

PACS: 76.60.-k, 91.60.Gf

А.Д. Алексеев<sup>1</sup>, А.Н. Молчанов<sup>1</sup>, Е.В. Ульянова<sup>1</sup>, С.В. Зимина<sup>2</sup>,  
Т.В. Пичка<sup>1</sup>

## ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВЫБРОСА И ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

<sup>2</sup>Технический центр НАН Украины  
ул. Покровская, 13, г. Киев, 04070, Украина

Статья поступила в редакцию 12 декабря 2011 года

*Рассмотрено влияние локальной структуры ископаемых углей на их выбросоопасность. Установлены закономерности преобразования алифатической структуры углей под действием изменяющихся горно-геологических условий и высокого давления. Высказано предположение о взаимосвязи между соотношением атомов углерода, входящих в различные функциональные группы алифатической структуры углей, и предрасположенностью угольного пласта к выбросам.*

**Ключевые слова:** ископаемый уголь, выбросоопасность, ЯМР, высокие давления

Большинство ученых считают, что выброс – это спонтанный, самоорганизованный, быстро протекающий процесс хрупкого самоподдерживающего разрушения призабойной части угольного массива, который сопровождается газовыделением из разрушенного угля и пород и перемещением последних по выработкам в газовом потоке. Первые гипотезы, объясняющие причины возникновения внезапных выбросов угля и газа, можно условно разделить на три группы [1]. В первой активная роль в возбуждении динамических явлений отводится газу, заключенному в угле, во второй – давлению горных пород [2–5], а в третьей – совместному влиянию газа и горного давления [6–8].

Академик А.А. Скочинский сформулировал гипотезу, в которой выдвинул предположение [2], что внезапный выброс происходит под воздействием трех факторов: газа, находящегося в угольном пласте, горного давления пород кровли и физико-механических свойств пласта. Гипотеза была развита В.В. Ходотом [3,4], который разработал энергетическую теорию выбросоопасности, рассматривающую выброс угля и газа как лавинообразный процесс разрушения, отторжения и транспортировки угля вследствие реализации энергии горного давления и газа.

В работе [9] общей причиной внезапных выбросов угля и газа считается неоднородность структуры угля и вмещающих пород. Понижение прочности угля в основном связывают с геологическими нарушениями. На привязку внезапных выбросов угля и газа к зонам геологических нарушений указывают многие исследователи [7,8,10–14]. Одни из них [1,10] считают, что в зонах геологических нарушений внезапные выбросы провоцируются тектоническими напряжениями, заключенными в породах. Другие исследователи являются противниками этих взглядов [8,15,16]. По их мнению, влияние тектоники на внезапные выбросы угля и газа проявляется в изменении свойств углей (уменьшении их прочности и увеличении начальной скорости газоотдачи) и в повышении их газоносности в области крупных тектонических нарушений. В работах [15,16] указывается, что для выбросоопасных зон характерно наличие в углях повышенных концентраций свободных радикалов. Выбросоопасные угли имеют меньшую степень структурной упорядоченности по сравнению с неопасными углями соответствующей стадии метаморфизма.

Однако не всякое геологическое нарушение приводит к неоднородности прочностных свойств угольного пласта [4]. В работах [17,18] указывается, что во многих случаях выемка в высшей степени препарированного угля не сопровождалась даже признаками газодинамических проявлений. Внезапный выброс может произойти и в однородном пласте с непрочным, нарушенным углем, если в нем создаются условия резкого изменения напряженного состояния. Известны случаи выбросов при неизменной прочности угля (пласт  $h_{10}$  шахты им. М.И. Калинина ПО «Донецкуголь», пласт  $l_8$  шахты № 21 ПО «Макеевуголь»). Иными словами, не всякое геологическое нарушение приводит к возникновению газодинамических явлений.

В работе [19] попытались применить комплексный подход к решению проблемы, рассмотрев влияние степени метаморфизма, глубины ведения горных работ, природной газоносности на формирование выбросоопасности.

Хотя в настоящее время по статистическим данным установлено, что около 50% внезапных выбросов и горных ударов, которые происходят в забоях горных выработок, привязаны к местам тектонических нарушений, но в подавляющем большинстве (примерно 95%) геологические нарушения не опасны по выбросам [19].

Кроме того, установлено, что на выбросоопасных угольных пластах зоны, опасные по выбросам, занимают от 5 до 20% от общей площади пласта. Эти факты усилили в последнее время интерес к исследованию как причин, вызывающих выбросы, так и структурных особенностей угля выбросоопасных пластов. К сожалению, все существующие сейчас модели связаны с макроуровневой моделью [10,20,21], созданной в 50–70-е годы прошлого века, которую необходимо корректировать, учитывая установленные закономерности в микроструктуре ископаемого угля [22]. Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию структуры угля и ее связи с выбро-

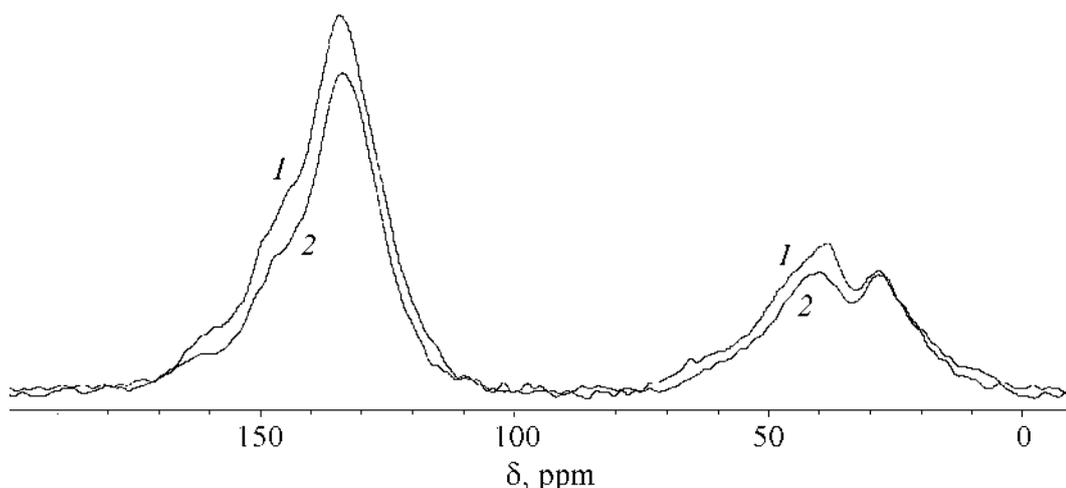
соопасностью, макроскопическими и сорбционными свойствами угля, вопрос о его микроструктуре не решен до сих пор из-за сложности и неоднородности угольного вещества.

Цель данной работы – установление закономерностей преобразования алифатической структуры ископаемых углей под действием изменяющихся горно-геологических условий, в том числе горного давления.

Наши исследования дают информацию для объяснения выбросоопасности угля с точки зрения структурных преобразований его органической массы. В настоящей работе исследованы близкие по типу угли с выходом летучих веществ  $V^{\text{daf}} \sim 31\%$  из двух пластов: особо выбросоопасного пласта  $h'_6$  шахты им. А.А. Скочинского и пласта  $m_3$  шахты им. А.Ф. Засядько. Оба пласта метаноносны и разрабатываются на одной глубине  $\sim 1300$  м. Различие пластов проявляется в разных видах происходящих на них газодинамических явлений. Тогда как на пласте  $h'_6$  – это внезапные выбросы угля и газа, на пласте  $m_3$  – это газовые проявления: прорывы метана, взрывы газовой смеси.

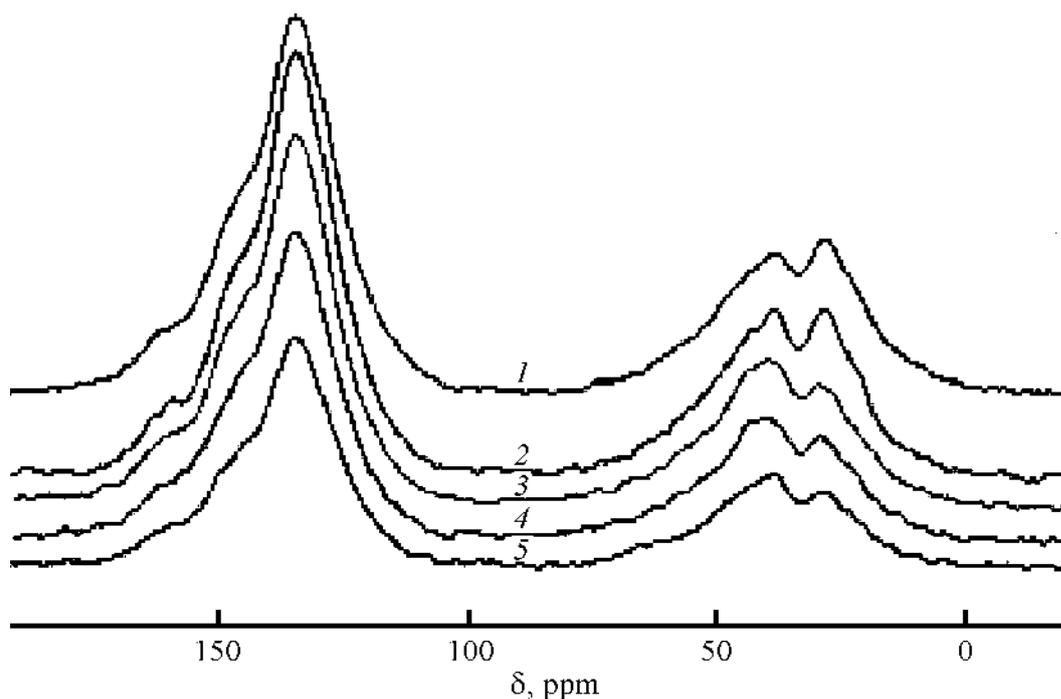
Нами изучено распределение структурных составляющих этих углей с использованием метода ЯМР-спектроскопии  $^{13}\text{C}$ . Исследования были проведены на многоцелевом спектрометре AVANCE-400 (Bruker, Германия). В ходе работы применяли технику кросс-поляризации ЯМР CP/MAS  $^{13}\text{C}$  для выявления распределения водородсодержащих фрагментов в матрице углей.

На представленных на рис. 1 ЯМР-спектрах видны различия в области химических сдвигов 0–50 ppm, определенных относительно сигнала тетраметилсилана. Вклад в спектры в области 0–50 ppm дает углерод алифатических компонентов угольного вещества. Видно, что эта область разделяется на два четко разрешимых максимума – 0–30 и 30–50 ppm, первый из которых формируют группы  $-\text{CH}_3$ , а второй – группы  $\equiv\text{CH}$  и  $-\text{CH}_2-$  [23].



**Рис. 1.** Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  CP/MAS для исследованных углей из спокойной зоны: 1 – из пласта  $h'_6$  шахты им. А.А. Скочинского, 2 – из пласта  $m_3$  шахты им. А.Ф. Засядько

Серия исследований проб угля из разных участков пласта  $m_3$  показала примерное равенство интенсивностей максимумов в области 0–50 ppm для различных образцов. Для углей же из пласта  $h'_6$  наблюдается изменение соотношения интенсивностей этих максимумов в зависимости от степени выбросоопасности зоны, из которой отбирались образцы (рис. 2), свидетельствующие об изменении количества функциональных групп, формирующих в спектре соответствующие максимумы. Так, в спектрах углей из выбросоопасных зон интенсивность области 0–30 ppm выше, чем в области 30–50 ppm (рис. 2).

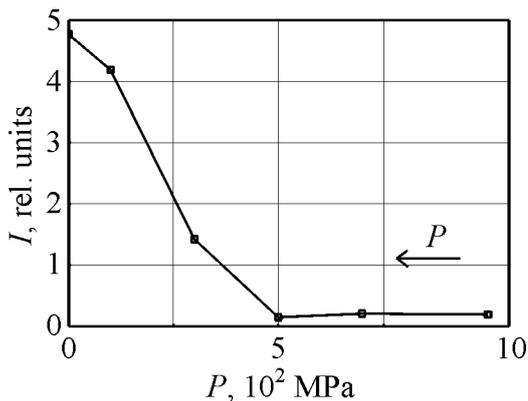


**Рис. 2.** Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  образцов углей, отобранных при отработке пласта  $h'_6$  шахты им. А.А. Скочинского: 1, 2 – выбросоопасные зоны; 3 – выброс; 4, 5 – спокойные зоны

Можно предположить, что в таких зонах в структуре угля преобладают группы  $-\text{CH}_3$ . Спектры углей, отобранных после выброса, показывают уменьшение содержания групп  $-\text{CH}_3$ , что может являться следствием разрушения угольной структуры во время выброса.

Неизменность ЯМР-спектров по простиранию угольного пласта свидетельствует, очевидно, об однородности его углеводородной (алифатической) составляющей, что может отражаться и на пространственной однородности его прочностных свойств. Поэтому вероятность выброса по причине неоднородности на таком пласте невысока. В то же время пространственное перераспределение углеводородных составляющих в пласте  $h'_6$  приводит к образованию неустойчивых зон, в которых при определенных технологических условиях может быть спровоцирован выброс. Скорее всего разные свойства пластов связаны с условиями их образования.

Пласты  $h'_6$  и  $m_3$  имеют практически один и тот же возраст – средний карбон. Залегание пластов пологое. Углеобразование проходило в благоприятном периоде, но следует заметить, что формировались данные угольные пласты в разных стратиграфических свитах: пласт  $h'_6$  – в свите  $C_2^3$ , пласт  $m_3$  – в свите  $C_2^6$ . Это привело к различному составу примесей. Например, в пласте  $h'_6$  преобладают сидериты  $Fe(CO_3)$ , а в пласте  $m_3$  – пиритизированные ( $FeS_2$ ) включения. Различный состав минеральных включений сказывается на различиях в реакционной способности этих углей.



**Рис. 3.** Изменение интенсивности узкой линии спектра ЯМР  $^1H$  угля из пласта  $h'_6$  шахты им. А.А. Скочинского при разгрузке камеры высокого гидростатического давления. Стрелкой показано направление изменения давления в ходе эксперимента

Как отмечалось выше, горное давление, действующее на угольный пласт (или его изменение), может быть одной из причин, приводящих к выбросу. Исследования угля пласта  $h'_6$  методом ЯМР широких линий [24], выполненные в условиях высокого гидростатического сжатия до 1000 МПа, показали резкое возрастание узкой линии полного спектра ЯМР  $^1H$  дегазированного угля при постепенной разгрузке камеры высокого давления (рис. 3). Причем такая зависимость наблюдалась как для образцов с естественной влажностью, так и для высушенных образцов. Появление в спектре ЯМР  $^1H$  интенсивной узкой линии свидетельствует о возникновении в

структуре угольного образца, находящегося в контуре спектрометра, водородсодержащей компоненты с высокой подвижностью [25]. Принимая во внимание отмеченное выше уменьшение числа функциональных  $-CH_3$ -групп в структуре угля, подвергшегося действию выброса, можно предположить, что именно они являются основой для формирования в ископаемом угле подвижного углеводородного образования под влиянием высокого давления. По мнению ряда авторов, этим образованием может быть, например, метан [18,19,26–28], для чего есть энергетические предпосылки, а также легкие гомологи метана.

Образующиеся под действием давления молекулы углеводородов адсорбируются в пористой структуре угля или выделяются в окружающую среду. В любом случае в нашем эксперименте эти молекулы находятся в контуре спектрометра ЯМР вместе с исследуемым углем вплоть до разборки камеры высокого давления.

В заключение можно высказать предположение, что соотношение атомов углерода различной природы в углях взаимосвязано с предрасположенностью угольного пласта к выбросам. Это указывает на возможность использования соотношения атомов углерода разной природы в качестве критерия выбросоопасности, что требует дальнейших исследований выбросоопасных углей.

Авторы признательны канд. хим. наук, ст. научн. сотр. В.В. Трачевскому за полезные обсуждения результатов работы.

1. *Н.Е. Волошин*, Основы тектонофизической теории выбросов твердых ископаемых и пород в шахтах, СПД Дмитренко, Донецк (2007).
2. *А.А. Скочинский*, Уголь № 7, 34 (1953).
3. *В.В. Ходот*, Внезапные выбросы угля, породы и газа, Госгортехиздат, Москва (1961).
4. *В.В. Ходот*, Выбросоопасность угольных пластов. Научн. сообщения ИГД им. А.А. Скочинского, 186, 8 (1990).
5. *А.В. Агафонов*, Способы и средства обеспечения безопасности проведения подготовительных выработок по выбросоопасным пластам, Донбасс, Донецк (1999).
6. *В.И. Бобров, Р.М. Кричевский*, Борьба с внезапными выбросами угля и газа, Техніка, Киев (1964).
7. *А.Е. Ольховиченко, Б.М. Иванов, Ю.П. Зубарев и др.*, Прогноз выбросоопасности угольных пластов и пород при разведке и доразведке месторождений, Техніка, Киев (1988).
8. *О.И. Чернов, В.Ф. Пузырев*, Прогноз внезапных выбросов угля и газа, Недра, Москва (1979).
9. *И.Л. Эттингер*, Свойства углей, влияющие на безопасность труда в шахтах, Госгортехиздат, Москва (1961).
10. *И.М. Петухов, А.М. Линьков*, Механика горных ударов и выбросов, Недра, Москва (1983).
11. *А.Т. Айруни*, Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в шахтах, Наука, Москва (1987).
12. *В.И. Николин, М.П. Васильчук*, Прогнозирование и устранение выбросоопасности при разработке угольных месторождений, Липецккроскомиздат, Липецк (1997).
13. *В.Н. Мальшев, А.Т. Айруни, Ю.Л. Худин и др.*, Методы прогноза и способы предотвращения выбросов угля, породы и газа, Недра, Москва (1995).
14. *Патент РФ № 2042814, МКИ Е 21С 41/18*, Способ перехода полостей газодинамических явлений, С.П. Минеев, А.А. Рубинский, А.Г. Исютин и др., Бюл. № 24 (Опубл. 27.08.95).
15. *Г.Д. Фролков, А.Ф. Липчанский, А.Г. Фролков*, Безопасность труда в промышленности № 7, 50 (2006).
16. *Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков*, Уголь № 12, 25 (2005).

17. *И.И. Аммосов, И.В. Еремин*, Трещиноватость углей, Изд-во АН СССР, Москва (1960).
18. *В.Я. Ткач*, Методы прогноза выбросоопасности шахтных пластов, Техніка, Киев (1980).
19. *А.В. Лисуренко, С.Г. Гагарин, И.В. Еремин*, Химия твердого топлива № 5, 34 (1997).
20. *В.А. Бобин*, Сорбционные процессы в природном угле и его структура, ИПКОН АН СССР, Москва (1987).
21. *А.Ф. Булат, Е.Л. Звягельский, В.В. Лукинов и др.*, Углепородный массив Донбасса как гетерогенная среда, Наукова думка, Киев (2008).
22. *А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.А. Васильковский и др.*, Горный информационно-аналитический бюллетень № 8, 164 (2010).
23. *И.Э. Нифантьев, П.В. Ивченко*, Практический курс спектроскопии ядерного магнитного резонанса. Методическая разработка, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва (2006).
24. *А.Д. Алексеев, Н.Н. Коврига, А.Н. Молчанов, В.Г. Сынков*, ФТВД **13**, № 2, 83 (2003).
25. *А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова*, Радиофизика в угольной промышленности, Недра, Москва (1992).
26. *Р.Л. Мюллер*, Вопросы теории внезапных выбросов угля и газа, ИГД им. А.А. Скочинского, Москва (1959).
27. *Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков*, Химия твердого топлива № 1, 9 (2011).
28. *А.Ф. Булат, С.И. Скипочка, Т.А. Паламарчук, В.А. Анциферов*, Метаногенерация в угольных пластах, Лира ЛТД, Днепропетровск (2010).

*А.Д. Алексеев, О.М. Молчанов, К.В. Ульянова, С.В. Зіміна, Т.В. Пічка*

## ПЕРЕТВОРЕННЯ ЛОКАЛЬНОЇ СТРУКТУРИ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ У РЕЗУЛЬТАТІ ВИКИДУ І ПІД ДІЄЮ ВИСОКИХ ТИСКІВ

Розглянуто вплив локальної структури викопного вугілля на його викидонебезпечність. Встановлено закономірності перетворення аліфатичної структури вугілля під дією гірничо-геологічних умов, що змінюються, і високого тиску. Висловлено припущення про взаємозв'язок між співвідношенням атомів вуглецю, що входять у різні функціональні групи аліфатичної структури вугілля, та схильністю вугільного пласта до викидів.

**Ключові слова:** викопне вугілля, викидонебезпечність, ЯМР, високі тиски

*A.D. Alexeev, A.N. Molchanov, E.V. Ulyanova, S.V. Zimina, T.V. Pichka*

## TRANSFORMATION OF LOCAL STRUCTURE OF FOSSIL COALS CAUSED BY AN OUTBURST AND HIGH PRESSURE EFFECT

The impact of local structure of fossil coals on the outburst hazard has been considered. Regularities of transformation of aliphatic structure of coal at changed geological condi-

tions and under high pressure have been established. A suggestion was made about correlation between the ratio of carbon atoms incorporated into different functional groups of aliphatic structure of coals and outburst predisposition of a coal bed.

**Keywords:** fossil coal, outburst hazard, NMR, high pressure

**Fig. 1.** NMR spectra of  $^{13}\text{C}$  CP/MAS of the tested coal taken from a quiescent zone: 1 –  $h'_6$  bed of the coal mine named after A.A. Skochinsky, 2 –  $m_3$  bed of the coal mine named after A.F. Zasyadko

**Fig. 2.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of coal samples taken at mining of  $h'_6$  bed of the coal mine named after A.A. Skochinsky: 1, 2 – outburst hazardous zones; 3 – outburst; 4, 5 – safe zones

**Fig. 3.** Intensity of the narrow line of  $^1\text{H}$  NMR spectrum of coal taken from  $h'_6$  bed of the coal mine named after A.A. Skochinsky at off-loading of the high hydrostatic pressure chamber. The arrow presents the direction of pressure change in the course of the measurement