

УДК 622.831.322

Соболев В.В., д-р технических наук, профессор, Билан Н.В., к-т геологических наук, доцент, Дараган Т.В., студентка гр. 184м-18-1 ФБ

*Национальный технический университет «Днепровская политехника», г Днепр, Украина*

Стефанович Л.И., д-р физико-математических наук, зам. директора по научной работе,

*Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Днепр*

## ЭЛЕКТРОСТИМУЛИРОВАННАЯ АКТИВАЦИЯ ПЕРЕХОДА ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ УГЛЯ В ГАЗ

В современной физике и химии угля одной из наиболее важных проблем является происхождение больших количеств метана и других газов, выделяющихся при внезапных выбросах угля. В [1-5] предложена дискуссия о возможных причинах и механизмах дестабилизации микроструктуры угля при воздействиях слабых электрических и магнитных полей. В связи со снижением и потерей состояния устойчивости и как следствие – увеличением химической активности угля предложен [2, 3] физико-химический механизм перехода твердой (полимерной или икристаллической) фазы угля непосредственно в газ.

К основным структурным компонентам угля относятся цепочечные структуры, которые с наибольшей вероятностью подвергаются дестабилизации и разрушению. Например, в процессах механохимической или электрохимической активации либо при одновременном воздействии этих параметров, либо других физических воздействий. Так, энергия механических воздействий на полимерные материалы при их переработке оказывается достаточной для разрыва химических связей в макромолекулах. Даже в мягких условиях переработки развиваемые напряжения значительно превосходят прочность связи С–С, энергия которой равна  $(4,8...5,5) 10^{-19}$  Дж.

Углеродные цепочки, состоящие из атомов одного элемента, являются высокопрочными фазами, имеющих высокую электропроводность, теплопроводность [6]. Моделирование процесса формирования линейных одноатомных цепочек из графена, выполненное классическим методом молекулярной динамики [7] показывает, что их удлинение происходит за счет трансформации графена в цепочку, т.е. разрыва боковых связей и последующей переориентации других связей вдоль приложенного поля. Осевая нагрузка в цепочке  $(3.5...5.2$  нПа) [8], обеспечивающая последовательное разрушение связей, создается наведенным избыточным зарядом, локализованным на вершине. Трансформация графена в цепочку «сопровождается локальным выделением тепла и возникновением атомных колебаний с амплитудой, соответствующей температуре  $10^4$  К» [9]. Авторы предполагают, что нагрев может способствовать отрыву цепочек от графена и дальнейшему термическому разрушению, если на свободную углеродную цепочку воздействовать электрическим полем, то над

крайним атомом создается высокая напряженность поля, достаточная для появления условий туннелирования. Чрезвычайно важным фактом является сильное влияние адсорбированных атомов водорода на структуру, состояние, электрические характеристики, конфигурацию и поведение цепочек [7].

Результаты дифференциального термического анализа и масс-спектроскопических исследований угольных газов, полученные при простом нагревании измельченных углей марок КЖ [10] и антрацита [11], приведены в табл. 1.

Таблица 1

Температура выхода газов из углей при нагревании

Молекулы, соединения	Уголь «КЖ» [10]	Антрацит [11]
N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , CO	Десорбция газов из поверхностных слоев образца угля при <b>300 К</b> ;	–
H <sub>2</sub> O, OH <sup>+</sup>	Максимальный выход в диапазоне <b>320–390 К</b> ; второй максимум <b>700 К</b>	максимальный выход при <b>480 К и 710 К</b> ;
CO <sub>2</sub> ; CO	Интенсивный выход при <b>600 К</b> ; максимальный выход при <b>650 К</b>	интенсивный выход в диапазоне <b>450–680 К</b> ; максимальный выход при <b>720–740 К</b>
CH <sub>4</sub>	Низкий выход (поверхностное испарение) <b>300–600 К</b> Начало интенсивного выхода <b>650 К</b> ; максимального выхода <b>720 К</b>	низкий выход (поверхностное испарение) в диапазоне <b>300–700 К</b> , интенсивный при <b>720 К</b> ; максимальный при <b>900 К</b>
Ароматические и алифатические соединения	<b>740 К</b> и более	<b>900 К</b> и более

Интенсивный выход электростимулированного CH<sub>4</sub> и CO из угля КЖ зафиксирован при температуре 340 К (табл. 1), т.е. соответственно на 200 К и 250 К ниже чем в случае простого нагревания угля (табл. 2).

В табл. 2 указанные номера опытов 7 и 8 относятся к исследованиям электростимулированных обработок углей, проводимым в Национальном горном университете.

Поскольку действие электрического поля не только стимулирует образование газа, аналогично термической или механохимической активации, но, как показывают результаты исследования, снижают температуру интенсивного выделения газов.

Таблица 2

Подвижные компоненты, выделяющиеся из углей марки КЖ, Ж и К  
при различных физических воздействиях

№	Вид и параметры обработки угля	Продукты деструкции	Примечание, литературные источники
1	Термоактивация измельченных углей КЖ, Т 293 - 315 К	Ионы: $C_3H_3$ , $C_2H_3$ , $C_2H_5$ , $CH_4$ , $OH$ , $CO$ , $H_2O$ Выделение физически сорбированных газов $N_2$ , $O_2$ , $CO$	Деструкции угля нет [10; 12-15]
2	Термоактивация угля КЖ, Т 500 К	Снижается содержание $CO$ , увеличивается $CO_2$ , Ионы – $H_2O$ , $OH$ , $CO$ , $CO_2$ , $CH_4$ , $C_2H_3$ , $C_2H_5$ , $C_3H_3$ , $C_6H_6$ , $C_7H_8$ , $C_8H_6$ , $C_9H_8$ , $CH$ , $CH_3$	Начало деструктивных процессов [10,11,16,-18]
3	Обработка пучком ускоренных электронов Дозы 10-50 Мрад Дозы 100-200 Мрад	При дозе 200 Мрад, $T = 60-70^\circ C$ выделяется метан (66%), н-бутан (23%), при $T=250^\circ C$ - метан, н-бутан, этилен, пропилен, пропан	При дозе 50 Мрад выделяется незначительное количество летучих. [19]
4	Механоактивация (в шаровой мельнице), Т до 340 К	Радикалы – $COOH$ , $CON$ , $CH_2$ , $CH_3$ , $CH_{ар}$ и др. Газы – $CO_2$ , $CO$ , $H_2$ , $CH_4$ , $O_2$ , $C_2H_6$ , $C_3H_8$ и др.	Выделение подвижных радикалов и устойчивых молекул газа [20]
5	Статическое давление 1-33 МПа с механическим переменным полем 1-2 Гц	$O_2$ – до 1%; $CH_4$ и $C_4H_{10}$ до 99%; $C_2H_6$ и $C_3H_8$ – следы, $C_nH_{2n}$ , $C_nH_{2n+2}$ и др.	Обрабатывалось органическое вещество сапропелевого типа [18, 21]
6	Электроактивация, Ж $T \leq 340 K$ , $U = 200 V$ , $f \geq 800 Гц$	Легкие углеводороды (ЛУВ) Высокомолекулярные углеводороды (ВМУВ) Газы – $O_2$ , $H_2O$ , $Ar$	Малоинтенсивные пики ЛУВ и ВМУВ Содержание $Ar$ – наибольшее [22]
7	Электроактивация цельных образцов, уг. Ж $T$ до 340 К, $f = 50 Гц$ $E = 1-300 В/см$	Ионы – $CO$ , $N_2$ , $CH_4$ , $O_2$ , $H_2O$	По составу радикалов и газов результаты аналогичны
8	Измельчение и последующая электроактивация угля Ж при $T 315 \pm 5 K$ , $f = 50 Гц$ , $E = 100-300 В/см$	Радикалы – $COOH$ , $CON$ , $H$ , $CH$ , Ионы – $CO_2$ , $H_2$ , $CH_4$ , $Ar$ , $O_2$ , $H_2O$ , Тяжелые углеводороды $C_2H_6$ , $C_3H_8$	Состав аналогичен опыту п. 4; количество $CH_4$ увеличилось вдвое

Полученные результаты дают основание предположить, что формирование выбросоопасных состояний в углях осуществляется в условиях

механохимических процессов, действия слабых электрических токов и температуры.

Поскольку действие электрического поля не только стимулирует образование газа, аналогично термической или механохимической активации, но, как показывают результаты исследования, снижают температуру интенсивного выделения газов. Полученные результаты дают основание предположить, что формирование выбросоопасных состояний в углях осуществляется в условиях механохимических процессов, действия слабых электрических токов и температуры.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Соболев В.В. / К вопросу о природе образования выбросоопасных углей // Сборник научных трудов НГУ. – 2003. – Т.1, №17. – С.374-383.

2. Соболев В.В. Предполагаемые условия, причины и параметры образования выбросоопасных углей // Форум гірників – 2009. Матеріали міжнар. конф. "Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання". – Д.: Нац. Гірн. ун-т, 2009. С. 169-179.

3. Соболев В.В. / Образование газа как результат механодеструкции органической массы угля / В.В.Соболев, А.В.Чернай, Н.В.Билан, А.О.Филиппов // Форум гірників – 2009. Матеріали міжнар. конф. "Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання". – Д.: Нац. Гірн. ун-т, 2009. – С. 186–191

4. Sobolev V., Bilan N., Filippov A., Baskevich A.. Electric stimulation of chemical reactions in coal // Technical and Geoinformational systems in Mining 2011. – S. 125-130.

5. Sobolev, V; Rudakov, D; Stefanovych, L Ja ch, K (2017) Physical and mathematical modelling of the conditions of coal and gas outbursts // Mining of Mineral Deposits Volume: 11 Issue: 3 Pages: 40-49.

6. Jin C. Deriving carbon atomic chains from graphene / C. Jin, H. Lan, L. Peng, K. Suenaga, S. Iijima // Phys. Rev. Lett. – 2009. – Vol. 102/ – P. 205501.

7. Михайловский И.М. / Сверхвысокоразрешающая полевая электронная микроскопия: наблюдение атомных орбиталей углеродных моноатомных цепочек / И.М. Михайловский, Е.В. Саданов, Т.И. Мазилова, В.А. Ксенофонтов, О.А. Великодная // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (18). – 2009. – №6. – С. 3–11.

8. Ксенофонтов В.А. / Высокополевое формирование и эмиссионная ультрамикроскопия одноатомных углеродных цепочек / В. А. Ксенофонтов, Т. И. Мазилова, И. М. Михайловский, Е. В. Саданов, О.А.Великодная // Наноструктурные материалы-2010: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2010): Тезисы II Междунар. научн. конфер. (Киев 19-22 октября 2010) / редкол.: А.П.Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 500.

9. Field-ion microscopy of quantum oscillations of linear carbon atomic chains / T.I. Mazilova, I.M. Mikhailovskij, V.A. Ksenofontov, E.V. Sadanov // Nano Letters. – 2009. – Vol. 9. – P. 774–778.
10. Завилопуло А.Н. / Масс-спектроскопическое исследование угольных газов / А.Н.Завилопуло, Микита М.И., О.Б. Шпеник // Письма в журнал технической физики. – 2011. – Том 37, вып. 16. – С. 44–51.
11. Завилопуло А.Н. Масс-спектроскопическое исследование угольных газов из образцов низкой и высокой степеней углефикации / А.Н.Завилопуло, Микита М.И., О.Б. Шпеник // Письма в журнал технической физики. – 2012. – Том 82, вып. 7. – С. 30–37.
12. Исследование газов и летучих продуктов углей масс-спектрометрическими методами / С.Г. Аронов, Е.И. Вайль, В.С. Черный // Химия твердого топлива. – 1967. – № 6. – С. 14–20.
13. Alpern B. Uber einige geologische Anwendung des Reflexions-vermugen des Kohlen. – Freiburger Forschungs. – 1969. – № 235. – S. 46–57.
14. Винокурова Е.Б. Масс-спектрометрическое изучение газов – продуктов десорбции ископаемых углей / Е.Б. Винокурова, М.А. Дмитриев // Химия твердого топлива. – 1979. – № 1. – С. 26–28.
15. Аронов С.Г. Комплексное масс-спектроскопическое и дериваторграфическое исследование начальных стадий превращения углей / С.Г.Аронов, Н.А.Кекин // Химия твердого топлива. – 1980. – № 1. – С. 3–9.
16. Зборщик М.П. О роле механоэмиссии в механизме газодинамических явлений / М.П. Зборщик, В.В. Назимко // уголь Украина. –1985. –№ 1. –С.32–34.
17. Потураев В.Н., Зорин А.Н. О некоторых физико-технических проблемах угледобычи / В.Н. Потураев, А.Н. Зорин // Уголь Украины. –1986. – №1. – С. 314–315.
18. Хренкова Т.М. Исследование продуктов механодеструкции газового угля, применяемого в процессе гидрогенезации / Т.М.Хренкова, Н.Л.Голденко // Химия твердого топлива. – 1978. – № 5. – С. 44–45.
19. Кузнецов П.Н. / Влияние обработки пучком ускоренных электронов на состав и надмолекулярное строение бурых и каменных углей ряда метаморфизма / П.Н.Кузнецов, Ю.Ф.Патраков, А.С.Торгашин, и др. // Химия в интересах устойчивого равновесия. – 2005. – Т. 13. – С. 71–77.
20. Кирда В.С. Влияние тонкого измельчения на строение и свойства углей / В.С.Кирда, Т.М.Хренкова, И.Б.Киричко // Химия твердого топлива. – 1983. – № 6. – С. 45–52.
21. Николаев С.В. / Генерация газов ископаемым органическим веществом под воздействием механических колебаний / С.В.Николаев // Тез. докл X Юбилейного Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Ростов-на-Дону, 1986. – С. 167.
22. Лизун С.А. Определение физических параметров каменных углей в условиях воздействия полей различной физической природы: дис. ... канд. геолого-минералогических наук: 04.00.12 / Лизун, Степан Сергеевич. – Львов, 1984. – 235 с.