

## **Взаимосвязь параметров физико-химических и сорбционных процессов с выбросоопасностью угольных пластов. Часть I: о влиянии физико-химических параметров природных углей на их метаноемкость**

*Т. А. Киряева<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Институт горного дела им. Н. А. Чинакала СО РАН, г. Новосибирск, Российская Федерация  
\* e-mail: coalmetan@mail.ru

**Аннотация.** В данной части статьи показано, что метаноемкость тесно связана с физико-химическими свойствами углей и физической структурой угольного вещества: пористостью, влажностью, зольностью. Установлено, что пористость природных углей слабо зависит от стадий метаморфизма и ее влияние на метаноемкость углей можно не учитывать. На основе каталогов физико-химических свойств углей разрабатываемых месторождений Кузбасса показано, что зольность и влажность углей очень мало влияют на их метаноемкость, а одним из основных наиболее сильными влияющих факторов на метаноемкость угля является глубина залегания угольных пластов

**Ключевые слова:** газодинамическая активность угольных шахт, физико-химические и сорбционные процессы, пористость, влажность, зольность, глубина залегания угольного пласта, стадии метаморфизма

## **Relationship of the parameters of physico-chemical and sorption processes with the emission of coal beds. part I: on the influence of physical and chemical parameters of natural coals on their methane capacity**

*T. A. Kiryaeva<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> Chinakal Institute of Mining SB RAS, 630091, Russia, Novosibirsk, 54 Krasny prospect, Ph. D.,  
e-mail: coalmetan@mail.ru

**Abstract.** This part of the article shows shows that methane capacity is closely related to the physicochemical properties of coals and the physical structure of coal matter: porosity, moisture, ash content, petrographic composition and the release of volatile substances. It was found that the porosity of natural coals weakly depends on the stages of metamorphism and its effect on the methane content of coals can be ignored. Based on the catalogs of the physicochemical properties of coals from the developed deposits of Kuzbass, it is shown that differences in ash content and moisture content of coals have very little effect on their methane capacity, and the main strongest influencing factors on the methane capacity of coal were the depth of coal seams and the release of volatiles.

**Keywords:** gas-dynamic activity of coal mines, physicochemical and sorption processes, porosity, moisture content, ash content, depth of coal seam, stages of metamorphism

### ***Введение***

Развитие теоретических основ для описания массо-газообменных процессов в многофазных геосредах со сложным структурным строением в изменяющихся полях горного давления и температур позволяет более подробно рассматривать

реакцию газовой компоненты обрабатываемого пласта на изменение геомеханической обстановки в массиве горных пород для повышения надежности технологических решений.

Метаноемкость тесно связана с физико-химическими свойствами углей и физической структурой угольного вещества: пористостью, влажностью, зольностью, петрографическим составом и выходом летучих веществ. Поэтому в данной серии статей ставилась задача установить, какие физико-химические параметры природных углей оказывают наибольшее влияние на их метаноемкость и, исходя из этих исследований, разработать метод расчета параметров метаноемкости, а значит, и определять метаноемкость в зависимости от физико-химических характеристик угольного пласта.

Наиболее существенными из них являются: неоднородность физико-механических свойств и блочно-иерархическое строение горных пород, изменения температуры, влажности, глубины обрабатываемых горизонтов угольных месторождений Кузбасса. Кроме того, важнейшую роль играют ад- и абсорбционные процессы в угольном веществе различной стадии метаморфизма.

### ***Влияние физико-химических параметров природных углей на их метаноемкость***

Информационной базой для наших исследований послужил каталог [1], который содержал данные по более 750 пробам углей разрабатываемых месторождений Кузбасса. Диапазоны изменения приводимых здесь значений достаточно полно охватывали различные свойства каменных углей этого угольного бассейна:  $0,7 \% \leq W \leq 9 \%$ ;  $1,3 \% \leq P \leq 30 \%$ ;  $7 \% \leq V^{daf} \leq 45 \%$ ;  $30 \text{ м} \leq H \leq 1050 \text{ м}$  ( $W$  – аналитическая влажность, %;  $P$  – пористость, %;  $V^{daf}$  – выход летучих, %;  $H$  – глубина залегания пласта в точке отбора пробы, м). Метаноемкость измерялась в диапазоне установившихся давлений метана  $(0,1 \div 4) \cdot 10^6$  Па.

Изучение пористости важно для уточнения знаний о коллекторских свойствах углей, в частности, ее влияния на метаноемкость углей. Для этого, с использованием данных каталога метаноемкости углей Кузбасса [1], осуществлялся поиск возможных закономерностей изменения пористости от выхода летучих веществ для углей Кузбасса (рис. 1а).

Видно, что пористость природных углей слабо зависит от выхода летучих веществ (стадий метаморфизма). Поэтому ее влияние на выход летучих веществ в наших дальнейших исследованиях метаноемкости углей учтено не будет.

Аналогичные исследования были проведены авторами настоящей статьи [2] для влажности угольных пластов Кузбасса (рис. 1б). Установленная зависимость позволяет констатировать: минимальную влажность (1-1,3 %) имеют угольные пласты средней стадии метаморфизма. Для угольных пластов с выходом летучих веществ менее 15 % влажность изменяется на величину менее 0,5 %, для углей с  $V^{daf} > 30 \%$  и бурых углей изменение влажности достигает 2,5 % (от 1 до 3,5 %). Рис. 1б показывает возрастание влажности угольных пластов при увеличении выхода летучих до 40 – 45 % (бурые угли), что связано с достаточно рыхлой структурой скелета и, следовательно, с абсорбцией влаги. Известно [3, 4], что в углях

средних стадий метаморфизма (от ОС до Ж) содержание влаги колеблется от 1 до 2%, в среднем около 1,5 %.

Согласно модели Ван-Кревелена и Ж. Шуера [5] макромолекула угля состоит из ядра ароматического соединения и боковых цепей (так называемой бахромы), содержащих группы CO, CH<sub>2</sub>, NH и др. По классификации, представленной в [5], такие сорбенты могут характеризоваться как «неспецифическими», так и «специфическими» взаимодействиями.

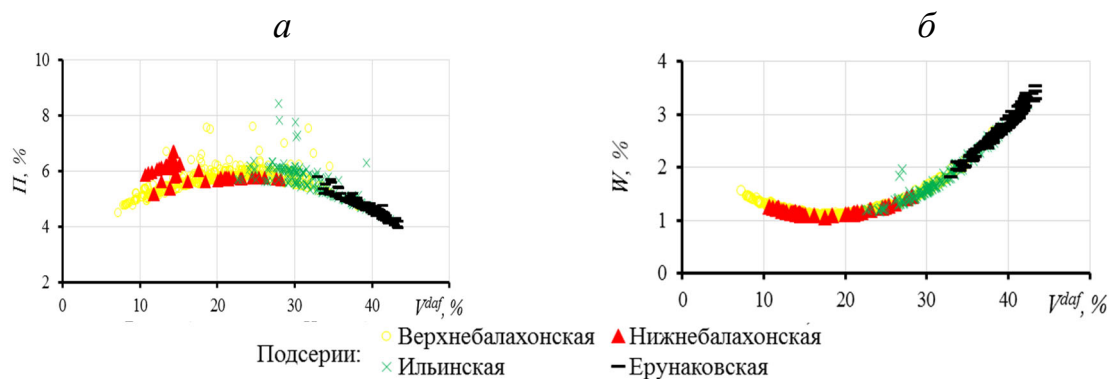


Рис. 1. Зависимости от выхода летучих веществ  $V^{daf}$  для подсерий углей Кузбасса:

а – пористости; б - влажности

Сорбция молекул со сферически симметричными оболочками (например, насыщенные углеводороды, к которым относится метан) будет характеризоваться неспецифическими взаимодействиями, а сорбция молекул с группами ОН (например, вода) – специфическими. Молекулы воды обладают большим «средством» к поверхности угля, чем молекулы метана [5], и присутствие воды в угле снижает его метаноемкость.

В работах [6, 7] в 1950 г. было отмечено, что различия стадий метаморфизма для зольности и влажности углей очень мало влияют на их метаноемкость. Но наличие минеральных веществ в углях (зольность) может понижать их адсорбционную способность. Это объясняется тем, что коллоидная ультратонкая структура с высокоразвитой поверхностью присуща только тому органическому веществу, из которого образовался уголь. Минеральные вещества (например, примеси пород) являются балластом для углей как адсорбентов. Соотношение зольности проб углей Кузбасса и выхода летучих веществ показывает, что зольность несколько возрастает с ростом метаморфизма (рис. 2).

В качестве показателя стадии метаморфизма углей может быть использован выход летучих веществ. По мере развития метаморфических процессов в угольном веществе происходят различные изменения в сорбционной активности ископаемого угля. Так, в работе [8] установлено, что сорбционная емкость бельгийских каменных углей по отношению к метану медленно нарастает с уменьшением выхода летучих веществ, но в точке, соответствующей примерно 20 %,

наклон кривой резко меняется и увеличение сорбционной емкости далее происходит заметно быстрее. Предполагается, что причина роста сорбционной емкости – освобождение в процессе метаморфизма коллоидальной структуры каменных углей от пропитывающих их битумов.

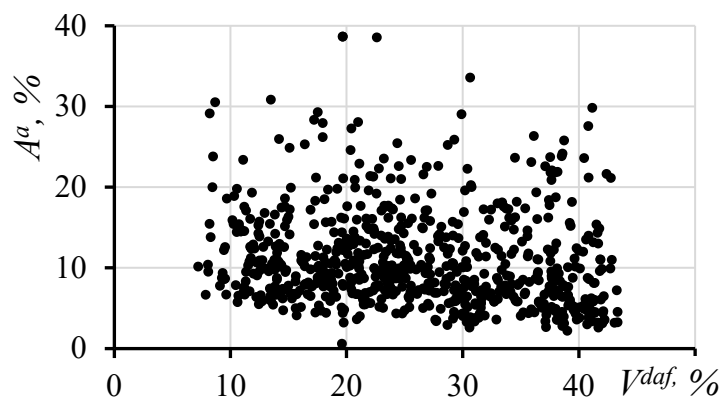


Рис. 2. Соотношение зольности  $Aa$  проб углей Кузбасса и выхода летучих веществ  $V^{daf}$

В [9-13] подтверждена общая закономерность роста сорбционной емкости для углей месторождений России с увеличением стадии их метаморфизма, но разброс данных оказался очень велик (угли с одинаковым выходом летучих веществ могут отличаться по сорбционной емкости в 3 раза). С этим связаны предположения о наличии нескольких влияющих факторов на сорбционные свойства углей.

При метаморфизме углей изменяются как величина, так и свойства их поверхности, т. е. именно то, что определяет способность углей «удерживать» газы. Как отмечается в [12], основным процессом при метаморфизме ископаемых углей является «очистка» поверхности от боковых групп — полимеризованных линейных цепочек. С уходом из угольного вещества боковых цепочек происходит обогащение угля углеродом, и поверхность угля, освобожденная от других атомов, становится более свободной для поглощения молекул метана. Таким образом, в процессе метаморфизма каменных углей происходит их активация как сорбентов, т. е. усиление способности к поглощению газов. Эта активация получила название природной – в отличие от искусственной, отмечающейся при получении активированных углей для химической промышленности. В результате природной активации адсорбционная способность каменных углей возрастает со стадиями метаморфизма, т. е. в направлении от газовых углей к антрацитам [10].

Для бурых и длиннопламенных углей зависимость сорбционной способности по отношению к газам имеет несколько иной характер [10]. По мере уменьшения выхода летучих веществ, т. е. с метаморфизмом бурых углей, происходит их природная активация, наблюдаются кроме адсорбционных еще абсорбционные процессы. Это связано с тем, что «скелет» вещества бурых углей является «нежестким» и молекулы газов могут внедряться в твердое вещество, растворяясь в нем. Общая газоемкость бурых углей довольно высокая по сравнению с ма-

лометаморфизованными каменными углями. По мере метаморфизации ископаемых углей жесткость «скелета» угольного вещества возрастает и способность углей к абсорбции уменьшается, т. е. отмечается увеличение объема угля (разбухание). Количество хемосорбированного газа, по-видимому, не играет большой роли в балансе поглощенного углем газа [10].

Сорбция метана на угольном образце отличается от таковой в угольном пласте. В первом случае изменяется объем самого образца угля, во втором — процесс происходит при практически постоянном объеме во всесторонне сжатом (неразгруженном) угольном пласте. При этом в метанонасыщенном пласте возникают напряжения набухания порядка  $10^8$  Па, которые могут заметно сместить сорбционное равновесие [11]. Приведенные рассуждения позволяют предположить, что метаноемкость зависит от стадий метаморфизма углей.

Рассмотрим влияние глубины залегания угольных пластов на метаноемкость углей Кузбасса. Ниже приведены несколько вариантов расчета метаноемкости углей Кузбасса для четырех наиболее известных эмпирических зависимостей давления от глубины залегания пласта. При анализе изотерм сорбции газов в угольных порых аппроксимацию результатов измерения принято выполнять по уравнению Ленгмюра, которое для углей имеет вид:

$$X_s = abP/(1 + bP), \text{ м}^3/\text{кг}, \quad (1)$$

где  $X_s$  —метаноемкость,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;

$a$  — предельная метаноемкость,  $\text{м}^3/\text{кг}$ ;

$b$  — коэффициент сорбции,  $1/\text{Па}$ ;

$P$  — давление газа, Па.

Оценка приемлемости изложенного подхода проводилась авторами [14] с использованием баз геологоразведочных данных, сформированных на основании геолого-газовых разрезов по 57 разведочным линиям Березово-Бирюлинского, Ленинского и Чертинского месторождений, а также Кедровско-Крохоловской синклинали (Хорошеборский участок) Кузбасса. Общая база данных включает 341 скважину и 1805 пластопересечений. Оценка проводилась вне зон «влияния» установленных геологических нарушений и только по «рабочим пластам» в диапазоне изменения их свойств и условий залегания: мощность  $2 \div 11$  м; угол падения  $1 \div 45^\circ$ ; глубина залегания до 925 м; влажность  $2 \div 6$  %; зольность  $2 \div 50$  %; выход летучих веществ  $14 \div 43$  %.

В [14] показано, что в уравнение (1) необходимо ввести экспоненциальную поправку на геотермические условия залегания угольных пластов с глубиной в виде

$$X_s = \frac{abP}{1 + bP} \cdot e^{-0,02(15-t)}, \text{ м}^3/\text{кг}, \quad (2)$$

где  $t$  — температура на глубине залегания угольного пласта, рассчитанная с учетом геотермального коэффициента по [15, 16],  $^\circ\text{C}$ .

С целью уточнения значения предельной метаноемкости (асимптотическое значение метаноемкости при  $P \rightarrow \infty$ ), методом нормирования функции выхода летучих веществ была получена поправка  $X_n$  на глубину залегания пласта (рис. 3):

$$X_n = -0,00000106 H^2 + 0,00139 \cdot H + 0,79, \text{ м}^3/\text{кг}. \quad (3)$$

Уточнена поправка и на влияние температуры угольного пласта с учетом среднего по Кузбассу геотермического градиента  $0,025 \text{ }^\circ\text{C} / 100 \text{ м}$ .

$$X_t = 0,012 \cdot \exp(-0,012 \cdot (t - 15)), \quad (4)$$

где  $t$  — температура пласта,  $^\circ\text{C}$ .

Локальные температурные аномалии не учитывались. Согласно [17], они генетически связаны с вертикальными тектоническими подвижками, оказавшими влияние на степень метаморфизма углей. Полученные с учетом поправок на глубину залегания и температуру угольного пласта значения метаноемкости были проанализированы [17] с учетом стадии метаморфизма (рис. 4) для четырех наиболее известных эмпирических зависимостей давления газа от глубины залегания угольного пласта [18, 19]:

$$P = 0,01 \cdot H, \quad (5)$$

$$P = 0,05 \cdot \sqrt[3]{(H - H_0)^2}, \quad (6)$$

$$P = 0,0093 \cdot (H - 54), \quad (7)$$

$$P = 0,006 \cdot (H - H_0)^{1,1} + 0,1, \quad (8)$$

где  $P$  — давление газа, Па;

$H$  — глубина залегания пласта от поверхности, м;

$H_0$  — глубина залегания для изогазы  $5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{кг}$ .

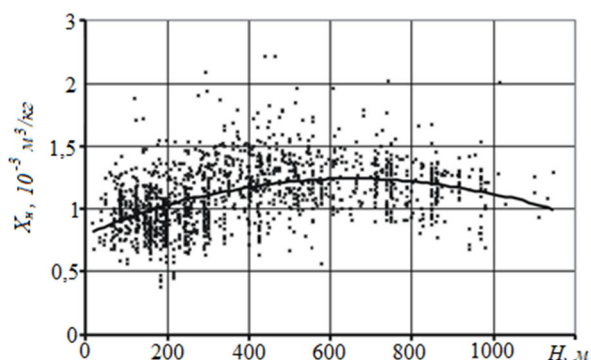


Рис. 3. Зависимость нормированной на функцию от выхода летучих веществ предельной метаноемкости  $X_n$  от глубины залегания угольного пласта  $H$

Из приведенных рис. 4 видно, что зависимости метаноемкости углей Кузбасса от глубины залегания при сохранении основной тенденции имеют количественные отличия до 25% (особенно при  $V^{daf}=10\%$ ) и их нельзя взаимозаменять в процессе исследований.

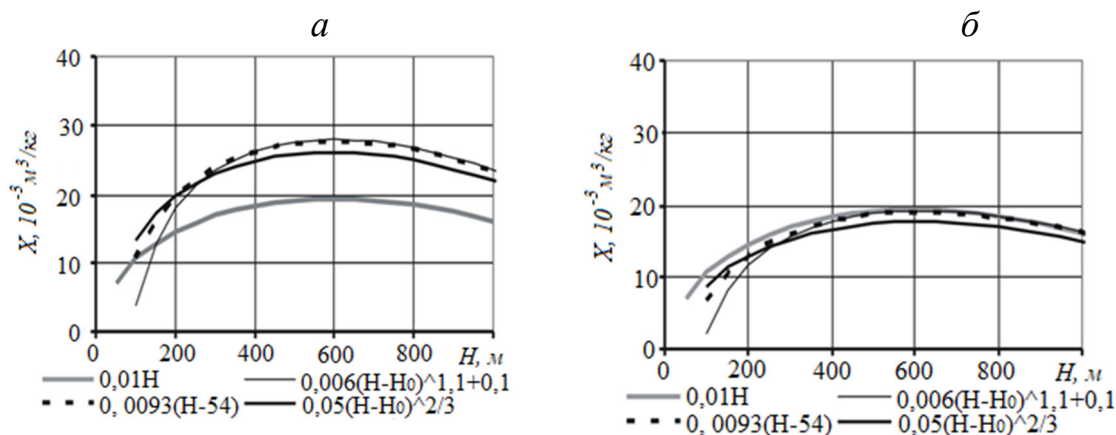


Рис. 4. Зависимости метаноемкости с учетом степени метаморфизма при:  
 а –  $V^{daf}=10\%$ ; б –  $V^{daf}=25\%$  для четырех наиболее известных эмпирических зависимостей давления от глубины залегания угольного пласта

### Выводы

Таким образом, различия в зольности и влажности углей очень мало влияют на их метаноемкость, а одним из основных наиболее сильными влияющих факторов на метаноемкость угля является глубина залегания угольных пластов [20-24]. В следующих частях данной статьи проанализируем влияние петрографического состава и выхода летучих веществ углей (стадий метаморфизма) на сорбционную способность и выбросоопасность угольных пластов.

*Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-05-00051, а также рамках проекта НИР (номер государственной регистрации 121062200075-4).*

### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Каталог метаноемкости углей Кузбасса: свидетельство № 2018620264 на БД. РФ. / Киряева Т. А., Опарин В. Н. Зарегистр. 13.02.2018 г.
2. Киряева Т. А. Изменчивость физико-химических свойств угольного пласта как признак его повышенной выбросоопасности // Сб. науч. тр. междунар. науч. конф. Международная научная конференция «Недропользование. Горное дело. Направления и технологии поиска, разведки и разработки месторождений полезных ископаемых. Геоэкология»: Новосибирск. 2017. Т. 2. С. 8 – 12.
3. Киряева Т. А. О влиянии режима увлажнения на газовыделение из угля и предупреждении внезапных выбросов угля и газа // Естеств. и технич. науки. 2012. №3. С. 481 – 485.

4. Ходот В. В. Потенциальная метаноемкость некоторых битуминозных углей // Изв. АН СССР. ОТН. 1948. № 11. С. 34 – 37.
5. Ходот В. В., Яновская М. Ф., Премыслер Ю. С. и др. Физикохимия газодинамических явлений в шахтах. М.: Наука, 1973. 141 с.
6. Ходот В. В. Определение метаноемкости угольных пластов // Уголь. 1950. № 12. С. 23 – 27.
7. Эттингер И. Л. Газоемкость ископаемых углей. М.: Недра, 1966. 213 с.
8. Coppens, L. // Ann. Mines de Belgique. 1934. Bd 35, N 1.
9. Докукин А. В., Чирков С. Е., Норель Б. К. Физические основы математического моделирования газонасыщенного угольного пласта // Науч. сообщ. ИГД им. А. А. Скочинского. 1979. Вып. 172. С. 3 – 11.
10. Эттингер И. Л. Внезапные выбросы угля и газа и структура угля. М.: Недра, 1969. 160 с.
11. Эттингер И. Л. Напряжение набухания в системе газ-уголь как источник энергии в развитии внезапных выбросов угля и газа // ФТПРПИ. 1979. № 5. С. 78 – 87.
12. Эттингер И. Л. Свойства углей, влияющие на безопасность труда в шахтах. М.: Госгортехиздат, 1960. 95 с.
13. Cook N. G. A note of rockbursts considered as a problem of stability // J. South Afr. Inst. Mining and Met. 1965. Vol. 65, N 8. P. 437 – 446.
14. Полевщиков Г. Я., Козырева Е. Н., Киряева Т. А. Особенности распределения газового потенциала участка углеметанового месторождения, разрабатываемого открытым способом // ГИАБ. 2004. № 2. С. 146 – 148.
15. Угольная база России. – М.: ООО «Геоинформмарк», 2004. Т. 6: Основные закономерности углеобразования и размещения угленосности на территории России. 779 с.
16. Яворский В. И. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР. М.: Недра, 1969. Т. 7. С. 305 – 311.
17. Полевщиков Г. Я. Физико-химические особенности метастабильных состояний углеметановых пластов // Сб. науч. тр. науч. конф. с участием иностр. ученых «Фундаментальные проблемы формирования техногенной геосреды». Новосибирск, 2007. Т. 1. С. 290 – 293.
18. Ходот В. В. Внезапные выбросы угля и газа. М.: Госгортехиздат, 1961. 363 с.
19. Чернов О. И., Пузырев В. Н. Прогноз внезапных выбросов угля и газа. М.: Недра, 1979. 295 с.
20. Kiani A., Sakurovs R., Grigore M., Sokolova A. Gas sorption capacity, gas sorption rates and nanoporosity in coals // International Journal of Coal Geology, 2018, 200, pp. 77—86.
21. Shroder J.F., Davies T. Landslide Hazards, Risks, and Disasters. Amsterdam-Oxford Waltham: Elsevier, 2015. 492 p.
22. Hudyma M., Brown L., Cortolezzis D. Seismic risk in Canadian mines. CIM MEMO, 2016, Sudbury, 14 p.
23. Lasocki S., Orlecka-Sikora B., Mutke G., Pytel W., Rudzinski L. A catastrophic event in Rudna copper-ore mine in Poland on 29 November, 2016: what, how and why / In: Proc. 9th Int. Symp. on Rockbursts and Seismicity in Mines — RaSiM9, November 15—17, Santiago, Chile (J.A. Vallejos, ed.), S.A. Editec, Santiago, Chile, pp. 316 — 324.
24. Wang Kai-xing, Pan Yi-shan, Dou Lin-ming Energy transfer in block-rock mass during propagation of pendulum-type waves // Chinese Journal of Geotechnical Engineering, 2016, 38(12), pp. 2309—2314.

© Т. А. Киряева, 2022