

6. Кузнецов А.Р., Сагарадзе В.В. О возможном механизме низкотемпературного деформационного растворения интерметаллидных фаз в Fe-Ni-Ti сплавах с ГЦК-решеткой // ФММ. -2002. -Т. 93, вып. 5. -С. 13-16.
7. Derlet P.M., Nguyen-Manh D., Dudarev S.L.. Multiscale modeling of crowdion and vacancy defects in body-centered-cubic transition metals // Phys. Rev. -B 76. -2007. 054107. -P.1-22.
8. Iskandarov A.M., Medvedev N.N., Zakharov P.V, Dmitriev S.V. Crowdion mobility and self-focusing in 3D and 2D nickel // Computational Materials Science. -2009. -Vol.47. -P 429-438.
9. Маркидонов А.В., Старостенков М.Д., Неверова Т.И., Барчук А.А.. Динамическое торможение краудионных комплексов // Письма о материалах. -2011. -№ 1. -С.102-106.
10. Михайловский И.М., Дранова Ж.И. Автоионно-микроскопическое исследование междузельной пластичности микрорешеток вольфрама // ЖЭТФ. -1972. -Т. 63. -С.567-572.
11. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикророботах, тонких приповерхностных слоях и пленках // ФТТ. -2008. -Т. 50, вып. 12. -С. 2113-2142.

УДК 553.08

doi: 10.18.101/978-5-9793-0883-8-189-193

The Gas-dynamic Phenomena Coal Deposits in Mongolia

G. Shilagardi¹, P. Tuvshintur²

¹National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia, e-mail: gshilagardi@yahoo.com

²National University of Mongolia, Ulaanbaatar, Mongolia, e-mail: tuvshintur@num.edu.mn

Abstract

In the natural metamorphic process, any carbonaceous substances show a complex chain of physical and chemical transformations, in which the most significant are the physical and chemical transformations in the CH and C-phases and the final physical structuring in carbon phase system. Essential to the process of metamorphism of coals is a transition from a relatively homogeneous CH-structure with a small proportion of the centers of the C-phase (size and concentration) through the stage of maximum heterogeneity (with commensurable concentration of CH and C-phase) to the C-phase of quasi-homogeneous with individual patches CH-phase (a high degree of metamorphism). The critical state of coal with a maximum heterogeneity of its microstructure (the presence of comparable amounts of CH and C-phase) correspond to logical and macroscopic inhomogeneity of the distribution of physical and chemical properties of coal sample of a given size, and qualitatively different states of hydrocarbon material corresponds to the fundamentally different the variance of physical and chemical properties of D(t), 0,085 (CH-) and 0,07 (C-) for homogeneous whereas 0.26 for heterogeneous. The efficiency of the method is tested on coal samples from several areas of Mongolia.

Keywords: gas-dynamic phenomena metamorphism, paramagnetism.

Газодинамическое явление в угольных месторождениях Монголии

Г. Шилагарди¹, П. Тувшинтур²

¹Монгольский Национальный университет, Улан-Батор, Монголия, e-mail: gshilagardi@yahoo.com

²Монгольский Национальный университет, Улан-Батор, Монголия, e-mail: tuvshintur@num.edu.mn

Аннотация

В процессе естественного метаморфизма любого природного углеродсодержащего вещества происходит сложная цепь физико-химических превращений, в числе которых наиболее значимыми являются физико-химические преобразования в СН- и С-фазах и окончательное физическое структурирование в системе углеродных фаз. Существенным для процесса метаморфизма ископаемых углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности (с соизмеримой концентрацией СН- и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными вкраплениями СН-фазы (высокая степень метаморфизма). Критическому состоянию угля с максимальной гетерогенностью его микроструктуры (наличию соизмеримых количеств С- и СН-фаз) закономерно соответствует и макроскопическая неоднородность распределения физико-химических свойств по пробе угля с заданными размерами, а качественно различным состояниям углеводородного вещества соответствует и принципиально различная величина дисперсии физико-химических свойств D(t), 0,085(СН-) и 0,07(С-) для гомогенного и 0,26 для гетерогенного состояния. Работоспособность метода проверена на образцах углей практически интересных некоторых месторождений Монголии.

Ключевые слова: Газодинамическое явление метаморфизм, парамагнетизм.

Основные направления современного использования ископаемых каменных углей всех степеней метаморфизма включают: энергетическое – производство электроэнергии и тепла, и технологическое – получение металлургического кокса, химического сырья, газификация и полукоксование углей. Используются каменные угли также при превращении их в жидкие продукты в качестве моторного, топочного топлива и сырья для химической промышленности [1].

Эффективность их применения во многом определяется качеством диагностики их физико-химических свойств на стадиях технологического процесса. Методы магниторезонансной спектроскопии являются доступными экспрессными методами их контроля [2]. Совершенствование экс-

пресс-методов диагностики гетерогенной структуры углей необходимо также при определении опасных газодинамических явлений шахтопластов (пожароопасности, удароопасности, внезапных выбросов угля и газа) [3]. В работе также обоснована возможность использования специализированных анализаторов магнитного резонанса для экспресс-контроля степени метаморфизма углей по значению g -фактора [4]. Метод основан на чувствительности сигнала магнитного резонанса углей с различной концентрацией СН- и С-фаз [5].

В процессе естественного метаморфизма любого природного углеродсодержащего вещества происходит сложная цепь физико-химических превращений, в числе которых наиболее значимыми являются физико-химические преобразования в СН- и С-фазах и окончательное физическое структурирование в системе углеродных фаз [1]. Основные закономерности и особенности естественного метаморфизма определяются физико-химическими преобразованиями, прежде всего, в системе атомов С, Н и О. Цивилизационный фактор на современном этапе метаморфизма углеродсодержащего вещества окружающей среды не нарушает его основные закономерности, но существенно видоизменяет его особенности, темп геологического времени. Изучение особенностей влияния цивилизационного фактора на метаморфизм органических материалов – принципиальная задача как экологии, так и промышленности. Например, изменения физико-химических свойств угля в процессе его преобразования приводят к формированию для углей средней степени метаморфизма особо опасного критического состояния, обладающего потенциальной способностью развития лавинных газодинамических явлений (внезапный выброс угля и газа). Решение этих задач поможет уменьшить неблагоприятные последствия нарушения естественного метаморфизма, повысить безопасность жизнедеятельности и эффективность технологий переработки каменных углей и родственных материалов, ведь себестоимость 1 т угля из опасных пластов в 2–6 раз выше [2].

Угли низшей степени метаморфизма (бурые) характеризуются квазиоднородной углеводородной структурой, в которой с течением геологического времени в основном протекали процессы химической деструкции углеводородной массы. Для среднетаморфизованных углей, наряду с продолжением процессов химдеструкции, характерно зарождение и дальнейший рост очагов углеродной фазы, что по существу свидетельствует о физическом структурировании системы низкоразмерных углеродных элементов в углеводородной матрице, сопровождающемся газовыделением CH_4 , H_2 и др. [3]. Для углей высокой степени метаморфизма характерно преобладание процессов физического структурирования в превалирующей углеродной матрице с углеводородными вкраплениями. Существенным для процесса метаморфизма ископаемых углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности (с соизмеримой концентрацией СН- и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными вкраплениями СН-фазы (высокая степень метаморфизма) [4, 5].

В основе метаморфизма проявляется фундаментальная тенденция упрощения многокомпонентной структуры, сопровождающаяся целым рядом физико-химических превращений, в которых стадии эволюционных (количественных) изменений чередуются с качественными преобразованиями химического состава и перестройкой структуры углеводородного вещества (рис. 1).

Как видно из рис. 1, существенным для процесса метаморфизма углей является переход от сравнительно однородной СН-структуры с незначительной долей очагов С-фазы 1 (по размерам и концентрации) через стадию максимальной гетерогенности 2 (с соизмеримой концентрацией СН- и С-фаз) к квазиоднородной С-фазе с отдельными вкраплениями СН-фазы 3 (высокая степень метаморфизма).

Для понимания процессов, происходящих в такой динамической системе, мы произвели моделирование поведения системы низкоразмерных элементов при переходе ее от стадии исходной гомогенности через гетерогенное состояние к стадии гомогенности, но на качественно новом уровне структуры вещества. Моделирование проводили в два этапа: анализировалось поведение углеродного вещества на микроуровне, а затем использовались полученные закономерности развития углеводородной матрицы для получения характеристик угольного вещества в макромасштабе.

При анализе процессов метаморфизма на микроуровне точкой отсчета являлась углеводородная матрица с равномерно распределенными зародышами углеродной фазы сферической формы. Предполагалось, что размер зародыша растет линейно со временем до момента соприкосновения с другими зародышами. Вследствие этого в дальнейшем происходит замедление скорости роста углеродной фазы и переход системы в новое состояние в виде углеродной матрицы с углеводородными вкраплениями. Моделирование проводилось на языке TurboPascal 7.0. Полученные данные явились базисом для построения модели развития вещества на макроуровне. Кроме того, учитывалась существующая в реальном веществе неоднородность распределения углеродного продукта, которая вводилась в модель путем использования распределения Гаусса для размеров зародышей в угольном веществе в на-

чальных условиях.

Результаты выполненных исследований структуры углей на микро- и макроуровне, моделирования процессов зарождения, развития, достижения предельной гетерогенности и постепенного ее затухания иллюстрируются рис. 2. В частности, на рис. 2, а показано изменение доли общего количества С-фазы в СН-матрице $N_n/N_{max}(t)$ на однородной стадии развития углеродсодержащей структуры, переход ее к гетерогенному состоянию (с соизмеримыми долями СН- и С-фаз в веществе) и выход снова на квазиоднородное состояние. Здесь N_n и N_{max} – концентрации углеродного или углеводородного вещества, t – безразмерное геологическое время. Кривая 1 соответствует изменению количества С-фазы, а кривая 2 – СН-фазы. Кроме того, на рис. 2 представлены полученные в результате моделирования кривые распределения $n/n_{max}(\eta)$ (б), где $\eta=N_n(C)/N_{max}(C)$, а n – число выборок, имеющих заданную концентрацию углеродного вещества, соответствующих различным состояниям углеродного вещества: квазигомогенному (1, 3) и гетерогенному (2), а также зависимость величины дисперсии физико-химических свойств углеродсодержащего вещества $D(t)$ (в) в процессе его физико-химического структурирования. Кривая соответствует дисперсии количества С-фазы.

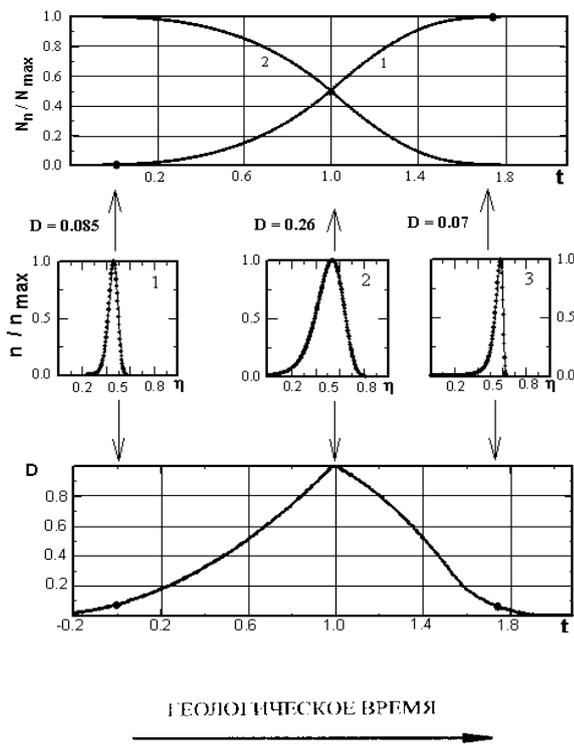


Рис. 1. Модель метаморфизма ископаемых углей

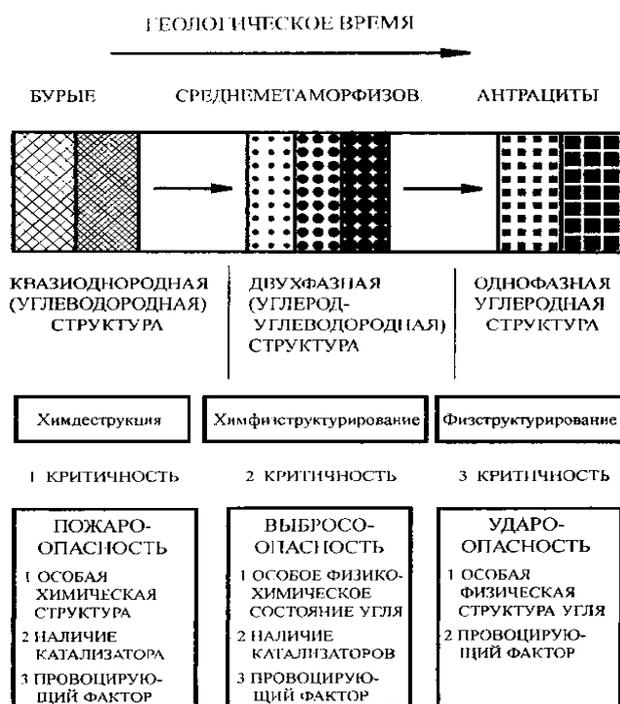


Рис. 2. Временная зависимость изменения доли общего количества С-фазы в СН-матрице $N_n/N_{max}(t)$. Кривая 1 соответствует изменению количества С-фазы, кривая 2 – СН-фазы (а)

Исследования показали, что шахтопласты, содержащие угли, достигшие критической стадии гетерогенности 2, характеризуются максимальной склонностью к внезапным выбросам угля и газа. Было установлено, что процесс внезапного выброса возникает в разрабатываемом пласте как цепная газодинамическая реакция только при сочетании указанного особого физико-химического состояния угля, наличия катализаторов цепной реакции (например, ионов марганца и железа) и провоцирующего реакцию фактора [6].

Действительно, на стадии 1 процесс внезапного выброса маловероятен. Ведь, несмотря на наличие в этой угольной структуре существенных источников газовыделения за счет возможной химической деструкции СН-фазы, цепная реакция невозможна из-за высокой газодинамической вязкости квазиоднородной СН-матрицы. В такой среде первичная порция газа из места локализованного газовыделения за счет провоцирующего фактора из-за низкой подвижности газовых компонент не может приобрести необходимую кинетическую энергию для стимулирования дальнейшего лавинного умножения газопотоков. На стадии 3 процесс цепной реакции внезапного выброса также маловероятен по причине резкого уменьшения в структуре угля доли СН-фазы как источника дополнительного газовыделения, хотя «рыхлость» структуры С-фазы на этой стадии и допускает высокую подвижность газовых компонент.

На стадии 2 гетерогенная структура угольного вещества, содержащая соизмеримые количества СН- и С-фаз, обладает необходимым и достаточным сочетанием физико-химических свойств, обеспечивающих максимальную вероятность внезапного выброса. Только в такой структуре сочетается достаточное количество источников газовыделения (СН-фаза) и высокая газопроницаемость сравнительно рыхлой гетерогенной среды. Под действием фактора, провоцирующего локальное газовыделение, первичная порция газа в такой среде приобретает энергию достаточную, чтобы при наличии катализаторов вызвать вторичные лавинные процессы дальнейшей цепной механо-химической деструкции угольного вещества со всеми атрибутами внезапного выброса массы угля, «бешеной муки» и газа [7]. Исследованиями авторов установлено, что стадии 2, соответствующей критическому состоянию угля с максимальной вероятностью внезапного выброса, закономерно соответствует и максимальная дисперсия основных физико-химических свойств, отражающих структурные особенности вещества данной критической степени метаморфизма, а именно, СН- и С-фазы [8].

Рис. 2 однозначно иллюстрирует, что критическому состоянию угля с максимальной гетерогенностью его микроструктуры (наличие соизмеримых количеств С- и СН-фаз) закономерно соответствует и макроскопическая неоднородность распределения физико-химических свойств по пробе угля с заданными размерами, а качественно различным состояниям углеводородного вещества (квазигомогенному 1, 3 и гетерогенному 2) соответствует и принципиально различная величина дисперсии физико-химических свойств $D(t)$, 0,085 и 0,07 для гомогенного и 0,26 для гетерогенного состояния. Это обеспечивает возможность надежного диагностирования гетерогенного состояния углеводородного вещества и вероятности внезапного выброса [9].

Работоспособность способа прогнозирования проверялась на углях шахт Донецкого угольного бассейна. Проба 1 (кокующийся уголь марки К) была взята из выбросоопасного участка (имелись случаи выброса). Проба 2 (уголь высокой степени метаморфизма - антрацит) была взята из невыбросоопасного участка. Пробу разделяли на анализируемые элементы и измеряли разброс величины интенсивности сигнала парамагнитных центров с $g = 2,0027 \pm 0,0002$ по элементам. Регистрация спектров ЭПР проводилась на радиоспектрометре RadioPAN SE/X-2543 при частоте модуляции постоянного магнитного поля $f_m = 100$ кГц. Как видно из рис. 3, дисперсия для пробы 1 в 3,7 раза превышает аналогичное значение для пробы 2. Исходя из этих значений дисперсии уголь в первой пробе относят к опасным с высокой вероятностью выброса. Уголь во второй пробе относят к неопасным, что согласуется с данными, полученными традиционными способами прогнозирования [10].

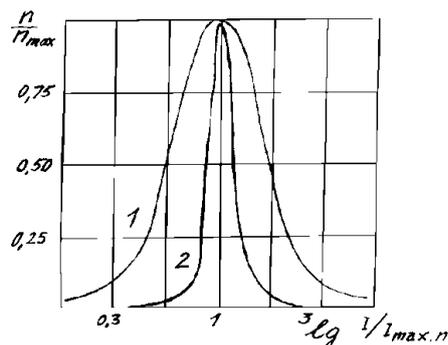


Рис. 3. Экспериментальные кривые распределения величины интенсивности сигнала $n/n_{max}(lg(I/I_{max}))$ парамагнитных центров с $g = 2,0027 \pm 0,0002$. Кривая 1 соответствует пробе из выбросоопасного участка, 2 – из невыбросоопасного

Экспрессность способа определяется высокой информационной способностью радиоспектрометрических измерений при установлении структурных особенностей углеродных материалов. Содержание С-фазы в пробе угля достаточно просто контролируется по интенсивности линии ЭПР с $g=2,0027\pm 0,0002$. В то же время, имеется принципиальная возможность контроля и содержания СН-фазы по линии с $g=1,9$, либо по характерным линиям ИК-поглощения полосы 908 см^{-1} , характерной для неплоских колебаний СН-связей винильных групп $\text{RHC}=\text{CH}_2$ [11].

На основе предложенных нами модели мы определили дисперсию (D) интенсивностей ЭПР спектров, образцов углей, добываемых в некоторых месторождениях Монголии. Ниже, в таблице 1, приводятся экспериментальные результаты полученных нами при измерении интенсивностей ЭПР спектров образцов углей практически особо интересных месторождений нашей страны.

Таблица 1

№	Название месторождения	Дисперсия интенсивностей ЭПР спектров. (D)
1	Бага-Нуур	0.19
2	Шивээ-Овоо	0.23
3	Мааньт	0.25
4	Таван Толгой	0.071
5	Нарийн Сухайт	0.041
6	Айл Баян	0.021

Угли, добываемые на шахтах Бага-Нуур и Шивээ-Овоо, используются как энергоносителей на электростанциях города Улан-Батора. Там часто наблюдается процесс самовозгорания и газовыделения при длительном хранении заготовки углей, особенно, в зимний период. Эти факты удовлетворительно согласуются с нашими экспериментальными данными, поскольку дисперсия D, интенсивностей ЭПР спектров образцов углей этих месторождений очень высока, например, для Бага-Нуур и Шивээ-Овоо соответственно 0.19 и 0.23.

Наоборот, дисперсия интенсивностей спектров ЭПР образцов полукокующих углей от месторождений Таван-Толгой и Айл Баян очень низка ($D_{\text{таван толгой}}$, $D_{\text{айл баян}}$). Выше приведенные данные показывают работоспособность выдвинутой нами модели.

Литература

1. Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Б. Современные представления о химической структуре углей // Хим. тв. топлива. 1986. №3. С. 3–14.
2. Адашкевич С.В., Стельмах В.Ф., Михнов С.А., Фролков Г.Д., Партыка Я., Венгерек П. Фуллереноподобные структуры в каменных углях // Фуллерены и фуллереноподобные структуры: Сб. науч. тр. Минск: БГУ, 2000. С. 106–113.
3. Еремин И.В., Лебедев В.В., Цикарев Д.А. Петрография и физические свойства углей. М., 1980, с. 183–193.
4. Акунец В.В., Стельмах В.Ф., Цвирко Л.В. Анализатор электронного парамагнитного резонанса: Учебно-справочное пособие. Мн.: УП «Технопринт», 2002. – 102 с.
5. Adashkevich S.V., Smychnic A.D., Stelmakh V.F., Frolkov G.D., Shilagardi G., Demberel L., Galbadrah R., Enkhtor L. / Динамические явления в углях // Proceedings of International School on Contemporary Physics-II (ISCP-II) / Ed. by G. Khuukhenkhuu. University Press, Ulaanbaatar, Mongolia, 2002. P. 105–111.
6. Фролков Г.Д., Фандеев М.И., Малова Г.Д. и др. Влияние природной механоактивации на выбросоопасность углей // Химия твердого топлива. 1997, № 5. С. 22–33.
7. Фролков Г.Д., Свеколкин Н.В., Шеретюкова Н.Д., Темерова Г.П. Структурно-химические особенности органической массы углей из зон, опасных по внезапным выбросам угля и газа // Химия твердого топлива. 1988, №1. С. 9–15.
8. Адашкевич С.В., Смычник А.Д., Стельмах В.Ф., Стригуцкий В. П. Особенности метаморфизма органического вещества // Материалы Второй Международной научно-технической конференции «Проблемы безопасности жизнедеятельности». 20–24 октября 1997, г. Солигорск. С. 103–104.
9. Адашкевич С.В., Малова Г.В., Стельмах В.Ф., Фролков Г.Д. Новые способы идентификации выбросоопасного участка шахтопласта // Материалы Второй Международной научно-технической конференции «Проблемы безопасности жизнедеятельности», 20–24 октября 1997, г. Солигорск. С. 101–102.
10. Артемов А.В., Фролков Г.Д. Прогноз выбросоопасности по концентрации парамагнитных центров // Уголь. 1977. № 5. С. 22–24.
11. Фролков Г. Д., Малова Г. В., Стельмах В. Ф., Цвирко Л. В. Исследование парамагнитных характеристик органической массы углей ряда метаморфизма из выбросоопасных и неопасных зон методом ЭПР. Ростов-на-Дону. Фонды СКНЦ ВШ. Отчет по НТП «Уголь-выброс». 1992 г. С. 77–122.