підвищення, в лабораторних умовах, тиску і температури призводить до процесів коксування чи піролізу вугілля, продукти яких за своїм складом і властивостями суттєво відрізняються від продуктів, утворених в процесі вуглефікації органічної речовини в природних умовах. Таким чином для відтворення в структурі вугільної речовини перетворень, аналогічних вуглефікаційним, недостатньо подати у вугілля енергію, треба ще й створити умови, за яких відбудуться процеси подібні до природних.

В існуючих натеper моделях виділення газоподібних вуглеводнів з твердої складової кам'яного вугілля розглядається можливість метаногенерації, але залишаються недоведеними і потребують додаткових доказів джерела енергії, за рахунок яких відбуваються заявлені перетворення. Таким чином, на даний момент можна констатувати відсутність загальновизнаних уявлень щодо генезису вугільних газів та механізмів формування аномальних метанопроявів в шахтах. На молекулярному рівні це означає, що нез'ясованими залишаються механізми структурних перетворень вуглефікованої органіки та джерела енергії, за рахунок якої відбуваються зміни стану, структури та властивостей вугілля, наслідками яких є виділення низькомолекулярних з'єднань (флюїдів).

Найбільш вірогідним механізмом виділення вуглеводнів є ланцюгові вільно-радикальні реакції. Підґрунтям для такого твердження є наявність у вугільній речовині парамагнітних центрів в кількості $\approx n \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ та низька енергія активації вільно-радикальних реакцій порівняно з хімічними (5–25 кДж/моль проти 200–300 кДж/моль з аналогічними продуктами на виході). Принципово важливим є те, що більшість вільно-радикальних реакцій призводять до відокремлення стійкого низькомолекулярного з'єднання та збереження вільного радикала, що забезпечує ланцюговий хід реакцій. Слід зазначити, що ланцюговий вільно-радикальний механізм структурних трансформацій не виключає проходження різноманітних хімічних реа-

кцій та каталітичного впливу, проте такий шлях менш імовірний з енергетичних міркувань.

Невирішеним також залишається питання оцінки стану речовини, та формалізації умов, за яких активуються і відбуваються структурні трансформації викопної органіки та джерела енергетичного забезпечення аномального метановиділення та поточної газогенерації у вугільних шахтах.

Вуглепородна товща Донбасу насичена метаном. За існуючими уявленнями, метан у вуглепородному масиві знаходиться у сорбованому та вільному стані. У такому разі метаносність, сорбційна здатність і пористість вугілля мають корелювати між собою. Але, фактично, ці показники змінюються у вуглефікаційному ряді за різними законами. Відсутність взаємозв'язку між цими показниками означає, що фазовий стан вугільних газів у непорушеному вуглепородному масиві не визначений. Відтак, врахування тільки вільного та сорбованого метану недостатньо для повноцінного опису системи вугілля-газ. Для розв'язання проблеми міжфазної взаємодії в системі вугілля-газ необхідно визначення принципів формування сорбційних властивостей вугільної речовини і, зокрема, природи сорбційних центрів вугілля.

Аналіз літературних джерел показав, що час надходження енергетичних імпульсів в гірській масив значно більший ніж період релаксації збуджень, викликаних зовнішніми геомеханічними чинниками. Тобто, непорушений вуглепородний масив і вугільний пласт, зокрема, знаходяться у стані, близькому до рівноважного. До такої системи застосовні закони класичної термодинаміки, зокрема, принцип мінімуму енергії, за яким в макросистемі відбуваються процеси, що потребують мінімального вивільнення енергії. Крім того, з аналізу наявної інформації витікає, що вугільна речовина є метастабільною, тобто вона знаходиться у стані локальної рівноваги з дуже низьким енергетичним бар'єром активації структурних перетворень.

Отже, той комплекс методів досліджень, що використовувався раніше при вивченні системи вугілля-газ, був безумовно важливим і необхідним, але недостатнім. Розв'язання проблеми вугільного метану та механізмів структурних перетворень у кам'яному вугіллі слід шукати на атомно-молекулярному рівні, спираючись на результати досліджень, що дозволяють енергетично обґрунтувати процеси, які спостерігаються у викопній органічній речовині під впливом геомеханічних чинників.

У другому розділі розглянуто особливості формування метастабільного стану вугільної речовини, який пов'язано з напруженнями, що виникають в речовині на різних масштабних рівнях. Визначено умови вивчення структурних перетворень з низьким енергетичним бар'єром реакцій, яке повинно відбуватися за найменшого відходу від первинного стану викопної органіки. Показано, що вирішення проблеми генезису вугільного метану неможливе без розробки основ нового методологічного підходу до вивчення процесів і механізмів молекулярних перетворень у кам'яному вугіллі і визначення умов поточного виділення метану та аномальних метанопроявів у вугільних шахтах.

Для вивчення процесів в атомно-молекулярній структурі метастабільної вугільної речовини розроблено новий методологічний підхід, що ґрунтується на сприйнятті вуглепородного масиву як термодинамічної системи, що знаходиться у стані, і близькому до рівноважного та полягає у:

- вивченні процесів структурної перебудови вугільної речовини, тобто на дослідженні перетворень в динаміці, а не в сталому стані;
- дослідженні механізмів релаксації молекулярною структурою вугілля додаткової енергії, накопиченої під впливом зовнішніх силових полів;
- використанні фізичних (спектральних) методів дослідження особливостей будови та властивостей викопної органічної речовини та безконтактної оцінки енергетичного стану електронної структури макромолекул вугілля.

За цих умов розв'язання проблеми аномальних метанопроявів і генезису вугільного метану слід шукати на молекулярному рівні, спираючись на результати досліджень, які дозволяють енергетично обґрунтувати динаміку вуглефікаційних перетворень. Відповідно, основою вивчення генезису вугільного метану було моделювання перетворень у вугільній речовині за допомогою сучасних фізичних, в першу чергу, спектральних методів дослідження (ЕПР, ЯМР, ІЧС, СКВІД-магнітометрії) з мінімальним впливом на речовину.

Для виконання поставлених завдань з використанням зазначеного комплексу фізичних методів вивчення молекулярної структури, стану та властивостей вугільної речовини була використана схема досліджень представлена на рисунку 1.

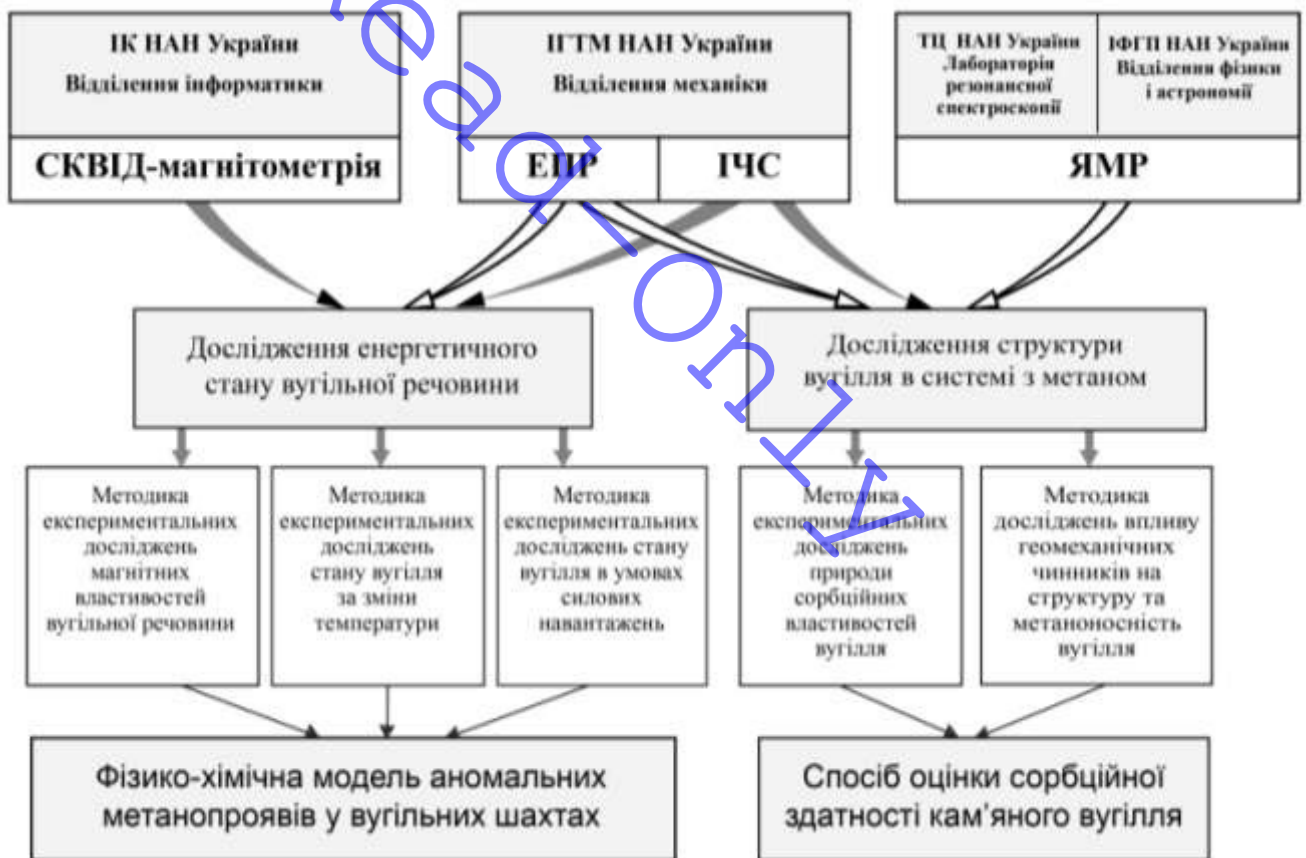


Рисунок 1– Схема комплексних досліджень стану та властивостей кам'яного вугілля фізичними методами.

Для проведення структурних досліджень вуглефікованої органічної речовини були задіяні проби кам'яного вугілля усіх марок метаморфізму та антрацитів, що були відібрані на двадцяти п'яти шахтах п'яти геологічно-промислових районів Донбасу (Донецько-Макіївський, Красноармійський, Центральний, Алмазно-

Мар'ївський, Павлоградсько-Петропавлівський). Назагал використано 197 проб з тридцяти семи шахтопластів, з яких було виготовлено та досліджено біля тисячі зразків.

У третьому розділі вивчення структурних перетворень у кам'яному вугіллі ґрунтувалося на сприйнятті геомеханічного впливу як основного чинника структурних перетворень вугільної речовини. Визначенні енергетично дозволені, в умовах вуглепородного масиву, механізми накопичення і реалізації енергії на молекулярному рівні. Експериментально підтверджено проходження перетворень у молекулярній структурі вугільної речовини під впливом зовнішніх силових полів. Показано, що стохастичне, за своїм характером, надходження енергії до вугільного пласта призводить до суто закономірного використання вугільною речовиною енергії накопиченої у вигляді структурних напружень на атомно-молекулярному рівні.

Марочний склад вугілля сформувався в процесі занурення та інверсії вуглепородного масиву. У кам'яному вугіллі початкових стадій метаморфізму на водень припадає приблизно 6% ваги, а в антрациті водень складає не більше одного відсотка. Тобто в процесі катагенетичних перетворень, викопна органічна речовина втрачає приблизно 80% атомів водню (≈ 50 кг на тонну вугілля марки «Д»), що у вигляді метану складає приблизно 300 м^3 . Водень міг залишити молекулярну структуру вугілля тільки у вигляді стійких низькомолекулярних з'єднань, в першу чергу, метану та його гомологів. З цього витікає, що метан вугільних пластів виділився з вуглефікованої органічної речовини під час закономірних структурних трансформацій, викликаних зміною геомеханічних умов в масиві. З вищезазначеного зроблено висновок, що основним джерелом вугільного метану є викопна органічна речовина в концентрованому вигляді (вугільні пласти) та розсіяна органіка вміщуючи порід.

Відтак, для вирішення проблеми аномальних метанопроявів необхідно визначити джерела енергії, за рахунок яких відбуваються структурні перетворення на молекулярному рівні в процесі вуглефікації з виділенням газів.

Вуглефікована органічна речовина в гірському масиві постійно знаходиться під збуджуючим впливом тиску та температури. Тобто всі процеси у вугільній речовині формуються геомеханічними чинниками і є спорідненими. Але при дослідженні проблеми раптових викидів вугілля та газу принципово важливим є питання про походження великих, значно перевищуючих фонові, обсяги метану, що спостерігаються під час газодинамічних явищ. Кількість газів, що виділяються під час викидів суттєво (в середньому у 4,7 рази) перевищує природну газоносність вугілля. Відтак, під час газодинамічних явищ відбувається не тільки руйнація вугілля але і деструкція вугільної речовини на молекулярному рівні з виділенням (генерацією) додаткових обсягів метану та інших газів. Крім того, і безпечні, і небезпечні за раптовими викидами пласти, не відрізняються за сорбційними властивостями, відповідно слід розглядати умови активації структурних перетворень, що ведуть до метановиділення, зокрема, джерела енергії за рахунок якої відбуваються газодинамічні явища.

Для дослідження умов активації структурних перетворень у кам'яному вугіллі, наслідком яких є виділення вугільного метану та його гомологів, розраховано енергетичний баланс раптового викиду вугілля та газу. Враховуючи, що додаткова енергія може бути передана від масиву до вугільного пласта тільки за наявності щільного контакту між ними, передача енергії після винесення вугілля з пласта в

процесі викиду, стає неможливою. Відповідно інші джерела енергії, окрім напружено-деформованого стану вугільного пласта і енергії стислого вільного газу в цій схемі не можуть мати суттєвого значення.

Таблиця 1– Джерела і витрати енергії при раптовому викиді вугілля та газу

Енергія, накопичена в газонасиченому вугільному пласті перед раптовим викидом	Робота, виконана в процесі раптового викиду
Енергія пружних деформацій твердої речовини $E_{v.d} = (1,0 \div 1,4) \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$	Робота з руйнування речовини $F_p = 0,03 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
Енергія стисненого вільного газу $E_{c.g} = 0,3 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$	Робота з зсуву вугілля $F_{c.y} = 0,014 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
—	Робота з руйнування вугілля при переміщенні на 1 м $F_{tr} = 0,014 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
—	Енергія (робота) сейсмічних коливань $F_{c.k} = 0,04 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
—	Розсіяння (дисипація) енергії $F_d = 0,4 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
—	Робота переходу в гранично-напружений стан $F_n = 0,013 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
—	Енергія (робота) генерації газу $F_{g.g} = 28,84 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
—	Робота розширення газу $F_{p.g} = 0,011 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
$W_v \approx (1,3 \div 1,7) \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$	$W_b \approx 30,0 \cdot 10^6 \text{ Дж/м}^3$
$(1,3 \div 1,7) \cdot 10^6 \ll 30,0 \cdot 10^6 \text{ (Дж/м}^3)$	

Розрахунок показав, що витрати енергії під час газодинамічного явища в 15-20 разів перевищують енергетичний потенціал, який теоретично може бути накопичено у газонасиченому вугільному пласті перед викидом. Причому, основні витрати енергії при раптовому викиді пов'язані саме з генерацією газів при деструкції макромолекул вугілля. Викид відбувається за рахунок енергії накопиченої у структурних напруженнях вугілля, що забезпечує релаксаційний характер перетворень у вичопній органіці і веде до деструкції макромолекул речовини і генерації газів. Отже, раптовий викид вугілля та газу є екстремальним проявом процесу закономірного перетворення вичопної органіки під стохастичним впливом зовнішніх і внутрішніх чинників.

У **четвертому розділі** показано, що сучасний стан вичопної органічної речовини є наслідком сумарної дії двох основних чинників (тиску та температури) за

весь час розвитку вугільного родовища. Тенденції вуглефікаційних перетворень викопної органіки мають глобальний характер і підкоряються загальним законам класичної термодинаміки. У процесі катагенетичних перетворень вугільна речовина структурується (підвищується ароматичність) з одночасним розпадом аліфатичної складової з утворенням метану. Відповідно, вуглефікація – це закономірна реакція молекулярної структури речовини на зміну зовнішніх умов. В умовах термодинамічної системи, наближеної до рівноваги, якою є вугільний пласт в непорушеному гірському масиві, релаксація акумульованої енергії проходить у вигляді перетворень на молекулярному рівні, наслідком яких є виділення низькомолекулярних з'єднань і метану зокрема. Відповідно, дослідження проблеми походження вугільних газів проводили, виходячи з припущення про генетичний зв'язок метану з викопною органічною речовиною. Причому геомеханічні процеси є чинниками, що формують енергетичний стан вугільної речовини та водночас визначають умови релаксації молекулярною структурою вугілля накопиченої енергії у вигляді різноманітних структурних перетворень, одним із наслідків яких є газогенерація.

Коефіцієнт ароматичності є одним з основних параметрів будови вугілля, що характеризує сукупність структурних та енергетичних властивостей. Зазвичай, коефіцієнт ароматичності вуглецевих з'єднань визначається методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) як відношення кількості атомів вуглецю в sp^2 -гібридизації електронних орбіталей до загальної кількості вуглецю у зразках:

$$f_a^{\text{ЯМР}} = C_{sp2} / (C_{sp2} + C_{sp3}).$$

Показник, отриманий методом ЯМР, найбільш точно відповідає самому поняттю ароматичності, оскільки базується на параметрах спектру ізотопу вуглецю, зв'язки якого і визначають характер сполучення.

Аналогічний підхід до визначення коефіцієнта ароматичності збережено і в методології застосування інших фізичних методів дослідження. Зокрема, за даними методу інфрачервоної спектроскопії (ІЧС) запропоновано показник у вигляді співвідношення оптичної густини смуг валентних коливань СН-зв'язків у складі ароматичних фрагментів (D_{3040}) до суми інтенсивності коливань ароматичних і аліфатичних (D_{2920}) СН-зв'язків:

$$f_a^{\text{ІЧС}} = D_{3040} / (D_{3040} + D_{2920}).$$

За такою логікою введений і показник ароматичності за даними, що отримані методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР): у вигляді відношення кількості парамагнітних центрів (ПМЦ), локалізованих на фрагментах із системами спряження (N_{sc}) ароматичних і лінійних структур, до загального вмісту кількості парамагнітних центрів у зразку, що досліджується, тобто до суми ПМЦ систем спряження і ПМЦ вільнорадикальної природи (N_R), у складі аліфатичної складової вугільної речовини:

$$f_a^{\text{ЕПР}} = N_{sc} / (N_{sc} + N_R).$$

Парамагнітні центри систем спряження (N_{sc}) ідентифікуються експериментально при зміні парціального тиску кисню в системі вугілля-газ як центри відповідальні за фізичну (сорбційну) взаємодію з молекулами кисню (O_2). Відповідно системи спряження є сорбційними центрами вугілля, що визначають параметри міжфазної взаємодії в системі вугілля-газ.

Залежність коефіцієнту ароматичності вугілля від виходу летких речовин визначену трьома незалежними спектральними методами наведено на рис. 2.

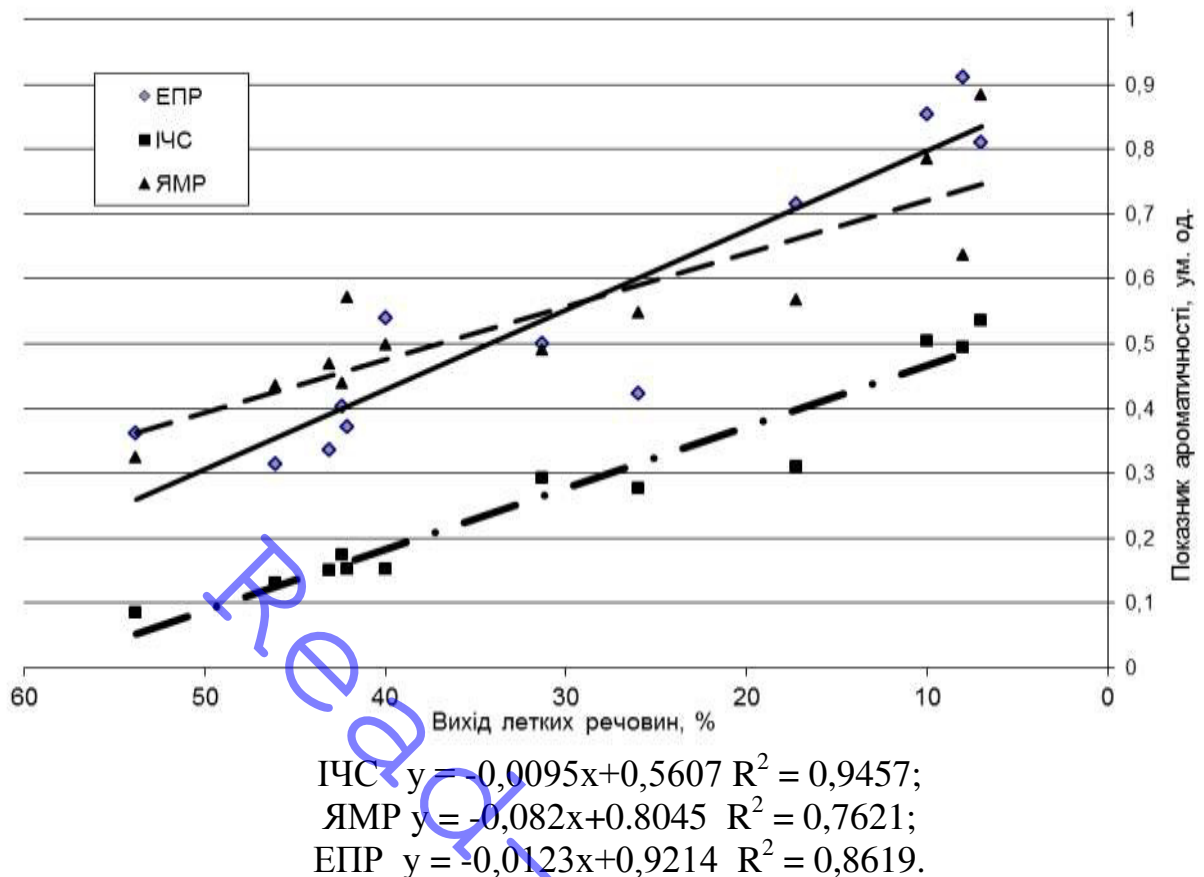


Рисунок 2 – Залежність коефіцієнтів ароматичності вугілля визначених різними методами від виходу летких речовин.

Вважається, що зі зростанням ступеня вуглефікації розмір ароматичних кластерів росте, але сорбційна здатність речовини зростає непропорційно кількості подвійних зв'язків (за оцінкою методом ЯМР). Кут нахилу лінії тренду ЕПР більше, ніж кут нахилу у ЯМР-моделі, тобто сорбційна здатність зростає швидше, ніж кількість зв'язків вуглецю з sp^2 -гібридизацією. Цей факт свідчить про наявність ефекту «суперспряження», коли в сорбційній взаємодії з молекулярним киснем бере участь об'єднана спряжена система всього кластера. Підтвердженням появи ефекту «суперспряження» є підвищення обмінної взаємодії між ароматичними фрагментами, що переконливо простежується за звуженням спектру ЕПР зразків вугілля з ростом метаморфізму.

Перетин ліній трендів також слід можна вважати підтвердженням наявності самих кластерів (об'єднань гексагональних вуглецевих структур) у вугільній речовині. Більший кут нахилу лінії апроксимації, отриманої методом ЕПР, ніж у тренда моделі ЯМР (рис. 2), передбачає зростання не тільки кількості спряжених зв'язків, але і розмірів кластерів, тобто формування «суперспряження», наслідком чого є підвищення сорбційна здатність вугільної речовини на вищих стадіях вуглефікації включно з антрацитовою.

З аналізу рис. 2 виходить, що в рамках лінійної регресійної моделі кращі показники детермінації (R_y^2) пов'язані з результатами, отриманими методом ІЧС. Адекватність моделі підтверджується кореляцією між зниженням вмісту водню і змінами в структурі вугілля під час вуглефікації. Проте зростання показника f_a^{13C} в процесі вуглефікації означає, що аліфатичний водень втрачається молекулярною структурою вугілля легше, а відтак і швидше, ніж водень приєднаний до атомів вуглецю подвійних C=C зв'язків.

Усі три структурних методи, прямо чи опосередковано, розділяють сигнал вуглецю в системах спряження (sp^2 -гібридизація) від сигналів вуглецю в sp^3 -гібридизації. Інформація, яка отримана з використанням фізичних методів дослідження, дозволяє об'єктивно оцінити і візуалізувати еволюцію структурно-функціональних характеристик вугілля генетичного ряду на підставі якісної та кількісної оцінки зміни розподілу атомів вуглецю в sp^2 -, sp^3 -гібридизаціях між різними фрагментами молекулярної структури. Враховуючи той факт, що під час вуглефікації у викопній органіці знижуються атомні відношення Н/С, О/С та збільшується неграницьність речовини, зростання ароматичності є обернено пропорційним зменшенню кількості аліфатичних фрагментів СН и СН₂.

Проведені дослідження довели, що незважаючи на те що методи, які були використані в роботі, базуються на різних фізичних ефектах, вони характеризують єдині і безперервні зміни в молекулярній структурі вугілля, що обумовлені глобальними вуглефікаційними процесами. Крім того, результати експериментів доводять визначальну роль систем спряження у формуванні сорбційних властивостей вугілля. Сорбційна здатність вугільної речовини пов'язана з особливостями молекулярної будови вугілля, наявністю у структурі спряжених зв'язків (атомів вуглецю з sp^2 -гібридизацією електронних орбіталей), кількість яких зростає у вуглефікаційному ряді. Міжмолекулярна взаємодія в системі вугілля-газ залежить від енергії об'єднаних систем спряження (суперспряження), внаслідок чого сорбційна здатність вугільної речовини зростає швидше ніж кількість спряжених зв'язків в структурі макромолекул.

Таким чином, вперше, експериментально доведена природа сорбційних центрів вугілля, що дозволяє визначитись з принципами вуглефікаційних перетворень викопної органіки та дослідити параметри міжфазної взаємодії в системі вугілля-газ. При цьому експериментально доведений факт зростання сорбційної здатності на високометаморфизованих антрацитах, газоносність яких наближається до нуля, доводить відсутність зв'язку між природною газоносністю вугілля та його сорбційною здатністю, що опосередковано підтверджує генетичний зв'язок метану з вугільною речовиною.

Відтак, сорбційна здатність залежить від концентрації та властивостей спряжених зв'язків у структурі вугілля, кількість яких у вуглефікаційному ряді монотонно зростає. Причому сорбційна здатність вугільної речовини зростає швидше, ніж кількість спряжених зв'язків в структурі макромолекул. Більший кут нахилу лінії тренду ЕПР, ніж у двох інших методів, пояснюється формуванням в процесі вуглефікації структурних фрагментів з суперспряженням, тобто утворенням ароматичних кластерів, об'єднань атомів вуглецю в sp^2 -гібридизації. Об'єднана система делокалі-

зованих електронів у ароматичному кластері підсилює сорбційну взаємодію в системі вугілля-газ. Відтак, міжмолекулярна взаємодія в системі вугілля-газ залежить від енергії об'єднаних систем спряження (суперспряження).

На підставі проведених досліджень був розроблений спосіб оцінки граничної сорбційної здатності вугілля. Метод пройшов незалежну перевірку. Таким чином, вперше експериментально доведена природа сорбційних центрів вугілля, що дозволяє визначитись з принципами вуглефікаційних перетворень викопної органіки та дослідити параметри міжфазної взаємодії в системі вугілля-газ.

Дослідження впливу на структуру і властивості вугілля геомеханічних та техногенних факторів було продовжено. З метою експериментальної перевірки достовірності сформованих уявлень щодо структурних перетворень вугілля під дією геомеханічних та техногенних чинників в умовах газонасиченого вуглепородного масиву дослідження впливу природних факторів на стан, молекулярну будову і властивості вугільної речовини було проведено на різних натурних об'єктах. При проведенні підготовчих виробок по пласту m_3 , на шахті ім. О.Ф. Засядька, були виявлені геологічні порушення у вигляді січних матових смужок – так звані кінкбанди, що утворилися під впливом тектонічних сил в зонах розвитку деформацій зсуву.

Аналіз показників, які відображають природу парамагнетизму вугільної речовини показав, що структура і властивості вугільної речовини на мікрорівні для всіх проб практично однакова. В той же час проведені дослідження довели, що у кінкбандах структурні показники вугілля статистично достовірно змінені. Тобто, наявність матової смуги в пласті пов'язана не з особливостями утворення вугілля в цьому місці, а є наслідком тектонічної дії, яка змінила структуру і властивості вугілля.

Речовину кінкбанд і вміщуючого їх вугілля було додатково досліджено фізичними методами на молекулярному і надмолекулярному рівнях. Результати досліджень вугільної речовини фізичними методами, а також дані технічного аналізу приведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Результати структурних досліджень проб кам'яного вугілля, шахта ім. О.Ф. Засядька, пласт m_3 .

Показники	Речовина кінкбанд	Блискуче вугілля
Вихід летких речовин, V^{daf} , %	26,10	28,62
Зольність, A^{d} , %	2,50	1,20
Концентрація ПМЦ, $N \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$	3,60	3,10
Відносна зміна інтенсивності сигналу, $K_{\text{пас}}$, %	46,80	43,70
Період стабілізації інтенсивності сигналу, T_{N} , с	31,70	99,40
Відносна зміна ширини сигналу, $K_{\Delta\text{H}}$, %	14,80	17,70
Ступінь ароматичності речовини D_{3040}/D_{2920}	0,15	0,16

Для проведення досліджень відібрані в шахті проби вугілля були розділені по зовнішніх ознаках на дві групи: перша – з матової смужки (кінкбанди), друга – з блискучого вугілля (вітриніт). Проведений технічний аналізу проб засвідчив малу зольність та витриманість вугілля за марочним складом.

Отримані методом ЕПР дані доводять, що зміни в електронній структурі речовини кінкбанд пов'язані з руйнуванням зв'язків на молекулярному і надмолекулярному рівнях під дією зовнішніх (тектонічних) сил. Наслідком деструктивних процесів є утворення нових ПМЦ, при цьому природа парамагнетизму залишається практично незмінною.

Результати оцінки ступеня ароматичності методом ІЧ-спектроскопії, показали, що: по-перше, зміни значень показника D_{3040}/D_{2920} для різних проб не суттєві; по-друге, вони тотожні змінам показника $K_{\Delta H}$. Це свідчить про подібність співвідношення компонент молекулярної структури вугільної речовини пласта і кінкбанд та узгоджується з даними петрографічного аналізу. Відповідно наявність кінкбанд в пласті пов'язана не з особливостями вуглеутворення або молекулярної будови, а є наслідком тектонічної дії, що вплинула на молекулярну структуру вугільної речовини.

В матовій полосі (кінкбандах) вугілля має показники більш метаморфізованої речовини, що повністю відповідає уявленням, за якими зміни зовнішніх умов викликають у вугільній речовині незворотні релаксаційні перетворення пов'язані зі структуризацією і виділенням флюїдів.

Комплексне вивчення різними фізичними методами впливу на молекулярну структуру вугільної речовини раптового викиду були проведені на вугільному матеріалі, отриманому з шахти «Краснолиманська» після потужного газодинамічного явища. Вивчалися дві проби: «Кусок» – вугілля, яке не було подрібнене, та «Порошок» – речовина, яка була відібрана в шахті вже у подрібненому, зруйнованому стані з великим вмістом пиловидної фракції. Отримані дані свідчать про суттєве відхилення від середніх структурних параметрів саме вугільної речовини «Порошок». Отже, під час раптового викиду відбулося фізико-хімічне руйнування вугільної речовини на атомно-молекулярному рівні, яке супроводжувалось виділенням стійких низькомолекулярних з'єднань. Оцінка стану речовини після раптового викиду методом СКВІД-магнітометрії довела, що магнітна сприйнятливість двох зразків достовірно відрізняється і різниця пояснюється тільки з урахуванням зміни енергетичного стану вугільної речовини.

Техногенний вплив на молекулярну будову вугілля було простежено за зміною стану та властивостей вугільної речовини після гідродинамічної дії, під впливом якої відбуваються перетворення, що за своїм характером подібні до природних, пов'язаних з раптовим викидом вугілля та газу.

Аналіз отриманих результатів показав, що геомеханічні чинники в природних умовах викликають у вугіллі структурні перетворення, подібні до тих, що відбуваються у викопній органіці під час вуглефікації. Результати проведених досліджень доводять переважно вільно-радикальної природу структурних перетворень у вугільній речовині на молекулярному рівні.

У п'ятому розділі для перевірки висновків, зроблених після вивчення впливу геомеханічних чинників на стан і властивості вугілля в гірському масиві, дослідження структурних перетворень вугільної речовини під впливом зовнішніх силових полів було виконано в лабораторних умовах.

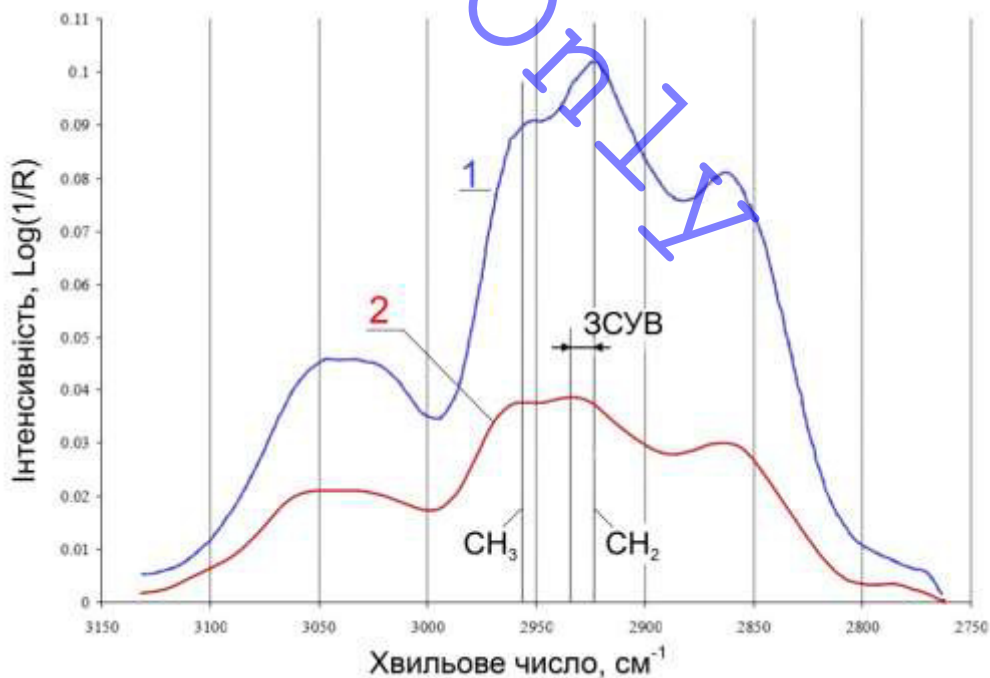
Зокрема, було проаналізовано вплив динамічного руйнування на структурні параметри вугільної речовини. У результаті досліджень у молекулярній структурі зразків вугілля зафіксовані зміни, подібні до природних перетворень, що відбуваються у вугільній речовині під час раптового викиду вугілля та газу.

Моделювання впливу механічного навантаження проводилось також і методом ІЧС. Основні закономірності перетворення речовини кам'яного вугілля на молекулярному рівні повинні простежуватися на всіх видах і марках вугілля незалежно від пласта або геолого-промислового району, де відібрана проба, або умов в яких відбувається дослідження (натурних чи лабораторних).

В якості об'єктів дослідження впливу механічного навантаження на молекулярну структуру використовувалося кам'яне вугілля марок від «Д» до «Т» різних пластів і геолого-промислових районів Донбасу. Зважаючи на те, що хімічний склад і механічні властивості мацералів вугілля істотно відрізняються, виміри проводилися на концентратах вітриніту (клас крупності зерен 0,10 – 0,16 мм) і інертиніту (клас крупності зерен < 0,05 мм).

Дослідження методом ІЧ-Фур'є спектроскопії дозволяють вивчати структурні перетворення під силовим навантаженням, внаслідок яких можуть утворюватися стійкі низькомолекулярні з'єднання.

На рис. 3. показано фрагменти ІЧ-спектрів вугілля до і після одноосьового стискання приведені до базової лінії в діапазоні хвильових чисел 2810-3130 см^{-1} .



- 1) вугільний зразок у початковому стані,
- 2) вугільний зразок після одноосьового стиснення (10^9 Па).

Рисунок 3 – Фрагмент ІЧ-спектру валентних коливань СН-груп після одноосьового стискання, приведений до базової лінії.

Проби вугілля піддавали одноосному стисненню на спеціалізованому гідравлічному пресі фірми Sresac (10^9 Па). Це значення значно перевершує граничну міцність на стиснення для кам'яного вугілля і природний тиск в пласті. Зразки витримувалися під постійним тиском протягом однієї години в спеціальній циліндровій прес-формі. Результати оцінки впливу стискання на параметри ІЧ-спектрів зразків зведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Результати оцінки впливу механічної дії на параметри молекулярної структури вугільної речовини

Шахта (пласт, вихід летких)	Тиск, 10^9 Па.	Ступінь арома- тичності, Ar, ум. од.	Коефіцієнт пе- рерозподілу водню, H, ум. од.	Зсув смуги поглинання, см^{-1}	Максима- льний зсув у діапазоні, см^{-1}
Концентрат вітриніту					
Благодатна (пл. c_5 , $V^{\text{daf}} = 46,12\%$)	0	$0,083 \pm 0,004$	$23,50 \pm 1,60$	$9,46 \pm 0,79$	6,72
	10	$0,084 \pm 0,002$	$29,62 \pm 5,03$		
Ювілейна (пл. c_6 , $V^{\text{daf}} = 42,24\%$)	0	$0,113 \pm 0,018$	$15,27 \pm 0,79$	$10,63 \pm 1,85$	12,00
	10	$0,308 \pm 0,218$	$15,12 \pm 0,31$		
Краснолиманська (пл. l_3 , $V^{\text{daf}} = 31,9\%$)	0	$0,165 \pm 0,014$	$11,68 \pm 3,24$	$7,40 \pm 0,76$	4,08
	10	$0,171 \pm 0,017$	$14,72 \pm 3,26$		
ім О.Ф. Засядька (пл. m_3 , $V^{\text{daf}} = 31,29\%$)	0	$0,209 \pm 0,019$	$10,76 \pm 1,91$	$6,92 \pm 0,22$	8,64
	10	$0,294 \pm 0,133$	$12,79 \pm 0,85$		
Красноармійська-Зах. (пл. d_4 , $V^{\text{daf}} = 26,02\%$)	0	$0,214 \pm 0,006$	$9,91 \pm 0,05$	$4,83 \pm 1,30$	9,60
	10	$0,468 \pm 0,006$	$9,85 \pm 0,51$		
Ясинівська-Глибока (пл. m_3 , $V^{\text{daf}} = 19,6\%$)	0	$0,278 \pm 0,003$	$10,10 \pm 0,56$	$5,59 \pm 0,54$	8,16
	10	$0,334 \pm 0,101$	$12,52 \pm 1,02$		
ім. С.М. Кірова (пл. h_{10}^e , $V^{\text{daf}} = 8,0\%$)	0	$0,520 \pm 0,055$	$5,27 \pm 2,55$	$0,16 \pm 0,43$	0,96
	10	$0,548 \pm 0,004$	$7,49 \pm 0,49$		
Концентрат інертиніту					
Благодатна (пл. C_5 , $V^{\text{daf}} = 46,12\%$)	0	$0,090 \pm 0,002$	$19,59 \pm 0,84$	$7,98 \pm 0,64$	5,28
	10	$0,092 \pm 0,010$	$22,31 \pm 0,54$		
Ювілейна (пл. c_6 , $V^{\text{daf}} = 42,24\%$)	0	$0,110 \pm 0,003$	$14,47 \pm 0,01$	$7,35 \pm 0,17$	4,32
	10	$0,116 \pm 0,008$	$17,65 \pm 1,11$		
Краснолиманська (пл. l_3 , $V^{\text{daf}} = 31,9\%$)	0	$0,180 \pm 0,012$	$3,57 \pm 0,24$	$2,22 \pm 1,43$	2,64
	10	$0,209 \pm 0,015$	$2,49 \pm 0,50$		
ім О.Ф. Засядька (пл. m_3 , $V^{\text{daf}} = 31,29\%$)	0	$0,222 \pm 0,003$	$4,71 \pm 0,24$	$5,08 \pm 2,83$	3,12
	10	$0,225 \pm 0,027$	$7,13 \pm 6,69$		
Красноармійська-Зах. (пл. d_4 , $V^{\text{daf}} = 26,02\%$)	0	$0,223 \pm 0,002$	$3,14 \pm 0,18$	$1,36 \pm 0,35$	1,68
	10	$0,253 \pm 0,001$	$2,27 \pm 0,06$		
Ясинівська-Глибока (пл. m_3 , $V^{\text{daf}} = 19,6\%$)	0	$0,283 \pm 0,004$	$2,99 \pm 0,47$	$6,70 \pm 1,02$	2,64
	10	$0,250 \pm 0,006$	$14,24 \pm 0,57$		
ім. С.М. Кірова (пл. h_{10}^e , $V^{\text{daf}} = 8,0\%$)	0	$0,606 \pm 0,015$	$4,96 \pm 0,30$	$0,35 \pm 0,38$	0,72
	10	$0,582 \pm 0,013$	$5,06 \pm 1,51$		

За даними експериментів розраховувалось три показники. Обчислювалися ступінь ароматичності вугільної речовини (D_{2920}/D_{2956}). Розраховувався коефіцієнт перерозподілу водню як відношення площ модельних піків поглинання асиметричних валентних коливань $\text{CH}_3/\text{CH}_2\text{as}$ в аліфатичній складовій вугільної речовини. Зсув смуги поглинання валентних коливань групи CH_2as визначався за зміщенням центру модельного піку до і після стискання на частоті D_{2920} . Після стискання ступінь ароматичності вугільної речовини зростає, що свідчить про збільшення кількості спряжених систем в макромолекулах вугілля з одночасним впорядкуванням утворених гексагональних вуглецевих структур.

Зсув полоси поглинання (зміна частоти коливань міжатомного зв'язку) – це та енергія, яку речовина акумулює у молекулярній структурі під силовим навантаженням у вигляді структурних напружень. Максимальний зафіксований зсув смуги поглинання склав 12 см^{-1} , що в енергетичних одиницях відповідає приблизно $1,44 \text{ Дж/моль}$, і це тільки на зв'язок CH у групі CH_2 . Враховуючи кількість і різноманіття зв'язків в макромолекулі вугілля, накопичена в молекулярній структурі енергія співставна з енергією активації вільно-радикальних реакцій $5\text{-}25 \text{ кДж/моль}$.

Зафіксовано також перерозподіл атомів водню між функціональними групами $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ в аліфатичній складовій макромолекул вугілля. В результаті, під механічним навантаженням, відбувається деструкція макромолекул вугілля у вигляді відщеплення кінцевих метилових груп, стабілізованих перерозподілом воднем. Міграція атомів водню до кінцевих груп є одним з механізмів генерації метану вугіллям під дією зовнішніх силових полів.

Значення зсуву піків смуг поглинання валентних коливань аліфатичних CH_n -груп має тенденцію до зменшення зі зростанням метаморфізму. Цей факт можна пояснити зниженням вмісту аліфатичної складової і структуризацією речовини з зростанням ступеня вуглефікації. Більш низькі значення зсуву, що були отримані для концентрату інертиніту в порівнянні з концентратом вітриніту, пов'язані з підвищеним вмістом ароматичної складової. Максимальний зсув, визначений на вітриніті марки «Г», склав -12 см^{-1} , що в енергетичних одиницях відповідає $0,0015 \text{ еВ}$. Зсувні величини, виміряні безпосередньо під тиском, повинні істотно перевищувати значення отримані при проведенні зазначеного експерименту.

Величина коефіцієнту перерозподілу водню під механічним навантаженням знижується у ряді метаморфізму для речовин обох мікрокомпонентів, що також пов'язане із зменшенням кількості аліфатичних фрагментів в речовині і загальним зниженням вмісту водню із зростанням ступеня вуглефікації.

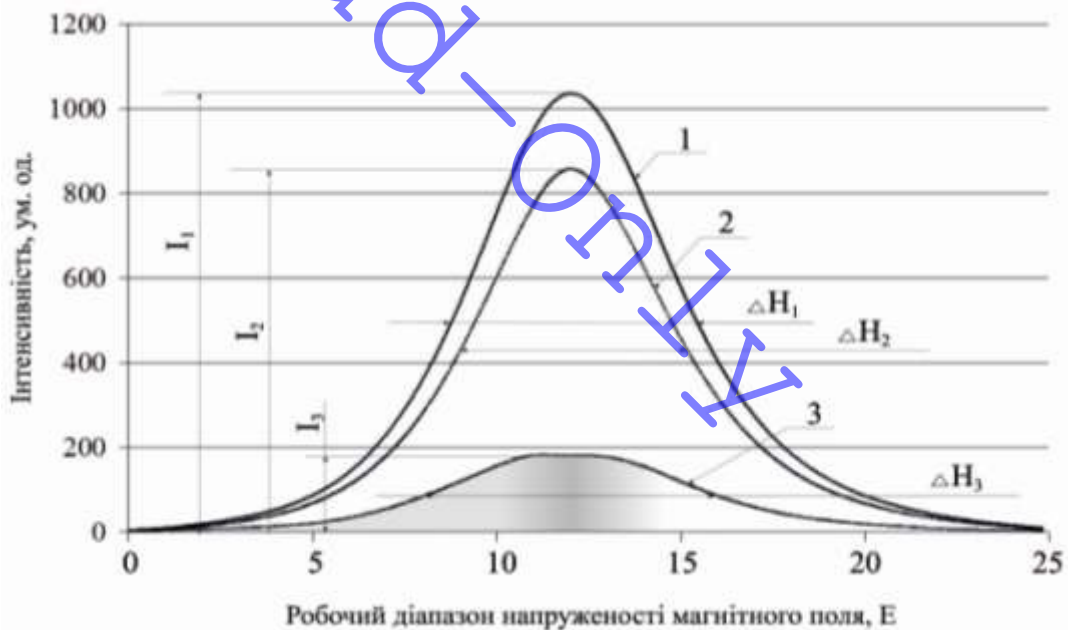
Отримані в результаті експериментів дані підтверджують підвищення ступеню ароматичності речовини з зростанням метаморфізму, з одночасним впорядкуванням гексагональних вуглецевих структур. Одержані результати також доводять, що зсув максимуму смуги поглинання визначається хімічною будовою ланцюгів і типом коливань. Отже, ефект зсуву смуг поглинання обумовлений механічною деформацією валентних кутів і зв'язків, що утворюють скелет макромолекули.

Кореляційний і регресійний аналізи даних показали, що процеси ароматизації і перерозподілу водню, викликані у вітриніті механічним стисненням, тісно зв'язані між собою зворотною лінійною залежністю. Коефіцієнт кореляції показників склав $-0,86$. Цей факт можна пояснити високим вмістом у вітриніті аліфатичної складової.

На відміну від вітриніта, який зазнає суттєвих змін в процесі метаморфізму, фюзенізовані мікрокомпоненти практично не змінюються із зростанням ступеня вуглефікації речовини. Кореляційний зв'язок коефіцієнта перерозподілу водню зі ступенем ароматичності інертніта слабкий ($r = - 0,56$).

Статистичними методами доведено, що зареєстровані ефекти (зростання ступеня ароматичності вугільної речовини, зсув смуг поглинання, та перерозподіл водню) достовірні у всьому ряді метаморфізму, закономірно змінюються зі зростанням ступеня вуглефікації, а також стійкі в часі.

Дослідження процесів перебудови молекулярної структури вугілля за зміни температури були продовжені на концентратах петрографічних мікрокомпонентів вугілля методом ІЧ-Фур'є спектроскопії. Експерименти довели, що при нагріві у спектрі вітриніту спостерігається більш потужні зміни, ніж у спектрі інертніту. Причому всі структурні показники для вітриніту статистично достовірно змінюються із зростанням температури. У той же час, для інертніту методом ІЧС достовірних змін не зафіксовано. Структурні показники, зареєстровані методом ЕПР, з підвищенням температури статистично достовірно змінюються для обох мацералів. На рисунках 3 і 4 представлені спектри ЕПР мацералів кам'яного вугілля марки «Д» при нагріві від 25°C до 105°C. Темним кольором виділені сигнали від парамагнітних центрів, що пригнічені/активовані тепловим потоком, (побудовані математичними засобами як різниця між початковим і кінцевими сигналами).

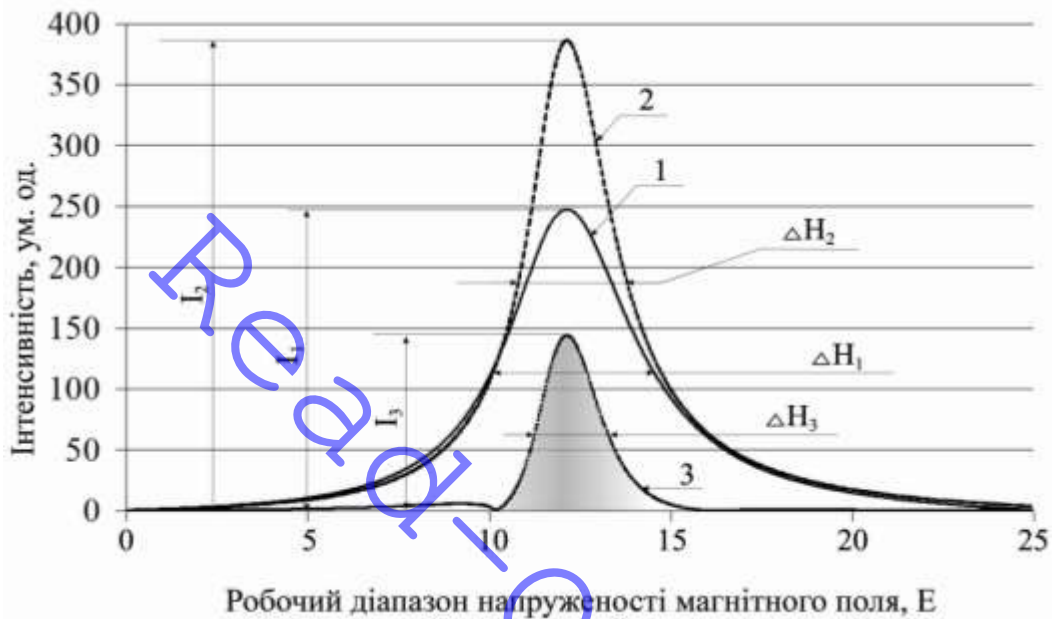


- 1 – спектр ЕПР вітриніту при 25°C ($\Delta H_1 = 6,40$ Е),
 2 – спектр ЕПР вітриніту при 105°C ($\Delta H_2 = 6,84$ Е),
 3 – сигнал від ПМЦ пригнічених тепловим потоком ($\Delta H_3 = 8,20$ Е).

Рисунок 4.– Зміни параметрів спектру ЕПР вітриніту вугілля за підвищення температури.

Інтенсивність спектру концентрату вітриніту знижується ($I_2 < I_1$), а ширина сигналу зменшується ($\Delta H_2 < \Delta H_1$) за рахунок втрати парамагнітних центрів з надши-

роким спектром (Рис. 4). При цьому інтегральна інтенсивність спектру (площа під кривою), що є прямо пропорційною кількості ПМЦ зразка, знижується. Ширина сигналу парамагнітних центрів вітриніту, пригнічених при підвищенні температури, складає 8,20 Е, що дозволяє ідентифікувати ці центри як дефекти електронної структури аліфатичної складової вугілля, тобто вільні радикали в класичному розумінні. Зниження інтегральної інтенсивності спектру ЕПР вітриніту пов'язано з посиленням фізичної взаємодії вільних радикалів в рухомих аліфатичних ланцюжках. Під впливом температури вільні радикали рекомбінують, сигнал ЕПР від них зменшується необоротно.



- 1 – спектр ЕПР інертиніту при 25°C ($\Delta H_1 = 3,80$ Е),
 2 – спектр ЕПР інертиніту при 105°C ($\Delta H_2 = 2,55$ Е),
 3 – сигнал від парамагнітних центрів, що активізувалися під дію теплового потоку ($\Delta H_3 = 2,20$ Е).

Рисунок 5 – Зміни параметрів спектру ЕПР інертиніту вугілля за підвищення температури.

На рисунку 5 видно, що при нагріві до температур, які не викликають хімічних реакцій, в першу чергу змінюється форма, тобто інтенсивність та ширина сигналу ЕПР інертиніту. Спектр витягується вгору ($I_2 > I_1$) і звужується ($\Delta H_2 < \Delta H_1$), але при цьому його інтегральна інтенсивність (площа під кривою), що є прямо пропорційною кількості ПМЦ, практично не змінюється.

Парамагнітні центри в інертиніті обміннозв'язані. Збільшення температури підсилює обмінну взаємодію, наслідком чого є зменшення ширини сигналу. Ширина сигналу від ПМЦ активованих при нагріві у інертиніті складає 2,20 Е. Такі параметри характерні для ліній поглинання НВЧ енергії впорядкованими системами спряження в ароматичній складовій високометаморфізованої вугільної речовини. Причому спряжені системи – це єдиний структурний елемент вугільної речовини, який здатний накопичувати енергію за рахунок збільшення розмірів системи у трьох ви-

мірах. Це означає, що поглинання теплової енергії відбувається за рахунок збільшення обмінної взаємодії парамагнітних центрів систем спряження, тобто підвищення впорядкованості і компланарності молекулярної будови вугільної речовини.

Структурні трансформації, викликані в концентраті вітриніту низькотемпературним впливом, так само викликають зміну форми і ширини спектру ЕПР, але протилежні за напрямом порівняно з перетвореннями у інертиніті.

На рисунку 6, як приклад, що ілюструє вплив теплового потоку на стан атомно-молекулярної структури мацералів вугілля, показано спектр ЕПР концентрату інертиніту при 20°C та при 45°C.

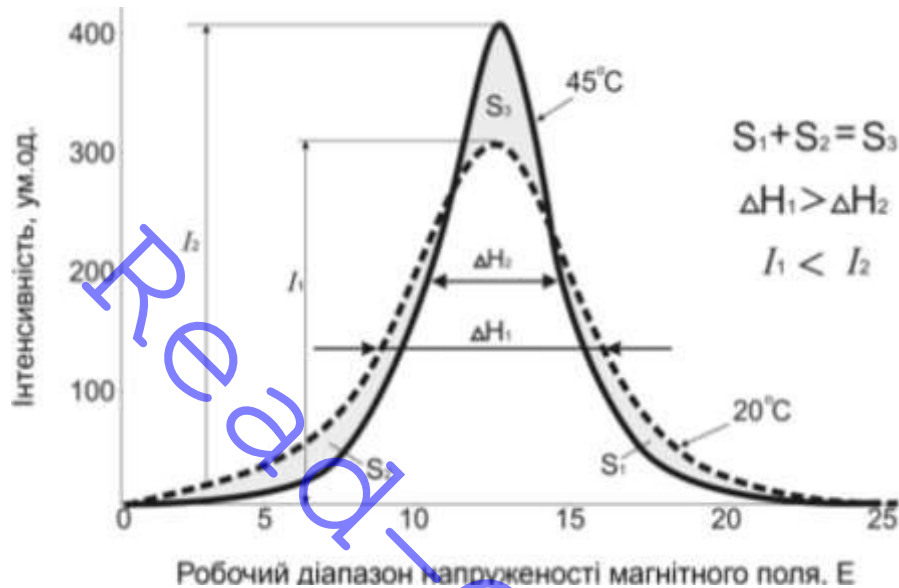


Рисунок 6 – Зміна параметрів спектра ЕПР інертиніту внаслідок накопичення енергії системами спряження під температурним впливом.

Ефект зміни форми та ширини сигналу інертиніту при нагріві має обернений характер в невеликому інтервалі температур. Процес має суто фізичний, обернений характер, бо, по-перше – після охолодження параметри спектру приймають початкові значення, по-друге – площа під кривою не змінюється, що доводить відсутність хімічних перетворень. З фізичної точки зору звуження спектру ЕПР означає посилення обмінної взаємодії між системами спряження, тобто накопичення енергії у молекулярній структурі вугільної речовини. В конкретному прикладі зразок інертиніту вагою 10мг акумулював у вигляді структурних напружень $\approx 5 \cdot 10^{-7}$ Дж. Враховуючи, що макромолекула вугілля може нараховувати десятки і навіть сотні тисяч атомів, в перерахунку на моль це складає одиниці кДж, що співставно з енергією активації вільно-радикальних реакцій – 5-25кДж/моль.

Таким чином, вперше, експериментально, доведено здатність вугільної речовини акумулювати теплову та механічну енергію у вигляді структурних напружень в кількості достатній для активації вільно-радикальних реакцій.

Геомеханічні умови, у яких формувалась і формується структура та енергетичний стан вугільної речовини впливають на її властивості, зокрема на магнітну сприйнятливості вугілля. Залежність магнітної сприйнятливості вугілля від дії зов-

нішніх силових полів була досліджена методом СКВІД-магнітометрії. Загалом було здійснено п'ять видів впливу (механічне стискання, постійне і змінне електромагнітне поле та постійна і змінна напруга). Встановлено, що незалежно від виду впливу речовина накопичує енергію пропорційно інтенсивності зовнішньої дії, але в різній кількості в залежності від особливостей будови.

Методами магнітометрії вперше експериментально доведено, що зміни магнітної сприйнятливості зразків вугілля пов'язані із структурними перетвореннями речовини на атомно-молекулярному рівні під впливом зовнішніх силових полів. Аналіз результатів магнітометричних досліджень показав, що вірогідність проходження структурно-хімічних перетворень вугільної речовини визначається не стільки інтенсивністю дії скільки видом енергії, що підводиться ззовні, а також особливостями молекулярної будови вуглефікованої органіки. Узагальнення експериментальних даних показало, що зафіксований ефект (зростання магнітної сприйнятливості) має фізико-хімічну природу і пов'язаний із структурними трансформаціями в електронній структурі макромолекул вуглефікованої органіки.

Для кількісного аналізу і порівняння результатів вимірювань підраховувалося значення енергетичної характеристики магнітного поля, як сума квадратів значень вихідного сигналу СКВІД-градієнтметра у всіх точках реєстрації. Виміри енергетичної характеристики магнітного сигналу були проведені тричі на протязі півтора року. Магнітна сприйнятливість всіх вугільних зразків збуджених зовнішньою дією знижується в часі, наближаючись до рівня магнітної завади. На рис. 7, в якості прикладу, наведено зміну в часі магнітної сприйнятливості вугільних зразків після дії змінним електричним полем.

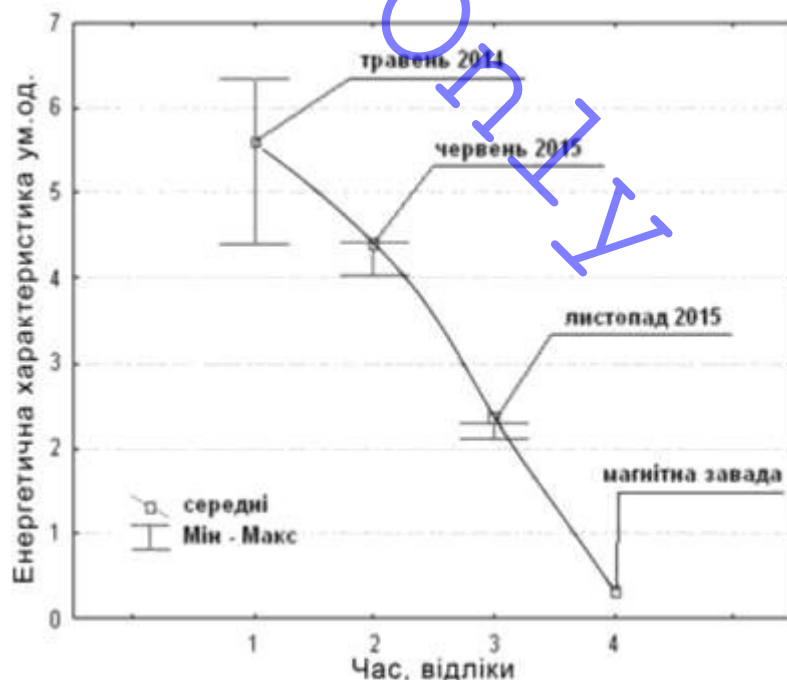


Рисунок 7 – Зміна в часі магнітної сприйнятливості зразка вугільної речовини після дії змінним електричним полем.

Проходження самодовільних процесів в речовині свідчить про релаксаційний характер структурних перетворень у електронній структурі кам'яного вугілля. Зафі-

кована динаміка магнітного сигналу пов'язана із структурно-хімічними перетвореннями вугільної речовини, що викликані перерозподілом енергії у твердофазній матриці під дією зовнішнього силового впливу.

Отримані експериментальні дані доводять наявність релаксаційних процесів у атомно-молекулярній структурі вугілля і дозволяють стверджувати, що їх наслідком, в умовах системи, наближеної до стану рівноваги, буде зменшення енергетичного потенціалу за рахунок проходження структурних перетворень у макромолекулах вугілля з відщепленням низькомолекулярних сполук (флюїдів).

У шостому розділі експериментально підтверджено вплив геомеханічних чинників на структуру і властивості вугільних пластів на шахтах Центрального і Донецько-Макіївського району, що знаходяться у різних умовах деформації. Проведені дослідження показали, що метановиділення і кількість аномальних метанопроявів зростає в зонах стискання. Найбільш потужне метановиділення відбувається безпосередньо під час зниження напружено-деформованого стану вугільного пласта, що доводить релаксаційну природу утворення вугільних газів. Наведений приклад впливу тектонічних умов залягання вугільних пластів на їх газонасність та газодинамічну активність наочно доводить залежність сучасних процесів метановиділення від енергії акумульованої молекулярною структурою вугілля у вигляді структурних напружень.

На підставі аналізу результатів теоретичних і експериментальних досліджень розроблена нова фізико-хімічна модель аномальних та поточних метанопроявів та формування газонасності вуглепородного масиву (Рис.8).

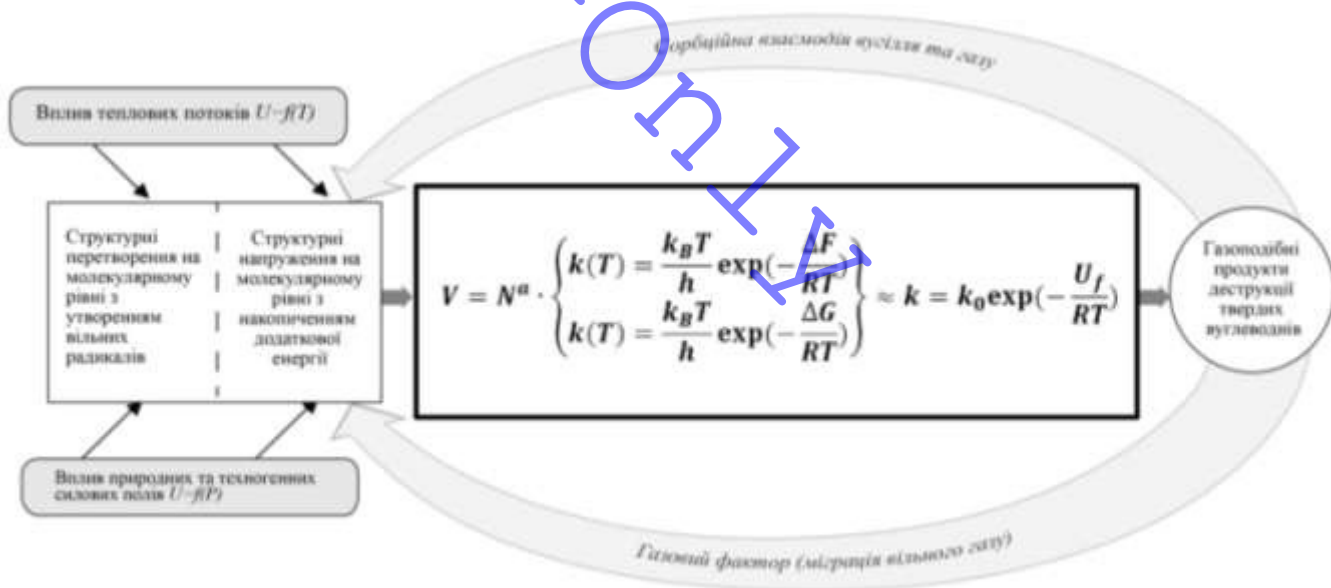


Рисунок 8 – Фізико-хімічна модель аномальних і поточних метанопроявів в шахтах.

Увесь комплекс змін, що ведуть до метановиділення викликаний впливом багатьох зовнішніх чинників, що підкоряються відомим фізичним законам, але дія цих чинників має стохастичний характер. Енергія, що надходить до геологічної системи ззовні, витрачається, втрачається і передається на атомно-молекулярний рівень, де

накопичується у вигляді структурних напружень. Наслідком релаксації системою накопиченої енергії є структурні перетворення з виділенням низькомолекулярних з'єднань. За цією схемою відбувається формування газоносності вугленосної товщі за рахунок газів, генетично пов'язаних з викопною органічною речовиною.

Суть розробленої фізико-хімічної моделі полягає у тому, що під дією геомеханічних чинників у вугіллі водночас з структурними перетвореннями на молекулярному рівні з утворенням вільних радикалів, відбувається накопичення енергії у вигляді структурних напружень. Ця додаткова енергія вивільняється системою в процесі релаксації за вільно-радикальним механізмом з виділенням газоподібних продуктів деструкції твердої фази. Причому гази, що утворюються внаслідок перетворень, впливають на стан речовини і, відповідно, на кінетику процесів.

Вільно-радикальні процеси відносяться до процесів з активним комплексом. Швидкість процесів з активним комплексом – V є пропорційною концентрації активних центрів N^a , якими у вугіллі є вільні радикали. $V = N^a \cdot k$. Константа швидкості реакції з активним комплексом визначається рівнянням Г. Ейрінга. За термодинамічного підходу це рівняння розв'язують через стандартні термодинамічні функції:

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right),$$

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta F}{RT}\right),$$

де, k – константа швидкості реакції, с^{-1} ,
 k_B – стала Больцмана,
 ΔF – зміна енергії Гельмгольца,
 ΔG – зміна енергії Гіббса,
 R – газова стала,
 T – температура, К.

Ці рівняння розроблені для газів та рідини. Для вугілля, яке є полікомпонентною, гетерофазною речовиною, з суттєвою геліфікованою складовою рівняння Г. Ейрінга запропоновано вперше.

До формул, що визначають константу швидкості вільно-радикальних реакцій входять як температура, так і енергія, що накопичена у вигляді напружень в молекулярній структурі речовини. Тобто релаксаційні вільнорадикальні процеси в молекулярній структурі вуглефікованої органіки спостерігаються як за підвищення температури, так і за зміни силового навантаження.

Додаткова або вільна енергія Гельмгольца (ΔF), що накопичується в речовині під впливом силового навантаження, у молекулярній структурі вугілля перерозподілена у вигляді напружень. Відповідно, швидкість механо-хімічної реакції пропорційна пружній енергії, що накопичена в молекулярній структурі кам'яного вугілля. Константа швидкості реакції розпаду механічно напруженого зв'язку визначається рівнянням П.Ю. Бутягіна:

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{U_f}{RT}\right),$$

де, k – константа швидкості реакції, с^{-1} ,

k_0 – передекспоненційний множник (10^{12} - 10^{13} с⁻¹),
 U_f – енергія розпаду пружно деформованого зв'язку,
 R – газова стала,
 T – температура, К.

Це рівняння розроблено для полімерів, для опису структурних перетворень у кам'яному вугіллі, яке є сополімером, запропоновано вперше.

Запропонована фізико-хімічна модель відповідає новітнім уявленням щодо генетичного зв'язку вугільного метану з викопною органічною речовиною, узгоджується з існуючими моделями і механізмами виділення газоподібних вуглеводнів та визначає умови активації структурних перетворень і джерела енергії, за рахунок якої відбуваються аномальні метанопрояви і газогенерація в шахтах. Фізико-хімічна модель перетворень в молекулярній структурі вугілля, наслідком яких є виділення метану, описує усі можливі варіанти розвитку системи вугілля-газ і дозволяє пояснити невідповідність поведінки сорбційної ємності, газоємності і пористості у вуглефікаційному ряді. Визначення джерел енергії, за рахунок якої відбуваються вільно-радикальні структурні перетворення вугілля, дозволило енергетично обґрунтувати процес виділення вугільного метану як під час поточних, так і аномальних метанопроявів.

Ця модель відтворює зв'язок процесів на молекулярному рівні з макрорівнем із процесами в вуглепородному масиві та відповідає встановленій раніше в ІГТМ закономірності руйнування порід «слабким впливом». Зняття навантажень, тобто «слабкий вплив», викликає енергетично вигідні, релаксаційні структурні перетворення: конформаційні переходи, міграцію вільних радикалів, перерозподіл атомів водню, які в решті-решт призводять до відщеплення стійких низькомолекулярних з'єднань за вільно-радикальним механізмом. Таким чином, знаходить своє продовження новий напрямок у геомеханіці – керування станом напруженого гірського масиву «слабкою дією».

Умови виникнення та проходження структурних трансформацій формуються геомеханічним і техногенним впливом. Відповідно, процеси у вугіллі є результатом дії умов, які існують у геологічному середовищі, що можна представити у вигляді рівняння:

$$E_{\text{акт}} = E_F + E_{\text{мас}} \pm E_{\text{впл}}$$

де $E_{\text{акт}}$ – енергія активації структурних перетворень у вугіллі,

E_F – енергія структурних напружень на молекулярному рівні, що може бути вивільнена у вигляді роботи в процесі релаксації,

$E_{\text{впл}}$ – енергія додаткового техногенного чи тектонічного впливу,

$E_{\text{мас}}$ – енергія масиву, з якою вміщуючі породи впливають на викопну органіку незалежно від стану (розсіяного чи концентрованого), в якому та знаходиться.

Енергія, що накопичена в молекулярній структурі вугілля (E_F), входить до цього рівняння окремою складовою, хоча і формується під впливом енергії масиву ($E_{\text{мас}}$), а додатковий геомеханічний поштовх ($\pm E_{\text{впл}}$), техногенний чи тектонічний, «заганяє» систему в енергетичні межі вільно-радикальних реакцій. Таким чином,

поточне виділення метану вугіллям має релаксаційну природу і проходить, у відповідних умовах, за вільно-радикальним механізмом.

Вугільний пласт у непорушеному гірському масиві розглядається як система, що знаходиться в стані близькому до рівноважного. За цих умов використання методів класичної термодинаміки до вуглефікаційних процесів є коректним. Тектонічний вплив або техногенне втручання робить гірський масив відкритою системою. У випадку суттєвого відхилення від рівноваги система еволюціонує до критичного стану, до точки біфуркації, де утворюється нова термодинамічна система з новими параметрами. Тобто раптовий викид вугілля та газу – це нерівноважний процес, який також має релаксаційну природу і проходить за вільно-радикальним механізмом.

Структурні перетворення у вугільній речовині, які супроводжуються генерацією флюїдів, продовжуються доти, доки термодинамічна система (якою є газонасичений вуглепородний масив) не стане врівноваженою. Відповідно, процес генерації газів в реальних умовах під дією постійних геомеханічних впливів є перманентним процесом, тобто відбувається постійно, весь час геологічного розвитку вугільного родовища до виснаження запасів водню в структурі речовини. Інтенсивність процесів газогенерації визначається зовнішніми умовами.

Енергія геомеханічного впливу приводить до перетворень у молекулярній структурі вугільної речовини у двох напрямках:

- при енергетичному імпульсі менше критичного значення молекулярна структура речовини акумулює зовнішню енергію з подальшою її передачею углиб структури речовини;

- при енергетичному імпульсі більше критичного значення відбувається руйнування молекулярної структури вугілля в зоні, прилеглій до місця прикладення зовнішньої дії, що ініціює подальші структурні перетворення у викопній органіці.

Якщо час надходження енергетичних імпульсів в гірський масив значно більший, ніж період релаксації цих збурень, то енергія перерозподіляється по молекулярній структурі вугілля, накопичується у вигляді напружень і в подальшому сприяє проходженню фізико-хімічних процесів, зокрема, метаноутворенню. У випадку якщо надходження енергії, в першу чергу механічної, випереджає її вивільнення і міграцію в молекулярній структурі вугілля, то спостерігаються активовані механохімічними реакціями вільно-радикальні процеси метаногенерації. За умови, що енергетичний потік перевищує критичний рівень, система втрачає стійкість, активуються ланцюгові вільно-радикальні реакції з аномальним метановиділенням. Однакові механізми структурних перетворень у всіх варіантах розвитку подій вказують на єдину природу виділення вугільного метану як поточної метаногенерації в процесі вуглефікації, так і аномальних метанопроявів в шахтах під час газодинамічних явищ.

Релаксаційна природа раптового викиду робить прогнозування газодинамічних явищ недостатньо ефективним, але визначає шляхи і механізми керування станом вугільного пласта з метою штучної стимуляції метаногенерації для створення принципово нової технології видобутку газоподібних енергоносіїв за допомогою ефекту «слабкої дії».

Критерієм достовірності отриманих результатів є відповідність висновків положенням термодинаміки, зокрема принципу мінімуму енергії та збіжність зроблених висновків з практичним досвідом і результатами експериментальних досліджень.

Впровадження отриманих результатів полягає у використанні їх на промислових підприємствах для оцінки гірничо-геологічних умов розробки вугільних родовищ, зокрема для експрес оцінки граничної сорбційної здатності вугільної речовини, що є одним з показників, які використовуються при прогнозі викидонебезпечних зон вугільних пластів. Різниця у вартості визначення зон, небезпечних за газодинамічними проявами традиційним (об'ємним) методом і запропонованим формується за рахунок суттєвого зниження трудовитрат та експресності проведення вимірювань. Очікуваний економічний ефект від впровадження «Комплексної методики прогнозування газодинамічних зон» на одній шахті складає 529500,00 грн.

Розроблені методики та методичні рекомендації слугуватимуть практичною основою для вивчення газоносності вугільних пластів, створення нових практичних методів пошуку зон з максимальним потенціалом генерації метану, для підрахунку запасів метану і виявлення ділянок вуглегазових родовищ перспективних для промислового видобутку газоподібних вуглеводнів.

ВИСНОВКИ

Дисертація є завершеною науково-дослідною роботою, у якій вирішена **актуальна наукова проблема** в області геотехнічної і гірничої механіки, що полягає у встановленні релаксаційного характеру та вільно-радикальної природи структурних перетворень у метастабільній вугільній речовині, що активовані механохімічними реакціями, на основі яких розроблено фізико-хімічну модель перетворень у молекулярній структурі кам'яного вугілля під впливом геомеханічних (тиск, температура), геологічних (літологія, ступінь вуглефікації) і техногенних (різні технології впливу на пласт) факторів для вдосконалення теорії аномальних метанопроявів в шахтах, а також розроблено методики дослідження системи вугілля-газ та методичні рекомендації щодо вивчення газоносності вугільних пластів, які мають важливе значення для попередження непрогнозованого виділення метану та промислового його вилучення з вуглепородного масиву при веденні гірничих робіт і створення нових, більш ефективних та безпечних технологій видобутку вуглеводневих енергоносіїв.

Результати досліджень дозволили зробити наступні **висновки**:

1. Аналіз стану питання показав відсутність науково обґрунтованих уявлень щодо механізмів вуглефікаційних перетворень метастабільної викопної органічної речовини та їх енергетичного забезпечення в умовах непорушеного вуглепородного масиву, який знаходиться у квазістабільному стані (близькому до рівноважного).

2. Розроблено новий методологічний підхід до вивчення метастабільної вугільної речовини, що ґрунтується на:

– вивченні процесів структурної перебудови вугільної речовини, тобто на дослідженні перетворень в динаміці, а не в сталому стані;

– дослідженні механізмів релаксації молекулярною структурою вугілля додаткової енергії, накопиченої під зовнішнім впливом;

– використанні фізичних (спектральних) методів дослідження особливостей будови та властивостей викопної органічної речовини та безконтактної оцінки енергетичного стану атомно-молекулярної структури вугілля.

3. Встановлено, що процес вуглефікації за своєю суттю є енергетичною реакцією системи на дію зовнішніх геомеханічних чинників, тобто вивільненням накопиченої додаткової енергії з виділенням газоподібних продуктів деструкції твердої фази.

4. Показано, що раптовий викид вугілля та газу є екстремальним проявом закономірних перетворень викопної органічної речовини під стохастичною дією геомеханічних чинників, релаксацією додаткової енергії, накопиченої у вигляді структурних напружень, що супроводжується аномальним метановиділенням.

5. Вперше показана природа сорбційних властивостей вугілля, що дозволяє визначитись з принципами будови речовини та сформулювати наступні уявлення щодо механізмів міжфазної взаємодії в системі вугілля-газ:

– сорбційна здатність вугільної речовини пов'язана з особливостями молекулярної будови вугілля, наявністю в електронній структурі макромолекул систем спряження (атомів вуглецю з sp^2 -гібридізацією електронних орбіталей), кількість яких зростає у вуглефікаційному ряді;

– міжмолекулярна взаємодія в системі вугілля-газ залежить від енергії об'єднаних систем спряження (суперспряження), внаслідок чого сорбційна здатність вугільної речовини зростає швидше, ніж кількість спряжених зв'язків в структурі макромолекул;

– низька газонасиченість високометаморфізованих антрацитів, у надненасиченій молекулярній структурі яких переважають системи спряження, свідчить, що різке падіння газонасиченості на антрацитовій стадії вуглефікації не пов'язане зі складом вуглець-вуглецевих зв'язків в структурі речовини.

6. Доведено, що у вуглепородному масиві, під дією геомеханічних та техногенних чинників, у молекулярній структурі кам'яного вугілля проходять перетворення, подібні до вуглефікаційних та тих, що відбуваються у викопній органічній речовині внаслідок раптового викиду вугілля та газу.

7. Вперше експериментально, методами ЕПР та ІЧ-спектроскопії зафіксовано накопичення вугіллям теплової та механічної енергії у вигляді структурних напружень в кількості, достатній для активації вільно-радикальних реакцій та доведено перерозподіл атомів водню між функціональними групами в молекулярній структурі вугілля, що є одним з механізмів генерації метану вугіллям.

8. Достовірність висновків підтверджується репрезентативним і достатнім обсягом фактичних і експериментальних даних, статистично значущому обсязі результатів проведених експериментів, відповідністю отриманих результатів теоретичним положенням, високою точністю і збіжністю результатів структурних досліджень, отриманих незалежними спектральними методами (коефіцієнт кореляції показників ароматичності визначеними трьома фізичними методами становить 0,763–0,922, побудовані тренди достовірні на рівні значущості $p < 0,05$). Достовірність опису закономірних вуглефікаційних перетворень підтверджується відповідністю умов їх проходження фундаментальним положенням термодинаміки.

9. Доведено, що зміна магнітної сприйнятливості вугілля пов'язана зі збудженнями електронної структури речовини під зовнішнім силовим навантаженням або температурним впливом. Зниження збурень в часі доводить релаксаційний характер самодовільних структурних трансформацій, наслідком яких є відокремлення низькомолекулярних з'єднань.

10. Показано, що механізм генерації флюїдів вугіллям під стохастичним впливом геомеханічних чинників є закономірною реакцією системи, що полягає в перерозподілі потоку енергії в молекулярній структурі вугілля з подальшою релаксацією структурних напружень в речовині через деструктивні ланцюгові вільно-радикальні реакції, наслідком яких є утворення метану.

11. На підставі сформованих під час проведення досліджень уявлень щодо стохастичного характеру дії зовнішніх силових полів, здатності речовини до накопичення енергії у вигляді структурних напружень, енергетичної забезпеченості ланцюгових вільно-радикальних реакцій, що супроводжуються виділенням низькомолекулярних з'єднань, розроблено фізико-хімічну модель формування сучасної газоносності вуглепородного масиву та вдосконалено теорію поточних і аномальних метанопроявів в шахтах.

12. Новий методологічний підхід до вивчення структурних перетворень у метастабільній вугільній речовині було використано установами НАН України при проведенні досліджень структурних досліджень вугільної речовини. Розроблені методики дослідження системи вугілля-газ та методичні рекомендації з вивчення газоносності вугільних пластів мають важливе значення для попередження непрогнозованого виділення метану та створення нових, більш ефективних та безпечних технологій видобутку вуглеводневих енергоносіїв. Очікуваний економічний ефект від впровадження «Комплексної методики прогнозування газодинамічних зон» на шахті «Північна» ДП «Торецьквугілля» складає 529500,00 грн.

ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ І РЕЗУЛЬТАТИ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В ТАКИХ РОБОТАХ

Монографія

1. Геологические основы и методы прогноза выбросоопасности угля, пород и газа. А.Ф. Булат, В.В. Лукинов, Л.И. Пимоненко, К.А. Безручко, А.В. Бурчак. Монография. Днепропетровск: Монолит, 2012. 360 с.

Статті у наукових фахових виданнях

2. Лукинов В.В., Гончаренко В.А., Бурчак А.В. Генерация метана из угля и возможности ее оценки методом электронного парамагнитного резонанса / Горный информационно-аналитический бюллетень МГГУ. 2000. №8. С. 85-86. (г. Москва. Россия).

3. Лукинов В.В., Гончаренко В.А., Бурчак А.В. Перспективы определения сорбционных свойств угля методом электронного парамагнитного резонанса / Уголь Украины. 2001. № 6. С. 44-46.

4. Бурчак А.В., Силин Д.П., Слободяникова В.К. Исследование влияния гидродинамического воздействия на угольный пласт на микроуровне / Геотехнічна ме-

ханіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2005. Вип. 54. С. 137–143.

5. Лукинов В.В., Бурчак А.В. Исследование структурных особенностей выбросоопасных углей методом ЭПР / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2005. Вип. 57. С. 35–40.

6. Поляшов А.С., Бурчак А.В. Результаты исследования влияния геологических факторов на формирование парамагнитных свойств углей / Науковий вісник НГАУ. Днепропетровск, 2007. № 9. С. 44–46.

7. Лукинов В.В., Бурчак А.В., Силян Д.П. Влияние гидродинамического воздействия на сорбционные свойства угольного вещества / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2008. Вип. 80. С. 299–307.

8. Бурчак А.В., Барановский В.И. Природа парамагнетизма продуктов разрушения углей / Уголь Украины. 2009. № 11. С. 34–37.

9. Кіянко Ю.І., Дякун Р.А., Бурчак О.В. Зміна структури вугілля при моделюванні динамічного руйнування / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2009. Вип. 81. С. 74–80.

10. Бурчак А.В., Барановский В.И. Характер разрушения углей при газодинамическом явлении на петрографическом и молекулярном уровне / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2010. Вип. 85. С. 257–264.

11. Лукінов В.В., Пимоненко Л.І., Бурчак О.В. Тектоногеохімічна гіпотеза утворення викидонебезпечних зон у вугільних пластах / Доповіді НАН України. 2010. № 2. С. 114–118.

12. Лукинов В.В., Пимоненко Л.И., Бурчак А.В. Петрографические и физические характеристики угольного вещества из кинкбандов / Геолог Украины. 2010. № 3. С. 91–97.

13. Бурчак А.В., Балалаев А.К. Эффект изменения параметров ИК спектров углей в ряду метаморфизма при механическом давлении / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2010. Вип. 87. С. 190–198.

14. Бурчак О.В. Парамагнітні властивості кам'яного вугілля як показники стану речовини / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2010. Вип. 88. С. 40–45.

15. Пимоненко Л.И., Бурчак А.В. Стохастическая модель образования зон опасных по газодинамическим явлениям / Известия вузов. Горный журнал. 2010. № 6. С. 27–31. (г. Екатеринбург Россия)

16. Бурчак О.В. Геомеханічний та геотермічний вплив, як головні чинники структурних трансформацій вугільної речовини / Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Вип. 9. Ч. II. Донецьк: УкрНДМІ НАН України, 2011. С. 77–82.

17. Балалаев А.К., Бурчак А.В. Тенденции развития молекулярной структуры органического вещества каменных углей / Наукові праці УкрНДМІ НАН України. Вип. 9. Ч. II. Донецьк, УкрНДМІ НАН України, 2011. С. 68–76.

18. Лукінов В.В., Пимоненко Л.І., Бурчак О.В. Природна енергетична складова в метаноутворенні та розв'язанні газодинамічних явищ / Доповіді НАН України. 2011. № 10. С. 99–104.
19. Бурчак О.В., Гордієнко О.А. Вплив заліза на перетворення вугільної речовини під час раптового викиду / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2012. Вип. 98. С. 84–90.
20. Бурчак А.В., Балалаєв А.К., Сериков Ю.А. Исследования процессов перестройки молекулярной структуры мацералов угля при температурной динамике / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2012. Вип. 102. С. 58–66.
21. Лукінов В.В., Пимоненко Л.І., Бурчак О.В. Умови формування метаноносності вугільних пластів Донбасу / Геологія і геохімія горючих копалин. 2012. № 3-4. С. 5–16.
22. Булат А.Ф., Войтович І.Д., Бурчак О.В. Оцінювання енергетичних умов структурних трансформацій вугілля, пов'язаних з виділенням метану / Уголь Украины. 2012. № 12. С. 7–10.
23. Безручко К.А., Бурчак А.В., Пимоненко Л.І. Тектоногеохимическая природа формирования выбросоопасных зон в угольных пластах / Уголь Украины. 2013. № 4. С. 51–54.
24. Булат А.Ф., Войтович І.Д., Бурчак О.В. Дослідження магнітної сприйнятливості вугільної речовини як показника енергетичного стану вугілля / Доповіді НАН України. 2013. № 6. С. 99–104.
25. Нова фізико-геологічна модель генезису вугільного метану та перспективи її застосування. А.Ф. Булат, К.А. Безручко, Л.І. Пимоненко, О.В. Бурчак, О.К. Балалаєв / Уголь Украины. 2014. № 4. С. 29–34.
26. Булат А.Ф., Пимоненко Л.І., Бурчак А.В. Механизмы поглощения энергии угольным веществом на атомно-молекулярном уровне / Розробка родовищ. 2014: щорічний науково-технічний збірник. Д.: ТОВ «ЛізуновПрес», 2014. С. 329–334.
27. Бурчак О.В., Прімін М.А., Недайвода І.В. Вплив зовнішніх чинників на стан вугільної речовини / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2016. Вип. 124. С. 97–105.
28. Бурчак О.В., Трачевський В.В., Балалаєв О.К. Порівняння коефіцієнтів ароматичності вугільної речовини в процесі вуглефікації / Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць; ІГТМ НАНУ. Дніпропетровськ: ІГТМ, 2016. Вип. 124. С. 208–215.
29. Безручко К.А., Куровець І.М., Бурчак О.В. Оцінка газогенераційного потенціалу сланцевих відкладів силуру Волинсько-Подільської країни Східноєвропейської платформи / Геодинаміка. 2016. № 2 (19). С. 33–46. (INDEX COPERNICUS)
30. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Долгова М.О., Зверев И.В., Бурчак А.В. Структура и метаноносность ископаемых углей / Химия твердого топлива. 2016. № 4. С. 1–6. (SCOPUS, WOS; г. Москва, Россия).
31. Бурчак А.В. Генезис газообразных углеводородов в углепородном массиве / Горный журнал Казахстана. 2017. №6. С.16-19 (г. Алматы, Казахстан)

32. Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Бурчак А.В. Газоносность и структура ископаемых углей Донецкого бассейна / Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 2017. №4. С. 60-68. (г. Новосибирск, Россия).

Нормативний документ

33. Методичні рекомендації з геологічного вивчення газоносності вугільних пластів уміщуючих порід для підрахунку запасів і оцінки ресурсів газу (метану) вугільних родовищ у надрах. Г.І. Рудько, А.Ф. Булат, Л.Д. Кузнецова, В.І. Ловинюков, В.Г. Григіль, К.А. Безручко, В.В. Лукінов, Л.І. Пимоненко, О.В. Бурчак. К.: ДКЗ, 2015. 175 с.

Публікації за матеріалами конференцій

34. Поляшов А.С., Бурчак А.В. Состояние массовых измерений парамагнитных характеристик ископаемой органики методом ЭПР в Украине / Метрологія та вимірювальна техніка: Наук. праці конф. Харків, 2002. С. 86–88.

35. Ефремов И.А., Бурчак А.В., Силин Д.П. Парамагнитные показатели угольного пласта l_4 шахты им. А.Ф. Засядько / Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках: Матер. XVI межд. науч. школы. Симферополь: Таврич. нац. ун-т, 2006. С. 96–99.

36. Ефремов И.А., Силин Д.П., Барадулин Е.Г., Бурчак А.В. Изменения парамагнитных показателей системы «уголь-газ», отражающие ее структурные особенности / Импульсные процессы в механике сплошных сред: Матер. VII межд. науч. школы-семинара. Николаев, 2007. С. 169–170.

37. Бурчак О.В. Особливості структурних досліджень метастабільної вугільної речовини / Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках: Материалы XXIII межд. научн. школы. Симферополь: Таврич. ун-т, 2013. С. 40-43.

38. Безручко К.А., Пимоненко Л.І., Бурчак О.В., Балалаєв О.К. Вугленосний масив – альтернативне джерело вуглеводнів в Україні / Міжнародна науково-практична конференція «Нетрадиційні джерела вуглеводнів в Україні» 27–29 листопада 2013 р., Київ, Україна.

39. Ульянова Е.В., Молчанов А.Н., Гринев В.Г., Бурчак А.В. Изменение структуры и метаноносности углей под действием геодинамических и технологических факторов / Современные проблемы шахтного метана (сборник научных трудов к 85-летию проф. Н.В. Ножкина). М.: ИД ООО Роликс, 2014. С. 125–143.

40. Безручко К.А., Бурчак О.В., Балалаєв О.К. Визначення сорбційної здатності та метаногенераційного потенціалу порід для пошуків нетрадиційних джерел вуглеводнів / Матеріали міжнародного геологічного форуму «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука і виробництво (ГЕОФОРУМ)» в 2-х томах. 7-13.09.2014 р. м. Одеса: Т. К.: УкрДГРІ, 2014. С. 123-129.

41. Безручко К.А., Пимоненко Л.І., Бурчак А.В. Неотектоніка як фактор сучасної генерації вугільного метану / Матеріали Міжнародного геологічного форуму «Актуальні проблеми та перспективи розвитку геології: наука і виробництво (ГЕОФОРУМ-2015)» в 2-х томах. 7-12.09.2015. Одеса. Т. 2. К.: УкрДГРІ, 2015. С. 24–30.

42. Безручко К.А., Пимоненко Л.І., Бурчак О.В. Фактори та можливі механізми генерації вугільного метану / Матеріали Міжнародної наукової конференції «Геоло-

гія горючих копалин: досягнення та перспективи» 2-4.09.2015. К.: ІГН НАНУ 2015. С. 106–110.

Особистий внесок автора в роботи опубліковані у співавторстві

1 – участь в написанні глави 6, а також пунктів 1.5, 3.2, 3.3 аналіз результатів, формування висновків; 2, 3, 30, 32 – розробка методики визначення сорбційних властивостей вугільної речовини методом ЕПР, проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів, формування висновків; 4, 7, 8, 35, 36 – розробка методики оцінки впливу гідродинамічної дії на атомно-молекулярному рівні методом ЕПР, проведення лабораторних досліджень, аналіз результатів; 5, 9, 13, 17, 20, 28, 39 – вивчення структурних особливостей вугільної речовини, розробка методик виконання лабораторних досліджень, аналіз результатів; 6, 10, 12 – розробка методики досліджень та проведення експериментальних робіт з вивчення структурних характеристик мацералів вугілля; 15, 18, 19, 22, 24, 26, 27 – постановка питання, розробка методики та дослідження енергетичної складової структурних перетворень вугільної речовини, експериментальні роботи, аналіз результатів; 21, 23, 38, 40–42 – участь в розробці методики пошуку факторів впливу і можливих механізмів генерації вуглеводні та формування нетрадиційних джерел вуглеводневих енергоносіїв, експериментальні роботи, формування висновків; 11, 25, 29 – обґрунтування моделі газогенерації у вуглепородному масиві, розробка методики оцінки метаногенераційного потенціалу викопної органіки, формування висновків; 33 – участь у написанні підрозділів 5.2, 5.3; 34 – збір та аналіз інформації формування висновків.

АНОТАЦІЯ

Бурчак О.В. Розвиток теорії та розробка фізико-хімічної моделі аномальних метанопроявів у вугільних шахтах. – На правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.15.09 – «Геотехнічна і гірнична механіка» – Інститут геотехнічної механіки імені М.С. Полякова Національної академії наук України, Дніпро, 2018 р.

Подальший розвиток в роботі отримали уявлення про природу сорбційних центрів вугільної речовини. Експериментально встановлено, що у молекулярній структурі вугілля такими є системи спряження.

Вперше показано, що структурні трансформації вугільної речовини, які призводять до метанопроявів у вугільних шахтах, закономірні і енергетично забезпечені в умовах, близьких до нормальних. Перетворення відбуваються за рахунок додаткової енергії, накопиченої під стохастичною дією геомеханічних чинників у вигляді структурних напружень на молекулярному рівні та активуються механохімічними реакціями.

На підставі аналізу результатів теоретичних і експериментальних досліджень розроблена нова фізико-хімічна модель аномальних метанопроявів та формування газоносності вуглепородного масиву. За рахунок запропонованої фізико-хімічної моделі вдосконалена теорія поточних та аномальних метанопроявів в шахтах, яка відрізняється від існуючих доказом енергетичної самодостатності процесів вуглефікації.

Одержані в процесі дослідження результати увійшли складовою частиною до нормативного документу ДКЗ України, – «Методичних рекомендацій з геологічного

вивчення газоносності вугільних пластів та пластів уміщуючих порід для підрахунку запасів і оцінки ресурсів газу (метану) вугільних родовищ у надрах».

Результати досліджень використані в промислових закладах для оцінки гірничо-геологічних умов розробки вугільних родовищ. Розрахунок очікуваної економічної ефективності від впровадження «Комплексної методики прогнозування газодинамічних зон» був проведений на базі даних, отриманих на шахті «Північна» ДП «Торецьквугілля». Очікуваний економічний ефект від впровадження методики складає 529500,00 грн. Економічний ефект утворюється за рахунок здешевлення досліджень граничної сорбційної здатності вугільної речовини.

Ключові слова: вуглепородний масив, вугільна речовина, метаногенерація, структурні перетворення, магнітні властивості, енергетичний стан, релаксація.

АННОТАЦІЯ

Бурчак А.В. Развитие теории и разработка физико-химической модели аномальных выделений метана в угольных шахтах. – На правах рукописи.

Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.15.09 – «Геотехническая и горная механика» – Институт геотехнической механики имени Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины, Днепр, 2018 г.

Дальнейшее развитие в работе получили представления о природе сорбционных центров угольного вещества. Экспериментально установлено, что в молекулярной структуре угля таковыми являются системы сопряжения.

Впервые показано, что структурные трансформации угольного вещества, приводящие к проявлениям метана в угольных шахтах, закономерны и энергетически обеспечены в условиях близких к нормальным. Преобразования происходят за счет дополнительной энергии, накопленной в виде структурных напряжений под стохастическим влиянием геомеханических факторов на молекулярном уровне и активируются механохимическими реакциями.

На основании анализа результатов теоретических и экспериментальных исследований разработана новая физико-химическая модель аномальных проявлений метана и формирования газоносности углепородного массива. За счет предложенной физико-химической модели усовершенствована теория текущего и аномального выделения метана в шахтах, которая отличается от существующих доказательством энергетической самодостаточности процессов углефикации.

Полученные в ходе исследования результаты вошли составной частью в нормативный документ ГКЗ Украины – «Методические рекомендации по геологическому изучению газоносности угольных пластов и пластов вмещающих пород для подсчета запасов и оценки ресурсов газа (метана) угольных месторождений в недрах».

Результаты исследований использованы на промышленных предприятиях для оценки горно-геологических условий разработки угольных месторождений. Расчет ожидаемой экономической эффективности от внедрения «Комплексной методики прогнозирования газодинамических зон» был проведен на основе данных, полученных на шахте «Пивнична» ГП «Торецкуголь». Ожидаемый экономический эффект от внедрения методики составляет 529500,00 грн. Экономический эффект

образуется за счет удешевления исследований предельной сорбционной способности углей.

Ключевые слова: углепородный массив, угольное вещество, метаногенерация, структурные преобразования, магнитные свойства, энергетическое состояние, релаксация.

SUMMARY

Burchak O.V. Development of the theory and development of a physicochemical model of anomalous methane emissions in coal mines. – On the rights of the manuscript.

Dissertation for the degree of Doctor of Technical Sciences in specialty 05.15.09 – Geotechnical and Mining Mechanics – N.S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics, National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, 2018.

Further development in the work received an idea of the nature of the sorption centers of coal matter. It has been experimentally established that in the molecular structure of coal, such are the conjugation systems.

It was shown for the first time that structural transformations of coal matter, which lead to manifestations of methane in coal mines, are natural and energetically provided in conditions close to normal. Transformations occur at the expense of additional energy accumulated under the stochastic action of geomechanical factors in the form of structural stresses at the molecular level and are activated by mechanochemical reactions.

Based on the analysis of the results of theoretical and experimental studies, a new physicochemical model of the anomalous emissions of methane and the formation of the gas-bearing of coal and rock massif was developed. Due to the proposed physicochemical model, the theory of current and anomalous methane evolution in mines has been improved, which differs from the existing ones by demonstrating the energy self-sufficiency of carbonification processes.

The results obtained in the course of the research were included in the regulatory document of the State Reserves Committee of Ukraine – «Methodological recommendations for the geological study of the gas content of coal beds and enclosing rocks for calculating reserves and estimating the resources of gas (methane) of coal deposits in the subsoil».

The results of the research were used at industrial enterprises to assess the mining and geological conditions for the development of coal deposits. Calculation of the expected economic efficiency from the introduction of the «Integrated methodology for forecasting gas-dynamic zones» was carried out on the basis of data obtained at the mine «Pivnichna» SE «Toretskugol». The expected economic effect from the introduction of the methodology is 529500.00 UAH. The economic effect is formed due to the reduction in the cost of research on the ultimate sorption capacity of coals.

Keywords: coal-rock massif, coal substance, methane generation, structural transformations, magnetic properties, energy state, relaxation.

Р
Е
С
Т
Р
О
Н
И
Ц
Я

Підписано до друку 11.05.2018 р.
Гарнітура Times. Друк різнографічний.
Папір офсетний. 1,9 умов. друк. арк.
Тираж 120 прим. Зам. №
Друк ТОВ "БАРВІКС"
Свідоцтво про внесення до державного реєстру
№24 від 25.07.2000 р.
49005, м. Дніпро, вул. Сімферопольська, 21