

УДК 622.411.333:66.081:547.211:(553)

**М.Г. Менжулин, Г.И. Коршунов, В.В. Кирюков,
В.Н. Новикова, А.В. Монтиков**

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОСЛЕДСТВИЙ ФАЗОВЫХ
ПЕРЕХОДОВ В УГЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ
МЕТАМОРФИЗМА С ПОМОЩЬЮ
РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ**

Анализируются процессы зарождения дефектов, их объединения, зарождения и развития микротрещин. Отмечается повышенная яркость свечения по берегам трещин и на поверхностях неоднородностей. Это явление соответствует теоретическим положениям о фазовых переходах на поверхностях дефектов и трещин, развиваемых авторами настоящей работы и частично излагаемых в статье. Приведены фотографии поверхности образцов углей на различных стадиях метаморфизма, полученные с помощью растрового электронного микроскопа.

Ключевые слова: растровая электронная микроскопия, дефекты, трещины, фазовые переходы, метаморфизм, уголь.

Угольный метан – фактор опасности при ведении горных работ на угольных шахтах, а также дополнительный источник энергетических ресурсов. Оценка параметров надмолекулярной структуры углей и их сорбционной способности необходимы для расчетов метановыделения при угледобыче и для прогноза газодинамических явлений в угольных пластах. Аналитика надмолекулярного уровня имеет большой потенциал в изучении процессов углеобразования и связанной с ними метаногенерации. Закономерности распределения и формы локализации метана в углях, параметры их надмолекулярной структуры и сорбционной способности являются актуальными вопросами современной угольной геологии, теоретической базой для подготовки промышленных решений в сфере комплексного, безопасного и рационального освоения газ угольных месторождений.

В связи с непрекращающимися случаями взрывов в угольных шахтах

усилился интерес к изучению процессов образования метана, достижения им критических концентраций и условий образования.

Геологические условия формирования полостного пространства углей и его роль в метанонасности углей в соотношении с вещественным составом и структурой витринита рассмотрена в статье [3], как физическое условие, связанное с углеобразованием и метаногенерацией, метанонасыщением и миграцией метана [1, 2, 10–12, 7, 11, 12]. Процессы газогенерации в витрините проходят на уровнях молекулярном, и надмолекулярном.

Уплотнение молекулярной структуры углей, вызванное метаморфизмом, сопровождается их сжатием и усадкой с одновременным отделением метана, образованием полостей и проявлениями сорбционных свойств, формируется динамическая устойчивая система «влага-метан – уголь». В неразгруженных от горного давления угольных пластах сорбционные и га-

зофильтрационные свойства определяются составом, структурой и распределением макромолекул угля и их соотношением с порами и напряженным состоянием, изменяющимся с погружением угольных пластов.

Повышение давления с глубиной сжимает поры, изменяет их размеры более крупные интенсивнее сравнительно с мелкими, а объем наиболее мелких пор практически не изменяется. Пористость угольного пласта с углями одной стадии на одинаковой глубине изменяется незначительно и постепенно в направлении тренда метаморфизма. В настоящее время сосуществуют и используются две теории метаногенерации – теория метаногенерации в метастабильной системе метаморфизма углей и теория твердых растворов метана в ископаемых углях, в которых определенное, но неодинаково оцениваемое место занимает сорбция метана углем [9].

Размеры пор по соизмеримости со структурными элементами надмолекулярной структуры и особенности их морфологии, количество пор, их распределение в витрините, т.е. поровое пространство углей рассматривается как их строение. Системы вторичных микроструктур – расслоения, послойного дробления, внутрислойного расчленения, трещинообразования и дробления. Нижний предел развития трещин по наблюдениям в РЭМ – это надмолекулярные агрегаты. Разрушение угля и трансформация его строения при действии внешних нагрузок от 16 до 200 МПа происходит в несколько этапов: образование сети микротрещин, переориентировка, уплотнение микроблоков и образование их новых границ [1, 2, 6, 3, 9]. Общая пористость каменных углей малой и средней стадии метаморфизма уменьшается по мере увеличения их метаморфизма (до жирных углей),

стабилизируется на коксовых, а затем при дальнейшем его росте вновь повышается, достигая максимума у слабометаморфизованных антрацитов. Природные микропористость и трещиноватость углей (в интервале поперечников пор $10^{-3} - 10^{-6}$ м) также зависят от их метаморфизма и изменяются по параболе, имеющей максимум в области углей средней стадии метаморфизма. Аналогичная зависимость характерна и для величины метаноносности углей [9].

Из работ рассматривающих общие положения теории разрушения твердых тел можно отличить работу [10]. Из работы [4] следует, что в процессе погружения вначале образуются дефекты: точечные (одномерные), двумерные, объемные и дислокации. При образовании трещин дефекты перемещаются к их поверхности, и происходит их аннигиляция, а вся их энергия преобразуется в энергию разрыва межмолекулярных связей. Плотность молекул с разорванными связями равна ретикулярной.

В работах сотрудников ФТИ им. А.И. Иоффе [4] развивается двухстадийная модель разрушения твердых тел, в соответствии с которой в начале, на первой стадии, происходит образование микротрещин и по мере их накопления до критических концентраций они укрупняются и такой процесс продолжается в несколько порядков вплоть до разрушения. Академиком РАН С.Т. Журновым предложена формула для оценки долговечности разрушения:

$$\tau = \tau_0 \varepsilon (v_0 - \gamma\beta / RT);$$

где τ_0 – период колебаний молекул в твердом теле, v_0 – энергия активации разрушения, γ – структурный коэффициент с разновидностью объема, β – приложенное напряжение, R – уни-

версальная газовая постоянная, T – температура.

В работе [5] отмечается, что при образовании микротрещин в процессе разрушения и развитии существующих трещин на их поверхностях происходит фазовый переход – изменяются структура, среды и формы внутреннего движения молекул – спектр колебаний, электронное состояние, изменяется также энергия взаимодействия молекул.

В результате разрыва межмолекулярных связей повышается температура поверхностного слоя трещин до температуры плавления $T_{пл}$ или температуры самодиффузии $T_{сд}$ в зависимости от типа образующихся трещин – при образовании трещин отрыва температура равна $T_{сд}$, при образовании трещин сдвига – $T_{пл}$, при этом $T_{пл} \approx 2T_{сд}$.

Количество молекул на поверхностях трещин по отношению к общему количеству молекул в некотором единичном объеме (концентрация молекул, расположенных на поверхностях) зависит от стадии метаморфизма и определяется термодинамическим состоянием среды. Равновесное состояние среды определяется из условия минимума свободной энергии Гельмгольца [6]. В работе [6] получено выражение для α :

$$\alpha = (\ln z_0 / \ln z) \alpha_0;$$

где z , z_0 – статистические суммы среды при ее нагружении и в естественном состоянии соответственно, α_0 – концентрация поверхностных молекул в естественном состоянии среды.

Для левых сред величина α_0 отлична от нуля.

Статистические суммы молекул среды z и z_0 в [5, 6] найдены исходя из форм их внутреннего движения: колебательных упругого взаимодействия и электронного возбуждения [10]

и полученного в [5, 6] выражении для изменения статистических сумм молекулы при образовании поверхностей трещин, найдено, что:

$$\alpha = (v_0 / v_0 - \gamma\beta) \alpha_0.$$

Кроме того, в [6] показано, что для образования трещин необходимо, чтобы температура их поверхности составляла $T_{сд}$ или $T_{пл}$ в зависимости от типа образовавшихся трещин.

Изложенные эффекты были исследованы на основании сканирующей (растровой) электронной микроскопии (РЭМ) поверхностей ископаемых углей при различных стадиях метаморфизма (рис. 1) с увеличением до 100000 раз структуры витринита и определены их показатели: размеры надмолекулярных агрегатов; типы и свойства порового, межслоевого и трещинного полостного пространства. Наблюдения РЭМ раскрывают надмолекулярную структуру углей, как среду генерации и концентрации метана, их результаты позволяют прогнозировать микрогазодинамические явления, их морфометрические, структурные параметры [8, 9].

На рис. 1.1 представлено состояние с большим, но еще не критическим количеством точечных дефектов в дислокации из нескольких дефектов. Можно наблюдать начало выстраивания некоторой закономерности структуры. Дефекты расположены неравномерно в соответствии со статистическими закономерностями. Визуализация дефектов происходит в результате повышения в них температуры по сравнению с окружающей средой. Чем крупнее дефекты, тем выше в них температура и более светлое изображение.

На рис. 1.2 наблюдается практически полное заполнение всей поверхности дефектами. Их расположение соответствует расположению

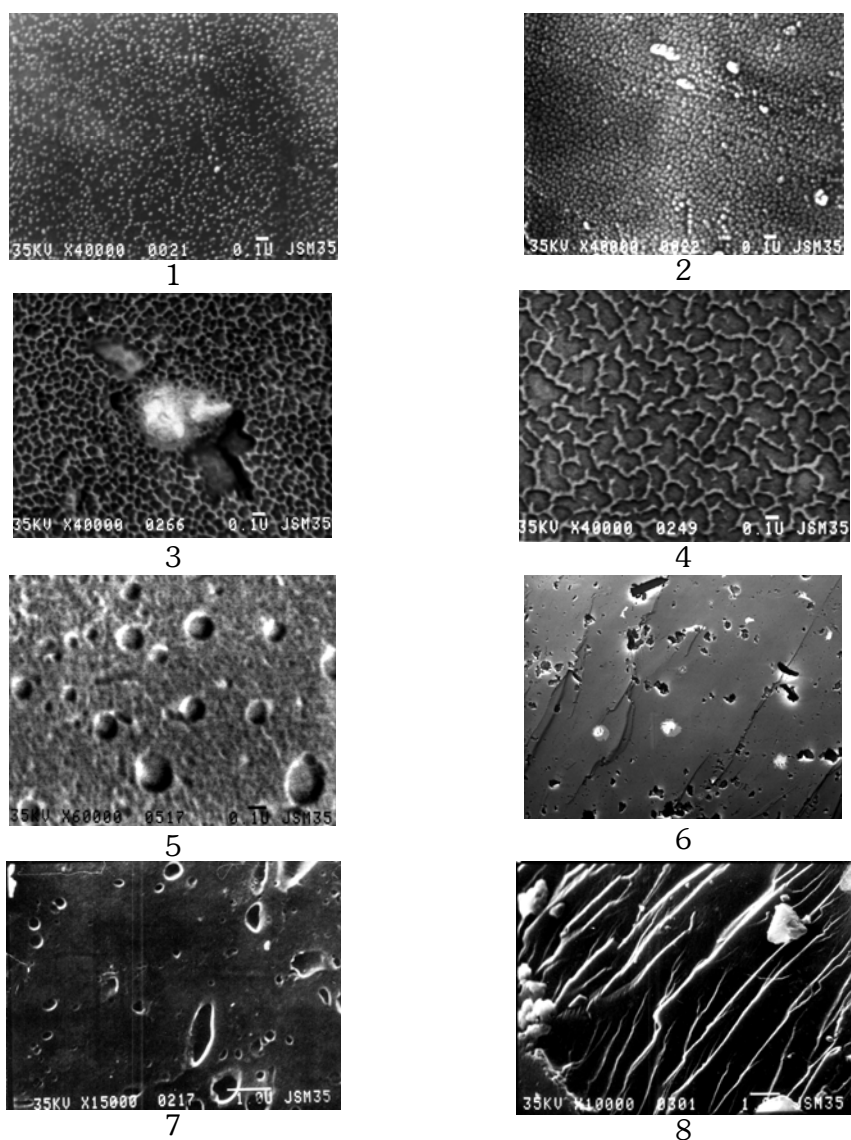


Рис. 1. Микро- и надмолекулярные структуры донецких углей (x10 000–60 000):
 1 – овоидный витринит, 2-3Г; 2 – витринит регулярно – таблитчатый, 2Г; 3 – таблитчато-фрагментарный витринит с раскрытой порой, 9А; 4 – витринит регулярно – таблитчатый, 7-8Т; 5 – система пор в фрагментарном витрините, Д-Г; 6 – гомовитринит пористый 4Ж-5К, тип а; 7, 8 – Системы микро- трещин, поры проникаемые

массовому и обладает вполне заметной структурой.

Часто дефекты объединяются с образованием линейных дислокаций, а часть в более крупные де-

фекты. Температура крупных объединенных и линейных дефектов выше, чем в точечных, о чем свидетельствует яркость их изображений.

На рис. 1.3 видно образование линейных дислокаций, большинство из которых сливаются и образуют ячеистую структуру. В центре рис. -3 наблюдается образование трещин и двух высокотемпературных областей. На рис. 1.4 наблюдается дальнейшее укрупнение линейных дефектов, однако не все из них сливаются друг с другом и не образуют сплошных каналов.

На рис. 1.5 видно одновременное присутствие объемных дефектов со значительно различающимися размерами. Температура внутри дефектов явно неодинакова, она более высокая только в их части, как правило, слева. Противоположная ей, ярко светящихся частей сторона наименее горячая и наиболее темная на снимках.

На рис. 1.6 видно образование трещин и пустот. Точечные и объемные дефекты хоть и присутствуют, но в очень незначительном количестве. Температура внутри объемных дефектов значительно выше, чем в окружающей среде. Видно начало образования микротрещин. Температура поверхностей объемных микротрещин значительно выше, чем внутри трещин. Однако свечения поверхностей длинных трещин не происходит.

На рис. 1.7 представлено дорожное изображение объемных пустот, температура поверхностей которых значительно выше, чем в окружающей среде. Внутри пустот никакого свечения нет. Можно предполагать, что в момент фотографирования (рис. .7) с поверхностей трещин может происходить сублимация атомов углерода. Если во внутритрансгрессивное пространство попадает водород, который содержится в угле в количестве

~ 6 %, то может в последующем произойти образование метана.

На рис. 1.8 все поверхности как длинных линейных, так и объемных заполнены светящейся средой. Во всей остальной среде дефекты отсутствуют. Это означает, что все дефекты переместились к поверхностям трещин. При их аннигиляции выделяется энергия, которая затрачивается на разрыв межмолекулярных связей по всем размерам трещин.

Заключение

Рассмотрено молекулярное строение и свойства угля, стадии метаморфизма в угле на основе изучения его образцов методом РЭМ. Развита методика исследования сорбционных процессов на основе статистической термодинамики. Показана возможность оценки параметров гранулометрического распределения частиц на основе данных об энергии образования кусков при его однократном, и многократном разрушении и наличия в нем неслившихся кусков.

Выполнен анализ изменения строения молекулярного состава угля в процессе различных стадий метаморфизма. Возникновение сорбционных и десорбционных явлений происходит на поверхностях образующихся микротрещин.

После окончания сорбционных и десорбционных явлений в пустоты между образовавшимися кусками угля покидает часть образовавшихся газов. Исходными состояниями в угле при фазовых переходах являются твердое бездефектное состояние, образование расплава, образование газов и химические реакции при взаимодействии углерода и водорода.

1. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. – М.: Наука, 1987. с.310.
2. Кирюков В.В., Брижанев А.М., Очкур Н.П. Прогноз внезапных выбросов угля и газа по данным электронно-микроскопических исследований. Межвузовский научно тематический сборник. Геология угольных месторождений. Вып. 4. Ек.1994.с.116–124.
3. Кирюков В.В., Новикова В.Н. Наноконпоненты и наноструктуры ископаемых углей. Межвуз. научн. темат. сб. Геология угольных месторождений. Екатеринбург. Изд. Ур. ПГА. 2004. вып.14. с. 172–183.
4. Куксенко В.С. Диагностика крупномасштабных объектов и прогнозирование разрушения.
5. Менжулин М.Г. Фазовые переходы на поверхностях трещин при разрушении горных пород.// ДАН РФ – 1993, № 3. т. 328, с. 305–307.
6. Менжулин М.Г. Модель фазовых переходов на поверхностях трещин при разрушении горных пород. Физическая мезомеханика, т. II, № 4, Томск, июль-август 2008 г., Сибирское отд. РАН, с. 75–80.
7. Минеев С.П., Прусова А.А., Корнилов М.Г. Активация десорбции метана в угольных пластах / М 62. Под ред. С.П. Минеева. Днепропетровск: «Вебер» (Днепропетровское отд.), 2007. с. 252.
8. Новикова В.Н. Геологические возможности растровой электронной микроскопии (РЭМ) метода исследования углей. Литология и геология горючих ископаемых. Межвузовский научно тематический сборник. Екатеринбург, издательство Уральского Гос. Горного университета, 2007 г., вып. 1 (17), с.185–193.
9. Новикова В.Н. «Надмолекулярно-поровая структура и сорбционная способность углей в комплексе геологических факторов прогноза и оценки метаносности угольных пластов Юго-западного Донбасса» Автореферат диссертации на соискание степени кандидата геол.-минералогических наук. СПГГИ (ТУ), СПб, 2009 г.
10. Ревнивцев В.И., Доливо-Добровольская Г.И., Владимиров П.С. Технологическая минерализация твердых частиц.
11. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наукова думка, 1988. с.192.
12. Эттингер И.Л., Шульман Н.В. Распределение метана в порых ископаемых углей. М.: Недра, 1975. **ИЛДБ**

КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

Менжулин М.Г., доктор технических наук, профессор,
Коршунов Г.И. – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой БП и РГП
Кирюков В.В., Новикова В.Н., Монтиков А.В. –
С.-Петербургский государственный горный институт (технический университет),
bpirgp@spmi.ru

