

Володимир ХРАМОВ, Олександр ЛЮБЧАК

## МЕХАНІЗМ ГЕНЕРАЦІЇ МЕТАНУ В ПОРОВОМУ ПРОСТОРИ ВУГІЛЛЯ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,  
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

З використанням апарату класичної молекулярної фізики та колоїдної хімії показано можливість утворення метану в поровому просторі вугілля шляхом розкладу високомолекулярної органічної речовини механізмами ланцюгових вільнорадикальних реакцій зі збільшенням об'єму. Система газ–вугілля розглядається нами як гетерогенна, сильно подрібнена, з локальними проявами високого ступеня розрідження, яке створюється внаслідок комбінацій нано-, мікро- та макроструктур.

Кількісно оцінено залежність концентрації газу в порожнині від її діаметра та довжини. Зі збільшенням розміру порожнини значення її внутрішнього тиску збільшується, прямує до значення зовнішнього, для всіх гіпсометричних рівнів залягання вугільного пласта. Із зростанням зовнішнього тиску (глибини залягання) мінімальний розмір порожнини, де можливе зрівняння з пластовим, збільшується.

Загальні тенденції для бурого, кам'яного вугілля та антрацитів однакові. Із збільшенням глибини залягання значення ступеня розрідження зменшуються, а у вугільній матриці створюються складні термодинамічні умови – значні різниці між зовнішніми пластовими та внутрішніми поровими тисками, що є зумовлюючим чинником для ініціації ланцюгових вільнорадикальних реакцій, які, у свою чергу, є механізмом перманентної зміни структури органічної речовини вугілля з виділенням метану.

*Ключові слова:* вугілля, метан, пористість, вільнорадикальні реакції, розрідження, термобаричні умови.

**Аналіз попередніх публікацій та актуальність проблеми.** Природні гази вугільних родовищ досліджували А. І. Кравцов (1980), В. А. Кушнірук (Кушнірук, 1978), А. К. Іванов (Іванов, 1980), Г. Д. Лідін (Лидин, 1963), І. І. Аммосов (Петрологія..., 1987), В. А. Соколов (1971), І. Л. Еттингер (Эттингер, 1988), В. Б. Порфір'єв (Порфирьев, 1987) та ін. Аналізуючи наукові публікації, ми дійшли висновку, що існує багато теоретичних моделей та експериментальних даних наукового розуміння комплексу питань щодо газів вугільних родовищ, але немає єдиного методологічного підходу до відтворення різних та багатоетапних процесів і механізмів, що формують сучасний розподіл газів (зокрема метану) у вугленосній товщі та перманентну мінливість цього розподілу. Потребують детального вивчення *генеза* та *динаміка* руху газів вугільних родовищ. Питання *генези* передбачає дослідження газової суміші багатокомпонентного складу з мінливим процентним співвідношенням, що має принципово різне походження одних і тих самих складових. Питання *динаміки* охоплює актуальне сьогодні встановлення принципів та закономірнос-

тей руху компонентів газової суміші, а саме сучасного перерозподілу метану вугленосною товщею і прогнозування його міграції та акумуляції.

Важливим є дослідження процесів, що відбуваються на мікрорівні. Їхня вивченість є недостатньою для кількісних прогнозних оцінок щодо газогенерації. Цьому присвячені роботи В. І. Узіюка (Дослідження..., 2002), С. І. Бика, Є. С. Бартошинської (2003), у яких добре висвітлено зв'язок між здатністю до метаногенерації і сорбційних властивостей вугілля з петрографічним складом мікрокомпонентів (МК) та ступенем (порогом) їхньої вуглефікації і показано кількісні значення газогенераційного потенціалу кам'яновугільних басейнів України. Встановлено, що основну роль у газотворенні і сорбції вугільних газів відіграють вітриніти, ліптиніти й альгініти. Спостерігається пряма залежність газонасиченості вугільних покладів від кількості МК цих груп у речовинному складі вугілля. Друге місце в газотворенні займають семівтриніти. Майже не беруть участі в газотворенні МК групи інертинітів. Починаючи з другого порогу вуглефікації, сорбційних властивостей у процесі метаморфізму набувають вітриніти, частково семівтриніти і мікриніт. Колекторські властивості фіюзиніту сприяють акумуляції вільних газів, іноді в значних кількостях.

У роботі зроблено спробу висвітлити механізм утворення метану та дати кількісну оцінку тенденцій описаного явища.

Загальноприйнятим є розглядати і досліджувати перетворення органічної речовини вугілля за умов відповідного, але однакового тиску в локальному фрагменті для всіх структурних складових вугілля та фазових станів окремих компонентів. На нашу думку, такий підхід правильний лише для системи газ–вугілля з макроскопічними ( $>10^{-4}$  м) розмірами порожнин і зовсім не висвітлює процеси в мікро- ( $10^{-6}$ – $10^{-5}$  м) та наноскопічних ( $10^{-9}$ – $10^{-8}$  м) просторах.

Пропонуємо розглянути ймовірний механізм метаногенерації в поровому просторі вугілля відповідно до розмірності та взаємної комбінації порожнин.

Погляди щодо пояснення процесів сорбції та генерації метану в наноструктурах вугілля не нові. Це питання досліджують російські вчені В. В. Кірюков та В. М. Новікова (Кірюков и др., 2005) Відмінність нашої роботи полягає в тому, що описані процеси відбуваються і до мікрорівня, а визначальним є не тільки наявність порожнин певного розміру, але й обов'язкова їхня комбінація. Окрім того, важливо дати кількісну оцінку запропонованому процесу.

**Мета та методи досліджень.** *Мета роботи* – використовуючи апарат класичної молекулярної фізики та колоїдної хімії, визначити механізм походження метану в поровому просторі вугілля шляхом розкладу високомолекулярної органічної речовини механізмами ланцюгових вільнорадикальних реакцій зі збільшенням об'єму в динамічній гетерогенній сильно подрібненій системі з локальними проявами високого ступеня розрідження, який реалізується через комбінації нано-, мікро- та макроструктур.

Розглянемо гетерогенну систему газ–вугілля за сталої температури для всіх фаз. Таку систему не можна описати лише макроскопічними параметрами температури, тиску та питомого об'єму кожної фази, тому що дисперсність

структур газоконтейнерів (пор, тріщин) зумовлює численні локальні зони з унікальними термодинамічними характеристиками, що є наслідком явища, яке вивчає розділ молекулярної фізики.

На рис. 1 показано принципову схему структури вугілля з комбінацією двох різнорозмірних порожнин (порожнина 1 має лінійний розмір ( $d_1$ ), менший від значення вільного пробігу молекули ( $\lambda$ ), а порожнина 2 – більший ( $d_2$ )), за умови поєднання яких значення тисків у порожнинах буде суттєво різним через утворення розрідження (вакууму). У буквальному розумінні, частину простору, незайняту речовиною, називають вакуумом. Це означає, що в ємності певного об'єму утвориться вакуум, коли будь-яким способом з неї вилучити всі молекули газу, тобто створити абсолютну пустоту. Ступінь вакууму визначають величиною тиску, створеного в посудині залишковими молекулами повітря чи якогось іншого газу. Але тиск газу пов'язаний з вільним пробігом молекул, а саме  $\lambda = 1/P$ . Тому під вакуумом розуміють таке розрідження газу, при якому довжина вільного пробігу молекул більша за геометричні розміри посудини. Отже, поняття вакууму не є абсолютним, а відносним. За дуже малих розмірів посудини вакуум може бути за нормальних умов, тому що тут виконуватиметься співвідношення  $\lambda > L$ , де  $L$  – геометричний розмір посудини. Прикладом можуть бути пористі тіла (відпалена глина, вугілля тощо), у яких під атмосферним тиском газ у порах з розмірами  $10^{-5}$  см буде розрідженим. Залежно від тиску, створеного залишковими газами, вакуум поділяють на низький ( $10^5$ – $10^2$ ), середній ( $10^2$ – $10^{-1}$ ), високий ( $10^{-1}$ – $10^{-5}$ ) і надвисокий ( $10^{-5}$  і нижче) (Клим, Якібчук, 2003).



Рис. 1. Схема термодинамічних характеристик газової фази в поровому просторі вугілля

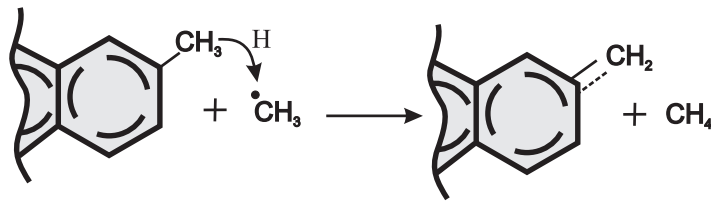
Тиск у порожнинах 1 та 2 значно менший через утворення розрідження. Відомо, що тиск є одним з інтенсивних параметрів термодинамічної системи. Для проведення розрахунків нам необхідно отримати значення тисків  $P_1$  та  $P_2$ . Щодо розподілу газового тиску ( $P_2$ ) у вугленосних відкладах та визначення його значень як функції глибини залягання немає єдиної думки. Вважають, що нижче зони газового вивітрювання тиск газів повинен перебувати в рівновазі з гідростатичним тиском ґрунтових вод та, відповідно, лінійно збільшуватися з глибиною. За іншим підходом, що базується на твердженні про замкнутість фільтраційних каналів у вугільному масиві, значення

газового тиску відповідає геостатичному. Аналіз результатів багатьох експериментальних досліджень у вугільних шахтах не дає можливості підтвердити або спростувати наведені теорії. У більшості випадків на глибинах до 1000 м спостерігається тенденція наближення до гідростатичних значень, але в деяких замірах пластові тиски значно (майже удвічі) вищі. Для цільових розрахунків орієнтовної газоносності, виходячи лише з численних фактичних значень, кількісні значення тиску вільних газів у вугільній товщі наближаються до гідростатичного з коефіцієнтом 0,8–0,9 (Углепородный..., 2008). Для розрахунку термодинамічних умов рівноваги в порожнинах системи газ–вугілля залежно від геостатичного тиску, розміру порожнин і температури системи (пласта) ми використовували середнє значення 0,85. Значення тиску в порожнинах ( $P_1$ ) отримаємо з розрахунків наведених далі.

На рис. 1 цифрою 3 позначено основну масу органічної речовини вугілля. У закордонних наукових публікаціях трапляється термін “матриця вугілля”. Ми використовуємо його, розуміючи під ним умовний осередок вугілля, що об’єднує літобазу (каркас графітоподібних кристалітів, стохастичним чином пов’язаних структурними перемичками) і порожнини (пори, капіляри, тріщини тощо). Органічну речовину вугілля можна розглядати як природний самоорганізований полімер нерегулярного складу зі складною молекулярною будовою. Попри різноманітність запропонованих бруттоформул макромолекул органічної речовини вугілля, усі автори включають у них структури з конденсованими ароматичними циклами. Органічна речовина і структура вугілля, за І. Л. Еттингером, – це каркас графітоподібних кристалітів (літобаза) “турбстратного” (стохастичного) розміщення. Кристаліти пов’язані між собою “бахромою” з бічних вуглеводневих та метаксильних радикалів, які є структурними перемичками (Эттингер, 1988). У межах конденсованих ароматичних циклів (графітоподібних кристалітів) існує узагальнення електронної густини, що зумовлює електрофільність. Тому зв’язки між “бахромою” з бічних вуглеводневих і метаксильних радикалів та конденсованими ароматичними циклами (графітоподібними кристалітами) послаблені через зсув електронної густини в бік останніх, що й ініціює утворення вільних радикалів, тобто їхній “відрив” від основної маси органічної речовини. Існування неспареного електрона зумовлює нестабільність вільного радикала та високу реакційну здатність (Дирексон и др., 1982). На нашу думку, розрідження в порожнинах сприяє поширенню вільних радикалів. По-перше, складний перерозподіл значень тисків у вугільній матриці обумовлює перманентну механічну деструкцію з розривом органічної речовини і, як наслідок, постійним утворенням бічних, а потім вільних радикалів. А по-друге, за наявності розрідження в порожнині, час існування вільних радикалів зростає, тобто, збільшується їхня концентрація.

У гомолітичних реакціях беруть участь хімічні сполуки з неспареними електронами – вільні радикали (рис. 2).

Упродовж розвитку вугільного пласта вільні радикали в поровому просторі сприяють постійному перетворенню органічної речовини в бік утворення сполук з меншим ізобарно-ізотермічним потенціалом за певних геодинамічних умов залягання. Неоднорідність тисків у порожнинах різного розміру зумовлює встановлення певних локальних ділянок з власною дина-



Високореакційний метильний радикал “відтягує” атом водню з утворенням стабільного метану та додаткового *p*- $\pi$  спряження метилену з літобазою

Рис. 2. Хімічна схема гомолітичної реакції на прикладі метильного радикала

мічною рівновагою між вільними радикалами і органічною речовиною. За спокійних геодинамічних умов в органічній частині відбуваються повільні структурні перебудови і, як наслідок, хімічні зміни в напрямку карбонізації з утворенням метану. Відносно раптові зміни геодинамічних умов є чинником коливань концентрацій вільних радикалів, що зумовлює інтенсивність структурних перетворень органічної речовини та посилення метаногенерації. Певна критична концентрація вільних радикалів призводить до ініціації граничного прояву гомолітичної реакції – ланцюгової реакції (кожен вільний радикал ініціює появу декількох) (Хьюї, 1987). Умовою створення критичної концентрації вільних радикалів є раптове порушення локальної динамічної рівноваги в пласті, що відображається у швидкоплинних структурних перебудовах. Проявом та підтвердженням таких катастрофічних реакцій є раптові викиди метану та дрібнодисперсного вугілля під час шахтного проходження. Запропонований механізм підтверджує точку зору С. І. Скіпочки та Т. А. Паламарчука про додаткове раптове виділення (генерацію) метану під час викидів в шахтних виробках при механічному руйнуванні вугілля внаслідок вільних метильних груп (метильних радикалів). Твердим залишком таких реакцій є “скажена мука”, значні структурні та фізико-хімічні властивості якої суттєво відрізняються від вихідних властивостей вугілля (Скіпочка, Паламарчук, 2008). Тобто, зміна хімічного складу вугілля під час викидів однозначно свідчить про існування “миттєвої” хімічної реакції зі збільшенням об’єму – гомолітичної реакції. Далі, використовуючи проведені нами в роботі розрахунки і побудовані графіки, наводимо кількісні характеристики процесу.

Після розриву зв’язку C–C і, як наслідок, відриву метильного радикала від літобазу можливий розвиток наступних реакцій (рис. 3). Перша – утворення метану шляхом приєднання (відтягування) атома водню від літобазу, друга – перехід метильного радикала на вільне місце в структурі літобазу, третя – утворення етану через реакцію двох метилів. Отже, процес відбувається в порожнинах (пори, тріщини, капіляри) вугільної матриці. У роботі проведено розрахунок залежностей між розмірами порожнин, концентрацією газу та глибиною залягання вугільного пласта.

Існує багато типів пористих систем та їхніх класифікацій. Сьогодні Міжнародним союзом теоретичної та прикладної хімії (IUPAC) офіційно прийнята класифікація М. Дубиніна, за якою пори діляться на мікро- (< 2 нм), мезо- (2–50 нм) та макропори (> 50 нм). Вона базується на такому принципі:

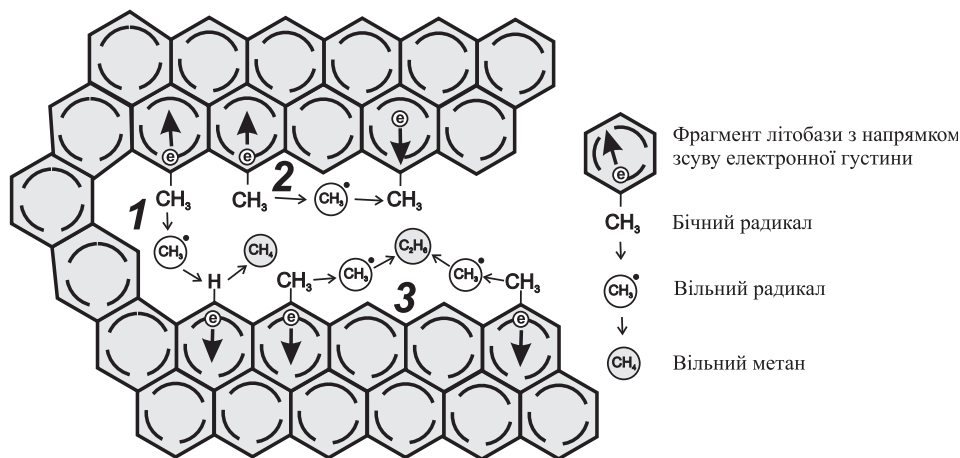


Рис. 3. Механізми хімічних реакцій метильного радикала в поровому просторі літобазу

кожен інтервал розмірів пор відповідає певним адсорбційним властивостям, відображеним в ізотермах адсорбції. У мікропорах завдяки близькості стінок потенціал взаємодії з адсорбованими молекулами значно більший, ніж у широким порах, та, відповідно, значення адсорбції за заданого відносного тиску більше. У мезопорах відбувається молекулярна конденсація – на ізотермах спостерігається типова гістерезисна петля. Макропори настільки широкі, що для них неможливо детально дослідити ізотерму абсорбції.

Для опису явища використовуємо термін “порожнина”, що охоплює різнопорядкові пори, капіляри та тріщини у вугіллі.

Розмір пор і порожнин вугілля змінюється в широких межах – від 0,5–0,7 до 1000–3000 нм, антрацитів – здебільшого становить 0,5–10 нм, бурого вугілля – в інтервалі 4–1000 нм, а кам’яного вугілля середніх ступенів метаморфізму – в інтервалі 1,5–30 нм (Нетрадиционные..., 2008).

У роботі зроблено спробу кількісно оцінити залежності концентрації газу в порожнині від її діаметра та довжини. Розглянемо об’єкт циліндричної форми з діаметром  $d_1$  та довжиною  $L$ . З одного боку він закритий, а з іншого відкритий у простір з діаметром значно більшим ( $d_2$ ). За законом збереження енергії, середня енергія частинок у порожнинах 1 та 2 має бути однаковою. Вважаємо, що енергія частинки в просторі 2 кінетична, а в просторі 1 – кінетична і потенційна. Потенційна енергія пропорційна площі поверхні капіляра. Враховуючи баланс енергії для вказаного об’єкта, отримуємо рівняння:

$$\frac{1}{c_1} - \frac{1}{c_2} = a d_m \left( \frac{1}{L - d_m} + \frac{4}{d_1 - d_m} \right), \quad (1)$$

де  $c_1$  та  $c_2$  – молярні концентрації газу в порожнинах 1 і 2 відповідно, моль/м<sup>3</sup>;  $a$  – відношення питомої потенційної енергії взаємодії молекули з поверхнею порожнини 1 до питомої кінетичної енергії молекули, м<sup>3</sup>/моль;  $L$  та  $d_1$  – лінійні розміри порожнини (довжина і діаметр), м;  $d_m$  – ефективний радіус молекули метану (0,416 нм). З формули 1 випливає, що із зменшенням лінійних розмірів порожнини 1 концентрація газу в ній зменшується до концентрації в порожнині 2.



Застосовуючи рівняння стану Менделєєва–Клаперона до формули (1), отримаємо вираз для визначення тиску в порожнині 1:

$$P_1 = \frac{1}{\frac{1}{P_2} + \frac{ad_m}{RT} \left( \frac{1}{L - d_m} + \frac{4}{d_1 - d_m} \right)}, \quad (2)$$

де  $R = 8,138$  – універсальна газова стала, Дж/моль·К;  $T$  – температура, К;  $P_1$  та  $P_2$  – тиск у порожнинах 1 і 2 відповідно, Па.

За формулами (1) та (2) можна оцінити термодинамічні умови рівноваги в порожнинах системи газ–вугілля залежно від геостатичного тиску, розміру порожнин і температури системи пласта.

Для опису температурного режиму (перерозподіл температурного поля) використовують такі параметри: ізотерма постійних температур, геотермічний градієнт та геотермічний ступінь. Кількісні значення геотермічного ступеня (від 35 до 45 м/град) для проведення розрахунків використовували за фактичними даними для південно-західної частини Донбасу, де виділено три зони з різним геотермічним режимом (Углеродный..., 2008). За отриманими результатами можна стверджувати, що температурний режим у пласті має незначну залежність, тобто мінімальний вплив на утворення складних ділянок перерозподілу тисків у вугільній матриці. Для показовості було задано штучно збільшений інтервал значень температур – 20–200 °С (рис. 4). На графіку видно, що температурні криві для такого широкого інтервалу майже збігаються. Проте для “відриву” вільних радикалів підвищене значення температури сприяє збільшенню швидкості їхнього утворення.

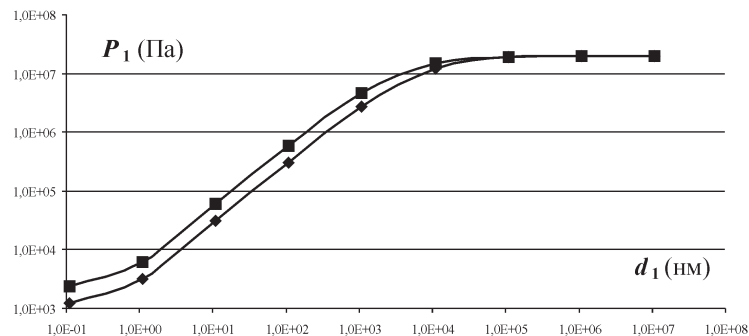


Рис. 4. Залежність тиску ( $P_1$ ) у порожнині 1 від її розміру ( $d_1$ ) за пластового тиску 20 МПа для інтервалу температур 20–200 °С

Отримані за формулою (2) значення тисків  $P_1$  у порожнині залежать від розмірів порожнини та тиску у вугільній матриці (зовнішній пластовий тиск), що визначається глибиною залягання.

Отже, зі збільшенням розміру порожнини значення її внутрішнього тиску збільшується, прямуючи до значення зовнішнього. Ця тенденція зберігається для всіх гіпсометричних рівнів залягання вугільного пласта. Зі збільшенням зовнішнього тиску (глибини залягання) мінімальний розмір порожнини, де можливе зрівняння з пластовим, збільшується (рис. 5).

Як зазначалося, для реалізації описаного явища ланцюгової вільнорадикальної реакції необхідною умовою є розрідження, тобто різниця між зовнішнім пластовим тиском  $P_2$  та тиском у порожнині  $P_1$ . Відношення  $P_1/P_2$

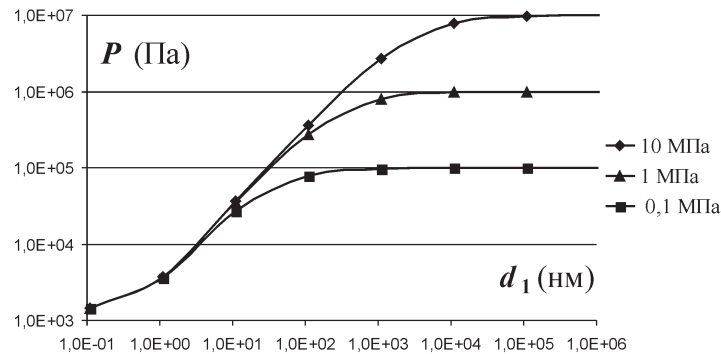


Рис. 5. Залежність тиску в порожнині від її розміру для різних пластових тисків

характеризує ступінь розрідженості, у нашому випадку, ступінь інтенсивності вільнорадикальних реакцій. Відношення  $P_1/P_2 < 1$ , але прямує до неї зі зменшенням глибини, тобто, тиски прямують до зрівнювання, а тому вільнорадикальні реакції не мають передумов для ініціації (рис. 5). Отже, зменшення значення  $P_1/P_2$  вказує на зворотні умови – значну різницю між зовнішнім та внутрішнім тиском.

На рис. 6–8 графічно показано криві залежності ступеня розрідженості ( $P_1/P_2$ ) від глибини залягання вугільного пласта за граничними значеннями розмірів пор для бурого, кам'яного (середні стадії вуглефікації) вугілля та антрацитів.

Аналіз отриманих даних свідчить, що тенденції для бурого, кам'яного вугілля та антрацитів однакові. Зі збільшенням глибини залягання значення ступеня розрідження зменшуються. Таким чином, зі збільшенням глибини у вугільній матриці створюються складні термодинамічні умови – значні різниці між зовнішніми пластовими та внутрішніми тисками в порожнинах. Такі умови, на нашу думку, є визначальним фактором для постійного процесу механічної деструкції структури органічної речовини вугілля, що, у свою чергу, сприяє ініціації та поширенню різних за ступенем охоплення вільнорадикальних реакцій з утворенням метану.

**Напрями подальших досліджень.** Запропонований підхід до вивчення перетворення органічної речовини вугілля потребує досліджень у багатьох напрямках, основні з яких:

- встановлення термодинамічних умов у поровому просторі вугілля для багатокомпонентної газової суміші за реальним хімічним складом газів вугільних родовищ через суму парціальних тисків компонентів;
- дослідження перерозподілу порожнин певного розміру в різних мікрокомпонентах вугілля для розрахунку кількісних значень їхнього потенціалу щодо метаногенерації;
- розрахунок імовірності вільнорадикальної реакції за різних термодинамічних умов для різного складу органічної складової квантово-механічними методами, через встановлення енергій активації, розгалуження та затухання вільнорадикальних реакцій;
- розрахунок кількісних значень впливу на енергії радикалів різних за складом та походженням твердих мінеральних домішок, газів та рідин, що можуть бути як частиною літобазису (за умови входження в побудову каркасу), так і



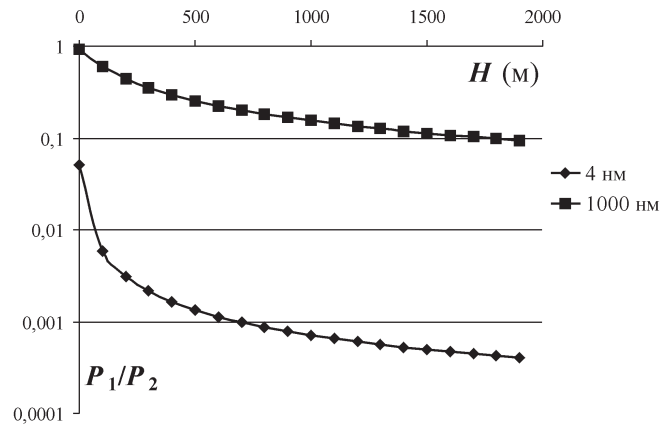


Рис. 6. Залежність відношення  $P_1/P_2$  від глибини залягання пласта для бурого вугілля з розмірами порожнин 4–1000 нм

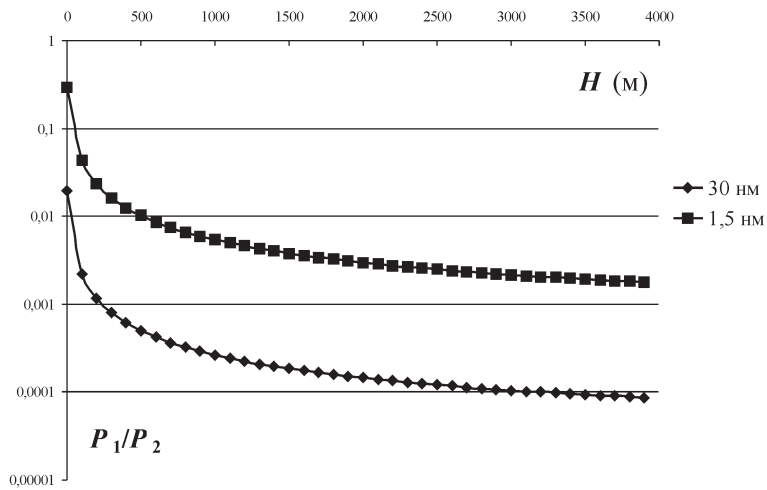


Рис. 7. Залежність відношення  $P_1/P_2$  від глибини залягання пласта для кам'яного вугілля з розмірами порожнин 1,5–30 нм

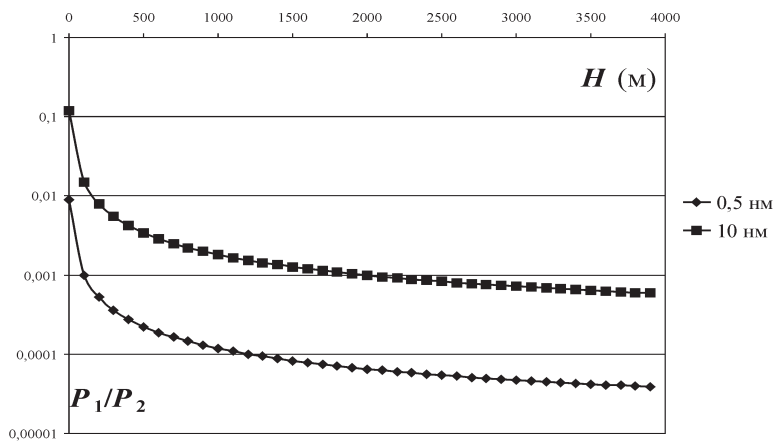


Рис. 8. Залежність відношення  $P_1/P_2$  від глибини залягання пласта для антрацитів з розмірами порожнин 0,5–10 нм

знаходиться в порожнинах (вільний стан). В обох випадках вони впливають на фізико-хімічні процеси у вугільній матриці;

– дослідження вугільної матриці як трифазової гетерогенної системи тверде–рідке–газ;

– розробка геотехнологічних методів прогнозу та розвантаження викидо-небезпечних ділянок вугільних пластів з потенційно високим ступенем охоплення для ланцюгових гомолітичних реакцій.

**Висновки.** Утворення вільного метану в поровому просторі вугілля зумовлене розкладом високомолекулярної органічної речовини механізмами ланцюгових вільнорадикальних реакцій зі збільшенням об'єму в динамічній гетерогенній сильно подрібненій системі з високим ступенем розрідження, який реалізується через комбінації нано-, мікро- та макроструктур.

Постійний процес механічної деструкції органічної речовини, спричинений складними термобаричними умовами, ініціює різні за глибиною охоплення гомолітичні реакції.

Температурний режим у пласті мінімально впливає на структурні перебудови органічної речовини шляхом утворення складних ділянок перерозподілу тисків у вугільній матриці, але сприяє швидкості утворення вільних радикалів.

Зі збільшенням розміру порожнини значення її внутрішнього тиску збільшується, прямуючи до значення зовнішнього. Ця тенденція зберігається для всіх гіпсометричних рівнів залягання вугільного пласта.

Зі збільшенням зовнішнього тиску (глибини залягання) мінімальний розмір порожнини, де можливе зрівняння з пластовим, збільшується.

Аналіз отриманих даних для бурого, кам'яного вугілля та антрацитів вказує, що зі збільшенням глибини залягання значення ступеня розрідження зменшуються. Це свідчить, що зі збільшенням глибини у вугільній матриці створюються складніші термодинамічні умови – значні різниці між зовнішніми пластовими та внутрішніми тисками в порожнинах.

*Бартошинська Є. С., Бик С. І.* Газотвірний потенціал і сорбційна здатність мікрокомпонентів вугілля // Геологія і геохімія горючих копалин. – 2003. – № 3–4. – С. 48–55.

*Дирексон Р., Грей Г., Хейт Дж.* Основные законы химии : в 2 т. / пер. с англ. Е. Л. Розенберг. – М. : Мир, 1982. – Т. 2. – 620 с. : ил.

*Дослідження газогенераційного потенціалу кам'яновугільних басейнів України / В. І. Узінок, С. І. Бик, А. В. Ільчишин, О. М. Шевчук // Геотехн. механіка : межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск, 2002. – Вып. 32. – С. 123–127.*

*Иванов А. К.* Систематизация природных газов и газовая зональность каменноугольных бассейнов // Тр. Ин-та геологии и геохимии горюч. ископаемых АН УССР. – Львов ; Киев, 1980. – Вып. 15. – 148 с.

*Кирюков В. В., Куц О. А., Новикова О. А.* Наноструктуры ископаемых углей – генераторы и коллекторы метана // Геотехн. механіка : межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск, 2005. – Вып. 53. – С. 65–72.

*Клим М. М., Якібчук П. М.* Молекулярна фізика : навчальний посібник. – Львів : Львів. нац. ун-т ім. І. Франка, 2003. – 544 с.

*Кравцов А. И.* Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. – М. : Недра, 1980. – Т. 3 : Генезис и закономерности распределения природных газов угольных бассейнов и месторождений СССР. – 218 с.

*Кушнирук В. А.* Газоносность угольной толщи Львовско-Волынского угольного бассейна. – Киев : Наук. думка, 1978. – 120 с.

*Лидин Г. Д.* Газообильность каменноугольных шахт СССР : в 3 т. – М. : Изд-во АН СССР, 1963. – Т. 3. – 350 с.

*Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ* / Н. М. Сторонский, В. Т. Хрюкин, Д. В. Митронов, Е. В. Швачко // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С. 63–72.

*Петрология органических веществ в геологии горючих ископаемых* / И. И. Аммосов, В. И. Горшков, Н. П. Гречишников и др. – М. : Наука, 1987. – 327 с.

*Порфирьев В. Б.* Природа нефти, газа и ископаемых углей : избр. тр. : в 2 т. – Киев : Наук. думка, 1987. – Т. 1 : Нефть и уголь – каустобиолиты. – 224 с.

*Скипочка С. И., Паламарчук Т. А.* Механизмы метаногенерации в угольных пластах // Геотехн. механіка : міжвід. зб. наук. пр. / Ін-т геотехн. механіки ім. М. С. Полякова НАН України. – Дніпропетровськ, 2008. – Вип. 80. – 370 с.

*Соколов В. А.* Геохимия природных газов. – М. : Недра, 1971. – 336 с.

*Угленородный массив Донбасса как гетерогенная среда* / А. Ф. Булат, Е. Л. Звягильский, В. В. Лукинов и др. – Киев : Наук. думка, 2008. – 390 с.

*Хьюи Дж.* Неорганическая химия. Строение вещества и реакционная способность / под ред. Б. Д. Степина, Р. А. Лидина ; пер. с англ. Л. Ю. Аликберова и др. – М. : Химия, 1987. – 696 с.

*Эттингер И. Л.* Необъятные запасы и непредсказуемые катастрофы (Твердые растворы газов в недрах Земли). – М. : Наука, 1988. – 175 с.

Стаття надійшла  
13.05.09

**Volodymyr KHRAMOV, Oleksandr LYUBCHAK**

### **MECHANISM OF THE METHANE GENERATION IN THE POROUS SPACE OF COAL**

Using the principles of the classical molecular physics and colloidal chemistry, it was possible to show the probabilities of the methane generation in the porous space of coal due to decay of the high-molecular organic material caused by the mechanisms of chain free-radicals reactions with the increase in volume.

The gas-coal system is considered as the heterogeneous and very crushed system with local manifestations of high degree of dilution which arises through the combination of nano-, micro- and macrostructures.

We have formed a quantitative assessment as to the relationship between the gas concentration in the porous space and its diameter and length. Values of its internal pressure were found to increase with the increase in the size of the pore space reaching the value of the external one for all hypsometric levels of the coalbed occurrence.

With the increase in the external pressure (depth of occurrence) the minimum size of the porous space, where equalizing with the formation pressure is possible, increases too.

Temperatures conditions in the seam have a minimum influence on the structural reconstruction of the organic material due to the formation of complicated areas of pressures distribution in the coal matrix, but the increase in temperature contributes to the velocity of the formation of free radicals. Common tendencies for the brown, black and anthracite coals are the same. With the increase in the depth of occurrence, the complicated thermodynamic conditions are formed in the coal matrix – considerable differences between the external formational and internal porous pressure that is known to be a decisive factor for the initiation of the chain free-radicals reactions, which in their turn, are the mechanisms of the permanent change in the structure of the organic material of coal with the methane discharge.