

PACS numbers: 51.20.+d, 68.43.Nr, 76.60.-k, 81.05.Rm, 81.05.U-, 83.80.Mc, 89.30.ag

Особливості десорбції метану наноструктурним матеріалом викопного вугілля

О. М. Молчанов¹, Т. В. Пічка¹, О. А. Камчатний¹, В. В. Невдача²

¹Інститут фізики гірничих процесів НАН України,
вул. Сімферопольська, 2^а,
49600 Дніпро, Україна

²Інститут магнетизму НАН та МОН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36^б,
03142 Київ, Україна

Вивчено процеси дегазації зразків викопного вугілля Донецького басейну різних ступенів вуглефікації після насичення їх метаном під тиском у 15 МПа. Дослідження виконано з застосуванням методи ядерного магнетного резонансу. Впродовж насичення–дегазації підготовлені зразки розміщувалися в приймальному контурі автодинного ЯМР-спектрометра, який було вбудовано в камеру високого тиску. Це виключало контакт зразків із атмосферним повітрям в ході експериментів і вплив на їх результати атмосферної вологості. Було встановлено якісну відмінність результатів вбирання метану вугільною речовиною в порівнянні з іншими газами. Це пов'язано з тіснішим зв'язком метану з речовиною зразків вугілля. Визначено характерні часи дифузійної та фільтраційної складових процесу десорбції метану. Встановлено, що в більшості випадків процес десорбції метану для вугілля відповідних марок є більш тривалим за часом, ніж для інших газів. Це зумовлено в основному збільшенням часу виходу газу зі зразків за дифузійним механізмом.

The degassing processes of fossil-coal samples with different metamorphism degrees of Donetsk coalfield after saturation with methane at 15 MPa pressure are studied. The study is made using the nuclear magnetic resonance method. During saturation–degassing processes, prepared samples were placed in autodyne NMR-spectrometer receiving loop, which was integrated in a high-pressure chamber. This excludes contact of samples with atmospheric air during the experiments and atmospheric moisture influence on results. The qualitative difference between the results of methane absorption of coal in comparison with other gases is established. This is due to the closer methane relationship with the coal-samples' substance. Diffusion and filtration components' characteristic times for me-

thane desorption process are determined. As found, in most cases, methane desorption process for corresponding grades of coal is longer than for other gases. This is because time of gas escape from the samples by means of the diffusion mechanism is increasing.

Изучены процессы дегазации образцов ископаемых углей Донецкого бассейна разной степени углефикации после насыщения их метаном под давлением 15 МПа. Исследование выполнено с применением метода ядерного магнитного резонанса. В течение насыщения–дегазации подготовленные образцы размещались в приёмном контуре автодинного ЯМР-спектрометра, встроенного в камеру высокого давления. Это исключало контакт образцов с атмосферным воздухом в ходе экспериментов и влияние на их результаты атмосферной влаги. Было установлено качественное отличие результатов поглощения метана угольным веществом по сравнению с другими газами. Это связано с более тесной связью метана с веществом образцов угля. Определены характерные времена диффузионной и фильтрационной составляющих процесса десорбции метана. Установлено, что в большинстве случаев процесс десорбции метана для угля соответствующих марок является более длительным по времени, чем для других газов. Это обусловлено в основном увеличением времени выхода газа из образцов по диффузионному механизму.

Ключові слова: вугілля, десорбція, фільтрація, дифузія, пориста структура, ЯМР.

Key words: coal, desorption, filtration, diffusion, porous structure, NMR.

Ключевые слова: уголь, десорбция, фильтрация, диффузия, пористая структура, ЯМР.

(Отримано 26 березня 2018 р.)

1. ВСТУП

Викопне вугілля є природнім сорбентом з складною розгалуженою тріщинувато-пористою структурою, яка формується елементами від нанометрів до міліметрів у діаметрі з великою внутрішньою сорбційною поверхнею, що уможливорює йому активно взаємодіяти з різними газами. У нашій попередній роботі [1] ми досліджували взаємодію зразків різного вугілля з такими модельними газами як азот, аргон і вуглекислий газ. Однак найбільше значення має проблема взаємодії викопного вугілля з метаном, який у багатьох випадках є супутнім вугільним родовищем.

Ця проблема цікава ще й тим, що на взаємодію метану з вугіллям впливає наноструктура вугільної речовини. В процесі метаморфічного перетворення викопного вугілля відбувається зме-

ншення розмірів відповідних макромолекул, що супроводжується збільшенням питомого вмісту вуглецю та зменшенням вмісту полярних функціональних груп (карбоксильних, фенольних, карбонільних та ін.), які визначають хемічну активність вугілля.

Спрощений модель структури вугілля з основними елементами за даними роботи [2] схематично показано на рис. 1. Вуглецеві кристаліти, що складаються з шарів ароматичних кілець, містять по краях значну кількість аліфатичних бічних ланцюгів (рис. 1, а), якими вони можуть бути пов'язані, щоб сформувати так звані макромолекули, заповнені аморфним вуглецем (рис. 1, б, в). Будова вугільних кристалітів змінюється в ряду метаморфізму вугілля. В середньому кристаліти складаються з 2–4 ароматичних шарів (у порівнянні з близько 70 шарами для синтетичного графіту високої чистоти) і мають діаметер L_a близько 0,6 нм [2]. Міжшарова віддаль у кристалітах d_{002} зменшується з ростом ступеня метаморфізму вугілля (від 0,356 нм для вугілля з $V^{daf} = 34,5\%$ до 0,344 нм для вугілля з $V^{daf} = 9,6\%$, де V^{daf} — кількість летких речовин). Вугілля стає більш щільним в результаті тривалої вуглефікації. Значення d_{002} у вугіллі вищих рангів наближається до значення d_{002} для графіту (0,336–0,337 нм [3]). Середня величина кристалітів L_c зростає зі збільшенням рангу — ступеня вуглефікації — вугілля (від 0,75 нм для вугілля з $V^{daf} = 34,5\%$ до 1,375 нм для вугілля з $V^{daf} = 9,6\%$). Кристаліти з'єднуються різними містками з безліччю функціональних груп, аліфатичних і гідроароматичних фрагментів у макромолекули.

На підставі рентгенографічних досліджень вугілля різного ран-

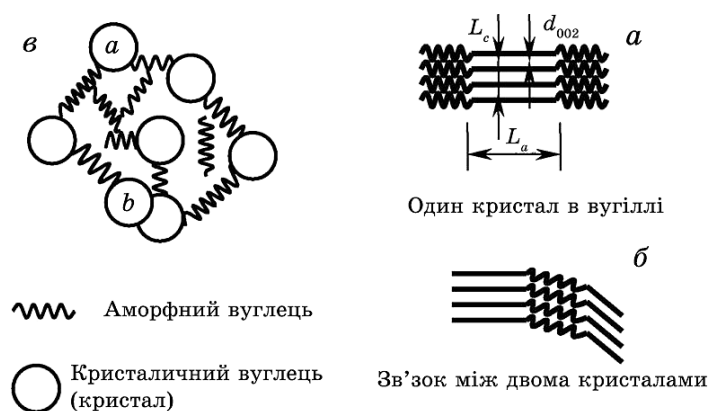


Рис. 1. Схематичне зображення моделю структури вугілля [2]: а — окремий кристаліт у вугіллі (d_{002} — міжшарова віддаль у кристаліті; L_a — діаметер кристалітів; L_c — величина кристалітів); б — два кристаліти, пов'язані аліфатичними ланцюгами; в — макромолекула вугілля, що містить вуглецеві кристаліти й аморфний вуглець.¹

гу в [4] було показано зміну вугільної структури зі зміною ступеня вуглефікації (рис. 2). Зі збільшенням впорядкованості ароматичних шарів змінюється просторово-зшивальна роль неароматичної частини.

«Відкрита» структура (рис. 2, а) є характерною для кам'яного вугілля з вмістом вуглецю до 85%. Тут ароматичні шари розташовуються частково поодинокі, частково групами по два, три або більше, укладеними паралельно один одному і практично не групуються в кристаліти. Ступінь локального паралельного укладання зростає зі збільшенням рангу вугілля. Є переважна орієнтація шарів паралельно площині нашарування, яка стає більш помітною з підвищенням рангу вугілля. З'єднання шарів вуглеводневими ланками приводить до їх зшивання, і таке вугілля можна розглядати як просторовий полімер.

Для вугілля більш високого рангу з вмістом вуглецю від 85 до 94% формується упаковка «рідинного типу» (рис. 2, б), в якій

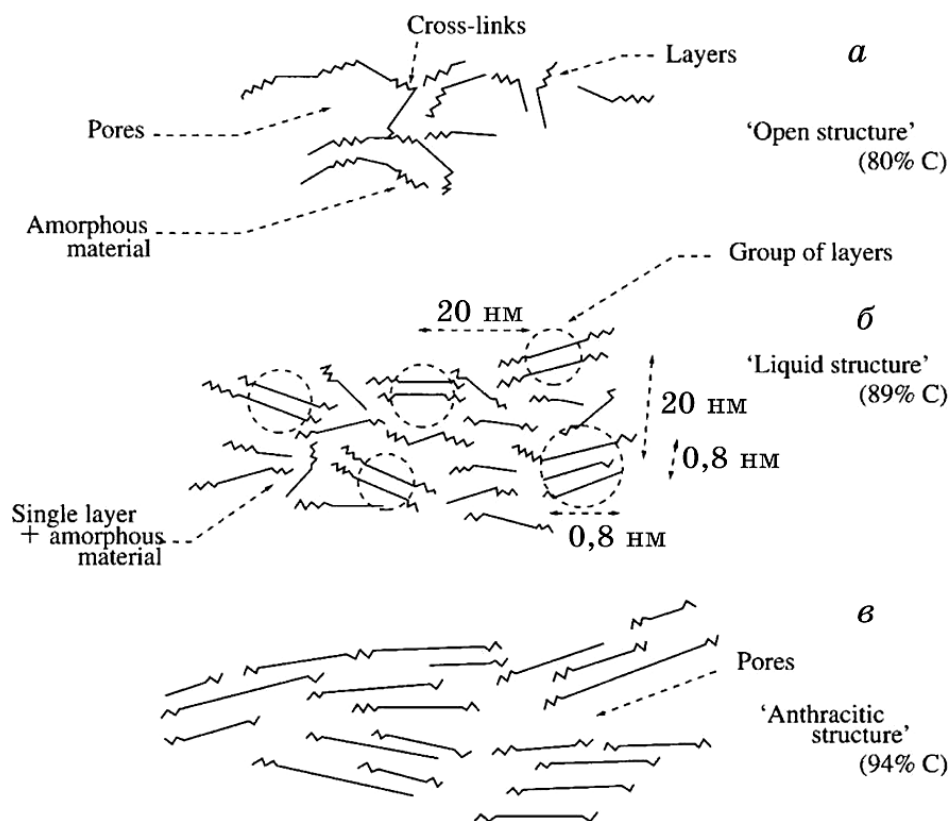


Рис. 2. Зміна структури викопного вугілля, залежно від ступеня вуглефікації [4].²

формуються кристаліти зазвичай групами по два–три шари. Зустрічаються також і поодинокі шари. Діаметер шарів був визначений: $\sim 0,8$ нм. Найдосконаліша «рідка» структура формується при вмісті вуглецю $\sim 89\%$.

Для структури антрациту (рис. 2, в) є характерною кластеризація шарів у нерегулярні пакування, що приводить до швидкого зростання характерного розміру шару. Для даної структури, по суті, передбачається відсутність просторової сітчастості.

Структурна організація вугілля на всіх стадіях метаморфізму супроводжується утворенням відповідної пористості. В цитованій вище роботі [4] методами рентгеноструктурної аналізи було визначено наявність пор з розмірами до 500 нм. Пористість вугілля тут було прямо відображено на структурних моделях (див. рис. 2) як природній атрибут вугільної структури.

Вугільній речовині властива природна пористість (закрита та відкрита), яка видозмінюється в ході метаморфізму вугілля та може бути однією з фундаментальних характеристик для опису певної вугільної структури [5]. Важливо відзначити, що у вугіллі є широкий набір розмірів пор — від молекулярних пор (діаметром менше 0,7 нм), розмір яких можна порівняти з розміром молекули метану (0,416 нм), мікропор (діаметром не більше 2 нм), мезопор (від 20 нм до 50 нм) до макропор діаметром більше 50 нм. Співвідношення відкритої та закритої пористості для вугілля різного рангу було досліджено в роботі [6].

У загальному випадку метан у вугіллі, залежно від локалізації, знаходиться в декількох фазових станах [7] — у вільному, адсорбованому і абсорбованому (твердий розчин [8]). Один з варіантів розподілу метану за формами існування у викопному вугіллі, залежно від його локалізації (у відсотковому відношенні від загальної кількості), наведено в [9]:

- вільний, — всередині макропор, мікротріщин та інших дефектів суцільності вугілля в природних умовах, — 2–12%;
- адсорбований, — на вугільних поверхнях природних пор і дефектів суцільності, міжблокових проміжках (включаючи об'ємне заповнення перехідних пор і макроскопічних дефектів), — 8–16%;
- твердий вуглеметановий розчин, — в міжмолекулярному просторі вугільної речовини, — 70–85%;
- хемічно сорбований метан, — у дефектах ароматичних шарів кристалітів, — 1–2%;
- твердий розчин втілення, — всередині клатратоподібних структур, — 1–3%.

Найбільш дискусійною в даному розподілі є кількість метану, що знаходиться в твердому розчині, або ж включення в цю кількість частини метану, що знаходиться в закритій пористості. За

даними [10], наприклад, основна кількість метану (60–70%) знаходиться в закритих порах.

Вплив відмінностей наноструктури на метаноносність вугілля було досліджено на зразках однаково метаморфізованого вугілля [11]. Було показано, що сорбційний об'єм, в якому міститься метан, визначається не тільки порами (відкритими та закритими), а й самою наноструктурою вугілля. Метан проникає безпосередньо у вугільну структуру й абсорбується сорбційними центрами, що виникають на обірваних ароматичних і сполучено-ланцюжкових зв'язках фрагментів структури вугілля.

Коректна оцінка вмісту метану в різних фазових станах необхідна для забезпечення достовірності теоретичних досліджень кінетики виділення метану з вугілля, а також для точного визначення параметрів провітрювання гірничих виробок. Від вирішення цих питань залежить безаварійна організація гірничих робіт.

В роботі проведено вивчення кінетики десорбції метану зі зразків викопного вугілля Донецького басейну різних ступенів вуглефікації після насичення метаном під тиском у 15 МПа.

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЗРАЗКИ

На практиці розподіл метану по фазових станах у вугіллі та кі-

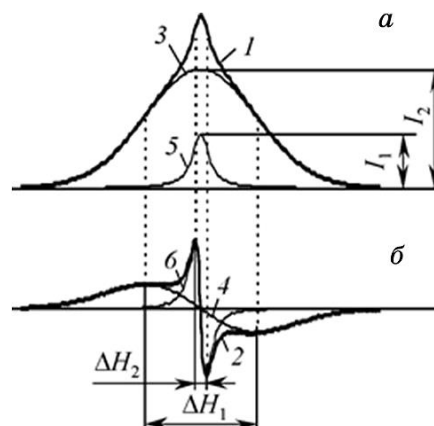


Рис. 3. Лінія поглинання спектра ЯМР твердого тіла (вугілля), що містить флюїд (а), і похідна від лінії поглинання (б): 1 — спектр поглинання; 2 — перша похідна від спектра поглинання; 3 — широка складова спектра поглинання; 4 — широка складова першої похідної спектра поглинання; 5 — вузька складова спектра поглинання; 6 — вузька складова першої похідної спектра поглинання; I_1 і ΔH_1 — інтенсивність і ширина вузької лінії; I_2 і ΔH_2 — інтенсивність і ширина широкої лінії.³

нетику його десорбції з насичених метаном зразків з достатньою точністю може бути вивчено фізичними методами дослідження [10], наприклад, методом ЯМР широких ліній на ядрах водню ^1H . Найбільший обсяг досліджень був виконаний з використанням безперервних, — стаціонарних, — спектрометрів ЯМР (автодинів). Як правило, використовується диференційна методика запису спектрів, коли реєструється похідна лінії поглинання. Типовий спектр ЯМР водню ^1H вугільного зразка, насиченого метаном і водою, показано на рис. 3. Широку компоненту спектра шириною ΔH_2 формує водень органіки вугільної речовини, вузьку шириною ΔH_1 — водень флюїдів, які насичують вугілля. Методику запису й оброблення подібних спектрів описано в роботі [12].

Блок-схему автодинного спектрометра показано на рис. 4. Приймальний контур спектрометра в екранованій голівці 1, що розташовується в міжполюсному просторі магнету, з'єднано з автодинним детектором 2 латунним фідером довжиною у 275 мм. Механічно голівка 1 з'єднується з фідером за допомогою фланцевого з'єднання. Управління роботою автодинного детектора, виділення сигналу ЯМР і живлення вузлів спектрометра виконуються блоком управління й оброблення сигналу 3. Передбачені окремі частотомір 4 й осцилограф 5 для контролю частоти ЯМР і візуального контролю та настройки сигналу.

Стаціонарну голівку спектрометра з приймальним контуром добре ізольовано від електричних перешкод, але, на жаль, не ізольовано від навколишньої атмосфери, що небажано при проведенні кількісних вимірювань, коли на результатах може відбитися сорбція зразком атмосферної вологи. Цього недоліку немає у

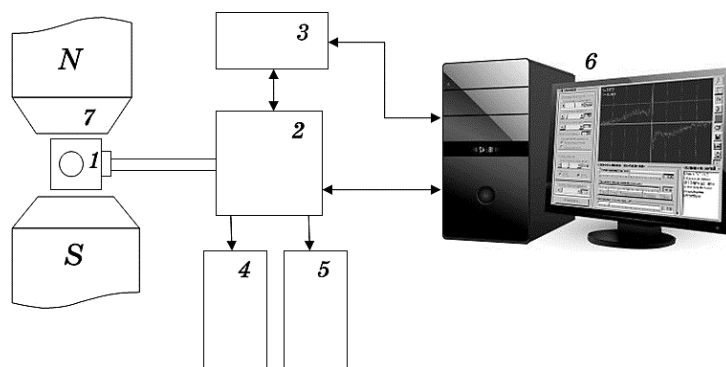


Рис. 4. Блок-схема автодинного ЯМР-спектрометра: 1 — голівка з приймальним контуром; 2 — автодинний детектор; 3 — блок управління й оброблення сигналу; 4 — частотомір; 5 — осцилограф; 6 — керуючий комп'ютер; 7 — магнет.⁴

спеціальної голівки спектрометра, яка функціонально є також насичувальною камерою високого тиску, розрахованою на тиски до 25 МПа. Її ескіз показано на рис. 5 зі схемою приєднання газових магістралей.

Голівку виконано з берилійової бронзи БрБ2 і вільно розміщено в зазорі магнету. Зі спектрометром даний пристрій зчленовується за допомогою фланцевого з'єднання (як і стаціонарна голівка). Електричне з'єднання виконано через конусний електроввід, який зазвичай застосовується в камерах високого тиску. Електричні параметри приймального контуру спектрометра, розміщеного всередині камери, підібрано таким чином, що немає необхідності в переналаштуванні спектрометра при зміні робочих голівок.

Всі роботи з «газовою» частиною пристрою, який цупко встановлюється на платформі автодину, — відкачка системи через вентиль В2, заповнення її метаном через вентиль В1 до робочого тиску, який реєструється манометром М1, насичення зразка вугілля газом, скидання тиску, — виконуються без вилучення камери з магнету спектрометра, що гарантує дотримання умов за-

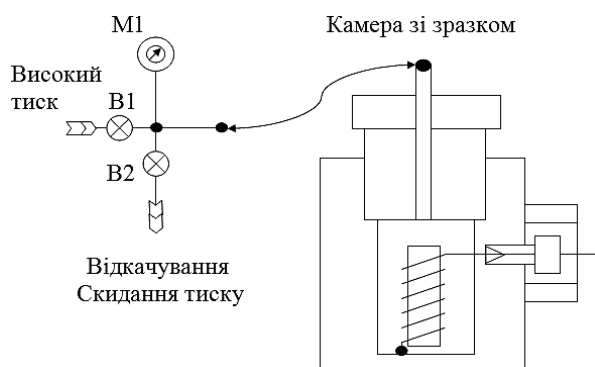


Рис. 5. Голівка — камера високого тиску для спектрометра ЯМР.⁵

ТАБЛИЦЯ 1. Зразки кам'яного вугілля, досліджені в роботі.⁶

| № | Марка | Шахта, пласт | V^{daf} , % |
|---|-------|--|---------------|
| 1 | А | ДП «Торезантрацит», ш. ім. К.І. Кисельова, пласт h_4^B | 2 |
| 2 | Т | ДП «Макіїввугілля», ш. ім. Кірова, пласт l_1 | 10,4 |
| 3 | ПС | ДП «Макіїввугілля», ш. Ясинівська глибока, пласт m_3 | 18,6 |
| 4 | К | ДП «Макіїввугілля», ш. Північна, пласт m_3 | 19 |
| 5 | Ж | ДП «Макіїввугілля», ш. Чайкіно, пласт m_3 | 30 |
| 6 | Г | ДП «ДВЕК» ш. ім. Є. Т. Абакумова, пласт m_3 | 35,6 |
| 7 | Д | ДП «ДВЕК» ш. Трудівська, пласт m_3 | 42,8 |

пису спектрів протягом всього часу проведення експерименту. При дослідженні десорбції метану, сорбованого вугільним зразком, після скидання надлишкового тиску через вентиль В2 система не відкривається на атмосферу, а підключається або до баластної місткості великого об'єму (набагато більшого, ніж об'єм камери зі зразком і можливий об'єм метану, що виділяється при десорбції), або до вимірювальної системи для точного визначення об'єму газу, що виділяється. Всі експериментальні дослідження в даній роботі виконувалися із застосуванням саме цього пристрою.

Насичення зразків вугілля метаном проводилося за кімнатної температури протягом 15–20 діб при тиску в 15 МПа. Було досліджено зразки викопного вугілля Донецького басейну різних ступенів вуглефікації (табл. 1), на яких раніше досліджували кінетику десорбції інших газів у роботі [1]. Як і раніше, вугілля подрібнювалося до розмірів частинок у 2–5 мм, висушувалося та досліджувалося на експериментальній установці, опис якої наведено вище. Всі експериментальні зразки мали однакову масу та займали однаковий об'єм у контурі спектрометра, що необхідно для спрощення порівняння одержаних результатів.

Після насичення зразків і скидання тиску в камері (рис. 5) до атмосферного реєструвався процес десорбції метану протягом декількох діб. Для цього впродовж всього часу десорбції записувалися спектри ЯМР ^1H газонасиченого вугілля, з яких виділялася вузька лінія (5 на рис. 3), сформована метаном, що увійшов у вугілля при насиченні, і досліджувалася її зміна з часом.

З плином часу загальна інтенсивність вузької лінії падає; при цьому її ширина змінюється слабо. Це говорить про те, що, навіть через кілька десятків годин після початку дегазації, метан знаходиться в твердому розчині; зменшується тільки його кількість. Визначити кількість метану, що знаходиться в зразку в різних фазових станах, можливо за методикою, наведеною в [10].

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рисунках 6–9 наведено залежності від часу амплітуди вузької лінії $A(t)$ спектра ЯМР газонасиченого вугілля (що пропорційна кількості молекул метану), які характеризують кінетику виходу метану зі зразків вугілля.

Для опису процесу десорбції метану зі зразків вугілля, як і раніше в [1] у випадку інших газів, ми будемо притримуватися дифузійно-фільтраційного моделю. В даному випадку ми не будемо розглядати перерозподіл метану між фазами в процесі десорбції. Метан, який увійшов при насиченні під тиском у закриті пори, в макромолекули вугільної речовини по типу твердого розчину, може вийти до відкритих пор і тріщин лише дифузійним шля-

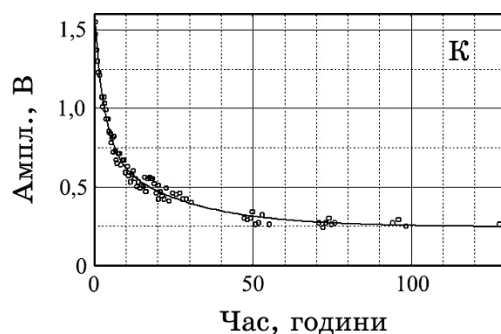


Рис. 6. Залежність амплітуди вузької лінії ЯМР ^1H від часу в процесі дегазації газонасиченого вугілля марки К (зразок №4). Точки — експериментальні дані, суцільна лінія — апроксимувальна крива.⁷

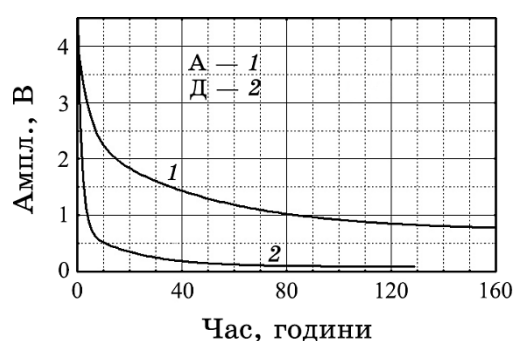


Рис. 7. Залежність амплітуди вузької лінії ЯМР ^1H від часу в процесі дегазації газонасиченого вугілля марки Д (зразок №7) та антрациту марки А (зразок №1).⁸

хом, а далі по відкритих порах і тріщинах він уже фільтрується на зовні з частинок вугілля. Таким чином, як і раніше, при обробленні експериментальних даних ми будемо використовувати апроксимаційну залежність у вигляді суми двох експонент:

$$A(t) = A_1 \exp(-t/t_1) + A_2 \exp(-t/t_2) + y_0,$$

де t — час, t_1 та t_2 — характерні часи десорбції для двох механізмів, параметри A_1 і A_2 пов'язані з кількістю у вугіллі молекул метану, що десорбуються за двома механізмами, y_0 — зсув залежності по осі ординат.

Характерні часи десорбції метану з вугілля змінюються при зміні ступеня метаморфізму, з яким пов'язані зміни наноструктури вугільної речовини та тріщинувато-пористої структури, притаманної конкретній марці вугілля.

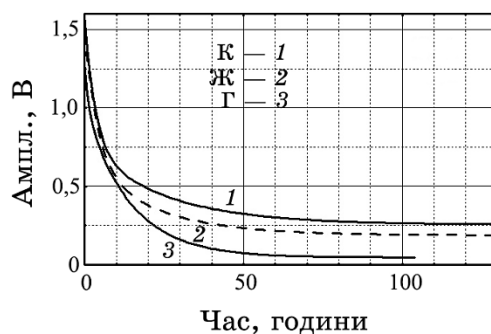


Рис. 8. Залежність амплітуди вузької лінії ЯМР ^1H від часу в процесі дегазації газонасиченого вугілля марок Г (зразок №6), Ж (зразок №5) та К (зразок №4).⁹

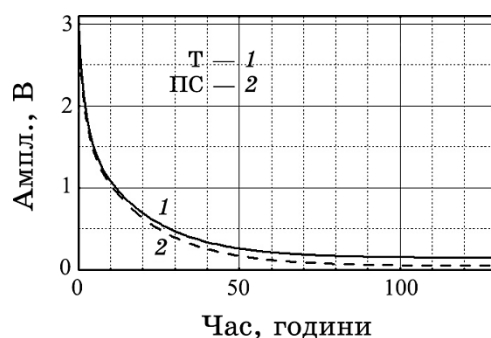


Рис. 9. Залежність амплітуди вузької лінії ЯМР ^1H від часу в процесі дегазації газонасиченого вугілля марок ПС (зразок №3) та Т (зразок №2).¹⁰

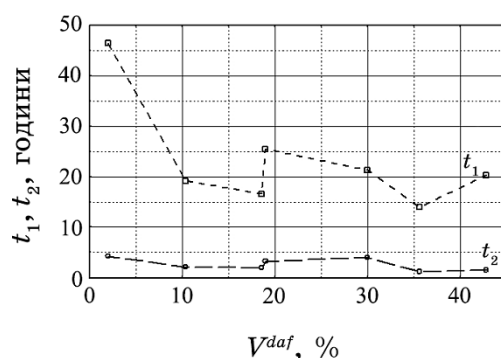
На рисунку 6 точками показано експериментальні дані зміни з часом амплітуди вузької лінії ЯМР ^1H газонасиченого коксового вугілля (марка К) при десорбції метану. Суцільною лінією на рисунку показано апроксимацію експериментальних даних наведеною вище сумою двох експонент. Аналогічним чином виконано математичне оброблення експериментальних результатів і для інших зразків вугілля. Далі на рисунках 7–9 показано лише криві, одержані при апроксимації експериментальних даних.

Всі результати оброблення експериментальних залежностей виходу метану з вугілля наведено в табл. 2. Номери зразків є тими ж, що й у табл. 1.

Найбільше метану на однакову масу поглинають зразки довгополуменевого вугілля (марка Д) та антрациту (марка А). Але якщо відкрита структура вугілля марки Д швидко втрачає метан, то для антрациту марки А процес десорбції — найбільш трива-

ТАБЛИЦЯ 2. Характерні часи десорбції метану з вугілля.¹¹

| Зразок № | Характерні часи десорбції метану (години) | | V^{daf} , % |
|-------------|---|-------|---------------|
| | t_1 | t_2 | |
| 1 | 46,4 | 4,29 | 2 |
| 2 | 19,2 | 2,11 | 10,4 |
| 3 | 16,6 | 1,98 | 18,6 |
| 4 | 25,2 | 3,26 | 19 |
| 5 | 21,3 | 4,05 | 30 |
| 6 | 14,0 | 1,22 | 35,6 |
| 7 | 20,3 | 1,52 | 42,8 |

Рис. 10. Характерні часи десорбції метану для досліджених зразків для дифузійного (t_1) та фільтраційного (t_2) механізмів, залежно від кількості летких речовин.¹²

лий за часом (рис. 7).

Інші зразки вугілля поглинають приблизно однакову кількість метану, але кінетика десорбції газу для них різна. Для газового (марка Г), жирного (марка Ж) та коксового (марка К) вугілля йде поступове збільшення часів фільтрації та дифузії (рис. 8), що зумовлено впорядкуванням структури макромолекул і зменшенням кількості великих відкритих пор.

Для більш метаморфізованого піснувато-спікливого (марка ПС) та виснаженого (марка Т) вугілля, в якому в процесі метаморфізму значно зменшилася кількість неупорядкованої аліфатики, зменшуються розміри макромолекул, а з ними й розміри пор. Характерний час фільтрації дещо зменшується, але перевищує значення для молодого низькометаморфізованого вугілля марок Д і Г, а характерний час дифузійного процесу залишається приблизно таким же (рис. 9).

На рисунку 10 показано, як змінюються характерні часи десо-

рбції метану для фільтраційного та дифузійного механізмів для досліджених зразків вугілля, залежно від кількості летких речовин.

4. ВИСНОВКИ

Порівнюючи одержані характеристики десорбції метану з вугілля різного ступеня метаморфізму з даними про десорбцію інших газів з роботи [1] для вугілля тих же марок, можна дійти висновку про більш тісний зв'язок молекул метану зі структурою викопного вугілля. Це сповільнює процес дегазації метанонасиченого вугілля. Відмінність часів фільтрації та дифузії для вугілля різних марок пов'язана з відмінністю структури макромолекул вугільної речовини, що одночасно відбивається і на характеристиках тріщинувато-пористої структури відповідного вугілля. Але, як відзначалося в роботі [11], структура макромолекул у більшій мірі впливає на сорбцію метану вугіллям різних марок, ніж величина їхньої сорбційної поверхні.

Одержані результати про десорбцію метану з вугілля різних типів будуть також корисні при плануванні ведення гірничих робіт з видобутку вугілля.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. М. Погорілий, В. В. Невдача, В. О. Куц, І. В. Лежненко, В. Г. Гурін, О. М. Молчанов, Т. В. Пічка, *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*, 13, вип. 4: 661 (2015).
2. L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, and D. Harris, *Carbon*, **39**, Iss. 12: 1821 (2001).
3. N. Iwashita and M. Inagaki, *Carbon*, **31**, Iss. 7: 1107 (1993).
4. P. B. Hirsch, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **226**, No. 1165: 143 (1954).
5. В. И. Саранчук, А. Т. Айруни, К. Е. Ковалев, *Надмолекулярная организация, структура и свойства угля* (Київ: Наукова думка: 1988).
6. A. D. Alexeev, T. A. Vasilenko, and E. V. Ulyanova, *Fuel*, **78**, Iss. 6: 635 (1999).
7. И. Л. Эттингер, *Химия твердого топлива*, №4: 32 (1984).
8. А. Д. Алексеев, А. Т. Айруни, В. Ф. Васючков, И. В. Зверев, В. В. Синолицкий, М. О. Долгова, И. Л. Эттингер, *Свойство органического вещества угля образовывать с газами метастабильные однофазные системы по типу твердых растворов* (Научное открытие, диплом №9). (Москва: 1994).
9. Ю. Н. Малышев, К. Н. Трубецкой, А. Т. Айруни, *Фундаментально-прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов* (Москва: Изд. Академии горных наук: 2000).
10. А. Д. Алексеев, *Физика угля и горных процессов* (Київ: Наукова думка:

- 2010).
11. E. V. Ulyanova, O. N. Malinnikova, and M. O. Dolgova, I. V. Zverev, A. V. Burchak, A. N. Molchanov and T. V. Pichka, *Solid Fuel Chemistry*, **50**: No. 4: 207 (2016).
 12. А. Д. Алексеев, В. В. Завражин, А. Д. Меляков, Г. А. Троицкий, *Физика и техника высоких давлений*, **12**, №1: 71 (2002).

REFERENCES

1. A. M. Pogorilyi, V. V. Nevdacha, V. O. Kuts, I. V. Lezhnenko, V. G. Gurin, O. M. Molchanov, and T. V. Pichka, *Nanosistemi, Nanomateriali, Nanotekhnologii*, **15**, No. 4: 661 (2015) (in Russian).
2. L. Lu, V. Sahajwalla, C. Kong, and D. Harris, *Carbon*, **39**, Iss. 12: 1821 (2001).
3. N. Iwashita and M. Inagaki, *Carbon*, **31**, Iss. 7: 1107 (1993).
4. P. B. Hirsch, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, **226**, No. 1165: 143 (1954).
5. V. I. Saranchuk, A. T. Ayruni, and K. E. Kovalev, *Supermolecular Organization, Structure and Properties of Coal* (Kiev: Naukova Dumka: 1988) (in Russian).
6. A. D. Alexeev, T. A. Vasilenko, and E. V. Ulyanova, *Fuel*, **78**, Iss. 6: 635 (1999).
7. I. L. Ettinger, *Khimiya Tverdogo Topliva*, No. 4: 32 (1984) (in Russian).
8. A. D. Alexeev, A. T. Ayruni, V. F. Vasyuchkov, I. V. Zverev, V. V. Sinolitskiy, M. O. Dolgova, and I. L. Ettinger, *The Property of the Organic Matter of Coal to Form Solid Solutions' Type Metastable Single-Phase Systems with Gases* (Scientific Discovery, Diploma No. 9 (Moscow: 1994) (in Russian).
9. Yu. N. Malyshev, K. N. Trubetskoi, and A. T. Ayruni, *Fundamentally-Applied Methods for Solving the Problem of Coal-Bed Methane* (Moscow: Publ. Academy of Mining Sciences: 2000) (in Russian).
10. A. D. Alexeev, *Fizika Uglya i Gornykh Protseessov* (Kiev: Naukova Dumka: 2010) (in Russian).
11. E. V. Ulyanova, O. N. Malinnikova, M. O. Dolgova, I. V. Zverev, A. V. Burchak, A. N. Molchanov, and T. V. Pichka, *Solid Fuel Chemistry*, **50**: No. 4: 207 (2016).
12. A. D. Alexeev, V. V. Zavrazhin, A. D. Melyakov and G. A. Troitsky, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **12**, No. 1: 71 (2002) (in Russian).

¹Institute for Physics of Mining Processes, N.A.S. of Ukraine,
2^a, Simferopols'ka Str.,
UA-49600 Dnipro, Ukraine

²Institute of Magnetism, N.A.S. and M.E.S. of Ukraine,
36^b Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03142 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Schematic representation of the model of the structure of coal [2]: a —a separate crystallite in coal (d_{002} —interlayer distance in the crystallite; L_a —diameter of crystallites; L_c —the value of crystallites); σ —two crystallites connected by aliphatic chains; ϵ —coal macromolecule containing carbon crystallites and amorphous carbon.

² Fig. 2. Change in the structure of fossil coal depending on the degree of coalification [4].

³ **Fig. 3.** Line of absorption of the NMR spectrum of solids (coal) containing fluid (*a*), and derivative of the absorption line (*b*): 1—an absorption spectrum; 2—the first derivative of the absorption spectrum; 3—a broad component of the absorption spectrum; 4—a broad component of first derivative absorption spectrum; 5—a narrow component of the absorption spectrum; 6—a narrow component of first derivative absorption spectrum; I_1 and ΔH_1 —intensity and width of a narrow line; I_2 and ΔH_2 —the intensity and width of a broad line.

⁴ **Fig. 4.** Block diagram of autodyne NMR spectrometer: 1—head with receiving circuit; 2—autodyne detector; 3—control and signal processing unit; 4—frequency meter; 5—oscilloscope; 6—control computer; 7—magnet.

⁵ **Fig. 5.** Head—high-pressure chamber for NMR spectrometer.

⁶ **TABLE 1.** Samples of coal investigated in the work.

⁷ **Fig. 6.** Dependence of the amplitude of a narrow line of NMR ^1H on time in the process of degassing gas-saturated coal of mark К (sample number 4). Points are experimental data; a solid line is an approximating curve.

⁸ **Fig. 7.** Dependence of the amplitude of a narrow line of NMR ^1H on time in the process of degassing gas-saturated coal of mark Д (sample number 7) and anthracite of mark А (sample number 1).

⁹ **Fig. 8.** Dependence of the amplitude of a narrow line of NMR ^1H on time in the process of degassing gas-saturated coals of marks Г (sample number 6), Ж (sample number 5) and К (sample number 4).

¹⁰ **Рис. 9.** Dependence of the amplitude of a narrow line of NMR ^1H on time in the process of degassing gas-saturated coals of marks ПС (sample number 3) and Т (sample number 2).

¹¹ **TABLE 2.** Characteristic times of desorption of methane from coal.

¹² **Fig. 10.** Typical times of methane desorption for the investigated samples for diffusion mechanism (t_1) and filtration mechanism (t_2) depending on volatile matter amount.