

Sergii KAIM

POLITECHNIKA OPOLSKA, INSTYTUT ELEKTROWNI I SYSTEMÓW POMIAROWYCH,
ul. Gen. Sosnkowskiego 31, 45-233 Opole

Gazodynamika molekularna wyrzutów gazowo-pyłowych oraz problemy pomiarowe identyfikacji ich deskryptorów

Prof. dr hab. Sergii KAIM

Jest profesorem nadzwyczajnym na Wydziale Elektrotechniki, Automatyki i Informatyki Politechniki Opolskiej. W 1983 r. uzyskał stopień naukowy doktora nauk fizyko-matematycznych, a w 2000 r. doktora habilitowanego. Dorobek naukowy obejmuje ponad 80 publikacji z zakresu fizyki teoretycznej i matematycznej, nanotechnologii i informatyki.



e-mail: kaimsd@ukr.net

Streszczenie

W pracy przedstawiono mikroskopijne podejście do objaśnienia energetyki procesów molekularnie kinetycznych, które doprowadzają do wyrzutów gazowo-pyłowych w kopalniach węglowych. Badane są termodynamiczne warunki początkowe w pułapce metanu, które przy szybkim jej otwarciu mogą doprowadzić do zjawiska samoprzyspieszenia emisji molekuł metanu i zrodzenia fali uderzeniowej. Analizowane są niezbędne warunki dysocjacji molekuł węgla pod działaniem płaskiej fali uderzeniowej przy jej wyjściu z pułapki metanu do węgla. Generacja metanu, którego ilość znacznie przekracza ilość metanu w warstwie węglowej, wiąże się z częściową dysocjacją molekuł węglowodorów pod działaniem fali uderzeniowej i kolejną molekularyzacją z tworzeniem molekuł metanu i nanoklastrów węgla. Generacji metanu towarzyszą wyrzuty tego gazu. Zagrożenie wyrzutowe calizny węgla wiąże się z jego nanoporową strukturą i początkowymi warunkami formowania fali uderzeniowej o wystarczającej intensywności w pułapkach metanowych. Dyskutowane są możliwe metody pomiarów krytycznych parametrów struktury węgla dla oceny stopnia zagrożenia wyrzutowego.

Słowa kluczowe: zagrożenie wyrzutowe, dysocjacja uderzeniowa, fale uderzeniowe, tworzenie nanocząstek, wyrzutowe deskryptory struktury węgla.

Molecular dynamics of gas and dust outbursts and measuring problems of identification of their descriptors

Abstract

We present a new microscopic interpretation for the energetic properties of the molecular-kinetic processes leading to coal outbursts in collieries. This approach allows clarifying the initial thermodynamic conditions inside of methane trap which at fast opening can lead to a phenomenon of self-strengthening emission of methane molecules and appearance of a powerful shock rarefaction wave. The dissociation necessary conditions of coal molecules under influence of a flat shock wave emerging from methane trap into coal bed, also become clear. The total amount of generated methane considerably exceeds the methane population adsorbed inside of the coal bed, which can be explained by a partial dissociation of hydrocarbon molecules under the influence of a shock wave and subsequent molecularization - producing the methane molecules and carbon nanoclusters. The coal nanoporous structure in combination with proper initial conditions inside the methane traps may result a development of an intensive shock wave causing an outburst. To estimate the level of outburst danger a variety of methods of critical parameters measurements inside coal structure being discussed.

Keywords: outburst threat, shock dissociation, shock waves, formation of nanoparticles, outburst descriptors of coal structure.

1. Najważniejsze fakty eksperymentalne

Wyrzuty gazowo-pyłowe w kopalniach węglowych ze względu na skutki są najbardziej niebezpiecznymi zjawiskami gazodynamicznymi w czasie prowadzenia robót górniczych [1-3]. Masa

wyrzutu może być w zakresie od kilku ton do dziesiątków tysięcy ton. Jednym z największych wyrzutów w historii wydobycia węgla był wyrzut, który zdarzył się w kopalni imienia Yu. A. Gagarina (Zagłębie Donieckie, 13.07.1969 r.) [2]. Makroskopowe parametry tego wyrzutu były następujące: masa wyrzutu ~14500 ton, objętość wydzielonego metanu do 250 000 m³, czas trwania wyrzutu ~32 s. Wyrzut odbywał się przez otwór o powierzchni 5 m². Prędkość wyrzutu osiągała dziesiątki m/s. W wyrzucie bierze udział duża ilość rozdrobnionego węgla oraz pył węglowy o rozmiarach nanometrowych. Warunki fizyko-chemiczne doprowadzające do wyrzutów są intensywnie badane w różnych aspektach. Ważnym kierunkiem badań są próby ujawniania we właściwościach i strukturze węgla symptomów takich jego stanów, które wskazywałyby na możliwość wyrzutów. Jednak pewnych oznak zwiastunów wyrzutów nie udaje się znaleźć. Przy różnych parametrach węgla, jego nasyceniu metanem, zniekształceniach i porowatości, wyrzuty mogą, lecz nie muszą wystąpić.

Jedną z zagadek jest fakt, że ilość wytworzonego w czasie wyrzutu gazu znacznie przekracza jego ilość zaadsorbowanego w złożu węglowym przed wyrzutem. Badanie zmian stosunku ilości węgla w aromatycznych oraz alifatycznych molekularnych składowych węgla przed i po wyrzucie wskazuje na istotne zmiany w molekularnej budowie węgla [4]. Po wyrzucie istotnie zmniejsza się ilość grup metylowych w alifatycznej składowej węgla. Metodą magnetycznego rezonansu jądrowego badano NMR-widma węgla przed wyrzutem i po wyrzucie [4]. Odnotowano istotne zmiany tego widma, które odpowiadają oderwaniu molekuł lekkich węglowodorów. W rezultacie wyrzutu zmienia się ilość alifatycznych związków w węglu. Mechanizm oderwania znacznej ilości grup metylowych przy wyrzucie pozostaje niejasny.

Energia dysocjacji molekuł organicznych z odrywaniem metylowej grupy CH₃ i rozrywaniem związku C - C zmienia się w zależności od budowy molekuł w dosyć szerokim interwale 3,0...4,4 eV [5]. Energia odrywania atomu wodoru od molekuł metanu wynosi 4,44 eV, a średnia energia związku C - H w molekuł metanu wynosi 4,25 eV. Energia odrywania atomu wodoru od molekuł węgla osiąga wielkość rzędu 4 eV. Mechanizm procesów, które mogłyby doprowadzać do dysocjacji molekuł węgla z utworzeniem grup metylowych i wodoru, i które wytworzyłyby molekuły metanu, na poziomie mikroskopowym pozostaje niejasny.

2. Rozrzedzeniowe fale uderzeniowe w zjawisku wyrzutów

Wyrzuty gazowo-pyłowe są samopodtrzymywane procesy rujnowania węgla nasyconego gazem, oraz jego przenoszenie w strumieniu wytworzonego gazu. Znaczące zmiany struktury molekularnej węgla bez istotnego zwiększenia temperatury są możliwe tylko w procesie uderzeniowo-falowym. Główną cechą charakterystyczną takiego procesu jest zrujnowanie węgla i jego przejście ze stanu obciążonego w stan mieszanki gazu i silnie dyspergowanego węgla. W całości taki proces odpowiada uderzeniowej fali rozrzedzenia.

Słabe uderzeniowe fale rozrzedzenia w ramach teorii makroskopowej po raz pierwszy badano w pracach [6,7]. Warunkiem ich istnienia jest realizacja nierówności $(\partial^2 v / \partial p^2)_s < 0$, gdzie v , p - objętość i ciśnienie gazu, pochodną wylicza się przy stałej entropii. Taki warunek może być spełniony blisko punktu krytycznego płynu w fazie gazowej, w niewielkim obszarze wartości ciśnienia i objętości. Eksperymentalne potwierdzenie istnienia słabych uderzeniowych fal rozrzedzenia otrzymano w [8]. Próby

zastosowania pojęcia fal uderzeniowych rozrzedzenia do opisu problemu wyrzutów gazu i węgla przedstawiono w pracach [9,10].

Stosunkowo niskie krytyczne parametry metanu ($T_c=190,55$ K, $p_c=46,41 \cdot 10^5$ Pa, $v_c=0,006161$ m³/kg) w porównaniu z temperaturami i ciśnieniami warstw w kopalniach węglowych doprowadzają do konkluzji o ponadkrytycznym stanie metanu w warstwach węglowych. Dlatego teoria słabych uderzeniowych fal rozrzedzenia w płynach blisko punktu krytycznego prawdopodobnie nie może być zastosowana do wyjaśnienia samopodtrzymywanych wyrzutów gazu i pyłu.

Skala energii dysocjacji molekuł węgla formalnie odpowiada procesom cieplnym z temperaturami rzędu dziesiątków tysięcy stopni. Ale tak wysokie temperatury przy wyrzutach nie są rejestrowane. Oznacza to, że przekształcenia fizyko-chemiczne na froncie wyrzutu mają silnie nierównoważny charakter uderzeniowy i praktycznie nie są związane z przejawami wysokich temperatur. Taki charakter rozpowszecznienia frontu wyrzutu jest możliwy przy utworzeniu fali ściśnięcia z ostrym frontem, na którym odbywa się uderzeniowa dysocjacja molekuł węgla.

Doświadczalne badania zjawiska Bridgmana wskazują na możliwość samopodtrzymywanych zjawisk rujnowania systemów stałych z ponadszybkimi reakcjami mechanochemicznymi [11, 12]. Samopodtrzymywane przekształcenia mechanochemiczne w zjawisku Bridgmana realizują się w różnych postaciach: od uderzeniowo-falowego rozrzedzenia do rozrzedzenia ze wszystkimi przejawami zjawisk detonacyjnych [12]. Makroskopowa teoria silnych rozrzedzeniowych fal uderzeniowych aktualnie nie istnieje.

Wśród współczesnych fundamentalnych metod fizyki statystycznej wyróżnia się metoda kinetycznych równań Bogolubowa, która nie ma ograniczeń co do wielkości gradientów gęstości wielkości termodynamicznych. Na poziomie mikroskopowym uwzględnia ona warunki równowagi mechanicznej w postaci równań ruchu oddzielnych cząstek [13]. Metoda kinetycznych równań Bogolubowa odpowiada postawieniu zadań kinetyki fizycznej i chemicznej.

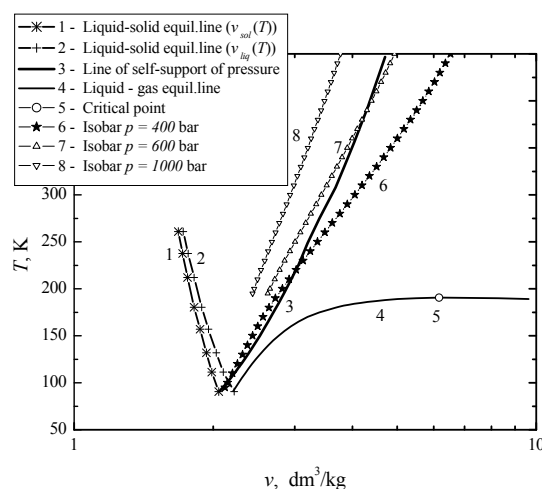
W niniejszej pracy rozwinięto mikroskopowe podejście do zjawiska wyrzutów gazowo-pyłowych w kopalniach węgla. Analizowana jest możliwość powstania fali ściśnięcia w metanie wskutek zjawiska samoprzyspieszenia frontu fali rozrzedzenia wewnątrz pułapki z metanem przy jej szybkim otwarciu (na przykład wskutek zastosowania substancji wybuchowych). Na możliwość samoprzyspieszenia frontu rozrzedzenia w systemach nieidealnych wskazano w pracy [14].

Podstawą podejścia jest wykorzystanie pierwszego równania łańcucha równań Bogolubova-Borna-Greena-Kirkwooda-Yvona (BBGKY) dla częściowych funkcji dystrybucji w płynie niejednorodnym, dla znajdowania efektywnego jednocząstkowego kolektywnego pola sił średnich, działających na oddzielne molekuły. Takie siły są przejawem parowych międzymolekularnych współdziałań i korelacji w niejednorodnym ośrodku skondensowanym [15, 16]. Dla idealnych systemów cząstek niewspółdziałających takiego pola nie ma, i nie ma także efektu samoprzyspieszenia frontu rozrzedzenia. Samoprzyspieszeniu frontu rozrzedzenia towarzyszy powiększenie ciśnienia na granicy systemu wskutek sił odrzutowych, działających na system w warstwie przypowierzchniowej, przy wyrzucie cząstek molekularnych z prędkościami większymi niż prędkość cieplna. Przy wystarczających rozmiarach pułapki metanowej możliwe jest osiągnięcie ciśnień w fali rozrzedzenia wystarczających dla dysocjacji molekuł węgla przy wejściu takiej fali w węgiel. Zrodzenie fali uderzeniowej na początku wyrzutu gazowo-pyłowego jest możliwe w metanie skondensowanym, w raptownie otwartej pułapce. Podstawową rolę w takim mechanizmie odgrywa emisja molekuł metanu.

Na froncie czołowym fali uderzeniowej molekuły metanu są emitowane w kierunku ruchu frontu, wywołują uderzeniową dysocjację molekuł węgla i generują grupy metylowe i atomy wodoru. Na froncie tylnym fali uderzeniowej molekuły metanu są również emitowane i podtrzymują strukturę fali ściśnięcia przy ich wyrzucie. Ilość wygenerowanych molekuł metanu jest wielkością

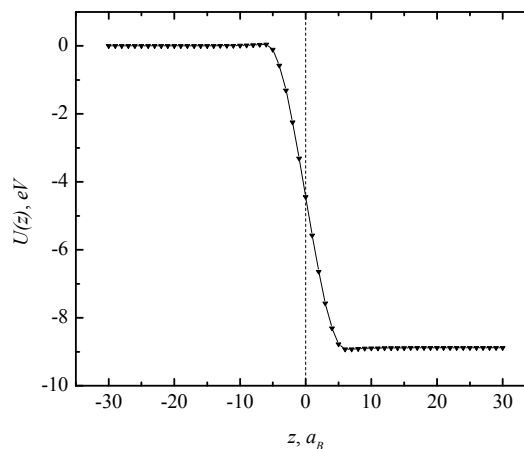
krytyczną dla samopodtrzymania procesu rujnowania struktury molekularnej węgla i generacji metanu. Istotne powiększenie ilości generowanego metanu następuje przy wejściu fali uderzeniowej do nanoporowatej struktury węgla. Jeżeli grubość frontu fali uderzeniowej jest rzędu wymiarów nanoporów węgla, to ta ilość generowanego metanu powiększa się kilkakrotnie, dzięki wejściu fali uderzeniowej w nanopory i generacji metanu na powierzchni nanoporów. Istotne znaczenie ma także objętościowa koncentracja nanoporów. Obecność nanoporów powiększa efektywne pole powierzchni, na której odbywa się dysocjacja molekuł i generacja metanu, jak również powstają warunki sprzyjające generacji metanu, w ilości wystarczającej dla wzmacniania fali detonacyjnej.

Dla metanu na rys. 1 we współrzędnych $v - T$ są pokazane zależności: $T(v_{sol})$ dla linii równowagi ciecz - ciało stałe (1); zależność $T(v_{liq})$ dla linii równowagi ciecz - ciało stałe (2); wyliczona graniczna linia samoprzyspieszenia frontu fali rozrzedzenia (3); linia równowagi ciecz - gaz (4), punkt krytyczny (5), linia izobary dla ciśnienia $p=400$ bar (6); linia izobary dla $p=600$ bar (7); linia izobary dla $p=1000$ bar (8).



Rys. 1. Diagram fazowy metanu
Fig. 1. Phase diagram of methane

Jak wynika z rysunku 1, zjawisko samoprzyspieszenia frontu ściśnięcia w płynnym metanie przy temperaturze rzędu 300 K powoduje uderzeniowe ściśnięcie powierzchni metanu, do ciśnienia rzędu 500 barów. To jest możliwe przy otwarciu pułapki metanu za pomocą substancji wybuchowych, szeroko stosowanych w praktyce działalności górniczej.



Rys. 2. Jednocząstkowy potencjał sił średnich dla metanu półograniczonego ($z < 0$)
Fig. 2. One-particle potential of average forces for semi-bounded methane ($z < 0$)

Na rys. 2 pokazana jest zależność efektywnego jednocząstkowego potencjału sił średnich, działającego na molekułę metanu w warstwie przypowierzchniowej w pobliżu otwartej płaskiej powierzchni metanu, o parametrach: $T=2620$ K, $\nu=1,165$ dm³/kg, $p=241024$ bar, wystarczających do emisji molekuł o energii równej podwójnej energii dysocjacji molekuł metanu (odległość w promieniach Bohra a_B , energia w eV).

3. Strukturalne i termodynamiczne deskryptory zagrożenia wyrzutowego oraz problemy pomiarów in situ

W pracy badane są niezbędne warunki utworzenia wyrzutów gazowo-pyłowych. Jednym z takich warunków jest warunek zrodzenia uderzeniowej fali rozrzedzenia, która mogłaby istnieć pod warunkiem szybkiego otwarcia pułapki metanu, na przykład za pomocą eksplozji lub za pomocą innego sposobu udarowego.

Drugim niezbędnym warunkiem jest samowzmocnienie uderzeniowej fali rozrzedzenia i osiągnięcie na jej czołowym froncie termodynamicznych warunków wystarczających do emisji molekuł metanu, o energiach kinetycznych wystarczających do dysocjacji molekuł węgla. Na tylnym froncie fali uderzeniowej powinny być osiągnięte warunki emisji molekuł metanu wystarczające dla stworzenia strumienia odrzutowego z impulsem podtrzymującym istnienie warstwy silnie ściśniętego metanu.

Trzecim niezbędnym warunkiem zrodzenia wyrzutu jest istnienie w węglu nanoporów o wymiarach rzędu grubości uderzeniowej fali rozrzedzenia i o koncentracji wystarczającej do efektywnego powiększenia powierzchni, na której odbywa się generacja metanu.

Istnieją różne empiryczne oznaki możliwych wyrzutów gazowo-pyłowych [1-3]. Poszukiwania mikroskopowych oznak wyrzutów, które są przedmiotem badań w tej pracy, dotyczą: 1) znajdowania i identyfikacji pułapek metanowych w masywie węglowym (rozmiary, gęstość metanu); 2) pomiarów charakterystyk nanoporowatej struktury węgla (rozkład rozmiarów nanopor, koncentracja nanoporów). Wybór fizycznych metod badania zależy od wielu czynników, przy uwzględnieniu także możliwości zastosowania bezpośrednio w kopalniach.

Rozproszenie promieniowania rentgenowskiego w małym kącie (SAXS) i elektroniczną mikroskopię transmisyjną (TEM) stosowano do badania mikroporowatości i mikromineralogii wityritu w pionierskich pracach [17-19]. Zaobserwowano mikropory i delikatne składniki mineralne o rozmiarach od 1 do 100 nm. Stwierdzono, że rozkłady wielkości były trójmodalne, z pikami przy 3, 10 i 22 nm. Szczyty te są związane z mikroporami, mikrominerałami i mezoporami. Powierzchnię kojarzoną z każdym szczytem oszacowano na (140 ± 20) , (3 ± 1) i (10 ± 3) m²/g. Porównanie rezultatów otrzymanych metodami SAXS i TEM wskazuje na dobrą zgodność [17-19].

4. Podsumowanie

W artykule na podstawie opracowanej mikroskopowej teorii zjawisk wysokoenergetycznych w ciałach skondensowanych [14-16] przeanalizowano zjawisko wyrzutów gazowo-pyłowych w kopalniach węglowych. Pokazano istotną rolę molekularnych zjawisk uderzeniowych, zachodzących w skali nanometrowej, w inicjacji i kolejnym rozwoju wyrzutów. Badano mechanizm powstawania wyrzutów, przy nagłym otwarciu pułapek metanowych, wskutek zjawiska samoprzyśpieszenia emisji molekuł metanu. Rozwój i rozprzestrzenienie silnej uderzeniowej fali rozrzedzenia w warstwie węgla są możliwe przy nanoporowatej strukturze węgla. Ważnym zadaniem technicznym identyfikacji deskryptorów zwiastunów wyrzutów gazowo-pyłowych są 1) wyszukiwanie pułapek metanowych w warstwie węgla; 2) badanie

struktury węgla na poziomie nanometrowym. Takie zadania wymagają rozwinięcia nowych metod automatycznej identyfikacji właściwości węgla w warunkach realizacji działań górniczych.

5. Literatura

- [1] Kidybiński A., Patyńska R.: Analiza zjawisk gazogeodynamicznych w kopalniach węgla kamiennego w Polsce i na świecie. Główny Instytut Górnictwa, Katowice 2008.
- [2] Voloshin N.E.: Osnovy tektonofizicheskoi teorii vybrosow tverdykh iskopaemykh i porod w shachtach. SPD Dmitrenko, Donetsk 2007.
- [3] Bol'shinskii M.I., Lysikov B.A., Kapluchin A.A.: Gazodinamicheskie javleniya w shachtach. Weber, Sewastopol 2003.
- [4] Alekseev A.D., Ul'yanova E.V., Vasilenko T.A.: NMR potentials for studying physical processes in fossil coals. Physics Uspekhi, Vol.48 (2005) pp.1161-1175.
- [5] Gurvich L.V., Karachencev G.V., Kondratiev V.N., Lebedev Yu.A., Medvedev V.A., Potapov V.K., Chodeev Yu.S.: Chemical Bond Dissociation Energies. Ionization Potentials and Electron Affinities, Nauka, Moscow 1974.
- [6] Bethe H.A.: Report on "The Theory of Shock Waves for an arbitrary Equation of State", OSRD No.545, Serial No.237, May 4, 1942, Division B, National Defense Research Committee of the Office of Scientific Research and Development.
- [7] Zel'dovich Ya.B. and Raizer Yu.P.: Physics of Shock Waves and High Temperature Hydrodynamic Phenomena. Academic, New York 1966.
- [8] Borisov A.I., Borisov A.A., Kutateladze S.S., Nakorjakin V.E.: Evolucia voln razrezenia wblizi termodinamicheskoi kriticheskoi tochki. JETP Letters, Vol.31 (1980), str.619-622.
- [9] Litwinskiy J.: Rarefaction shock waves in porous media that accumulate CO₂, CH₄, N₂. Shock Waves, Vol.3 (1994), pp.223-232.
- [10] Gawor M., Litwinskiy J., Rysz J., Smolarski A.Z.: Rock and gas outbursts, Archives of Mining Sciences, Vol.45 (2000), pp.347-361.
- [11] Bridgman P.W.: Effects of High Shearing Stress Combined with High Hydrostatic Pressure. Physical Review, Vol.48 (1935), pp.825-847.
- [12] Enikolopian N.S.: Detonacia – tverdotelnaia chimicheskaiia reakcia. Doklady AN SSSR, Vol.302, (1988), pp.630-633.
- [13] Bogolubov N.N.: Problemy dinamicheskoi teorii w statisticheskoi fizike, GITTL, Moskwa-Leningrad 1946.
- [14] Kaim S.S., Kaim S.D., Rojek R.: Mechanizm generacji „gariaczuch toczok” we frontach detonacyjnych chwyl’ w kondensowanych energetycznych materiałach. Nanosystemy, Nanomaterialy, Nanotechnologii, Vol.7 (2009), pp.1201-1226.
- [15] Kaim Y.S., Kaim S.D.: Stability criteria, atomization and non-thermal processes in liquids. Ultrasonics Sonochemistry, Vol.15 (2008), pp.700-708.
- [16] Kaim S.D.: Nanofizyka zjawisk wysokoenergetycznych w ośrodkach skondensowanych. BMB, Odesa 2011.
- [17] Harris L.A., Yust C.S.: Transmission Electron Microscope Observations of Porosity in Coal. Fuel, Vol.55 (1976), pp.233-236.
- [18] Lin J.S., Hendricks R.W., Harris L.A., Yust, C.S.: Microporosity and micromineralogy of vitrinite in a bituminous coal. Journal of Applied Crystallography, Vol.11 (1978), pp.621-625.
- [19] Harris L.A., Yust C.S.: The Ultrafine Structure of Coal Determined by Electron Microscopy. Advanced in Chemistry, Vol.192 (1981), Chapter 21, pp.321-336.

otrzymano / received: 08.06.2012

przyjęto do druku / accepted: 02.08.2012

artykuł recenzowany / revised paper