

АНАЛИЗ СВОЙСТВ УГЛЕЙ И ВЫДЕЛИВШЕГОСЯ ГАЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИХ ГАЗОНОСНОСТИ И СКЛОННОСТИ К САМОВОЗГОРАНИЮ

А.В. Харченко, А.И. Докучаева,

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт проблем комплексного освоения недр
им. академика Н.В. Мельникова Российской академии наук, Москва, Россия*

Аннотация: Высокое содержание метана в углях препятствует проникновению внутрь кислорода и, следовательно, их активному окислению и самовозгоранию. В работе проведена оценка состава газа, выделяющегося из угля, для определения газоносности углей и для оценки газовых компонентов, ответственных за возгорание угля. Показано, что для безопасного ведения добычных работ необходимо комплексно подходить к анализу состава газа, выделяющегося из угля. Результаты могут быть применены при прогнозе и предотвращении возникновения газодинамических явлений.

Ключевые слова: газоносность угольного пласта, самовозгорание угля, эндогенный пожар, механизм окисления угля, индикаторный газ, газохроматографический анализ.

Для цитирования: Харченко А. В., Докучаева А. И. Анализ свойств углей и выделившегося газа при определении их газоносности и склонности к самовозгоранию // Маркшейдерия и недропользование. 2023. №6. С. 38–41.

DOI: 10.56195/20793332_2023_6_38_41.

ANALYSIS OF THE PROPERTIES OF COALS AND EXTRACTED GAS IN DETERMINING THEIR GAS CONTENT AND PROPENSITY TO SPONTANEOUS COMBUSTION

A.V. Kharchenko, A.I. Dokuchaeva,

Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Abstract: The high methane content in the coals prevents the penetration of oxygen inside and, consequently, their active oxidation and spontaneous combustion. The paper evaluates the composition of the gas released from coal to determine the gas content of coal and to assess the gas components responsible for coal ignition. It is shown, that in order to safely conduct mining operations, it is necessary to comprehensively analyze the composition of gas released from coal. The results can be applied in forecasting and preventing the occurrence of gas dynamic phenomena.

Keywords: gas content of the coal seam, spontaneous combustion of coal, endogenous fire, mechanism of oxidation of coal, indicator gas, gas chromatographic analysis.

For citation: Kharchenko A.V., Dokuchaeva A.I. Analysis of the properties of coals and extracted gas in determining their gas content and propensity to spontaneous combustion. Surveying and subsoil use. 2023;(6):38-41.(In Russ.).

DOI: 10.56195/20793332_2023_6_38_41.

Склонность углей к самовозгоранию — это одно из свойств угля, определяющее его способность вступать во взаимодействие с кислородом воздуха, а степень интенсивности протекания реакции окисления позволяет разделить угли на группы склонности к самовозгоранию [1]. Принято считать, что склонность к самовозгоранию зависит от степени метаморфизма углей, при этом метаморфизм не обуславливает склонность угля к самовозгоранию. В литературе сообщается [2, 3], что процессы самовозгорания угля включают окисление преимущественно алифатических структур.

Проводимые с 70-х годов прошлого столетия исследования по определению химической активности угля, влияющей на его самовозгорание, показали, что высокое содержание в угле метана препятствует сорбции кислорода. Известно также, что газоносность углей находится в прямой зависимости от степени метаморфизма и угли с большей степенью метаморфизма отличаются более высокой газоносностью.

На сегодняшний день проблемы эндогенных пожаров, вызванных самовозгоранием угля, и газодинамических явлений при добыче угля являются актуальными. Определение

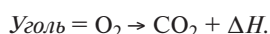
газоносности угольных пластов и склонности их к самовозгоранию необходимо для прогноза и предотвращения возникновения газодинамических явлений, эндогенных пожаров, а также определения режима работы комплексно-механизированного забоя [4,5].

Цель исследований: анализ свойств углей и состава выделившегося из углей газа для определения газоносности и оценка их взаимного влияния на газоносность и склонность к самовозгоранию.

Методы и материалы исследований

Окисление угля можно разделить на стадии: 1) физическая сорбция; 2) хемсорбция с образованием углерод-кислородных компонентов; 3) химическая реакция.

Механизм самовозгорания можно описать следующим образом: кислород сорбируется на поверхности угля в результате процесса физической сорбции, причем помимо уплотнения молекул кислорода на поверхности угля происходит образование неустойчивых кислородных соединений типа перекисей. Образование и распад неустойчивых соединений сопровождается выделением тепла [1] и при аккумуляции тепла процесс физической сорбции кислорода переходит в хемсорбцию. На этапе химической реакции разрушаются менее стабильные угольно-кислородные связи, что приводит к образованию газообразных продуктов CO , CO_2 и H_2O и выделению тепла ΔH .



В качестве индикаторного газа самовозгорания угля считают оксид углерода (CO). Увеличение концентрации окиси углерода говорит о повышении температуры в очаге самовозгорания угля, которое сопровождается уменьшением содержания кислорода (O_2) и повышением концентрации CO_2 . Такая зависимость отражена в так называемом показателе Грема, величина которого характеризует разные стадии нагрева угля от низкотемпературного окисления до пожара [6].

Анализ рудничной атмосферы и состава выделившегося газа при определении газоносности угольных пластов помогает не только обеспечить безопасное ведение горных работ в шахте, но также позволяет своевременно обнаружить эндогенный пожар, вызванный самовозгоранием угля [6-9]. По тому, какие газы удастся обнаружить в анализируемой пробе, можно судить о степени возгорания. Так, этилен можно обнаружить при температурах 110-130°C, поэтому наличие этого газа в анализируемой пробе свидетельствует о процессе нагревания. Более достоверной характеристикой является соотношение $\text{C}_2\text{H}_6/\text{C}_2\text{H}_4$ (этан/этилен), которое уменьшается с увеличением температуры [7]. Было установлено [6], что непрерывный контроль за изменением соотношения газов $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_6$ (пропан/этан) и концентрацией C_2H_4 и C_3H_6 позволяет прогнозировать самовозгорание угля в выработанном пространстве и судить о стадии развития самовозгорания.

Методом газовой хроматографии ведется контроль индикаторных газов для раннего обнаружения самовозгорания угля, а также лабораторные исследования газовых продуктов, выделяющихся из углей. Газовая хроматография для изучения склонности углей к самовозгоранию широко применяется в Китае. В стандарте по раннему обнаружению самовозгорания угля в Китае рекомендуется в качестве показате-

телей самовозгорания контролировать газы CO , C_2H_6 , C_2H_4 , соотношения $\text{C}_2\text{H}_4/\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_2\text{-C}_4/\text{CH}_4$, а также соотношение $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_6$, $\text{C}_4\text{H}_{10}/\text{C}_2\text{H}_6$.

В ходе исследований применялся метод термогравиметрического анализа для определения технических характеристик угля и метод газовой хроматографии для контроля индикаторных газов для раннего обнаружения самовозгорания угля, а также лабораторного исследования состава газа, выделяющихся из углей.

Для определения текущей газоносности угольного пласта и величины «свободного» объема газа в исследуемых пробах угля, отобранных на действующих шахтах Кузбасса, использовалась разработанная в ИПКОН РАН методика, описанная в Руководстве [10]. Аналогичные способы определения текущей газоносности применяются за рубежом [11]. На хроматографе анализировались три пробы газа от каждой отобранной пробы угля: V1 – газ, отобранный непосредственно в шахте, V2 – газ, отобранный из керна в лаборатории и V3 – газ, полученный после измельчения пробы угля в мельнице. Результаты определения газоносности угольных пластов и технический анализ проб угля этих же пластов представлены в таблице 1.

Результаты исследований и обсуждение

Согласно исследованиям [12], угли Кузнецкого бассей-

Таблица 1 / Table 1

Технический анализ и газоносность углей / Technical analysis and gas content of coals

Шахта, пласт / mine, formation	Образец / Sample	Выход летучих / Volatile content	Зольность / ash	Влага / moisture	Газоносность природная (текущая) $Q_{\text{г}}$, м ³ /т / Natural gas content (current) $Q_{\text{г}}$, м ³ /т
ш. им. С.М. Кирова, пл. Поленовский	1	41.7	2.99	1.53	22 (9,9)
ш. им. А.Д. Рубана, пл. Полысаевский	2	37.7	1.9	6.3	8,0 (2.3)
ш. им. С.М. Кирова, пл. Поленовский	3	39.3	3.9	2.2	22 (7.62)
ш. им. А.Д. Рубана, пл. Полысаевский	4	40.34	2,1	3.37	8,0 (3.16)
ш. Талдинская Западная - 1, пл. 66	5	31.21	4.04	2.54	5 (3,64)
ш. Комсомолец, пл. Толмачевский	6	35.85	3.44	2.14	16 (10.75)
ш. им. С.М. Кирова, пл. Болдыревский	7	38.71	2.66	1.89	18 (9.43)
ш. им. Ялевского, пл. 52	8	38.41	1,72	2,56	10 (6,36)

на можно считать малоопасными по самовозгоранию, если газоносность пласта составляет от 5 до 8 м³/т и опасными, если метаноносность пласта менее 5 м³/т. По данному фактору образцы 2, 4 и 5 следовало бы отнести к опасным по самовозгоранию, образец 3 – к малоопасным, а увеличение содержания влаги, летучих веществ и уменьшение содержания золы указывают на повышенную склонность к самонагреванию [13].

Был проведен комплексный анализ состава газа, отобранного из углей, приведенных в таблице 1. Результаты газохроматографического анализа, представляющих наибольший интерес газовых компонентов, способных указать на опасные по самовозгоранию угли, представлены в таблице 2. Контроль

Газохроматографический анализ / Gas chromatographic analysis

Компонент / Component	Концентрация, об. % / Concentration, vol. %														
	Комсомолец, Толмачевский			им. С.М. Кирова, Болдыревский			им. С.М. Кирова, Поленовский			Талдинская Западная-1, 66			Ялевского 52		
	V1*	V2	V3	V1	V2	V3	V1	V2	V3	V1	V2	V3	V1	V2	V3
CH ₄ метан	0,36	9,10	42,11	2,06	18,79	35,14	2,78	9,81	36,90	0,28	1,70	12,78	0,0002	14,12	29,70
C ₂ H ₆ этан	0,00	0,00	0,05	0,02	0,47	0,77	0,04	0,14	1,00	0,00	0,01	0,03	0,001	0,001	0,03
CO ₂ углекислый газ	0,07	0,24	0,87	0,15	0,43	0,59	0,14	0,26	0,66	0,08	0,09	0,24	0,11	0,014	0,81
CO угарный газ	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,0005	0,45	0,001
O ₂ кислород	19,99	-	8,49	19,76	14,94	10,62	19,37	17,59	11,00	20,42	19,63	16,38	-	0,001	12,22
C ₃ H ₈ пропан	-	-	0,00	-	0,004	0,00	0,00	0,00	0,01	-	-	0,00	-	-	0,002
C ₂ H ₄ этилен	-	-	5×10 ⁻⁴	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₆ пропилен	-	-	-	-	-	-	0,00	-	0,00	-	-	-	-	-	-
C ₃ H ₈ /C ₂ H ₆	-	-	0,05	-	0,01	0,01	0,00	0,00	0,01	-	-	0,007	-	-	0,066
C ₂ H ₆ /C ₂ H ₄	-	-	90,25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* шахтное определение выделившегося газа (V1), газовыделение из керна в герметичном контейнере (V2) и газовыделение после дробления (V3)

за изменением соотношения газов C₃H₈/C₂H₆ и концентрацией C₂H₄ и C₃H₆ позволяет прогнозировать самовозгорание угля в выработанном пространстве и судить о стадии его развития. Наличие этилена и показатель C₂H₆/C₂H₄ свидетельствует о процессе нагрева угля.

Согласно [6] опасное состояние, указывающее на процесс разогрева, по величине отношения этана к этилену, определяется при значениях C₂H₆/C₂H₄ ≤ 3, а по соотношению C₃H₈/C₂H₆ – от 0,10-0,12. Проба угля (табл. 2), отобранного из пласта Толмачевский, ш. Комсомолец, демонстрирует следы C₂H₄, что позволяет рассчитать показатель C₂H₆/C₂H₄ (90,25). Показатель C₃H₈/C₂H₆ для образцов находится в интервале 0,02-0,06, который характеризует общее, неопасное, состояние. Концентрация анализируемых газов, в том числе метана, в образцах угля после дробления (V3) значительно выше, чем в случае естественного выхода газа из проб угля (V1 и V2), то есть основная часть метана находится в угле в связанном состоянии, требующем дополнительной энергии для освобождения.

Заключение

Анализ выделившегося из угля газа показал, что условия ведения добычных работ безопасны по самовозгоранию угля, однако в пробе из пл. Толмачевский, ш. Комсомолец обнаружены следы этилена, что могло указывать на опасную по самовозгоранию пробу, но рассчитанный показатель C₃H₈/C₂H₆ для образца находится в интервале 0,02-0,06, что характеризует неопасное, состояние.

Количество метана в составе полученного после дробления угля газа (V3) значительно выше, чем в случае естественного выхода газа из проб угля (V1 и V2), это подтверждает, что основная часть метана находится в связанном состоянии в угле.

Высокое содержание в угле метана препятствует сорбции кислорода, однако в процессе выделения метана происходит активная сорбция кислорода, что может стать причиной окисления и самовозгорания углей. Для безопасного ведения добычных работ необходимо комплексно подходить к анализу состава газа, выделяющегося из угля. ■

ЛИТЕРАТУРА

- Линденау Н.И., Маевская В.М., Вахрушева Е.С. и др. Каталог углей СССР, склонных к самовозгоранию. М.: Недра, 1981. – 416 с.
- Кузнецов П.Н., Малолетнев А.С., Исмаилов З.Р. Влияние свойств ископаемых углей на их склонность к самовозгоранию // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24, № 3. С. 335-346.
- Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Докучаева А.И., Пашичев Б.Н. Влияние неоднородности структуры угольного вещества на склонность угля к самовозгоранию // Химия твердого топлива. 2022. № 6. С. 18-24.
- Kedzior S., Dreger M. Methane occurrence, emissions and hazards in the Upper Silesian Coal Basin, Poland // International Journal of Coal Geology. 2019. Vol. 211. P. 103-226.
- Колесниченко И.Е., Артемьев В.Б., Колесниченко Е.А. Эволюция методов изучения метанобезопасности при разработке угольных пластов // Уголь. 2019. № 7(1120). С. 36-41.
- Feng X., Adamus A. Overview of research and use of indicator gases of coal spontaneous combustion in China // GeoScience Engineering. 2014. Vol. LX. №1. P. 55-65.
- Греков С.П., Пашковский П.С., Орликова В.П. Контроль за признаками самонагрева угля // Уголь Украины. 2015. № 5. С. 40-43.
- Wojtacha-Rychter K. & Smoliński A. A study of dynamic adsorption of propylene and ethylene emitted from the process of coal self-heating // Scientific Reports. №9. 2019. doi.org/10.1038/s41598-019-54831-6
- Lu P., Liao G. X., Sun J. H., Li P.D. Experimental research on index gas of the coal spontaneous at low-temperature stage // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. 2004. № 17. P. 243-247.
- Руководство по безопасности «Рекомендации по определению газоопасности угольных пластов». – М. Серия 5, выпуск 48. – Закрытое акционерное общество «Научно-технический центр исследований проблем промышленной безопасности». – 2017. – 44 с.

11. Li, Z., Ren, T., Black, D. et al. In-situ gas contents of a multi-section coal seam in Sydney basin for coal and gas outburst management. Int J Coal Sci Technol 10, 62 (2023). <https://doi.org/10.1007/s40789-023-00614-4>.
12. Голынская Ф.А., Никонов Р.А. Влияние метаносности на самовозгорание Кузбасских углей / Труды Международной конференции «Дегазация Земли: геология и экология - 2018» Актуальные проблемы нефти и газа. Вып. 4(23), 2018. DOI 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art78.
13. Onifade M., Genc B., Carpede A. A new apparatus to establish the spontaneous combustion propensity of coals and coal-shales // International Journal of Mining Science and Technology. 2018. №4. P. 649-655.

REFERENCES

1. Lindenau N.I., Mayevskaya V.M., Vakhrusheva E.S. and others. Catalog of coals of the USSR prone to spontaneous combustion. M.: Nedra, 1981. - 416 p.
2. Kuznetsov P.N., Maloletnev A.S., Ismagilov Z.R. The influence of the properties of fossil coals on their tendency to spontaneous combustion. Chemistry in the interests of sustainable development. 2016. Vol. 24, No. 3. pp. 335-346.
3. Ulyanova E.V., Malinnikova O.N., Dokuchaeva A.I., Pashichev B.N. The influence of heterogeneity of the structure of coal matter on the propensity of coal to spontaneous combustion. Chemistry of solid fuels. 2022. No. 6. pp. 18-24.
4. Kendzior S., Dreger M. Methane occurrence, emissions and hazards in the Upper Silesian coal basin, Poland. International Journal of Coal Geology. 2019. Volume 211. pp. 103-226.
5. Kolesnichenko I.E., Artemyev V.B., Kolesnichenko E.A. Evolution of methods for studying methane safety in the development of coal seams. Coal. 2019. No. 7(1120). pp. 36-41.
6. Feng H., Adamus A. Review of research and use of indicator gases of spontaneous combustion of coal in China. Geoscience and engineering. 2014. Volume LX. No. 1. pp. 55-65.
7. Grekov S.P., Pashkovsky P.S., Orlikova V.P. Control over signs of self-heating of coal. Coal of Ukraine. 2015. No. 5. pp. 40-43.
8. Wojtacha-Richter K. and Smolinski A. Investigation of the dynamic adsorption of propylene and ethylene released during self-heating of coal. Scientific reports. №9. 2019. doi.org/10.1038/s41598-019-54831-6
9. Lu P., Liao G. H., Song J. H., Li P.D. Experimental study of the gaseous composition of coal released spontaneously at a low-temperature stage. Journal on loss prevention in processing industries. 2004. No. 17. pp. 243-247.
10. Safety Guide «Recommendations for determining the gas content of coal seams». - M. Series 5, issue 48. - Closed Joint Stock Company "Scientific and Technical Center for Industrial Safety Research". - 2017. - 44 p.
11. Lee, Z., Ren, T., Black, D., etc. On-site gas content in a multi-section coal seam in the Sydney Basin to manage coal and gas emissions. International Scientific and Technical Conference of Coal 10, 62 (2023). <https://doi.org/10.1007/s40789-023-00614-4>
12. Golynskaya F.A., Nikonov R.A. The influence of methane content on spontaneous combustion of Kuzbass coals. Proceedings of the International Conference «Degassing of the Earth: geology and ecology - 2018» Actual problems of oil and gas. Issue 4(23), 2018. DOI 10.29222/ipng.2078-5712.2018-23.art78.
13. Onifade M., Genk B., Karpede A. A new device for determining the propensity of coals and coal shales to spontaneous combustion. International Journal of Mining Science and Technology. 2018. No.4. pp. 649-655.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Харченко Анна Викторовна:

кандидат технических наук,
доцент,
старший научный сотрудник,
отдел Центра проблем метана и газодинамических явлений
угольных и рудных месторождений,
ИПКОН РАН,
г. Москва, Россия,
e-mail: av-kharchenko@yandex.ru

Докучаева Анастасия Игоревна:

младший научный сотрудник,
отдел Центра проблем метана и газодинамических явлений
угольных и рудных месторождений,
ИПКОН РАН,
г. Москва, Россия,
e-mail: ana-anastasia2015@yandex.ru

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Kharchenko Anna Viktorovna:

candidate of engineering sciences,
associate professor,
senior researcher,
Center for Problems of Methane and Gas Dynamic phenomena
of Coal and Ore Deposits,
Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources RAS,
Moscow, Russia,
e-mail: av-kharchenko@yandex.ru

Dokuchaeva Anastasia Igorevna:

junior researcher,
Center for Problems of Methane and Gas Dynamic phenomena
of Coal and Ore Deposits,
Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources RAS,
Moscow, Russia,
e-mail: dokuchaeva95.a@gmail

КРИТЕРИИ АВТОРСТВА / CONTRIBUTION:

Авторы заявляют о равном вкладе в работу над статьей. / The authors declare an equal contribution to the work on the article.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ / CONFLICT OF INTEREST:

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов. / The authors declare no conflict of interest.