

**А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.А. Васильковский,
О.Н. Разумов, С.В. Зими́на, А.П. Скоблик**

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ УГЛЯ ВЫБРОСООПАСНЫХ ЗОН

На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что методы мессбауэровской и ЯМР ^{57}Fe спектроскопии, применяемые в комплексе с другими традиционными методами могут быть использованы для структурно-функционального тестирования выбросоопасных зон. По результатам анализа мессбауэровских спектров углей сделано предположение о том, что существование выбросоопасных зон в углях, с повышенным содержанием метана, обусловлено присутствием в них двухвалентного железа.

Ключевые слова: уголь, выбросоопасная зона, мессбауэровская и ЯМР спектроскопия, двухвалентное соединение железа, метан, десорбция

Семинар № 6

Применяемые нормативные способы прогноза выбросоопасности основываются на учете косвенных факторов – горного давления, содержащегося в угле газа, физических и механических свойств угля. Поэтому, оценка степени влияния большей части факторов возможна только после происшедшего газодинамического явления (ГДЯ). Это связано, в первую очередь, с несовершенством моделей, используемых при построении критериев выбросоопасности, не учитывающих особенностей микроструктуры угля. Очевидна необходимость учитывать причины, заложенные в самой угольной структуре.

Применяя рентгенофлуоресцентную, мессбауэровскую и ЯМР спектроскопию мы получили результаты, позволяющих существенно продвинуться в решении глобальной угольной проблемы – определении выбросоопасных зон угольных пластов [1–8].

Экспериментальные результаты и обсуждение.

1. Рентгенофлуоресцентная и мессбауэровская спектроскопия.

Применение мессбауэровской спектроскопии для изотопа ^{57}Fe в углях возможно благодаря содержанию в них железа до 2,7 % иногда и более. [9]. Наиболее часто в углях встречается пирит FeS_2 . Также железо встречается в форме оксидов и карбонатов типа сидерита FeCO_3 [10], розенита $\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, мелантерита $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [11] и слюдоподобных глинистых минералов, содержащих железо (иллит). Так называемое органически связанное железо обнаруживается в угле в форме порфиринов, белкоподобных структур [12], ацетата железа $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ [11] и железа, связанного с карбоксильными группами [13]. Тип соединений железа и их количество зависят от марки угля, пласта и угольного бассейна.

Нами был проведен контроль содержания железа в угольном веществе пласта h'_6 – «Смоляниновский» (марка К) шахты им. А.А. Скочинского. Пласт h'_6 сложного строения, особо опасен по внезапным выбросам угля и газа, выход летучих $V^{\text{daf}} - 31,0\%$, при-

родная газоносность 20 – 30 м³/т.с.б.м. Угольные пробы отбирали в виде штыба весом 0,5 – 0,8 кг при бурении 2 скважин на глубину 2,4 м в кутках. Отбор проб производили через каждые 4 м подвигания забоя штрека по простиранию. Последовательный отбор проб в процессе отработки выбросоопасного пласта необходим для исследования изменений, происходящих в угольной структуре в зависимости от природной метаноносности и зон ГДЯ. Отбор образцов проводили в течение 40 дней. За это время официально было зарегистрировано два ГДЯ. Первое, произошедшее 14 марта, было квалифицировано как отжим угля с повышенным газовыделением, второе (19 марта) – как внезапный выброс угля и газа. Все угольные образцы исследовали на рентгенофлуоресцентном (РФ) спектрометре ElvaX для определения присутствия в них железа. Принцип действия РФ-анализа основан на облучении образца рентгеновскими лучами с большой энергией. Под их воздействием каждый элемент, входящий в состав образца излучает вторичные флуоресцентные рентгеновские кванты с энергией присущей только ему (легкие атомы, включая углерод, данный прибор не регистрирует). Флуоресцентные спектры это зависимость интенсивности (ось ординат) вторичных рентгеновских квантов от энергии (ось абсцисс) представлены на рис. 1. Чем больше исследуемого элемента в образце, тем больше интенсивность его сигнала.

Значение энергии для линий $K\alpha$ и $K\beta$ - Fe равно 6,4 кэВ, 7,06 кэВ, соответственно. Кривая справа (начиная от 16 кэВ) – это фон, создаваемый прибором. Он тем больше, чем меньше вклад от железа. Например, на рис. 1, а фон – 0,4, сигнал от железа – 0,065 отн. ед., на рис. 1.в фон

– 0,04, а сигнал от железа – 1,0 отн.ед. Проведенный РФ-анализ показал, что образцы из спокойных областей содержат необычайно малый процент железа (рис. 1, а). Дублет, находящийся справа (14 кэВ), дает небольшое количество стронция.

Судя по спектру, приведенному на рис. 1, б в выброшенном угле (образцы № 34, 36) количество железа возрастает на порядок. В образцах из выбросоопасной зоны возле ГДЯ, количество железа еще увеличилось (рис. 1, в). Судя по интенсивности фона на рис. 1, в, в три раза меньше, чем на рис. 1, б, можно предположить увеличение количества железа также в три раза. Проведение количественного анализа пока затруднено из-за необходимости введения поправок на атомный номер, вторичную флуоресценцию и самопоглощение для всех элементов присутствующих в образце. Для этого необходимо создание эталонов. Кроме железа, в образцах из выбросоопасных зон содержится титан (4 кэВ), цинк (9), мышьяк (11), довольно много рубидия (13), стронция (14) и циркония (16 кэВ) (рис. 1, б, в). В образцах № 34,36 появился дублет от иттрия (15 кэВ). В образцах 33 и 35 (ГДЯ, 19 марта) присутствуют также медь и бром.

Достоинством РФ-анализа является возможность получить очень быструю полуколичественную информацию о присутствии железа в образце и его количестве (время записи спектра 5 мин). Однако РФ-анализ не показывает, какими соединениями это железо представлено. Идентификация соединений железа и его валентность в соединениях были проведены с помощью исследования образцов на мессбауэровском спектрометре фирмы WISSEL. Мессбауэровские спектры угля состоят из комбинации двух

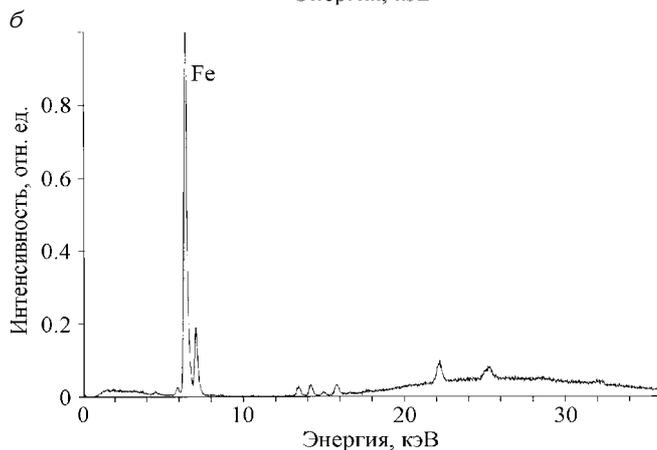
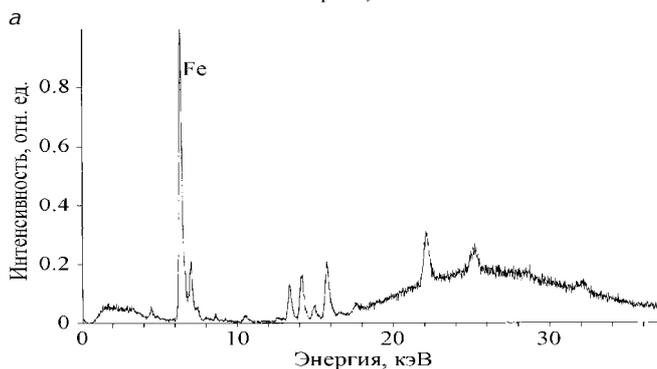
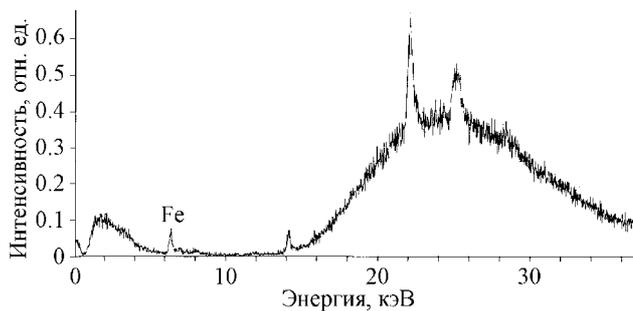


Рис. 1. Рентгенофлуоресцентные спектры образцов:

а – № 6 из спокойной области; *б* – № 34, 36 из зоны ГДЯ, происшедшего 19.03.2009г; *в* – №25 из выбросоопасной зоны возле ГДЯ, происшедшего 14.03.2009г.

Различие в спектрах состоит в относительной интенсивности этих компонент. Квадрупольное расщепление определяется как расстояние между лоренцевскими линиями дублетов, химический (изомерный) сдвиг взят относительно нитропруссиды натрия. Мессбауэровские спектры дают достоверную информацию о валентном состоянии мессбауэровского иона и его количества [8].

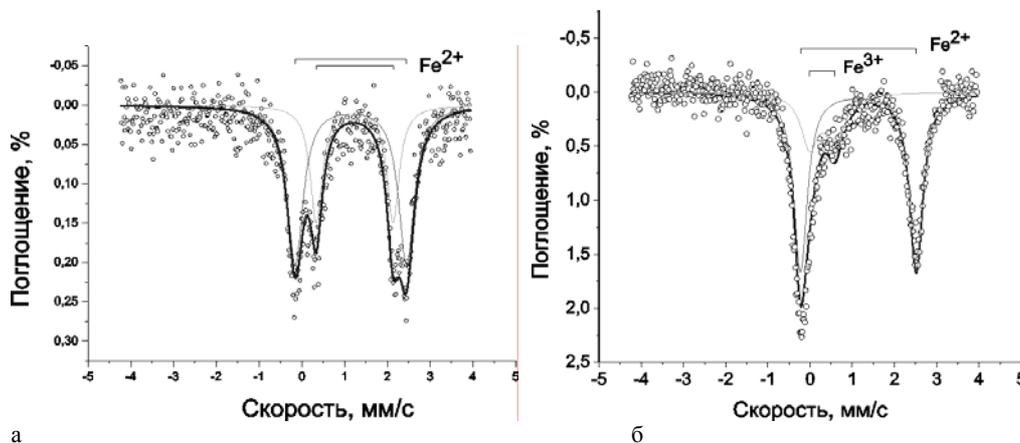
По оси ординат мессбауэровских спектров показано поглощение в процентах, по оси абсцисс скорость радиоактивного источника относительно поглотителя из угля (в мм/с). Как показали исследования, большая часть железа находится в двухвалентном состоянии (рис. 2).

Сравнение мессбауэровского спектра образца

или трех дублетов с различными квадрупольными расщеплениями и химическими сдвигами. Дублет с малым квадрупольным расщеплением (0,627 мм/с) и сдвигом (0,309 мм/с) относится к пириту (FeS_2 – трехвалентное железо), а дублеты с большим значением квадрупольного расщепления (2,74 мм/с) и сдвига (1,142 мм/с) – к двухвалентному железу.

угля из спокойной области (рис. 2,а) с мессбауэровским спектром образца угля из выбросоопасной зоны (2,б) и данных таблицы 1 показывает, что в выбросоопасной зоне интенсивность сигнала от двухвалентного железа на порядок больше.

Присутствие трехвалентного железа во всех образцах минимально, и только в образце № 33 оно достигает



а
Рис. 2. Мессбауэровские спектры образцов угля: (а) – из спокойной области, (б) – из выбросоопасной зоны

Таблица 1

Соотношение парциальных площадей компонент мессбауэровских спектров

Отношение площадей ЯГР спектров $S_i/S_{\text{общ}}$ разновалентного железа	№34-36 (ГДЯ 19.03.09)	Спокойная область	№25 выбросоопасная зона возле ГДЯ (14.03.09)
$\text{Fe}^{+2} \text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (%)	49,49	11,98	38,53
$\text{Fe}^{+2} \text{FeCO}_3$ (%)	39,84	-	60,16
$\text{Fe}^{+3} \text{FeS}_2$ (%)	69,84	6,60	23,55
Общее содержание железа (отн. ед.)	1,745	0,263	1,820

83% от общего содержания соединений железа. Трехвалентное железо – это пирит (FeS_2) или может присутствовать марказит (который отличается от пирита типом кристаллической решетки). В образцах № 25,34,36 обнаружено большое количество двухвалентного железа. Это дает возможность предполагать, что выброс произошел не только 19.03.2009 г., но и ГДЯ 14.03.2009 г. (квалифицированное как отжим) также было выбросом.

Преобладание двухвалентного железа позволяет диагностировать выход на выбросоопасную зону, а в случае возникновения газодинамического явления однозначно идентифицировать это явление. Экспериментально установлено, что если содержание железа в пробе увели-

чилось по сравнению с фоном не менее чем в три раза и в его составе преобладает двухвалентное железо над трехвалентным, то зона выбросоопасна.

Совместный анализ рентгеновских и мессбауэровских данных [14] подтвердил, что железо в углях присутствует, по крайней мере, в виде трех соединений – трехвалентное (пирит – марказит) и двухвалентное в виде сидерита (FeCO_3) и сульфатов с разным содержанием кристаллогидратов типа $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Трехвалентное железо, в основном, сосредотачивается в плоских выделениях в межслойном пространстве угля, а двухвалентное железо в кластерах, которые более или менее равномерно распределены по объему угля.

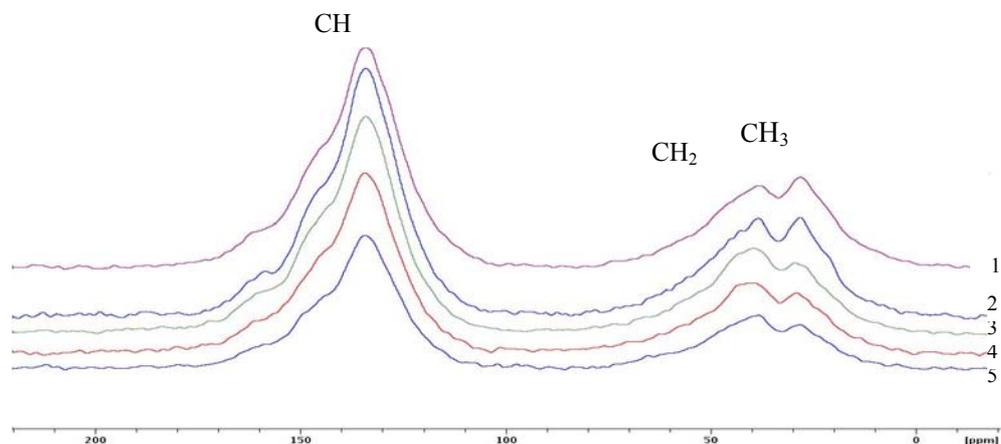


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS образцов углей из пласта h_6 ш. им. Скочинского: выбросоопасная зона (1, 2), выброс (3), спокойная область (4, 5)

2. ЯМР спектроскопия высокого разрешения на ^{13}C . В последние десятилетия метод ЯМР ^{13}C благодаря совершенствованию и расширению диапазона его возможностей, а именно, созданию техники кросс-поляризации, вращения под магическим углом и др., активно применяется для структурно-функционального анализа ископаемых топлив. Важным аспектом является возможность идентификации состояний атомов углерода с sp^2 (ароматические и сопряженноцепные фрагменты) и sp^3 (линейные или циклические насыщенные связи) гибридизацией электронной оболочки. Несмотря на многочисленные и успешные применения метода ЯМР ^{13}C [15 – 21], систематические исследования с сопоставлением структурных данных и реакционной способности угольной вещества отсутствуют.

Нами в экспериментах использован многоцелевой спектрометр AVANCE-400 (Bruker, Германия). В ходе работы спектры ЯМР/MAS ^{13}C снимались с применением двух методик: 1) с целью сужения сигнала применена методика получения ЯМР спектров со спиновой развязкой от

протонов ЯМР/MAS ^{13}C ; 2) с применением кросс-поляризации ЯМР CP/MAS ^{13}C (техника переноса поляризации с протонов).

Метод ЯМР ^{13}C CP/MAS является источником получения дополнительной информации. Селективность взаимодействия углерода с окружающими его атомами водорода дает дополнительную информацию о фрагментах CH_3 , CH_2 , CH [22]. При использовании этой методики значительно возрастает (в 2 и 10 раз соответственно) интегральная интенсивность сигналов в области спектров ЯМР ^{13}C для линий атомов углерода с sp^2 -гибридизацией и с sp^3 -гибридизацией. Сопоставление интегральных интенсивностей сигналов ЯМР, вычисленных при корректном выборе временных характеристик многоимпульсных последовательностей, позволило установить взаимосвязь между выбросоопасностью угля и общим содержанием и соотношением атомов углерода с различной степенью гибридизации валентных электронов (sp^2/sp^3) при исследовании серии образцов отобранных при отработки пласта h_6^1 «Смоляниновский» (шахта им. Скочинского) (рис. 3).

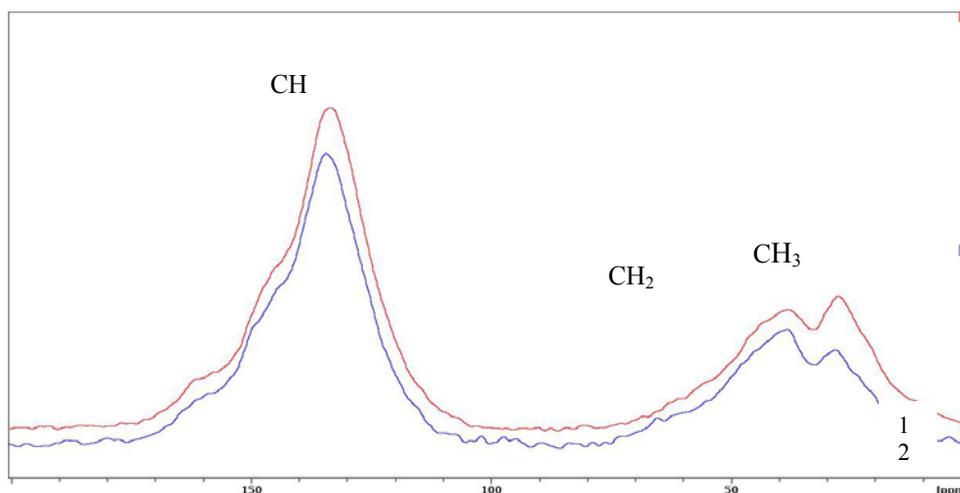
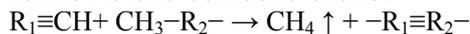


Рис. 4. Спектры ЯМР ^{13}C CP/MAS образцов углей из пласта *h'б* ш. им. Скопинского: 1 – выбросоопасная зона 2 – спокойная область

Из полученных спектров видно, что соотношение атомов углерода в sp^2 и sp^3 гибридизации, а так же количество CH_2 и CH_3 групп значительно изменяется при сравнении углей из спокойных, выбросоопасных зон и зон выбросов и, таким образом, может быть использовано в качестве критерия выбросоопасности. В образцах выбросоопасных углей (рис. 3. 1, 2, рис. 4) обнаружено избыточное содержание CH_3 -групп.

При сопоставлении интегральных интенсивностей фрагментов характеристик ЯМР спектров, полученных с помощью двух методик, для углей выбросоопасной зоны выделена информация о четырехкратном превышении содержания CH групп (атомы углерода в составе ароматических фрагментов и сопряженных цепей) в сравнении с содержанием групп CH_3 . Полученные данные позволяют предположить, что в процессе выброса может происходить дополнительное образование метана согласно схеме:



Выявленное соотношение фрагментов $\equiv\text{CH}$ и -CH_3 в составе уголь-

ной матрицы является определяющим условием эффективного протекания указанной реакции.

В ЯМР ^{13}C спектрах образцов, отобранных с места выброса, отмечено уменьшение соотношения метильных (CH_3) и метиленовых групп (CH_2) в 1,5 раза в сравнении с образцами из выбросоопасной зоны до уровня, характеризующего спокойную зону. Это означает, что во время выброса идет расходование CH_3 групп в указанной выше реакции. Кроме того, в спектрах образцов, отобранных из зоны выброса, наблюдаемые изменения (табл. 2), дают основание предполагать, что метанообразование сопровождается разрушением ароматических фрагментов структуры углей и формированием фрагментов, содержащих атомы углерода с sp^3 -гибридизацией электронной оболочки, преимущественно четвертичных.

Результаты проведенных измерений свидетельствуют о том, что: современные возможности спектроскопии ЯМР ^{13}C угля позволяют описывать как качественные изменения в углеродсодержащих материалах, так и

Таблица 2
ЯМР ¹³C – диагностика выбросоопасности углей

	Спокойная зона		Выбросоопасные зоны (*) и зоны выброса			
	1	2	1	2*	3	4*
sp^2/sp^3	2,26	2,24	2,1	1,8	2,11	1,67
CH_3/CH_2	0,92	1,0	1,45	0,87	1,41	1,04

количественные; оценивать распределение атомов углерода между функциональными группами; выявлять связь между строением и реакционной способностью природных углеродных композитов.

Это открывает перспективу формулирования практически значимых, для угольных шахт, рекомендаций.

3. Исследования кинетики десорбции метана из угля объёмным методом. Для исследования газоносности и кинетики выхода метана из образцов, отобранных из пласта «Смоляниновский» (шахты им. Скопинского) использовался метод сбора десорбируемого газа в предварительно вакуумированный накопительный сосуд (НС) известного объема – $V_{НС}$. Точность метода определяется точностью измерения объема сосуда, его термостатирования и измерения давления газа, собранного в сосуде. Чтобы исключить дополнительный варьируемый параметр – влажность образца, для опытов использовались предварительно высушенные образцы угля. Достоинством метода является не только его высокая точность, но и достоверность, так как он свободен от влияния влажности воздуха и позволяет проводить измерения процесса десорбции длительное время.

Из доставленных образцов формировались навески массой 0.02 кг с размером гранул 0,2-0,25 мм. Образцы высушивались и засыпались в контейнеры, для насыщения метаном, сжатым до 5 МПа. Насыщение проводилось в течение пяти суток. По окончанию насыщения сжатый метан

в контейнере сбрасывался в атмосферу, а десорбируемый поток газа из контейнера направлялся в накопительный сосуд $V_{НС}$. По мере десорбции метана из угля ежеминутно регистрировалось изменение давления $P_{НС}$ в накопительном сосуде, в результате чего формировалась зависимость значений $P_{НС}$ от времени десорбции. Компьютерная обработка этих данных позволила оптимизировать значения параметров a , b , c и d интерполяционной функции

$$P_{НС} = a(1 - (1 + bt)^{-0.5}) + c(1 - \exp(-t/d))$$

Содержание метана Q в угле при десорбции в момент времени t определялось по формуле

$$Q = \frac{T_o \cdot V_{НС} \cdot [(a + c) - P_{НС}]}{T \cdot P_{атм}}$$

где $T_o=273^\circ\text{C}$, а T – комнатная температура.

На рис. 5 представлены кривые функции $P_{НС}(t)$ отражающие ход десорбции метана из образцов угля. Образцы №№ 1-4 были взяты на «спокойных» участках пласта. Образцы №№ 5-7 взяты за 12-18 часов до ГДЯ, а №8 – образец угля из выброса (8.6.2009, мощность 850 т).

На рис. 6 показана скорость потери метана углем в этих образцах при десорбции.

При анализе данных представленных на рисунках заметны две особенности. Интенсивность десорбции метана для этих групп образцов различна. В образцах угля из «спокойной» области пласта интенсивность десорбции слабее, чем в случае образцов

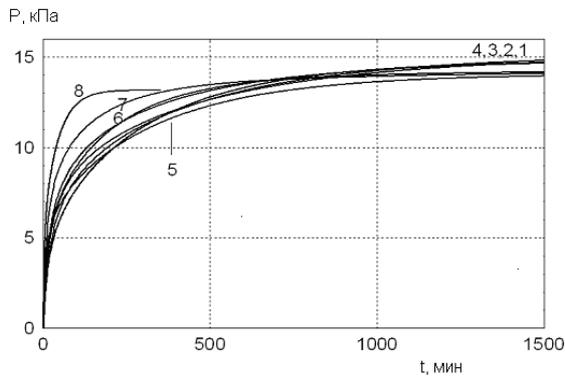


Рис. 5. Характер изменения давления в накопительном сосуде при десорбции метана из угля – образцы №№1-8

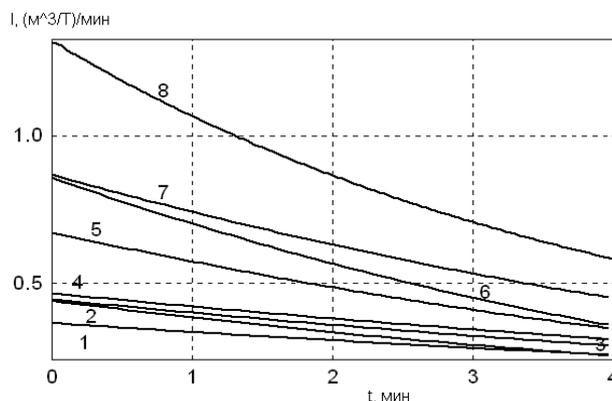


Рис. 6. Скорость изменения содержания метана в образцах угля при десорбции

из зоны «перед ГДЯ» и значительно слабее, чем из угля «из выброса». Кроме этого, заметно уменьшение метаносности угля при переходе от первой группы образцов к образцу из выброса (№8).

Для объяснения отмеченных особенностей воспользуемся представлениями диффузионно-фильтрационной модели движения метана в угле [23, 24]. Согласно этой модели уголь представляет собой совокупность мельчайших образований – микроблоков, не имеющих открытых пор, а

свободный объём между ними составляет объём открытых пор и трещин. Указанные поры сообщаются с внешней поверхностью угля и служат путями эвакуации газа после его диффузии из микроблоков.

Процесс десорбции начинается с момента сброса сжатого метана в контейнере с углём. Было выявлено три фазы десорбции. В начальной фазе происходит процесс фильтрации газа из открытых пор угля. В этой фазе давление в открытых порах угля уменьшается от исходного (равновесного) значения в несколько МПа до единиц килопаскалей. Её продолжительность зависит от размера куска угля, его проницаемости и составляет от долей секунды до нескольких десятков секунд, а количество «выбрасываемого», при этом, газа в некоторых случаях составляет более 30% от его общего содержания в угле [25].

Заключительная фаза, наоборот, отличается большой продолжительностью и слабой интенсивностью выделения газа. Предполагается, что в этой фазе переходные процессы завершены, и кинетика десорбции полностью определяется текущим содержанием газа в угле, размером куска угля и его структурой. В этой фазе в терминах блочной модели угля газ, который выделяется путём диффузии из микроблоков, поступает в открытые поры и трещины и, двигаясь далее к поверхности угля, испытывает эффект фильтрации. Сброс давления газа в фильтрационных порах в на-

чальной фазе десорбции приводит к ослаблению газового потока в фильтрационных каналах, в результате чего в заключительной фазе возникают условия для баланса потоков диффузии и фильтрации и этот баланс сохраняется до полного выхода метана из угля.

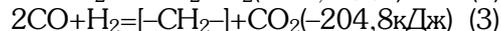
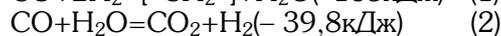
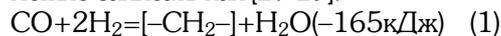
Между начальной и заключительной фазами десорбции метана из угля имеет место продолжительная переходная фаза, в которой происходит смена ведущей роли механизмов выхода метана – от фильтрации к диффузии. Продолжительность этой фазы зависит от размера гранул угля, его проницаемости и может составлять несколько минут [26].

Учитывая изложенное выше, можно утверждать, что в наших опытах по десорбции метана из образцов 1-8, мы регистрировали только вторую и третью фазы. Различие газоносности образцов можно связать с появлением дополнительных микротрещин в углях образцов 5-8. Несмотря на малые размеры гранул угля напряжения в пласте были достаточно велики, чтобы затронуть ещё более мелкие образования – микроблоки угля. Трещинообразование приводит к измельчению микроблоков и уменьшению сорбционного объёма закрытых пор. Именно в этом состоит основная причина быстрой эвакуации метана в случае образцов 5-8 и более низкой их газоносности.

Представляют также интерес результаты анализа удельных потоков (мЗ/Т)/мин) метана в начальной фазе десорбции (рис. 6). Как видно из рисунка, различие этих потоков (для всех групп образцов) наиболее заметно проявляется в первые несколько минут после начала регистрации выхода метана. Далее потоки отличаются слабее, и выявить какую-либо корреляцию становится затруднительно. Именно начальный период и кратковременность фазы десорбции, где потоки явно различны,

допускает однозначную трактовку опытных данных. Этот период представляет собой переходную фазу десорбции. Таким образом, значения начальных потоков при десорбции из образцов 1-8 логично связывать с различной проницаемостью этих углей, которая возрастает при переходе от образцов угля в «спокойной» зоне (1-4) к углям №№5-7 и особенно углю № 8 из выброса.

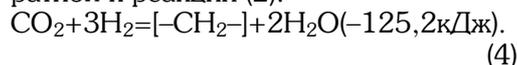
Обсуждение результатов. Обсуждая образование в угольных пластах выбросоопасных зон, мы высказали гипотезу о существовании в угле **неорганического** синтеза насыщенных и ненасыщенных углеводородов алифатического ряда; процесса, в котором двухвалентное железо является катализатором. Синтез углеводородов из оксида углерода и водорода на железных катализаторах был открыт Фишером и Тропшем (Ф-Т синтез). Основные реакции Ф-Т синтеза можно записать как [27-29]:



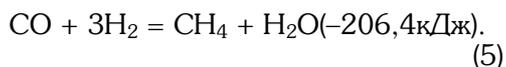
Реакции (1) и (3) при стехиометрическом, исчерпывающем превращении позволяют получить максимальный выход 208,5г углеводородов на 1 м³ смеси (CO + H₂).

Реакция (2) может подавляться при низких температурах малым временем контакта, циркуляцией синтез газа и удалением воды из циркулирующего газа, так что синтез может протекать частично по уравнению (1) с образованием воды и частично по уравнению (3) с образованием углекислого газа.

Образование углеводородов из CO₂ и H₂ обусловлено реакцией, обратной к реакции (2):



Приведенные реакции сопровождаются образованием метана, что происходит в соответствии с уравнением



Можно предположить, что в угольном пласте с ростом локальной температуры, вызванной какими-либо причинами (например, во время зарождения геологических нарушений), происходит начало реакций синтеза вблизи катализатора. Далее процесс поддерживается за счет экзотермических реакций по типу ФТ-синтеза. Медь и алюминий облегчают восстановление железа и снижает температуру процесса до 150–70 °С. При этом скорость ФТ-синтеза увеличивается.

Синтез тяжелых углеводородов при низких температурах (50–200 °С) может изменять марку угля, добавляя алифатические компоненты в местах ФТ-синтеза. Поэтому появление тяжелых углеводородов (пропана, бензола, парафина и других битуминозных веществ) при низких температурах синтеза вблизи сосредоточения катализатора радикально снижает сдвиговую прочность угля и способствует повышению выбросоопасности.

В подтверждение такого предположения можно привести следующие аргументы. В выбросоопасных зонах повышается процент летучих. Это показано нашими исследованиями и результатами других авторов [30–35]. В химии угля существует понятие «восстановленность углей». Исследования показали, что не все угли, имеющие одинаковый петрографический состав и стадию метаморфизма, идентичны по другим показателям. Выделены два типа углей, различающиеся по нескольким характеристикам [30–31]. Уголь первого типа содержит меньше водорода и серы, больше углерода и азота; у него ниже $\text{H}_{\text{ат}}/\text{O}_{\text{ат}}$ и $\text{H}_{\text{ат}}/\text{C}_{\text{ат}}$.

Он имеет более низкие показатели выхода летучих веществ, спекаемости, растворимости и теплотворной способности, более высокую микротвердость и больше парамагнитных центров. В угле второго типа выше содержание водорода, углерода и серы, меньше кислорода, выше $\text{H}_{\text{ат}}/\text{O}_{\text{ат}}$ и $\text{H}_{\text{ат}}/\text{C}_{\text{ат}}$, более высокий выход летучих, выше растворимость, спекаемость, теплотворная способность, меньше микротвердость и количество парамагнитных центров. В составе минеральных компонентов этих углей присутствует тонкодисперсный пирит [32]. Этот тип углей получил название восстановленного (в), поскольку в нем больше водорода и меньше кислорода. По данным многих авторов, в выбросоопасных зонах преобладают угли восстановленного типа [30 – 35], содержащие повышенное количество углеводородов алифатического ряда. Реакции ФТ-синтеза хорошо объясняют существование восстановленных углей в выбросоопасных зонах.

Выводы

На основании проведенных исследований сделан вывод о том, что методы мессбауэровской и ЯМР ^{13}C спектроскопии, применяемые в комплексе с другими традиционными методами могут быть использованы для структурно-функционального тестирования выбросоопасности углей. Результаты анализа мессбауэровских и ЯМР ^{13}C спектров углей позволяют предположить, что появление выбросоопасных зон с повышенным содержанием метана в углях связано с присутствием в них двухвалентного железа. Во время выброса идет дополнительное образование метана.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ №4202.

1. *Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Стариков Г.П.* Методические основы классификации газодинамических явлений // Физика и техника высоких давлений. – 1995, – №1. – С. 67–70.
2. *Алексеев А.Д., Стариков Г.П., Ульянова Е.В. и др.* Прогноз выбросоопасности при вскрытии крутых и крутонаклонных пластов // Руководящий нормативный документ. КД 12.10.05.01-99, – 2000. – 22 с.
3. *Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В.* Радиофизика в угольной промышленности. – М.: Недра, 1992. – 184 с.
4. *Ульянова Е.В., Василенко Т.А., Биттерлих В.О. и др.* Структурные превращения в ископаемых углях при механических воздействиях // Материалы 6-й научной школы стран СНГ «Вибротехнология – 96». Ч. 2. – Одесса, 1996. – С. 39–44.
5. *Алексеев А.Д., Сереброва Н.Н., Ульянова Е.В.* Изучение сорбции метана в ископаемых углях по спектрам ЯМР высокого разрешения на ^1H и ^{13}C // ДАН УССР, серия Б. – 1989. – № 9. – С. 25–28.
6. *Поляков П.И., Ульянова Е.В., Василенко Т.А.* Изменения в структуре ископаемых углей, возникающие под действием высоких давлений. – Физ.-техн. проблемы горного производства Т.1 (Под ред. А.Д. Алексеева) (Донецк: ДФТИ НАНУ, 1998). – С. 16–23.
7. *Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Василенко Т.А.* Возможности ЯМР в исследовании физических процессов в ископаемых углях // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175, № 11. – С. 1217–1232.
8. *Ульянова Е.В., Разумов О.Н., Скоблик А.П.* Железо и его связь с накоплением метана в углях. Физико-технические проблемы горного производства. – Донецк: ООО «Норд Компьютер». – 2006. – вып.9. – С. 20–31.
9. *Curtis A., Palmer C.* Determination of twenty-nine elements in eight Argonne Premium Coal samples by instrumental neutron activation analysis // Energy and Fuels. – 1990. – Vol. 4. – P. 436–439.
10. *Huffman G.P., Huggins F.E.* Mossbauer studies of coal and coke: quantitative phase identification and direct determination of pyritic and iron sulphide sulphur content // Fuel. – 1978. – Vol. 57. – P. 437–442.
11. *Taneja S.P., Jones C.H.W.* Mossbauer studies of iron-bearing minerals in coal and coal ash // Fuel. – 1984. – Vol. 63. – P. 695–702.
12. *Herod A.J., Gibb T.C., Herod A.A., Xu B., Zhang S., Kandiyoti R.* Iron complexes by Mossbauer spectroscopy in extracts from Point of Ayr coal // Fuel. – 1996. – Vol. 75. – P. 437–442.
13. *Lefelhocz J.F., Friedel R.A., Kohman T.P.* Mossbauer spectroscopy of iron in coal // Geochim Cosmochim Acta. – 1967. – Vol. 31. – P. 2261–2273.
14. *Могильный Г.С., Скоблик А.П., Разумов О.Н., Гаврилюк В.Г.* Влияние соединений железа на структуру угля. Металлофизика и Новейшие Технологии. – 2009, т. 31, вып.6. С. 15–22.
15. *Vander Hart D.L., Retcofsry H.L.* Estimation of coal aromatic ties by proton-decoupled carbon-13 magnetic resonance spectra of whole coals // Fuel. – 1976. – Vol. 55 (3) – p. 202–204.
16. *Maciel, G.E., Bartuska, V.J., Miknis, F.P.* Characterization of organic matter in coal by proton-decoupled ^{13}C nuclear magnetic resonance with magic angle spinning // Fuel. – 1979. – Vol. 58. – p. 391–394.
17. *Miknis, F.P., Sullivan, M., Bartuska, V.J., Maciel, G.E.* Cross-polarization magic-angle spinning ^{13}C NMR spectra of coals of varying rank. // Org. Geochem. – 1981. – №3 – p. 19–28.
18. *Miknis, F.P.* NMR studies of fossil solid fuels // Magn. Reson. Rev. – 1982. – № 7. – p. 87–121.
19. *Nowman R.H., Sim M.N., Johnston J.H., Collen J.D.* Comparison of aromaticity and phenolic content as parameters for characterization of coal by ^{13}C n.m.r. spectroscopy // Fuel. – 1982. – Vol. 67. – p. 420–425.
20. *Deno N.C., Curry K.W., Greigger B.A., Jones A.D., Keegan K.R., Rakitsky W. G., Richter C.A., Minard R.D.* Linear alkane chains in coals // Fuel – 1981. – Vol. 60. (3). – p. 210–212.
21. *Ohtsuka Y., Nozawa T., Tomita Y., Hatano M.* Application of high-field, high-resolution ^{13}C CP/MAS NMR spectroscopy to the structural analysis of Yallourn coal // Fuel – 1984. – Vol. 63. – p. 1363–1366.

22. *Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Трачевский В.В., Зимина С.В.* Спектроскопия ископаемых углей // Горный информационно-аналитический бюллетень. – Москва, 2008, – Вып. 7. – С. 66-75.
23. *Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Гуменник К.В., Калугина Н.А., Фельдман Э.П.* Диффузионно-фильтрационная модель выхода метана из угольного пласта // Журнал технической физики. – 2007. – № 4. – С. 65–74
24. *Васильковский В.А., Молчанов А.Н., Калугина Н.А.* Фазовые состояния и механизмы десорбции метана из угля // Физико-технические проблемы горного производства. Донецк. 2006. – Вып. 9, с.62-70.
25. *Алексеев А.Д., Васильковский В.А., Шажко Я.В.* О распределении метана в угле // Физико-технические проблемы горного производства. Донецк, 2007, – Вып.10, с.29-38.
26. *Васильковский В.А.* Трансформация механизма десорбции метана из угля. Три фазы десорбции. Донецк, 2009, – Вып.12, с.4-10.
27. *Fischer F., Tropsh H.* Preparation of Synthetic Oil Mixtures (Synthol) From Carbon Monoxide and Hydrogen. //L. Brennstoff-Chem. -1923. –Vol. 4, -P. 276-285.
28. *Фальбе Ю.* Химические вещества из угля. – М.:Химия, 1980. –616.
29. *Proskurowski G., Lilley M.D., Seewald J. S., Fryh-Green G.L., Olson E. J., Lupton J.E., Sylva S.P., Kelley D.S.* Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // Science. - 2008. - Vol. 319. no. 5863, pp. 604 – 607
30. *Русьянова Н.Д.* Угলেখимия. – М.: Наука, 2003. – 317 с.
31. *Еремин И.В., Броневец Т.М.* О параметрах восстановленности средне-метаморфизованных гумусовых углей стран – членов СЭВ // ХТТ. – 1983. – №4. – С. 3–10.
32. *Лифшиц М.М.* Об определении степе Э.П. ни восстановленности каменных углей // ХТТ. – 1979. – №3. – С. 3–11.
33. *Маценко Г.П., Капра З.С.* Показатели отражения витринита Донецких высокометаморфизованных углей и антрацитов разных типов по восстановленности. – Сб. науч. тр. «Пути переработки углей Украины» // Под. ред. С.Н. Баранова. – К.: Наукова думка, 1988. – С. 94–97.
34. *Русьянова Н.Д., Попов В.К., Булаков В.И.* Параметры, характеризующие изменения структуры основной органической массы углей в процессе метаморфизма. – Сб. науч. тр. Структура и свойства углей в ряду метаморфизма // Под. ред. С.Н. Баранова. – К.: Наукова думка, 1985. – С. 16–42.
35. *Савчук В.С., Кузьменко Е.А.* Влияние восстановленности углей на проявление геодинамических явлений в угольных шахтах Донбасса // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України. – Дніпропетровськ, 2008. – Вип. 80. – С. 84–90. **ГІАБ**

Коротко об авторах

Алексеев А.Д. – чл.-корр НАНУ, директор ИФПП НАНУ;
Ульянова Е.В. – ст. науч. сотр. к.ф.-м.н.;
Васильковский В.А. – ст. науч. сотр. к.ф.-м.н.; – Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Донецк.
Разумов О.Н. – ст. науч. сотр. к.ф.-м.н.;
Скоблик А.П. – аспирант – Институт металлофизики НАН Украины им. Г.В. Курдюмова, г. Киев.
Зимина С.В. – инженер – Технический центр НАН Украины, Киев.

