

18. Smith T. G., Lange G. D., Marks W. B. Fractal methods and results in cellular morphology – dimensions, lacunarity and multifractals. *Journal of Neuroscience Methods*. 1996. Vol. 69, Iss. 2. pp. 123–136.
19. Malinnikova O. N., Malinnikov V. A., Uchaev D. V., Uchaev D. V. About the effect of noises, caused by coal sample images SEM on the assessment of coal inclination to sudden emissions. *Deformation and destruction of defected materials and dynamic phenomena in rocks and excavations : thesis of reports of the XXVI International scientific school named by Academician S. A. Khristianovich*. Alushta, 2016. pp. 134–139.
20. Savinykh V. P., Malinnikov V. A., Uchaev D. V., Uchaev D. V. Automated technology of decoding and analysis of linear and ring structures on space images. *Izvestiya vuzov. Geodeziya i aerofotosemka*. 2012. No. 6. pp. 53–65.
21. Malinnikova O. N., Odintsev V. N., Trofimov V. A. Assessment of conditions of coal methane yield on microstructure level. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten*. 2009. Special issue No. 11. Methane. pp. 189–204.
22. Kuznetsov S. V., Trofimov V. A. Gasdynamics in a coal seam. Part 1: Mathematical description of the desorption kinetics. *Fiziko-tekhicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2009. No. 1. pp. 6–14.
23. Nazarova L. A., Nazarov L. A. Evolution of stresses and permeability of fractured-and-porous rock mass around a production well. *Fiziko-tekhicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2016. No. 3. pp. 11–19.
24. Nazarova L. A., Nazarov L. A. Inverse Problems in Geomechanics: Diagnostics and Prediction of the State of Rock Masses with Estimating Their Properties. *Applied Inverse Problems: Select Contributions from the First Annual Workshop on Inverse Problems : Conference proceedings*. New York : Springer, 2013. Vol. 48. pp. 95–103.
25. Atkinson B. K. *Fracture Mechanics of Rock*. London : Academic Press, 1987. 546 p.
26. Bobin V. A., Zimakov B. M., Odintsev V. N. Assessment of energy of inter-molecular repulsion of sorbate molecules in coal micropores. *Fiziko-tekhicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 1989. No. 5. pp. 48–56.
27. Urakaev F. Kh. Theoretical and applied aspects of mechanochemistry of inorganic substances. Modelling of mechanochemical processes. Saarbrücken : LAP Lambert Academic Publishing, 2011. 408 p.

УДК 539.213.2:622.272.63

## ИЗМЕНЕНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В РЕЗУЛЬТАТЕ ВНЕЗАПНЫХ ВЫБРОСОВ УГЛЯ И ГАЗА\*



О. Н. МАЛИННИКОВА,  
заведующая лабораторией,  
д-р техн. наук,  
olga\_malinnikova@mail.ru



Е. В. УЛЬЯНОВА,  
ведущий научный сотрудник,  
д-р техн. наук



М. О. ДОЛГОВА,  
ведущий инженер



И. В. ЗВЕРЕВ,  
ведущий инженер

Институт проблем комплексного освоения недр  
им. академика Н. В. Мельникова РАН, Москва, Россия

### Введение

Практика ведения горных работ показывает, что существуют два феномена, связанные с процессами метановыделения из угольных пластов. С одной стороны, известно, что угольные пласты весьма трудно отдают газ и поддаются дегазации. С другой стороны, при разработке угольных пластов самопроизвольно могут происходить внезапные выбросы, при которых с разрушенным углем выбрасывается огромное количество метана, зачастую

На основе статистического анализа данных по внезапным выбросам угля и газа показано, что основное количество метана при выбросе, часто существенно превышающее газоносность пласта, выделяется непосредственно из выброшенного угля, а не из полости выброса. Применение ИК и <sup>13</sup>C ЯМР-спектроскопии угля позволило сделать заключение, что разрушение угля при внезапном выбросе происходит на внутримолекулярном уровне, с разрывом наиболее слабых связей в алифатической части, в том числе отрывается большое количество метильных групп. Полученные результаты дают основание считать, что во время выброса происходит образование дополнительного метана. Сделаны количественные оценки возможного метанообразования в процессе двух реальных внезапных выбросов.

**Ключевые слова:** ископаемый уголь, внезапные выбросы угля и газа, метан, микроструктура, спектроскопические методы.

**DOI:** 10.17580/gzh.2017.11.05

многократно превышающее природную газоносность угольных пластов.

Причины повышенного газовыделения, часто наблюдаемого при внезапных выбросах угля и газа, обсуждаются уже давно. Авторам гипотез образования метана из угля при разрушении [1–12] или «дополнительной активационной десорбции метана под действием механоэмиссии горных пород при их разрушении» [13, 14] противостояли авторы гипотез, утверждающие, что дополнительное количество газа выделяется при дегазации угля и пород вокруг полости выброса [15–17].

Для выяснения физической природы источника этого дополнительного газа был выполнен комплекс исследований, включивший анализ фактических данных о газодинамических явлениях (ГДЯ), геомеханические и физико-химические исследования с использованием методов спектроскопии.

\* Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 16-05-00584.

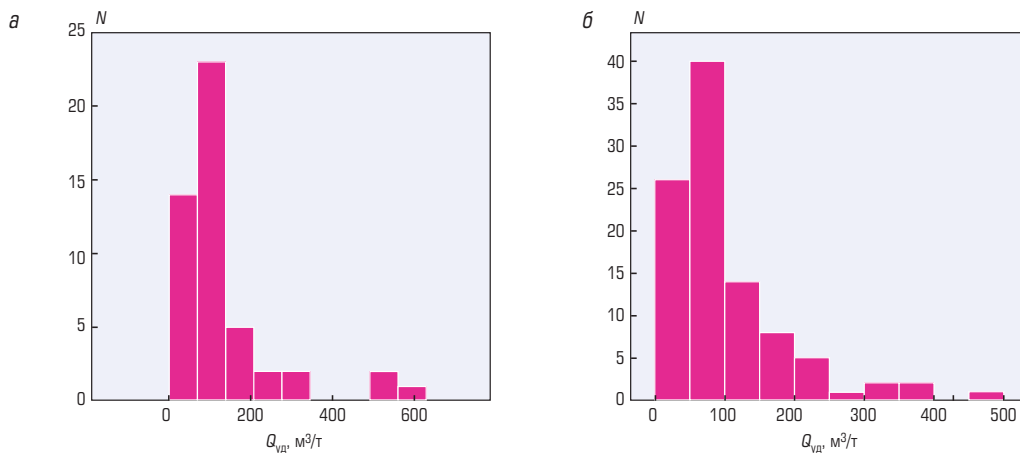


Рис. 1. Гистограммы удельного газовыделения при внезапных выбросах на шахтах Донбасса, пласт  $h_8$  (а) и Кузбасса (б)

**Анализ статистических данных**

Исследование статистических данных о ГДЯ [18], произошедших на шахтах Кузбасса и Донбасса в 1986–2005 гг., показывает, что изменение силы выбросов находится в пределах от 5 до 720 т выброшенного в горную выработку угля и от 230 до 42000 м³ выделившегося газа – метана. На рис. 1 приведены гистограммы удельного газовыделения  $Q_{уд}$  при внезапных выбросах  $N$  на особо опасном пласте Прасковеевский ( $h_8$ ) шахты им. 60-летия Советской Украины в Донбассе и на шахтах Кузбасса.

Удельное газовыделение при внезапных выбросах изменяется в очень широком диапазоне – от 30 до 550 м³/т, составляя в среднем для шахт Кузбасса и Донбасса 89,7 м³/т. Во время выбросов, имевших место на шахтах Воркуты, среднее удельное газовыделение еще выше. Так, для 49 выбросов на пласте Двойной (шахта № 1 «Капитальная») оно составляет 124,3 м³/т, а для 99 выбросов пласта Тройной (шахта № 5) – 100,2 м³/т, что превышает газоносность этих пластов в несколько раз.

Отношение количества выделившегося газа на тонну выброшенного угля  $X_b$  (м³/т) к природной газоносности угольного пла-

ста  $X_0$  (м³/т) колеблется в пределах от 0,97 до 11,1 при среднем значении 4,5 (рис. 2).

Если предположить, что газовыделение при внезапном выбросе угля и газа происходит преимущественно из выброшенного угля, то количество выделившегося газа  $Q$  должно быть пропорционально объему (количеству) выброшенного угля  $S$  или некоторому линейному размеру полости выброса  $l$  в кубе:  $Q \sim l^3 \sim S$ . Иными словами, должно выполняться уравнение линейной регрессии:  $Q = aS + b$ , где  $a$  и  $b$  – коэффициенты этого уравнения. Свободный член  $b$  в уравнении регрессии может соответствовать газовыделению из полости выброса, вмещающих пород и т. п.

Если бы основное количество дополнительного газа выделялось из массива, окружающего полость выброса, то газовыделение было бы пропорционально площади поверхности полости выброса или характерному размеру полости в квадрате:  $Q \sim l^2 \sim S^{2/3}$ , т. е. количеству выброшенного угля в степени 2/3. Уравнение регрессии в этом случае имеет вид:  $Q = cS^{2/3} + d$ , где  $c$ ,  $d$  – коэффициенты уравнения.

Для проверки этих утверждений исследовали статистические свойства выборки (данные МакНИИ) из 108 внезапных выбро-

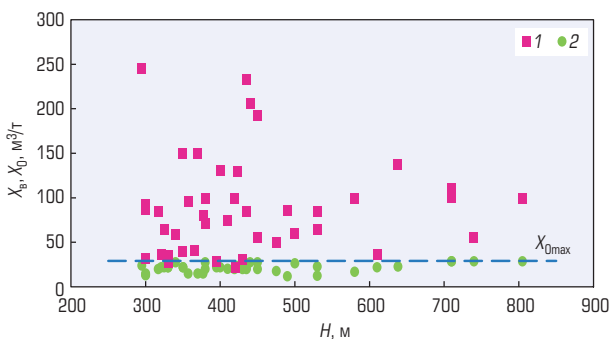


Рис. 2. Метановыделение при газодинамических явлениях на шахтах Кузнецкого и Воркутинского бассейнов: 1 – газовыделение  $X_b$  при газодинамических явлениях; 2 – природная газоносность  $X_0$  угольных пластов

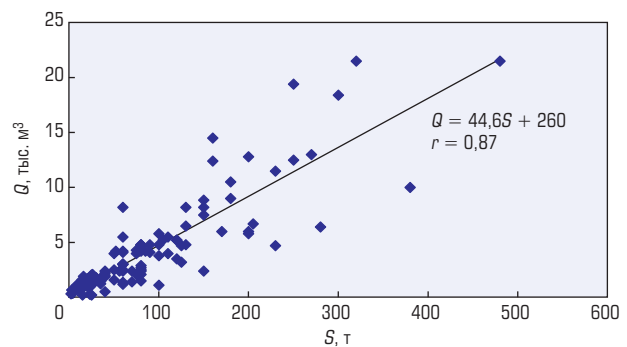


Рис. 3. Зависимость количества газа, выделившегося при внезапном выбросе, от количества выброшенного угля. Пласт  $h_8$ , шахта им. 60-летия Советской Украины

**Таблица 1. Коэффициенты уравнений регрессии для двух вариантов газовыделения**

Место внезапных выбросов угля и газа	Число ГДЯ	$Q = aS + b$		$Q = cS^{2/3} + d$	
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Пласт $h_B$ , шахта им. 60-летия Советской Украины, Донбасс	108	44,6	260	323,9	-1697,9
Пласт $h_B$ , шахта «Глубокая», Донбасс	13	39,1	970,6	329,5	-1710,7
Шахта «Западная», Восточный Донбасс	36	32,8	582,1	287,8	-1415,0
Кузнецкий угольный бассейн	103	63,4	500,6	491,7	-2303,7
Печорский угольный бассейн	189	56,3	1664,3	432,4	-744,6
Карагандинский угольный бассейн	51	53,3	2030,1	465,8	-881,6
Егоршинское месторождение	122	120,1	226,6	544,5	-1066,2

сов, произошедших с 1977 по 1985 г. на пласте  $h_B$  Прасковеевский шахты им. 60-летия Советской Украины. Глубина разработки изменялась от 420 до 650 м, выход количества летучих веществ угля в местах выбросов – от 11,1 до 16,5 %. Все 108 внезапных выбросов происходили практически в одинаковых горно-геологических условиях.

На рис. 3 приведена зависимость количества  $Q$  газа, выделившегося при этих выбросах, от количества выброшенного угля  $S$ .

Уравнение линейной регрессии, описывающее зависимость  $Q$  от  $S$  в виде  $Q = 44,6S + 260$  с коэффициентом корреляции 0,87, позволяет утверждать, что количество газа, выделяющегося при внезапном выбросе, пропорционально количеству выброшенного угля, т. е. газ при выбросе выделяется именно из объема выброшенного угля.

При проверке гипотезы основного газовыделения из полости выброса уравнение регрессии имеет вид  $Q = 323,9S^{2/3} - 1697,9$ , что противоречит физическому смыслу задачи, так как отрицательный знак перед свободным членом, большим по модулю, не имеет смысла.

Аналогичные результаты были получены при анализе и других данных по внезапным выбросам угля и газа, хотя нигде больше не удалось собрать столь представительную выборку по одному шахтопласту. В табл. 1 приведены коэффициенты уравнений регрессии для двух вариантов газовыделения, рассчитанные по выборкам внезапных выбросов в различных регионах.

Как следует из данных табл. 1, в уравнении, предполагающем основное газовыделение из полости выброса, во всех выборках получен отрицательный знак перед свободным членом, большим по модулю, что противоречит физическому смыслу задачи. Аналогично противоречит физическому смыслу и уравнение множественной линейной регрессии, учитывающее оба процесса одновременно:  $Q = fS + gS^{2/3} + k$ , где  $f, g, k$  – численные коэффициенты (коэффициент  $g$  получается отрицательным).

Исходя из приведенных результатов статистической обработки данных по внезапным выбросам угля и газа, можно утверждать, что основной объем газа при выбросе выделяется непосредственно из разрушающегося угля, участвующего в выбросе, причем дополнительное удельное газовыделение при выбросе (сверх газоносности) составляет в среднем 30–70 м<sup>3</sup>/т.

**Петрографические и спектроскопические исследования**

Для выяснения случаев возможных преобразований части угольного вещества в метан были использованы следующие методы: петрографический, ядерного магнитного резонанса высокого разрешения (ЯМР <sup>13</sup>C) и инфракрасной спектроскопии (ИК).

Образцы для петрографических исследований подготавливали следующим образом. Кусок угля из спокойной области разбивали одним ударом молота и просеивали через систему сит с размером ячеек от 0,2 до 0,05 мм. Уголь из выброса просеивали через ту же систему сит без дополнительного разрушения. Полученные фракции изучали для получения количества и вида петрографических составляющих. Результаты петрографического анализа образцов, отобранных из спокойной (невыбросоопасной) области, выброшенного угля и угля из ниши выброса, представлены в табл. 2.

Из приведенных в табл. 2 данных следует, что соотношение петрографических разностей меняется с изменением фракции

**Таблица 2. Петрографические составляющие образцов углей пласта I<sub>3</sub> шахты «Краснолиманская» из спокойной области и из выброса\***

Место отбора проб	Размер фракции, мм	Витринит	Инертинит	Лейптинит	$V_{daf}$ , %
Спокойная область	0,20–0,16	78	16	6	31,39
	0,16–0,10	76	18	6	30,59
	0,10–0,08	72	23	4	29,54
	0,08–0,063	62	28	5	28,81
	0,063–0,05	59	38	1	25,37
	< 0,05	44	51	1	22,46
Выброс	0,20–0,16	84	4	12	34,65
	0,16–0,10	80	7	13	35,58
	0,10–0,08	84	10	6	34,51
	0,063–0,05	82	13	5	32,8
	< 0,05	66	33	0	30,97
Из ниши выброса	0,20–0,16	81	4	15	36,83

\* Определен в ИГТМ НАНУ (Днепр, Украина).

**Таблица 3. Параметры спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  для образцов угля шахты им. А. А. Скочинского**

Параметр	Невыбросоопасные зоны		Выбросоопасные зоны		Выброшенный уголь	
	1	2	3	4	5	6
$sp^2/sp^3$	2,26	2,24	1,8	1,67	2,1	2,11
$\text{CH}_2/\text{CH}_2$	0,92	1,0	1,45	1,41	0,87	1,04

**Таблица 4. Изменение содержания углерода в структурных группах угля до и после выброса**

Место отбора пробы		Содержание углерода в структурных группах, % от $\text{C}^{daf}$		$Q$ , $\text{м}^3/\text{т}$
		$\text{CH}_{ар}$	$\text{CH}_3$	
		Шахта «Юнком», пласт Мазур	Пачка 3, до выброса	
	Пыль из выброса	14,1	0,1	
Шахта «Кондратьевка», пласт Александровский	До выброса	11,6	2,4	36,7
	Из выброса	5,3	0,1	

исследуемых угольных образцов и в зависимости от места их отбора: из спокойной области пласта или из выброса. Например, для угля фракции  $\sim 0,2$  мм из спокойной области количество витринита, инертинита и лейптинита составляет 78; 16 и 6 % соответственно. Для угля такой же фракции, но отобранного из выброса, эти значения равны 84; 4 и 12 %. Петрографические разности угля из выброса представлены большим содержанием витринита и лейптинита и меньшим содержанием инертинита по сравнению со спокойной областью. В витрините и лейптините алифатических углеводородных соединений (так называемой «бахромы») содержится значительно больше, чем в инертините. Лейптинит вообще полностью является алифатическим углеводородным соединением, и его содержание в выбросе в два раза больше, чем в угле спокойной области. То, что количество алифатических углеводородных соединений в нише выброса и в самом выброшенном угле преобладает, заметно и по количеству летучих веществ. Для выброшенного угля это значение  $\sim 37\text{--}35\%$ , для спокойной области  $\sim 31\%$ . С уменьшением размера фракции исследуемых образцов количество лейптинита в угле из выброса уменьшается с 12 % до полного его исчезновения во фракции  $< 0,05$  мм (такой размер частиц соответствует «бешеной муке»), что свидетельствует о разрушении алифатической части угля. Иными словами, по полученным данным, в выбросоопасной области изначально содержится значительно большее количество алифатической «бахромы» по сравнению со спокойной частью пласта. Это подтверждают результаты петрографических исследований образцов, взятых из ниши выброса. Большое содержание алифатических соединений в угольном веществе из ниши выброса также подтверждает предположение, что в процессе выброса происходит образование большого количества метана в момент разрушения угля.

Для определения того, какая часть алифатических соединений разрушается при выбросе, были проведены исследования угля методами ЯМР и ИК-спектроскопии. Исследования, проведенные методом ЯМР  $^{13}\text{C}$  высокого разрешения, показали, что соотношение атомов углерода в  $sp^2$  (ароматические соединения) и  $sp^3$  (алифатические соединения) гибридизации, а также количество  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -групп значительно изменяется при сравнении углей из спокойных (невыбросоопасных), выбросоопасных зон и в выброшенном угле. Так, в образцах углей из выбросоопасных зон обнаружено избыточное содержание  $\text{CH}_3$ -групп по сравнению с содержанием этих групп в образцах из спокойных областей. В выброшенных же углях произошло уменьшение содержания  $\text{CH}_3$ -групп до уровня, характеризующего спокойную зону и даже менее этого уровня (табл. 3).

Исследования углей из опасных и неопасных по внезапным выбросам пластов, проведенные методом ИК-спектроскопии, дали возможность оценить количество метана, который может образоваться при внезапном выбросе и подтвердить тот факт, что при выбросе происходит уменьшение содержания  $\text{CH}_3$ -групп.

Для углей характерно наличие в ИК-спектрах ароматических полос поглощения  $\text{C}=\text{C}$  (около  $1600\text{ см}^{-1}$ ), ароматических  $\text{CH}$ -групп (валентные колебания  $3030\text{ см}^{-1}$ ) и области  $650\text{--}910\text{ см}^{-1}$ , отвечающей деформационным колебаниям  $\text{C}_{\text{CH}_{ар}}$ -групп с различным типом соседних незамещенных атомов водорода. Алифатические структурные группы характеризуются следующими полосами поглощения:  $2930, 2960, 1460\text{ см}^{-1}$  – для метиленовой группы и  $2960, 1380\text{ см}^{-1}$  – для метильной группы [19–25].

При исследовании углей выбросоопасных и невыбросоопасных пластов в качестве их характеристики было использовано отношение содержания углерода в ароматических и алифатических (метильных) группах  $M = \text{CH}_{ар}/\text{CH}_3$ . Содержание углерода в структурных группах угольной макромолекулы определяли по данным количественной ИК-спектроскопии по оптической плотности в области поглощения  $\text{CH}$ -ароматических групп ( $650\text{--}910\text{ см}^{-1}$ ) и оптической плотности поглощения  $\text{CH}_3$ -метильных групп.

На основе данных ИК-спектров получены количественные характеристики отдельных структурных фрагментов органической массы угля. Для углей, отобранных из выбросоопасных пластов и из зон геологических нарушений, характерно немного повышенное содержание показателя  $M$  по сравнению с углями из неопасных пластов, хотя зона перекрытия значений велика, но для образцов выброшенного угля показатель  $M$  резко возрастает.

В табл. 4 для двух внезапных выбросов приведены результаты определения процентного содержания углерода в структурных группах угольной макромолекулы до и после выброса.

### Обсуждение результатов

Уголь из пласта Мазур до выброса содержал ароматического углерода в выбранном пике ИК-спектра 11,2 % от  $\text{C}^{daf}$ , а алифатического – 3,1 % от  $\text{C}^{daf}$ . Величина  $\text{C}^{daf}$  для угля из пласта Мазур приблизительно 90–91 %. Иными словами, в тонне угля может находиться 900–910 кг углерода. Соответственно, в ароматических соединениях находится 102 кг углерода, а в алифа-

тических – 28,1 кг. После выброса количество углерода в ароматических группах в выброшенном угле составило 14,1 % от  $C^{daf}$ , но изменилось и само содержание углерода  $C^{daf}$ . Поскольку почти любая цепочка в «бахроме» угля заканчивается водородом и энергия связи водорода в угле может быть очень небольшой (от 8 до 40 кДж/моль для водородной связи, для сравнения энергия связи метильных групп – 457,7 кДж/моль), водорода при выбросе должно отрываться значительно больше, чем метильных групп.

Если предположить, что ароматические группы не претерпели изменений в процессе выброса, то углерода в алифатических группах осталось только 0,7 кг в тонне угля (0,1 % от  $C^{daf}$ ). Таким образом, в результате внезапного выброса 1 т угля потеряно 27,4 кг углерода в виде оторвавшихся метильных групп. Это составляет приблизительно  $10^{27}$  метильных групп на тонну выброшенного угля. Если предположить, что каждая метильная группа встретит оторвавшийся атомарный водород, то из тонны разрушающегося угля при этом внезапном выбросе может дополнительно образоваться приблизительно  $51 \text{ м}^3$  метана.

Аналогичные оценки для пробы угля из пласта Александровский показывают, что до выброса в тонне угля было приблизительно 104,4 кг углерода в СН-ароматических группах, а 21,6 кг в  $\text{CH}_3$ -алифатических. После выброса в алифатических  $\text{CH}_3$ -группах осталось 1,9 кг углерода, т. е. в процессе выброса было утрачено 19,7 кг углерода из  $\text{CH}_3$ -алифатических групп в тонне выброшенного угля, из которого могло бы образоваться дополнительно  $36,7 \text{ м}^3$  метана.

Исследование структуры угля методом ИК-спектроскопии показало, что в процессе внезапного выброса разрушение происходит на внутримолекулярном уровне, молекулы вещества угля теряют значительную часть алифатических  $\text{CH}_3$ -групп [7, 10, 19, 23, 24], оторванные радикалы ( $\text{CH}_3$ -группы) химически активны и могут совместно с не менее активным атомарным водородом, также оторванным от «бахромы» молекулы угля, образовывать метан.

Одним из первых на возможность образования метана из угля указал специалист по химии твердого топлива проф. Р. Л. Мюллер на семинаре по теории внезапных выбросов угля и газа в 1958 г. [1]. В частности, он утверждал, что группы радикалов  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}$ , связанные с углеродом, связывают соседние графитовые узлы и представляют собой «бахрому», прочно увязанную ковалентными связями. Р. Л. Мюллер подчеркнул, что «если до того монолитный уголь после выброса распыляется на микронно-дисперсные частицы, то тут несомненно должны принимать участие валентные химические силы связи». Расход «бахромы» при разрушении угля требует энергии активации около 30 ккал/моль (данные опыта). При расходе образуются радикалы  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}$ , которые затем и дают метан и прочие производные.

Разрушение угля с отрывом «бахромы» является механохимическим процессом. Это сложный многостадийный процесс, включающий стадии механического деформирования вещества

(подвод и поглощение механической энергии), первичную химическую реакцию и различные вторичные процессы [26, 27].

Исследования Т. М. Хренковой с сотрудниками [19, 28–30], посвященные механохимии вещества угля, показали, что при механическом разрушении угля происходят деструктивные процессы макромолекул органических веществ угля с выделением летучих и растворимых низкомолекулярных продуктов, являющихся продуктами механохимических превращений органических веществ углей. Наблюдается разрыв связей С–С в алифатических структурах и других типов связей. Укорачиваются алифатические углеводородные цепочки. Образуются неопределенные связи, в процессе механодеструкции происходит отрыв боковых радикалов от ароматического ядра.

Аналогично образование метана, который выделяется при механической деструкции угля, протекающей по реакции:  $\text{CH}_3 + \text{HR} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{R}$ ; рассматривается в работах [7, 23, 30]. При образовании одной молекулы метана в угольной макромолекуле останется два атома с неспаренными электронами.

В работе [31] предлагается рассматривать цепочку метан – ископаемый уголь как единую генетически однородную неустойчивую систему, преобразование которой происходит непрерывно и может быть резко ускорено различными видами температурных и механических воздействий. Там же отмечается, что молекула угля содержит много слабо связанного водорода, которым заканчиваются все цепочки в его «бахроме», и указывается на появление водорода в составе десорбируемых из угля газов (несколько процентов).

## Заключение

Результаты проведенных исследований подтверждают возможность образования метана в процессе внезапного выброса угля и газа. Исследования показали, что основное количество газа при выбросе, часто существенно превышающее газоносность угольного пласта, выделяется непосредственно из разрушающегося и выбрасываемого угля, а внезапные выбросы угля и газа изменяют структуру последнего.

Использование методов ЯМР и ИК-спектроскопии позволило показать, что в процессе выброса разрушение происходит на внутримолекулярном уровне. При этом разрываются наиболее слабые связи, преимущественно в алифатической части угольной молекулы, в том числе отрывается большое количество метильных групп.

Оторванные радикалы ( $\text{CH}_3$ -группы) химически активны и могут совместно с не менее активным атомарным водородом, также оторванным от «бахромы» молекулы угля, образовывать метан.

## Библиографический список

См. англ. блок. [BX](#)



«GORNYI ZHURNAL», 2017, № 11, pp. 27–32  
DOI: 10.17580/gzh.2017.11.05

### Transformation of fossil coal microstructure under coal and gas outbursts

#### Information about authors

**O. N. Malinnikova**<sup>1</sup>, Head of Laboratory, Doctor of Engineering Sciences, olga\_malinnikova@mail.ru

**E. V. Ulyanova**<sup>1</sup>, Leading Researcher, Doctor of Engineering Sciences, ekaterina-ulyanova@yandex.ru

**M. O. Dolgova**<sup>1</sup>, Leading Engineer

**I. V. Zverev**<sup>1</sup>, Leading Engineer

<sup>1</sup> Institute of Integrated Mineral Development – IPKON, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

#### Abstract

The review of the statistics on outbursts in mines in the coal basins of Donetsk, Kuznetsk, Vorkuta, Pechora and Karaganda as well as at Egorshin deposit shows that the specific gas release (ratio of released gas to outburst coal) is many times, occasionally by an order of magnitude, higher than gas content of coal beds. The statistical treatment of the data by the linear regression method yields that the released gas amount is proportional to the outburst coal amount rather than to the outburst cavity surface area in all samplings. Put it otherwise, it is confirmable that outburst gas releases from outburst coal rather than from outburst cavity.

The petrographic analysis of coal sampled from bed 13 in Krasny Liman Mine shows that an outburst-hazardous zone contains considerably more aliphatic fringe than an outburst-nonhazardous zone. After the application of IR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy of coal, it has been concluded that coal undergoes intramolecular failure during an outburst, with breakage of the weakest bonds in the fringe, and many methyl groups get lost in addition; moreover, it has been found that IR and <sup>13</sup>C-NMR spectroscopy enable finding connection between the structure and reactive capacity of natural all-carbon composites. Based on the research findings, methane formation during an outburst occurs owing to the breakage of =CH– fragments in the structures with sp<sup>2</sup>-hybridization and –CH<sub>3</sub> fragments in the structures with sp<sup>3</sup>-hybridization of electron shells.

The authors obtain quantitative estimates of methane amount formed during two real outbursts by the ratio of carbon in aromatic and methyl groups of coal produced by an outburst and sampled from the bed nearby the outburst site. The estimates are obtained under assumption that all carbon is preserved in the aromatic group after the outburst, and each detached methyl group finds its atomic hydrogen for methane formation as hydrogen amount formation exceeds greatly the amount of methyl groups under an outburst since nearly any chain in the coal fringe ends with hydrogen and its bond energy in coal can be very low.

This research work was carried out with the support of the grant of the Russian Foundation of Fundamental Research 16-05-00584.

**Keywords:** fossil coal, coal and gas outbursts, methane, microstructure, spectroscopic methods.

#### References

- Mueller R. L. About the possible role of chemical processes with sudden bursts of coal and gas in coal mines. *Issues of theory of sudden bursts of coal and gas: collection of proceedings*. Moscow: IGD imeni A. A. Skochinskogo, 1959. pp. 156–172.
- Trufanov V. N., Gamov M. I., Rylov V. G., Mayskiy Yu. G., Trufanov A. V. Hydrocarbon fluidization of fossil coals of the Eastern Donbass. Rostov-on-Don: Izdatelstvo Rostovskogo universiteta, 2004. 271 p.
- Frolkov G. D., Frolkov A. G. Mechanochemical concept of outburst hazard of coal layers. *Ugol*. 2005. No. 2. pp. 18–21.
- Frolkov G. D., Lipchanskiy A. F., Frolkov A. G. About the mechanochemical nature of coal methane release. *Bezopasnost truda v promyshlennosti*. 2006. No. 7. pp. 50–53.
- Glasby G. P. Abiogenic Origin of Hydrocarbons: An Historical Overview. *Resource Geology*. 2006. Vol. 56. pp. 85–98.
- Malinnikova O. N. Assessment of a quality of methane, additionally formed in layer during the preparation of sudden outburst centers. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten*. 2008. Special issue No. 4. Methane. pp. 203–209.
- Shpak A. P., Alekseev A. D., Ulyanova E. V., Trachevskiy V. V., Chistokletov V. N. Nature of methane generation in coal layers. *Doklady NAN Ukrainy*. 2012. No. 6. pp. 105–106.
- Skoblik A. P., Shanina B. D., Okulov S. M., Ulyanova E. V., Shpak A. P. et al. Effect of Iron compounds on hyperfine interactions and methane formation in the coal. *Journal of Applied Physics*. 2011. Vol. 110. pp. 013706-1–013706-12.
- Shepeleva S. A., Dyrdin V. V. Gas emission under coal and gas outbursts. *Fiziko-tehnicheskie problemy razrabotki poleznykh iskopaemykh*. 2011. No. 5. pp. 109–113.
- Zakharov V. N., Feyt G. N., Malinnikova O. N. Geomechanics and forecast of gas-dynamics phenomena occurrence in tectonically disturbed (fissured) gas-bearing technogenically-changed carbon-rock massifs. *Modern problems of mine methane: collection of scientific proceedings to the 85-th anniversary of professor N. V. Nozhkin*. Moscow: LLC «Roliks», 2014. pp. 292–316.
- Zakharov V. N., Malinnikova O. N. Investigation of structural peculiarities of coals of outburst-prone seams. *Zapiski Gornogo instituta*. 2014. Vol. 210. pp. 43–52.
- Shepeleva S. A., Dyrdin V. V., Kim T. L., Smirnov V. G., Gvozdkova T. N. Methane and outburst-hazardous coal layers. Tomsk: Izdatelstvo Tomskogo universiteta, 2015. 180 p.
- Zhou H., Dai H., Ge C. Quality and quantity of pre-drainage methane and responding strategies in Chinese outburst coal mines. *Arabian Journal of Geosciences*. 2016. Vol. 9. pp. 1–14.
- Zborshchik M. P., Nazimko V. V. About the role of mechanical emission in gas-dynamic phenomena mechanism. *Ugol Ukrainy*. 1985. No. 1. pp. 32–34.
- Antsiferov A. V., Tirkel M. G., Khokhlov M. T., Privalov V. A., Golubev A. A. et al. Gas-bearing capacity of coal deposits of Donbass. Kiev: Naukova dumka, 2004. 231 p.
- Yang M. Climate change and energy policies, coal and coalmine methane in China. *Energy Policy*. 2009. Vol. 37, Iss. 8. pp. 2858–2869.
- Alexeev A. D., Feldman E. P., Vasilenko T. A. Methane desorption from a coal-bed. *Fuel*. 2007. Vol. 86, Iss. 16. pp. 2574–2580.
- Bazhin V. Yu., Feshchenko R. Yu., Ramana G. V., Shabalov M. Yu. Extreme low-grade coal treatment coupled with X-ray testing. *CIS Iron and Steel Review*. 2016. No. 1. pp. 4–8. DOI: 10.17580/cisr.2016.01.01
- Khrenkova T. M., Kirde V. S. Mechanochemical activation of coals. Moscow: Nedra, 1993. 175 p.
- Chung-Kung Lee, Shyi-Long Lee. Heterogeneity of Surfaces and Materials, as Reflected in Multifractal Analysis. *Heterogeneous Chemistry Reviews*. 1996. Vol. 3, No. 3. pp. 269–302.
- Butakova V. I. Polyene model of coal structure. *Koks i khimiya*. 2015. No. 4. pp. 12–22.
- Zhang Z., Kang Q., Wei S., Yun T., Yan G. et al. Large Scale Molecular Model Construction of Xishan Bituminous Coal. *Energy and Fuels*. 2017. Vol. 31, No. 2. pp. 1310–1317.
- Skoblik A. P., Shanina B. D., Kolesnik V. N., Konchits A. A., Gavriljuk V. G. A modeling for effect of iron compounds on methane formation in the coal. *Fuel*. 2012. Vol. 98. pp. 124–130.
- Ulyanova E. V., Molchanov A. N., Prokhorov I. Y., Grinyov V. G. Fine structure of Raman spectra in coals of different rank. *International Journal of Coal Geology*. 2014. Vol. 121. pp. 37–43.
- Han Y., Wang J., Dong Y., Hou Q., Pan J. The role of structure defects in the deformation of anthracite and their influence on the macromolecular structure. *Fuel*. 2017. Vol. 206. pp. 1–9.
- Butyagin P. Yu. Kinetics and nature of mechanochemical reactions. *Uspekhi khimii*. 1971. Vol. 40, No. 11. pp. 1935–1959.
- Butyagin P. Yu. Some problems of polymer mechanochemistry. *Mechanical emission of solid bodies: collection of reports*. Frunze: Alim, 1974. pp. 33–39.
- Khrenkova T. M., Goldenko N. L. Investigation of products of mechanical destruction of gas coal, used during hydrogenation. *Khimiya tverdogo topliva*. 1978. No. 5. pp. 43–45.
- Khrenkova T. M., Kirde V. S. Stage mechanical impact on residual gas coal. *The X Anniversary symposium on mechanical-emission and mechanochemistry of solid bodies: thesis of reports*. Rosov-on-Don, 1986. p. 165.
- Lebedev V. V., Khrenkova T. M., Goldenko N. L. Formation of paramagnetic centers during coal grinding. *Khimiya tverdogo topliva*. 1978. No. 5. pp. 15–18.
- Loskutnikov V. V., Shulman N. V., Ettinger I. L. Quantum-mechanical approach to physical chemistry of gas bearing fossil coals. *Khimiya tverdogo topliva*. 1987. No. 1. pp. 3–10.