

Д.т.н. Т.А. Василенко,
к.ф.-м. н. А. К. Кириллов,
к.ф.-м. н. А.Н. Молчанов

НЕИНВАЗИВНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КОЛЛЕКТОРСКИХ СВОЙСТВ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Розглянуті фізичні неінвазивні методи дослідження, які дозволяють отримати уявлення про такі властивості вугільної речовини як повна пористість, питома поверхня, розподіл пір по розмірах та ін., що дають уявлення про колекторні властивості вугільних пластів. Отримані характеристики структури порового простору, що визначають транспортні властивості флюїдів.

NONINVASION METHODS OF STUDY OF RESERVOIR FEATURES OF FOSSIL COALS

Physical noninvasion methods of studies are considered, which allow characterizing such properties of coal as total porosity, specific surface, size distribution of pores and etc., demonstrating the reservoir features of coal beds. The description of pore space structure, determining transport properties of fluids, is presented.

Коллекторские свойства ископаемых углей зависят от многих параметров и свойств угольного вещества, но в первую очередь определяются его пористо-трещиноватой структурой, которая включает в себя трещины, открытые и закрытые поры, а также промежутки между хаотично ориентированными квазиароматическими слоями. В настоящее время при изучении строения угольного вещества и его коллекторских свойств получили широкое распространение физические методы, позволяющие проводить эти исследования без разрушения образцов. Такие методы относят к неинвазивным. Для анализа углей используются методы электронного и ядерного магнитного резонансов (ЭПР и ЯМР), малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) и АСМ и СЭМ. За последнее десятилетие получил развитие метод импедансной спектроскопии, основанный на измерении комплексного электрического импеданса пористых сред.

Один из методов изучения пористых сред [1] – это методика спин-эхо, где используется последовательность двух радиочастотных импульсов с интервалом между ними τ и с задержкой эхо-сигнала 2τ . Время релаксации магнитных моментов ядер водорода T_2 определяется геометрически средней величиной между поверхностной $1/T_b$ и объемной $1/T_s$ скоростями [2] и зависит от $(\lambda S)/V$, где S и V – площадь поверхности и объем, занимаемый жидкостью в поре; λ – длина, представляющая протяженность взаимодействия молекул сорбата с поверхностью, ответственного за увеличение скорости релаксации (уменьшение T_2) по сравнению с таковыми для молекул, находящихся в объеме. Отношение $\rho = \lambda T_s$ (surface relaxivity) характеризует силу взаимодействия молекул жидкости с поверхностью сорбента и проницаемость поверхности для данной молекулы.

Известны экспериментальные методы совместного определения

распределения пор, удельной поверхности сорбентов и ρ , требующие одновременного использования методик ЯМР, сорбционных методов или методов МУРР и МУНР [2, 3, 4]. Получаемые при этом величины ρ находятся в интервале $\rho < 100 \mu\text{m/s}$. При одновременном определении времени спин-спиновой T_2 и спин-решеточной T_1 релаксации появляется возможность из экспериментальных данных по релаксации в градиентном магнитном поле протонов воды, которой насыщен пористый материал, получить данные о диффузионной подвижности воды в порах, а также удельную поверхность пор S/V_p и величину ρ [5].

Дополнительную информацию удастся получить о структурных неоднородностях сорбентов, используя теорию фракталов [3, 6]. Анализ двумерных изображений структуры пористых материалов, полученных с помощью атомного силового (АСМ) [7] и сканирующего [8] микроскопов, позволяет получить фрактальную размерность d_f иерархической структуры поверхности, заключенную в интервале $1 < d_f < 2$. Из двумерных изображений поверхности для области монофрактала линейных масштабов иерархической структуры можно определить фрактальную размерность поверхности порового пространства D , предполагая скейлинговое распределение пор по размерам $f(r) \sim r^{-B}$, где f – плотность вероятности, $B = D - 1$, поскольку выполняется равенство $D = d_f + 1$ [3] в области монофрактала

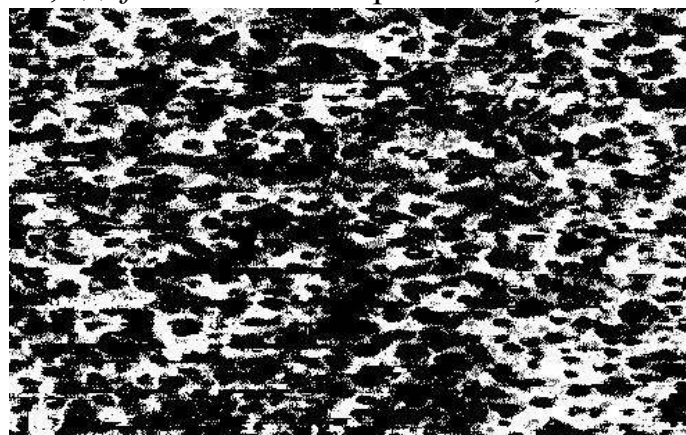


Рис. 1 - Изображение фазового состава поверхности угля КЖ, полученного с помощью атомного силового микроскопа. Белый цвет соответствует ароматической составляющей

По мере перехода от бурых углей к антрацитам происходит возрастание упорядоченности структуры, которая в основном составлена из атомов углерода. При этом изменяется и надмолекулярная структура, объем и форма пор. Иллюстрацией этих изменений может служить рис. 2.

Условия формирования углей должны отразиться и на фрактальных характеристиках изученных образцов. Эти изменения характеризуются показателем Херста H . Согласно данным нашего исследования рельеф поверхности угля марки КЖ имеет наименее упорядоченную структуру с показателем Херста, близким к 0,5. Используя изображения структуры ископаемых углей, были определены характерные масштабы фрактальности и фрактальная размерность иерархической структуры поверхности, полученные с помощью АСМ [7]. Для образцов углей марок Д и А интервалы линейных

размеров 14–195 нм и 28–389 нм соответственно можно рассматривать как монофрактал, где фрактальная размерность остается постоянной величиной. Минимальным значениям времени релаксации $T_{2,short} = 88$ и 213 мкс, полученным с помощью спектрометра спин-эхо, соответствуют характерные минимальные масштабы $L_{cg} \approx 439$ и 650 нм для образцов углей Д и А, на которых релаксируют спины ядер водорода в пространстве пор, входящие в состав молекул воды.

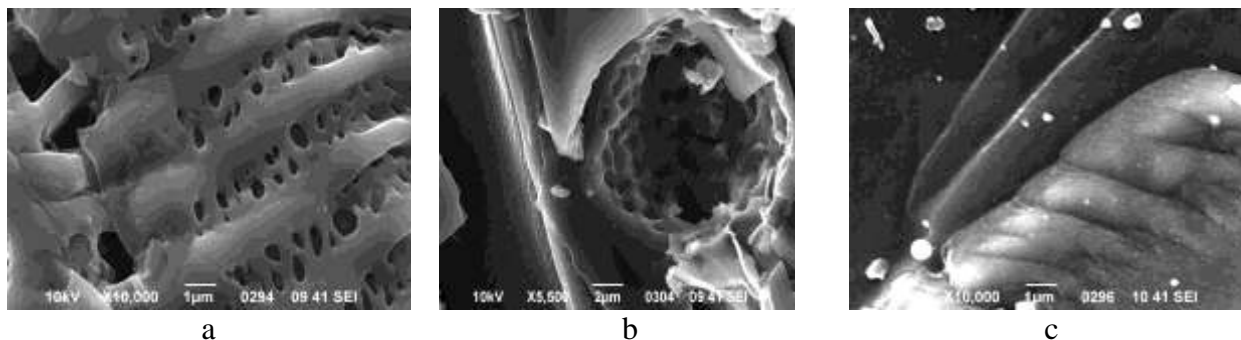


Рис.2 - Изображения образцов углей различной стадии метаморфизма, полученные с помощью растрового электронного микроскопа: а — Д (длиннопламенный); б — отдельная пора в угле Ж (жирный); с — А (антрацит)

При изменении влажности угля w можно определить толщину монослоя сорбции λ , как его принято называть в классической теории сорбции. Эту величину находят по точке перегиба зависимости $T_2(w)$. Поверхностный слой сорбированной воды в условиях влагонасыщения парами существенно превышает толщину монослоя и соответствует модели кластерного механизма формирования слоя воды в поровом пространстве углей.

На основе данных, полученных с помощью АСМ были определены значения скорости поверхностной релаксации $\rho = 2,6 \cdot 10^{-3}$ м/с и $7,3 \cdot 10^{-4}$ м/с для углей Д и А. Полученные значения ρ для углей значительно превосходят данные для других материалов, но сравнимы с экспериментальными значениями для песчаника [4]. Для полученных значений ρ в приближении быстрой релаксации спинов при известном значении коэффициента самодиффузии воды D_0 можно получить отношение поверхности пор к объему жидкости, заполняющей поры (S/V) при данной влажности w . Это отношение совпадает с отношением $(S/V)\rho$ для пор при условии насыщения сорбатом всего объема пор. При максимальной влажности образцов получены отношения $S/V = 2,2 \cdot 10^4$ м²/м³ и $3,8 \cdot 10^4$ м²/м³, и удельные поверхности S/m_0 : 221 м²/г и 69 м²/г соответственно для углей Д и А.

Хорошее согласие с этими значениями получилось для угля Д при вычислении удельной поверхности из графика зависимости $T_2(w) - 185$ м²/г. В то же время для угля А получено $S/m_0 = 1,54 \cdot 10^3$ м²/г и $S/V = 4,9 \cdot 10^5$ м²/м³. Последнее значение идеально согласуется с результатами измерений [14] для австралийских углей. Поверхность открытых пор в угле доступна для измерения сорбционными методами, в то время как закрытую пористость можно измерить только неинвазивными методами, каковым является ЯМР и малоугловое рентгеновское и нейтронное рассеяние (МУРР и МУНР). Для наших образцов методом ВЕТ получено для удельной поверхности угля Д значение $38,8 \pm 2,3$ м²/г, в то время как

для антрацита – менее $2 \text{ м}^2/\text{г}$. Эти значения относятся только к открытой пористости. Характерные масштабы пространственного разрешения спектрометра спин-эхо, на котором проводились измерения, соответствуют размерам пор $0,15\text{--}9 \text{ мкм}$.

Методы рентгеновской и ЯМР-спектроскопии являются перспективными и для разработки мобильных устройств, основанных на современных физических методах, позволяющих оперативно измерять влажность, газосодержание и пористость углей и горных пород [10]. Поэтому остается актуальным использование не только импульсного ЯМР-спектрометра, но и такого неинвазивного метода как МУРР, для получения основных характеристик порового пространства, непосредственно связанных с параметрами массопереноса в пористых средах и метаноёмкостью.

На графике зависимости рассеянного рентгеновского излучения $I(s)$ на малых углах (< 2 градусов) имеется широкая область, в которой экспериментальная интенсивность пропорциональна нецелой отрицательной степени вектора рассеяния S , что не следует из традиционных теорий МУРР [11]. Такое поведение может быть приписано рассеивающим микропорам с распределением размеров по степенному закону или макропорам с фрактальными граничными поверхностями. Распределение пор по размерам определялось [12] из интегрального уравнения Фредгольма первого рода методом регуляризации Тихонова. Численное решение проводилось с помощью программы GNOM, включающей преобразование Фурье при решении обратной задачи [13]. Показана возможность использования этого метода анализа гетерогенных сред на примере ископаемых углей Донецкого бассейна. Предположение о фрактальности распределения пор по размерам позволило получить основные характеристики образцов. Антрациты из различных угольных пластов имеют достаточно большой разброс характеристик, в том числе для фрактальной размерности поверхности пор $D = (2,4\text{--}2,9)$.

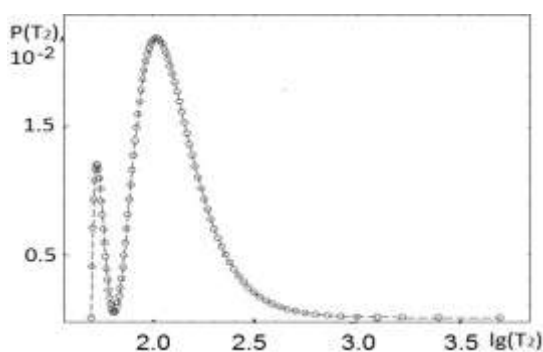


Рис. 3 - Распределение T_2 для угля Д. Пик при малых T_2 относится к водородсодержащей компоненте угольной матрицы, при больших - к воде, сорбированной на поверхности пор

Рентгеновское рассеяние на малых углах включает все масштабы рассеивающих центров, включая закрытые поры. Получена регрессионная зависимость между полной пористостью антрацитов и фрактальной размерностью в виде $w = 3,56 \cdot 10^{-6} \exp(D/0,239)$. Основным структурным масштаб неоднородностей близок к 1 нм , которые образуют более крупные конгломераты, имеющие степенное распределение по размерам при среднем размере пор $R_c \approx 40 \text{ нм}$. Отличие от нуля такого параметра фрактальной теории переноса как индекс связности $\theta = 2 - 1/H$, где

H - показатель Херста, подтверждают наличие в неоднородном угольном веществе закрытых пор, что предполагает необходимость учета отклонения

уравнения массопереноса от классического уравнения диффузии, полученного для броуновского блуждания частиц в однородной среде. Экспериментальные данные показали субдиффузионный характер десорбции метана на конечных стадиях, при которых $H < 0,5$.

Вид релаксационной кривой определяется распределением пор по размерам, что дает суммарный сигнал ЯМР спин-эхо. Решая обратную задачу методом регуляризации [13] подобно тому, как сделано при обработке МУРР, получено распределение времени спин-спиновой релаксации T_2 , которое преобразуется к распределению $P(r)$ пор по размерам равенством $P(r)dr = P(T_2)dT_2$. Полученные распределения характеризуют открытую пористость (рис. 3). Т.к. T_2 связано с удельной поверхностью S/V порового пространства равенством $1/T_2 = \rho(S/V)$, этот подход позволяет определить характерный размер пор для исследуемого образца угля при изменении влажности. В отличие от антрацита в некоторых случаях каменные угли имеют бимодальное распределение объемов пор по размерам, что следует учитывать при вычислении средних значений пор для образца.

Метод импедансной спектроскопии является еще одним эффективным неинвазивным методом изучения пористых сред. Он состоит в измерении в большом интервале частот комплексного импеданса Z , который определяется как отношение напряжения на электродах к току: $Z = U/I$ [14, 15]. Обработка данных измерений дает возможность определить диэлектрическую проницаемость ϵ , электропроводность σ и другие электрофизические величины. Вид диаграммы Найквиста (годографа) позволяет построить эквивалентную электрическую схему, каждый элемент которой несет определенный физический смысл и связан со структурными элементами гетерогенной

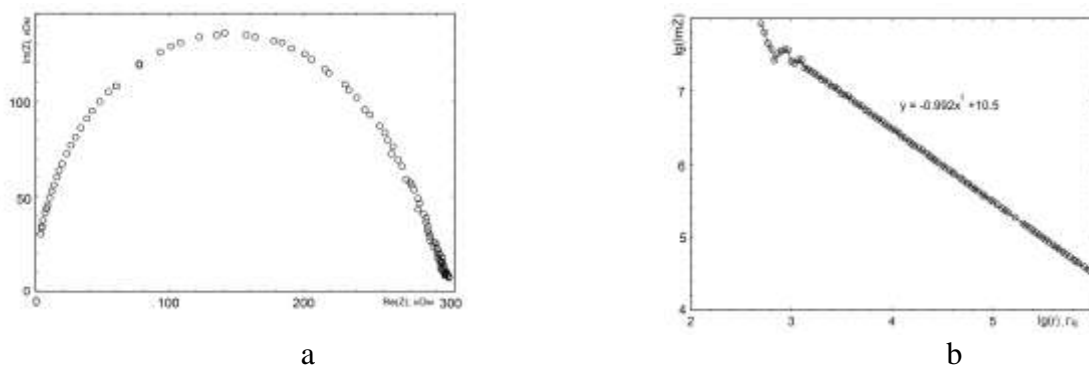


Рис. 4 - а - Диаграмма Найквиста для антрацита; б - Зависимость мнимой части импеданса от частоты для угля КЖ в двойных логарифмических координатах

структуры пористой среды и состоянием флюидов в поровом пространстве углей (рис. 4.а). Однако, степенная (скейлинговая) зависимость этих величин от частоты (рис. 4.б) дает представление о распределении пор по размерам. На основе этих зависимостей можно сделать заключение о влажности образца, и, следовательно, о коллекторских свойствах горных пород, в том числе и углей различной степени метаморфизма. Ионная электропроводность флюидов имеет ту же энергию активации и определяет транспортные свойства пористого угля для условий угольного пласта для данной температуры согласно уравнению

Эйнштейна-Нернста. Это также следует из аррениусовой зависимости коэффициентов диффузии и электропроводности. Кроме того, метод импедансной спектроскопии является чувствительным инструментом, позволяющим сделать вывод об эффективности различных физических воздействий на угольный пласт (гидроразрыв, вибро- и электромагнитное воздействия и т.п.). Измерения, проведенные при различных температурах и влажности в интервале частот от 1Гц до 1МГц для углей различных стадий метаморфизма показали эффективность метода импедансной спектроскопии при анализе коллекторских свойств угольных пластов.

Выводы:

- использование методов ЯМР, МУРР, импедансной спектроскопии дает возможность определить основные структурные характеристики поровой системы ископаемых углей;
- концепция фрактальности применима для изучения коллекторских свойств угольных пластов рассмотренными неинвазивными методами;
- транспортные и коллекторские свойства угольного вещества определяются содержанием флюидов в объеме трещиновато-пористой структуры и могут быть определены с помощью методов анализа электрофизических свойств компонент системы уголь-флюид на микроуровне при отклике на электромагнитные воздействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Zimmerman J. R. Nuclear magnetic resonance studies in multiple phase systems: lifetime of a water molecule in an adsorbing phase on silica gel/J. R. Zimmerman, W. E. Brittin//J. Phys. Chem. - 1957. - Vol. 61. - P. 1328-1333.
2. Mitra P.P. Short-time behavior of the diffusion coefficient as a geometrical probe of porous media //Phys. Rev. B. - 1993. - Vol. 47, N 14. - P.8565-8574.
3. Sapoval B. Fractal geometry impact on nuclear relaxation in irregular pores / B. Sapoval, S. Russ, D. Petit, J.P. Korb // Magn. Reson. Imaging. - 1996. - Vol. 14. - P.863 – 867.
4. Matthews G.P. Use of a void network model to correlate porosity, mercury porosimetry, thin section, absolute permeability, and NMR relaxation time data for sandstone rocks / G. P. Matthews, Ch.F. Canonville, A.M. Moss// Phys. Rev. E.- 2006. - Vol.73. - P. 031307 (9).
5. Nuclear Magnetic Resonance Imaging-Technology for the 21st Century/ B. Kenyon, R. Kleinberg, C. Straley, G. Gubelin, C. Morriss // Schlumberger Oilfield Review. - 1995. - Vol. 7, N 3. - P. 19-33.
6. Булат А.Ф. Фракталы в геомеханике/А.Ф. Булат, В.И. Дырда. - К: Наукова думка, 2005. - 357 с.
7. Алексеев А.Д. Фрактальный анализ иерархической структуры поверхности ископаемых углей / Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Кириллов А.К. // ФТРПИ. - 2008, - № 3. – С. 14-24.
8. Talibuddin S. Reliability test of popular fractal techniques applied to small two-dimensional self-affine data sets / S. Talibuddin, J.P Runt. // J.Appl. Phys. - 1994. - Vol.76. - P.5070-5078.
9. Application of SAXS and SANS in evaluation of porosity, pore size distribution and surface area of coal/A.P. Radlinski, M. Mastalerz, A.L. Hinde, et al//Int. J. Coal Geology. - 2004.-Vol. 59, - P. 245-271.
10. Blümich B. Small-scale instrumentation for NMR of Porous Media / B. Blümich, F. Casanova, M. Dabrowsky et al//New J. Physics. - 2011. - Vol. 13. - P. 015003 1-15.
11. Guinier A. Small-Angle Scattering of X-Rays / A. Guinier, G. Fournet., C.B. Walker, K.L.Yudowitch. – New-York: J. Wiley and Sons, 1955. – 218 p.
12. Кириллов А.К. Исследование углей Донецкого угольного бассейна методом малоуглового рентгеновского рассеяния//Физико-технические проблемы горного производства/Сб научн. трудов. – Вып. 14. – Донецк, 2011
13. Svergun D.I. Determination of the regularization parameter in indirect–transform methods using perceptual criteria / D.I. Svergun // J. Appl. Cryst, 1992. – Vol. 25. – P. 495–503.
14. Алексеев А.Д. Диэлектрические свойства углей в интервале частот до 1 МГц. Физико-технические проблемы горного производства/Алексеев А.Д., Кириллов А.К., Константинова Т.Е., Дорошкевич А. С., Сапрыкина А. В.//Сб научн. трудов.–Вып. 13.–Донецк, 2010.–С. 22-31.
15. Chelidze T.L. Electrical spectroscopy of porous rocks: a review II. / T.L. Chelidze, Y. Gueguen, C. Ruffet // Geophys. J. Int. - 1999. - Vol. 137. - P. 16-34.

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ ПОДРЕЛЬСОВЫХ ПРОКЛАДОК ПРОМЕЖУТОЧНЫХ РЕЛЬСОВЫХ СКРЕПЛЕНИЙ

В роботі наведено результати досліджень напружено-деформованого стану пружних еластомерних підрейкових прокладок проміжного рейкового скріплення з використанням методу скінченних елементів та експериментальних випробувань.

RESEARCH OF THE TENSELY-DEFORMED STATE OF ELASTOMERNYKH SUBRAIL GASKETS OF INTERMEDIATE RAIL CLAMPING

The results of researches of the tensely-deformed state of resilient elastomernykh subrail gaskets of the intermediate rail clamping with the use of method of eventual elements and experimental tests are resulted in work.

Введение. Вопросам создания и совершенствования рельсовых промежуточных скреплений в железнодорожном, карьерном и подземном горном транспорте уделяется значительное внимание поскольку конструкция, параметры и используемые материалы промежуточных скреплений существенно влияют на надежность и безопасность работы рельсового транспорта, его текущее содержание, эксплуатационные расходы и обеспечение требуемых скоростей движения поездов.

В известных научных работах [1–8 и др.], патентах [9–10 и др.] и открытиях [11, 12 и др.] представлено ряд направлений совершенствования и развития конструкций промежуточных рельсовых скреплений, методов их расчета, результатов лабораторных и эксплуатационных испытаний.

В дальнейшем необходимо более детально исследовать характеристики упруго-деформированного состояния элементов конструкции упругих промежуточных рельсовых скреплений, которые зависят от формы, размеров и физико-механических свойств эластомерных подрельсовых прокладок.

Постановка задачи. Определить влияние параметров рифлей контактных поверхностей и формы поперечных сечений эластомерных прокладок рельсового промежуточного скрепления на напряженно-деформированное состояние с использованием метода конечных элементов и экспериментальных исследований.

Определение напряженно-деформированного состояния исследуемых эластомерных прокладок. Для исследования влияния формы рифлей, а также контактных поверхностей со стороны подошвы рельса и подрельсовой подкладки (или железобетонной шпалы) и глубинной части эластомерных прокладок на напряженно-деформированное состояние рассмотрим две характерные конструкции.

Серийные эластомерные прокладки с синусовидной формой рифлей, показанные на рис. 1, а (скрепление типа КПП-5 и КПП-7) соответствуют