

Л. И. Пимоненко, д-р. геол. наук, ведущий научный сотрудник,
ORCID-0000-0002-5598-6722

А. К. Балалаев, канд. биол. наук, старший научный сотрудник,
ORCID-0000-0002-9389-4562

Л. Д. Кузнецова, главн. технолог, ORCID-0000-0002-2397-5383
(Институт геотехнической механики им. Н. С. Полякова НАН Украины)

ИЗМЕНЕНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА УГОЛЬНЫХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ РАЗРУШЕНИЯ УГЛЯ

На примере изучения качественного состава угольных газов до и после дробления угля (шахты им. А. Ф. Засядько) показано, что его дробление приводит к изменению концентраций всех исследуемых газов, кроме водорода и этана. Концентрации кислорода, азота, диоксида углерода и метана снижаются, а выход более тяжелых гомологов метана резко возрастает.

Выявлено, что с увеличением нарушенности в угле легче десорбируются структурно разветвленные формы алканов с изменением естественного изомерного соотношения разных предельных углеводородов. Это связано с ограниченной миграцией парафинов изомерного строения, по сравнению с их нормальными аналогами, через неповрежденную надмолекулярную структуру угольного вещества.

Повышение концентрации паров изобутана в угле различных марок и пластов путем экстраполяции полученных результатов может быть использовано в качестве надежного индикатора как механического разрушения угля техногенными процессами, так и природной малоамплитудной нарушенности в угленосной толще.

Ключевые слова: уголь Донбасса, измельчение угля, миграция угольных газов, изобутан.

Нарушенность угольных пластов малоамплитудными тектоническими разрывами является одним из основных факторов, влияющих на горно-геологические условия разработки угольных месторождений. За десятки лет разработки Донбасса были детально изучены, описаны и проанализированы основные типы дислокаций, их параметры, условия образования, закономерности распределения по площади и с глубиной. На базе полученных данных развивается большое количество направлений по разработке конкретных методов прогноза малоамплитудных нарушений.

Одним из факторов, характеризующих отличие нарушенных и ненарушенных слоев, является их газонасы-

щенность, однако качественный состав газов в нарушенном и ненарушенном угле недостаточно исследован. На уровне шахта-пласт образование разрывных нарушений приводит к препарации угля, нарушению равновесного состояния в газонасыщенных угленосных отложениях вследствие изменения сорбционной способности угля и газоносности угольных пластов. На супрамолекулярном уровне – к изменению химической активности органической и минеральной составляющих в результате ослабления химических связей, которые позволяют предположить изменение качественного и количественного состава газов в процессе разрушения угля.

Объект и методы исследований

Определение количества угольных газов в пробах угля, которые отобрали геологи шахты им. А. Ф. Засядко в герметические стаканы (СБР-1) из свежих забоев горных выработок в период 2007–2010 гг., производилось в Центральной химической лаборатории ПО “Укруглегеология” по мере их поступления (в течение 5 дней) [1]. Объем выборки составил 66 проб угля, отобранных из горных выработок по пластам l_1 (5) и m_3 (61).

Дегазация проб угля выполнялась на дегазационной установке для извлечения газа.

В ходе исследований все образцы угля подвергались первичной дегазации, затем дроблению в установке СБР-1 и термовакуумному дегазированию при температуре 95 °С. Химический состав извлеченных газов определялся хроматографическим методом на хроматографах двух типов: ЛХМ-72 (азот, кислород, водород, метан) и Цвет 3-66 (тяжелые углеводороды).

Поскольку пробы угля отбирались из забоев, где уголь был вскрыт и уже частично дегазирован, то образцы содержали воздух. Поэтому после определения химического состава газов рассчитывалась газоносность угля в соответствии с методикой [1].

В полученных результатах использовались абсолютные показатели выхода газов в $\text{см}^3/\text{кг}$ угля. Применение относительных концентраций в процентах также допустимо, но методически менее предпочтительно. Во-первых, в исследовании определяются не все газы, которые могут выделяться из угольного вещества, что связано с отсутствием метода, который позволяет определить сразу все летучие соединения в пробе с сопоставимой точностью; во-вторых, показателям относительных концентраций присущи искажения, связанные с их взаимным влиянием друг на друга. Например, увеличение содержания азота при неизменном выходе СН_4 в относительном выражении неизбежно приводит к снижению процента метана в газовой смеси.

В работе приняты следующие сокращения: угольные газы, полученные дегазацией до дробления, обозначены индексом *b* (от английского слова before); газы, извлеченные вследствие дробления – *a* (after); остаточные газы – *r* (rest). Летучие тяжелые углеводороды (ЛТУ), кроме химических формул, обозначаются символами: нормальные – $n\text{-C}_k$, изомерные – $i\text{-C}_k$, где k – число атомов углерода.

Оценка достоверности различий средних значений проводилась на основе параметрического *t*-критерия Стьюдента. В связи с особенностями постановки эксперимента применяется *t*-тест сравнения средних значений двух зависимых выборок, содержащих результаты измерений газового состава, выполненных на одних и тех же угольных образцах до и после дробления.

Дополнительно вычислялся непараметрический или ранговый *w*-критерий Вилкоксона, а в спорных случаях и критерий знаков, которые относятся к более робастным аналогам параметрических тестов, т.к. он не зависит от вида исходного распределения в данных [2].

Кроме оценок достоверности эффектов изменений в средних значениях концентраций вследствие дробления, решается задача определения необходимого объема выборок на основе статистического анализа мощности. Вычислены объемы выборок n_α и n_β для избежания 5 % α – риска совершения ошибки первого рода, т. е. отклонения верной нулевой гипотезы и 20 % β – риска реализации ошибки второго рода, т. е. принятия неверной нулевой гипотезы [3]. При этом мощность *t*-теста составляла $\chi = 80$ %, что соответствует стандартной величине, принятой для практики статистических исследований.

Поскольку изучаемые газы выходят из угля в смеси, а не по отдельности, то изменения их концентраций в той или иной степени связаны между собой до и после дробления и с физико-химическими свойствами угля. Переход к многомерным статистическим методам, в частности к

анализу канонических корреляций [4], позволил сделать выводы о процессах в угольном веществе, происходящих до и после дробления.

Полученные результаты и их обсуждение

Статистические показатели и результаты тестов сведены в одну таблицу (таблица). Распределения выборок всех

Таблица. Дескриптивная статистика с оценками достоверности отличий средних концентраций угольных газов до и после дробления

№	Газы	Среднее значение μ , см ³ /кг	Стандартн. отклонение σ , см ³ /кг	Отношение и разница средних	Критерии проверки альтернативной гипотезы: 1) параметрический t – тест Стьюдента p , %/объемы выборки n_a/n_b ; 2) ранговый Вилкоксона
	1) до (b) 2) после (a)	1) μ_b 2) μ_a	1) σ_b 2) σ_a	1) μ_a/μ_b 2) $\mu_a - \mu_b$	
1	H ₂ ^b	9,44	11,41	-3,00	5,07/185/145
2	H ₂ ^a	6,43	10,07	0,68	4,06 (10,95)
1	O ₂ ^b	204,97	134,68	-72,27	0,15/40/31
2	O ₂ ^a	132,70	95,31	0,65	0,18
1	N ₂ ^b	1054,22	498,40	-491,63	0,00/14/11
2	N ₂ ^a	562,59	379,64	0,53	0,00
1	CO ₂ ^b	50,92	25,51	-24,30	0,00/18/14
2	CO ₂ ^a	26,61	24,89	0,52	0,00
1	CH ₄ ^b	222,25	379,65	-160,73	0,17/47/37
2	CH ₄ ^a	61,53	103,92	0,28	0,20
1	C ₂ H ₆ ^b	46,99	52,29	31,08	2,48/79/62
2	C ₂ H ₆ ^a	78,07	86,58	1,66	11,68 (26,79)
1	C ₃ H ₈ ^b	10,72	9,07	23,92	0,00/13/10
2	C ₃ H ₈ ^a	34,64	26,64	3,23	0,00
1	i-C ₄ H ₁₀ ^b	0,67	0,63	4,14	0,00/10/8
2	i-C ₄ H ₁₀ ^a	4,81	4,04	7,22	0,00
1	n-C ₄ H ₁₀ ^b	3,03	2,93	9,04	0,00/13/10
2	n-C ₄ H ₁₀ ^a	12,07	10,28	3,98	0,00
1	i-C ₅ H ₁₂ ^b	0,12	0,12	0,54	0,00/11/9
2	i-C ₅ H ₁₂ ^a	0,67	0,57	5,40	0,00
1	n-C ₅ H ₁₂ ^b	0,22	0,22	0,56	0,00/16/12
2	n-C ₅ H ₁₂ ^a	0,79	0,73	3,52	0,00
1	i-C ₆ H ₁₄ ^b	0,27	0,26	0,73	0,00/15/12
2	i-C ₆ H ₁₄ ^a	1,00	0,91	3,75	0,00
1	n-C ₆ H ₁₄ ^b	0,43	0,45	0,92	0,00/21/17
2	n-C ₆ H ₁₄ ^a	1,35	1,39	3,17	0,02
1	n-C ₇ H ₁₆ ^b	0,22	0,24	0,53	0,01/27/21
2	n-C ₇ H ₁₆ ^a	0,75	0,93	3,39	0,06

Примечание: статистические критерии представлены уровнями значимости (p) в процентах; достоверные тесты (p < 5 %) выделены жирным шрифтом.

угольных газов соответствуют нормальным по тесту Шапиро-Уилкса. Согласно параметрическому t-тесту альтернативная гипотеза отличия средних значений для всей выборки отвергается для водорода ($p=5,07\%$), однако ранговый w-тест дает обратный результат ($p=4,06\%$), в то же время критерий знаков уверенно отклоняет гипотезу ($p=10,95\%$). Противоречивые результаты тестов получены для всей выборки концентраций этана. Параметрический t-критерий Стьюдента тех же данных показывает достоверные отличия средних значений ($p=2,48\%$), а два ранговых критерия не выявляют различий ($p=11,68$ и $26,79\%$). Результаты статистических тестов для обоих газов можно считать спорными, а оценки достоверности ненадежными. Поэтому окончательно принимаем, что дробление угольных образцов приводит к достоверному изменению средних значений concentra-

ций всех остальных газов (таблица) из состава смеси, кроме водорода и этана.

Полученный результат может быть следствием недостаточного объема выборки и при его увеличении до $n_{\alpha} = 185$ для H_2 и $n_{\alpha} = 79$ для C_2H_6 итог может быть совсем другим. Для остальных газов объемом выборки значительно превышает необходимый, а достоверность эффекта для изобутана должна проявиться уже на 10 измерениях. Эти показатели важны для оптимизации системы газового мониторинга в шахте.

Изменение качественного состава газовой смеси при дроблении угля приводит к противоположным эффектам для разных газов. При этом отдельно эффекты влияния температуры и вакуума не выделялись. Концентрации кислорода, азота, диоксида углерода и метана снижаются, а содержание ЛТУ резко возрастает (рис. 1). Наиболее сильный рост концен-

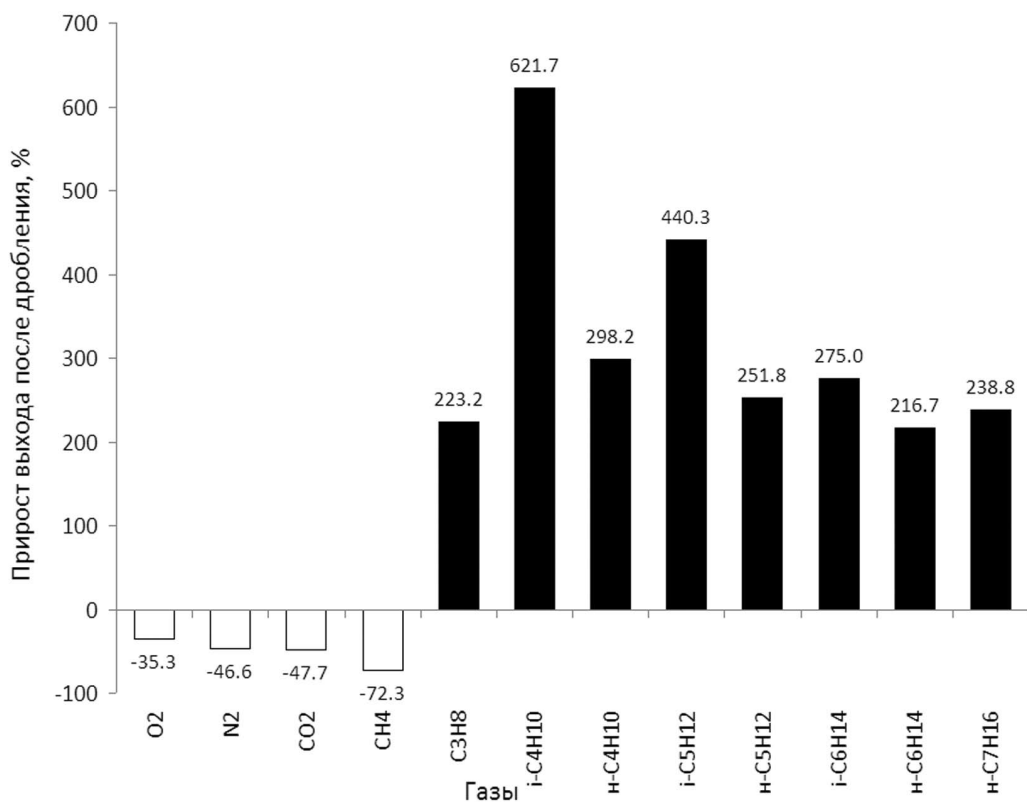


Рис. 1. Достоверные изменения в качественном составе газов вследствие измельчения угля

траций отмечен у разветвленных форм ЛТУ: у изобутана – в 6,2 раза, изопентана в 4,4 раза и изогексана – в 2,7 раза.

Для того чтобы объяснить противоположную направленность влияния дробления угля на выход углеводородов с близкими свойствами из одного гомологического ряда C_nH_m и ЛТУ, рассмотрено изменение формы гистограмм распределения содержания метана и изобутана до и после дробления (рис. 2). До дробления у 11 % образцов метаносность составляла более $800 \text{ см}^3/\text{кг}$ и только у 71 % – до $200 \text{ см}^3/\text{кг}$. После дробления уже почти все (91 %) образцы давали относительно низкий выход метана: до $200 \text{ см}^3/\text{кг}$. То есть большинство образцов с высоким содержанием метана отдали основной объем газа при вскрытии пласта еще до начала процесса измельчения, что объясняется размером молекул и их удельным весом по воздуху (0,57).

Совершенно другая картина наблюдается для изобутана. До дробления у 97 % образцов был низкий выход газа: до $2 \text{ см}^3/\text{кг}$, а после дробления их число сократилось до 29 % в пользу более высоких значений, намного превышающих исходные показатели. То есть большинство образцов с относительно высоким содержанием изобутана не может выделить этот газ без измельчения.

Таким образом, молекулы метана, обладающие меньшей молекулярной массой и размером, легче диффундируют сквозь ненарушенную структуру угольного вещества, в отличие от молекул изобутана, миграция которых затруднена при тех же условиях.

В целом выход всех ЛТУ имеет положительный прирост после измельчения. Ранее указывалось на особую геологическую судьбу ЛТУ в газовых смесях, адсорбированных веществами осадочных пород и углем [5, 6]. Присутствие ЛТУ в угле приурочено к определенным стадиям метаморфизма (марки Д-К), а также связано с липоидными компонентами угля [5]. Известно, что ЛТУ в свободном состоянии накапливается в замкнутых по-

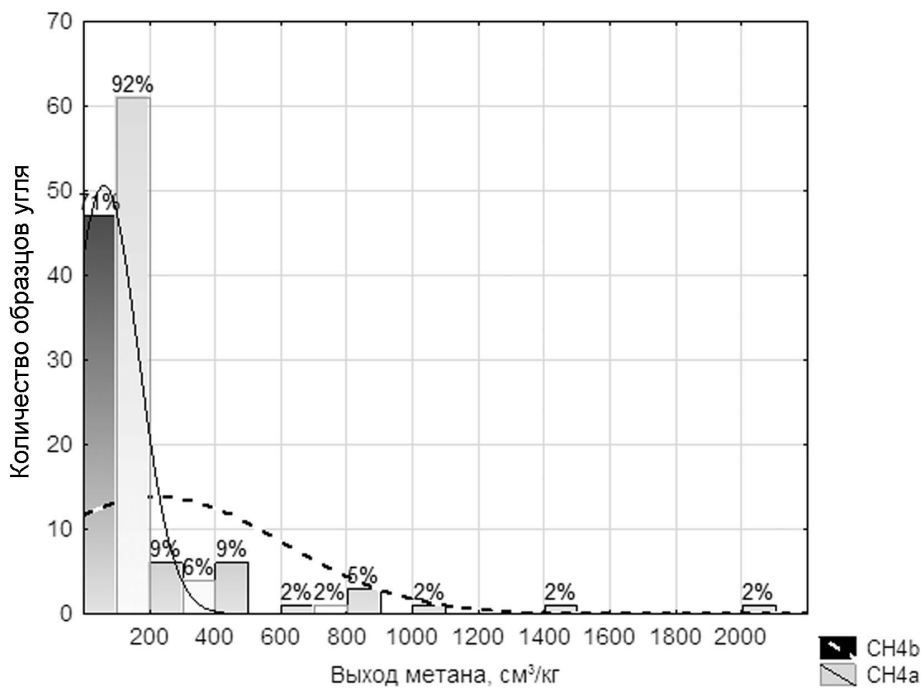
рах [6]. Концентрация ЛТУ зависит от петрографического состава и коррелирует с увеличением отношения V_t/I и H/C [7]. Уголь с молекулярной структурой, обогащенной водородом, генерирует большее количество ЛТУ. Так как поры в структуре витринита не образуют бесконечную связанную сетку, проницаемую для газов, то выход ЛТУ объясняется диффузией молекул к границам мацералов и далее к вертикальному кливажу, межслоевым пустотам или трещинам [8]. Таким образом, зарегистрированные неоднородности показателей выхода ЛТУ из угольных образцов с ненарушенной структурой могут быть связаны с вариациями их петрографического состава.

Зафиксированы существенные отличия показателей выходов изомерных и нормальных ЛТУ с одинаковой молекулярной массой. Формы гистограмм распределения содержания бутана изомерного и нормального строения до дробления (рис. 3а) очень похожи на предыдущий график (см. рис. 2б). Лишь 52 % проб угля до дробления обладают низким выходом *n*-бутана против 97 % *i*-бутана. В то же время локальный максимум повышенного содержания *n*-бутана попадает в диапазон от 4 до $6 \text{ см}^3/\text{кг}$.

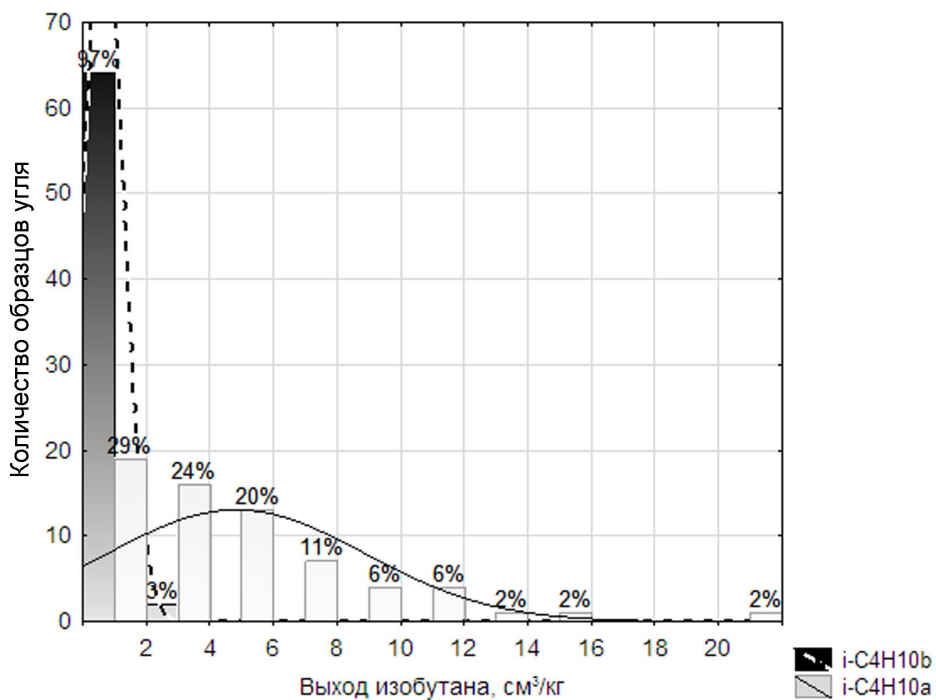
После дробления выход обоих изомеров бутана растет при сохранении форм гистограмм, максимумы которых значительно смещены вправо по оси абсцисс (рис. 3б). У нормального бутана появляется второй локальный максимум, который соответствует 5 % образцов с концентрацией $n\text{-C}_4$ от 35 до $40 \text{ см}^3/\text{кг}$.

Следовательно, несмотря на одинаковую брутто-формулу, структурные особенности молекулы *n*-бутана позволяют ему диффундировать через вещество угля значительно легче, чем молекулам *i*-бутана. Абсолютному большинству угольных образцов характерно увеличение выхода обоих бутанов после дробления относительно исходного состояния.

Обнаруженные различия в скорости миграции структурно изомерных форм бутана наблюдаются также для пентана и

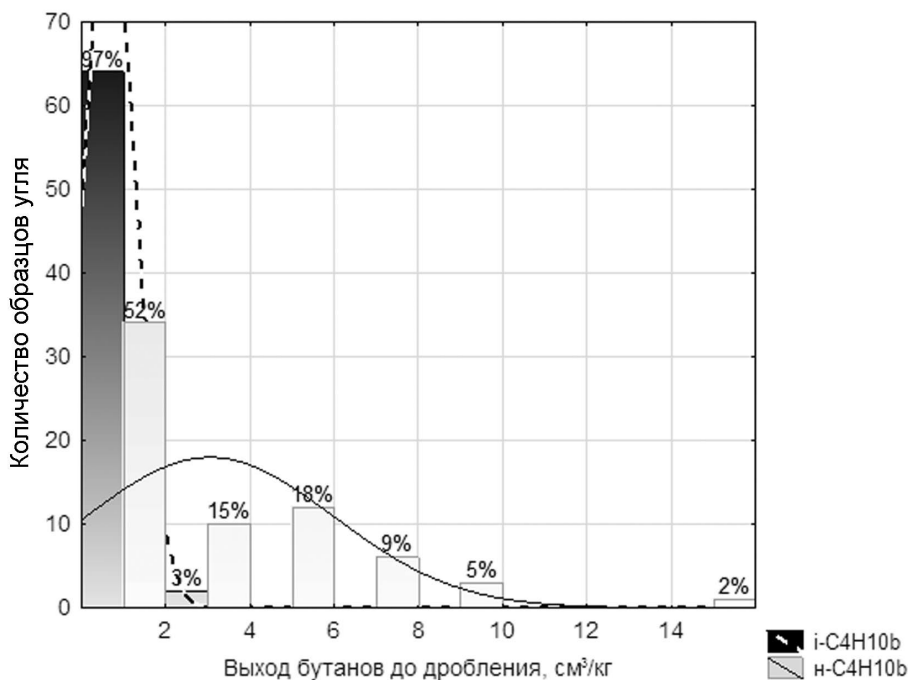


а

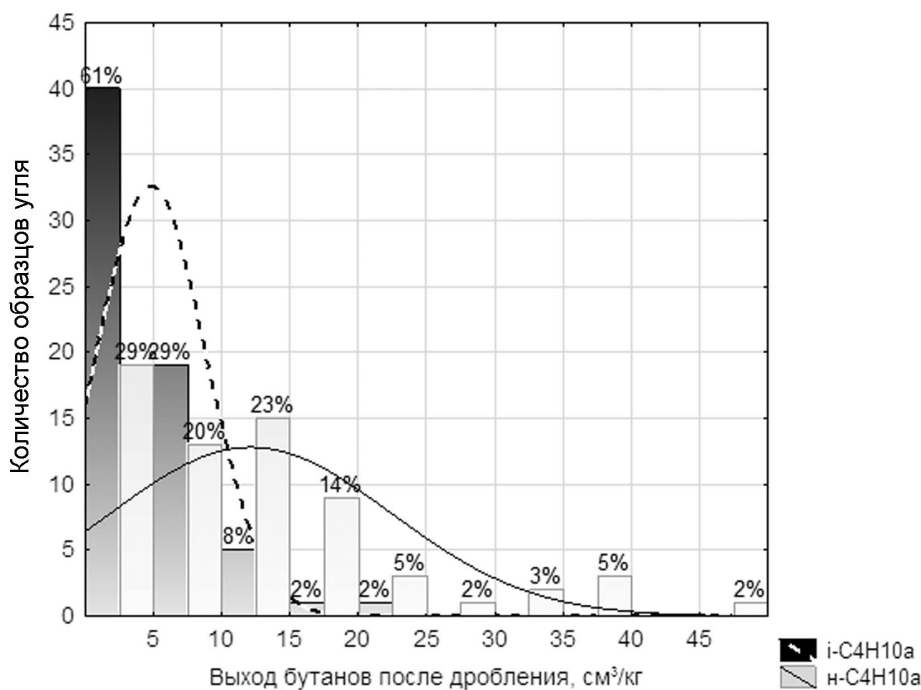


б

Рис. 2. Гистограммы распределения концентраций метана (а) и изобутана (б) до и после дробления угля



а



б

Рис. 3. Гистограммы распределения концентраций нормального бутана и его изомера до дробления (а) и после дробления (б) угля

гексана, но в разных пропорциях (рис. 4). Если до дробления отношение $i-C/n-C$ закономерно растет в гомологическом ряду, то после дробления максимум дроби приходится на пентан 0,84. Полученный результат трудно объяснить только с позиций молекулярной физики. Возможно, его можно объяснить тем, что в местах отбора исследуемых образцов происходил селективный подток отдельных форм ЛТУ вследствие нарушения толщи и связанной с этим депрессией или склонностью исследуемых образцов угля к генерации именно i -пентана механохимическим путем.

В целом сильный рост содержания изомеров после дробления можно объяснить размером и формой молекул ЛТУ. Узкие извилистые каналы между макромолекулами гелифицированного угольного вещества размером до нанометра не предназначены для свободной миграции от-

носительно крупных газовых молекул, но они вполне пригодны для диффузии углеводородных цепей нормального строения ограниченной длины. В то же время для перемещения менее вытянутых, но более крупных изомерных структур этого пространства может быть недостаточно.

Известна приблизительная оценка кинетических диаметров [9] для молекул метана, этана – 0,38–0,39 нм; пропана и нормальных парафинов почти линейной формы – 0,42–0,43 нм.; изомерных алканов с формой близкой к сферической – 0,50–0,53 нм, полученная методом адсорбции на цеолитах. Ясно, что для свободной миграции размеры пор должны значительно превышать указанные показатели. В случае плотной упаковки макромолекул угля у молекул метана больше всего шансов выйти на свободную поверхность, хуже диффундируют нормальные ЛТУ и совсем медленно их изомеры. При миграции газовой смеси

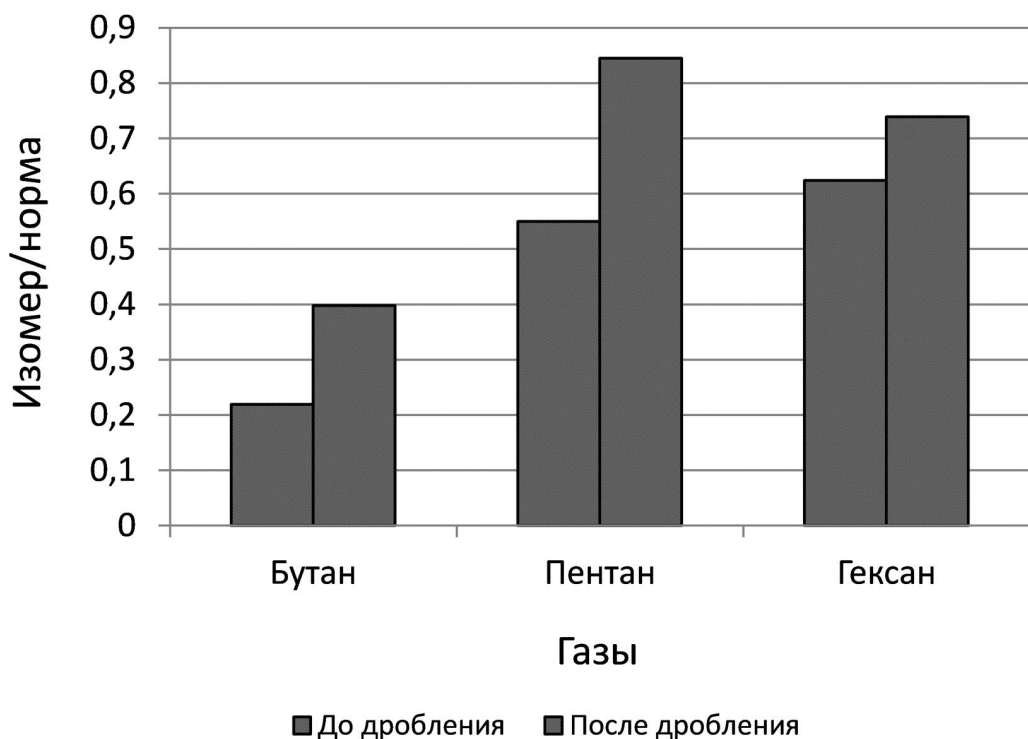


Рис. 4. Отношение средних значений нормальных и структурно разветвленных форм алканов в угле до и после дробления

происходит соответствующее дифференцирование исходно более однородного качественного состава ЛТУ.

В частности, если природный газ мигрирует через плотные слои в поперечном направлении, то значение $i-C_4/n-C_4$ увеличивается, при свободном перемещении вдоль слоя – уменьшается. Дифференцирование молекул ЛТУ в процессе диффузии зависит от температуры, конфигурации межмолекулярного пространства, соотношения между диаметром конкретной молекулы и размером горловины поры, а также ее геометрических особенностей. Дифференцирование бутана в процессе миграции сопоставляется с фракционированием тяжелого изотопа углерода. Типичные значения для газов нефтяного типа – $i-C_4/n-C_4 < 0,8$, тогда как соответствующие значения для газов угольного типа – $i-C_4/n-C_4 > 0,8$. Содержание бутана относительно высоко в газах угля сапропелевого типа с отношением $i-C_4/n-C_4$ меньше 0,8 [10]. Вариации дифференцирования изомерного отношения бутанов в природных газах могут происходить в широких пределах от 0,44 [12] до 1,13 [13]. В процессе экспериментов с образцами гумусового угля низкой степени метаморфизма при статическом давлении 0,9 МПа, различных комбинациях температур и вибраций показатель $i-C_4/n-C_4$ может сильно колебаться от 2 до 11,9 [11].

Очень низкие показатели отношения $i-C_4/n-C_4 = 0,22$ до дробления, не характерные для угля, отражают как дифференцирование вследствие затрудненной миграции структурно разветвленного бутана, так и отсутствие склонности органического вещества угля к изомеризации при генерации бутанов. К сожалению, без проведения изотопного анализа, невозможно установить: какой из указанных процессов преобладает с оценкой наиболее вероятного исходного состава бутанов. В то же время установленный факт того, что после дробления параметр $i-C_4/n-C_4$ возрастает до 0,4, свидетельствует о приросте изобутана, который образовался непосредственно в угле вследствие дегра-

дации его органического вещества. Аналогичные выводы можно сделать в отношении пропана и гексана.

Корреляционный анализ тесноты взаимосвязей газовых концентраций выявил изменения в структуре корреляционной матрицы в процессе дробления угля и после него. Выход угольных газов до дробления слабо связан с выходом газов после дробления, что является следствием преобразований в молекулярной структуре и надмолекулярной организации угля. Модуль достоверных коэффициентов корреляции не превышает 0,44 при вероятности события 99 %. В то же время содержание ЛТУ после дробления тесно коррелирует с их остаточным выходом. Концентрации однотипных ЛТУ изменяются симбатно и с ростом их молекулярной массы эта тенденция усиливается.

Квадрат канонического коэффициента корреляции качественного состава угольных газов до и после измельчения равен 0,68, причем достоверным является только первый коэффициент. То есть структура совокупности газов до дробления слабо связана с таковой после измельчения. Аналогичный параметр тесноты связи двух множеств газовых показателей после дробления и остаточного выхода – 0,98, при этом достоверны все канонические корреляции. Такой результат показывает, что структура газовой смеси после процедуры измельчения и остаточного выхода практически сохраняется. Указанные изменения стандартизованных весовых коэффициентов (рис. 5), которые по своей сути аналогичны β – коэффициентам в регрессионной модели, показывают, насколько сильные трансформации в качественном составе газа вызывает измельчение угля. Разнонаправленные и синхронные изменения произошли в структуре двух групп газов до и после дробления: (кислород – *i*-бутан – *n*-пентан) коэффициенты сильно уменьшились и (азот – *i*-пентан – *i*-гексан) параметры значительно возросли.

В итоге вследствие дробления увеличивается положительный вклад газов

второй группы во взвешенную сумму смеси и синхронно растет отрицательное значение веществ первой группы. Например, при возрастании концентрации кислорода в смеси неизбежно уменьшается содержание азота. Если увеличивается вклад в каноническую переменную нормальных ЛТУ, то одновременно возрастет роль изомеров со снижением их концентраций.

Таким образом, самые сильные перестройки состава угольных газов происходят на этапе дробления образцов угля, что является следствием значительных изменений физических и химических свойств угля.

Изменение внешних условий (нагрев, измельчение) приводит не только к трансформации качественного состава выходящих газов, но и должно порождать структурные сдвиги в молекулярном и надмолекулярном строении компонентов угольного вещества, уравновешивая

систему уголь-газ. Физико-химическую сущность этих преобразований еще предстоит выяснить.

Выводы

Дробление угольных образцов обуславливает достоверное изменение средних значений концентраций всех газов из состава смеси, кроме водорода и этана.

Измельчение угля приводит к антибатным эффектам для разных газов: концентрации кислорода, азота, диоксида углерода и метана снижаются, а ЛТУ резко возрастают. Наиболее сильный рост отмечен у разветвленных форм ЛТУ: у изобутана – в 6,2 раза, изопентана – в 4,4 раза и изогексана – в 2,7 раза.

Разрушение угля приводит к увеличению выхода ряда более тяжелых гомологов метана, максимум которого приходится на изобутан (метилпропан) (621,7 %)

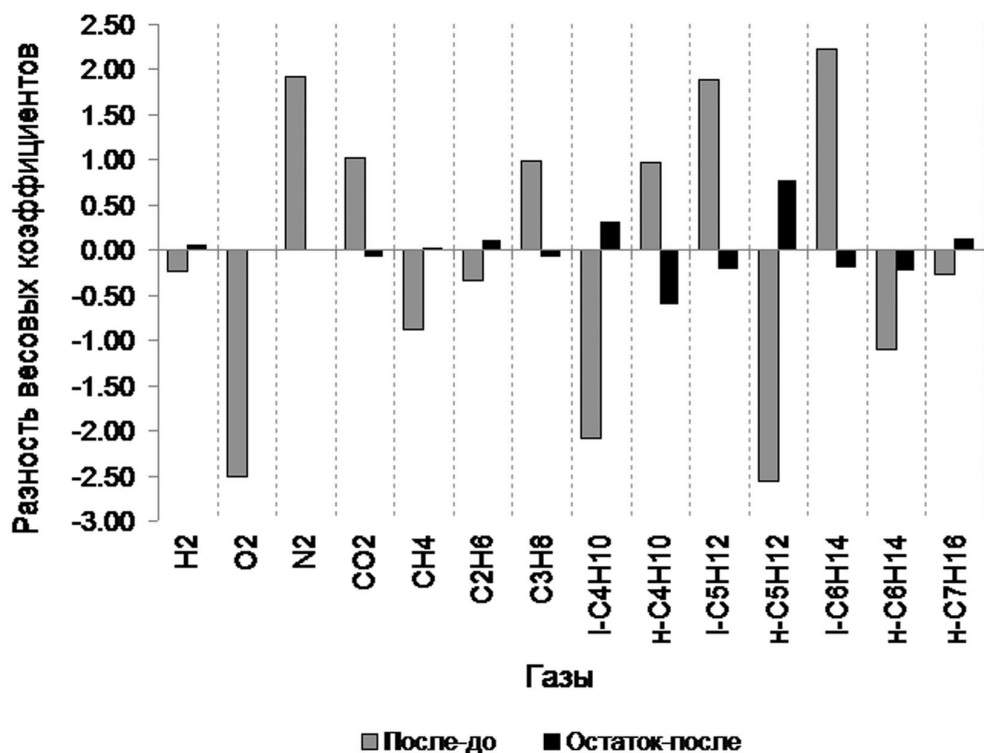


Рис. 5. Изменение стандартизованных канонических весов выхода угольных газов в ходе эксперимента

при одновременном снижении выхода метана (-72,3 %).

Выяснено, что с увеличением нарушенности в угле легче десорбируются структурно разветвленные формы алканов с изменением естественного изомерного соотношения разных предельных углеводородов, что связано с ограниченной миграцией парафинов изомерного строения, по сравнению с их нормальными аналогами, через неповрежденную надмолекулярную структуру угольного вещества.

Экстраполяция полученных результатов на уголь других марок и пластов позволяет предположить, что повышение концентрации паров изобутана (метилпропана) может быть использовано в качестве надежного индикатора природных и техногенных процессов механического разрушения угольного вещества. Современные высокоселективные датчики позволяют фиксировать эффект повышения концентрации непосредственно в горных выработках шахт во время добычи угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние тектоно-сейсмических процессов на образование и накопление углеводородов. – Новосибирск: Наука, 1985. – 224 с.
2. Инструкция по определению и прогнозу газоносности угольных пластов и вмещающих пород при геологоразведочных работах. – М.: Недра, 1977. – 96 с.
3. Природные газы осадочной толщи. – Л.: Недра, 1976. – 344 с.
4. Соколов В. А. Геохимия природных газов. – М.: Недра, 1976. – 336 с.
5. Anderson T. W. An Introduction to Multivariate Statistical Analysis. – Wiley, 2003. – 752 p.
6. Breck D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. – Wiley, 1973. – 771 p.
7. Ellis P. The Essential Guide to Effect Sizes: Statistical Power, Meta-Analysis and the Interpretation of Research Results. – Cambridge University Press, 2010. – 52 p.
8. Fengjuan Lan, Yong Qin, Ming Li, Yucheng Lin, Aikuan Wang, Jian Shen Abnormal concentration and origin of heavy hydrocarbon in upper permian coal seams from Enhong syncline, Yunnan, China//Journal of Earth Science. – 2012. – Vol. 23. – Iss. 6. – P. 842–853.
9. Gibbons J. D., Chakraborti S. Non-parametric Statistical Inference. – CRC Press, 2003. – 630 p.
10. Leythaeuser D., Schaefer R. G., Yukle A. Role of Diffusion in Primary Migration of Hydrocarbons//AAPG Bulletin. – 1982. – Vol. 66. – Iss. 4. – P. 408–429.
11. Miao Zh., Chen J., Wang J., Wang G. Application of butane geochemistry of natural gas in hydrocarbon exploration//Petroleum Science. – 2012. – Vol. 9. – Iss. 4. – P. 455–462.
12. Nourgaliev D. K., Muslimov R. Kh., Sidorova N. N., Plotnikova I. N. Variation of i-butane/n-butane ratio in oils of the Romashkino oil field for the period of 1982–2000: Probable influence of the global seismicity on the fluid migration//Journal of Geochemical Exploration. – 2006. – Vol. 89. – Iss. 1–3. – P. 293–296.
13. Wilkins R. W. T., George S. C. Coal as a source rock for oil: a review//International Journal of Coal Geology. – 2002. – № 50. – P. 317–361.

REFERENCES

1. Influence of tectonic and seismic processes on the formation and accumulation of hydrocarbons. – Novosibirsk: Nauka, 1985. – 224 p. (In Russian).
2. Instructions to identify and forecast of gas content of coal seams and enclosing rocks during geological exploration works. – Moskva: Nedra, 1977. – 96 p. (In Russian).
3. Natural gases sedimentary strata. – Leningrad: Nedra, 1976. – 344 p. (In Russian).
4. Sokolov V. A. Geochemistry of natural gases. – Moskva: Nedra, 1976. – 336 p. (In Russian).
5. Anderson T. W. An Introduction to Multivariate Statistical Analysis. – Wiley, 2003. – 752 p.
6. Breck D. W. Zeolite molecular sieves: structure, chemistry, and use. – Wiley, 1973. – 771 p.
7. Ellis P. The Essential Guide to Effect Sizes: Statistical Power, Meta-Analysis and the Interpretation of Research Results. – Cambridge University Press, 2010. – 52 p.
8. Fengjuan Lan, Yong Qin, Ming Li, Yucheng Lin, Aikuan Wang, Jian Shen Abnormal concentration and origin of heavy hydrocarbon in upper permian coal seams from Enhong syncline, Yunnan, China//Journal of Earth Science. – 2012. – Vol. 23. – Iss. 6. – P. 842–853.
9. Gibbons J. D., Chakraborti S. Non-parametric Statistical Inference. – CRC Press, 2003. – 630 p.

10. *Leythaeuser D., Schaefer R. G., Yukle A. Role of Diffusion in Primary Migration of Hydrocarbons//AAPG Bulletin. – 1982. – Vol. 66. – Iss. 4. – P. 408–429.*

11. *Miao Zh., Chen J., Wang J., Wang G. Application of butane geochemistry of natural gas in hydrocarbon exploration//Petroleum Science. – 2012. – Vol. 9. – Iss. 4. – P. 455–462.*

12. *Nourgaliev D. K., Muslimov R. Kh., Sidorova N. N., Plotnikova I. N. Variation of*

i-butane/n-butane ratio in oils of the Romashkino oil field for the period of 1982–2000: Probable influence of the global seismicity on the fluid migration//Journal of Geochemical Exploration. – 2006. – Vol. 89. – Iss. 1–3. – P. 293–296.

13. *Wilkins R. W.T., George S. C. Coal as a source rock for oil: a review//International Journal of Coal Geology. – 2002. – № 50. – P. 317–361.*

Рукопис отримано 19.10.2016.

Л. І. Пимоненко, ORCID-0000-0002-5598-6722

О. К. Балалаєв, ORCID-0000-0002-9389-4562

Л. Д. Кузнецова, ORCID-0000-0002-2397-5383

(Інститут геотехнічної механіки НАН України імені М. С. Полякова)

ЗМІНА ЯКІСНОГО СКЛАДУ ВУГІЛЬНИХ ГАЗІВ У ПРОЦЕСІ РУЙНУВАННЯ ВУГІЛЛЯ

На прикладі вивчення якісного складу вугільних газів до й після подрібнення вугілля (шахти ім. А. Ф. Засядька) показано, що його дрібнення приводить до зміни концентрацій усіх досліджуваних газів, крім водню й етану. Концентрації кисню, азоту, діоксиду вуглецю й метану знижуються, а вихід важчих гомологів метану різко зростає.

З'ясовано, що зі збільшенням порушеності у вугіллі легше десорбуються структурно розгалужені форми алканів зі зміною природного ізомерного співвідношення різних граничних вуглеводнів. Це пов'язане з обмеженою міграцією парафінів ізомерної будови, порівняно з їхніми нормальними аналогами, через неушкоджену надмолекулярну структуру вугільної речовини.

Підвищення концентрації парів ізобутану вугілля інших марок і шарів завдяки екстраполяції отриманих результатів може бути використано як надійний індикатор і механічного руйнування вугільної речовини техногенними процесами, і природної малоамплітудної порушеності у вугленосній товщі.

Ключові слова: вугілля Донбасу, руйнування вугілля, міграція вугільних газів, ізобутан.

L. I. Pymonenko, ORCID-0000-0002-5598-6722

O. K. Balalaiev, ORCID-0000-0002-9389-4562

L. D. Kuznetsova, ORCID-0000-0002-2397-5383

(M. S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine)

QUALITATIVE COMPOSITION OF COAL GASES IS MODIFIED AT DESTRUCTION OF COALS

The composition of coal gases in Donbass coals (A. F. Zasiadko Mine) before and after crushing is statistically significantly different. Concentration of the investigated gases changes except hydrogen and ethane. The content of oxygen, nitrogen, carbon and methane dioxide reduces. The yield of more high-gravity homologues of methane increases essentially. The most essential growth is noted at the branching forms: an isobutane in 6,2 times, isopentane in 4,4 times and an isohexane in 2,7 times). As a whole, the structure of coal gases before crushing is poorly connected with gas concentration after crushing. The square of canonical coefficient of correlation of qualitative composition of coal gases before crushing is equal to 0,68.

When the coal deformation raises, the structurally branching forms of alkanes shall be easier desorbed. Natural isomeric proportions of different saturated hydrocarbons are changed. After crushing the parameter $i-C_4/n-C_4$ statistically authentically increases from 0,22 to 0,4. It demonstrates that butane was formed immediately in coal sample owing to degradation of its organic matter. The restricted migration through supramolecular structure of coal matter of paraffin of isomeric constitution in comparison with their normal analogues also is exhibited.

Rising of vapor concentration of isobutene on coals of other marks and layers can be used as the reliable detecting instrument of technogenic stress rupture and forecast of natural low amplitude disturbances in coal-bearing strata.

Keywords: *Donbass coals, crushing of coals, migration of coal gases, isobutene.*