

ЗНАЧЕНИЕ ЗАКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ В ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВЫХ СОСТОЯНИЙ МЕТАНА В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ

Т.А. Василенко¹, А.К. Кириллов²

¹ Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II,
Санкт-Петербург, Россия, e-mail: tvasilenko@mail.ru

² Международная межправительственная организация
«Объединенный институт ядерных исследований», Дубна, Россия

Аннотация: Цель исследования – оценить вклад фазовых состояний метана в газоносность углеметановых месторождений с учетом закрытой пористости. Метод исследований – теоретический, основанный на физико-химических представлениях о связи молекул метана с угольным веществом. Привлекаются также данные, полученные в результате экспериментов, проведенных методами ядерного магнитного резонанса и сорбции газа пористыми средами. Показано, что при реальных значениях энергии связи молекул, сорбированных в твердой матрице и адсорбированных на поверхности трещиновато-пористой структуры ископаемых углей, адсорбированный метан имеет незначительную долю полного содержания метана в угольных пластах в состоянии равновесия. Полученные результаты направлены на совершенствование теории газодинамических явлений для эффективного предотвращения динамических проявлений горного давления в горных выработках. Предлагаемый метод расчета содержания различных фазовых состояний метана позволяет прогнозировать его полное равновесное содержание на различных глубинах с учетом его распределения в системе пор, на их поверхности и растворенного в матрице угольного вещества. В отличие от других методов малоугловое рассеяние нейтронов позволяет экспериментально определить полную пористость и обеспечивает более надежное вычисление содержания метана и прогноз газоносности угольных пластов для углей различной степени углефикации.

Ключевые слова: газоносность, закрытая пористость, угольный пласт, фазовые состояния метана, безопасность в горных выработках, малоугловое рассеяние нейтронов, энергия связи молекулы метана, адсорбция, ЯМР-спектроскопия.

Для цитирования: Василенко Т. А., Кириллов А. К. Значение закрытой пористости в формировании фазовых состояний метана в угольных пластах // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2024. – № 12-1. – С. 193–211. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_121_0_193.

Role of closed porosity in formation of phase states of methane in coal seams

T.A. Vasilenko¹, A.K. Kirillov²

¹ Empress Catherine II Saint-Petersburg Mining University,
Saint-Petersburg, Russia, e-mail: tvasilenko@mail.ru

² International Intergovernmental Organization Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

Abstract: The aim of our study is to determine the physical properties of selected points of coal seams to predict potentially hazardous zones, in the vicinity of which it is necessary to apply additional technological solutions that guarantee the passage of these zones in a safe mode. Samples obtained in the mines of Donbass, Kuzbass and the Vorkuta coal basin were analyzed. Low-temperature nitrogen adsorption methods, microscopic methods, small-angle neutron scattering and Raman spectroscopy were used. When analyzing the data obtained for micro- and macroscopic scales, the concept of self-organized criticality was used. The results of the study allowed us to conclude that the combined use of geodynamic zoning methods and physical methods for analyzing the structural organization of coals at the micro level is effective in predicting the sources of origin and initiation of gas-dynamic phenomena. Small-angle neutron scattering and Raman spectroscopy methods have proven to be the most sensitive for characterizing the structural features and methane capacity of the pore space of coals extracted from coal seam sections with varying degrees of stress-strain state. Tectonically loaded zones differ from unloaded zones in the parameters of the fractal dimension, which characterizes the hierarchical (power) distribution of pores by size.

Key words: gas content, closed porosity, coal seam, phase states of methane, safety in mine workings, small-angle neutron scattering, binding energy of methane molecule, adsorption, NMR spectroscopy.

For citation: Vasilenko T. A., Kirillov A. K. Role of closed porosity in formation of phase states of methane in coal seams. *MIAB. Mining Inf. Anal. Bull.* 2024;(12-1):193-211. [In Russ]. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_121_0_193.

Введение

В работе использовалась концепция, основанная на теоретической оценке объемов фазовых компонентов метана в угольных пластах, изложенная в публикациях [1, 2], а также в других более ранних статьях авторов. Наиболее известная из них — статья, опубликованная в 1999 г. [3], в которой представлена методика определения закрытой пористости, экспериментально определены объемы закрытых пор для углей различных марок Донецкого бассейна. Установлено, что вклад закрытых пор в общую пористость в большинстве случаев превышает 60%.

Выявлена также тенденция к увеличению объема закрытых пор в выбросоопасных углях.

Идея о закрытых порах в углях получила дальнейшее развитие и плодотворно использовалась при исследованиях

[4]. Современные методы контрастного сверхмалоуглового рассеяния нейтронов (USANS) и малоуглового рассеяния нейтронов (SANS) с насыщением дейтерированной водой D_2O и метаном CD_4 были использованы для определения как общего объема пор, так и доли объема пор, недоступной для них, в диапазоне размеров пор от 1 нм до 5 мкм [5, 6]. Два образца были получены из бассейна Иллинойс в США, а два других образца представляли собой коммерческие австралийские битуминозные угли из бассейна Боуэн. Исследование малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для 27 образцов углей различной стадии метаморфизации из шахт Донбасса позволило получить представление о фрактальных свойствах, объемах пор и проницаемости, объемах пор и проницаемости угольных пластов на разных глубинах [2, 7, 8].

Зависимость интенсивности малоуглового рассеяния нейтронов ($I(Q) \sim Q^{-p}$) от угла рассеяния 2θ для углей имеет степенной вид, где вектор рассеяния $Q = (4\pi \sin\theta)/\lambda$, а λ — длина волны нейтрона. Переход к линейным размерам радиуса рассеяния (размера пор) с помощью преобразования Фурье также дает степенную зависимость распределения пор по размерам $P(r) \sim r^{-r}$, где $r = 2,5/Q$. Тогда средний размер пор будет определяться из функции распределения пор по размерам и будет отличаться от среднего значения унимодальных распределений пор по размерам, обычно получаемого из низкотемпературной адсорбции азота.

Имеется достаточно много публикаций, в которых представлено относительное содержание закрытых пор в углях различных угольных бассейнов [9–11]. При этом относительная доля закрытых пор возрастает при увеличении максимального коэффициента отражения витринита $R_{o,max}$, т.е. при увеличении степени метаморфизма угля [9, 12, 13]. Если в одних случаях закрытая пористость не превышает 40%, то в других она может достигать 70% от полной пористости [10, 14, 15], при этом имеется обратная зависимость закрытой пористости от полной пористости.

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей (SAXS), аналогично МУРН, дает значения пористости, превосходящие пористость, измеренную с помощью метода низкотемпературной адсорбции азота (LPNA). Метод SAXS позволяет измерить полную пористость, включающую закрытые поры, в то время как LPNA дает значения открытой пористости.

В работе [10] представлены характеристики открытых и закрытых пор размером в диапазоне 2–65 нм для различных углей, а также проанализирован механизм развития открытых и закрытых пор в процессе углефикации для углей

различной степени углефикации. Основные выводы заключаются в следующем:

- размеры пор в экспериментальных результатах SAXS и LTNA не согласуются. Разница объемов пор свидетельствует о различии открытой и закрытой пористости углей различных степеней метаморфизма;

- в целом закрытая пористость низкометаморфизованных углей относительно ниже, закрытая пористость среднеметаморфизованных углей принимает промежуточное значение, а закрытая пористость высокометаморфизованных углей относительно выше. Соответственно, открытая пористость углей демонстрирует противоположную тенденцию;

- изменение закрытой пористости углей разных степеней метаморфизма может быть связано с различиями в молекулярной структуре углей. Низкометаморфизованные угли имеют более неупорядоченное расположение молекулярной структуры и легко образуют сообщающиеся поры. Поэтому закрытая пористость низкометаморфизованных углей невелика. Ароматизация среднеметаморфизованных углей превращает алифатические цепные структуры в замкнутые ароматические кольца, также увеличивается закрытая пористость соответствующих углей. Когда угли достигают высокой степени метаморфизма, поликонденсация уплотняет макромолекулярную структуру угля, обеспечивая легкое образование замкнутых пор между ароматическими конденсированными кольцами. Поэтому в высокометаморфизованных углях закрытая пористость увеличивается. Данные выводы не относятся к углям стадии антрацит и выше.

Мы ранее тоже определяли долю закрытых пор, используя методы одноосного деформирования образцов углей Донбасса с помощью трехосного пресса, сорбционного метода и малоуглового рассеяния нейтронов [16, 17]. Содержа-

ние закрытых пор также достигало высоких значений. Однако зависимость отличается от рассмотренной выше тем, что минимальные значения закрытой пористости получены для углей начальной стадии метаморфизма, т.е. углей длиннопламенных (Д) и газовых (Г). Максимум в распределении закрытых пор достигается для коксующихся углей (К). Подобные зависимости получены и другими авторами [18–20].

Кроме полной пористости МУРН позволяет определить распределение закрытых пор от их размера и их вклад в общую пористость, используя контрастный метод с насыщением дейтерированной водой D_2O [21]. Например, при значении модуля вектора рассеяния нейтронов $Q = 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, что соответствует размеру пор $R = 2,5/Q = 25 \text{ нм}$, доля закрытых пор может достигать 50%. В другом исследовании [22] методом МУРН показано, что доля закрытых пор, не связанных с поверхностью образца, систематически увеличивается при уменьшении их размеров.

Изменение содержания закрытых пор угля в процессе углефикации в естественных условиях угольного пласта имеет свое объяснение и связано с процессом его эволюции [23, 24], при котором уголь обогащается атомами углерода и обедняется атомами водорода и кислорода в процессе углефикации. С повышением степени метаморфизма угля, особенно после первого этапа, при переходе границы ($R_{o,max} = 0,6\%$), массивные кислородсодержащие и водородсодержащие функциональные группы отслаиваются, поскольку мостиковые связи между гетероатомами и молекулярными скелетами постоянно разрушаются. Кроме того, микропоры, образовавшиеся в местах, где различные функциональные группы располагались беспорядочно или были переплетены с макромолекулами в структуре угля, обычно являются за-

крытыми или полузакрытыми из-за сужения и закупорки поровых каналов.

На второй стадии углефикации уголь испытывает эффекты пиролиза и ароматизации ($1,3\% < R_{o,max} < 2,5\%$), что приводит к образованию ароматических углеводородов в органическом веществе, которое затем концентрируется в жидком и газообразном состояниях [25, 26]. Эти высокотемпературные жидкости вызывают воздействие высокого давления и могут вызвать набухание окружающей угольной матрицы.

Впоследствии, когда давление расширения газа и напряжение матрицы достигают равновесного состояния, образуется множество новых пор, называемых газовыми порами. Во многих случаях эти поры относятся к категории закрытых из-за их изолированности друг от друга внутри угольной матрицы. Кроме того, первичные входы в поры могут блокироваться из-за непропорциональной реакции при относительно высокой температуре пиролиза, что предотвращает дальнейший пиролиз.

С превращением лигнита в антрацит скорость производства сухого газа достигает своего пика, а объем закрытых пор также достигает максимального значения. В то же время изменения в кольцевой полимеризации и наложении ароматических слоев являются эффективными эволюционными механизмами углефикации. В ходе этого процесса распадающиеся малые молекулы объединяются друг с другом или с исходными молекулами, образуя макромолекулы, в результате чего создается более упорядоченная структура, чем у битуминозного угля.

На конечной стадии углефикации происходит процесс графитизации и образуется слоистая структура графита. Внутренняя структура становится предельно упорядоченной, а закрытая пористость снижается до минимального значения.

На основании приведенных выше выводов подтверждается уменьшение количества закрытых пор на стадии антрацита.

Основные приближения теоретической оценки содержания метана в различных фазовых состояниях

С учетом закрытой пористости метан в угольном пласте может находиться в трех состояниях: (1) — свободном в объеме трещиновато-поровой системы, (2) — адсорбированном на поверхности пор и трещин и (3) — абсорбированном (растворенном) в матрице угольного вещества. Метан в газогидратном состоянии мы не учитываем, поскольку нас интересуют предельные (максимальные) значения содержания метана в угле, а наличие воды снижает метаноемкость угольного пласта. Метаногидрат представляет собой макромолекулу, в которой одна молекула метана CH_4 находится в окружении в среднем шести молекул воды H_2O . При обычных условиях угольных пластов, где температура существенно превышает температуру на дневной поверхности, метаногидрат не способен образовываться.

При вычислении содержания метана в различных фазовых состояниях необходимо выяснить следующие положения:

- пределы применимости закона Генри;
- каков смысл энергетического параметра Ψ , входящего в выражение для растворимости метана в твердой матрице угольного вещества;
- чему равна энергия связи растворенного в угольном веществе метана;
- стадийность процесса поглощения метана углем;
- необходимость учета закрытой и открытой пористости;
- применимость изотермы Ленгмюра для метана, адсорбированного на поверхности пор.

Закон Генри

При вычислении количества растворенного метана используем закон Генри, который исходит из предположения, что концентрация молекул сорбированного метана значительно меньше концентрации молекул в свободном состоянии в объеме пор. Обычно предполагается, что концентрации молекул в твердом растворе, ρ_s , и в объеме пор, ρ , связаны уравнением Генри:

$$\rho_s = v \rho, \quad (1)$$

где v — растворимость:

$$v = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{|\Psi|}{T} \right). \quad (2)$$

В равенстве (1) величины ρ_s и ρ выражены в единицах $1/\text{м}^3$. Равенство (1) выполняется, по-видимому, при давлениях ниже 3 МПа. При более высоких давлениях необходимо переходить к формуле Ленгмюра, которую обычно используют при аппроксимации кривой адсорбции на поверхности твердого тела. Только на начальной части кривой справедлив закон Генри и кривые совпадают. Для адсорбции рекомендуется использовать формулу Ленгмюра [27].

В выражении (2) через Ω обозначен объем твердой матрицы пористой среды, приходящейся на одну молекулу метана, сорбированную по типу раствора внедрения. Под параметром Ψ , стоящим в экспоненте, обычно понимают энергию связи ε_s молекулы, растворенной в угольном веществе [28].

Химические потенциалы

Для вычисления равновесного содержания различных состояний метана в пласте необходимо принять равенство химических потенциалов.

$$\mu_f = \mu_{ad} = \mu_s. \quad (3)$$

Химпотенциал для молекулы свободного метана равен

$$\mu_f = \frac{G}{N_A} = \frac{i}{2}kT - \frac{i+2}{2}kT \ln T + kT \ln P + \frac{PV}{N_A} \quad (4)$$

где N_A — число Авогадро, $G = G(P, T)$ — потенциал Гибса, V — объем моля газа, k — постоянная Больцмана. Для метана в объеме пор число степеней свободы $i = 6$. Тогда

$$\mu_f = \frac{G}{N_A} = 3kT - 4kT \ln T + kT \ln P + \frac{PV_f}{N_A} \quad (5)$$

Для адсорбированного метана химпотенциал выразится как

$$\mu_{ad} = 3kT - 4kT \ln T + \frac{PV'}{N_A} + \frac{E_{ad}}{N_A}, \quad (6)$$

где E_{ad} — энергия адсорбции.

Химпотенциал растворенного метана:

$$\mu_s = \frac{i}{2}kT - \frac{C_p}{N_A} T \ln T + kT \ln P_s + P_s \frac{V_s}{N_A} - \varepsilon_s \quad (7)$$

где V_s — объем моля сорбированного (растворенного) метана; P_s — парциальное давление сорбированного метана.

С учетом выражений для теплоемкостей идеального газа имеем:

$$\mu_s = \frac{1}{2}kT - \frac{3}{2}kT \ln T + kT \ln P_s + P_s \frac{V_s}{N_A} - \varepsilon_s \quad (8)$$

Запишем в таком же виде химпотенциал адсорбированного метана:

$$\mu_{ad} = 3kT - 4kT \ln T + \frac{P_{ad} V_{ad}}{N_A} + \varepsilon_{ad}, \quad (9)$$

где V_{ad} — объем моля адсорбированного метана; P_{ad} — парциальное давление

адсорбированного метана. В равновесии должно выполняться равенство этих трех химпотенциалов.

Из равенства химпотенциалов для растворенной молекулы и молекулы в объеме пор ($\mu_s = \mu_f$) следует равенство

$$n_s = 4,48 \cdot T^{-\frac{3}{2}} \cdot n \cdot \exp\left(\frac{|\varepsilon_s|}{kT}\right). \quad (10)$$

При $T = 300$ К и $\varepsilon_s = (40 - 50)$ кДж/моль имеем $\varepsilon_s/kT = 45\,000$ Дж / $2493 = 18$. Если считать, что $\Psi = \varepsilon_s$ — энергия связи растворенной молекулы метана в угольном веществе, то, согласно выражению (10), получаем $n_s/n = 5,7 \cdot 10^4$, что явно не удовлетворяет условию применимости закона Генри.

Если известна растворимость, можно вычислить содержание метана, адсорбированного в угольном веществе. Перейдем от концентрации метана в объеме пор к давлению, согласно уравнению состояния идеального газа:

$$p = P / T, \quad (11)$$

где давление выражено в Па, а T — в энергетических единицах. С учетом этих размерностей получаем для p размерность $1/\text{м}^3$. Поскольку растворимость v всегда меньше единицы, концентрация метана в твердом растворе не может превышать концентрацию метана в объеме пор. Содержание растворенного метана при перерасчете на атмосферное давление P_a будет равно

$$V_s = \frac{v(1-\gamma)P}{\rho_c P_a}, \quad (12)$$

где ρ_c — плотность угольного вещества, $\text{т}/\text{м}^3$; γ — полная пористость. При подстановке $v = 0,2$, $\gamma = 0,2$, $\rho_c = 1,4$ $\text{т}/\text{м}^3$, $P = 50$ МПа, $P_a = 0,1$ МПа и получим $V_s = 57,1$ $\text{м}^3/\text{т}$. При этом содержание метана в объеме пор, в пересчете на атмосферное давление (метаноемкость) при

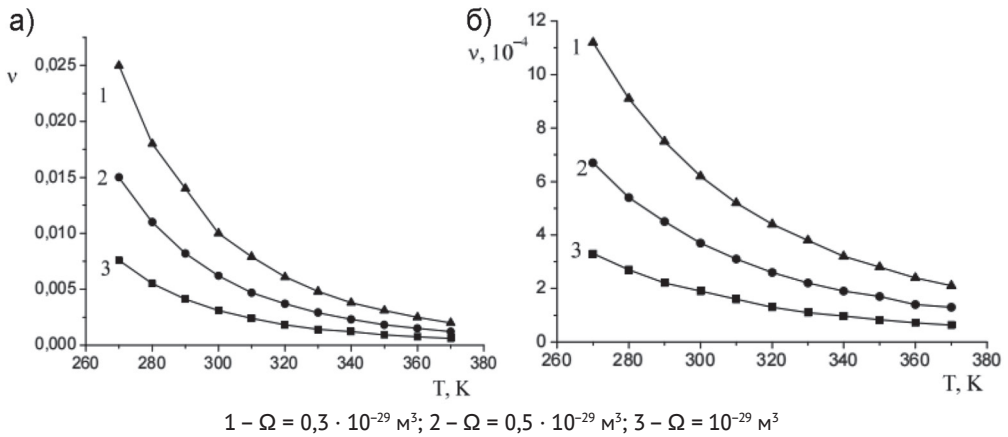


Рис. 1. Растворимость метана в зависимости от температуры. Варианты: $\Psi = 13$ кДж/моль, $E_f = 25$ кДж/моль (а); $\Psi = 18$ кДж/моль, $E_f = 30$ кДж/моль (б) [составлен авторами].

Fig. 1. Methane solubility depending on temperature. Options: $\Psi = 13$ kJ/mol, $E_f = 25$ kJ/mol (a); $\Psi = 18$ kJ/mol, $E_f = 30$ kJ/mol (b) [compiled by the authors]

той же температуре, вычисляется согласно выражению

$$V_p = \frac{\gamma P}{\rho_c P_a} \quad (13)$$

При подстановке всех значений имеем $V_p = 71,4$ м³/т. То есть при указанных параметрах, действительно, содержание метана, растворенного в матрице угля, сравнимо с содержанием метана в объеме пор. В существующих условиях ведения горных работ пластовое давление в 50 МПа не реализуется, и такое содержание растворенного метана недостижимо.

На рис. 1 представлены несколько вариантов растворимости, вычисленных для интервала температур согласно формуле (2). Как следует из рисунка, растворимость меняется в широком диапазоне, от 0,025 до 10^{-4} .

Стадийность процесса растворимости

Поглощение газов твердым телом представляет собой процесс из нескольких этапов: (1) — поверхностная адсорбция, (2) — поглощение и (3) — диффузия молекул в глубину. Для физической ад-

сорбции этот процесс — экзотермический (с выделением тепла). Исключение какой-либо из этих стадий невозможно, иначе растворение не будет происходить. Для внедрения в кристаллическую решетку молекула после адсорбции на поверхности должна еще дополнительно приблизиться к атомам твердого тела, т.е. преодолеть еще один потенциальный барьер. Таким образом, необходима дополнительная энергия, чтобы преодолеть этот барьер. Она называется энергией активации ϵ_s процесса растворения [29].

Молекулы преодолевают энергетические барьеры, занимая минимумы потенциального рельефа твердого тела, перемещаясь путем диффузионных скачков с преодолением активационных барьеров высотой ϵ_a , соответствующей энергии активации диффузионных процессов. Поэтому Ψ не является энергией связи молекул метана в состоянии растворимости. Она характеризует разность энергий — энергии связи E_0 молекулы, растворенной в объеме, и энергии связи молекулы в состоянии адсорбции на поверхности пор и трещин: $\Psi = E_0 - E_f$. Таким образом, второй пункт можно считать рассмотренным.

Таблица 1

Энергия активации диффузии метана из угля различных марок [составлена авторами]
Activation energy of methane diffusion from coal of different grades [compiled by the authors]

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
Энергия активации, E , кДж/моль	45,7	41,1	31,9	25,9	29,3	32,6	50,2

Ранее мы показали, что энергия связи молекулы метана в растворе должна быть близкой к 40–50 кДж/моль [30, 31]. Этот вывод сделан на основе экспериментов по длительному насыщению образцов углей Донбасса метаном в камере высокого давления. Из представленной табл. 1 следует, что максимальные энергии активации диффузии метана в угле близки к указанным выше значениям.

Попробуем обосновать значения энергии связи метана в растворенном виде на уровне $E_0 \geq 40$ кДж/моль, используя представления, которые дает ядерный магнитный резонанс (ЯМР) о ширине линий для водородсодержащих сред. Подвижность молекул адсорбента может быть измерена с помощью спектрометра ЯМР, непрерывного или импульсного.

При измерениях спектрометром ЯМР ширина линии поглощения водорода ΔB (выраженная через магнитную индукцию), регистрируемая на резонансной частоте $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$, определяется равенством $1/T_2 = \gamma \Delta B$, где γ — гиромагнитное отношение для протона; T_2 — время спин-спиновой (поперечной) релаксации, измеряемой на импульсном спектрометре. При записи этого выражения в системе СИ $\gamma = 2,675 \cdot 10^8$ Тл⁻¹·с⁻¹. Если записать все равенства для напряженности магнитного поля, то $1/T_2 = \gamma \Delta H$ и $\gamma = 4257$ Гц/Э.

Мы воспользуемся данными, полученными для углей Донбасса с помощью ЯМР-спектрометра широких линий с резонансной частотой контура автодина $\nu_0 = 17,8$ МГц. Измерялась ширина линии метана при его десорбции в течение трех суток. Одновременно велась

измерения на импульсном спектрометре. Непосредственно после вскрытия емкости с метанонасыщенным углем время релаксации метана $T_{2м}$ изменялось по линейному закону:

$$T_{2м} = 2,086 \cdot 10^{-3} - 2,18 \cdot 10^{-8} \cdot t. \quad (14)$$

В этом выражении $T_{2м}$ и t — в секундах. Время релаксации для водорода, входящего в состав угля, равно $T_{2с} = 56$ мкс и характеризует наименьшую подвижность протонов, которые имеются в образце. Если перевести это значение в ширину линии, то получим $\Delta H = 4,2$ Э. Считается также, что ширина «узкой» линии $\Delta H = (0,3 - 0,5)$ Э соответствует адсорбированной на поверхности пор компоненте метана. Соответствующее время $T_{2м} = (780 - 470)$ мкс. Измеренное для метана значение $T_{2м} = 340$ мкс при низких температурах ($T = 180$ К) в переводе к ширине линии дает значение $\Delta H = 0,7$ Э. Воспользуемся зависимостью от времени (14) для спин-спиновой релаксации и построим график, который дает представление об изменении ширины узкой линии от времени при десорбции CH_4 из угольного образца (рис. 2). Согласно этой зависимости, начальное значение $\Delta H = 0,1$ Э, что характеризует наиболее подвижную часть молекул метана.

Только через 60 000 с = 16,7 ч ширина линии увеличится до $\Delta H = 0,3$ Э. А значения $\Delta H = 2,0$ Э достигнет через 25 ч. Если принять, что такая ширина относится к метану, растворенному в твердой матрице угольного вещества, то соответствующее время релаксации $T_{2м} = 117$ мкс. Для $\Delta H = 1,0$ Э $T_{2м} = 235$ мкс.

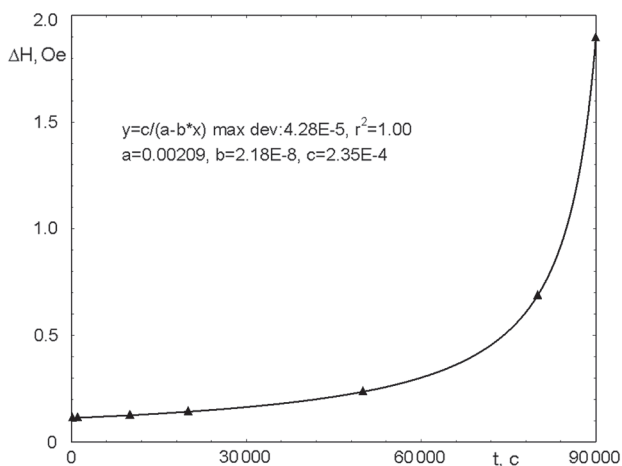


Рис. 2. Изменение ширины «узкой» линии со временем по экспериментальным данным импульсного спектрометра ЯМР [составлен авторами]

Fig. 2. Change in the width of the "narrow" line over time according to experimental data from a pulsed NMR spectrometer [compiled by the authors]

Времена спин-решеточной T_1 и спин-спиновой релаксации T_2 связаны с вращательными временами релаксации τ_c при внутримолекулярном диполь-дипольном механизме взаимодействия равенствами [32]:

$$\frac{1}{T_1} = M_2 \tau_c \left[\frac{2/3}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{8/3}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right]$$

$$\frac{1}{T_2} = M_2 \tau_c \left[\frac{5/3}{1 + (\omega_0 \tau_c)^2} + \frac{2/3}{1 + (2\omega_0 \tau_c)^2} \right] \quad (15)$$

где $M_2 = \frac{9}{20} \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \frac{\hbar^2 \gamma^4}{r^6}$ — для двух-атомной молекулы; ω_0 — ларморовская частота; γ — гиромагнитное отношение для протона; r — расстояние между ближайшими протонами в молекуле; μ_0 — магнитная проницаемость вакуума.

Сравним значения τ_c для двух моментов времени, когда ΔH увеличилось до 1,0 Э. Примем начальное значение энергии активации (или связи) $E = 15$ кДж/моль. Для времени релаксации τ_c выполняется равенство согласно Френкелю:

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E / RT). \quad (16)$$

Тогда для двух моментов времени можно записать:

$$\frac{\tau_{c,1}}{\tau_{c,2}} = \frac{T_{2,2}}{T_{2,1}} = \exp \left\{ \frac{-(E_2 - E_1)}{RT} \right\} \quad (17)$$

и

$$\ln \left(\frac{\Delta H_2}{\Delta H_1} \right) = \ln \left(\frac{T_{2,1}}{T_{2,2}} \right) = \frac{E_2 - E_1}{RT}. \quad (18)$$

Из последнего равенства (18) можем вычислить значение энергии активации E_2 , если примем за начальное значение $E_1 = 15$ кДж/моль. Получим для $\Delta H_2 = 1$ Э, $E_2 = 15 + 5,7 = 20,7$ кДж/моль, для $\Delta H_2 = 2$ Э $E_2 = 15 + 7,5 = 22,5$ кДж/моль. Получается, что изменение энергии связи (или активации) незначительное.

И наконец, вычислим, какой должна быть ширина линии при $E_2 = 40$ кДж/моль. Получили нереальные значения. Поэтому исходим из того, что для адсорбированной компоненты энергия активации (связи) не должна превышать 30 кДж/моль. Тогда растворенная компонента CH_4 должна иметь максимальную энергию связи $E_0 = \Psi + E_f = 25 + 30 = 55$ кДж/моль. Действительно, при ис-

следовании десорбции метана из угольных образцов максимальные значения энергии активации в экспериментах достигали 60 кДж/моль. Если мы обратимся к традиционному выражению для вычисления полного содержания метана в угольном пласте [30], то оно записывается в следующем виде:

$$Q = \frac{P}{P_a n_c} \left[\gamma_0 + v(1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{v} \right) \right], \quad (19)$$

где P/P_a — отношение пластового давления к атмосферному, n_c — плотность угля.

Равенство (19) показывает количество метана, выраженное в молекулах на единицу объема газозольного массива в кубических метрах газа (при атмосферном давлении) на 1 т угля. Например, при пластовом давлении $P = 30$ атм, открытой пористости $\gamma_0 = 0,05$, закрытой пористости $\gamma = 0,3$, растворимости $v = 0,01$ и плотности угля $n_c = 1,3$ т/м³ содержание метана в пласте будет 7,5 м³/т, или 0,5% массы. При данных значениях вполне допустима газоносность в 26–28 м³/т, измеренная для пласта Кузбасса на горизонте 550 м, если содержание метана растворенного и свободного сравнимы по величине, а геостатическое давление на этом уровне

$$P = \gamma gh = 2200 \text{ [кг/м}^3] \cdot 10 \text{ [м/с}^2] \cdot 550 \text{ [м]} = 1,2 \cdot 10^7 \text{ [кг/(м} \cdot \text{с}^2)]} = 12,1 \text{ МПа.}$$

Как показано выше, энергия связи молекулы метана в твердом растворе должна быть на уровне 40 кДж/моль. Поэтому после вычислений, сделанных ранее (см. рис. 1), для дальнейших вычислений предельно допустимого количества метана в угольном веществе следует взять вариант с энергией связи адсорбции на поверхности пор $E_f = 25$ кДж/моль и $\Psi = 13$ кДж/моль, или второй вариант: $E_f = 30$ кДж/моль и $\Psi = 18$ кДж/моль. Растворимость можно варьиро-

вать, меняя Ω . Если $\Omega_0 = 5,2 \cdot 10^{-28}$ м³ соответствует упаковке молекул через 1 нм, то можно упаковать плотнее: через 0,5 нм. Тогда $\Omega_0/\Omega_1 = V_0/V_1 = (r_0/r_1)^3 = 23 = 8$, и $\Omega_1 = 0,125 \cdot \Omega_0$.

Обычно предполагается, что концентрация молекул ρ_s в твердом растворе связана с плотностью газа ρ_g в пористом объеме уравнением Генри (1), в котором растворимость $v \ll 1$. Равенство (1) выполняется, по-видимому, до давления 1 МПа. При более высоких давлениях необходимо переходить к формуле Ленгмюра. Как было показано выше, при малых значениях растворимости ($v = 0,2$) получилось, что содержание растворенного метана сравнимо с его содержанием в объеме пор и трещин угля.

На самом деле для вычисления растворенного метана важна концентрация молекул CH_4 , закрепленных на поверхности пор и трещин. Заполнение такими молекулами поверхности пор будет определять возможность их проникновения в матрицу угольного вещества в результате твердотельной диффузии в соответствии с равенством химпотенциалов растворенных и адсорбированных молекул газа $\mu_s = \mu_{ad}$.

Адсорбция

Рассмотрим, как следует вычислять количество метана, адсорбированного на поверхности пор. Из равенства химпотенциалов объемной и адсорбированной молекул ($\mu_f = \mu_{ad}$) следует выражение, аналогичное растворимости для твердого раствора:

$$\eta = \frac{1}{\sigma \Lambda} \left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{|E_f|}{T} \right) \quad (20)$$

где σ — площадь, приходящаяся на одну адсорбированную молекулу; Λ — величина, обратная удельной поверхности пор и трещин, т.е. $\Lambda - 1 = S/V$. Метод

МУРН позволяет измерить S/V для всего объема пор, включая закрытые поры, не связанные с внешней поверхностью угольного образца.

В общем случае объем адсорбированного газа на поверхности порового пространства молекул определяется изотермой Ленгмюра [33]:

$$V = V_{\max} \frac{BP}{1 + BP}, \quad (21)$$

где V — объем газа, адсорбированный на единицу веса твердого тела при давлении P ; V_{\max} — максимально возможный объем монослоя на единицу массы твердого тела. Постоянная $B = 1/P_L$ — константа Ленгмюра; P_L — давление, при котором обеспечивается покрытие половины поверхности.

При лабораторных условиях, где трудно достичь давлений, существующих в угольном пласте, $(1 + BP) \approx 1$, и уравнение (21) сводится к прямой линии, проходящей через начало координат на графике зависимости сорбированного объема от давления. В этом случае справедлив закон Генри, который выражается равенством

$$V = V_{\max} \cdot B \cdot P, \quad (22)$$

где $V_{\max} \cdot B$ — постоянная Генри (C).

Если изотерму Ленгмюра записать для количества адсорбированных на поверхности порового пространства молекул метана ρ_{ad} в расчете на единицу объема угля [27, 34],

$$\rho_{ad} = \frac{V_b \rho}{\sigma \Lambda (1 + V_b \rho)}, \quad (23)$$

то закон Генри для адсорбции запишется в виде

$$\rho_{ad} = \eta \cdot \rho. \quad (24)$$

При переходе к давлению газа в объеме пор получаем равенство

$$\rho_{ad} = \eta \cdot \frac{P}{T}, \quad (25)$$

где относительное содержание адсорбированной компоненты в общей метаноёмкости угля определится в соответствии с выражением (20). Для метана площадь, занимаемая молекулой, в проекции на поверхность равна $\sigma = 0,16 \text{ нм}^2$ [27, с. 300] или $0,20 \text{ нм}^2$ [28]. Удельная поверхность $\Lambda - 1 = S/V$ имеет большие различия в зависимости от метода их определения. Низкотемпературная адсорбция азота дает значения $A = 0,05 - 1,5 \text{ м}^2/\text{г}$ для углей Донецкого бассейна [2]. При измерениях МУРН получены более высокие значения $A = 0,2 - 3,6 \text{ м}^2/\text{г}$. Первый метод дает представление об удельных поверхностях открытых пор. МУРН позволяет оценить вклад микропористости в величина A для всего объема угля, включая закрытую пористость. Если принять плотность углей $1,4 \text{ г}/\text{м}^3$, то можно перейти к удельной площади S/V . Из экспериментов для углей Донбасса получено $S/V = 3 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$. Максимальные значения соответствуют минимальным по размерам пор (микропорам).

Поскольку наибольший вклад в количество адсорбированных молекул вносят микропоры, оценим их вклад в общую метанообильность. Произведение $\sigma \Lambda = 0,16 \cdot 10^{-18} \times (1/5 \cdot 10^6) = 0,032 \cdot 10^{-24} = 3,2 \cdot 10^{-26}$ намного меньше, чем Ω , которое использовали при вычислении метана в твердом растворе (рис. 1).

Поэтому оценим согласие всех величин, входящих в закон Генри, выразив его через давление и температуру:

$$V_{ad} = \eta \cdot \frac{P}{P_a} = \frac{1}{\sigma \Lambda T} \left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{|E_f|}{T} \right). \quad (26)$$

Часто встречается утверждение, что большая часть метана в угольном пласте находится в адсорбированном со-

стоянии. Так ли это? Проверим это утверждение.

Поскольку произведение $\rho_{ad}\sigma\Lambda$ — удельное содержание адсорбированных молекул метана на стенках пор и трещин, то $\rho_{ad}\sigma\Lambda = 0,5$ — половина молекул метана, находящихся в адсорбированном состоянии. Тогда можно оценить давление, при котором будет выполняться это условие из равенства

$$\rho_{ad} = \frac{1}{\sigma\Lambda} \frac{P}{T} \left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \cdot \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{|E_f|}{T} \right) \quad (27)$$

Для комнатной температуры $T = 300$ К эта формула примет вид

$$P = 2,44 \cdot 10^7 \rho_{ad} \sigma \Lambda \cdot \exp\left(\frac{-|E_f|}{T} \right), \quad (28)$$

где давление выражено в МПа. Если принять $E_f = 25$ кДж/моль, то удельному содержанию 0,5 адсорбированной компоненты метана будет соответствовать давление $P = 553$ МПа. Для тех же условий для удельного содержания адсорбированного метана 10% необходимо иметь давление газа в поровом пространстве $P = 110$ МПа. Но если $E_f = 35$ кДж/моль, то для 10% достаточно давления $P = 2$ МПа.

Теперь можно аналогично оценить, какое давление необходимо, чтобы обеспечить хотя бы 50% молекул метана в твердом растворе при энергии связи $\Psi = 40$ кДж/моль при $T = 300$ К. Воспользуемся той же формулой, но вместо произведения $\rho_{ad}\sigma\Lambda$ возьмем $\rho_s\Omega = 0,5$, где ρ_s — концентрация метана в твердом растворе ($1/\text{м}^3$). Получим, что $P = 1,37$ МПа. Если взять $\rho_s\Omega = 0,1$, то получим P еще меньше. Значит, здесь что-то не так. Как было показано выше, на самом деле Ψ не является энергией

связи молекулы метана, растворенной в твердой матрице угольного вещества.

Предельные значения метаноемкости

Предельные значения метаноемкости можно получить из экспериментальных данных для сорбированной компоненты согласно закону Генри и для адсорбированной компоненты по изотерме Ленгмюра. Они будут определяться предельными значениями заполнения поверхности пор и объема твердой матрицы.

Во-первых, согласно нашему исследованию, в выражении для растворимости v величина Ψ не является энергией связи метана в твердом растворе, а выражается в виде разности $\Psi = E_0 - E_f$. Здесь E_0 — энергия связи в твердом растворе. Она же соответствует переходу молекулы из сорбированного состояния в свободное. Вторая величина E_f совпадает с энергией связи молекулы в адсорбированном состоянии на поверхности пор и трещин. Как было показано выше, для того чтобы занять положение в объеме угольной матрицы, молекула должна преодолеть два барьера. Один соответствует адсорбции на поверхность пор, а второй — при внедрении в объем угольного вещества в результате твердотельной диффузии.

Поэтому мы можем положить, что $E_0 = 40$ кДж/моль, а $E_f = 25$ кДж/моль, как в предыдущем примере. Вычислим содержание растворенного метана при $\Psi = 15$ кДж/моль и $\rho_s\Omega = 0,5$:

$$P = 2,43 \cdot 10^7 \rho_s \Omega \cdot \exp\left(\frac{-|\Psi|}{T} \right). \quad (29)$$

Получили $P = 30\,000$ МПа, что невероятно. Попробуем подобрать Ψ , чтобы получить разумные оценки давления для $\rho_s\Omega = 0,5$. Поскольку в (29) присутствует экспонента, то зависимость от степени очень большая. Пусть $\Psi = 30$ кДж/моль, тогда $P = 75$ МПа. При

этом $E_a = 55$ кДж/моль, что вполне разумно.

Реальная концентрация абсорбированного метана может быть оценена из равенства $\rho_s \Omega = 0,5$ и определяется величиной Ω . Хотелось бы определить растворимость в этом варианте. Примем упаковку молекул через 0,5 нм. Тогда (см. выше) $\Omega = 0,125 \cdot 5,2 \cdot 10^{-28} = 6,5 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ и $\rho_s = 7,7 \cdot 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

Для вычисления растворимости запишем закон Генри:

$$\rho_s = v \cdot \frac{P}{T}, \quad (30)$$

где давление в объеме пор P выражено в Па, а температура T — в энергетических единицах. После подстановки $P = 7,5 \cdot 10^6$ Па и $T = 4,14 \cdot 10^{-21}$ Дж получаем $v = \rho_s T / P = 42$. Это нереальная величина. Поэтому нужно увеличить Ω (т.е. снизить концентрацию растворенных молекул CH_4) примерно в 200 раз, чтобы получить $v = 0,2$. То есть $\Omega = 200 \cdot 6,5 \cdot 10^{-29} = 130 \cdot 10^{-28} = 1,3 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$. Получается достаточно слабый раствор с упаковкой $\Omega_0 / \Omega = V_0 / V_1 = (r_0 / r_1)^3 = (5,2 \cdot 10^{-28} / 1,3 \cdot 10^{-26}) = (1/4000)$. Из этого отношения следует $r_0 / r_1 = 1/63$, т.е. молекулы упакованы на расстоянии в 63 нм. Концентрация $\rho = 0,5 / \Omega = 0,5 / 1,3 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3 = 3,8 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$.

Оценим метаноносность, создаваемую растворенным метаном, для этого случая, согласно (12). Примем значения полной пористости и других величин такие же, как ранее: $\gamma = 0,2$, $\rho_c = 1,4 \text{ т/м}^3$, $P = 7,5$ МПа, атмосферное давление $P_a = 0,1$ МПа, $v = 0,2$. Получим $V_s = 8,6 \text{ м}^3/\text{т}$. При этом метаноносность для свободного газа, входящего в поры и трещины, в соответствии с равенством (13) будет равно $V_p = 10,7 \text{ м}^3/\text{т}$. То есть содержание растворенного метана составит 45% от свободного метана. При этом мы не учли метан, адсорбированный на поверхности порового пространства.

Для оценки метаноносности адсорбированного метана воспользуемся равенством (28). При этом учтем, что рассматривается вариант, при котором энергия связи абсорбции $E_a = 55$ кДж/моль, $E_f = 25$ кДж/моль, $T = 300$ К, давление в порах $P = 7,5$ МПа (соответствует глубине угольного пласта $h = 330$ м). При максимальном заполнении поверхности пор молекулами метана произведение $\sigma \Lambda = 0,16 \cdot 10^{-18} \times (1/5 \cdot 10^6) = 3,2 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$. Вычислим произведение двух круглых скобок в (26) при $T = 300$ К (где температура в энергетических единицах):

$$\left(\frac{h^2}{2\pi m T} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} = 1,7 \cdot 10^{-34}.$$

Тогда имеем для η :

$$\eta = \frac{1,7 \cdot 10^{-34}}{\sigma \Lambda} \exp\left(\frac{E_f}{T}\right). \quad (31)$$

При подстановке остальных величин имеем $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$, т.е. очень малое значение. Для равенства $\eta = 0,1$ необходимо, чтобы выполнялось $E_f / T = 40$, т.е. $E_f = 99,7$ кДж/моль.

Если взять минимальное значение удельной поверхности, характерное для открытой пористости $S/V = 3 \cdot 10^5 \text{ м}^2/\text{м}^3$, то получим $\sigma \Lambda = 0,16 \cdot 10^{-18} \times (1/3 \cdot 10^5) = 5,3 \cdot 10^{-25}$. При подстановке в (31) также получаем достаточно малое значение $\eta = 0,7 \cdot 10^{-4}$.

Теперь можно оценить метаноносность за счет адсорбированной компоненты из выражения

$$V_{ad} = \eta \frac{P}{\rho_c P_a}. \quad (32)$$

Возьмем $\eta = 1,2 \cdot 10^{-3}$, $\rho_c = 1,4 \text{ т/м}^3$ — плотность угля, и получим $V_{ad} = 0,064 \text{ м}^3/\text{т}$. То есть при любых предельных значениях для энергии связи молекулы метана с поверхностью пор и максимальной упаковкой в один слой молекул на поверхности пор содержание адсорби-

рованной компоненты будет мало по сравнению с содержанием метана в объеме пор. В значительной степени это зависит от заполнения поверхности пор молекулами газа, которое определяется в реальных условиях количеством адсорбционных центров, и от значения энергии связи E_f .

Ранее мы получили, что энергия связи при адсорбции метана на углях не превышает 30 кДж/моль. А наиболее плотное заполнение поверхности соответствует $\sigma = 0,16 \text{ нм}^2$. Поскольку удельная поверхность равна $(S/M) = 5 \cdot 10^6 \text{ м}^2/\text{м}^3$, то плотность молекул на этой поверхности определится из выражения $(S/M)/\rho_{ad} = \sigma$. Для условий, принятых ранее ($T = 300 \text{ К}$, $P = 7,5 \text{ МПа}$, $\gamma = 0,2$, $\rho_c = 1,4 \text{ т/м}^3$), предельное значение ρ_{ad} при однослойном заполнении будет равно $3,15 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$. Поскольку содержание метана в объеме пор определится из равенства

$$\rho = \gamma \frac{P}{T} \quad (33)$$

и равно $3,6 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$, величина $\eta = 0,087$.

Остается выяснить, при каком значении E_f возможно максимальное заполнение поверхности пор. Воспользуемся равенством (28) для оценки давления. Перепишем его для случая адсорбции:

$$P / 2,44 \cdot 10^7 \rho_{ad} \sigma \Lambda = \exp\left(\frac{-E_f}{T}\right), \quad (34)$$

и прологарифмируем:

$$\ln\left[P / (2,44 \cdot 10^7 \rho_{ad} \sigma \Lambda)\right] = \left(\frac{-E_f}{T}\right). \quad (35)$$

Получается $E_f = 31,5 \text{ кДж/моль}$, что хорошо соответствует экспериментальным данным для максимальной энергии активации адсорбции метана на поверхности пор и трещин углей.

Модель мономолекулярной адсорбции Ленгмюра широко используется для адсорбции/десорбции метана, так как позволяет объяснить экспериментальные данные. Модель Ленгмюра является специальным случаем модели БЭТ, в которой каждая молекула первого адсорбционного слоя является центром адсорбции для молекул второго слоя, второй слой — для третьего и т.д.

Рассмотрим более детально адсорбцию метана на углях в соответствии с моделью Ленгмюра. Воспользуемся экспериментальными данными, приведенными в публикации [35] для углей Донецкого бассейна. Эксперименты по насыщению проводились при давлении $P = 5 \text{ МПа}$. Открытая пористость γ принималась равной 0,05.

Данные представлены в табл. 2, изотерма Ленгмюра имеет вид [35]

$$Q = \frac{Q_{\max} \cdot b \cdot P}{1 + b \cdot P}, \quad (36)$$

Таблица 2

Параметры функции $Q = f(P)$ адсорбции метана в образцах угля [составлена авторами]
Parameters of the function $Q = f(P)$ of methane adsorption in coal samples [compiled by the authors]

№	Марка	Выход летучих, %	Q_{\max} , см ³ /г	P_L , МПа	Q , см ³ /г	η
1	Г	41	9,5	6,9	4,95	2,8
2	Г	37	12,1	7,5	6,05	3,4
3	Ж	35	7,2	5,5	4,15	2,3
4	Ж	30	12,8	8,3	6,08	3,4
5	Т	9	15,6	4,25	9,96	5,6
6	А	5	26,7	3,44	18,3	10,3

где Q_{\max} — максимальный объем монослоя ($\text{см}^3/\text{г}$); $b = 1/P_L$ — константа Ленгмюра ($\text{м} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{с}^2$); P_L — давление, при котором заполнена половина поверхности сорбционного монослоя.

Оценим из табл. 2 значения η . Мы знаем, что метана в объеме пор $V = Q = \gamma P/P_a \rho_c = \gamma 50/1,4 = 35,7 \gamma = 1,78 \text{ см}^3/\text{г}$. Для закона Генри в виде $Q_{\text{ад}} = \eta Q_p$ получаем, что $\eta = (2,3 - 10,3)$.

Поэтому вполне реальными являются экспериментальные значения адсорбированной компоненты метана, при которой $\eta > 1$, хотя поверхность пор не заполнена полностью молекулами газа, поскольку для этого необходимы давления, превышающие давление P_L .

Только в этом случае энергия связи в формулах является средней по полимолекулярному адсорбционному слою. В то же время при вычислении содержания растворенной компоненты E_p , входящая в разность $\Psi = E_0 - E_p$, относится к первому адсорбционному слою, непосредственно контактирующему с поверхностью адсорбента (угля).

Итак, если известна полная пористость, равенство для вычисления полной метаноемкости запишется в следующем виде:

$$V = \frac{P}{\rho_c P_a} [\gamma + \eta + v(1 - \gamma)], \quad (37)$$

где γ — полная пористость, включающая как открытую, так и закрытую. Последняя вычисляется из малоуглового

рассеяния нейтронов (МУРН) или рентгеновского излучения (МУРР).

Заключение

Метаносность угольных пластов в значительной степени определяет опасность ведения горных работ в процессе добычи угля. Предварительная дегазация не может обеспечить удаление всего метана из трещиновато-пористой структуры угля. Даже после извлечения угля на поверхность и во время транспортировки продолжается его дегазация. Рассмотренные в данной работе варианты оценки содержания метана на основе физико-химических представлений о растворимости и адсорбции газов в сложной гетерогенной структуре угольного вещества показали, что до 50% метана может содержаться в системе закрытых пор и в сорбированном состоянии в матрице угольного вещества.

Предлагаемый метод расчета содержания различных фазовых состояний метана позволяет прогнозировать его полное равновесное содержание на различных глубинах с учетом его распределения в системе пор, на их поверхности и растворенного в матрице угольного вещества. Малоугловое рассеяние нейтронов позволяет экспериментально определить полную пористость и обеспечивает более надежное вычисление содержания метана и прогноз газоносности угольных пластов для углей различной степени углефикации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Skipochka S., Palamarchuk T., Prokhorets L., Kyrylov A., Kurinnyi V.* Theoretical estimation of methane's phase components volumes in coal seams // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2022, vol. 970, no. 1, article 012008. DOI: 10.1088/1755-1315/970/1/012008.
2. *Vasilenko T., Kirillov A., Islamov A., Doroshkevich A.* Study of hierarchical structure of fossil coals by small-angle scattering of thermal neutrons // Fuel. 2021, vol. 292, article 120304. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120304.
3. *Alexeev A. D., Vasilenko T. A., Ulyanova E. V.* Closed porosity in fossil coals // Fuel. 1999, vol. 78(6), pp. 635 – 638. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00198-7.

4. Гендлер С. Г., Степанцова А. Ю., Попов М. М. Обоснование безопасной эксплуатации закрытых угольных складов по газовому фактору // Записки Горного института. — 2024. — С. 1—11.
5. Radlinski Andrzej P., Blach Tomasz, Vu Phung, Ji Yeping, de Campo Liliana, Gilbert Elliot P., Regenauer-Lieb Klaus, Mastalerz Maria Pore accessibility and trapping of methane in Marcellus Shale // International Journal of Coal Geology. 2021, vol. 248, article 103850. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103850.
6. Рудко В. А., Габдулхаков Р. Р., Пягай И. Н. Научно-техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России // Записки Горного института. — 2023. — Т. 263. — С. 795—809.
7. Daniliev S. M., Danilieva N. A., Frid V. I., Mulev S. N. Integration of seismic refraction and fracture-induced electromagnetic radiation methods to assess the stability of the roof in mine-workings minerals // Minerals. 2022, vol. 12, pp. 609—609. DOI: 10.3390/min12050609.
8. Господариков А. П., Ревин И. Е., Морозов К. В. Композитная модель анализа данных сейсмического мониторинга при ведении горных работ на примере Кукисвумчоррского месторождения АО «Апатит» // Записки Горного института. — 2023. — Т. 262. — С. 571—580. DOI: 10.31897/PMI.2023.9.
9. He Lilin, Melnichenko Y. B., Mastalerz M., Sakurovs R., Radlinski A. P., Blach T. Pore accessibility by methane and carbon dioxide in coal as determined by neutron scattering // Energy&Fuels. 2012, vol. 26, pp. 1975—1983. dx.doi.org/10.1021/ef201704t.
10. Tong Liu, Yixin Zhao, Nima Noraei Danesh. The characteristics of closed pores in coals with different ranks // Frontiers in Earth Science. 2021, vol. 9, article 785913. DOI: 10.3389/feart.2021.785913.
11. Шабаров А. Н., Дупак Ю. Н., Батугин А. С. Тектонически напряженные и разгруженные зоны в горном массиве // Уголь. — 1994. — № 7. — С. 28—30.
12. Kazanin O. I., Sidorenko A. A., Ivanov V. V., Mischo H. N. High productive longwall mining of multiple gassy seams: best practice and recommendations // Acta Montanistica Slovaca. 2022, vol. 27(1), pp. 152—162. DOI: 10.46544/AMS.v27i1.11.
13. Шабаров А. Н., Цирель С. В., Морозов К. В., Рассказов И. Ю. Концепция комплексного геодинамического мониторинга на подземных горных работах // Горный журнал. — 2017. — № 9. — С. 59—64. DOI: 10.17580/gzh.2017.09.11.
14. Беляков Н. А., Морозов К. В., Емельянов И. А. Методика обработки данных полевых испытаний по оценке естественного напряженного состояния горного массива методом кольцевой разгрузки // Горный журнал. — 2023. — № 5. — С. 89—96. DOI: 10.17580/gzh.2023.05.13.
15. Бондарев А. В., Шванкин М. В., Николашин С. Ю. Контроль критически важных факторов состояния массива на горнодобывающих предприятиях // Проблемы управления рисками в техносфере. — 2021. — № 4 (60). — С. 13—18.
16. Василенко Т. А., Кириллов А. К., Слюсарев В. В. Исследование иерархической структуры ископаемых углей методом прессования. Определение полной пористости // Физика и техника высоких давлений. — 2015. — № 25 (1-2). — С. 133—142.
17. Zuev B. Ya., Istomin R. S., Kovshov S. V., Kitsis V. M. Physical modeling the formation of roof collapse zones in Vorkuta coal mines // Bulletin of the Mineral Research and Exploration. 2020, vol. 162, pp. 225—234. DOI: 10.19111/bulletinofmre.620478.
18. Qinghe Niu, Jienan Pan, Liwen Cao, Zhongmin Ji, Haichao Wang, Kai Wang, Zhenzhi Wang The evolution and formation mechanisms of closed pores in coal // Fuel. 2017, vol. 200, pp. 555—563.
19. Батугин А. С. Геодинамические эффекты предельно напряженного состояния земной коры // Горная промышленность. — 2023. — № S1. — С. 14—21. DOI: 10.30686/1609-9192-2023-S1-14-21.
20. Rasskazov M., Tereshkin A., Tsoi D., Konstantinov A., Miroshnikov V., Bagautdinov I., Kozhogulov K. Research of the formation of zones of stress concentration and dynamic manifestations based on seismoacoustic monitoring data in the fields of the Kola Peninsula // E3S Web Conference. 2020, no. 192, article 01009. DOI: 10.1051/e3sconf/202019201009.
21. Bahadur J., Ruppert L. F., Pipich V., Sakurovs R., Melnichenko Y. B. Porosity of the Marcellus Shale. A contrast matching small-angle neutron scattering study // International Journal of Coal Geology. 2018, vol. 188, pp. 156—164. DOI: 10.1016/j.coal.2018.02.002.
22. Sakurovs R., He L., Melnichenko Y. B., Radlinski A. P., Blach T., Lemmel H., Mildner D. F. R. Pore size distribution and accessible pore size distribution in bituminous coals // International Journal of Coal Geology. 2012, vol. 100, pp. 51—64.

23. Lei Luo, Jiaxun Liu, Yuchen Zhang, Hai Zhang, Junfang Ma, Yulong You, Xiumin Jiang Application of small angle X-ray scattering in evaluation of pore structure of superfine pulverized coal/char // *Fuel*. 2016, vol. 185, pp. 190–198. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.111.

24. Протосеня А. Г., Беляков Н. А., Буслова М. А. Моделирование напряженно-деформированного состояния блочного горного массива рудных месторождений при отработке системами разработки с обрушением // *Записки Горного института*. – 2023. – Т. 262. – С. 619–627.

25. Li Y., Wang Z. H., Huang Z. Y., Liu J. Z., Zhou J. H., Cen K. F. Effect of pyrolysis temperature on lignite char properties and slurring ability // *Fuel Processing Technology*. 2015, vol. 134, pp. 52–58. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.007.

26. Kang Zhang, Yan Li, Zhihua Wang, Qian Li, Ronald Whiddon, Yong He, Kefa Cen Pyrolysis behavior of a typical Chinese sub-bituminous Zhundong coal from moderate to high temperatures // *Fuel*. 2016, vol. 185, pp. 701–708. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.08.038.

27. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 312 с.

28. Михайлов Б. Н., Немыкина О. В. Определение эффективной энергии активации коррозионного процесса // *Ползуновский вестник*. – 2009. – № 3. – С. 135–136.

29. Шапошник В. А. Энергии активации ионообменных процессов // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2022. – Т. 22. – № 5. – С. 622–629. DOI: 10.17308/sorpchrom.2022.22/10683.

30. Alexeev A. D. *Physics of coal and mining processes*. Taylor & Francis Group, LLC CRC Press, 2012, 358 p.

31. Khokhlov S., Abiev Z., Makkoev V. The choice of optical flame detectors for automatic explosion containment systems based on the results of explosion radiation analysis of methane- and dust-air mixtures // *Applied Sciences*. 2022, vol. 12, no. 33, article 1515. DOI: 10.3390/app12031515.

32. Hirasaki G. J., Mohanty K. K. Fluid – rock characterization and interactions in NMR well logging. Final Report, Reporting Period Start Date: August 1, 1999. Rice University. Houston, USA, 2002, 137 p. DOI: 10.2172/807616.

33. Bertrand F., Cerfontaine B., Collins F. A fully coupling hydro-mechanical model for the modeling of coalbed methane recovery // *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2017, vol. 46, pp. 307–325. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.07.029.

34. Кузнецов С. В., Кригман Р. Н. Природная проницаемость угольных пластов и методы ее определения. – М.: Наука, 1978. – 122 с.

35. Васильковский В. А., Чеснокова О. В. Влияние влажности и давления свободной фазы метана на метаноемкость метаморфического ряда // *Вісник КрНУ імені Михайла Остроградського*. – 2018. – № 6 (113). – С. 64–69. **ПІАБ**

REFERENCES

1. Skipochka S., Palamarchuk T., Prokhorets L., Kyrylov A., Kurinnyi V. Theoretical estimation of methane's phase components volumes in coal seams. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. 2022, vol. 970, no. 1, article 012008. DOI: 10.1088/1755-1315/970/1/012008.

2. Vasilenko T., Kirillov A., Islamov A., Doroshkevich A. Study of hierarchical structure of fossil coals by small-angle scattering of thermal neutrons. *Fuel*. 2021, vol. 292, article 120304. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.120304.

3. Alexeev A. D., Vasilenko T. A., Ulyanova E. V. Closed porosity in fossil coals. *Fuel*. 1999, vol. 78(6), pp. 635–638. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00198-7.

4. Gendler S. G., Stepantsova A. Yu., Popov M. M. Justification on the safe exploitation of closed coal warehouse by gas factor. *Journal of Mining Institute*. 2024, pp. 1–11. [In Russ].

5. Radlinski Andrzej P., Blach Tomasz, Vu Phung, Ji Yeping, de Campo Liliana, Gilbert Elliot P., Regenauer-Lieb Klaus, Mastalerz Maria Pore accessibility and trapping of methane in Marcellus Shale. *International Journal of Coal Geology*. 2021, vol. 248, article 103850. DOI: 10.1016/j.coal.2021.103850.

6. Rudko V. A., Gabdulkhakov R. R., Pyagai I. N. Scientific and technical substantiation of the possibility of organizing the production of needle coke in Russia. *Journal of Mining Institute*. 2023, vol. 263, pp. 795–809. [In Russ].

7. Daniliev S. M., Danilieva N. A., Frid V. I., Mulev S. N. Integration of seismic refraction and fracture-induced electromagnetic radiation methods to assess the stability of the roof in mine-workings minerals. *Minerals*. 2022, vol. 12, pp. 609–609. DOI: 10.3390/min12050609.

8. Gospodarikov A. P., Revin I. E., Morozov K. V. Composite model for seismic monitoring data analysis during mining operations using the Kukisvumchorr deposit of JSC Apatit as an example. *Journal of Mining Institute*. 2023, vol. 262, pp. 571 – 580. [In Russ]. DOI: 10.31897/PMI.2023.9.

9. He Lilin, Melnichenko Y. B., Mastalerz M., Sakurovs R., Radlinski A. P., Blach T. Pore accessibility by methane and carbon dioxide in coal as determined by neutron scattering. *Energy&Fuels*. 2012, vol. 26, pp. 1975–1983. dx.doi.org/10.1021/ef201704t.

10. Tong Liu, Yixin Zhao, Nima Noraei Danesh. The characteristics of closed pores in coals with different ranks. *Frontiers in Earth Science*. 2021, vol. 9, article 785913. DOI: 10.3389/feart.2021.785913.

11. Shabarov A. N., Dupak Yu. N., Batugin A. S. Tectonically stressed and unloaded zones in the mountain range. *Ugol'*. 1994, no. 7, pp. 28 – 30. [In Russ].

12. Kazanin O. I., Sidorenko A. A., Ivanov V. V., Mischo H. N. High productive longwall mining of multiple gassy seams: best practice and recommendations. *Acta Montanistica Slovaca*. 2022, vol. 27(1), pp. 152 – 162. DOI: 10.46544/AMS.v27i1.11.

13. Shabarov A. N., Tsirel S. V., Morozov K. V., Rasskazov I. Yu. Concept of complex geodynamic monitoring in underground mining operations. *Gornyi Zhurnal*. 2017, no. 9, pp. 59 – 64. [In Russ]. DOI: 10.17580/gzh.2017.09.11.

14. Belyakov N. A., Morozov K. V., Emelianov I. A. Methodology for processing field test data to assess the natural stress state of a rock mass using the ring unloading method. *Gornyi Zhurnal*. 2023, no. 5, pp. 89 – 96. [In Russ]. DOI: 10.17580/gzh.2023.05.13.

15. Bondarev A. V., Shvankin M. V., Nikolashin S. Yu. Monitoring critical factors of the massif condition at mining enterprises. *Problems of technosphere risk management*. 2021, no. 4 (60), pp. 13 – 18. [In Russ].

16. Vasilenko T. A., Kirillov A. K., Slyusarev V. V. Study of the hierarchical structure of fossil coals by pressing method. Determination of total porosity. *Fizika i tekhnika vysokikh davleniy*. 2015, no. 25 (1-2), pp. 133 – 142. [In Russ].

17. Zuev B. Ya., Istomin R. S., Kovshov S. V., Kitsis V. M. Physical modeling the formation of roof collapse zones in Vorkuta coal mines. *Bulletin of the Mineral Research and Exploration*. 2020, vol. 162, pp. 225 – 234. DOI: 10.19111/bulletinofmre.620478.

18. Qinghe Niu, Jienan Pan, Liwen Cao, Zhongmin Ji, Haichao Wang, Kai Wang, Zhenzhi Wang. The evolution and formation mechanisms of closed pores in coal. *Fuel*. 2017, vol. 200, pp. 555 – 563.

19. Batugin A. S. Geodynamic effects of the ultimate stress state of the earth's crust. *Russian Mining Industry Journal*. 2023, no. S1, pp. 14 – 21. [In Russ]. DOI: 10.30686/1609-9192-2023-S1-14-21.

20. Rasskazov M., Tereshkin A., Tsoi D., Konstantinov A., Miroshnikov V., Bagautdinov I., Kozhogulov K. Research of the formation of zones of stress concentration and dynamic manifestations based on seismoacoustic monitoring data in the fields of the Kola Peninsula. *E3S Web Conference*. 2020, no. 192, article 01009. DOI: 10.1051/e3sconf/202019201009.

21. Bahadur J., Ruppert L. F., Pipich V., Sakurovs R., Melnichenko Y. B. Porosity of the Marcellus Shale. A contrast matching small-angle neutron scattering study. *International Journal of Coal Geology*. 2018, vol. 188, pp. 156 – 164. DOI: 10.1016/j.coal.2018.02.002.

22. Sakurovs R., He L., Melnichenko Y. B., Radlinski A. P., Blach T., Lemmel H., Mildner D. F. R. Pore size distribution and accessible pore size distribution in bituminous coals. *International Journal of Coal Geology*. 2012, vol. 100, pp. 51 – 64.

23. Lei Luo, Jiaxun Liu, Yuchen Zhang, Hai Zhang, Junfang Ma, Yulong You, Xiumin Jiang. Application of small angle X-ray scattering in evaluation of pore structure of superfine pulverized coal/char. *Fuel*. 2016, vol. 185, pp. 190 – 198. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.07.111.

24. Protosenya A. G., Belyakov N. A., Buslova M. A. Modeling the stress-strain state of a block rock massif of ore deposits during mining by caving systems. *Journal of Mining Institute*. 2023, vol. 262, pp. 619 – 627. [In Russ].

25. Li Y., Wang Z. H., Huang Z. Y., Liu J. Z., Zhou J. H., Cen K. F. Effect of pyrolysis temperature on lignite char properties and slurring ability. *Fuel Processing Technology*. 2015, vol. 134, pp. 52 – 58. DOI: 10.1016/j.fuproc.2015.01.007.

26. Kang Zhang, Yan Li, Zhihua Wang, Qian Li, Ronald Whiddon, Yong He, Kefa Cen. Pyrolysis behavior of a typical Chinese sub-bituminous Zhundong coal from moderate to high temperatures. *Fuel*. 2016, vol. 185, pp. 701 – 708. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.08.038.

27. Gregg S., Sing K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'* [Adsorption, surface area and porosity], Moscow, Mir, 1984, 312 p.

28. Mikhailov B. N., Nemykina O. V. Determination of the effective activation energy of the corrosion process. *Polzunovsky Vestnik*. 2009, no. 3, pp. 135 – 136. [In Russ].
29. Shaposhnik V. A. Activation energies of ion exchange processes. *Sorption and chromatographic processes*. 2022, vol. 22, no. 5, pp. 622 – 629. DOI: 10.17308/sorp-chrom.2022.22/10683.
30. Alexeev A. D. *Physics of coal and mining processes*. Taylor & Francis Group, LLC CRC Press, 2012, 358 p.
31. Khokhlov S., Abiev Z., Makkoev V. The choice of optical flame detectors for automatic explosion containment systems based on the results of explosion radiation analysis of methane- and dust-air mixtures. *Applied Sciences*. 2022, vol. 12, no. 3, article 1515. DOI: 10.3390/app12031515.
32. Hirasaki G. J., Mohanty K. K. *Fluid – rock characterization and interactions in NMR well logging*. Final Report, Reporting Period Start Date: August 1, 1999. Rice University, Houston, USA, 2002, 137 p. DOI: 10.2172/807616.
33. Bertrand F., Cerfontaine B., Collins F. A fully coupling hydro-mechanical model for the modeling of coalbed methane recovery. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*. 2017, vol. 46, pp. 307 – 325. DOI: 10.1016/j.jngse.2017.07.029.
34. Kuznetsov S. V., Krigman R. N. *Prirodnaya pronitsaemost' ugol'nykh plastov i metody ee opredeleniya* [Natural permeability of coal seams and methods of its determination], Moscow, Nauka, 1978, 122 p.
35. Vasilkovsky V. A., Chesnokova O. V. Influence of humidity and pressure of the free phase of methane on the methane capacity of the metamorphic series. *Bulletin of Mykhailo Ostrogradsky KNU*. 2018, no. 6 (113), pp. 64 – 69. [In Russ].

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Василенко Татьяна Анатольевна – д-р техн. наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник, Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II, e-mail: tvasilenko@mail.ru, Scopus Author ID: 57212244174, ORCID ID: 0000-0003-4290-1520,

Кириллов Андрей Кузьмич – д-р техн. наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник, Международная межправительственная научно-исследовательская организация Объединенный институт ядерных исследований, e-mail: kirillov1953@inbox.ru, Scopus Author ID: 55116623400, ORCID ID: 0000-0002-8727-2441.

Для контактов: Василенко Т.А., e-mail: tvasilenko@mail.ru.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

T.A. Vasilenko, Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Chief Researcher, Empress Catherine II Saint-Petersburg Mining University, 199106, Saint-Petersburg, Russia, e-mail: tvasilenko@mail.ru,

Scopus Author ID: 57212244174, ORCID ID: 0000-0003-4290-1520,

A.K. Kirillov, Dr. Sci. (Eng.), Senior Researcher, Leading Researcher, International Intergovernmental Organization Joint Institute for Nuclear Research, 141980, Dubna, Russia, e-mail: kirillov1953@inbox.ru, Scopus Author ID: 55116623400, ORCID ID: 0000-0002-8727-2441.

Corresponding author: T.A. Vasilenko, e-mail: tvasilenko@mail.ru.

Получена редакцией 17.06.2024; получена после рецензии 30.09.2024; принята к печати 10.11.2024.
Received by the editors 17.06.2024; received after the review 30.09.2024; accepted for printing 10.11.2024.