

УДК 622.831; 552.57 : 550.41

И.Ю. Прохоров

## ВЫБРОСЫ И СЕРА

Донецкий физико-технический институт НАН Украины

*На основе мировой статистики выбросов предложен и обоснован геохимический механизм газодинамических явлений в угольных шахтах, заключающийся в окислении сернистых минералов угля в зоне разгрузки, реакции образующихся кислых вод с сопутствующими известняковыми минералами и вытеснении адсорбированного метана продуктами реакции. Зависимость частоты выбросов от содержания серы нормируется на мощность пластов, что свидетельствует о протекании реакции в слое определенной толщины. При низком содержании серы в угле и большой мощности пластов вплоть до величины 1%/м частота выбросов с ростом содержания серы падает практически до нуля. При нормированном содержании серы свыше 2%/м, т.е. в высокосернистых и маломощных месторождениях, пласты становятся выбросоопасными.*

**Ключевые слова:** выбросы, сера, угольные пласты, геохимические реакции

### 1. Введение

Выбросы газа, угля и породы в глубоких шахтах, а также связанные с ними взрывы метана до сих пор остаются грозным природным явлением, уносящим человеческие жизни.

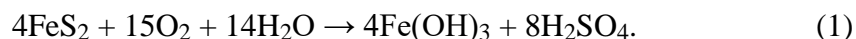
Со времен первого выброса на шахте Рошфор (Франция) в 1845 г. накоплена обширная статистика и выполнен большой объем исследований, на основе которого построено множество теорий и разработаны практические рекомендации и нормативы по прогнозированию и предотвращению газодинамических явлений. Обширные обзоры наиболее устоявшихся представлений и их эволюции опубликованы на английском языке Бодзиони и Лама [1] и на русском языке Айруни [2], Большинским с сотр. [3] и др.

Однако, несмотря на специальные технологии и проверенные опытом методы борьбы с выбросами, точность прогнозов и надежность профилактических мер остаются слишком низкими для быстрой и безопасной добычи [4]. Очевидно, такая ситуация связана с тем, что контролю подвергаются взаимосвязанные следствия, в то время как первопричина явления остается неизвестной.

Представления о причине и механизме выбросов претерпели значительные изменения, особенно в последнее время. В период, когда академик А.А. Скочинский формировал научный подход к этому явлению, господствовали механические концепции, т.е. выброс рассматривался как особый вид разру-

шения горных пород, а выделение метана – как сопутствующее явление [5]. Соответственно основными объектами контроля считались механические свойства угля и вмещающих пород, напряженное состояние пластов и конфигурация подземных выработок. Позже динамика газов стала считаться основным явлением, а разрушение пород – производным, и в первую очередь стала контролироваться газоносность пластов и углей [3]. В последнее время возник вопрос о причинах различной газоносности пластов и углей и о возможных химических реакциях абиотического производства метана *in situ* [6,7]. При наличии таких реакций их и следовало бы, очевидно, считать первопричиной газодинамических явлений, а химический состав углей и пород – первоочередным объектом контроля.

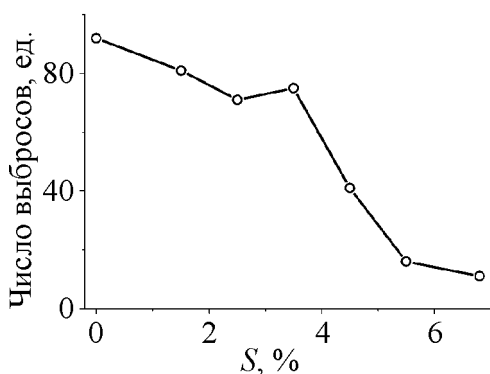
Как известно, основными реакционноспособными минералами в составе ископаемых углей являются пирит  $\text{FeS}_2$  и его разновидности марказит и мельниковит [8]. Содержание сульфидной серы в углях составляет более половины его общего содержания и может достигать 6,5 %. На воздухе эти минералы, подобно металлическому железу, окисляются в присутствии воды с образованием серной кислоты [9]:



Явление образования кислых вод в закрытых шахтах и отвалах (*acid mine drainage*) хорошо известно экологами и строителям. Что касается действующих шахт, то известен пример полного прекращения добычи в Пенсильванско-Сиднейском угольном поле (Новая Шотландия, Канада) под дном Атлантического океана в 2001 г. из-за массовых обрушений, связанных с окислением пирита. На базе многолетних наблюдений этих обрушений Е. Зодров [10] предложил модель геохимической неустойчивости подземных выработок, описывающую как быстрые, так и медленные процессы в шахтах.

Если предположить, что данная модель распространяется также на выбросы, то следовало бы ожидать положительной зависимости выбросоопасности от содержания серы в углях. Однако еще в 1955 г. академиком А.А. Скочинским был сделан вывод о том, что ни один из известных факторов в отдельности не определяет природу выбросов [4]. Позже этот вывод был подтвержден подробными исследованиями на шахтах бывшего СССР, и прежде всего Донбасса [11].

В частности, зависимость усредненной выбросоопасности (общего числа выбросов) от общего содержания серы по [11], приведенная на рис. 1, обнаруживает немонотонно спадающий характер, а процент выбросоопасных шахтопластов с низким содержанием серы значительно ниже, чем безопасных. В то же время авторы отмечают, что в некоторых бассейнах опасные по горным ударам пласты сплошь высокосернистые. Ниспадающий характер зависимости на рис. 1 объяснялся повышением прочности углей с увеличением содержания серы, особенно в виде высокодисперсных сульфидов.



**Рис. 1.** Влияние общего содержания серы на выбросоопасность некоторых угольных пластов из книги [11]

Следует, однако, отметить, что статистика выбросов, приведенная в цитируемой работе, несмотря на большое число шахтопластов, недостаточна для глобальных обобщений, поскольку набрана на немногих угольных бассейнах с близкими геологическими условиями.

Ввиду неоднозначности и ограниченного объема опубликованных данных, а также в связи с новым подходом к установлению первопричины выбросов в настоящей работе выполнен анализ соотношения между выбросоопасностью и сернистостью углей по всем основным разрабатываемым угольным бассейнам мира.

Ввиду неоднозначности и ограниченного объема опубликованных данных, а также в связи с новым подходом к установлению первопричины выбросов в настоящей работе выполнен анализ соотношения между выбросоопасностью и сернистостью углей по всем основным разрабатываемым угольным бассейнам мира.

## 2. Исходные данные и методика

Основанием для проведения настоящей работы послужил фундаментальный отчет [1], в котором сведены все опубликованные данные о выбросах, и справочник по угольным месторождениям [12], в котором приведены сведения об углях всех месторождений, включая общее содержание серы.

Сводные данные из этих двух источников представлены в табл. 1. Для целей настоящей работы отобраны только те данные, которые имелись в обоих источниках одновременно. Приведенные угольные бассейны относятся к наиболее интенсивно разрабатываемым, в которых, очевидно, и сосредоточено наибольшее число выбросов. Мощность пластов и содержание серы даны именно для этих бассейнов. Частота выбросов, принятая в настоящей работе за показатель выбросоопасности, выведена путем деления числа выбросов на число лет для максимально близких к современности, насколько это было возможно, временных интервалов.

Для целей дальнейшего анализа содержание серы приводилось к среднему, а мощность пластов выбиралась минимальная, как наиболее тесно связанная с выбросами.

Таблица 1

**Статистика выбросов и характеристики бассейнов**

Страна	Бассейн	Число выбросов	Годы	Частота, ед/год	Мощность пластов, м	Содержание серы, %
1	2	3	4	5	6	7
Australia	Bowen	> 220	1954–1980	8,46	4,0–30,0	5,0–8,0
Bulgaria	Maritsa East	> 250	1933–1989	4,46	1,0–25,0	0,7–6,0
Canada	Mountain	43	1944–1954	4,30	2,0–15,0	0,2–0,5
China	Yangquan	596	1951–1971	29,80	1,4–2,2	1,0–6,0
Czech	Karvina	8	1986–1990	2,0	0,7–15,0	0,4–0,9
Germany	Lusatian	98	1971–1993	4,45	3,0–22,0	0,7–0,8

Продолжение табл. 1

1	2	3	4	5	6	7
Hungary	Bükkábrány	600	1894–1989	6,32	12,0–15,0	1,8–4,0
Kazakhstan	Karaganda	45	1946–1988	1,0	0,7–3,5	0,4–1,0
Poland	Upper Silesian	7	1979–1986	1,0	0,7–7,0	0,8–1,0
Russia	Pechora	127	1946–1988	3,0	3,0–10,0	1,5–3,0
Russia	Kusbass	132	1946–1988	3,1	1,3–35,0	0,3–0,7
Russia	Ural	109	1951–1963	9,08	4,0–6,0	3,5–5,5
Russia	Far East	72	1927–1977	1,44	0,7–20,0	0,3–0,5
South Africa	Great Karoo	5	1993–1994	5,0	10,0–15,0	0,4–1,0
Turkey	Afsin–Elbistan	58	1962–1993	1,87	0,9–6,0	1,0–5,0
Ukraine	Donbass	1985	1946–1988	47,26	0,45–2,5	1,5–3,5
UK	East Pennine	219	1901–1980	2,77	10,0–20,0	0,8–4,0
USA	Appalachian	3	1976–1978	1,5	4,0–30,0	0,6–4,9

### 3. Результаты

Зависимость частоты выбросов от среднего содержания серы по бассейнам представлена на рис. 2,а. В целом большинство точек укладывается в слабо возрастающую кривую (показанную пунктиром), которая описывается уравнением отклика на дозу с коэффициентом корреляции 0,56. Однако три точки, представляющие наибольший практический интерес, выпадают из этой кривой с многократным отличием по частоте выбросов. Эти точки соответствуют Донецкому бассейну Украины, Китаю и США.

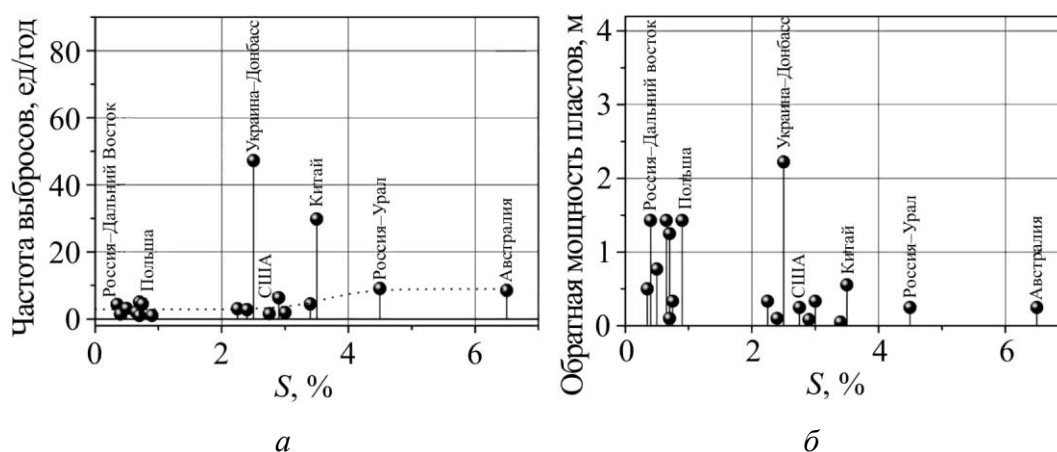
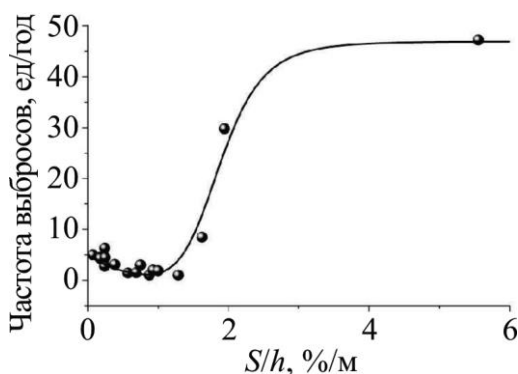


Рис. 2. Соотношение между средним общим содержанием серы в угле и выбросоопасностью (а) и обратной минимальной мощностью пластов (б)

Столь сильное отличие двух регионов (Украины и Китая) в сторону чрезвычайно высокой выбросоопасности и третьего региона (США) в сторону низкой выбросоопасности требует хотя бы качественного объяснения. Изучение геологических и геохимических особенностей этих регионов обнаруживает только одно достаточно большое различие – мощность пластов. В Китае и, особенно, в Украине добыча угля ведется преимущественно в тонких пластах, иногда мощ-



**Рис. 3.** Зависимость частоты выбросов от содержания серы, нормированного на минимальную мощность пласта

Такое совпадение наводит на мысль о необходимости введения комплексного показателя сернистости, нормированного на минимальную мощность пласта. Зависимость частоты выбросов от этого показателя представлена на рис. 3.

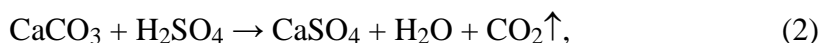
Видно, что зависимость выбросоопасности от такого показателя становится гладкой, хотя и немонотонной. В области низких значений  $S/h \leq 1,0$  %/м она описывается экспоненциальным убыванием с коэффициентом корреляции 0,65, а в остальной области – логистической функцией с коэффициентом корреляции 0,998 и критическим значением около 2,0 %/м.

#### 4. Обсуждение

Само по себе введение нового комплексного показателя выбросоопасности еще не является достаточно убедительным даже при высокой корреляции. Тем не менее оно позволяет предложить новую картину формирования выбросов и соответственно новый подход к их прогнозированию и предотвращению.

Положительная зависимость частоты выбросов от содержания серы (рис. 2,а) указывает на протекание реакций с участием серы. Нормировка же на мощность слоя вносит размерный фактор, определяемый некоторой фиксированной шириной зоны реакции. Отметим, что ввиду равномерности распределения серы в угле наличие размерного фактора свидетельствует о реакциях на границе угольного пласта.

Среди вмещающих пород, всегда присутствующих в свитах каменноугольного периода, наиболее реакционноспособным является известняк. Он бурно реагирует с серной кислотой:



выделяя большое количество углекислого газа. Объединяя реакции (1) и (2), мы видим, что на каждый моль сульфида  $\text{FeS}_2$  выделяется моль  $\text{CO}_2$ . Нетрудно подсчитать, что если в тонне угля содержится 1000 молей серы (что

ностью менее полуметра. Напротив, в США разрабатываются только многометровые пласты.

Для визуализации этого различия на рис. 2,б представлен «спектр» обратных толщин («дисперсности») пластов в регионах. Сопоставление графиков рис. 2 обнаруживает практически одинаковое поведение выбросоопасности и дисперсности в большинстве точек, в том числе трех особых, за исключением области малосернистых углей.

соответствует всего лишь средней сернистости 3,2 %), то такие реакции обеспечат уже надкатегорийную газоносность пласта на уровне 22,4 м<sup>3</sup>/т.

Углекислый газ и сам по себе может быть рабочим телом выброса [1]. Но его общеизвестная высокая растворимость в воде даже при небольших давлениях предполагает, что в большинстве случаев, и особенно при большой влажности, СО<sub>2</sub> будет адсорбироваться на внутренних поверхностях угля, вытесняя метан. Возможность такого вытеснения следует из сравнительных адсорбционных измерений [2], а также малой растворимости СН<sub>4</sub> в воде. В результате состав выделяющейся при выбросах газовой смеси будет колебаться между СО<sub>2</sub> и метаном в зависимости от сорбционных свойств и влажности угля. Учитывая, что, по данным [2], при одинаковых условиях на том же угле углекислого газа адсорбируется в 2–3 раза больше, чем метана, естественно предположить, что выбрасываемый газ будет содержать 70–80% СН<sub>4</sub>, что достаточно близко к действительности.

При низких концентрациях серы или мощных пластах явление вытеснения метана играет положительную роль, осуществляя предварительную дегазацию пласта. Это объясняет начальный ниспадающий участок кривой рис. 3.

Таким образом, предлагаемая модель качественно и количественно верно предсказывает наблюдаемые особенности выбросов. Не отрицая правильности и полезности существующих подходов к прогнозированию и предотвращению выбросов, она устанавливает первопричину последних и позволяет, во-первых, определить выбросоопасность пласта в целом заранее, а не *de facto*, как сейчас; во-вторых, целенаправленно искать потенциальные центры выбросов в процессе разработки пласта; в-третьих, разрабатывать новые технические средства прогноза и борьбы с выбросами.

В настоящее время считается, что необходимыми условиями выбросов являются содержание газа, геологические нарушения, напряженное состояние и свойства угля [1]. На практике регламентируется измерение газоносности и прочности угля, а зоны нарушений и высоких механических напряжений рассматриваются как опасные, и в них частота замеров увеличивается [13]. Ограниченность такого подхода заключается в неявном предположении, что метан находится в угольном пласте уже в выбросоопасном состоянии, и нужно только определить степень опасности пласта в целом и выявить наиболее выбросоопасные его участки.

Представленный в настоящей работе подход является, очевидно, более общим. В зависимости от кинетики геохимических реакций, определяемой шириной зоны разгрузки перед выработкой, скоростью ее продвижения, проницаемостью угля и вмещающих пород, метан может действительно находиться в десорбированном состоянии, а может лавинообразно выделяться уже в процессе разрушения. В последнем случае стандартные способы прогноза будут практически бесполезными. Кроме того, в зависимости от тех же факторов метан может выделяться не катастрофически, а более

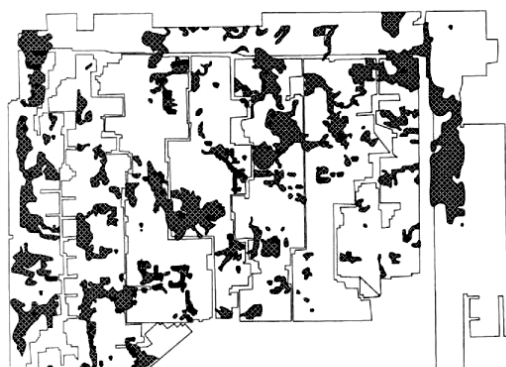


Рис. 4. Пример прерываний известнякового пласта над кровлей шахты (заштрихованные области) и связанных с ними обрушений крепи

или менее постепенно, приводя вместо выбросов к другим газодинамическим явлениям – суфлярам, обрушениям, повышенной опасности взрывов газа или угольной пыли и т.п.

Следует отметить, что несмотря на более общий характер, предлагаемый подход более конкретен, поскольку позволяет искать определенные геохимические признаки, в частности места контакта угля с известняком. К сожалению, как отмечают геохимики [14], такого рода информация практически отсутствует,

поскольку геологи не занимаются шахтами, а шахтные специалисты интересуются только расположением угольных пластов. Из общих соображений ясно, что такими местами могут быть прежде всего геологические нарушения различных типов. Но близкий к углю пласт известняка может иногда прерываться или выклиниваться, создавая выбросоопасные ситуации. Для иллюстрации на рис. 4 приведен план одной из шахт центрального Иллинойса, в которой в связи с частыми обрушениями анкерной крепи были выполнены тщательные замеры толщины известняка, залегающего над сланцевой кровлей [15]. Заштрихованные участки показывают места, где слой известняка исчезает или становится очень тонким.

## 5. Выводы

Обнаруженная крупномасштабная корреляция частоты выбросов с общим содержанием серы, нормированным на мощность угольных пластов, указывает на внепластовые геохимические реакции как первопричину выбросов. Простейшая последовательность таких реакций включает:

- окисление пирита в разгрузочной зоне поступающим из выработки воздухом и влагой с образованием кислых шахтных вод;
- взаимодействие кислых вод с сопутствующим известняком в локальных зонах контакта;
- частичное вытеснение выделяющимся углекислым газом адсорбированного метана.

Таким образом, общим показателем выбросоопасности пласта или его участка может служить величина  $S/h \geq 2$ , где  $S$  – общее содержание серы в угле, %;  $h$  – минимальная мощность пласта, м. Локальным критерием готовящегося выброса может служить снижение содержания серы в зоне разгрузки.

Важный вывод из представленной модели – локальная выбросоопасная ситуация не является заранее существующей и лишь подлежащей обнару-

жению, а формируется в процессе продвижения выработки. Как следствие, любые периодические измерения характеристик пласта оказываются эффективными только в случае определенной, умеренной скорости протекания реакций. В случае медленных реакций выделяющийся газ успевает откачиваться вентиляцией, и вместо выброса возникают суфляры или участки повышенной газоносности. В случае же быстрых реакций выброс также формируется и протекает быстрее, чем его можно успеть обнаружить.

Перспективным решением проблемы прогнозирования выбросов может служить непрерывное опережающее измерение геохимических свойств пласта через скважины, пробуренные из выработки за границу зоны разгрузки. В частности, непрерывному измерению могут подвергаться кислотность (рН) угля как индикатор образования кислых вод в зоне разгрузки и электрическая проводимость массива как показатель возможного ухода кислоты при связывании в сульфатах. Сопоставление этих показателей в целике и в зоне разгрузки в сочетании с периодическими измерениями содержания серы в угле, возможно, будет более эффективным средством обеспечения безопасности подземных работ, чем измерение скорости газовыделения и прочности угля.

В качестве способа предотвращения обнаруженного готовящегося выброса можно предложить повышение газопроницаемости выбросоопасного участка путем создания сети трещин известными методами (например, взрывом) в сочетании с последующей обработкой пласта кислыми растворами с помощью других известных методов и усиленной вентиляции.

Автор выражает глубокую признательность чл.-кор. НАН Украины, проф. А.Д. Алексеєву (ИФГП НАНУ) за полезную критику, всестороннее обсуждение и содействие в публикации настоящей работы, а также к.ф.-м.н. Г.Я. Акимову (ДонФТИ НАНУ) за обсуждение и поддержку.

1. *Bodziony J.* Sudden outbursts of gas and coal in underground coal mines / J.Bodziony, R.D. Lama // ACARP Final Report Project No. C 4034, Brisbane, Australia, 1996. – 677 p.
2. *Айруни А.Т.* Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах / А.Т. Айруни // Монография. – М.: Наука, 1987. – 310 с.
3. *Большинский М.И.* Газодинамические явления в шахтах / М.И. Большинский, Б.А. Лысиков, А.А. Каплюхин // Монография. – Севастополь-Донецк: Вебер, 2003. – 284 с.
4. *Николин В.И.* Современные представления природы выбросоопасности и механизма выбросов как научная основа безопасности труда / В.И. Николин, А.Г. Заболотный, С.Г. Лунев // Монография. – Донецк: ДонГТУ, 1999. – 96 с.
5. *Фейт Г.Н.* Прочностные свойства и устойчивость выбросоопасных угольных пластов / Г.Н. Фейт // Монография. – М.: Наука, 1966. – 79 с.



6. *Medina J.C.* Iron-catalyzed CO<sub>2</sub> hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation / J.C. Medina, S.J. Butala, C.H. Bartholomew, M.L. Lee // *Fuel*. – 2000. – Vol. 79. – P. 89–93.
7. *Алексеев А.* Природа шахтного метана / А. Алексеев, Е. Ульянова, О. Разумов, В. Канин, А. Скоблик, А. Тараник // *Energyonline*. – 2010. – N 1(2). – С. 1–17.
8. *Максимович Н.Г.* Геохимия угольных месторождений и окружающая среда / Н.Г. Максимович // *Вестник Перм. ун-та, Сер. Геология*. – 1997. – Вып. 4. – С. 171–185.
9. *Borek S.L.* Effect of humidity on pyrite oxidation // *Environmental geochemistry of sulphide oxidation* / C.N. Alpers, D.W. Blowes (eds) : ACS Symposium Series. – 1994. – N 550. – P. 31–44.
10. *Zodrow E.* Colliery and surface hazards through coal-pyrite oxidation (Pennsylvanian Sydney Coalfield, Nova Scotia, Canada) / E. Zodrow // *Int. J. Coal Geology*. – 2005. – 64. – P. 145–155.
11. *Иванов Б.М.* Механические и физико-химические свойства углей выбросоопасных пластов / Б.М. Иванов, Г.Н. Фейт, М.Ф. Яновская // *Монография*. – М.: Наука, 1979. – 195 с.
12. *Baruya P.S.* Coal resources / P.S. Baruya, S. Benson, J. Broadbent et al. // *IEA Clean Coal Centre, London, UK, 2003*. – <http://www.coalonline.org>.
13. *Инструкция по безопасному ведению горных работ на пластах, опасных по внезапным выбросам угля (породы) и газа РД 05-350-00 / Госгортехнадзор России // Предупреждение газодинамических явлений в угольных шахтах: Сборник документов. – 3-е изд., испр. – М.: ФГУП НТЦ по безопасности в промышленности, 2004. – 46 с.*
14. *Chase F.E.* Coal mine geology in the U.S. coal fields: a State-of-the-art / F.E. Chase, D. Newman, J. Rusnak // *Proc. 25th Int. Conf. on Ground Control in Mining, Aug. 1-3, 2006, Morgantown, West Virginia* / S.S. Peng, C. Mark, G. Finfinger et al. (eds). – Morgantown, WV, West Virginia University, 2006. – P. 51–56.
15. *Geologic hazards and roof stability in coal mines: Information Circular IC 9466 / G.M. Molinda. – Pittsburgh, PA, National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH), 2003. – 34 p.*

І.Ю. Прохоров

## ВИКИДИ І СІРКА

*На основі світової статистики викидів запропонований і обґрунтований геохімічний механізм газодинамічних явищ у вугільних шахтах, що полягає в окисленні сірчистих мінералів вугілля в зоні розвантаження, реакції кислих вод, що утворюються, з супутніми вапняковими мінералами і витісненні адсорбованого метану продуктами реакції. Залежність частоти викидів від змісту сірки нормується на потужність пластів, що свідчить про протікання реакції в шарі певної товщини. При низькому змісті сірки у вугіллі і великій потужності пластів аж до величини 1 %/м частота викидів падає із зростанням змісту сірки практично до нуля. При нормованому змісті сірки понад 2 %/м, тобто у високосірчистих і малопотужних родовищах, пласти стають викидонебезпечними.*

**Ключові слова:** викиди, сірка, вугільні пласти, геохімічні реакції

I.Y. Prokhorov

## OUTBURST AND SULPHUR

*Based on the worldwide outburst statistics, a geochemical mechanism of gas dynamic phenomena in coal mines is proposed including corrosion of sulfurous minerals contained in coal within unloaded seam face zone, reaction of the formed acid water with concomitant lime minerals, and displacement of adsorbed methane by the reaction product. Outburst frequency dependence on the sulfur content rated by the coal seam thickness indicates that the reaction proceeds in a layer of the definite thickness. At low sulfur content and high seam thickness up to the rated value 1 % / m the outburst frequency drops with sulfur content growth down to virtually zero. However at rated sulfur content higher than about 2 % / m, that is in high-sulfurous and thin-seam deposits, coal seams become outburst hazardous.*

**Keywords:** outbursts, sulfur, coal seams, geochemical reactions

*Статья поступила в редакцию 12 апреля 2010 года*