

МЕТОДЫ И МЕТОДИКИ ПРОГНОЗА, ПОИСКОВ, ОЦЕНКИ И РАЗВЕДКИ МЕСТОРОЖДЕНИЙ



УДК 517.958:539.3:622.8

© М.И.Гамов, В.Н.Труфанов, И.В.Рыбин, А.В.Труфанов, 2014

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ МЕТАЛЛОНОСНЫХ СИСТЕМ «УГОЛЬ–ПОРОДА–ФЛЮИД» В ТЕРМОБАРОГРАДИЕНТНЫХ УСЛОВИЯХ

М.И.Гамов, В.Н.Труфанов, И.В.Рыбин, А.В.Труфанов (Южный федеральный университет)

Приводятся результаты исследований металлоносных систем «уголь–порода–флюид» при высоких перепадах температур и давлений. Рассматриваются теоретические аспекты поведения этих систем при экстремальных РТХ параметрах, сопровождающихся кавитационными эффектами. Обсуждаются экспериментальные данные по вакуумной декриптометрии и автоклавному моделированию процессов деструкции кварц-углеродистых метасоматитов с выделением летучих компонентов и образованием тонкодисперсных продуктов с аномальными содержаниями элементов-примесей.

Ключевые слова: система «уголь–порода–флюид», термобарогradientные условия, процессы деструкции, теоретическое и автоклавное моделирование, извлечение цветных, редких и благородных металлов.

Гамов Михаил Иванович, gamov@sfedu.ru, Труфанов Вячеслав Николаевич, Рыбин Илья Валерьевич, Труфанов Алексей Вячеславич

DESTRUCTION OF «COAL-ROCK-FLUID» METAL-BEARING SYSTEMS UNDER HIGH PT GRADIENTS: THEORETICAL AND EXPERIMENTAL MODELING

M.I.Gamov, V.N.Trufanov, I.V.Rybin, A.V.Trufanov

The paper presents results of studies of the coal–rock–fluid metal-bearing systems' reactions on high PT gradients. Theoretical aspects of these systems' behavior under extreme PTX parameters combined with cavitation effects are analyzed. Experimental vacuum decriptometry and vacuum autoclave modeling data on the destructive processes of quartz-carbonaceous metasomatites with emission of volatile components and formation of highly dispersed products anomalously rich in trace elements are discussed.

Key words: coal–rock–fluid system, thermobarogradient conditions, destruction, theoretical and autoclave modeling, extraction of non-ferrous, rare and noble metals.

Среди основных направлений научно-технического прогресса в области рационального природопользования, сложившихся к началу XXI в., одной из актуальных проблем является комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов, в том числе угольных месторождений с получением угольного метана, промышленно важных металлов и редкоземельных элементов, высокоуглеродистых продуктов с уникальными технологическими свойствами.

Главная цель при решении этой проблемы — разработка геотехнологических методов интенсификации процессов деструкции систем «уголь–порода–флюид». Среди них значительное развитие получили методы, основанные на термобарогradientной деструкции систем, а именно гидроразрыв, гидрорасчленение, торпедирование, пневмогидровоздействие и наиболее перспективный из них — метод «кавитации», успешно применяемый

американскими геотехнологами [15]. При реализации способа для получения полезных компонентов основная задача состоит в определении оптимальных параметров термобарогradientного воздействия на углепородный массив в целях инициирования лавинного самоподдерживающегося разрушения угольного пласта при совместном действии упругих сил и давления флюида. Данная задача решается главным образом эмпирическим путем, так как теоретическое и экспериментальное обоснование метода «кавитации» находится в начальной стадии исследований.

В этой связи определенный интерес представляют результаты исследований эффекта «анти-взрыва», или «обратного» взрыва, заключающегося в спонтанном разрушении минералов, пород и руд в условиях взрывообразных перепадов давления и температуры [11, 16, 17]. В отличие от обычного взрыва, характеризующегося резким возрастанием

PT параметров, эффект «обратного» взрыва возникает в условиях практически мгновенного перехода систем «флюид–твердое» от высокого давления к вакууму с одновременным снижением температуры. В последнее время этот эффект был теоретически и экспериментально исследован сотрудниками Геотехцентра Южного федерального университета применительно к металлоносным системам «уголь–порода–флюид» при разработке новых технологий извлечения элементов-примесей из кварц-углеродистых метасоматитов Восточного Донбасса, представленных фтанидами, лидитами, кварцитолидами и кварц-карбонатными гидротермалитами. Полученные результаты обсуждаются в настоящей статье.

Теоретический анализ. Как показано ранее [17], в теоретическом плане эффект «обратного» взрыва принадлежит к категории сложных фазовых взаимодействий в системах типа «флюид–твердое», сочетающих многообразные физико-химические, газогидродинамические, кристаллохимические и молекулярно-кинетические явления.

На основании наиболее общих представлений неравновесной термодинамики, кинетической теории газов и газодинамики можно полагать, что в момент «взрывообразного» перехода системы «уголь–порода–флюид» от высоких к низким *PT* параметрам возникает перемещающаяся ударная волна, которая сопровождается скачкообразными изменениями основных параметров состояния вещества — структуры, плотности, давления и температуры. За ударной волной следует волна разрежения, разделяющая толкающий флюид и окружающую рабочую среду. При встрече с препятствием (например стенкой камеры или обнаженной поверхностью угольного пласта) образуется отраженная взрывная волна, движущаяся навстречу прямой и, тем самым, создаются предпосылки для явлений интерференции. При определенной конфигурации флюидного потока возможны резкие, скачкообразные изменения скорости движения струи флюида от дозвуковой к гиперзвуковой, сопровождающиеся конденсационными скачками и кавитационными эффектами. Гидродинамическая кавитация вызывает, в свою очередь, локальные термодинамические аномалии, так как в участках схлопывания пузырьков газа развиваются давления до 10^3 – 10^4 МПа, а температура до 10^4 К [2, 4, 14].

Очевидно, что чем больше перепад между областями высокого и низкого давлений, тем более высокой будет кинетическая скорость движения молекул флюида и тем более высокоэнергетическими кавитационные термодинамические аномалии. Этот вывод, в частности, базируется на анализе уравнения состояния флюидного потока в ударной волне [14]:

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2C_1M_s^2 - (C_1 - 1)}{(C_1 + 1)}, \quad (1)$$

где P_1 — давление за ударной волной; P_2 — давление перед волной; C_1 — удельная теплоемкость флюида; $M_s = \omega/\alpha$ — число Маха, равное отношению скорости волны к скорости звука в данной среде.

Путем простого преобразования формулы (1) находим:

$$M_s = \sqrt{\frac{P_2(C_1 + 1) + P_1(C_1 - 1)}{2P_1C_1}}. \quad (2)$$

Из анализа формул (1) и (2) следует, что скорость распространения ударной волны и величина давления в ударной волне зависят главным образом от перепада давления в системе «уголь–порода–флюид» и скорости «разгрузки» предварительно напряженного угольного пласта. Так, при отношении $P_2/P_1 = 50$ величина M_s составит 3,8 ед., а скорость распространения ударной волны 1200 м/сек. При исходном P_1 порядка 10 МПа и величине $M_s = 5$ давление в ударной волне достигает >120 МПа. Аналогичные уравнения установлены для оценки перепадов температур и плотностей флюида и учитывают его адиабатическое разрежение при сбросе давления.

Для расчета перепада температур:

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{[2 + (C_1 - 1) \cdot M_s^2] \cdot [2C_1M_s^2 - (C_1 - 1)]}{M_s^2(C_1 + 1)}, \quad (3)$$

где T_1 — температура среды за ударной волной; T_2 — температура среды перед волной; C_1 — удельная теплоемкость; M_s — число Маха.

Для расчета скачков плотности:

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(C_1 + 1) \cdot M_s^2}{(C_1 - 1)M_s^2 + 2}, \quad (4)$$

где ρ_1 — плотность флюида за ударной волной; ρ_2 — плотность флюида перед волной.

Эти оценки показывают, что адиабатическое снижение температуры при перепаде давления в 50 бар составит $20^\circ\text{C}/\text{сек}$, а скачки плотности могут различаться на первые порядки величин. Такие термодинамические условия — «спусковой крючок» для развития собственно явлений кавитации с образованием микрокаверн и их последующей рекомбинации при значительно более высоких давлениях и температурах.

Если в подобное термобарогradientное поле поместить геохимическую систему «уголь–порода–флюид» с анизотропными свойствами, то возникающие весьма высокие флуктуации температуры, давления и плотности приведут к ее разрушению, разрыву химических связей, ионизации молекул и развитию механохимических реакций с генерацией газов и появлением новых химических соединений или индивидуальных более простых

продуктов (вплоть до простых веществ). В локальных участках повышенных барических нагрузок можно ожидать синтез высокоэнергетических модификаций веществ с аномально высокой плотностью. Таким образом, преимущество технологии «обратного» взрыва заключается в комплексном воздействии на систему «уголь–порода–флюид» одновременно несколькими высокоэффективными факторами — большими перепадами давления и температуры в сочетании с микрокавитационными явлениями, скачками плотности и различными электрохимическими эффектами.

К сказанному сделаем важное дополнение. В тех случаях когда угольные пласты подвергаются процессам тектонического дробления и углеводородной флюидизации, в образующихся структурных ловушках резко увеличиваются относительное и абсолютное содержания не только свободного трещинно-порового, но и капсулированного (в виде флюидных и клатратных соединений включений) флюида, что в итоге приводит к известным внезапным выбросам и суфлярным газовыделениям при вскрытии таких флюидизированных зон, а также к развитию в них процессов рудообразования [5, 6, 9].

Согласно опубликованным и полученным нами данным [10, 13], в участках угольного пласта и углевмещающих пород, прилегающих к зонам флюидизации, качественно изменяются структура и многие свойства угольного вещества, увеличиваются степень его дисперсности, способность перехода системы «уголь–порода–флюид» в метастабильное состояние и, следовательно, возрастает вероятность самопроизвольного спиноидального распада с выделением избыточных количеств газа и дисперсных продуктов в термобароградиентных условиях [18]. В зонах флюидизации углепородных массивов формируются кварц-углеродистые метасоматиты с аномально высокими содержаниями цветных, редких и благородных металлов [18].

С позиций этой весьма сложной многофакторной модели, многие детали которой еще требуют дальнейшей расшифровки, наиболее неустойчивое, метастабильное и энергетически пересыщенное состояние системы «уголь–порода–флюид» достигается при некоторых достаточно детерминированных условиях, диктуемых основными управляющими параметрами модели: удельной газосодержимостью θ (отношение реального газосодержания в 1 т угля), энергетическим потенциалом Гиббса G , определяемым по величине F -показателя флюидоактивности и степенью механических деформаций ξ при растяжении (-) и сжатии (+) (рис. 1). Диаграмма составлена по данным теоретического моделирования состояния системы «уголь–флюид» [3, 7, 8] и

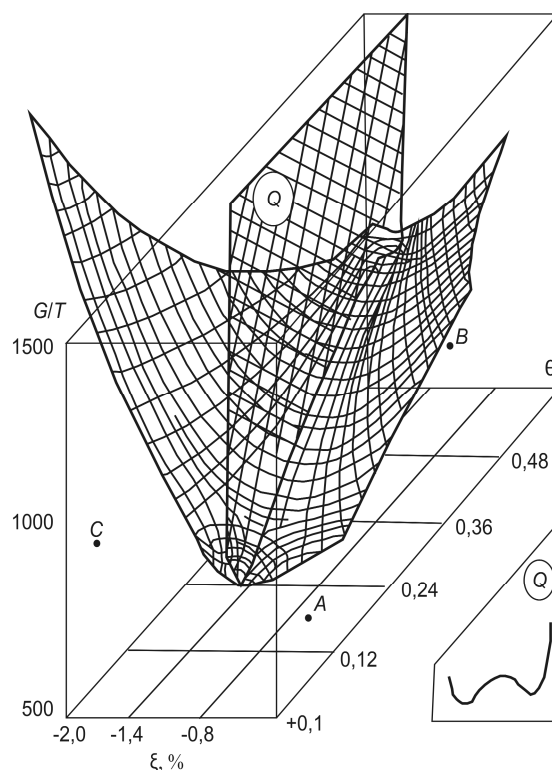


Рис. 1. Сводная термодинамическая диаграмма состояния системы «уголь–порода–флюид» (пояснения в тексте)

результатам проведенных нами экспериментальных работ.

Из анализа диаграммы следует, что состояние системы «уголь–порода–флюид», трассируемое вдоль плоскости Q (максимально неустойчивое, взрывоопасное) и определяемое в меньшей степени положением внутри объемной фигуры на рис. 1, весьма нежелательно при проходке горных выработок в силу большой вероятности возникновения опасных газодинамических явлений и, в то же время, наиболее благоприятно для превентивного извлечения (добычи) угольного метана и угольной суспензии с аномально высокими содержаниями промышленно важных элементов-примесей. Нетрудно видеть, что к такому максимально «выгодному» для практических целей состоянию угольный пласт (или его часть) может быть приведен разными внешними воздействиями в зависимости от исходного состояния породного массива. Так, если пласт находится в положении, соответствующем точке A на диаграмме, то для перехода его в неустойчивое метастабильное состояние необходимо увеличить энергетический потенциал системы с одновременным увеличением удельной газосодержимости и снижением механической нагрузки (напри-

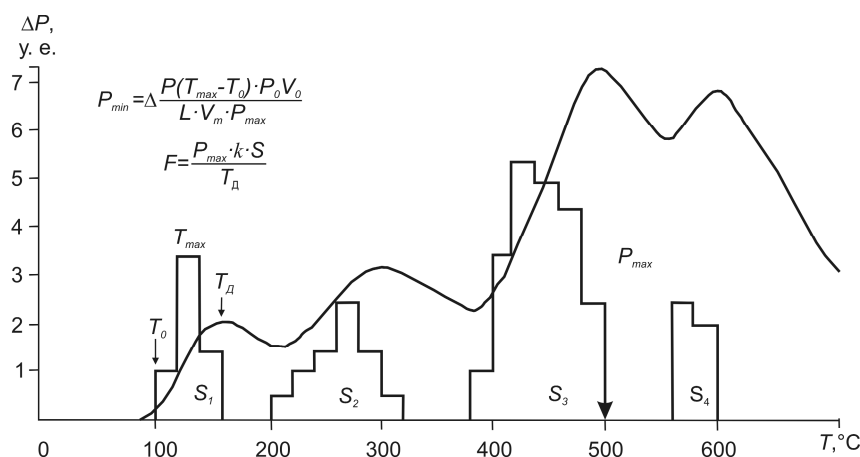


Рис. 2. Типовая вакуумная декриптограмма системы «уголь–порода–флюид» с расчетом давления флюида P и F -показателя флюидоактивности

мер, методом термобарогradientного воздействия). Если же пласт находится в положении B , то достаточно только разгрузить его, чтобы начался спонтанный распад метанугольного раствора с интенсивным газовыделением. Наконец, из положения C весьма трудно (скорее, невозможно) перевести пласт в благоприятное для деструкции состояние, так как он, очевидно, уже максимально дегазирован природными процессами (например, тектоническими). В данном случае разрушение угольного пласта может быть достигнуто в результате термического или физико-химического (например, плазменного) воздействия на систему «уголь–порода–флюид».

Методика экспериментов. Для моделирования процессов деструкции систем «уголь–порода–флюид» недостаточно стандартных методов сорбции-десорбции, применяемых при исследованиях ископаемых углей. Необходимо использовать специальное вакуумно-декриптометрическое и автоклавное оборудование, обеспечивающее возможность изучения процессов деструкции систем «уголь–порода–флюид» при высоких перепадах температур и давлений. С этой целью нами разработаны оригинальные приборы и устройства — вакуумные декриптографы ВД-5, ВД-6 и автоклавная установка БАР-1 [1, 12].

Методы вакуумной декриптометрии минералов, пород и руд основаны на регистрации эффектов газовыделения при нагревании твердых веществ в вакууме, обусловленных декрипацией флюидных включений и процессами термодеструкции системы «флюид–твердое». При этом микровзрывы флюидных включений фактически моделируют условия «обратного» взрыва на микроуровне, поскольку си-

стема «флюид–твердое» практически мгновенно переводится от высоких к низким PT параметрам [12].

При вариационно-статистической обработке термовакуумных кривых строятся вакуумные декриптограммы, по которым устанавливаются температурные интервалы и максимумы газовыделения, определяется давление вскрытия флюидных включений и рассчитывается величина энергетического F -показателя флюидоактивности пробы по методике, предложенной нами [12] (рис. 2), по формуле:

$$F = \Delta P \cdot V / T_g = P_{\max} \cdot k \cdot S / T_g, \quad (5)$$

где ΔP — приращение давления в капсуле прибора за счет выделения газовой фазы; V — объем газовыделения; $P_{\max}$ — максимальное давление в капсуле ВД-5 при эффекте газовыделения; k — коэффициент пропорциональности; S — площадь гистограммы; T_g — температура максимума газовыделения.

В соответствии с законом Менделеева-Клапейрона ($PV = nRT$) и кинетическим уравнением состояния газов ($PV = 1/3 \cdot Nmu^2$) величина F -показателя является энергетической характеристикой процесса разрушения системы «уголь–порода–флюид», так как она зависит от количества грамм-молей газа N , выделяющегося при термодеструкции пробы, и квадрата скорости его молекул u , т.е. кинетической энергии газовых компонентов системы.

Таким образом, определение F -показателя дает возможность установить температуру распада системы «уголь–порода–флюид» и оценить ее энергонасыщенность, которая существенно различается для разных типов систем «уголь–порода–флюид» и зависит от условий их образования. Для моделирования процессов деструкции систем «уголь–порода–флюид» применялась автоклавная установка БАР-1 [1, 16].

Установка БАР-1 представляет собой автоклавное устройство импульсно-прогонного типа, включающее цилиндрический автоклав, соединяющийся через переходник с реакционной камерой, барогradientным делителем и ресивером. Для создания перепадов давления переходник и барогradientный делитель снабжены соплами Лаваля и разделительными мембранами, обеспечивающими проведение экспериментов в разных режимах. При этом в переходнике, реакционной камере, барогра-

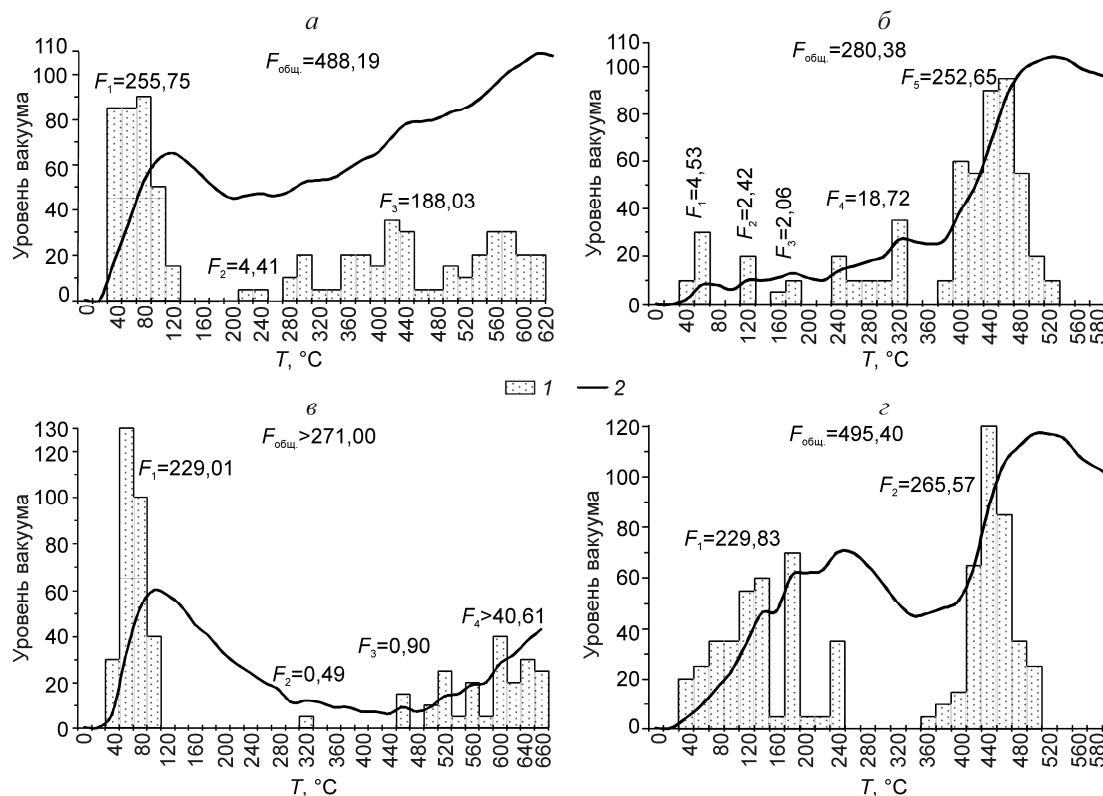


Рис. 3. Вакуумные декриптограммы кварц-углеродистых метасоматитов Восточного Донбасса:

а — обр. № 10, гидротермалит (пос. Синегорский), 0,5–0,2 мм, 200 мг, уровень вакуума=6,1 у.е.; б — обр. № 11б, фтанит («кобыла») (г. Новошахтинск), 0,5–0,2 мм, 5 мг, уровень вакуума=7 у.е.; в — обр. № 12в, лидит (Краснодонское месторождение, Белокалитвенский район), 0,5–0,2 мм, 5 мг, уровень вакуума=6,3 у.е.; г — обр. № 12д, кварцитолит (Краснодонское месторождение, Белокалитвенский район), 0,5–0,2 мм, 100 мг, уровень вакуума=7 у.е.

диентном делителе и ресивере возникает вакуум порядка $n \cdot 10^{-2}$ мм ртутного столба. Автоклав нагревается печами цилиндрического типа. Эксперименты на установке БАР-1 могут проводиться с максимальными температурами до 500–600°C при давлениях, зависящих от коэффициента заполнения, температуры нагрева автоклава и состава флюидов.

Режим экспериментов был направлен на моделирование следующих вероятных геодинамических ситуаций:

А — постепенное нарастание давления и температуры в замкнутой системе «уголь–порода–флюид» с последующим снижением PT параметров;

В — скоростное истечение (дресселирование) флюидов через трещиноватый образец с флуктуационным снижением PT параметров;

С — ударное воздействие на систему «уголь–порода–флюид» струи флюида в режиме «обратного» взрыва с последующим дресселированием продуктов деструкции через дырчатую мембрану и неравномерным спадом PT параметров.

Для экспериментов использовались образцы кварц-углеродистых метасоматитов, отобранные из пластов m_8^1 Краснодонской шахты № 17 и h_{11}^8 Новошахтинской шахты Восточного Донбасса. В качестве типовых проб служили образцы существенно углеродистых лидитов, существенно кварцевых силицитов (кварцитолитов) и жильных гидротермалитов, а также сложных по составу кварц-углеродистых полевошпат-гидрослюдистых фтанитов. Результаты технического анализа проб показывают, что они принадлежат к типичным представителям среднemetаморфизованных угольных пластов, природная газоносность которых варьирует от 20–23 м³/т (шахта Новошахтинская) до 25–40 м³/т (шахта № 17). Наиболее интересные результаты получены при испытаниях кварцитолитов.

Кроме отмеченных специальных методов, исходные пробы кварц-углеродистых метасоматитов и продукты их деструкции изучались оптико-микроскопическими методами, ситовым гранулометрическим методом и флюоресцентным спект-

1. Результаты вакуумно-декриптометрического анализа типовых проб кварц-углеродистых метасоматитов из некоторых шахт Восточного Донбасса

Номера проб	Анализируемый материал, место отбора	Температура максимумов газовыделения, °С	<i>F</i> -показатель, у.е.	Сумма <i>F</i>
12в	Лидит, Краснодонское месторождение	40–120	229,01	271,0
		320–330	0,49	
		460–470	0,9	
		520–680	40,61	
10	Жильный кварц, Краснодонское месторождение	40–140	255,75	448,19
		220–250	4,41	
		300–450	188,03	
12д	Кварцитолит, Краснодонское месторождение	40–180	229,83	495,4
		360–500	265,57	
12в-Ба-Т	То же, после обработки на БАР-1 в стационарном режиме	40–300	263,11	472,79
		540–720	209,67	
12в-Бп-Д	То же, после обработки на БАР-1 в режиме дросселирования	40–300	105,4	286,23
		440–450	3,0	
		500–520	2,71	
		540–720	175,12	
12в-Ба-ОВ	То же, после обработки на БАР-1 в режиме «обратного» взрыва	40–300	54,87	62,83
		460–480	7,96	
11б	Окварцованный песчаник, Новошахтинск («кобыла»)	40–150	174,65	654,36
		240–520	479,71	

ральным анализом на электронном растровом микроскопе VEGA II LMU (фирмы «Tescan») с системами энергодисперсионного микроанализа INCA ENERGY 450/XT и волнодисперсионного микроанализа INCA WAVE 700 (фирмы «OXFORD Instruments Analytical»).

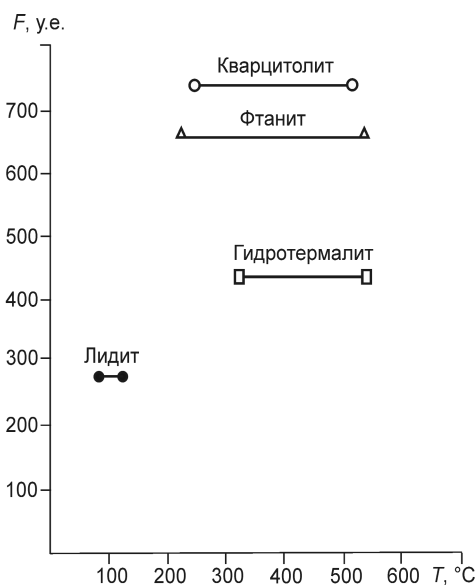


Рис. 4. Диаграмма зависимости между температурами минералообразования и *F*-показателем флюидоактивности кварц-углеродистых метасоматитов Восточного Донбасса

В дополнение к ранее проведенным исследованиям [10, 17] приводим новые данные по вакуумной декриптометрии системы «уголь–порода–флюид» на примере кварц-углеродистых метасоматитов Восточного Донбасса (рис. 3, табл. 1).

По результатам исследований построена диаграмма зависимости между температурами декриптации и *F*-показателями флюидоактивности изученных проб кварц-углеродистых метасоматитов (рис. 4), из которой следует, что минимальным энергетическим уровнем активации характеризуются лидиты, а максимальным — окварцованные песчаники, именуемые шахтерами «кобылами» как наиболее трудные участки при проходке горных выработок и отработке угольных месторождений, кварц-углеродистые метасоматиты. Жильные кварцы и кварцитолиты занимают промежуточное положение, образуя в целом закономерный ряд гидротермально измененных пород, крайними членами которого являются слабо измененные осадочные породы и интенсивно измененные флюидизиты. Ранее подобный энергетический ряд был установлен для углей разной степени флюидизации, в котором минимальные энергии активации оцениваются в 0,5–1,0 эВ, средние в 1,0–1,5 эВ, максимальные в 1,8–2,0 эВ [10, 18].

С учетом полученных данных на установке БАР-1 проведено автоклавное моделирование фазовых взаимодействий в системах «уголь–порода–флюид» при термобарогradientных параметрах,

соответствующих условиям формирования флюидоактивных зон в угольных пластах Восточного Донбасса [1, 16].

В первой серии экспериментов по моделированию процессов деструкции системы «уголь–порода–флюид» исходные пробы кварцитоцитов загружались в реакционную камеру автоклава установки БАР-1 на 2/3 ее объема и заливались дистиллированной водой до 80% заполнения объема. Автоклав герметизировался и нагревался до температуры 120–450°C (в разных опытах), причем давление в реакционной камере достигало, соответственно, 5–80 бар. Автоклав выдерживался при этих параметрах в течение 2 ч и затем быстро (150°C/мин) охлаждался до комнатной температуры. При вскрытии автоклава во всех случаях наблюдалось однотипное, но разное по интенсивности, в зависимости от *PT* параметров, изменение структуры и текстуры кварцево-угольного вещества, заключающееся в разбухании угольных фрагментов, перекристаллизации кварцевых зерен и частичной их дезинтеграции (табл. 2).

Вакуумная декриптометрия этих же проб обнаруживает возрастание максимумов газовыделения в области низких температур (120–200°C) при резком снижении эффектов в среднетемпературной зоне. Одновременно в интервале 560–700°C появляются четко выраженные максимумы газовыделения, отсутствовавшие у исходных проб и связанные, очевидно, с процессами декриптации клатратных соединений включений (см. табл. 1). В составе газов, наряду с исходными компонентами, обнаруживается примесь CO₂ и SO₂, что, несомненно, связано с окислением органических веществ и сульфидов железа, а также с разложением карбонатов. Вместе с тем, суммарная интенсивность газовыделения, оцениваемая по величине *F*-показателя флюидоактивности, изменяется незначительно от 649,45 у.е. в исходном образце до 472,79 у.е. после автоклавной обработки (см. табл. 1).

Во второй серии экспериментов в реакционную камеру автоклава установки БАР-1 помещалась дистиллированная вода, а в ее переходник — издробленный до фракции 3,0 мм кварцитолит, отделенный от реакционной камеры разрушающейся мембраной. В системе создавался вакуум $n \cdot 10^{-2}$ мм ртутного столба. При последующем нагреве реакционной камеры до 400°C мембрана разрушалась и

2. Результаты гранулометрического анализа проб кварц-углеродистых метасоматитов, обработанных на автоклавной установке БАР-1

Номера проб	Размер фракций, мм					
	-2 +1	-1 +0,5	-0,5 +0,315	-0,315 +0,14	-0,14 +0,071	-0,071
10 (исходная)	100%	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
10-Ба-Т	98%	2%	н/о	н/о	н/о	н/о
10-Бп-Д	93%	5%	1%	1%	н/о	н/о
10-Ба-ОВ	80%	8%	7%	3%	1%	1%
11б (исходная)	100%	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
11б-Ба-Т	95%	4%	1%	н/о	н/о	н/о
11б-Бп-Д	92%	4%	2%	1%	н/о	н/о
11б-Ба-ОВ	79%	11%	6%	1%	1%	1%
12в (исходная)	100%	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
12в-Ба-Т	96%	3%	1%	н/о	н/о	н/о
12в-Бп-Д	92%	4%	2%	1%	1%	н/о
12в-Ба-ОВ	78%	9%	6%	4%	2%	1%
12д (исходная)	100%	н/о	н/о	н/о	н/о	н/о
12д-Ба-Т	92%	8%	н/о	н/о	н/о	н/о
12д-Бп-Д	90%	н/о	н/о	н/о	10%	н/о
12д-Ба-ОВ	75%	10%	6%	5%	3%	1%

П р и м е ч а н и е. Ба — проба, находившаяся в автоклаве; Бп — проба, находившаяся в переходнике установки; Т — стационарный режим; Д — режим «дресселирование»; ОВ — режим «обратный» взрыв.

образующаяся водно-газовая смесь дресселировалась через издробленный образец в переходнике установки БАР-1 в режиме флуктуационного спада давления и температуры. Каждый опыт повторялся до 10–12 раз, но результаты в общем можно считать однотипными:

кварцитолит в переходнике, непосредственно подвергавшийся воздействию струи флюида на выходе последнего из реакционной камеры, интенсивно корродирован и частично диспергирован до фракции <0,1 мм, что отчетливо видно по результатам гранулометрического анализа проб (см. табл. 2);

в средней зоне переходника кварцитолит уплотнен, отдельные зерна его сцементированы в общую массу в результате отложения на угольных частицах сажистого и тонковолокнистого углерода в виде пленок, високров и коллоидных агрегатов, обволакивавших корродированные фрагменты;

на выходе из переходника кварцитолит превращен в «дресву», погруженную в смолоподобную или водно-битумную эмульсию, содержащую фенолы (10–15%), осмолы (30–40%), асфальтены (3–5%), жидкие углеводороды, извлекаемые петролейным эфиром (20–30%), карбоновые кислоты, органические основания, эфиры (2–5%), которые являются типичными продуктами

3. Содержания элементов-примесей в кварц-углеродистых метасоматитах при разных режимах переработки в автоклавной установке БАР-1, г/т

Тип метасоматита	Исходная проба	Стационарный режим	Режим «обратного» взрыва	Режим дросселирования
Фтанит	7431	5510	5993	4828
Кварцитолит	2653	1968	950	2610
Гидротермалит	6602	4978	5996	6606
Лидит	747	667	800	674

низкотемпературной деструкции и гидрогенизации ископаемых углей.

В составе газов на выходе из переходника преобладают CH_4 и H_2O . Кроме того, установлены CO_2 , H_2 , SO_2 , NH_3 , C_2H_4 , также характерные для начальных стадий термической газификации углей.

По данным вакуумной декриптометрии для диспергированного кварцитолита показатель уменьшения низкотемпературного максимума газовыделения ($100\text{--}120^\circ\text{C}$), появление дополнительных эффектов в интервале температур $560\text{--}720^\circ\text{C}$ и раздвоение максимумов при $400\text{--}500^\circ\text{C}$. В целом же наблюдается общее снижение F -показателя флюидоактивности от 495,4 до 286,23 у.е., т.е. уменьшение интенсивности газовой выделения в 1,2–1,8 раза по сравнению с исходным образцом (см. табл. 1).

В опытах третьей серии в реакционную камеру автоклава помещалась фракция кварцитолита с дистиллированной водой на 80–90% ее заполнения. Автоклав герметизировали запирающей мембраной, в системе создавался вакуум $n \cdot 10^{-2}$ мм ртутного столба. В дальнейшем автоклав нагревали до температуры разрушения запирающей мембраны ($375\text{--}425^\circ\text{C}$) с возникновением эффекта «обратного» взрыва.

При воздействии флюидом на кварцитолиты в условиях «обратного» взрыва наблюдается интенсивная дезинтеграция кварцево-угольных фрагментов с увеличением количества тонкодисперсного материала, причем содержание последнего возрастает при более высоких перепадах давления (см. табл. 2). Как показывают результаты оптико-микроскопического анализа, при этом еще более интенсивно по сравнению с предыдущей серией экспериментов разрушается надмолекулярная структура кварц-углеродистых метасоматитов. Об этом же свидетельствуют и данные вакуумной декриптометрии проб, показывающие усложнение эффектов и резкое снижение их интенсивности от 495,4 до 62,83 у.е. с практическим исчезновением высокотемпературных максимумов декриптации (см. табл. 1).

Несомненный интерес представляют результаты исследований содержания элементов-примесей

в тонкодисперсных фракциях, образующихся при деструкции кварц-углеродистых метасоматитов в термобароградиентных условиях. По данным анализа на электронном растровом микроскопе в них обнаруживаются локальные участки с аномально высокими содержаниями цветных, редких и благородных металлов. Так, содержание Ti изменяется от 133 до 1400, Pb от 26 до 85, Zn от 59 до 650, Cu от 30 до 150, Ag от 4,3 до 12,8, Ge от 283 до 3472 г/т, что говорит об экстракции элементов-примесей из исходных проб метасоматитов и их последующей концентрации в продуктах деструкции. По результатам эмиссионного спектрального анализа суммарные содержания элементов-примесей в исходных пробах достигают во фтанитах 7431, в кварцитолитах 2653, в лидитах 747, в гидротермалитах 6602 г/т и существенно снижаются после автоклавной обработки проб, т.е. происходит их выщелачивание (табл. 3). При этом извлекается от 25 до 65% элементов-примесей. Так как в опытах применялась только дистиллированная вода можно утверждать, что при использовании более активных растворов интенсивность процессов извлечения элементов-примесей значительно увеличится.

Хотя приведенные данные являются предварительными, они подтверждают большие перспективы в создании новых технологий глубокой переработки углей и углеводосодержащих пород на основе эффектов «обратного» взрыва.

Таким образом, автоклавное флюидогенное воздействие на систему «уголь–порода–флюид» в термобароградиентных условиях приводит к существенным изменениям в ее составе и структуре, обуславливающим в конечном итоге значительное снижение флюидоактивности и интенсивную деструкцию исходных веществ. При этом наиболее эффективным оказалось воздействие на кварц-углеродистые метасоматиты в режиме дросселирования флюида и резкого сброса PT параметров в предварительно напряженной системе «уголь–порода–флюид».

Проведенные нами исследования и эксперименты позволяют обозначить некоторые новые методические приемы для преодоления наметив-

шегося технологического барьера повышения газоотдачи и извлечения элементов-примесей из угольных пластов. В основе новых методов интенсификации газовыделения и получения угольной суспензии должен находиться принцип деструкции систем «уголь–порода–флюид» на молекулярном и надмолекулярном уровнях при термобарогradientных условиях, что невозможно при обычных приемах механической диспергации угольных пластов и вмещающих пород. Несомненно и то, что методы термобарогradientного воздействия на систему «уголь–порода–флюид» могут быть основой для создания новых технологий глубокой переработки каустобиолитов и извлечения из них промышленно важных компонентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Автоклавная установка для переработки минерального сырья*. А. с. № 926046 от 7.01.1982 г. / В.Н.Труфанов, Н.А.Тимченко, Н.С.Прокопов // Бюллетень изобретений и открытий. 1982. №17.
2. *Галимов Э.М.* Кавитация как механизм синтеза природных алмазов // Изв. Ан СССР. Сер. геол. 1973. № 5. С. 75–85.
3. *Гуфан Ю.М., Моценко И.Н.* Модель структурных изменений в углях при метаморфизме // Препринт. Вып. 9. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 1992.
4. *Зельдович Я.Б., Райзер Ю.П.* Физика ударных волн и высокотемпературные гидродинамические явления. – М.: Наука, 1966.
5. *Иванкин П.Ф., Назарова Н.И.* Глубинная флюидизация земной коры и ее роль в петрорудогенезе, соли- и нефтеобразовании. – М.: ЦНИГРИ, 2001.
6. *Иванкин П.Ф., Труфанов В.Н.* Об углеводородной флюидизации ископаемых углей // ДАН СССР. 1987. Т. 292. № 5. С. 1214–1216.
7. *Колесников В.В., Лосев Н.Ф.* Механизмы саморазрушения газонасыщенного угля, их связь с явлением выброса метаноугольной смеси // Препринт. Вып. 14. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 1995.
8. *Колесников В.В., Лосев Н.Ф.* Фазовый переход в пористом, газонасыщенном твердом теле // Научная мысль Кавказа. Приложение 1. СКНЦ ВШ, 2000. С. 101–111.
9. *Лосев Н.Ф., Труфанов В.Н., Смирнов В.В., Фролков Г.Д.* Процессы и явления, формирующие и сопровождающие выбросы угля и газа // Препринт. Вып. 13. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 1994.
10. *Моделирование процессов углеводородной флюидизации ископаемых углей* / В.Н.Труфанов, Н.Ф.Лосев, М.И.Гамов и др. // Препринт. Вып. 15. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 1995.
11. *Моделирование депрессионно-вакуумного механизма кристаллизации минералов* / В.Н.Труфанов, Ю.Г.Майский, А.Т.Ушак и др. // Изв. СКНЦ ВШ, Естественные науки. 1974. № 1. С. 50–62.
12. *Основы прикладной термобарогеохимии* / В.Н.Труфанов, М.И.Гамов, Л.К.Дудкевич и др. – Ростов-на-Дону: ЮФУ, 2008.
13. *Особенности формирования и термобарогеохимические критерии прогнозирования выбросоопасных зон в угольных пластах* / В.Н.Труфанов, Н.Ф.Лосев, М.И.Гамов и др. // Препринт. Вып. 10. Ростов-на-Дону: СКНЦ ВШ, 1993.
14. *Перник А.Д.* Проблемы кавитации. – Л.: Наука, 1966.
15. *Пучков Л.А., Сластунов С.В., Коликов К.С.* Извлечение метана из угольных пластов. – М.: МГГУ, 2002.
16. *Теоретические и методические основы исследований фазовых переходов и процессов деструкции в системах «минерал–порода–флюид»* / В.Н.Труфанов, М.И.Гамов, Н.С.Прокопов и др. // Изв. вузов Сев.-Кав. региона, Естественные науки. 2012. № 4. С. 102–107.
17. *Труфанов В.Н.* Исследование процессов дегазации ископаемых углей в условиях «обратного» взрыва //Изв. вузов Сев.-Кав. региона, Естественные науки. 2008. № 1. С. 108–114.
18. *Углеводородная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса* / В.Н.Труфанов, М.И.Гамов, Ю.Г.Майский и др. – Ростов-на-Дону: РГУ. 2004.