

УДК 552.574

М.А. Пшевлодский, И.В. Бадьянова, А.В. Шумилов

Пермский государственный национальный
исследовательский университет, Пермь

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАЗОВ В ПОРОДАХ УГОЛЬНЫХ ОТВАЛОВ КИЗЕЛОВСКОГО УГОЛЬНОГО БАССЕЙНА ПРИ ПОМОЩИ ТЕРМИЧЕСКОГО (ДСК/ТГ) АНАЛИЗА И КВАДРУПОЛЬНОЙ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ

Приведены результаты синхронного термического (ДСК/ТГ) анализа, совмещённого с квадрупольной масс-спектрометрией, трёх образцов углей, отобранных из отвалов Кизеловского угольного бассейна. Получены ДСК/ТГ кривые изучаемых образцов. Детектированы различные газообразные продукты, интенсивно выделяющиеся во время нагрева.

Ключевые слова: уголь, Кизеловский угольный бассейн, метан угольных пластов, газ угольных пластов, дифференциальная сканирующая калориметрия, термогравиметрия, квадрупольная масс-спектрометрия.

DOI: 10.17072/chirvinsky.2026.159

Газы угольных пластов (ГУП) являют собой крайне сложную многокомпонентную систему, которая связана генетическим и физическим образом с угольным веществом. Основу ГУП составляет метан, доля которого может колебаться в значительных пределах (от единиц до 98%) (Пармузин, 2017). Однако, возвращаясь к многокомпонентности данной системы, следует уточнить, что в её составе также могут быть широко представлены гомологи метана, а также водород, азот и углекислый газ (Голицын и др., 2002; Кравцов, 1968; Шишмина, 2010). Дополнительными факторами, осложняющими изучение газов угольных пластов, выступают: общая сложность устройства угольных месторождений, выраженная в специфической зональности различных газосодержащих толщ, наличие газа в свободной, сорбированной формах, а также в замкнутых пространствах, порах (Василенко и др., 2024; Кравцов, 1968; Шишмина, 2010).

Подробное изучение и освоение ГУП имеет многогранное значение. Во-первых, метан угольных пластов является перспективным видом нетрадиционного природного газа не только в Российской Федерации, но и в зарубежных государствах, что подтверждается активным освоением данного полезного ископаемого в таких странах, как США, Канада,

Австралия, Китай (Пармузин, 2017; Тетенькин, Казанов и др., 2024). Во-вторых, если рассматривать данную проблему в эксплуатационно-техническом аспекте, то можно заключить, что контроль в вопросах газовой выделения является ключевым условием для безопасного освоения угольных месторождений (Плаксин и др., 2023; Ремезов и др., 2007). В-третьих, следует учитывать и экологическое значение газов угольных пластов, так как метан, составляющий в них основную долю, является мощным парниковым газом. Часть эмиссии метана в окружающее пространство представлена именно внезапными выбросами ГУП в шахтное пространство и непосредственно в приземную атмосферу (Клименко и др., 2023; Тында, 2025; Ходырев, 2024).

Особую актуальность данные вопросы приобретают в отношении закрытых угольных бассейнов, где добыча прекращена, но процессы газовой выделения продолжают (метан в составе выделяющихся газов может составлять до 80%) (Саббаган и др., 2025). Кизеловский угольный бассейн (Пермский край), сыгравший значительную историческую роль в индустриализации Урала, был полностью закрыт в начале 2000-х годов (Корнилков и др., 2000). Затопление шахтных выработок и формирование многочисленных терриконов фактически создало новую геохимическую и экологическую реальность (Максимович, Пьянков, 2018). Угольсодержащие породы в отвалах, подвергающиеся активному атмосферному воздействию, окислению и самовозгоранию, могут оставаться длительно действующими источниками метана и других соединений, продолжая оказывать негативное воздействие на окружающую среду и климат (Качурин и др., 2024; Максимович, Пьянков, 2018). При этом следует отметить, что детальные данные о текущем газогенерационном потенциале и составе летучих продуктов из техногенных образований данного бассейна ограничены.

Целью настоящего исследования является оценка состава газов, выделяющихся из углей Кизеловского бассейна при нагревании, на основе анализа трёх образцов угля, отобранных из породных отвалов.

Исследование образцов проведено с применением метода синхронного термического анализа, сочетающего термогравиметрический (ТГ) метод, основанный на изучении изменения массы исследуемого образца при нагревании, и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), фиксирующей тепловые эндо- и экзоэффекты, протекающие в образце при процессах нагрева или охлаждения. Экспериментальные исследования выполнены на синхронном термоанализаторе STA 449 Jupiter фирмы Netzsch-Geratebau GmbH, совмещённом с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 D Aeolos фирмы Netzsch-Geratebau GmbH.

Таблица

Термические эффекты в изучаемых образцах

№	Характерные эффекты и их характеристики
1	Дегидратация сорбированной влаги – эндотермический процесс до температуры 111,6°C, потеря массы 2,43%. Потеря остатков сорбированной влаги и улетучивание наименее стойких компонентов угля в температурном диапазоне до 286,6°C, потеря массы 1,65%. Деструкция летучих и более стойких компонентов угля с двумя экзотермическими температурными пиками при 404°C и 472,2°C, суммарная потеря массы (до окончания процесса при температуре 559,7°C – 37,65 %. Эндотермический пик 436,7°C – разрушение дроблёного материала пробы. Дальнейшая потеря массы с температуры 559,7°C и до конца эксперимента 13,59%. Остаточная масса на конец эксперимента 44,66%.
2	Дегидратация сорбированной влаги – эндотермический процесс до температуры 154,4°C, потеря массы 0,34%. Потеря остатков сорбированной влаги и улетучивание наименее стойких компонентов угля в температурном диапазоне до 310,6°C, потеря массы 1,97%. Деструкция летучих и более стойких компонентов угля с двумя экзотермическими температурными пиками при 399,8°C и 481,5°C, суммарная потеря массы (до окончания процесса при температуре 654,1°C) 39,68 %. Эндотермический пик 439,3°C разрушение дроблёного материала пробы. Дальнейшая потеря массы с температуры 654,1°C и до конца эксперимента 11,99%. Остаточная масса на конец эксперимента 47,22%.
3	Дегидратация сорбированной влаги – эндотермический процесс до температуры 116,9°C, потеря массы 0,53%. Потеря остатков сорбированной влаги и улетучивание наименее стойких компонентов угля в температурном диапазоне до 299,3°C, потеря массы 1,44%. Деструкция летучих и более стойких компонентов угля с тремя экзотермическими температурными пиками при 401°C, 469,5°C и 601,7°C, суммарная потеря массы (до окончания процесса при температуре 640,1°C) 34,01%. Эндотермические пики при 436,7°C и 513,2°C – разрушение дроблёного материала пробы. Дальнейшая потеря массы с температуры 640,1°C и до конца эксперимента 8,19%. Остаточная масса на конец эксперимента 56,72%.

Исследование образцов проводилось в динамической газовой среде: для весовой системы и измерительной камеры применялся в качестве продувочного газа Ar (скорость подачи 10 мл/мин для весовой системы и 30 мл/мин для измерительной камеры). Воздушно сухой образец в виде дроблённого материала (размер частиц от 0,5 до 2-3 мм) помещался в корундовый тигель и нагревался в соответствии с температурной программой, которая включала в себя нагрев до 1000°C со скоростью 10°C в минуту. Исследования позволили установить целый ряд выделяющихся газообразных продуктов во время разнообразных

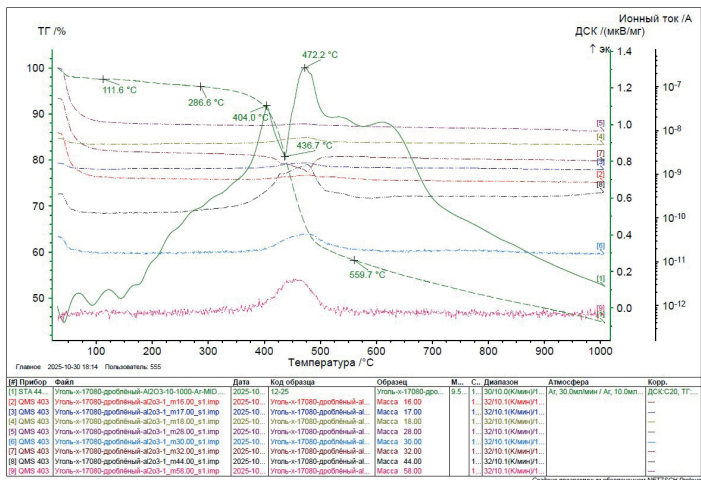


Рис. 1. Термограмма первого исследуемого образца с наложенными на неё данными квадрупольного масс-спектрометра

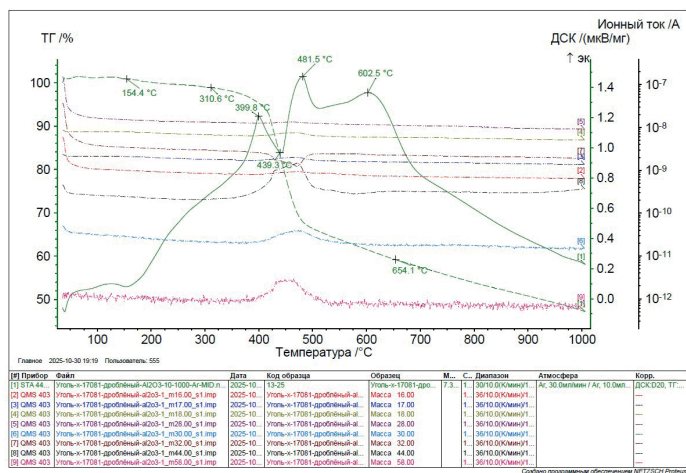


Рис. 2. Термограмма второго исследуемого образца с наложенными на неё данными квадрупольного масс-спектрометра

термических эффектов (таблица). Выделялись следующие газообразные продукты с соответствующей молярной массой: 16, 17, 18, 28, 30, 32, 44, 58. Перед подробной характеристикой и описанием выделяющихся продуктов, соответствующих выше обозначенным молярным массам, следует сделать уточнение, что, не смотря на слабую выраженность некоторых пиков (по данным масс-спектральных исследований) по

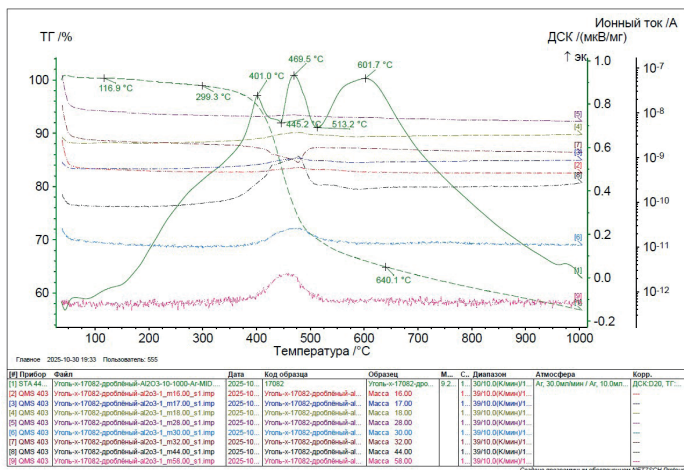


Рис. 3. Термограмма третьего исследуемого образца с наложенными на неё данными квадрупольного масс-спектрометра

причине наличия примесей (чрезвычайно малых примесей кислорода, азота, метана, углекислого газа и водяных паров) в лабораторном аргоне высокой чистоты, появление даже таких слабых пиков было бы невозможно без выделения соответствующих им газообразных продуктов в результате процессов термической деструкции и дегазации исследуемых образцов.

Большая часть выделяющихся газообразных продуктов пришлось на температурный диапазон от 350 до 600 °С. Характер выделения данных продуктов был практически идентичен во всех трёх изучаемых образцах (рис.1, 2, 3). Первоначальные пики практически всех описанных далее газообразных продуктов в начале измерения (до температуры 60-70 °С) вызваны наличием различных примесей в измерительной камере масс-спектрометра, которые удаляются из неё по мере нагрева и выхода прибора на рабочий режим.

Установлено, что молярной массе 16 соответствует метан (CH_4), однако, пик метана обладает слабовыраженным характером, вследствие содержания примеси метана в лабораторном аргоне высокой чистоты.

Молярной массе 17 скорее всего соответствует гидроксильный радикал (HO).

Молярной массе 18 соответствует вода (H_2O), которая активно начинает выделяться с температуры около 400 °С до 520-540 °С (как и большая часть газообразных продуктов в данных образцах). По всей видимости, вода либо находится внутри кусочков угля и выделяется

при активном улетучивании и термическом разложении менее и более термически стойких компонентов угля, либо вода образуется в результате химических реакций (как пример, реакция сгорания сероводорода).

Молярной массе 28 соответствуют сразу два газообразных продукта угарный газ (CO) и азот (N_2), точная идентификация того, какой газ выделялся в ходе исследований затруднена, так как оба газа могут присутствовать в данных условиях. Однако, следует сделать уточнение, что, вполне вероятно, весь выделяющийся CO был окислен до CO_2 , что отлично видно по отрицательному пику кислорода (O_2) и зеркальному по отношению к кислороду пику углекислого газа (CO_2).

Молярной массе 30 соответствует этан (C_2H_6).

Молярной массе 32 соответствует кислород (O_2), что отлично видно по тому, как данный газ вступает в реакцию окисления CO до CO_2 : пик CO_2 обратно пропорционален уменьшению содержания O_2 .

Молярной массе 44 соответствуют сразу два газообразных продукта – углекислый газ (CO_2) и пропан (C_3H_8). На основании вышеупомянутой реакции с кислородом скорее всего пику на температурах $350\text{--}600^\circ\text{C}$ по большей части соответствует углекислый газ.

Молярной массе 58 соответствует бутан (C_4H_{10}).

Результаты исследований позволяют сделать следующие выводы. Во-первых, угольные породы Кизеловского угольного бассейна являются перспективным объектом для дальнейшей работы по изучению газов угольных пластов. Во-вторых, детектирование различных выделяющихся газообразных продуктов во время проведения термического анализа, несмотря на наличие в лабораторном аргоне некоторых примесей, всё равно остаётся задачей поддающейся решению, хоть и сопряжённом с некоторыми трудностями. В-третьих, имеется потенциал расширения перечня молярных масс, фиксируемых масс-спектрометром, для более подробного изучения всех газообразных продуктов, сопровождающих процесс ДСК/ТГ анализа.

Библиографический список

- Василенко Т.А., Шабаров А.Н., Вильнер А.Н. Метан угольных пластов: фазовые состояния и проблемы извлечения // Метан угольных пластов: Тезисы докладов XI научно-практической конференции ООО «Газпром добыча Кузнецк», Кемерово, 25 сентября 2024 года. Кемерово: ООО «Газпром добыча Кузнецк», 2024. С. 7-8.
- Голицын М.В., Голицын А.М., Пронина Н.В. и др. Газоугольные бассейны России и мира. Москва, 2002. 249 с.
- Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2023 году / Гл. ред. Тетенькин Д.Д., Казаков О.В. М.: РОСНЕДРА, 2024. 716 с.
- Качурин Н.М., Лускин Г.Г., Рубцов А.С., Овсянников М.С. Комплексная экологическая оценка воздействия породных отвалов угольных шахт на окружающую

- щую среду // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. 2024. № 4. С. 605-613.
- Клименко В.В., Терешин А.Г., Коликов К.С., Бернадинер И.М. Перспективы России в снижении выбросов метана и присоединении к Глобальному соглашению по метану // *Энергетическая политика*. 2023. № 11 (190). С. 56-73. DOI 10.46920/2409-5516.2023_11190_56.
- Корнилов В. Н., Неволин Н. В., Ветошкин В. В. 200 лет работы Кизеловского бассейна // *Известия УГТУ*. 2000. №11. С. 39-47.
- Кравцов А.И. Геологические условия газоносности угольных, рудных и нерудных месторождений полезных ископаемых // М.: Недра, 1968. 330 с.
- Максимович Н.Г., Пьянков С.В. Кизеловский угольный бассейн: экологические проблемы и пути решения / Пермский государственный национальный исследовательский университет, Естественно-научный институт. Пермь: ООО «Раритет», 2018. 288 с.
- Пармузин П.Н. Зарубежный и отечественный опыт освоения ресурсов метана угольных пластов: монография. Ухта: УГТУ, 2017. 109 с.
- Плаксин М.С., Родин Р.И., Козырева Е.Н. Исследование давления газа в призабойной части угольного пласта с применением инновационного метода // *Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле*. 2023. № 2. С. 408-418.
- Ремезов А.В., Хлудов С.И. Опыт дегазации угольных пластов и использование каптированного газа метана для выработки тепловой и электрической энергии // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. 2007. №3(61). С. 23-25.
- Саббаган А., Фролов В.Я., Кожубаев Ю.Н., Милицын А.А., Ершов Р.В. Методы утилизации шахтных газов для производства электроэнергии и тепла // *Известия Тульского государственного университета. Технические науки*. 2025. № 2. С. 97-109. DOI 10.24412/2071-6168-2025-2-97-98.
- Тында Г.Б., Береговой Р.В. Исследование влияния расстояния между источником метана и подошвой выработки на вероятность возникновения прорывов метана из почвы // *Способы и средства создания безопасных и здоровых условий труда в угольных шахтах*. 2025. № 3 (70). С. 149-153.
- Ходырев, Е. Д. К вопросу о формировании зон, опасных по прорывам метана на земную поверхность, при затоплении угольных предприятий // *Труды РАН ИМИ*. 2024. № 3-2(41). С. 47-56. DOI 10.24412/2519-2418-2024-341-47-56.
- Шишмина Л.В. Химия нефти и газа. Томск: ТПУ. 2010. 121 с.

STUDY OF GASES IN ROCKS OF COAL DUMP OF THE KIZEL COAL BASIN USING THERMAL (DSC/TG) ANALYSIS AND QUADRUPOLE MASS SPECTROMETRY

M.A. Pshevlodsky, I.V. Badyanova, A.V. Shumilov

Perm State National Research University, Perm

kahiro8000@gmail.com

The results of simultaneous thermal analysis (DSC/TG) combined with quadrupole mass spectrometry are presented for three coal samples collected from the Kizel coal basin waste heaps. DSC/TG curves were obtained for the studied samples. Various gaseous products intensely released during heating were detected.

Keywords: coal, Kizel coal basin, coalbed methane, coalbed gas, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, quadrupole mass spectrometry.