

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ДОНЕЦЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. О. О. ГАЛКІНА

на правах рукопису

ВАСИЛЕНКО Тетяна Анатоліївна

ФАЗОВІ СТАНИ МЕТАНУ У ВИКОПНОМУ ВУТІЛЛІ

спеціальність 01.04.07 "Фізика твердого тіла"

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Донецьк - 1995

39

Дисертація є рукописом.

ЛННБ України ім.В.Стефаніка

Робота виконана в інституті ім. О. О. Галкіна Нац



00761319 (R)

Наукові керівники :

доктор фізико-математичних наук,
професор
АЛЕКСЕЄВ Анатолій Дмитрович

кандидат фізико-математичних наук,
доцент
СИНОПІЦЬКИЙ Всеволод Васильович

Офіційні опоненти : доктор фізико-математичних наук,
професор
ФЕЛЬДМАН Едуард Петрович

академік Інженерної Академії
України, доктор хімічних наук
професор
МАНК Валерій Веніамінович

Провідна організація - С.-Петербурзький Гірничий
інститут ім. Г. В. Плеканова
(Технічний університет)

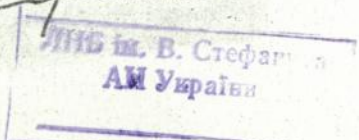
Захист відбудеться - 7- грудня 1995 р. о 15³⁰ год.
на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 06.11.01 при
Донецькому фізико-технічному інституті ім. О. О. Галкіна НАН
України (340114, Донецьк-114, вул. Р. Лихсембург, 72)

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці
Донецького фізико-технічного інститута НАН України.

Автореферат розіслав 27- жовтня 1995 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

С. Соловйов
С. Я. СОЛОВЬОВ.



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність цієї праці обумовлена необхідністю встановлення критерія вибухонебезпечності вугільних пластів на основі фізичної моделі, яка описує фазовий стан метану в розробляємих пластах, необхідністю створення методики експрес-аналізу, що дозволяє контролювати кількісний вміст метану та також змінювання цих параметрів в наслідку ефективного застосування противибухових заходів.

У поточний час гірничі роботи ведуться на великих глибинах в умовах підвищеної природної газоносності вугілля та гірничого тиску, що збільшує небезпечність раптових вибухів газу та вугілля. У вугільних шахтах Донбасу замірна величина тиску метану на глибинах 900-1100 м перевищує 10-12 МПа. Погіршення природних умов розробки вугільних пластів на великих глибинах і зростання частоти та сили раптових вибухів газу та вугілля (РВГВ) викликали необхідність розробки й застосування надійних методів прогнозу та ефективних засобів запобігання РВГВ. Найбільш перспективний шлях до забезпечення фізичної основи прогнозу РВГВ - встановлення особливостей трансформації газоносно вугільної речовини на рівнях атомної, молекулярної та надмолекулярної структур з метою виявлення взаємозв'язків рівнів будови речовини вугілля з макроскопічними властивостями та будовою вугілля та газодинамічним станом небезпечних по РВГВ пластів. Використання даних про вищі рівні будови речовини вугілля при розв'язанні інженерних задач у вугільній промисловості можливо лише шляхом встановлення зв'язку між різними рівнями організації елементів речовини, які містять газоносний вугільний масив, і макроскопічними властивостями цього масиву.

Мета праці. Експериментальне вивчення впливу взаємодії метану з речовиною викопного вугілля на спектр ЯМР, експериментальний і теоретичний аналіз кінетики поглинання та виділення метану поруватою речовиною викопного вугілля, побудування моделі газувугільного твердого розчину, створення на базі цієї моделі метода визначення величини

напружень, локалізованих на різних несучільностях вугільної речовини, обумовлених розчиненням у вугіллі метаном.

Для досягнення поставленої мети вирішуються наступні задачі:

1. Експериментальне дослідження впливу взаємодії метану та води з речовиною викопного вугілля на спектр ЯМР.

2. Експериментальне визначення величин питомого об'єму закритих пор викопного вугілля, механічних напружень набухання, обумовлених розчиненням у вугіллі метаном (для деяких марок вугілля).

3. Теоретичне дослідження кінетики дифузії молекул газу в поруватій речовині викопного вугілля.

4. Побудова фізичної моделі газувугільних твердих розчинів методами статистичної механіки.

5. Створення методик визначення закритої поруватості та величин напруження набухання викопного вугілля.

Наукова новизна праці полягає в тому, що розроблена методика визначення закритої поруватості викопного вугілля. Отримані нові експериментальні результати по закритій поруватості сорбційним методом. Створена методика та виконано експериментальне визначення величини фрактальної розмірності вугілля марок Д и Ж. Вперше на основі статистичної теорії полімерів розрахований надмірний тиск газувугільного твердого розчину.

Практичне значення цих досліджень полягає в отриманні даних про фізико-хімічні характеристики викопного вугілля, які необхідні для коректної оцінки кількості метану, що знаходиться у вугільній речовині. Все це дає можливість отримати точніше уявлення про напружено деформований стан гірничого масиву.

На захист виносяться такі основні положення:

1. Вивчена кінетика поглинання та виділення одного з фазових станів метану - вільного газу - поруватим твердим тілом (вугіллям). Розроблена методика експериментального визначення питомого об'єму закритих пор викопного вугілля сорбційним методом.

2. Встановлено, що волога та газ, які містяться у вугільній речовині, блокують частину об'єму пор. Це зменшує

визначену величину закритої поруватості вугілля.

3. На основі аналізу сучасних уявлень про фазові стани метану у викопному вугіллі розроблена фізична модель полімерних газувугільних твердих розчинів.

4. Створена методика визначення внутрішніх напружень набухання, обумовлених розчиненням у вугіллі метаном. Отримана величина ($\sim 10^4$ Па) може бути однією з причин схильності вугілля до руйнування.

Основний внесок автора становлять розробки моделей, виконання теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень, обробка та інтерпретація одержаних результатів.

Апробація праці. Матеріали дисертації доповідались і обговорювались на: XII науковому семінарі "Вплив високого тиску на речовину", Одеса, 1987; V Всесоюзній конференції "Отримання та обробка матеріалів високим тиском", Мінськ, 1987; Всесоюзній науково-технічній конференції "Інтенсивна та безвідходна технологія розробки вугільних і сланцевих родовищ", Москва, 1989; Всесоюзній науковій школі "Деформування та руйнування матеріалів з дефектами та динамічні явища в гірничих породах та виробках", Симферополь, 1990; VIII Всесоюзній нараді по фізичних властивостях гірничих порід при високих тисках та температурах, Уфа, 1990; Республіканській конференції молодих вчених "Проблеми удосконалювання безпеки гірничих робіт на вугільних шахтах", Донецьк, 1991; XIV науковому семінарі "Вплив високих тисків на речовину", Київ, 1991; "XXX Annual Meeting of the European high pressure Research Group", Баку, 1992; Міжнародному симпозиумі "Нетрадиційні джерела вуглеводної сировини та проблеми її освоєння", С.-Петербург, 1992; X Міжнародній конференції по механіці гірничих порід, Москва, 1993; IV науковому семінарі "Фізика магнітних явищ", Донецьк, 1993; Міжнародному симпозиумі по проблемах прикладної геології, гірничої науки та виробництва", С.-Петербург, 1993; Науково-технічній конференції "Фундаментальні та прикладні проблеми космічних досліджень", Житомир, 1993; Комплексі наукових та науково-технічних заходів країн СНД, Одеса, 1993; I Міжнародній конференції "Інформаційні системи та

технології". Львів, 1993; VII Міжнародному семінарі "Фізика магнітних явищ", Донецьк, 1994; Міжнародній геофізичній конференції "Анізотропія. Фрактали. Проблеми практичного застосування", Київ, 1994.

Публікації. За темою дисертації опубліковано 19 друкованих праць, основні з яких наводяться в кінці автореферату.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається з вступу, чотирьох глав і висновку.

Дисертація містить 124 стор. машинописного тексту, включаючи 8 малюнків, 5 таблиць, список літератури з 96 найменувань.

ЗМІСТ ПРАЦІ

У вступі обґрунтована актуальність теми, сформульовані мета та задачі дослідження, наукова новизна та практична цінність результатів, приведені основні положення, які виносяться на захист.

Перша глава присвячена стану проблеми та існуючим уявленням про молекулярну і надмолекулярну структури вугільного вугілля. Тут же містяться літературні дані про сучасні моделі вугільної речовини, аналіз яких дозволяє вважати використання поглядів на вугільну речовину як на складну полімерну систему, основні властивості якої обумовлені просторовим розташуванням атомів і атомних груп полімерних ланцюгів, тобто так званими конформаціями макромолекул вугілля, достатньо аргументованим. Уявлення про форму перебування метану у вугільній речовині базується на властивості, відкритій в ДонФТІ НАН України Алексєєвим А. Д., Синолицьким В. В. та ін., органічної речовини вугілля утворювати з газами метастабільні однофазні системи по типу твердих розчинів.

Органічна маса вугілля може бути розглянута у вигляді совокупності кристалітів (ароматична структура), з'єднаних неароматичними прошарками, утвореними вуглець-містячими ланцюгами. Гази (CH_4 , CO_2 та ін.), які знаходяться в вугіллі, розчинені в неароматичних прошарках, а також заповнюють систему порождин в структурі вугільної речовини. Вільний та адсорбований метан заповнює макропори, мезопори,

тріщини та міжблочні проміжки, абсорбований міститься в міжмолекулярному просторі вугільної речовини.

В другій главі приведено опис спектрометра ЯМР-Н^I широких ліній, розробленого в СКТБ ДонФІІ НАНУ. Його параметри: напруженість поля постійного магніту - 4600 Е, однорідність - $2 \cdot 10^{-6}$ Е/см, резонансна частота - 19,5 МГц.

Наведено опис сорбційної установки з проміжними ємностями та методика роботи на ній.

Описаний процес добору та підготовки вугільних зразків (висушування, дегазація, подрібнення та ін.) для роботи на указаних вище установках. Наведені характеристики досліджуваного вугілля.

Задля коректної оцінки кількості вільного газу у вугіллі необхідно точне визначення порового об'єму. Тому в третій главі наведені модельні уявлення про поруvату структуру викопного вугілля, розглянуті різні класи пор: відкриті та закриті пори, обґрунтована наявність закритих пор, проаналізовано застосовувані методи визначення поруvатості викопного вугілля, методика визначення закритої поруvатості, а також вплив вологості на визначаємий об'єм пор.

Пустоти вугільної речовини мають кілька структурних порядків і підрозділяються на групи з надто різними властивостями. Пори викопного вугілля, як і інших твердих тіл, можуть бути віднесені до двох класів: відкриті та закриті. Закрита поруvатість викопного вугілля обумовлюється системою порожнин різних розмірів та конфігурацій, не зв'язаних транспортними каналами з зовнішньою поверхнею вугільного зразка. Таке розділення пор на класи засновано на істотній відміні коефіцієнтів дифузії молекул газу в найбільш "вузьких" фільтраційних каналах $D_p > 10^{-4}$ см²/с і твердотільної дифузії $D_T \sim 10^{-9} \dots 10^{-8}$ см²/с. Надходження молекул метану до закритих пор (або евакуація з них) може здійснюватись тільки шляхом твердотільної дифузії, що обумовлює істотну тривалість цього процесу. Результати електронно-мікроскопічних досліджень дають можливість оцінити лінійні розміри пор - $\sim 10^{17} \dots 10^{-4}$ см, а отже, і їх кількість у одиниці об'єму вугілля $\sim 10^{11} \dots 10^{20}$ см⁻³.

Використані раніш методи визначення як диференціальної поруватості (по розмірах пор: мікропори, перехідні пори, субмакропори, макропори), так і загального об'єму пор дозволяють врахувати лише об'єм відкритих пор, припадаючий на одиницю маси вугілля.

В основу методу визначення об'єму закритих пор покладена побудована фізична модель поглинання та виділення газу поруватими твердими тілами (ПТТ), згідно з якою поглинання ними газу відбувається шляхом швидкого проникнення його молекул по системі фільтраційних каналів у середину об'єму твердого тіла та наступного дифузійного переміщення молекул по всьому його об'єму. Процес твердотільної дифузії є найбільш повільним. Він не оприяє фільтрації газу, а визначає закономірності соропційних процесів.

Для простоти припускається, що тіло має форму кулі радіусом R , по об'єму якої рівномірно з густиною N_{Π} розподілені сферичної форми пори радіусом r_{Π} , що знаходяться одна від одної на відстанях L ($L \sim N_{\Pi}^{-1/3}$), значно більших r_{Π} . Розподіл газу описується густиною його молекул в твердому розчині $c(r, t)$, порах $\rho(r, t)$ и газовому середовищі, оточуючому частинку, $n(t)$. Дифузійне переміщення молекул газу по об'єму твердої фази, яке характеризується коефіцієнтом дифузії D , описується узагальненим законом Фіка, що містить стоковий член

$$\frac{\partial c(r, t)}{\partial t} - D \nabla^2 \left[r^2 \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \right] - 4\pi r^2 N_{\Pi} I(r, t),$$

де r - координата, t - час.

Отримана кінетика встановлення термодинамічної рівноваги в замкнутій системі з фіксованим початковим розподілом газових молекул: $n(0) = n_0$, $c(r, 0) = c_0$, $\rho(r, 0) = \rho_0$.

Знайдені асимптотики при великому часі релаксації густини газових молекул в об'ємі поруватого твердого тіла та середовищі, що його оточує:

$$n(t) \sim n_{\infty} + \frac{V}{V_{\text{он}}} \cdot 3 \cdot K \cdot v \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

$$\theta(t) \sim (\mu + \nu) \cdot n_{\infty} - 3 \cdot K \cdot \nu \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right),$$

де n_{∞} - рівноважна густина газу в камері:

$$n_{\infty} = \left[1 + (\mu + \nu) \cdot \frac{V}{V_{\text{сп}}}\right]^{-1} \cdot \left\{n_0 + c_0 \cdot \frac{V}{V_{\text{сп}}} \cdot \left[1 + (1 - \gamma) \cdot \frac{\mu}{\nu}\right]\right\};$$

τ - час релаксації в системі:

$$\tau = \tau_D \xi^{-1} = R^2 \cdot (D \cdot \xi)^{-1};$$

$$K = \tau^{-1} \cdot \left[n_0 - c_0 \cdot \nu^{-1} \cdot \left(1 - \gamma \cdot \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2 - \gamma}\right)\right];$$

$$\tau = \beta + \frac{(\alpha\beta - \xi)^2}{2\alpha} \cdot \left[1 + \text{ctg}^2 \gamma \cdot \frac{\text{ctg} \gamma}{\gamma}\right] \cdot \frac{\xi^2 - 2\varepsilon_1 \xi + \varepsilon_1(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{(\varepsilon_1 - \xi)^2},$$

ξ - найменший додатний корінь трансцендентного рівняння:

$$\gamma \cdot \text{ctg} \gamma = 1 + \frac{\alpha \xi}{\alpha\beta - \xi}.$$

$$\text{де: } \gamma = \left[\xi \left(1 + \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \xi}\right)\right]^{1/2}; \quad \alpha = \frac{\sigma}{D}; \quad \beta = \frac{4\pi R^3 \nu}{V_{\text{сп}}}; \quad \tau_D = \frac{R^2}{D};$$

$$\mu = \frac{4}{3} \cdot \pi R^3 \cdot n; \quad \varepsilon_1 = \frac{3\nu R^2}{r_n^2}; \quad \varepsilon_2 = \frac{3\mu R^2}{r_n^2}; \quad \gamma = 1 - \mu\nu_0/c_0.$$

Час релаксації τ процесу визначається характеристиками ПТТ - його розміром, поруватістю μ , питомим об'ємом розчинення ν , коефіцієнтом дифузії D : $\tau = \mu R^2 / \nu D$ для високопоруватого ПТТ ($\mu \gg \nu$) і $\tau = R^2 / D$ для низькопоруватого ПТТ ($\mu \ll \nu$).

Визначення повної поруватості (з урахуванням закритої) здійснюється шляхом вимірювання початкового тиску стисненого метану, який нагнітається в сорбційну ампулу, заповнену вугільною пробєю, попередньо подрібненою, висушеною та дегазованою, та кінцевого тиску метану після досягнення сорбційної рівноваги. Час встановлення сорбційної рівноваги в наших експериментах коливався в межах від 3 до 50 діб. Контроль ефективності висушування та дегазации зразку здійснювався методом ЯМР. Для більшості марок вугілля, (за винятком антрацитів) час висушування складав 10...15 годин при температурі порядку 100° С. Вугілля вважається

висушенням, якщо у спектрі ЯМР замість двох ліній (вузької, $\Delta H_1 = 0,1-0,5$ Е, і широкої, $\Delta H_2 = 5-6$ Е) залишається тільки одна широка.

Насичення підготовлених проб викопного вугілля проводилось на сорбційній установці з проміжними ємностями. Маса проби близько 0,4 кг, початковий тиск $(60...70) \cdot 10^5$ Па. Розрахунок об'єму закритих пор одиниці маси викопного вугілля по експериментальним значенням тисків P_0 , P , маси проби m , об'єму вільного простору сорбційної ампули здійснюється за формулою

$$\mu = \frac{(P_0 - P) \cdot V_{\text{оп}}}{V_P}$$

Об'єм відкритих пор обчислюється за формулою

$$V_{\text{п}} = d_{\text{к}}^{-1} - d_{\text{л}}^{-1}$$

де $d_{\text{к}}$ і $d_{\text{л}}$ - позірні та дійсні густини, визначаємі по ГОСТ 2160-82.

Загальний об'єм пор обчислюється за формулою

$$\Omega = V_{\text{п}} + \mu$$

Отримані значення об'ємів пор свідчать, що величина відносної похибки, обумовленої зневаженням об'ємом закритих пор, перевищує в більшості випадків 60 %.

На вугільних зразках різних марок проведено ряд експериментів по вивченню впливу вологості на величину об'єму закритих пор, що визначається. Виявилось, що значення μ у вологому вугіллі менше, ніж у висушеному. При цьому відбувається зменшення часу насичення. Таким чином, волога, а також газ, що містяться в органічній речовині природно вологого вугілля, блокують частину об'єму закритих пор.

Як відомо, структура пор викопного вугілля є фрактальною структурою, що дозволяє розрахувати сумарний об'єм пор по відношенню до будь-якого процесу вимірювання с заданим масштабним фактором a , якщо відома фрактальна

розмірність d .

Методом молекулярної імплантації визначена фрактальна розмірність поруваної системи викопного вугілля різної стадії метаморфізму. Для цього зразок насичувався паралельно різними газами. В нашому випадку це метан CH_4 та вуглекислий газ CO_2 . По описаній вище методиці визначалися величини закритої поруватості μ_{CH_4} і μ_{CO_2} . Фрактальна розмірність d визначалась за формулою :

$$d=1+\frac{\ln(\mu_{\text{CH}_4}/\mu_{\text{CO}_2})}{\ln(a_{\text{CO}_2}/a_{\text{CH}_4})}$$

де $a_{\text{CO}_2}/a_{\text{CH}_4}=1,7$ - відношення характеристик розмірів молекул CO_2 і CH_4 . Отримані значення знаходяться в межах 2,58...2,9. Зокрема, для вугілля марок Д и Ж ці значення становлять 2,58 і 2,60, відповідно.

Розгляд вугільної речовини (четверта глава) в рамках полімерної моделі не може вестись без урахування газів та інших флюїдів, якими генетично насичено вугілля (CH_4 , CO_2 та ін.). При цьому значення розчинності газу у кристалітах і полімерних прошарках відрізняються не менш ніж на порядок. Завдяки достатньо щільній упаковці вуглецевих шарів у кристалітах молекули метану дуже важко проникають в їх об'єм, тоді як пухка структура полімерних прошарків забезпечує високу розчинність в останніх молекул газу. На межі кристалітів з боку полімерних прошарків формуються додаткові механічні напруження, обумовлені надмірною концентрацією розчиненого газу (осмотичний тиск).

Оскільки мова йде про просторові масштаби, суттєво більші розмірів мономерних ланок, основним методом теоретичного розглядання конформаційних властивостей може служити класична статистична механіка.

За основу моделі полімерного газувугільного твердого розчину (ПГУТР) приймається модель, розвинена П.Флорі. Ця модель базується на наближенні самоузгодженого поля і

формується в рамках решіточної моделі полімерного ланцюга.

Нехай система (ШУТР) складається з N_1 полімерних молекул вугільної речовини, кожна з яких містить по r ланок, і N_2 мономерних молекул газу (або іншого флюїду). Таким чином в гіпотетичній решітці, що модулює ШУТР, задіяно N_0 вузлів:

$$N_0 = N_2 + rN_1 .$$

Кожна молекула розчиненої речовини займає одну позицію в решітці, кожна молекула полімера займає r місць. Будемо вважати, що полімерний ланцюг є гнучким і складається з r полімерних сегментів, так, що при закріпленому одному сегменті молекули, наступний сегмент займає один з вільних сусідніх вузлів решітки. Гнучка молекула полімеру може мати різні конфігурації, а при заданій конфігурації може бути по-різному орієнтована в решітці.

Зміна ентропії при розчиненні мономерних молекул газу в вугільному полімері має вигляд

$$\Delta S = kN \left(\phi \ln \phi + \frac{1-\phi}{r} \ln(1-\phi) \right) ,$$

де ϕ - частка вузлів решітки, зайнятих молекулами розчиненого газу: $\phi = N_2 / N_0$; зміна внутрішньої енергії дорівнює:

$$\Delta E = kN_0 T \left(\phi \chi - \phi^2 \chi \right) .$$

Зміна вільної енергії ΔF ШУТР в розглядаємій моделі має вигляд

$$\Delta F = \Delta E - kTAS = kN_0 T \left(\chi \phi - \chi \phi^2 + \phi \ln \phi + \frac{1-\phi}{r} \ln(1-\phi) \right) .$$

Таким чином, в рамках нашої моделі об'ємні взаємодії характеризуються єдиною безрозмірною величиною χ , вона зветься параметром Флорі-Хаггінса. Значення $\chi=0$ відповідає відсутності енергетичних взаємодій в полімерному розчині.

В наслідку поглинання газів (CH_4 , CO_2 та ін.) викопним

вугіллям останнє набухас. Цей ефект експериментально добре вивчений. В рамках розглядаємої моделі він природним чином може бути описаний, а отримані робочі формули використовані для визначення деяких характеристик вугільних пластів, що не піддаються безпосередньому заміру в натурних умовах. Одна з таких характеристик є надмірне напруження σ , виникаюче на межі "кристаліт-полімерний прошарок", обумовлене підвищеною розчиненістю газу в полімерному прошарку в порівнянні з об'ємом кристаліта. Проникання у вугільний полімер молекул газу (або іншого флюїду) веде до змінення вільної енергії системи, та, як одного з наслідків, надмірного тиску на зовнішню межу системи, фіксуемому, наприклад, методом вимірювання деформацій лазером. Модель полімерного газовугільного твердого розчину дозволяє розрахувати величину напруження набування в неароматичних прошарках:

$$\sigma = -\frac{kT}{a^3} \left(\phi - \frac{1}{r} (\ln(1 - \phi) + \phi) - \chi\phi^2 \right).$$

Тут k - постійна Больцмана, a - параметр гіпотетичної решітки, що характеризує полімерну структуру прошарків вугілля, залежить від стадії метаморфізму вугільної речовини, T - температура пласта за шкалою Кельвіна, r - число ланок в полімерній молекулі. Ще однією характеристикою - енергетичною - є безрозмірний параметр χ , який описує взаємодії між різними молекулярними групами. Міра насиченості вугілля метаном в пластах визначається по спектрах ЯМР газонасиченого вугілля.

Якщо дорівняти хімпотенціали вільного газу та газу, що знаходиться в ПГУР, отримаємо відношення для визначення a :

$$a^3 = \frac{T}{\sigma} \ln\left(\frac{P a^3}{TZ}\right),$$

де P - тиск вільного газу, λ^3 - квантовий об'єм, Z - внутрішня статсума газової молекули.

Важливою характеристикою процесу набування є напруження набування, локалізоване на вільній поверхні вугілля. Тому,

що на неї виходять як кристалітні ділянки, так і полімерні неароматичні прошарки (в об'ємі останніх розчинені молекули газу), то напруження набування $\sigma_{\text{СВ}}$ пропорційне частці цих прошарків $(1 - f_a)^2$:

$$\sigma_{\text{СВ}} = -\frac{kT}{a^3} (1 - f_a)^2 \ln\left(\frac{1}{\Phi} - 1 - \chi\right),$$

де f_a - ступінь ароматичності вугілля, що визначається по рентгеноструктурним даним. Параметри f_a , χ , a , τ визначаються для кожного шахтопласта шляхом вимірювань і наступних розрахунків по відомій методиці для відповідних еталонних зразків.

Оцінки свідчать, що, наприклад, в дослідженому вугіллі марки К ($a \sim 10^{-9}$ м, $\chi \sim -20$, $\tau \sim 30^\circ\text{C}$, $T \sim 303$ К), при концентрації метану $\Phi \sim 0,01$ надмірне напруження оцінюється у $\sigma \sim 10^4$ Па.

Напруження набування σ , сформоване в газонасиченому вугіллі та локалізоване на межах кристалітів, є додатковим фактором нестійкості вугільного пласту. В умовах змінного гірничного тиску в зоні впливу виробки некомпенсовані напруження набування ініціюють руйнування пласта. Таким чином, величина розрахованого напруження набування σ може служити характеристикою схильності вугілля до руйнування.

У висновку сформульовані основні результати та висновки дисертаційної праці. Встановлено, що:

1. Методами статистичної фізики розроблена фізична модель одного з фазових станів метану в викопному вугіллі - газувугільного твердого розчину.

2. Вивчена кінетика поглинання та виділення газу поруватим твердим тілом. Отримані вирази для часів релаксації в залежності від характеристик поруватого твердого тіла (високопорувате та малопорувате).

3. Розроблена методика визначення закритої поруватості викопного вугілля та виміряні величини питомого об'єму закритих пор. Отримані значення об'ємів пор свідчать, що величина відносної похибки, обумовленої знехтуванням об'ємом

закритих пор. перевищує в більшості випадків 60 %.

4. Вивчено вплив вологості на визначаєму величину об'єму пор. Встановлено, що волога та газ, які містяться в органічній речовині вугілля, блокують частину об'єму пор, знижуючи визначаєму величину закритої поруватості вугілля.

5. Виходячи з того, що розчинений газ у вугільному пласті є джерелом механічних напружень на межах розділу кристалітів і полімерних зон, розроблена методика визначення і проведено розрахунок величини напруження набухання. Отримана величина ($\sim 10^4$ Па) може бути однією з причин схильності вугілля до руйнування, оскільки вона сумірна з міцністю на розрив.

Основний зміст дисертаційної праці викладено в наступних публікаціях:

1. Алексєєв А.Д., Синолицький В.В., Василенко Т.А., Сереброва Н.Н., Кірюков В.В., Козлітін А.А., Ізотова І.А. Закриті пори вкопного вугілля / ФТПРШ 1992 р. № 2, с. 99-106.

2. Алексєєв А.Д., Василенко Т.А., Синолицький В.В., Зайдєнварг В.Є. Проста модель газовугільних твердих розчинів / ХТТ. 1993, № 1, с.16-19.

3. Alexeev A.D., Vasilenko T.A., Sinolitskii V.V., Pudak V.V., Zaidenvarg V.Ye., Ul'ianova E.V. Methane phase in fossil coals under pressure / ФТВД, 1993, т.3, № 2, с.3-10.

4. Алексєєв А.Д., Синолицький В.В., Василенко Т.А., Болдовський Д.Н., Кірюков В.В. Фрактальні структури вкопного вугілля / Тез. доп. Міжнар. сімп. по проблемах прикладної геології, гірничої науки та виробництва, С.-Петербург, 1993, с.106-110.

5. Алексєєв А.Д., Синолицький В.В., Василенко Т.А. Закономірності газообміну поруватих твердих тіл / Тез. доп. науково-техн. конф. "Фундаментальні та прикладні проблеми космічних досліджень", Житомир, 1993, с.3-4.



Василенко Т.А. "Фазовые состояния метана в ископаемом угле". Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела, Донецкий физико-технический институт НАН Украины, Донецк, 1995.

Защищаются результаты научных работ, которые содержат экспериментальные и теоретические исследования фазовых состояний метана в ископаемом угле, таких как свободный газ в закрытых порах и твердый раствор метана в угольном веществе. Установлено, что вследствие неоднородности структуры угля, которая состоит из кристаллитных и полимерных зон, имеющих разные поглотительные способности, на границе этих зон возникают избыточные напряжения. Получены оценки этих напряжений. Установлено, что вклад закрытых пор в общую пористость угля превышает в большинстве случаев 60 %.

Ключові слова:

метан, ископає вугілля, твердий розчин, сорбція, напруження набухання, поруватість.

Vasilenko T.A. The phase state of methane in fossil coals. The thesis for the academic degree of Candidate in Physical and Mathematical Sciences, speciality 01.04.07 - The Physics of Solid State, Donetsk Physics and Engineering Institute of National Academy of Sciences, Ukraine, Donetsk, 1995.

The results of experimental and theoretical investigations of methane phase states in the fossil coal, such as free gas in closed pores and methane in solid solution, are defended in this thesis. It was established, that because of coal structure non-homogeneity, which are made up of crystallite and polymer zones, the excessive stress arises on the boundaries of these zones. The sorption properties of this zones are different (abnormally high solubility of methane at polymer zones). The evaluation of stresses was made. It was found, that the contribution of closed pores in total volume of fossil coal pores in most cases exceeds 60%.

Key words:

solid solution, methane, sorption, fossil coal, porosity, swell stress.

Доктор В. Стефанюк
АН України

Ответственный за выпуск М. А. Белоголовский

Подписано к печати 13.10.1995 г.

формат 80/84/16.

Тираж 100 экз. Заказ 2

Ризограф ДОНЭТИ им. А. А. Гаврилы ИАН Украины
340114, Украина, г. Донецк, ул. Р. Любимовца. 72

45550

AB 33.378