

УДК 622.81:622.33:622.023:539.217.5

№ держреєстрації 0109U002817

Інв. №

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України

ДЕРЖАВНИЙ ВИЩИЙ НАВЧАЛЬНИЙ ЗАКЛАД

"НАЦІОНАЛЬНИЙ ГІРНИЧИЙ УНІВЕРСИТЕТ"

(Державний ВНЗ "НГУ")

49005, м. Дніпропетровськ, пр. К.Маркса, 19; тел./факс (0562) 47 32 09,  
телекс 14 34 57 "АГАТ SU"; E-mail: shevchsergey@gmail.com

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи,

д-р техн. наук, проф.

\_\_\_\_\_ О.С. Бешта

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2011 р.

ЗВІТ

ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ВИПРОМІНЮВАНЬ  
У ВУГІЛЛІ ПІД ЧАС ЗМІНИ ТИСКУ, ТЕМПЕРАТУРИ  
ТА РЕЖИМІВ ФІЛЬТРАЦІЇ ФЛЮЇДІВ

(заключний)

ГП-424

Начальник НДЧ,  
канд. техн. наук, доцент

Р.О. Дичковський

Зав. каф. будівництва і геомеханіки,  
д-р техн. наук, проф.

О.М. Шашенко

Науковий керівник теми,  
д-р техн. наук, проф.

В.В. Соболєв

2011

Рукопис завершено 15 грудня 2011 р.  
Результати роботи розглянуті науково-технічною радою,  
протокол № 4 від 23 грудня 2011 р.

## СПИСОК АВТОРІВ

Науковий керівник, головний науковий співробітник, д-р техн. наук, професор	В.В. Соболев (вступ, висновок, розділ 2)
Головний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, с.н.с.	А.В. Чернай (підрозділ 2.5)
Відповідальний виконавець, старший науковий співробітник, канд. геол.-мін. наук, доцент	О.С. Поляшов (розділ 1)
Старший науковий співробітник, канд. геол. наук	Н.В. Білан (підрозділ 2.4)
Молодший науковий співробітник	А.О. Філіппов (підрозділ 2.2)
Молодший науковий співробітник	О.К. Іщенко (проведення експериментальних досліджень)
Лаборант	Д. Самовик (проведення експериментальних досліджень)
Нормоконтролер	Л.С. Шломіна

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 131 с., 54 рис., 3 табл., 4 додатки, 27 джерел.

Об'єкт дослідження – фазові перетворення у вугіллі.

Мета роботи – дослідження природи трансформації зовнішніх шумових сигналів в аналітичні сигнали, що знімаються із зразків вугілля під час активації механічним, тепловим і електричним полями.

Встановлено, що генерування електромагнітних шумів вугільною речовиною у діапазоні температур 30-40 °С обумовлено хімічними реакціями, які призводять до перетворення вугілля у газ за одночасного впливу тиску, температури та електричного поля. Розроблені теоретична модель структурних та фазових змінювань у вугіллі та рекомендації з вимірювання електричних характеристик вугілля у шахтних умовах на основі аналізу сучасних технічних рішень, елементної бази приладобудування та отриманих результатів.

Фізичний механізм магнітного сценарію реакцій між радикалами розглядається з точки зору їх енергетичного стимулювання магнітними полями, тобто експериментально реалізованою є ідея, відповідно до якої коло радикальних пар, які здатні рекомбінувати у стійкі молекули, значно розширюється у випадку, коли впливають слабкі магнітні поля. Вплив магнітного поля на систему «органічна маса вугілля – радикали», окрім стимулювання реакцій між радикалами, призведе до стабілізації та росту вуглецевих структур з регулярним розташуванням атомів: двовимірні сітки, ланцюжки і т.п.

Практичне застосування одержаних результатів з магнітної обробки вугілля може бути пов'язане з утворенням нового способу зменшення інтенсивності викидів вугілля та газу.

Галузі, у яких передбачається використання одержаних результатів: паливо-енергетична, гірничодобувна і галузеві інститути (ДержМакНДІ), академічні інститути (ІГТМ НАН України, ІФГП НАН України), вищі навчальні заклади (НГУ, ДНТУ та ін.).

**НАНОСТРУКТУРА ВУГІЛЛЯ, ЕЛЕКТРИЧНЕ І МАГНІТНЕ ПОЛЕ, ЕЛЕКТРОМАГНІТНІ ШУМИ, ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ**

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
1 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЙНИХ СИГНАЛІВ, ЩО СУПРОВОДЖУЮТЬ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВУГІЛЛІ ПІД ВПЛИВОМ ТИСКУ ТА НАГРІВАННЯ .....	9
1.1 Розробка рекомендацій з вимірювання питомого електричного опору вугілля у шахтних умовах.....	10
1.2 Аналіз сучасних рішень, що забезпечують одержання емісійних сигналів та використання їх на практиці.....	18
1.3 Методичне та метрологічне забезпечення виконання вимірювань електричних характеристик вугілля.....	26
1.4 Розробка нових методик та технічних рішень в області виконання вимірювань і управління фізико-хімічним станом вугілля.....	36
2 ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПЕРЕТВОРЕННЯ НАНОСТРУКТУРИ ВУГІЛЛЯ ПІД ВПЛИВОМ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ.....	46
2.1 Прибори, обладнання та матеріали, використані у дослідженнях.....	47
2.2 Електрохімічна активація наноструктурних компонентів кам'яного вугілля.....	48
2.2.1 Експериментальні результати.....	49
2.2.2 Обговорення одержаних результатів.....	55
2.3 Стійкість фаз, що вміщують вуглець, у вугіллі під час впливу слабого електричного струму та пульсуючого магнітного поля.....	55
2.3.1 Фізико-математична модель стійкості хімічних зв'язків у компонентах вугілля під час впливу електричного струму .....	57
2.4 Магнітна активація хімічних процесів у кам'яному вугіллі.....	64
2.4.1 Експериментальні результати та їх обговорення.....	65
2.5 Роль g-фактора.....	73
2.5.1 Мультиплетність спектрів і спін електрона.....	76
2.5.2 Результуючий механічний момент багато електронного атома.....	78
2.5.3 Магнітний момент атома.....	79

	5
2.5.4 Атом у магнітному полі. Ефект Зеемана.....	81
2.5.5 Динаміка молекулярних рухів.....	87
2.5.6 Динаміка радикальних рухів.....	90
2.6 Механізми та особливості утворення вуглецевих фаз у вугіллі різних марок .....	98
2.6.1 Фізико-хімічний механізм утворення вугілля.....	98
2.6.2 Викиди вугілля й газу (фізична модель).....	101
2.6.3 Вугілля як нанорозмірна система.....	103
2.6.4 Основні теоретичні результати.....	104
2.6.5 Інтерпретація результатів.....	106
ВИСНОВКИ.....	110
Перелік посилань.....	114
Додаток А Звіт про патентні дослідження.....	117
Додаток Б Витяг з протоколу засідання кафедри будівництва і геомеханіки.....	126
Додаток В Витяг з протоколу засідання секції НГУ.....	128
Додаток Г Відгук с.н.с. ІГТМ НАН України , д.т.н, проф. В.В. Мінеєва.....	130

## ВСТУП

Актуальність роботи. Під час проведенні гірничих виробок змінюється природний напружений стан масиву гірських порід, що призведе до деформування порід навколо виробки. Характер прояву деформацій гірничих виробок та їх інтенсивність часто визначають вибір способів, які б їх зменшували, і залежать від фізико-механічних та хімічних властивостей гірських порід, глибини розробки, параметрів кріплення, характеру процесів, що протікають під час руйнування бокових порід. Значні зсування гірських порід відбуваються й попереду очисного вибою. Вугільний пласт та породи (геологічні тіла), виробки з кріпленням та обладнання (технічні елементи) – представляють собою типову геотехнічну систему, у якій геологічні тіла та технічні елементи мають між собою функціональні зв'язки. Очевидно також і те, що змінювання в одному геологічному тілі (за природної чи техногенної причини) можуть активно впливати на фізичні, механічні та хімічні процеси у іншому. Наприклад, очисні роботи на вугільних пластах принципово змінюють характер напруженого стану у породах, а також у виробках, що в цілому призведе до змінювання стійкості виробок.

Проблема, на вирішення якої спрямовано проект, полягає у тому, що будь-які перетворення фізико-хімічного характеру повинні випромінювати відповідні електромагнітні чи акустичні сигнали з відповідними характеристиками. Головна задача полягає в ідентифікації того чи іншого сигналу за природою та механізмами фізико-хімічних явищ, що протікають у вугіллі. Складність задач полягає у тому, що вугілля є наноструктурною системою, яка складається з нанокристалітів та ланцюжкових структур, і тому у порівнянні з конденсованою речовиною має свої властивості та характеристики фізико-хімічних змінювань.

Використовування шкідливих, накладених на корисний вимірюваний сигнал, шумів як інформативних характеристик контрольованого об'єкту є новим напрямком досліджень, що дозволяє в цілому змінити стратегію і тактику вимірювального експерименту в гірничій справі. Проект націлений на дослідження шумових характеристик, що виникають у вугіллі середніх та інших стадій ме-

таморфізму під впливом структурних перебудов, що супроводжують змінення тиску, температури та фільтрації флюїдів у вугіллі.

Загальною науково-технічною задачею є необхідність придушення шумів, що супроводжують усі вимірювальні процедури в умовах діючих шахт, особливо на великих глибинах, коли спонтанно в локальних об'ємах вугільних пластів і порід, що їх вміщують, відбуваються структурно-текстурні перетворення. Вони, з одного боку, є результатом деструктивних процесів у геологічних об'єктах, а з іншого – процесів утворення нових структурних елементів.

Дослідження поведінки вугільної речовини в умовах, які властиві природним, сприяють одержанню принципово нових даних і створенню нових методів контролю масиву гірських порід. Найбільшу зацікавленість, як для фундаментальної науки, так і практичної реалізації представляє можливість використання всього спектру реєстрованої інформації як корисного (аналітичного) сигналу.

Дослідження вугільної речовини в природних і техногенних умовах дозволяє орієнтуватися в умовах, що виникають перед розв'язуванням газодинамічних явищ, крихкого саморуйнування порід, які вміщують вугілля. Другий напрямок досліджень полягає у з'ясуванні хімічного механізму розкладання структури вугілля під час руйнування на тверду, рідинну та газоподібну фази.

Фахівці у цій області досліджень традиційно використовують генерацію шумів самими геологічними об'єктами (активний спосіб). В даній роботі використовуються будь-які зовнішні шуми, які при взаємодії з активним вугіллем, вибірково поглинаються або, навпаки, інтенсифікуються у певних інтервалах температур і тиску чи при певній швидкості фільтрації флюїду. Саме при дослідженні останнього очікується отримання нових даних, на підставі яких можливе створення нетрадиційних технологій моніторингу масиву гірських порід.

Наукові дослідження з проблеми використання шумів, що генеруються масивом гірських порід, проводилися у Всеросійському науководослідному інституті (м. Санкт-Петербург, РФ), Московському державному університеті (м. Москва, РФ), Інституті геодинаміки Сибірського відділення

РАН (м. Новосибірськ, РФ), Інституті геотехнічної механіки НАН України ім. М.С. Полякова (м. Дніпропетровськ, Україна). Встановлено, що ефективність використання геофізичних методів досліджень масиву гірських порід знижується саме через наявність шумів.

У закордонних наукових закладах такі дослідження не проводилися, але результати аналогічних робіт були надруковані при дослідженнях процесу фільтрації флюїдів крізь вугілля в Університеті штату Алабама, відділ геологічних наук (2002 р.).

Експериментальні дослідження електромагнітних характеристик проводилися на зразках вугілля, що активовані окремо механічним, тепловим та електричним полями, сполученнями цих полів (механічного та теплового, механічного та електричного, теплового та електричного), водночас з дією механічного, теплового та електричного полів.

Теоретичні дослідження одержаних результатах здійснювалися шляхом фізико-математичного моделювання процесів з використанням закономірностей квантової механіки та кінетики поверхневих хімічних процесів.

Проведені у 2009-2011 рр. науково-дослідні роботи – це є комплекс експериментальних і теоретичних досліджень, які являють собою логічне продовження та розвиток результатів одержаних у 2007-2008 р.р.



# 1 ДОСЛІДЖЕННЯ ЕМІСІЙНИХ СИГНАЛІВ, ЩО СУПРОВОДЖУЮТЬ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ВУГІЛЛІ ПІД ВПЛИВОМ ТИСКУ ТА НАГРІВАННЯ

Хаотичний рух в речовині носіїв електричних зарядів дискретної природи породжують шуми – хаотичну зміну електричних макрохарактеристик (напруження, струм). Флуктуюча різниця потенціалів у провідниках створює тепловий шум, у напівпровідниках – дифузійний та генераційно-рекомбінаційний шуми. У діелектриках шуми виникають під час зміни термобаричних умов, у діаманетиках під впливом коливань напруженості зовнішнього магнітного поля [1].

Під шумами будемо розуміти електромагнітні випромінювання будь-яким матеріальним об'єктом об'ємом ( $V$ ) або певною його частиною ( $\Delta V$ ). Лінійний розмір випромінюючого об'єкта необмежений. Він може змінюватися у найширшому діапазоні: від розмірів елементарних частинок до Землі у цілому і розмірів космічних об'єктів. Планета Земля генерує шуми, які у своїй сукупності становлять природне електромагнітне поле (ПЕМПЗ). У земній корі існують свої джерела шумів – мінерали, гірські породи, масив гірських порід. Шуми короткочасно можуть відрізнятися інтенсивністю, що істотно перевищує фонові значення. Такі шуми називають імпульсним електромагнітним випромінюванням (ІЕМВ).

Дослідження фону і характеристик імпульсів електромагнітних шумів дозволяє отримати корисну інформацію про генеруючих їх об'єктах. Напруженість фону шумів як контрольований параметр може бути використаний під час вирішення практичних завдань, у тому числі завдань геології та гірничої справи [2].

Викладені нижче результати досліджень засновані на експериментальних даних, отриманих при вивченні фонових значень шумів у радіочастотному діапазоні низьких частот 30-150 кГц. Вимірюваними параметрами шумів служили напруженість електричної ( $E$ ) і магнітної ( $H$ ) складових фону. За рекомендацією Міжнародної організації IRPA, Міжнародного комітету з неіонізуючих випромінювань INIRC розмірність одиниць виміру – вольт на метр (В/м) і ампер на метр (А/м) відповідно.

Експериментальні роботи з контролю напруженості шумів у лабораторних, польових і шахтних умовах наведені нижче.

### **1.1 Результати лабораторних вимірювань питомого електричного опору у лабораторних умовах**

Вимірювання питомого опору вугілля на постійному струмі згідно зі стандартною методикою виконання вимірювань (наприклад за ГОСТ 4668-75) проводиться шляхом активації досліджуваного вугілля полем електричного струму. Реєстровані криві запису зміни струму при стисненні і нагріванні зразків вугілля за регламентованої методики не зашумлені.

Під час проведення лабораторних досліджень вугілля, передбачених тематичним завданням, у вимірювальний експеримент залучалися зразки вугілля різних форм і геометричних розмірів. Розглянемо два крайніх випадки у зміні об'єму, що активується. Об'єм вимірювального осередку змінювався зі збереженням циліндричної форми: від надання вугіллю форми циліндра до форми таблетки на вимірювальному стенді (рис. 1.1). Вимірювальним осередком служила виготовлена з мармуру труба з внутрішнім діаметром 9 мм і зовнішнім – 45 мм. Вугілля засипалося в осередок і стискалося металевими пуансонами.

Вимірювальний стенд складається з таких приладів: джерело стабілізованого електричного струму, вимірювальні головки, двохкоординатний самописець, цифровий осцилограф, гідравлічний настільний прес.

Активація вугілля стисненням призводить до появи слідів пластичного деформування. За одноосьового стискання порошкоподібного вугілля, якому у вимірювальному осередку надавалася форма циліндра (висота/діаметр=10), вугілля поблизу торців, що контактують з пуансонами, спресовуються. Вугілля центральній частині осередку залишалося у сипучому стані. Газ, що міститься у порожнинах порошку, під час проведення випробувань виявляється заблокованим.

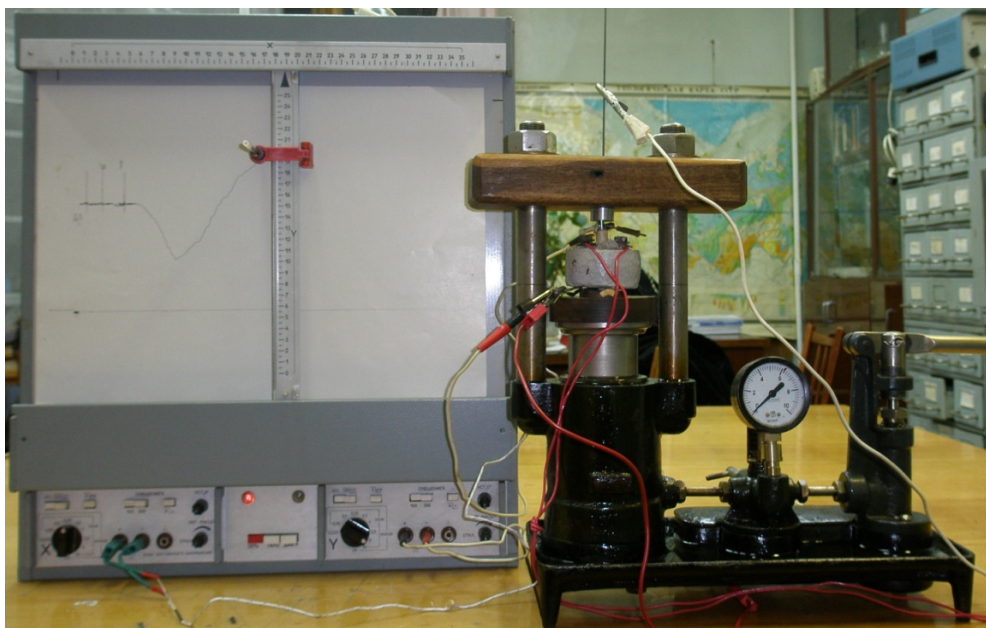


Рисунок 1.1 – Зовнішній вигляд частини станда – прес з вимірювальним осередком двохкоординатним самописцем типа Н-307

Під час вимірювання питомого електричного опору використовувався постійний електричний струм, що споживався від стабілізованого джерела напруги 20 В. Величина струму, споживаного від стабілізованого джерела, під час проходження через вугілля при зміні умов (тиску, температури, довжини циліндра) змінювалася.

Встановлено, що активація вугілля полем постійного електричного струму питомої потужності менше  $2 \cdot 10^4$  Вт/м<sup>3</sup> призводить до побічного ефекту: на кривій змінення струму з'являються електромагнітні шуми (рис. 1.2). Шуми спостерігалися у температурних інтервалах 30-40 і 90-150 °С. Розкрити природу виникнення електромагнітних шумів у вугіллі під час пропускання через нього постійного електричного струму можна за допомогою отриманих результатів спостережень.

По-перше, електроактивація вугілля зі збільшенням величини питомої потужності призводить до зникнення електромагнітних шумів. Збільшення величини питомої потужності струму забезпечувалося зменшенням об'єму випробуваного вугілля – зменшенням висоти циліндричного зразка вугілля.

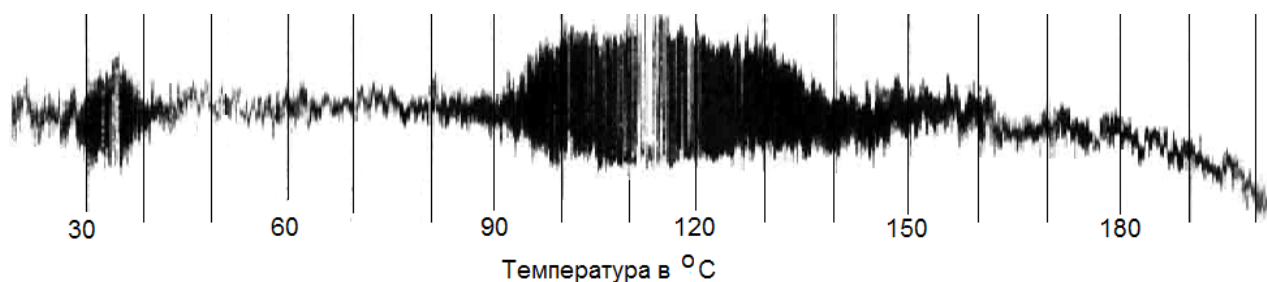


Рисунок 1.2 – Змінення електричного струму попередньо стисненого зразка вугілля (56 МПа) в процесі нагрівання

Граничним зменшенням висоти зразка служило отримання таблетки товщиною менше 1 мм, що відповідає співвідношенню діаметр/висота $\approx$ 10. В результаті електробаротермоактивації після вилучення з вимірювального осередку в разі випробувань зразка циліндричної форми вугілля розсипалося на порошок, а якщо в разі випробувань у формі таблетки вугілля зберігало додану йому форму (рис. 1.3). Сліди пластичного деформування вугілля в даному випадку очевидні. Вугільна маса, отримана у формі таблетки, придатна для проведення досліджень іншими методами. Візуальний аналіз поверхні контакту вугілля – електрод, якими служили пуансони, дозволяє зробити висновок, що рельєф поверхні таблеток у випадку випробувань порошку крупністю 0,1-0,16 мм істотно менше. Для цього порошку поява шумів у вугіллі циліндричної форми найбільш яскраво виражена. Таке поєднання фактів вказує на те, що менш чітко виражене пластичне деформування на торцях циліндра, але все ж присутнє, забезпечує кращу ізоляцію газу у зразку і внутрішній масоперенос, який може сприяти перетворення частини постійної складової струму у змінну складову.

По-друге, на експериментально отриманих в інтервалі температур 20-200 °C кривих теплових ефектів виділяються дві аномальних ділянки: близько 40 і 90 °C (рис. 1.4). Тепловий ефект у діапазоні температур 60-130 °C відображає розвиток у вугіллі процесу випаровування вологи. Тепловий ефект, що виявляється близько 40 °C пов'язаний, ймовірно, з перебудовою зв'язків газорідної фази з твердим скелетом речовини вугілля.

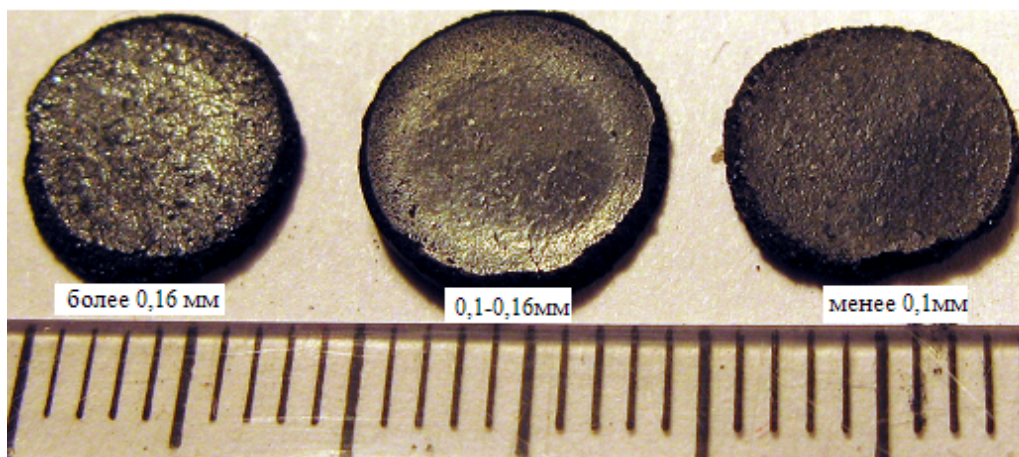


Рисунок 1.3 – Вид таблеток, отриманих у ході активації порошкоподібного вугілля нагріванням, стисканням і пропусканням через них постійного електричного струму

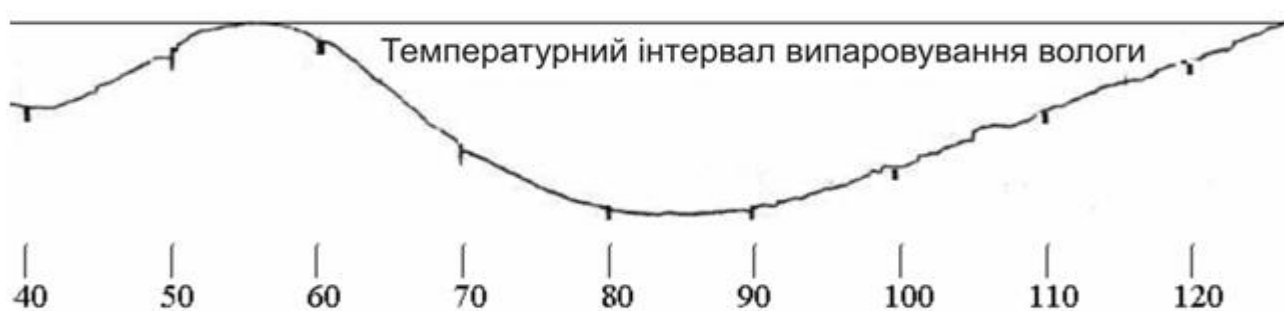


Рисунок 1.4 – Диференційна крива термограми зразка вугілля марки Ж (під тиском 1 атм)

У разі застосування більш чутливих і менш інерційних термопар на кривій теплових ефектів в інтервалі температур 70-100 °С виділяються більш детальні особливості (рис. 1.5). Вони пов'язані зі ступінчастоподібною зміною кривої (на рис. 1.5 показані відрізками прямих ліній). Це відображає факт залучення у процес пароутворення води, яка має різну енергію зв'язку з твердим скелетом речовини вугілля. У вугіллі після тривалого зберігання вугілля в лабораторних умовах і зразках вугілля після визначення вологості аналогічних особливостей на диференційній термограмі не виявлено. Мабуть, вугілля під час зберігання у ла-

бораторних умовах втрачає здатність перебувати у стані з більш чітким розходженням енергії зв'язку різних фізико-хімічних станів вологи. Згодом енергія зв'язку різних видів станів вологи вирівнюється, що і призводить до прояву відомих кривих теплових ефектів під час нагрівання вугілля до температури 100 °С.

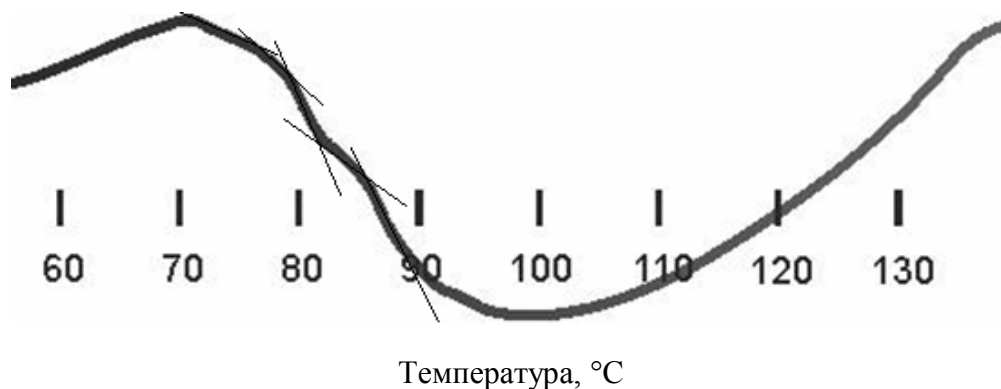


Рисунок 1.5 – Вид диференційної кривої термограми вугілля, зареєстрованої під час застосування чутливих термопар

Таким чином, об'єктом подальших досліджень служить пошук взаємозв'язків струму, вмісту вологи і концентрації носіїв електричних зарядів.

По-третє, активація досліджуваних зразків вугілля зі збільшенням питомої енергії постійного електричного струму (випадок таблетування) дозволяє реєструвати під час визначення питомого електричного опору криву зміни струму без шумів. Питомий опір вугілля розраховують з виразу:

$$\rho = \frac{U \cdot R \cdot S}{I \cdot L} = \frac{R \cdot S}{L},$$

де  $R$  – опір зразка проходженню через нього струму ( $I$ ) при напрузі ( $U$ ), в Ом;  $S$  – площа контакту вугілля-електрод, м<sup>2</sup>;  $L$  – відстань між електродами, м.

При вимірюванні значень питомого електричного опору вугілля отримують результати з істотним розкидом. Розкид результатів вимірювань опору у лабораторних умовах обумовлений неоднорідністю поля постійного електрич-

ного струму в об'ємі зразка вугілля ( $\Delta V$ ). Причин формування неоднорідності розподілу поля електричного струму у порошкоподібному вугіллі декілька і введенням в розрахункову формулу значень геометричних параметрів – площі контакту вугілля-електрод ( $S$ ) і довжини між контактами ( $L$ ) компенсувати неоднорідність поля не вдається.

Причиною, що викликає формування неоднорідності електричного поля у вугіллі служить не стільки сам мікрокомпонентний склад, скільки його різна реакція на зміни тиску і температури. Розглянемо криву зміни струму при нагріванні і охолодженні вугілля в зразку-таблетці (рис. 1.6). Верхня крива на електротермобародіаграмі відображає властивості частини зразка вугілля – концентратом мікрокомпонентів групи інертніта. Більш висока концентрація носіїв електричного струму в інертніте визначає його низьку чутливість до термобаровпливу.

Середнє положення на рис. 1.6 займає крива, що відображає електричні властивості здебільшого вугілля – мікрокомпонентів групи вітриніту. Вони мають найбільш високу чутливість до термобаровпливу.

Причиною появи шумів може служити якість гальванічного контакту вугілля-електрод ( $S$ ). На рис. 1.7 представлені зображення поверхні контакту електрод-вугілля у збільшеному вигляді. На них спостерігаються сліди зменшення рельєфу, ущільнення та тріщиноутворення. Зміна рельєфу поверхні контакту вугілля-електрод відзначається з моменту досягнення температури 40 °С, пресування – з 70 °С, інтенсивне утворення тріщин – з 100 °С. Ущільнення (пресування) порошкоподібного зразка вугілля і початок тріщиноутворення розвиваються майже одночасно. Формування каналів відводу продуктів газопароутворення передує сам процес пароутворення, інтенсивність якого збільшується після досягнення температури 100 °С.

Утворення тріщин збільшує гетерогенність поверхні контакту і при випробуванні циліндричного зразка – це може привести до зростання інтенсивності шумів.

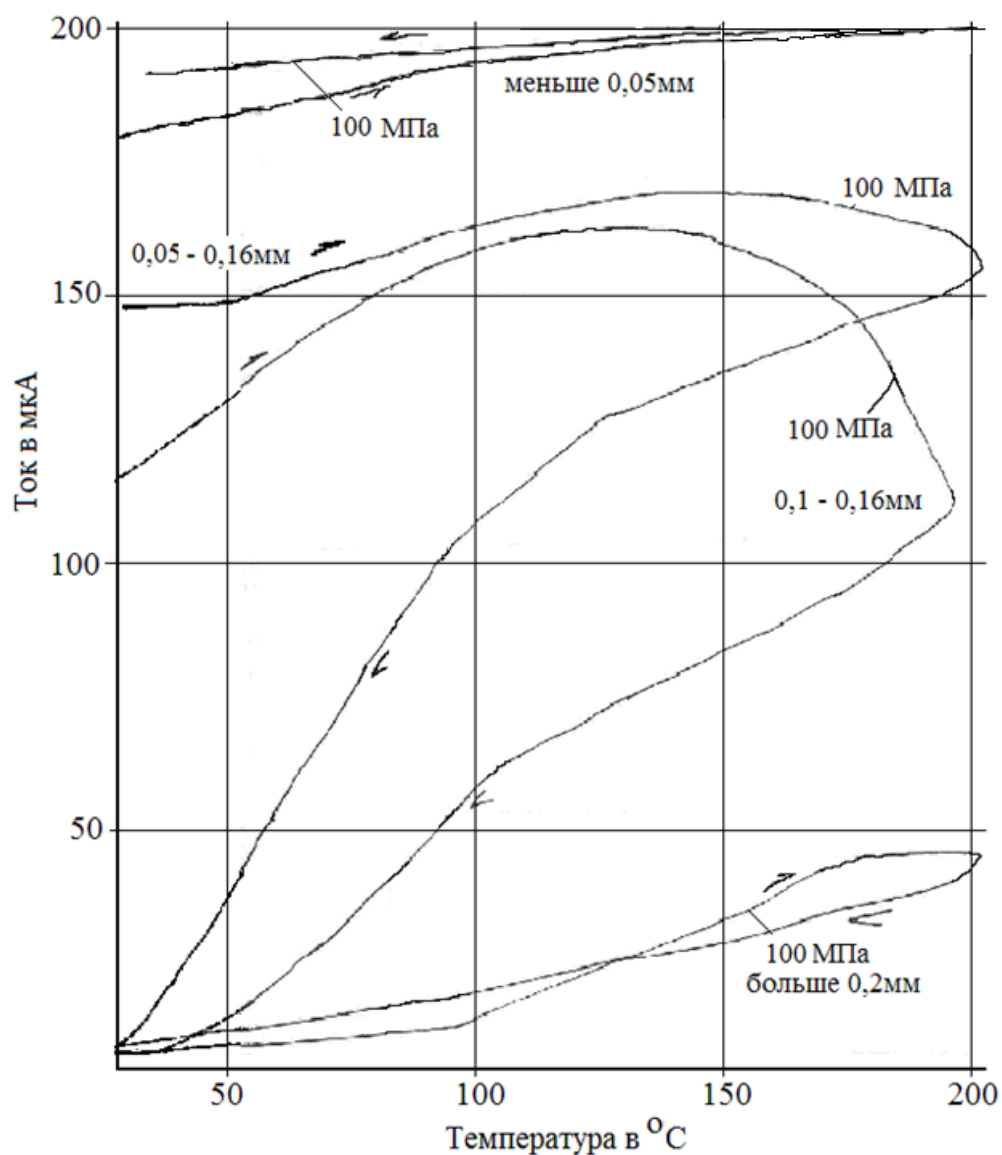


Рисунок 1.6 – Криві електротермобарограми, отримані під час випробування однієї й той самої проби вугілля марки Ж крупністю менш 0,05 мм; 0,1-0,16 мм і більше 0,2 мм

Візуалізація поверхні вугілля-електрод ( $S$ ) в полі струмів високої частоти [3] служить прямим доказом неоднорідності електричного стану поверхні контакту (рис. 1.8). На берегах тріщин і границь контактів мікрокомпонентів з різною електропровідністю, як, наприклад, пірит і вітриніт формуються локальні ділянки напруженості електромагнітного поля, які здатні викликати коронний розряд – джерело електромагнітного шуму.



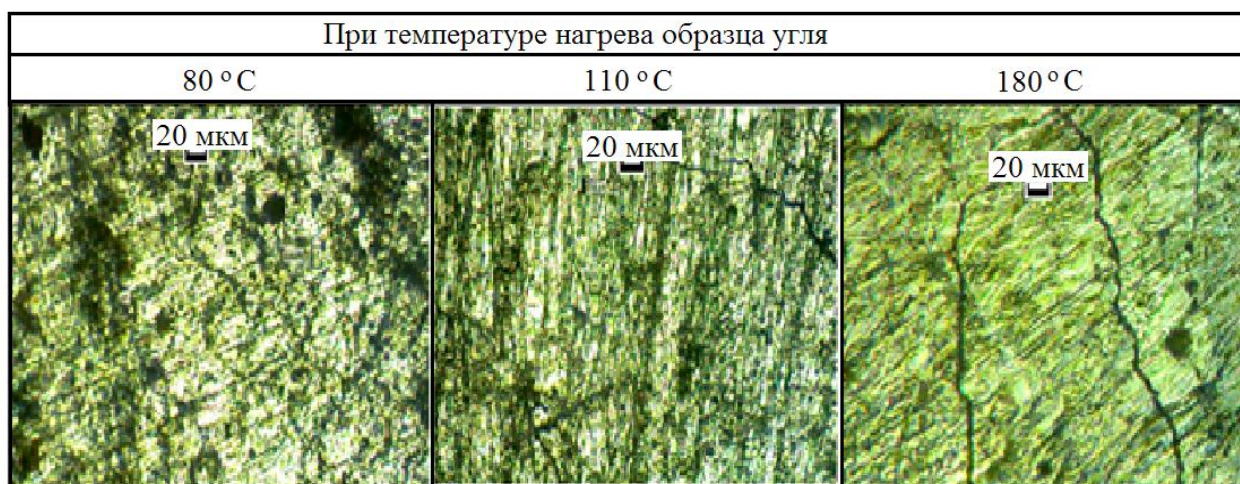


Рисунок 1.7 – Зображення поверхні контакту вугілля – електрод. Після обробки вугілля при температурі 80, 110 і 180°С

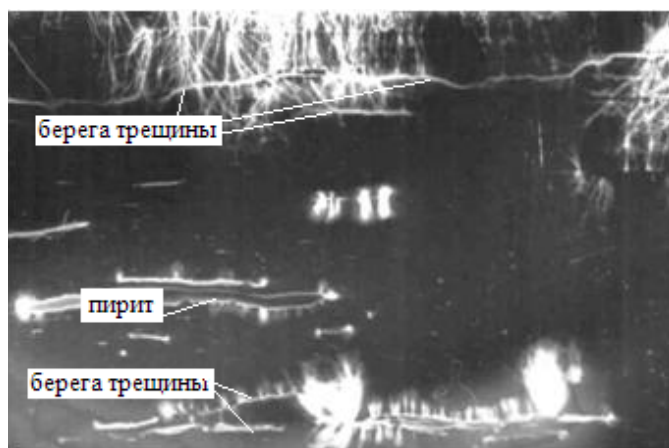


Рисунок 1.8 – Характер розподілу напруженості електричного поля на поверхні контакту вугілля-електрод у полі струмів високої частоти

Спроби прямої реєстрації електромагнітного випромінювання активованим вугіллям за допомогою індикатора напруженості електромагнітного поля, оснащеного штиривою антеною успіхом не завершилися. Однак, при підключенні в якості антени котушки, намотаної на аморфний феромагнітний сердечник, було відзначено випадки зростання значень напруженості електромагнітного випромінювання під час електробаротермоактивації вугілля. Для продовження прямих вимірювань електромагнітних шумів потрібна спеціальна вимірювальна апаратура.

Таким чином, вологість, стан поверхні контакту вугілля-електрод, потужність споживаного струму – основні чинники, що визначають значення питомого електричного опору і електромагнітне випромінювання під час активації вугілля. Дискретність фактичного контакту і складний розподіл носіїв електричного заряду поблизу поверхні і в об'ємі служать джерелами шумів при активації вугілля. Зміна концентрації носіїв пов'язана з перерозподілом електрики на неоднорідностях. Можливо, процес випаровування вологи у вугіллі багатостадійний і в ньому беруть активну участь носії електрики.

Активация вугілля середніх стадій метаморфізму механічним ( $E_P=p \cdot V$ ), тепловим ( $E_T=k \cdot T$ ) і електричним ( $E_i=I \cdot U \cdot t$ ) полями супроводжується електромагнітним випромінюванням (шумами). Нехай енергія активації зразка вугілля ( $E$ ) дорівнює сумі механічної ( $E_P$ ), теплової ( $E_T$ ) та електричної ( $E_i$ ) складових. Енергія активації стимулює об'ємні ( $E_V$ ), поверхневі ( $E_S$ ) процеси, і, частково, здатна виявитися у вигляді електромагнітних випромінювань ( $E_f$ ):

$$E = E_P + E_T + E_i = E_V + E_S + E_f.$$

В цьому випадку встановлення закономірностей електрохімічних явищ у вугільних системах можливо за допомогою дистанційного методу досліджень – електромагнітного контролю. Електроповерхневі властивості та приповерхневі процеси визначають взаємодії на границі розділу фаз рідина-газ-тверде тіло, де, імовірно локалізовані джерела випромінювання "шумів".

## 1.2 Методика польових вимірювань електромагнітних шумів

На земній поверхні електромагнітне поле (ЕМП) формується природними і штучними джерелами, які формують напруженість за рахунок, в основному, випромінювання на частотах 10-30 кГц. Впливом випромінювань, пов'язаних з атмосферними явищами і які проявляються у діапазонах частот 0,5-1 кГц і 6-8 кГц, під час наземних вимірювань напруженості ЕМП в цьому діапазоні частот можна знехтувати.

У земну кору електромагнітний потік з земної поверхні глибше 100 м не проникає. У гірських виробках фон ЕМП формується своїми джерелами випромінювань, які в даний час продовжують вивчатися.

Напруженість електромагнітного поля є градієнтом деякої потенційної функції виду  $\Psi(x, y, z, t)$ . Для довільно вибраної точки земної поверхні  $(x, y, z)$  у момент часу  $(t)$  вираз для електричної складової напруженості можна записати у вигляді:

$$E_{(t)} = -\nabla\Psi(x, y, z, t). \quad (1.1)$$

Залежність величини напруженості  $E_{(t)}$  від часу потребують методичних зусиль при організації вимірювального процесу.

При виборі засобів вимірювань для проведення польових досліджень керувалися результатами аналізу параметрів ЕМП: напруженість, діапазон частот і чутливість антенно-приймального тракту приладу. Очевидно, що параметром, який вимірюється, повинна бути обрана напруженість ЕМП. Під час виготовлення індикатора напруженості ЕМП орієнтувалися на характеристики приладів, виготовлених в Росії – АТ-002, "СТАРТ-1", ІЭМИ-1 (Новосибірськ). У порядку особистої ініціативи вимірювач напруженості електричної складової ЕМВ був виготовлений з чутливістю не менше 3 В/м, який працює в частотному діапазоні  $25,5 \div 72,5 \cdot 10^3$  Гц. Зовнішній вигляд індикатора у порівнянні з приладом ІЭМИ-1 наведено у табл. 1.1.

Працездатність індикатора ІНэмп 2 була протестована у польових умовах щодо показань, зареєстрованих індикатором РВИНДС, який виготовляється на Україну Західноукраїнською геофізичною експедицією і взято за базовий аналог. На рис. 1.9 показані порівняльні результати вимірів напруженості ЕМП, виконані за одним і тим же профілем базовою та тестуємим приладами. В індикаторі РВИНДС використана антена для вимірювання магнітної (датчик – котушка, виконана на феритовому стержні), в індикаторі ІНэмп 2 – штирєва антена для вимірювання електричної складової ЕМП.

Таблиця 1.1 – Порівняльні характеристики індикаторів напруженості ЕМП

<p>Вимірювач електромагнітного випромінювання гірських порід ИЭМИ-1 (Новосибірськ)</p>	<p>Вимірювач напруженості ЕМП ИНэмп 2 (Дніпропетровськ)</p>
	
<p>Діапазон частот <math>(10 \div 70) \cdot 10^3</math> Гц. Чутливість не менше 5,6 В/м. Виконання – для застосування у шахт- них умовах.</p>	<p>Діапазон частот <math>(25,5 \div 72,5) \cdot 10^3</math> Гц. Чутливість не менше 3 В/м. Виконання – для застосування у польових умовах.</p>

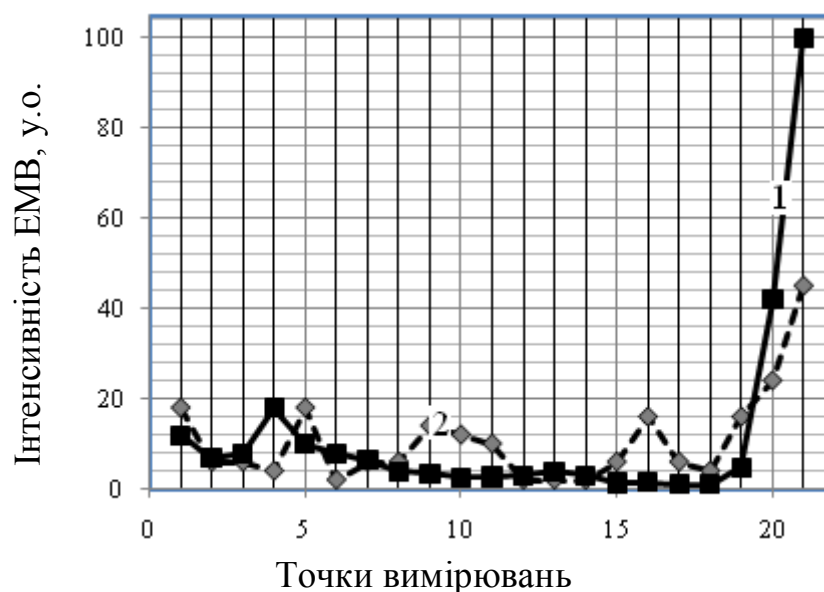


Рисунок 1.9 – Результати паралельних вимірювань напруженості електричного поля (крива 1 побудована за результатами вимірювань індикатором ИНэмп 2) і магнітного поля (крива 2 побудована за результатами вимірювань індикатором РВИНДС).

Криві, побудовані за результатами вимірювань напруженості за маршрутом, змінюються без істотних відмінностей. Аномальне значення у точці вимірювань 21 обумовлено наявністю техногенного джерела – трелею, розташованого у 5 метрах. Штиркова металева антена у даному випадку показала більш високу чутливість (рис. 1.9).

Перші результати вимірювань середніх значень напруженості електричної складової ЕМП у смузі частот 20-100 кГц були отримані за спрощеною методикою. Відлік значень виконувався щодо нульового значення, що виставляється на індикаторі при від'єднаній антені працюючого приладу. Після приєднання антени до корпусу приладу на індикаторі висвічується деяке значення, яке свідчить, що на вхід підсилювача з антени надійшов сигнал. Робоче положення антени – вертикальне. Антена звернена до землі. Під час переміщенні за маршрутом прилад не вимикається. Переноситися індикатор від точки до точки вимірювання може в будь-якому положенні. Вимірювальний процес може здійснюватися одним або двома виконавцями. Під час роботи на поверхні точки вимірювання напруженості ЕМП корисно виносити на фотознімок місцевості. Відстань між точками вимірювань вибирається з урахуванням мінливості напруженості ЕМП розв'язуваної задачі. Нами використовувалася крок спостережень від 1 до 50 м.

На ділянках з витягнутими аномальними зонами профілі орієнтуються перпендикулярно осі простягання аномалій, коли відстань між профілями можна збільшити. На ділянках з ізометричними аномальними зонами відстані між точками вимірювань і між профілями можна вибирати рівними.

Вихідні і кінцеві точки вимірів маршруту поєднують в одній (початкова точка) з обов'язковою фіксацією часу вимірювань. Це дозволяє визначити тривалість маршруту ( $\Delta\tau$ ) і оцінити нестабільність ЕМП з виразу:

$$\delta = \frac{E_{i+\Delta\tau} - E_i}{E_i} 100\%, \quad (1.2)$$

де  $E_i$  – вимірювання у вихідній точці вимірювання;  $E_{i+\Delta\tau}$  - повторне вимірювання вихідній точці вимірювання.

Експериментальні дані приймалися до аналізу при нестабільності ЕМП  $\delta \leq 20\%$ . В іншому випадку маршрут бракували і виконували вимірювання повторно. Необхідність повторних вимірювань викликана можливістю пропуску реальних або виявлення помилкових аномалій. Стабільність індикатора контролювалася за результатами внутрішнього тестування.

Важливість контролю стабільності ЕМП продемонстрована наступними даними. На рис. 1.10 показаний характер зміни напруженості ЕМВ за результатами вимірювань на частоті 30 кГц протягом 5 годин з періодичністю близько 10 хв. Вимірювання напруженості в смузі частот 30- дає більш згладжений вигляд кривої зміни напруженості.

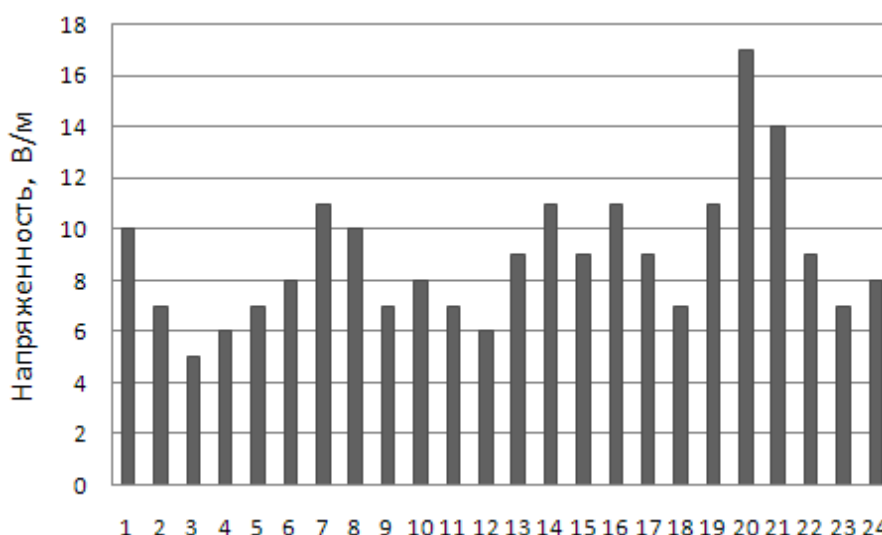


Рисунок 1.10 – Характер зміни напруженості ЕМП у часі в одній і тій самій точці спостереження, розташованій на березі р. Дніпро (с. Старі Кодаки)

На підставі аналізу кривої зміни напруженості можна рекомендувати обмежувати тривалість маршруту 20 хв.

Були виконані багаторазові виміри напруженості ЕМП по одному і тому ж опорному маршруту в різні дні місяця. На рис. 1.11 наведено криві зміни напруженості ЕМП на частоті 30 кГц по опорному маршруту. Вимірювання вико-

нані в різні дні місяця: ряд 1 – 4.06.11; ряд 2 – 16.06.11; ряд 3 – 20.06.11; ряд 4 – 23.06.11.

На підставі аналізу кривих розподілу напруженості ЕМП по опорному маршруту зробити будь-які припущення про наявність аномальних ділянок по маршруту важко.

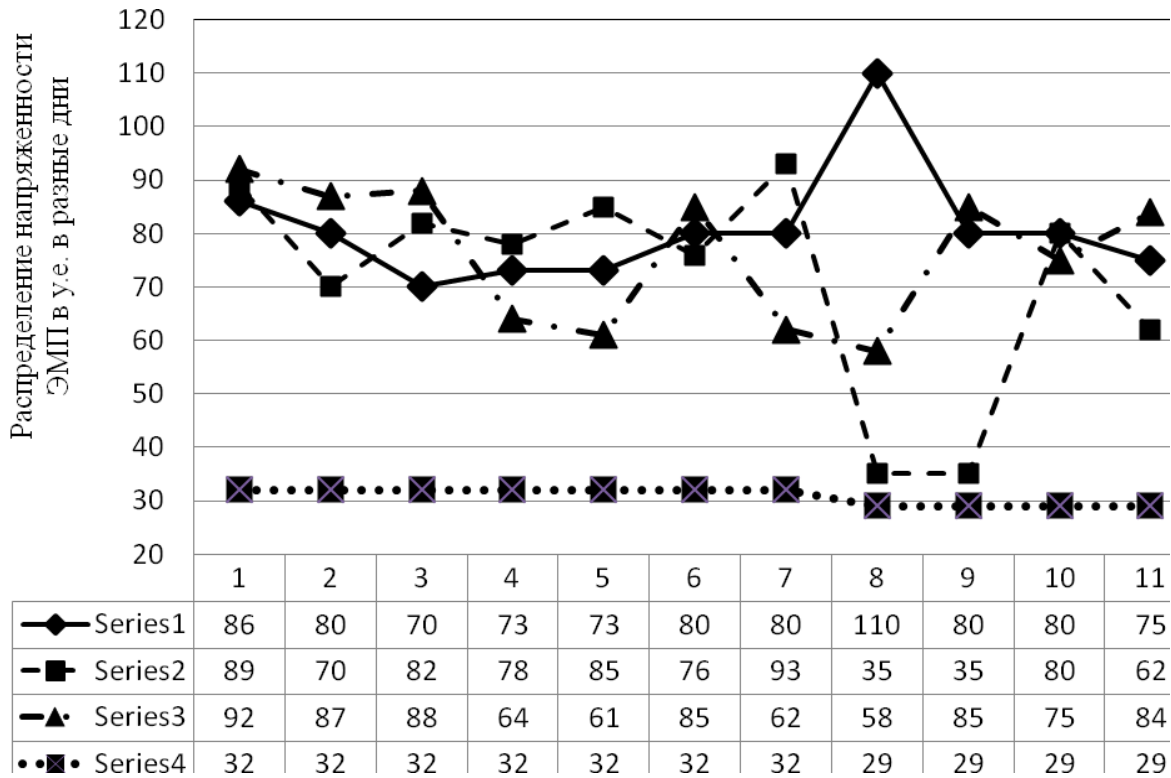


Рисунок 1.11 – Розподіл напруженості ЕМП по опорному маршруту за результатами вимірювань на частоті 30 кГц у різні дні місяця

Змінимо методику отримання для аналізу кривих розподілу напруженості ЕМП по маршруту. Для цього доповнимо результати вимірювань напруженості ЕМП на частоті 30 кГц даними вимірів напруженості у смузі частот 30-60 кГц, отриманими в усіх точках вимірювань по маршруту. На осі ординат відкладемо різниці напруженості, яка вимірюється в смузі частот і на фіксованій частоті. Тоді крива різницевого значень напруженості по опорному маршруту прийме вигляд (рис. 1.12).

На відміну від кривих, зображених на рис. 1.11, на кривих, представлених на рис. 1.12 можна виділити аномальні ділянки. Такий методичний прийом аналізу даних вимірювань напруженості ЕМП можна застосувати при польових вимірюваннях. Аномалії можуть бути одного або різного знака, але вони мають тенденцію до локалізації навколо одних і тих самих точок, тобто ділянки аномального розподілу напруженості ЕМП реально існують.

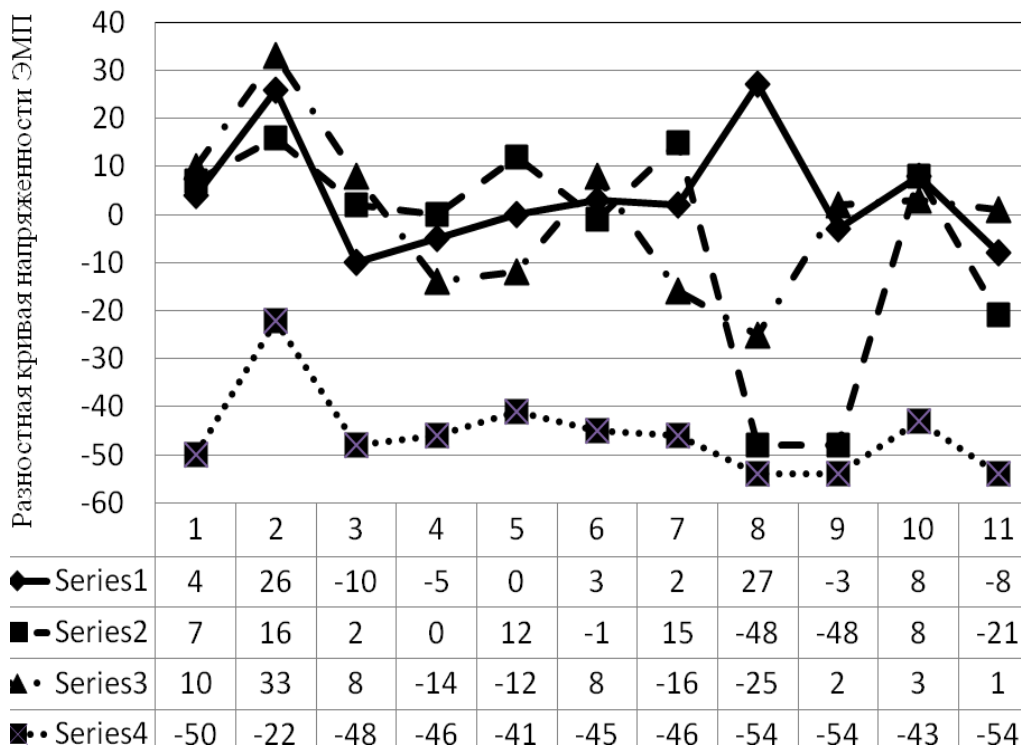


Рисунок 1.12 – Зміна різницевої кривої напруженості ЕМП по опорному маршруту

На рис. 1.13 представлені різницеві криві розподілу напруженості ЕМП, виміряні вздовж профілю при різних витратах часу на проходження маршруту ( $\Delta\tau$ ): 15 (крива 1) і 5 хв. (крива 2). Зі зменшенням витрат часу на проходження маршруту ( $\Delta\tau$ ) форма аномальних кривих змінюється.

Аналіз впливу витрат часу на проходження маршруту ( $\Delta\tau$ ) на характер розподілу напруженості ЕМП з пройденого маршруту, показав наступне. Зі зменшенням тривалості маршруту різницеві криві розподілу напруженості по маршруту можуть утворювати аномальні ділянки, розширювати їх, змінювати



полярність аномалій, приводить до розпаду аномалій на дробові фрагменти аж до їх зникнення.

Таким чином, витрати часу на виконання вимірювального процесу слід мінімізувати або виключити. Останнє можна реалізувати шляхом виготовлення датчиків напруженості ЕМП з ідентичними характеристиками і розміщенням їх у точках спостереження. Періодичне тестування датчиків з пульта контролю і автоматизоване зняття показань дозволить отримати реальну картину розподілу напруженості ЕМП. На даний час реалізація такого проекту технічних труднощів не викликає.

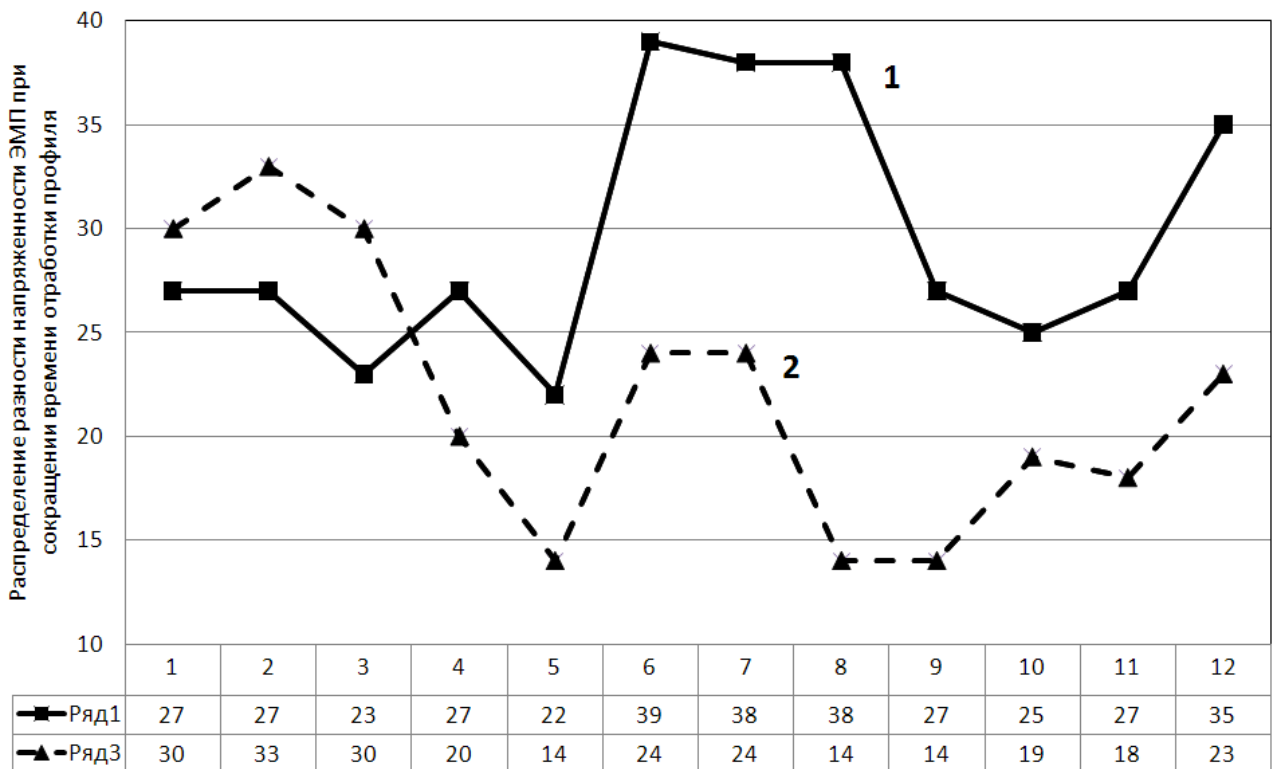


Рисунок 1.13 – Розподіл різниць кривих напруженості ЕМП уздовж маршруту, пройденого за 15 хв. (крива 1) і за 5 хв. (крива 2)

На підставі проведених робіт з контролю напруженості ЕМП запропоновано обмежувати тривалість маршрутів або реєструвати напруженість в кожній точці двічі: на фіксованій частоті і у смузі частот.

### 1.3 Результати польових досліджень електромагнітних шумів

Під час вимірювання електричної складової напруженості ЕМП слід обмежувати мінімальну відстань між антеною приладу і металевими поверхнями п'ятьма метрами. Інакше можливі спотворення результатів вимірювань через накладення випромінювань, що розсіюються металевими поверхнями.

Висоту антени від землі дотримувалася постійною і орієнтували у напрямку до поверхні землі. За результат вимірювань приймається середнє з декількох вимірюваних значень. Процес вимірів напруженості ЕМП двома виконавцями зображений на рис. 1.14.



Рисунок 1.14 – Робота з приладом двома виконавцями

Прилад включався на постійну роботу протягом усього робочого дня. Вимірювання слід починати з мінімальних підсилень, намагаючись виведення на дисплей приладу двозначних показань. Результати вимірювань заносилися у записну книжку із зазначенням дати, мети проведення вимірювань, найменування та адреси об'єкта. Слід вказати виставлені на індикаторі параметри вимірювань, час, погодні умови, застосовуваний тип антени. Бажано точки вимірів (ТВ) виносити карту, схему або знімок із зазначенням абсолютної висоти, у випадку якщо неможливо встановити абсолютну, слід зазначити – відносну висоту.

Маршрут №1. Пам'ятник М.В.Ломоносову – міст на о. Монастирський.

На рис. 1.15 наведений космофотознімок (КФЗ) з винесеним на нього маршрутом і ТВ. За результатами вимірювань побудований графік (рис. 1.16).

Точкам вимірювань 1-8 відповідають зміни напруженості ЕМП, зображені на рис. 1.16 (крива 1) і відповідні зміни висоти (крива 2).



Рисунок 1.15 – Схема розташування точок вимірювань напруженості ЕМП по маршруту №1

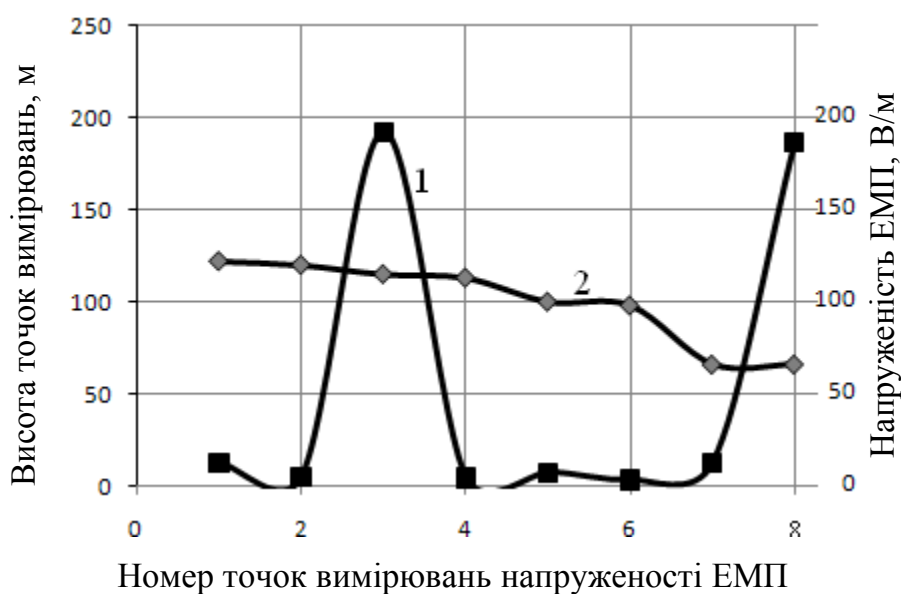


Рисунок 1.16 – Криві зміни напруженості ЕМП (1) і висоти (2) у ТВ

З аналізу наведених даних можна зробити висновок, що ТВ3 відмічається на рис. 1.16 аномальним значенням. Це точка перетину маршруту з трамвайною лінією, техногенна аномалія якої пов'язана з розташуванням тролєя. Аномальне значення у ТВ8 також викликане техногенними джерелами – силовим кабелем, перекинутим через міст, і самим мостом, металеві елементи якого виконують функцію ретранслятора. Вплив рельєфу на змінення напруженості ЕМП не відмічається. Аналогічна картина відмічена і під час аналізу кривої змінення напруженості ЕМП уздовж о. Монастирський. У точці перетину маршрута із залізничним мостом з'являється аномальне значення. На підставі аналізу отриманих даних можна зробити висновок: аномалії напруженості ЕМП пов'язані з джерелами техногенної природи, а саме лініями електропередач постійного і змінного струму, металевими конструкціями с великою площею поверхні.

*Маршрут №2.* Маршрут пройдений вхрест простягання русла балки "Сажавка". Схема розташування точок вимірювань по маршруту наведена на рис. 1.17. За результатами вимірювань напруженості побудована крива її змінення, рис. 1.18.

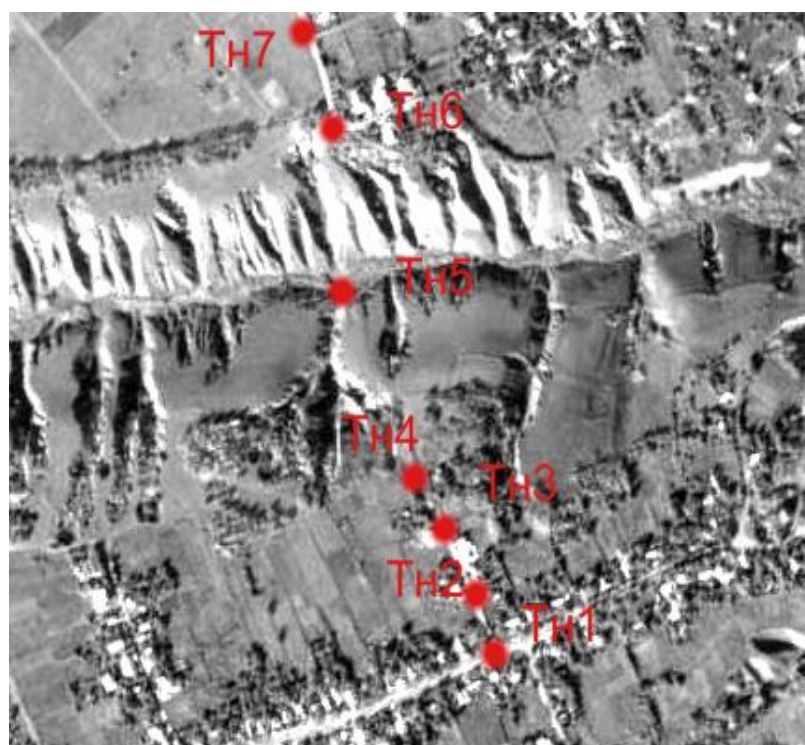


Рисунок 1.17 – Розміщення точок вимірювання на профілі, що нормально перетинає русло балки "Сажавка" (с. Старі Кодаки).

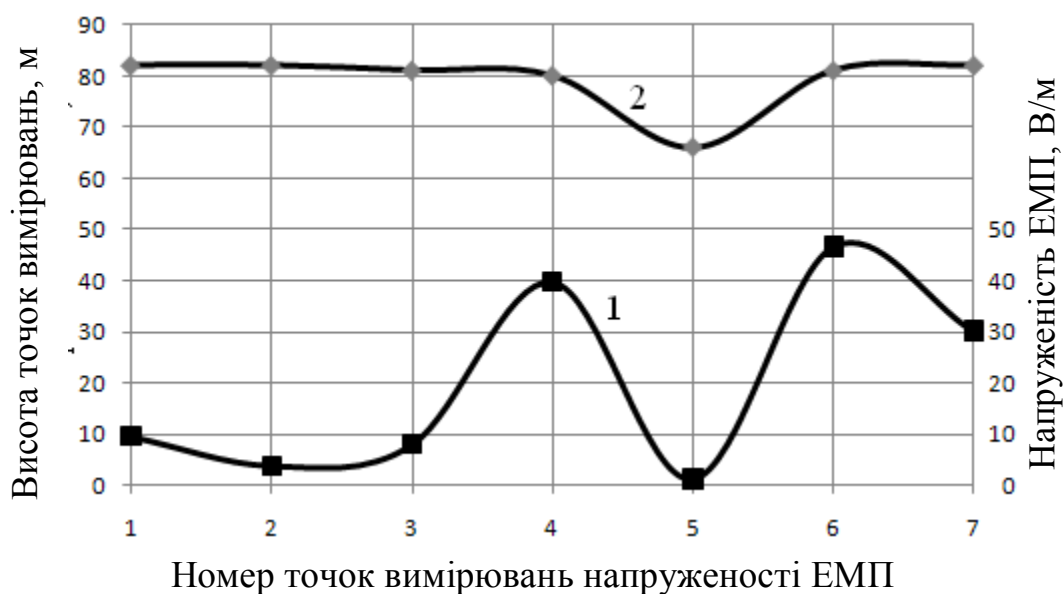


Рисунок 1.18 – Криві змінення напруженості ЕМП (1) і висоти у ТВ (2) по маршруту, що перетинає балку "Сажавка"

На підставі аналізу форми кривих можна зробити висновок, що рівень напруженості ЕМП на лівому борту балки (ТВ7) вищий у порівнянні з рівнем напруженості правого борту (ТВ2). Вірогідно, це пов'язано з впливом високовольтної лінії, прокладеної уздовж лівого борту балки. Аномальні значення напруженості відмічені на схилах балки. Вони простежуються уздовж бортів балки, утворюючи витягнуті аномальні зони. Ширина аномалій близько 3 м, довжина не встановлена. Візуально у точках вимірювання аномальних значень відмічена надмірна вологість ґрунту.

Можна припустити, що аномальні значення напруженості ЕМП відображають природний процес – розвантаження підґрунтових вод у балку. Русло балки у ТВ5 заболочено і значення напруженості ЕМП дорівнює нулю. Аномальне падіння напруженості у ТВ5 може бути пов'язано з впливом рельєфу і з надмірною зволоженістю ґрунту. Висновок: зонам розвантаження підземних вод відповідають знижені значення напруженості ЕМП.

*Маршрут №3.* Маршрут вимірювань напруженості ЕМП, пройдений уздовж лівого берега р. Мокра Сура в межах смт. Новомиколаївка (рис. 1.19).

Впливом рельєфу на результати вимірювань можна нехтувати, тому що висота точок вимірювань не змінюється. Маршрут пройдений прямим (світлі хрестоподібні значки) і зворотним (світлі точки) ходом з незначним зміщенням один відносно одного.



Рисунок 1.19 – Розташування прямого (світлі хрестики) і зміщеного зворотного (світлі точки) ходів маршруту уздовж лівого берега р. Мокра Сура

Криві розподілу значень напруженості ЕМП у ТВ прямого і зворотного ходів повторюють одна одну (рис. 1.20). Джерелом аномального змінення напруженості уздовж лівого берега р. Мокра Сура є змінення петрографічного складу порід фундаменту. Темнокольорові (меланократові) залізовмісні породи мають більшу електропровідність порівняно з лейкократовими породами (гранітами). Положення контакту основних та кислих порід контролює аномальні значення напруженості ЕМП. Інший висновок, який треба зробити на підставі аналізу кривих, зводиться до твердження – за допомогою виготовленого індикатора можна отримати результати з достатньою відтворюваністю напруженості електричної складової ЕМП.

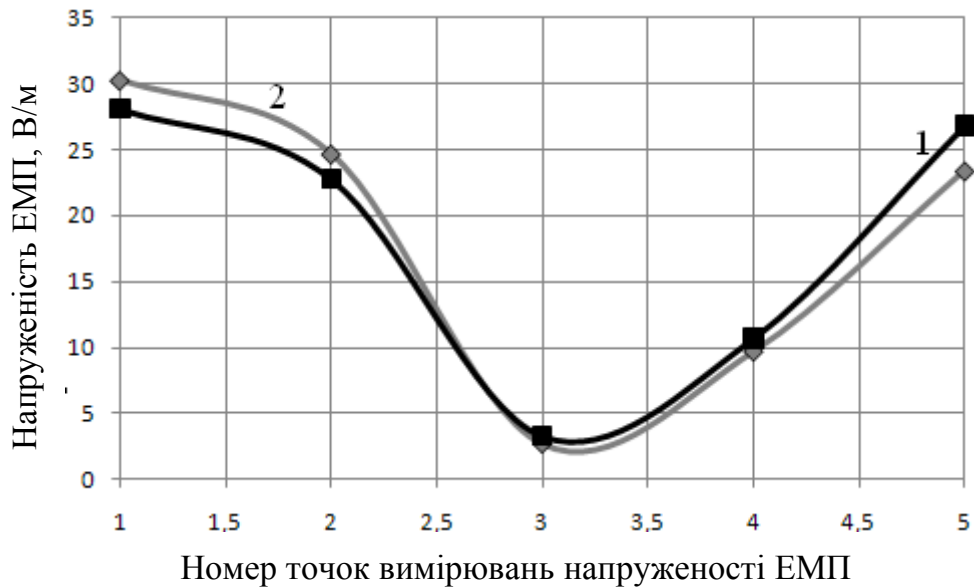


Рисунок 1.20 – Розподіл напруженості ЕМП під час прямого (1) і зворотного маршруту (2), пройденому уздовж лівого берега р. Мокра Сура

Якщо прийняти припущення про те, що над геологічними тілами, складеними амфіболітами, рівень напруженості ЕМП знижується, то, отже, над тілами, складеними гранітами і кварцвміщуючими породами, підвищується. Для перевірки припущення про підвищення значень напруженості ЕМП над кристалічними породами кислого складу було двічі пройдено маршрут № 4 над кварцовою жилою в районі затопленого кар'єру в смт. Сурсько-Литовське (рис. 1.21).

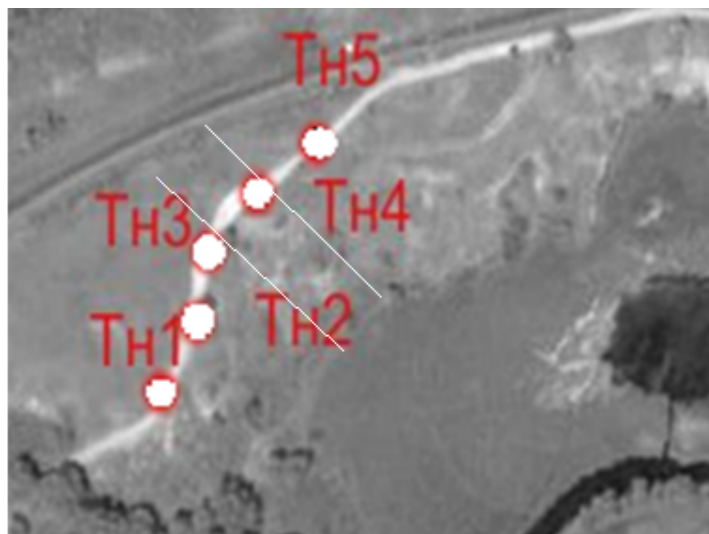


Рисунок 1.21 – Маршрут, пройдений вхрест простягання кварцової жили

Як більш міцна порода, кварцова жила виділяється в рельєфі і на фотознімку дешифрується у вигляді світлої смуги в районі точок вимірювання 3 і 4 (виділено світлими лініями). До цих точок приурочені підвищені значення напруженості ЕМП (рис. 1.22). Аномалія несиметрична. Природно припустити, що це пов'язано з особливостями просторового залягання кварцової жили.

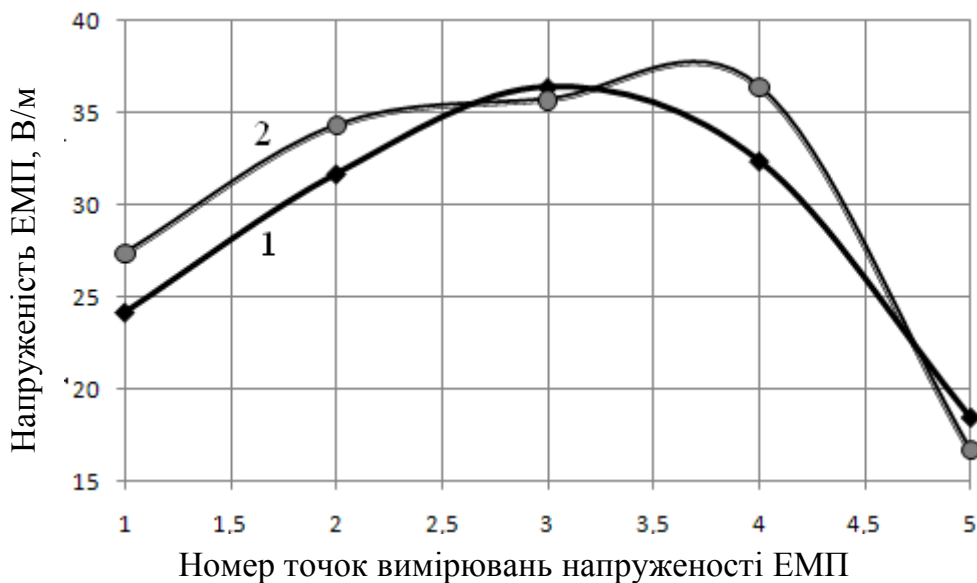


Рисунок 1.22 – Розподіл напруженості ЕМП над кварцовою жилою за результатами прямого (1) і зворотного (2) ходу.

Аналіз кривої змінення напруженості ЕМП по маршруту, який перетинає кварцову жилу підтверджує припущення відносно підвищення фону ЕМП над кристалічними породами кислого складу і над кварцовими жилами.

*Маршрут № 5.* Для перевірки припущення про зв'язок напруженості ЕМП з формами рельєфу земної поверхні був вибраний маршрут, який перетинає балку "Аеропортівська" в її верхній частині. Криві змінення висоти точок і виміряних у них значень напруженості ЕМП по маршруту показані на рис. 1.23.

Особливістю геологічної будови балки є те, що потужність рихлих відкладень (суглинків, глин, лесу) тут сягає 60 м. Вони залягають на породах кристалічного фундаменту витриманих за складом. Балка суха і у верхній її частині вбирає в себе поверхневі води. Фільтраційні процеси на бортах балки не розвинені,



тому що місць розвантаження підземних вод не встановлено. Аналіз наведених на рис. 1.23 кривих дозволяє констатувати – розподіл величини напруженості ЕМП у даному випадку контролюється рельєфом місцевості.

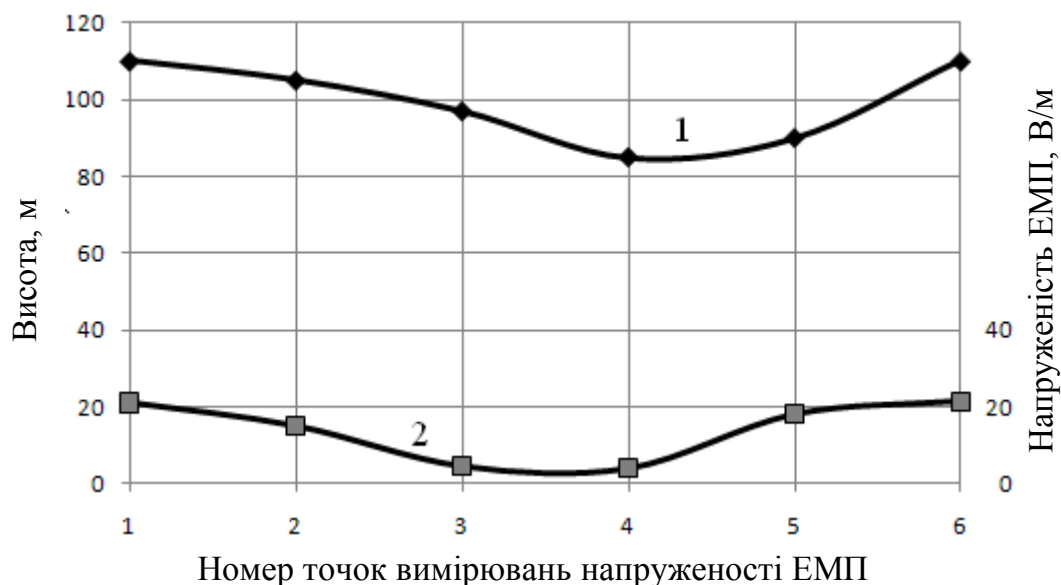


Рисунок 1.23 – Змінення рельєфу і напруженості ЕМП вхрест простягання балки "Аеропортівська"

Таким чином, на Українському щиті напруженість ЕМП залежить від природних чинників, таких як рельєф місцевості, склад кристалічних порід фундаменту, наявність фільтраційних процесів, що розвиваються у пухких відкладеннях. На рівень природного фону напруженості ЕМП впливають техногенні фактори. Джерелами електромагнітних шумів служать лінії електропередач, радіотехнічні установки великої потужності, металоконструкції з великою площею поверхні.

*Маршрут № 6.* Розглянемо результати досліджень напруженості ЕМП за межами Українського щита і границь м. Дніпропетровськ. Для цього вибрані поля, під якими розташовані гірничі виробки шахти "Ювілейна". Особлива увага приділялась реєстрації можливого впливу на рівень фону ЕМП електрообладнання, розташованого у виробках.

Був обраний маршрут, що перетинає розривне порушення – скид № 2. По

полю, розташованому над виробленим простором, маршрут орієнтований вхрест простяганню зони зрушення і простягання скиду № 2. Точка вимірювання № 1 розташована біля устя свердловини № 1. На рис. 1.24 представлений графік зміни напруженості ЕМП по маршруту у західному напрямку від свердловини № 1.

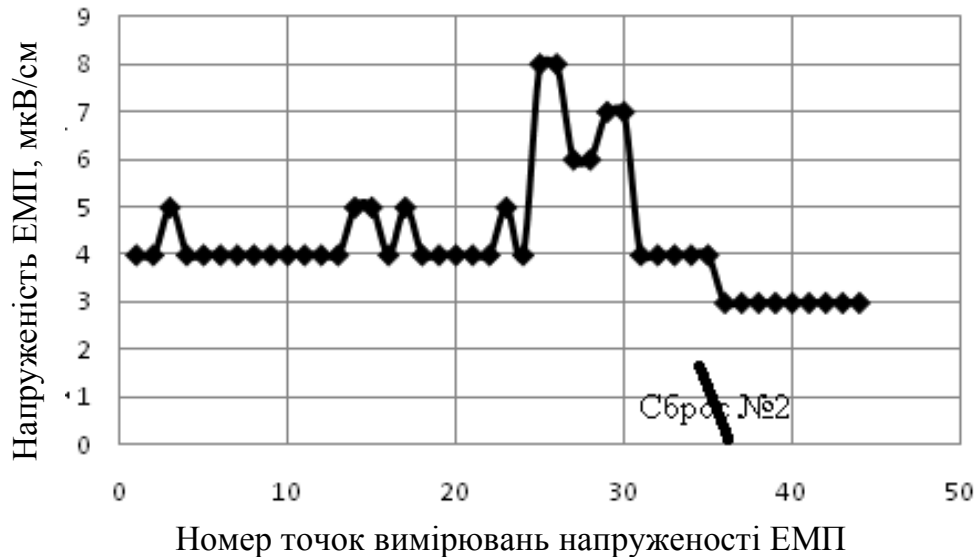


Рисунок 1.24 – Зміна напруженості ЕМП по маршруту, пройденому у західному напрямку від свердловини № 1 (шахта "Ювілейна")

Аналіз результатів вимірювань напруженості ЕМП показав, що чутливість використаного для вимірювань індикатора виявилася недостатньою для роботи на територіях, розташованих над потужною товщею осадових гірських порід. Достовірно виділити джерела електромагнітного випромінювання неможливо.

Можна припустити, що фонові значення напруженості ЕМП над висячим блоком порушення нижче, ніж над лежачим блоком. Але це припущення підлягає перевірці. Вплив на напруженість ЕМП працюючого під землею шахтного обладнання також не встановлено.

Основний висновок: фонові значення напруженості ЕМП над породами кристалічного фундаменту за межею границі м. Дніпропетровська на порядок вище у порівнянні з напруженістю ЕМП над осадовою товщею (над шахтним полем шахти "Ювілейна").

Повторні вимірювання напруженості ЕМП по тому ж маршруту були виконані у 2011 році. Вимірювання виконані за різних режимів посилення приймально-підсилювального тракту індикатора. Характер зміни напруженості наведено на кривих, зображених на рис. 1.25.

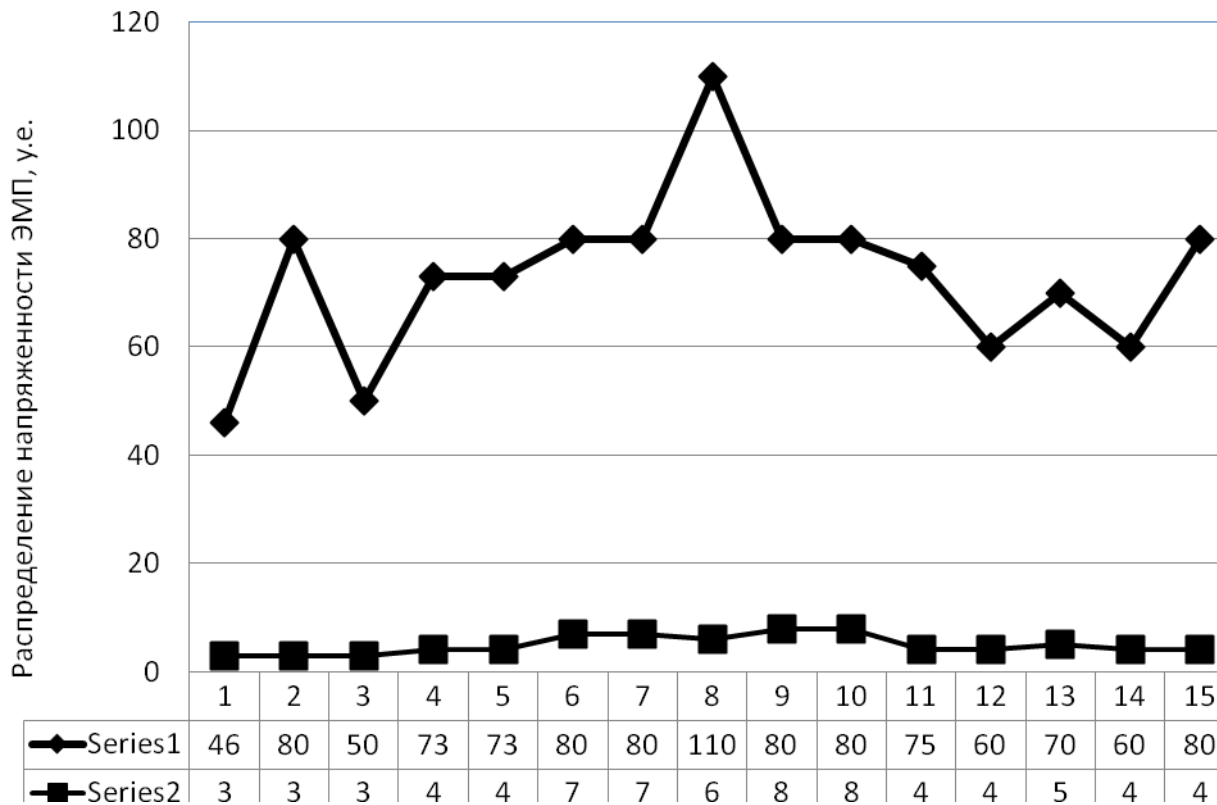


Рисунок 1.25 – Розподіл напруженості ЕМП на поверхні шахти "Ювілейна" за результатами замірів у 2011 р.

## Висновки

1. У своїй сукупності ЕМП – природне фонове випромінювання, обумовлене численними джерелами, серед яких основним залишається активність Сонця.
2. Характеристики ЕМП постійно змінюються з проявом періодичності та хаотичності активації або загасання в різних частотних діапазонах.
3. Неоднорідність розподілу характеристик ЕМП дозволяє пов'язувати з ними численні природні, техногенні макро- і мікроджерела.
4. Розроблені і випробувані деякі методичні прийоми виконання вимірювань напруженості ЕМП і виявлення джерел ЕМВ.

5. Намічено шляхи підвищення методичного і технічного розвитку використання характеристик фону ЕМП для вирішення задач геології та гірничої справи.

6. Джерелами електромагнітних випромінювань служать масоперенос флюїдів в масиві гірських порід, фазові переходи в системах "рідина-газ-тверде тіло". Зміни до розподілу фону ЕМП вносять форми рельєфу земної поверхні і порід кристалічного фундаменту (для Українського щита), зміна складу кристалічних порід, розривні порушення.

7. Викладене вище дозволяє намітити шляхи подальших досліджень (в технічному та методичному напрямках) з метою використання електромагнітних полів для вирішення завдань гірничої справи.

#### **1.4 Результати досліджень електромагнітних шумів у шахтних умовах**

Електромагнітні випромінювання, що виникають у ході вимірювання електричних параметрів вугілля у лабораторних умовах, супроводжують процес їх активації при підведенні питомої потужності менше деякої критичної величини. Величина питомої потужності активації вугілля знижується зі збільшенням опору досліджуваного об'єкта – вугілля. Останнє спостерігається під час вимірювання опору вугілля порушених, викидонебезпечних вугільних пластів, в яких вимірювання електричних параметрів ускладнені. Навіть професійно виконані вимірювання опору, що здається, і на постійному, і на змінному низькочастотному струмі не вільні від "шумів". Для прикладу на рис. 1.26 наведено графік [4].

Форма кривої з аномалією, що намічається, відповідної місцю розташування зони опорного тиску, істотно викривлена. Автори пов'язують це з накладенням на результати вимірювань змін термобаричних умов у зонах, які переважаються, приконтурної частини масиву. Тому на кривій відображені зміни, що носять затухаючий коливальний за мірою віддаленості від поверхні відслонення виробки вглиб масиву. Ми припускаємо, що на дану криву можуть бути накладені шуми невідомого походження.

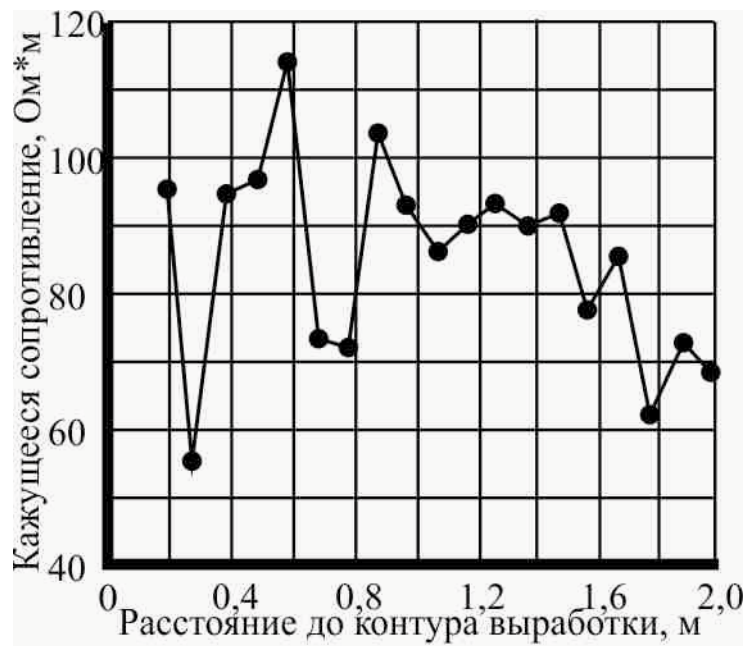


Рисунок 1.26 – Характерна крива зміни уявного опору при видаленні від відслонення виробки вглиб масиву гірських порід [4]

Візьмемо до уваги, що під час вимірювань великих опорів більша частина електричної енергії втрачається на внутрішніх опорах вимірювального тракту реєструючої апаратури і найменші коливання величини опору вугілля можуть призвести до суттєвих змін вимірюваного параметра. Тому вимірювання електричних характеристик у вугіллі середніх стадій метаморфізму у шахтних умовах являють інтерес у зв'язку з можливістю виявлення і дослідження шумів у вугіллі.

У методичному плані цікавить факт, встановлений при проведенні польових досліджень напруженості фону ЕМП. Так як виготовлений індикатор напруженості ЕМП дозволяє реєструвати напруженість на фіксованій частоті і в смузі частот, то аналіз експериментальних даних може бути проведений за трьома кривим. Це крива, побудована за значеннями напруженості на фіксованій частоті, крива, побудована за значеннями напруженості в смузі частот і їх різницева крива.

Різницева крива представляє собою свого роду диференціальний запис електромагнітних ефектів у координатах різниці напруженості – час або різниця напруженості – відстань. Обидва способи запису інформації мають недоліки:

у першому випадку не береться до уваги площинна прив'язка аномальних значень, тобто прив'язка джерел, у другому, можна пропустити вплив тимчасових змін ЕМП, які мають регіональне розповсюдження.

Сутність одержання кривої диференціальної запису електромагнітних ефектів пояснена на рис. 1.27. Контрольований діапазон частот 30-75 кГц. Нехай у точці спостереження зареєстрована напруженість ЕМП на частоті 45 кГц (на рис. 1.27 відповідає відрізку  $I_{45}$ ) з супутнім вимірюванням напруженості у смузі частот 30-45 кГц (на рис. 1.27 показано пунктиром  $I_{30-45}$ ). Їх різниця  $\Delta I = I_{45} - I_{30-45}$  являє собою диференціальний запис електромагнітного ефекту. Такий підхід можна застосовувати до всіх частот досліджуваного діапазону. Наприклад, зареєструвавши напруженість на частоті 60 кГц і в смузі 30-60 кГц маємо можливість визначити різницеве значення у точці спостереження.

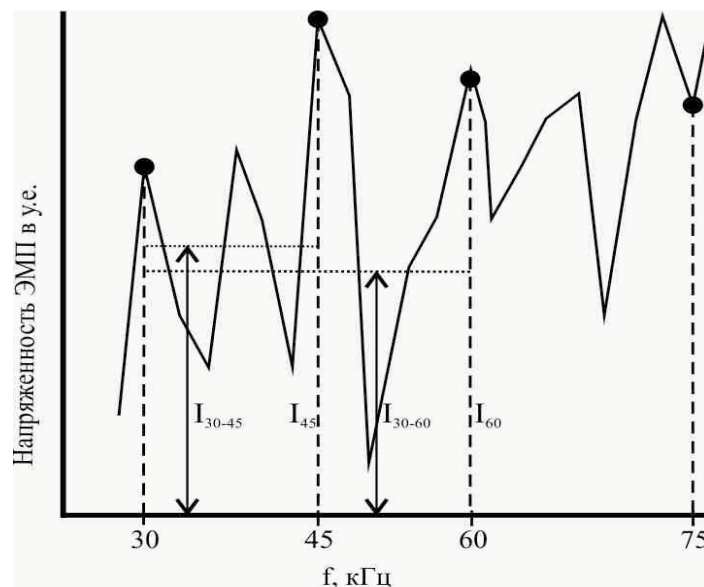


Рисунок 1.27 – Пояснення до визначення різницевого значення інтенсивності фону ЕМП

Таким чином методика виконання вимірювань напруженості ЕМП може бути реалізована за схемою А (вимірювання інтенсивності фону на фіксованій частоті) і за схемою В (вимір напруженості на фіксованій та на смузі частот). Обидва методичних прийоми були відпрацьовані при дослідженні розподілу напруженості ЕМП у гірничих виробках.

Попередня інформація була отримана при проведенні вимірювань напруженості ЕМП у підземних виробках метрополітену м. Дніпропетровськ. Розглянемо деякі отримані результати вимірювань за схемою А.

Мета вимірювань напруженості – визначити характер її змінення зв збільшенням глибини, коли точки вимірів, розташовані на земній поверхні і на глибині розділяє шар гірських порід змінної потужності.

Можна припустити, що зміна напруженості ЕМП з глибиною буде зменшуватися за експоненційною залежністю – від середнього значення напруженості на земній поверхні до фонового значення ЕМП у виробці. При цьому останнє обумовлено електромагнітними випромінюваннями гірських порід. Природно, що вплив техногенних джерел виключити не вдасться, але тенденція змін фонових значень може бути встановлена.

Для з'ясування характеру зміни напруженості ЕМП у 2011 році були проведені вимірювальні експерименти у гірських виробках метрополітену м. Дніпропетровська та на вугільній шахті "Ювілейна".

На рис. 1.28 схематично показані точки вимірів, розташовані на Привокзальній площі, в переході, біля турнікету і на станції метро "Вокзальна". Інтенсивність напруженості ЕМП була виміряна на частоті 30кГц.

На рис. 1.29 показаний характер зміни напруженості ЕМП. Підвищене значення напруженості біля турнікету обумовлено техногенним чинником. При таких же режимах реєстрації індикатора були отримані дані, що відповідають значенням, отриманим у лабораторних умовах поблизу екрана монітора. Загальний висновок з аналізу багаторазових вимірювань у точках вимірювань (рис. 1.29) дозволив відзначити тенденцію до зменшення напруженості ЕМП зі збільшенням глибини.

Це важливий попередній висновок. На підставі отриманих мінімальних даних були визначені параметри – чутливість антени і коефіцієнт посилення приймача-індикатора. За правильно вибраних параметрах реєстрації індикатора вимірювальний процес зводиться до досить простої операції – зчитування показань індикатора у точці вимірювань. Індикатор завдяки малій потужності спо-

живання електричної енергії (не більше 1,2 Вт), простоті і надійності може працювати тривалий час у безперервному режимі.

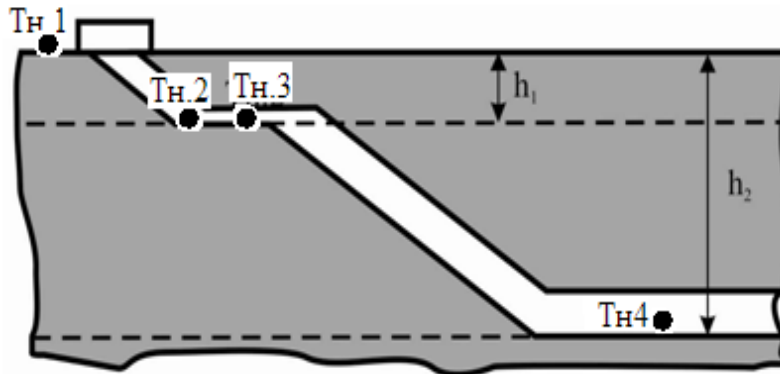


Рисунок 1.28 – Схема розташування точок вимірювання напруженості ЕМП на поверхні (ТВ1), на переході (ТВ2), біля турнікета (ТВ3) і на станції метро "Вокзальна" (ТВ4)

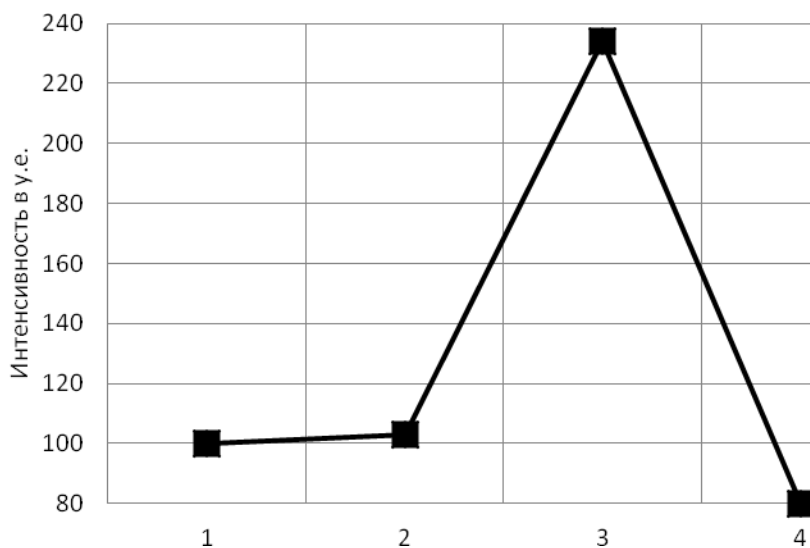


Рисунок 1.29 – Характер змінення напруженості ЕМП на частоті 30 кГц

Отже, для проведення вимірювальних експериментів у шахтних умовах на невеликих глибинах вибір параметрів індикатора напруженості ЕМП був орієнтований на результати попередніх вимірювань у виробках метрополітену (метро "Вокзальна").



Шахтні вимірювання напруженості ЕМП були виконані у гірничих виробках шахти "Ювілейна" (поблизу допоміжного ствола). Точки вимірювань напруженості ЕМП обрані на поверхні і на горизонтах 180 м і 210 м (рис. 1.30). Фонові значення напруженості були виміряні поблизу колостовбурного двору.

Фонові значення напруженості ЕМП на поверхні були виміряні по напрямку руху від лампової до кліті допоміжного стовбура. Коливання напруженості відзначені у діапазоні від 60 до 110 у.о. Умовність одиниць вимірювання пояснюється зміною коефіцієнта посилення індикатора. Під час спуску у кліті показання індикатора коливалося у тих же межах. Біля кліті (горизонт 180 м) у ТВ2.1 зняті показання 85 і у напрямку віддалення від кліті по другому квершлагу у ТВ2.2 – 94, у ТВ2.3 – 92, у ТВ2.4 – 80 і у ТВ2.5 – 82 у.о.

Крива змінення напруженості ЕМП по маршруту, пройденому на горизонті 180 м, представлена на рис. 1.31.

У найбільш віддаленій від допоміжного стовбура точці значення напруженості мінімально.

Крива розподілу напруженості ЕМП у виробках на горизонті 210 м щодо значення на поверхні (маршрут від ТВ3.1 до ТВ3.8) показана на рис. 1.32.

Основний висновок – по мірі віддаленості від стовбура значення напруженості зменшуються. Слід очікувати ще більшого зменшення напруженості при переході у підготовчі та польові виробки. На підставі отриманих результатів можна припустити, що підземний ефір відносно "стерильний" і джерела електромагнітного випромінювання у масиві гірських порід можуть бути встановлені.

Виміряні значення напруженостей були нормовані щодо максимальних значень і за отриманими даними побудований об'єднаний графік змін напруженості у метро і у шахтних умови (рис. 1.33). З аналізу кривих (ряд 1 – метро "Вокзальна", ряд 2 – горизонт 180 м і ряд 3 – горизонт 210 м) випливає, що тенденція у зменшенні напруженості зі збільшенням глибини і по мірі віддалення від вертикальної виробки зберігається у всіх випадках. Не виключено, що частина електромагнітної енергії у виробках проникає з поверхні, що не дозволяє отримати більш чіткої картини зміни напруженості з глибиною.

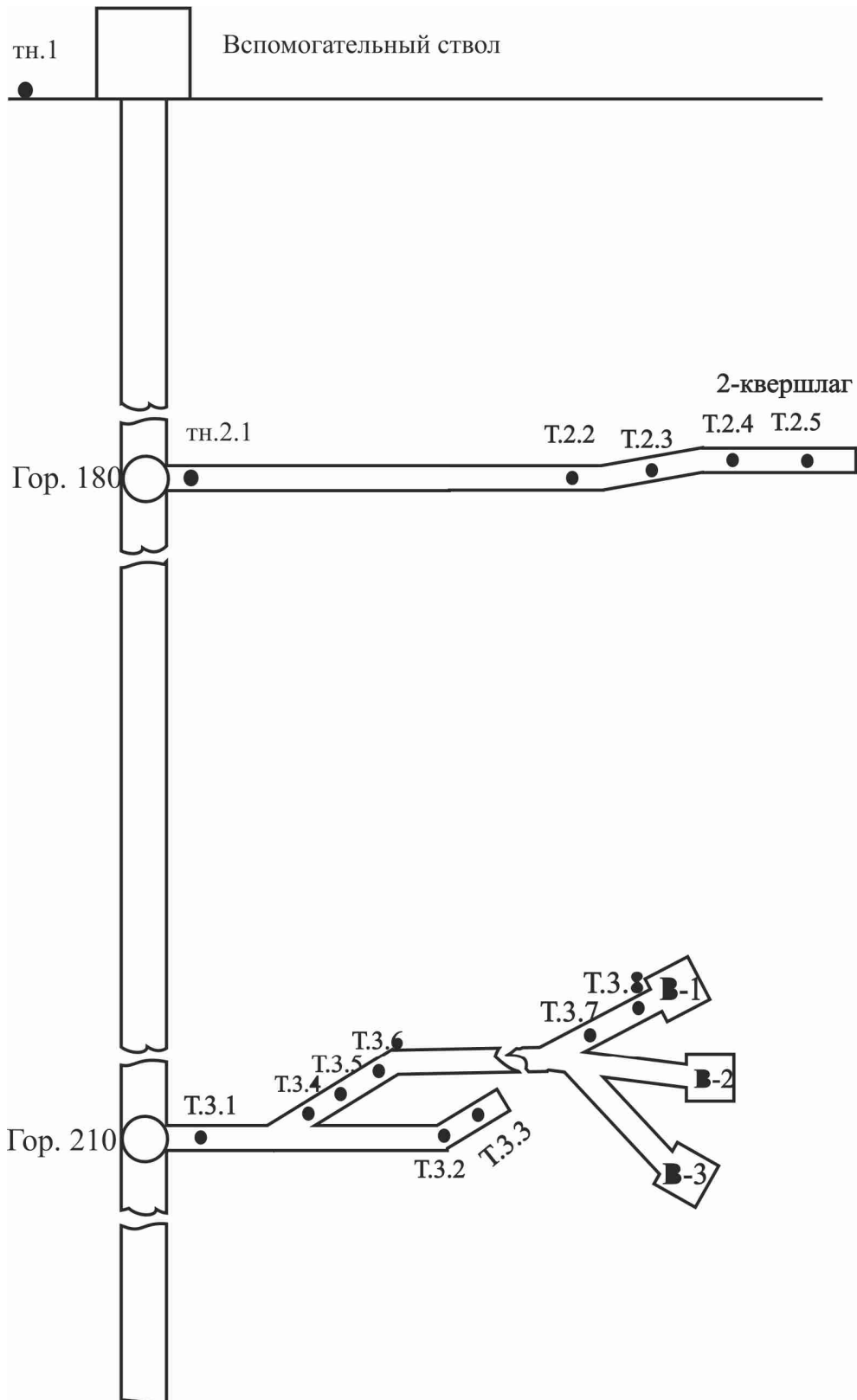


Рисунок 1.30 – Схема розташування точок вимірювань на двох горизонтах допоміжного стовбура шахти "Ювілейна"

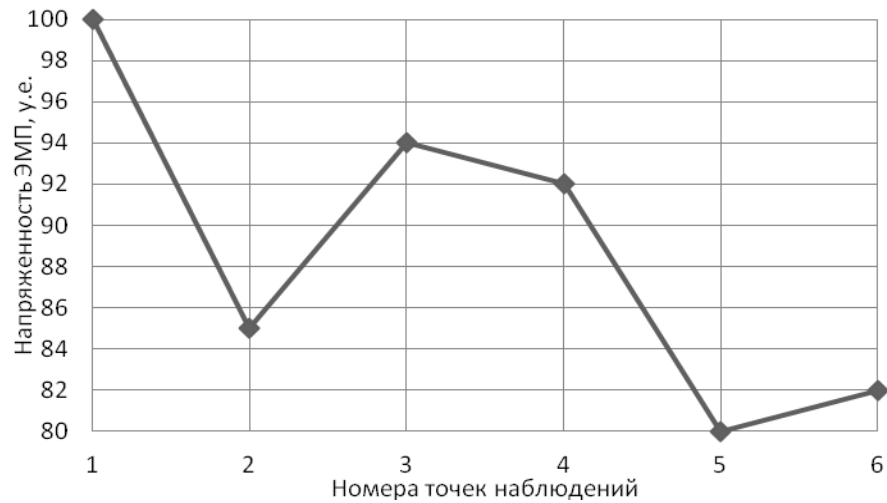


Рисунок 1.31 – Характер змінення напруженості ЕМП по маршруту (горизонт 180 м)

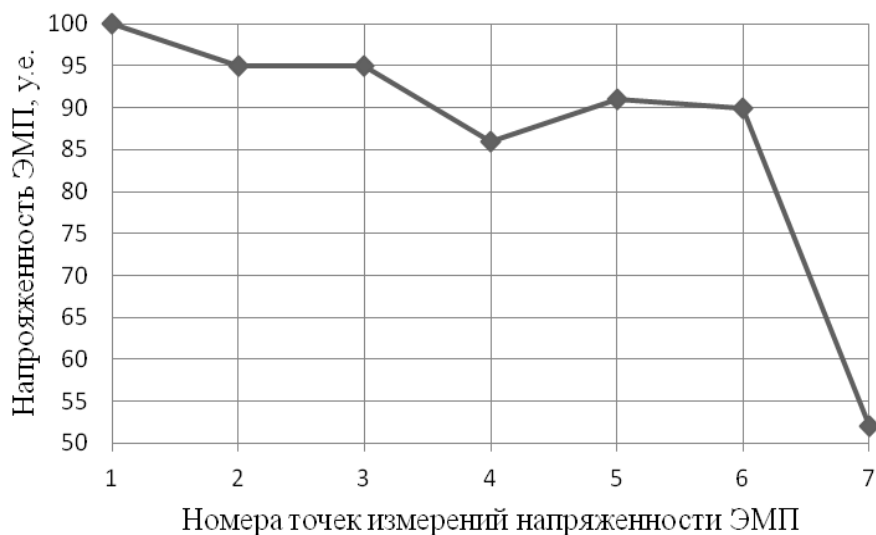
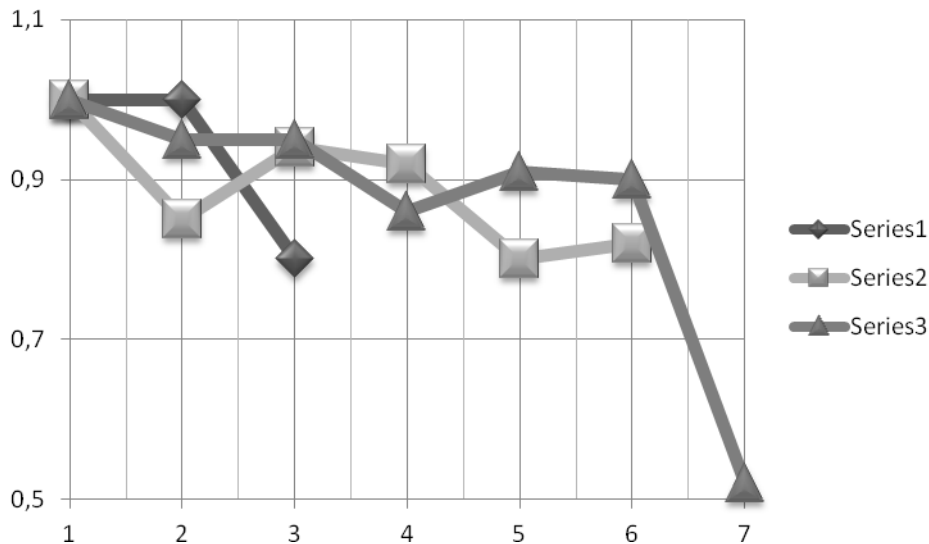


Рисунок 1.32 – Характер зміни напруженості ЕМП по горизонту 210 м по мірі віддалення від стовбура

Характер зміни зареєстрованих мінімальних значень напруженості з глибиною (рис. 1.34, крива 1) може служити оцінкою електромагнітного фону у виробках. Порівнявши її з очікуваною кривої зміни напруженості ЕМП (рис. 1.34, крива 2) можна припустити, що їх відмінність обумовлена "просочуванням" електромагнітного випромінювання у виробки з поверхні і впливом техногенних джерел.



Умовні позначення: ряд 1 – метро "Вокзальна", ряд 2 – горизонт 180 м і ряд 3 – горизонт 210 м

Рисунок 1.33 – Зміна відносних значень напруженості по мірі віддаленості від вертикальної виробки вглиб масиву

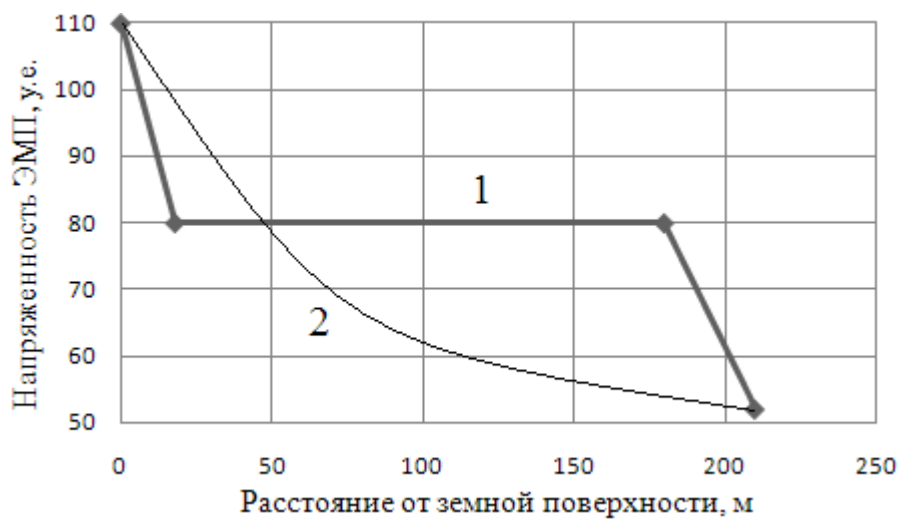


Рисунок 1.34 – Реальна (1) і очікувана (2) криві змінення напруженості ЕМП з глибиною

Перш ніж перейти до вимірів фонових значень напруженості ЕМП у підготовчих і польових виробках, які розкривають вугільний пласт, необхідно встановити більш чітко закономірності зміни напруженості з глибиною і по мірі

віддалення від стовбура. Для накопичення фактичного матеріалу з вивчення розподілу фонових значень напруженості, наприклад, у виробках конкретного горизонту потрібно вирішити організаційні завдання, що виходять за рамки програми робіт, передбаченої даною темою.

Висновки по розділу 1.

1. Згідно раніше записаного виразу  $E = E_P + E_T + E_i = E_V + E_S + E_f$  впливає, що воно описує малосигнальну електричну модель джерела ЕМВ у вугіллі. Фізична сутність явища полягає в тому, що під час активації вугілля струмами менше 200 мкА на об'ємних і поверхневих неоднорідностях речовини виникають відхилення напруги, які визначають енергетичну неоднорідність "поверхні", знижують напругу, що витрачається на вимірювальний процес електричних характеристик, і генерують слабкі (малосигнальні) електромагнітні випромінювання.

2. Вимірювання електричних характеристик кам'яного вугілля середніх стадій метаморфізму на постійному і низькочастотному струмі за відомими методиками у лабораторних і шахтних умовах проводять при мінімальних значеннях питомої потужності електричного поля. В результаті втрати, які супроводжують вимірювання електричного і уявного опору, здатні викликати електрофізичні та електрохімічні ефекти у вугіллі, до яких слід віднести і ЕМВІ, не враховуються.

3. Низькоенергетична електрична активація вугілля та вугільних пластів може істотно впливати на всі характеристики вугілля такі як міцність, газоносність, адсорбційні та інші властивості.

4. ЕМП – джерело інформації про генетичні зміни вугілля, тому що низькоенергетичний вплив електричного поля супроводжував природні процеси у геологічному минулому і залишається активуючим речовину чинником у даний час.

5. Генерація або поглинання електромагнітної енергії відкриває напрям розробки нових й інтенсифікацію існуючих технологій використання вугілля.

## 2 ФІЗИКА ТА ХІМІЯ ПЕРЕТВОРЕННЯ НАНОСТРУКТУРИ ВУГІЛЛЯ ПІД ВПЛИВОМ ЕЛЕКТРИЧНОГО ПОЛЯ

Україна гостро відчуває потребу в енергоносіях і водночас має великі запаси вугілля, тому дослідження деструктивних процесів у вугіллі з метою отримання газоподібних і рідких продуктів, сорбентів і тепла, повинні розглядатися як першочергові державні завдання. Саме тема досліджень і питання, що у ній розглядаються, набувають особливої актуальності.

Не менш актуальним напрямком є вирішення, пов'язане з проявом газодинамічних явищ у шахтах і який, насамперед, відноситься до питань охорони праці і техніки безпеки робіт. Виникнення газодинамічних явищ у вугільних шахтах обумовлено головним чином втратою стійкості деяких наноконпонентів вугілля і в цілому – системи «вугілля-газ» в обмеженому об'ємі вугільного пласта. Термодинамічна нестійкість даної системи в умовах рівнокомпонентного напруженого стану може бути викликана активними хімічними реакціями, які протікають у вугіллі, помітно змінюють концентрацію не тільки часток (атомів, молекул, іонів), але й фаз. Перехід системи у нерівноважний стан (стан з надлишковою внутрішньою енергією) можна представити двома етапами, роз'єднаними у часі: перший – формування викидонебезпечних станів (механохімії та/або електростимулювання), другий – техногенні причини, які ініціюють розв'язування викидів вугілля, породи і газу.

Складна, специфічна наноструктура вугілля, яка має унікальні властивості, формувалася в умовах постійного впливу кількох фізичних параметрів одночасно, але в будь-якому випадку будь-який один з них (за всіх інших рівних умов) виконував функцію переважного. Наприклад, це міг бути тиск або температура, електричний струм або напруженість магнітного поля, склад і концентрація флюїдів.

## 2.1 Прилади, обладнання та матеріали, використані у дослідженнях

В експериментах використовувалося кам'яне вугілля з характеристиками: вміст вуглецю 86,6 %, водню 5,7 %, показник відбиття вітриніту  $R_0 \geq 1,03$  %,  $Y = 18$  мм,  $W = 1,1\%$ ,  $V^{\text{daf}} = 33,2\%$  теплота згоряння  $Q^{\text{daf}} = 35860$  кДж/кг. Зразки готувалися з вугілля, подрібненого до фракцій 200/100 мкм (лазерний аналізатор показав, що діапазон розмірів вихідних частинок вугілля складає 214,5-111,7 мкм). Середнє значення маси кожного зразка  $\sim 1,28$  г. Перед проведенням досліджень вугілля висушували при температурі 35 °С протягом 24 год. Максимальна температура нагріву при електрофізичних обробках не перевищувала 400 К. Експерименти проводилися за методикою, описаною в [5]. Різниця потенціалів і величина струму задавалися джерелом живлення і становили 1, 10, 100 В та 0,1 А відповідно. Час обробки кожного зразка не перевищував 4 год.

Магнітне поле в зразку порушувалося струмом, що проходив через котушку нагріву [5]. Максимальна напруженість магнітного поля, створюваного котушкою  $\sim 240$  А/м. Обмеження температури обумовлено, по-перше, необхідністю переважного впливу магнітного поля, а не температури, по-друге – з метою виключення протікання можливих реакцій у термоактивованій органічній масі вугілля. Час безперервної обробки вугілля – 4 год. Під час обробки магнітними полями зразки вугілля в контейнері стискалися сталевими електродами із зусиллям  $\sim 10^6$  Па.

Рентгеноструктурні дослідження вугілля проводилися на установці ДРОН-3м з приставкою для виведення результатів на ПК. Зйомка проводилася методом Дебая-Шерера (метод порошоків). Використовувалося монохроматичне  $\text{CuK}_\alpha$  випромінювання. Дослідження електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) проводили на спектрометрі ВІГТ.421.410.001 (РФ). Комплексні дослідження фізико-хімічних характеристик проводилися в лабораторіях ДП НВО «Павлоградський хімічний завод» з використанням обладнання: приладу термогравіметричного аналізу (ТГА) та диференційної скануючої калориметрії (ДСК) METTLER TOLEDO (Швейцарія), оптичного мікроскопа LEICA DM

ILM (Німеччина), лазерного дифракційного аналізатора розмірів частинок SHIMADZU SALD-301V (Японія) і калориметра C-2000 ІКА (Німеччина). Інфрачервоні спектри вугілля були зняті на ІЧ-Фур'є спектрометрі ФСМ-1201 (РФ) з пропусканням у спектральному діапазоні  $400\text{-}5000\text{ см}^{-1}$ .

## **2.2 Електрохімічна активація наноструктурних компонентів кам'яного вугілля**

У сучасному світі вугілля використовується головним чином як енергетичне паливо і технологічна сировина для виробництва продукції різного призначення. Вугілля, як типова нанорозмірна система, становить великий науковий інтерес для досліджень фундаментального характеру, наприклад, здатних пояснити природу походження органічної маси вугілля, обґрунтувати параметри, в результаті впливу яких вугілля набувало тих чи інших властивостей.

Розвиток економічно ефективних, енергозберігаючих та екологічно безпечних технологій переробки вугілля вимагає створення нових методів керованої дестабілізації наноконпонентів вугілля. Поведінка наноструктури вугілля особливо за одночасного впливу декількох фізичних параметрів (електричне поле, магнітне поле, температура, тиск тощо) з урахуванням пористості і ролі флюїдів мало вивчена. Але, незважаючи на це, можна припустити, що кожен з перерахованих параметрів на певному етапі вуглетворного процесу відігравав провідну роль у формуванні хімічних і фізико-технічних характеристик вугілля.

Результати деяких досліджень фізичних властивостей вугілля, причин виникнення та збереження в його структурі нестабільних станів (наприклад, потенційно здатних до викидів) і залежності цих станів від комплексу фізичних впливів іноді не можуть бути інтерпретовані з точки зору традиційних уявлень. Такий стан можна пояснити тим, що в дослідженнях специфічної структури кам'яного вугілля, всі компоненти якої відносяться до нанорозмірних об'єктів, використовується застаріла методологія, відповідно до якої вивчаються мікророз-



мірні системи. Але тут слід звернути увагу на особливості фізичних властивостей атомарного вуглецю і вуглецевих фаз (графіти, нанотрубки, ланцюжки), які найчастіше не беруться до уваги, але надають принциповий вплив на фізико-хімічні характеристики вугілля, відображають особливості та види енергетичних впливів.

Науковий інтерес представляють дослідження впливу слабких електричних полів на фазові переходи у вугіллі, тому що в природі тектонічна активізація супроводжується не тільки складним деформуванням гірських порід, але і збільшенням значень напруженостей електричних і магнітних полів. Передбачається, що переходи «вугілля → газ» як при механічних, так і електрофізичних впливах, за своєю суттю, є ідентичними та можуть бути описані механізмом, в основі якого лежать теплові ефекти.

У цьому розділі проведені дослідження принципової можливості переходу вугілля в газ при температурі до 100 °С і одночасному впливі слабого електричного поля.

### **2.2.1 Експериментальні результати**

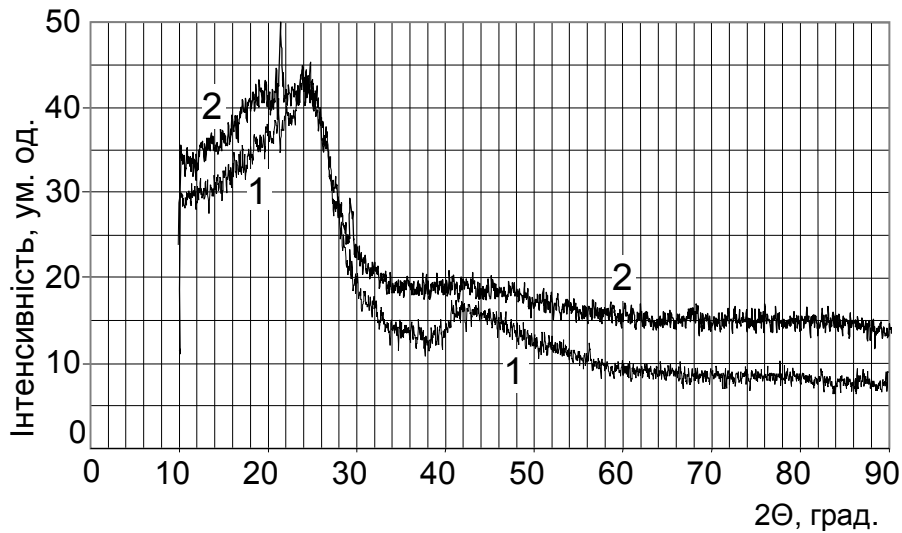
Рентгенографічні дослідження показують, що на всіх дифрактограмах виділяються два сильно розмитих максимуми, які відповідають кутам  $2\Theta$ : 24 і 43 град, рис. 2.1.

Положення першого максимуму змінюється від зразка до зразка невиразно; напівширина змінюється слабо. Інтенсивність ліній зразків обробленого вугілля нижче, ніж вихідного, що свідчить про збільшення ступеня його «аморфності».

В області першого максимуму розташовані лінії, значення яких рівні ( $\gamma$  нм): 0,455; 0,424; 0,403 – слабка лінія; 0,371 і 0,338. В області другого максимуму на дифрактограмах всіх вихідних зразків фіксуються лінії, які можна віднести до кристалічної фази, яка має міжплощинну відстань  $d = 0,198-0,200$  нм, близьку за значенням до лінії графіту  $d = 0,202$  нм – другій за інтенсивністю.

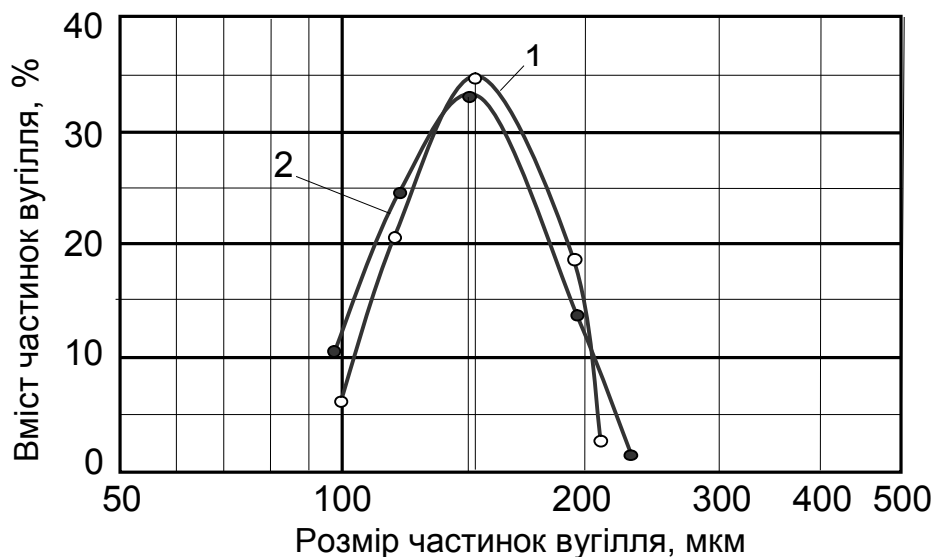
Аналіз дифрактограм свідчить про збільшення ступеня «аморфності» вугілля в результаті проходження електричного струму – на дифрактограмі 2

практично відсутній максимум. В цілому деструктивні процеси, що протікають у вугіллі, супроводжуються збільшенням вмісту частинок мінімального розміру і незначним розширенням діапазону за рахунок частинок в області найбільших розмірів. При цьому зменшується середній розмір частинок і їх вміст, рис. 2.2.



Умовні позначення: 1 – вихідний; 2 – суміш різних проб після обробки ( $E = (100 \dots 110) \text{ В/см}$ ;  $I = 0,1 \text{ А}$ ;  $T \approx 304 \text{ К}$ )

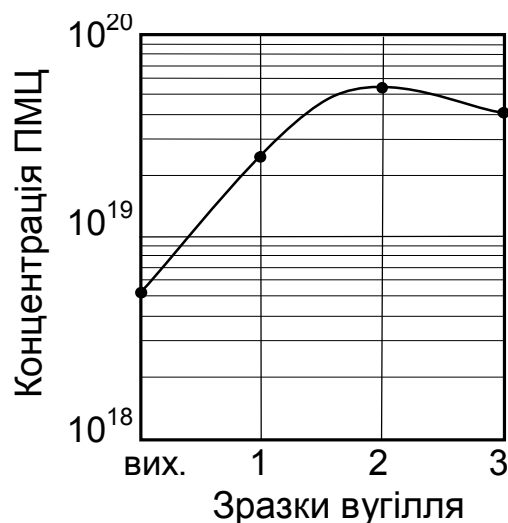
Рисунок 2.1 – Дифрактограми вугілля



Умовні позначення: 1 – вихідний зразок, 2 – вугілля після обробки в електричному полі напруженістю  $107 \text{ В/см}$ ,  $T \approx 304 \text{ К}$

Рисунок 2.2 – Характер розподілу частинок вугілля за розмірами:

Утворення рухомих компонентів (радикалів, газу) обумовлено деструктивними процесами, що протікають у твердій фазі вугілля. Дифрактограми свідчать про збільшення ступеня «аморфності» наноструктури, що *підтверджують* дані ЕПР – збільшується концентрація парамагнітних центрів від  $5 \cdot 10^{18}$  до  $5,3 \cdot 10^{19}$ , рис. 2.3.



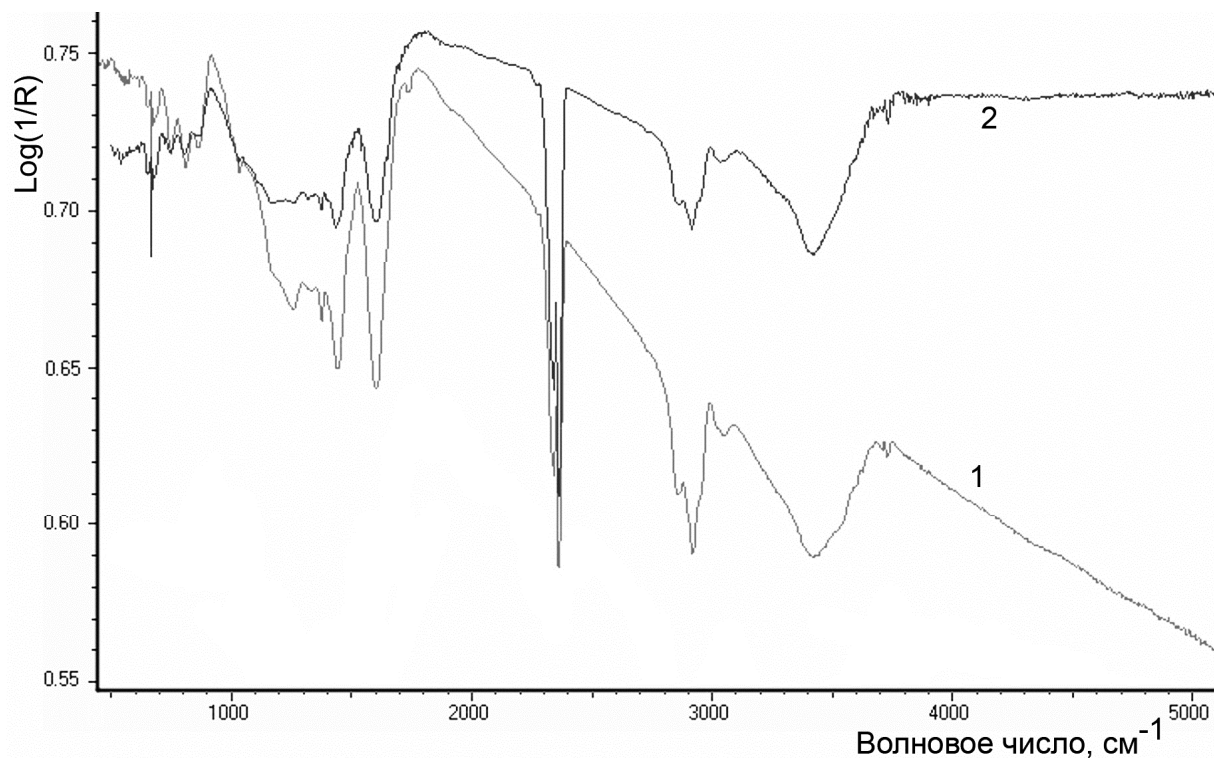
Умовні позначення: зразок № 1 – 1,1 В/см; зразок № 2 – 10,4 В/см; зразок № 3 – 107 В/см

Рисунок 2.3 – Залежність концентрації парамагнітних центрів у вугіллі після обробки в електричному полі напруженістю  $E$

За даними інфрачервоної спектроскопії (ІЧС), рис. 2.4 і 2.5, деструкція місткових аліфатичних ланцюжків підтверджується зменшенням оптичної щільності смуг  $2920$  и  $2860 \text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним і деформаційним коливанням зв'язків С–Н у структурах, що вміщують  $\text{CH}_2$ -групи, і зменшенням смуг  $3000\text{-}3100 \text{ см}^{-1}$  в ароматичних вуглеводнях (рис. 2.5, а).

Деструкція кисеньметиленових містків супроводжується обривом пов'язаних з ними  $\text{CH}_3$ -метальних груп (зменшується смуга  $1370 \text{ см}^{-1}$ ). Ріст на ІЧ-спектрах смуг  $1025 \text{ см}^{-1}$ , характерних для первинних ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) спиртових груп, також указує на деструкцію. Зменшувалась інтенсивність смуг поглинання СО-груп простих і складних ефірів ( $1100\text{-}1300 \text{ см}^{-1}$ ), деформаційних коливань груп

$\text{CH}_2$  ( $1490\text{ cm}^{-1}$ ) і  $\text{CH}$ -груп ароматичних кілець ( $700\text{-}880\text{ cm}^{-1}$ ). Крім цього, про деструктивні процеси свідчить зменшення оптичної щільності смуги  $1600\text{ cm}^{-1}$ , що відповідає  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку в ароматичних вуглеводнях.



Умовні позначення: 1 – вихідний зразок, 2 – після обробки в електричному полі напруженістю  $107\text{ В/см}$ ,  $T \approx 304\text{ К}$

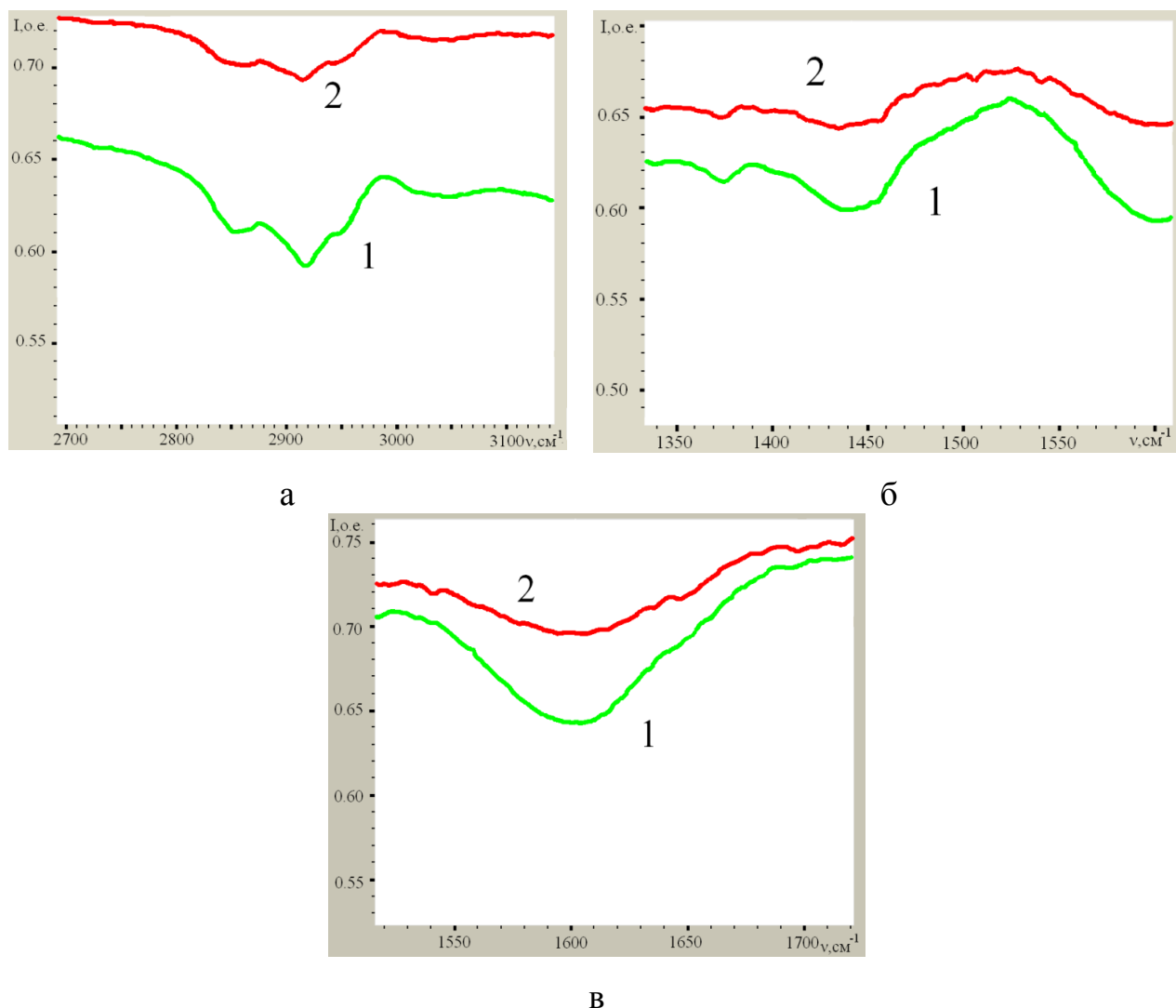
Рисунок 2.4 – ІЧ-спектри вугілля

Азотовмісні сполуки ідентифікуються за наявністю інтенсивного пропускання в області валентних коливань  $2300\text{-}2400\text{ cm}^{-1}$ ; в зразках, оброблених електричним полем, спостерігається незначне зростання інтенсивності ліній.

З аналізу експериментальних даних випливає, що проходження слабкого електричного струму ініціює у вугіллі хімічні перетворення «тверда фаза вугілля  $\rightarrow$  газ», збільшує концентрацію парамагнітних центрів (ПМЦ) в аліфатичних і ароматичних структурах.

З використанням приладу термогравіметричного аналізу та диференційної скануючої калориметрії (Mettler Toledo) досліджувалися термічні характеристики вугілля в діапазоні температур від кімнатної до  $670\text{ К}$ , рис. 2.6. У ви-

хідному вугіллі перший ступінь ( $\sim 390$  K) втрати маси відповідає переважно виходу води – близько 2,8 %. Загальна втрата маси, яка склала 0,456 мг (7,3 %), обумовлена втратою не тільки води, але і летких компонентів  $Q^{\text{daf}} = 36,4$  МДж/кг.



Умовні позначення: 1 – вихідний зразок вугілля; 2 – вугілля після обробки в електричному полі, а – деструкція місткових аліфатичних ланцюжків (зменшується оптична щільність смуг  $2920$  і  $2860$   $\text{cm}^{-1}$ , які відповідають валентним і деформаційним коливанням зв'язків С–Н); б – деструкція кисеньметиленових містків (обрив  $\text{CH}_3$ –метальних груп супроводжується зменшенням смуги  $1370$   $\text{cm}^{-1}$ ); в – зменшення оптичної щільності смуги  $1602$   $\text{cm}^{-1}$  відповідає С=С зв'язку в ароматичних вуглеводнях

Рисунок 2.5 – ІЧ-Фур'є спектри кам'яного вугілля марки «Ж»

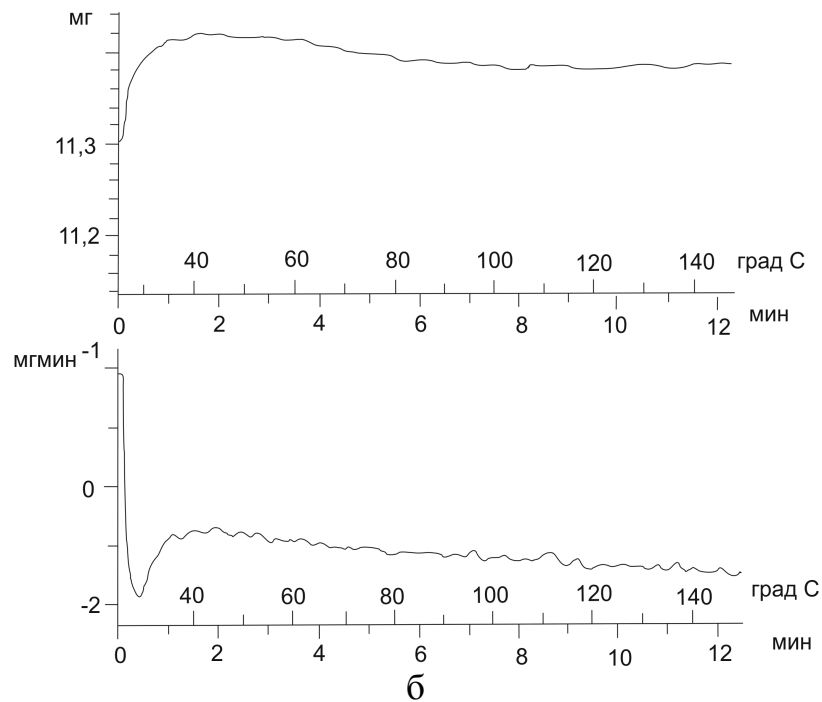
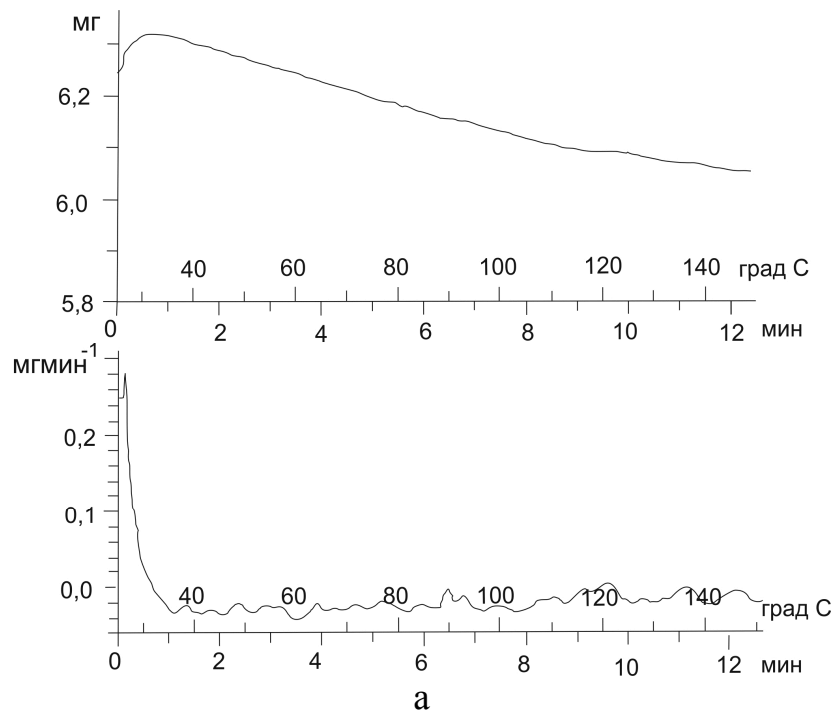


Рисунок 2.6 – Результати термогравіметричного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії вихідного вугілля (а) і обробленого в електричному полі (б)

У вугіллі, обробленому електричним полем напруженістю 107 В/см при  $T \approx 304$  К протягом 4 год., перший ступінь втрати маси відповідає 620 К і пов'язаний головним чином з втратою летких компонентів, концентрація яких перевищує аналогічний показник вихідного вугілля. Частка виділеної вологи на позначці 390 К не перевищує 1,6 %. теплота згоряння ( $Q^{\text{daf}}$ ) склала 36,2 МДж/кг.

### **2.2.2 Обговорення одержаних результатів**

Перехід твердої фази подрібненого вугілля в газ, стимульований впливом слабких електричних полів і нагріванням до 300 ... 310 К, призводить до збільшення концентрації парамагнітних центрів (рухомих компонентів), зменшення середнього розміру зерна кристалічної компоненти і збільшення ступеня «аморфності» кам'яного вугілля в цілому.

Можна припустити, що в природі утворення і виділення газу у вугіллі, головним чином, обумовлено руйнуванням твердої фази вугілля, при цьому, причинами можуть бути складні процеси деформування, вплив електричного поля, або вплив цих двох факторів з одночасною дією теплового поля.

У вугіллі з великою кількістю аліфатичних ланцюгів (низького ступеня вуглефікації) під дією електричного поля протікають процеси деструкції наноструктури так само інтенсивно як, наприклад, в результаті механохімічних [6,7] та радіаційно-хімічних [8] перетворень.

Збільшення часу обробки не призводить до подальших помітних змін в наноструктурі вугілля. Можна припустити, що обробка будь-якими енергетичними діями через деякий час приведе до насичення наноструктури додатковою внутрішньою енергією, після чого в системі «вугілля-газ» настає стан нестійкої хімічної рівноваги. Для активації фізико-хімічних процесів у такій системі необхідно збільшити або використовувати новий вид фізичного діяння.

### **2.3 Стійкість фаз, що вміщують вуглець, у вугіллі під час впливу слабого електричного струму**

Для вугілля всіх стадій вуглетворного процесу характерна наявність компонентів нанорозмірного діапазону величин, наприклад, нанокристалів лінгіна (до 1 нм), гумінової кислоти (до 2,25 нм) [9], кластерів з графітоподібною упаковкою атомів (2 ... 3 нм) у вугіллі, що містить 83...95 % вуглецю [10]. Особливості рентгенівських дифрактограм вугілля обумовлені головним чином наявні-

стю гексагональної структури з упаковкою атомів за типом графіту (дифракційна картина відповідає турбостратній структурі графіту – структурі з випадковим вектором зміщення одного шару відносно другого) і аморфного вуглецю (будь-які неароматичні ділянки) [11], проте зі збільшенням ступеня вуглефікації орієнтація шарів стає все більш упорядкованою.

Існує також точка зору про будову вугілля [12] як про полісполучену ланцюгову систему, яка досягає найбільшої досконалості в антрацитах. У цілому, структура вугілля аж до антрациту залишається сукупністю плоских гексагональних конденсованих кілець з вуглецю, зв'язаних між собою в просторі бічними ланцюгами.

Конденсовані і аморфні фази вуглецю, рухливі вуглецевміщуючі компоненти і ланцюжки, їх фізичні характеристики формувалися в умовах одночасного впливу кількох різних фізичних параметрів і вуглецевмісних флюїдів. При цьому періодично змінювалися термодинамічні потенціали і кінетичні параметри, стан поверхонь, концентрація, фазовий і хімічний склад флюїдів, відбувалася зміна «лідуючих» параметрів і типів хімічних реакцій, природи каталізаторів і напрямків каталітичних процесів. Нарешті, основний хімічний елемент вугілля – вуглець, активно бере участь у хімічних процесах, здатний в різних фізико-хімічних умовах створювати відносно велику кількість фаз і сполук.

Одним з основних структурних компонентів у сучасних моделях вугілля, є ланцюгові структури, які з найбільшою ймовірністю піддаються дестабілізації і руйнуванню [13]. Наприклад, у процесах механохімічної [14] або електрохімічної активації [15], це можливо за одночасного впливу цих параметрів, або інших фізичних впливів.

Окремий науковий інтерес представляють дослідження впливу слабких електричних полів на фазові переходи у вугіллі. Це пов'язано з тим, що в природі характерними ознаками тектонічної активності є складне деформування гірських порід, значне збільшення локальних температур у мікро- і нанооб'єктах, збільшення значення напруженостей електричних полів.

У роботі [14] запропоновано механізм і сценарій переходу органічної ма-

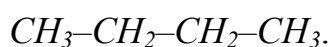


си вугілля в газ в результаті дії тиску із зсувом, формування викидонебезпечного стану у вугіллі і причини його «консервації», ініціювання та розвитку викиду. Як причини руйнування зв'язків був обраний ефект, заснований на перетворенні механічної енергії в хімічну [16]. Дослідження структурних і фазових перетворень у вугіллі показало, що під час нагрівання (не більше 320 K) і проходження слабкого електричного струму частина маси вугілля переходить в газ [15]. Встановлено, що переходи «тверда фаза вугілля → газ» при механохімічних і електрохімічних діях можуть бути описані близькими за фізичною суттю механізмами.

### 2.3.1 Фізико-математична модель стійкості хімічних зв'язків у компонентах вугілля під час впливу електричного струму

Для дослідження стійкості вуглецево-водневих молекул, що складаються з лінійно розташованих атомів вуглецю, вирішувалися задачі: про рух електрона у полі двох кулонівських ізотропних гармонійних осциляторів, що коливаються, про рух електрона у полі N-кулонівських центрів, розташованих лінійно, і про взаємодію точкових зарядів з ланцюжком атомів.

У роботі досліджувалася стійкість квантово-механічних систем, представлених кількома вуглецево-водневими ланцюжками, у тому числі одним з ізомерів  $C_4H_{10}$  – н-бутана:



Загальна енергія даного ланцюжка складається:

$$E = E_0 + W_1 + W_2,$$

де  $E_0$  – енергія взаємодії частинок у двохцентровій задачі,  $W_1$  і  $W_2$  – збурення, викликані коливальним рухом кулонівських центрів і атомами ланцюжка.

Для рішення рівняння Шредінгера в еліпсоїдальних координатах:

$$\left\{ \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \lambda} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{4}{R^2(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right] \right\} \psi + 2[E + U(\lambda, \mu)]\psi = 0 \quad (2.1)$$

необхідно щоб змінні  $\lambda, \mu$  в рівнянні розділялися і виконувалася умова:

$$U(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{\Phi_1(\lambda) + \Phi_2(\mu)}{\lambda^2 - \mu^2},$$

До потенціалів, що дозволяють рівнянню (2.1) розділитися, відносяться:

$$U_{\text{кул}}(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2}{R} \left[ \frac{Z_1}{\lambda + \mu} + \frac{Z_2}{\lambda - \mu} \right] - \text{кулонівський потенціал};$$

$$U_{\text{колеб}}(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{R^2 \omega^2}{8} (\lambda^2 + \mu^2) - \text{кулонівські потенціали, гармонійно коливаються};$$

$\omega$  – частота основних коливань атомів вуглецю.

Розрахунок енергії основних станів двоатомних молекули С–С здійснювався за формулою:

$$E_{k,\Lambda,n} = \frac{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | H_0 | \psi_{k,\Lambda,n}^* \rangle}{\langle \psi_{k,\Lambda,n} | \psi_{k,\Lambda,n}^* \rangle},$$

де  $H_0$  – гамільтоніан двохцентрової задачі:

$$H_0 = \frac{4}{R^2(\lambda^2 - \mu^2)} \left[ \frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \lambda} (1 - \mu^2) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{4}{R^2(\lambda^2 - 1)(1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right], \psi_{k,\Lambda,n} - \text{хви-}$$

льова функція двохцентрової задачі,  $k, \Lambda, n$  – головні квантові числа.

Енергія двоатомної молекули С–С має вигляд:

$$E = E_{\frac{1}{2},0,0} + E_{e-e} + \frac{Z_1 Z_2}{R},$$

$$\text{де } E_{\frac{1}{2},0,0} = \frac{4 \left[ \frac{1}{2} (a - Z^+) + e^{4a} \cdot E_i(-4a) \cdot (a^2 - a \cdot Z^+ - \frac{1}{4} a) \right]}{R^2 \left[ \frac{1}{2a} - \frac{4}{3} a \cdot e^{4a} \cdot E_i(-4a) \right]};$$

$$E_{e-e} = \left\langle \psi_{\text{det}} \left| \frac{1}{r_{1,2}} \right| \psi_{\text{det}} \right\rangle = \frac{4}{R \left[ \frac{1}{2a} - \frac{4}{3} a \cdot e^{4a} \cdot E_i(-4a) \right]^2} \times$$

$$\times \left[ \left( \frac{3}{40a^2} + \frac{1}{20a^2} \right) \cdot (C + \ln 2a) + e^{8a} E_i^2(-8a) \left( \frac{3}{40a^2} + \frac{11}{20a} + \frac{7}{5} + \frac{8a}{15} \right) + e^{4a} E_i^2(-8a) \frac{4a^2}{15} + \right.$$

$$\left. + e^{4a} E_i^2(-4a) \left( -\frac{3}{20a^2} + \frac{1}{2a} - \frac{1}{5} \right) + \frac{1}{8a} - \frac{1}{10} \right].$$

Для кінцевого лінійного ланцюга атомів довжиною  $R$  позначимо заряд першого атома через  $Z_a$ , а заряд  $N$ -го через  $Z_b$ . В еліпсоїдальній системі координат  $(\lambda, \mu, \varphi)$ :

$$\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}; \quad \mu = \frac{r_a - r_b}{R},$$

де  $r_a$  – відстань від електрона до першого атома; а  $r_b$  – відповідно до  $N$ -го атома.

Оператор потенційної енергії  $U(\lambda, \mu, \varphi)$  системи  $N$ -кулонівських центрів, розташованих вздовж лінії, запишемо у такому вигляді:

$$U(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2}{R} \left[ \frac{Z_1}{\lambda + \mu} + \frac{Z_2}{\lambda - \mu} \right] + \sum_{i=2}^{n-1} \frac{2Z_i}{R(\lambda + \mu)} \left[ 1 - \frac{1 + 2\lambda\mu + \frac{4i\lambda\mu}{N-1} + \frac{4i^2}{(N-1)^2}}{(\lambda + \mu)^2} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

З останнього рівняння видно, що потенціал складається з кулонівського потенціалу плюс збурення:

$$W_2 = \sum_{i=2}^{N-1} \frac{2Z_i}{R(\lambda + \mu)} \left[ 1 - \frac{1 + 2\lambda\mu + \frac{4i\lambda\mu}{N-1} + \frac{4i^2}{(N-1)^2}}{(\lambda + \mu)^2} \right]^{\frac{1}{2}}.$$

У випадку  $R_1 = R_2$ , останній вираз приймає вигляд:

$$W_1 = Z^+ \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{a^i R^{i-1}}{i!} \left[ 2I_{i+1} + \frac{2E_i(-4a)}{3} \right] + Z^- \sum_{i=1}^{\infty} (-1)^i \frac{a^i R^{i-1}}{i!} \left[ 2I_2 + \frac{2E_i(-4a)}{3} \right] + \\ + Z^+ \sum_{j=1}^{\infty} \sum_{i=4}^{\infty} (-1)^{i+j+1} \frac{a^{i+2j} R^{i+j}}{(8+32(i+j-4))} \left[ \frac{2I_{i-1}}{(2+(i+j)+1)} + \frac{2E_i(-4a)}{(2(i+j)+3)} \right],$$

де  $Z^{\pm} = Z_1 \pm Z_2$ ,  $I_i = \int_1^{\infty} \frac{\lambda^i e^{-a(\lambda-1)}}{\lambda+1} d\lambda$ .

Для розгляду впливу третього кулонівського центра на окремо відібраний хімічний зв'язок представимо третій центр як деяке збурення, що діє на нього. Тоді гамільтоніан можна представити в вигляді:

$$H_0 = -\frac{h^2}{2M_1} \Delta \vec{R}_1 - \frac{h^2}{2M_2} \Delta \vec{R}_2 - \frac{h^2}{2M_3} \Delta \vec{R}_3 + \frac{Z_1 Z_2}{|\vec{R}_2 - \vec{R}_1|} + \frac{Z_1 Z_3}{|\vec{R}_3 - \vec{R}_1|} + \frac{Z_3 Z_2}{|\vec{R}_3 - \vec{R}_2|},$$

де  $H_0$  – гамільтоніан взаємодії трьох часток;  $\Phi$  – повна хвильова функція часового рівняння Шредингера.

З урахуванням цього припущення оберемо два кулонівських центра за основу, а збурення, викликане впливом третього центра, представимо у вигляді розкладання Неймана:

$$W_3 = \frac{2Z_3}{R} \sum_{p=0}^{\infty} \sum_{m=-p}^p (-1)^m (2p+1) \left[ \frac{(p-|m|)!}{(p+|m|)!} \right] P_p^{|m|}(\lambda_{<}) Q_p^{|m|}(\lambda_{>}) P_p^{|m|}(\mu_3) Q_p^{|m|}(\mu_3) e^{im(\varphi-\varphi_3)},$$

де  $\lambda_3 = \frac{R_2 + R_3}{R_1}$ ;  $\mu_3 = \frac{R_2 - R_3}{R_1}$ ;  $\lambda_{<}$  – більша або менша з величин;  $P_p^{|m|}(\lambda_{<})$  і –

$Q_p^{|m|}(\lambda_{>})$  – приєднані функції Лежандра I і II роду.

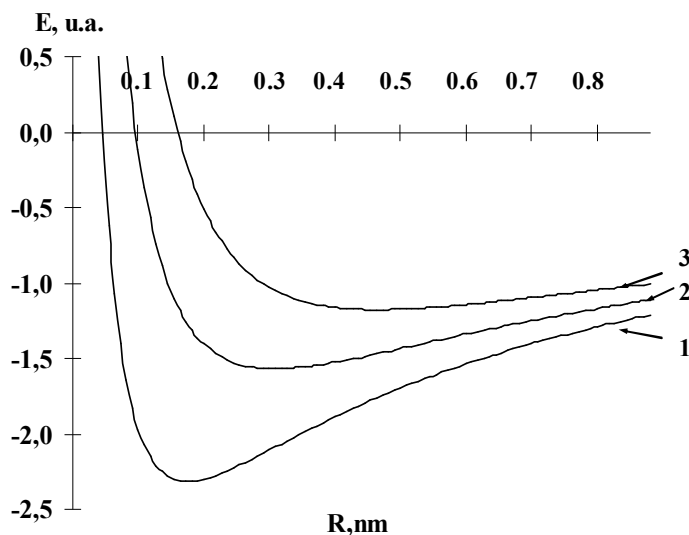
З урахуванням збурення енергія задачі трьох часток буде такою:

$$\begin{aligned}
E_0(R_1, R_2, R_3) &= \frac{\langle \psi | H + W | \psi^* \rangle}{\langle \psi | \psi^* \rangle} + E_0(R_1) + \\
&+ \sum_{i=1}^N \frac{4aZ_i}{R_i \left[ \frac{1}{2a} - \frac{4a}{3} e^{4a} E_i(-4a) \right]} \left\{ Q_0^0(\lambda_3) \left[ \frac{2}{3} e^{4a} E_i(-4a) - \frac{1}{4a^2} \right] - \frac{1}{8a^2 e^{2a(\lambda_3-1)}} [P_2(\lambda_3)P_2(\mu_3) - 1] \times \right. \\
&\times \left[ e^{2a(\lambda_3+1)} E_i(-2a(\lambda_3+1)) - e^{2a(\lambda_3-1)} E_i(-2a(\lambda_3-1)) \right] - Q_2(\lambda_3)P(\mu_3) \left[ \frac{2}{3} e^{4a} E_i(-4a) + \right. \\
&\quad \left. + (\lambda_3^2 - 1) e^{2a(\lambda_3-1)} E_i(-2a(\lambda_3-1)) + e^{-2a(\lambda_3-1)} \left( \frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{\lambda_3}{2a} \right) + \frac{1}{4a^2} \right] + \\
&+ Q_0(\lambda_3)P_2(\lambda_3)P_2(\mu_3) \left[ (\lambda_3^2 - 1) e^{2a(\lambda_3+1)} E_i(-2a(\lambda_3+1)) - \left( \frac{1}{2a} - \frac{1}{4a^2} - \frac{\lambda_3}{2a} \right) \right] e^{-2a(\lambda_3-1)} \times \\
&\quad \left. \times P_2(\lambda_3)P_2(\mu_3) \cdot \left[ e^{4a} E_i(\lambda_3+1) E_i(-2a(\lambda_3+1)) + \frac{1}{2a} e^{-2a(\lambda_3-1)} \right] \right\}.
\end{aligned}$$

Розрахунок енергії зв'язку С–С (рис. 2.7) показує, що при наявності вільного електрона, хімічний зв'язок (енергія хімічного зв'язку зменшується) «розрихлюється» (крива 2) і практично перестає існувати, якщо на неї впливає більше двох вільних електронів (крива 3). Таким чином, при збільшенні кількості зайвих (вільних) електронів (три і більше) відбудеться розрив зв'язку С–С. Рішення рівняння Шредингера для електрона, що знаходиться в полі N-центрів, розташованих вздовж прямої, зводиться до рішення задачі поведінки електрона у полі двох кулонівських центрів.

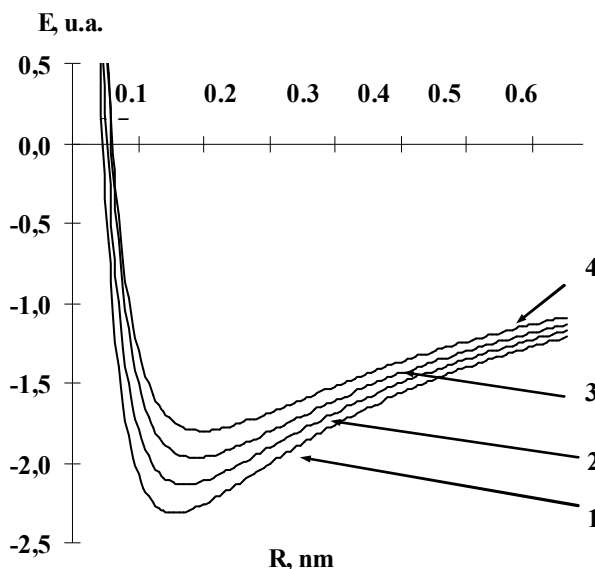
На рис. 2.8 показано, що взаємодія позитивного електричного заряду (іона) з хімічним зв'язком С–С збільшує відстань між атомами і відповідно зменшує енергію зв'язку і його стабільність.

На рис. 2.9 наведено розрахунок електронних термів деяких лінійних молекулярних ланцюгів.



Умовні позначення: 1 – енергія незбуреного зв'язку С–С; 2 – енергія зв'язку С–С з урахуванням впливу на нього зайвого електрона; 3 – енергія зв'язку С–С з урахуванням впливу на нього двох зайвих електронів

Рисунок 2.7 – Вплив «зайвих» електронів на енергію зв'язку сусідніх атомів вуглецю



Умовні позначення: 1 –  $N = 6$ ; 2 –  $N = 5$ ; 3 –  $N = 4$ ; 4 –  $N = 3$

Рисунок 2.8 – Характер змінення енергії зв'язку під час впливу заряду  $Z = 2$ , який знаходиться на відстані  $N$  від середини цього зв'язку

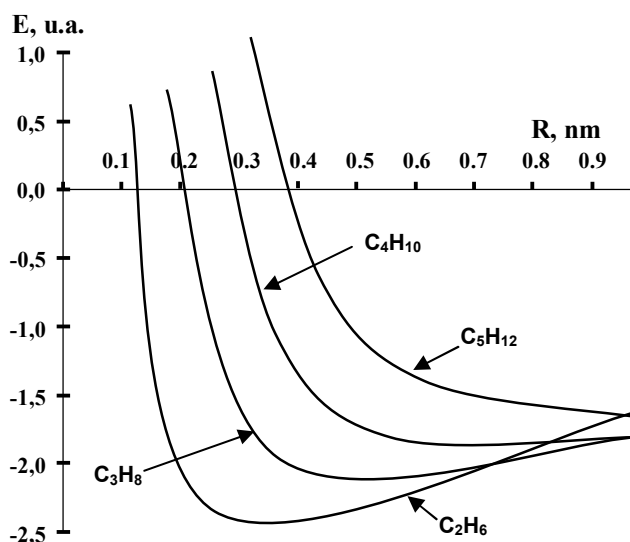


Рисунок 2.9 – Електронні терми деяких аліфатичних ланцюгів

Видно, що стійкість ланцюга визначається його складом: ланцюги  $C_2H_6$  і  $C_3H_8$  є стійкими, а ланцюги  $C_4H_{10}$  і  $C_5H_{12}$  – нестійкими. Зменшення ступеня стійкості ланцюга може бути представлено послідовністю:  $C_2H_6 > C_3H_8 > C_4H_{10} > C_5H_{12}$ . Із збільшенням кількості атомів вуглецю змінюється фазовий стан і стійкість сполуки.

Проведена у роботі квантово-механічна оцінка стійкості хімічних зв'язків має непряме експериментальне підтвердження під час дослідження впливу слабких електричних полів на структуру вугілля [17]. Установлено, що у випадку проходження слабого електричного струму у вугіллі протікають деструктивні процеси, які супроводжуються утворенням рухомих компонентів (радикалів, газу). З використанням ЕПР зафіксована висока концентрація парамагнітних центрів, що сягає  $5,3 \cdot 10^{19}$ . Аналіз рентгенівських дифрактограм свідчить про збільшення ступеню аморфності вугілля після проходження електричного струму. За даними ІЧ деструкція місткових аліфатичних ланцюгів підтверджується зменшенням оптичної щільності смуг  $2920$  і  $2860 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають валентним і деформаційним коливанням зв'язків  $C-H$  у структурах, що містять  $CH_2$ -групи. Деструкція кисеньметиленових містків супроводжується обривом зв'язаних з ними  $CH_3$ -метальних груп (зменшується смуга  $1370 \text{ см}^{-1}$ ); ріст на ІЧ-спектрах смуг  $1025$  і  $1080 \text{ см}^{-1}$  (характерних для первинних

( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) і вторинних ( $>\text{CHOH}$ ) спиртових груп) також указує на деструкцію.

За результатами діяння електричне стимулювання хімічних процесів у вугіллі аналогічно механохімічної активації. В експериментах не проводилася оцінка кількості вугільної речовини, яка перейшла у газ. У зв'язку з цим, неможливо порівняти вклад електрохімічної активації вугілля відносно механохімічного вкладу в активацію фазових переходів.

Квантово-механічна оцінка впливу зовнішніх елементарних електричних зарядів на стійкість хімічного зв'язку ілюструє в динаміці процес зниження енергії зв'язку між атомами вуглецю і розрив хімічних зв'язків при досягненні критичного числа зовнішніх («зайвих») електронів.

## **2.4 Магнітна активація хімічних процесів у кам'яному вугіллі**

В області досліджень вугілля існує ціла низка актуальних задач фундаментального характеру, пов'язаних з механізмами, що ініціюють утворення вугілля, і процесами вуглефікації в цілому; особливостями молекулярної структури і їхнього зв'язку з фізичними властивостями різних марок вугілля; стійкістю наноструктури за різних способів фізичних впливів; причинами і механізмами формування станів, ідентифікованих як викидонебезпечних і т.п. Критерієм поведінки наноструктури вугілля, мінливості фізико-хімічного стану його макрооб'ємів може бути такий параметр як стійкість, причому не тільки окремого хімічного зв'язку, а й структури в цілому.

Недолік існуючих уявлень про механізми вуглефікації і процеси природної деструктуризації вугілля складається головним чином в обмеженому виборі параметрів – температури і тиску. Практично не розглядається кінетика і механізм утворення нових фаз за участю атомарного вуглецю, участь і роль поверхні у фізико-хімічних процесах, відсутня кількісна інтерпретація фазоутворення. Не враховується вплив на перебіг хімічних реакцій природних електричних і магнітних полів слабких напруженостей. Переконаність у тому, що крім тиску і



температури у вуглеутворенні активну роль, а можливо іноді і головну, можуть виконувати електричні або магнітні поля, заснована на результатах дослідження фазових перетворень у різних речовинах: мінералах [18] гірських породах [19] і металах [20].

Серед способів енергетичного стимулювання хімічних реакцій вплив магнітних полів всерйоз не розглядався через те, що додаткова енергія реагуючих молекул або радикалів навіть у найсильніших магнітних полях мізерно мала у порівнянні з енергією їх теплового руху –  $kT$ : енергія магнітного поля у мільйони разів є меншою. Однак відомо [21], що саме магнітна обробка в області слабких полів стимулює хімічні реакції між радикалами, переводячи радикальну пару з триплетного спінового стану в синглетний, збільшуючи, таким чином, вірогідність рекомбінації радикальних пар.

Утворення вугілля і питання запобігання газодинамічних явищ у шахтах можна умовно розглядати як одну фізико-хімічну задачу, пов'язану в цілому зі стійкістю системи вугілля–газ, одним з рішень якої є імітація процесу вуглефікації. Для створення вугільно-газової системи з більшим ступенем стійкості, можна використовувати магнітні поля слабких напруженостей.

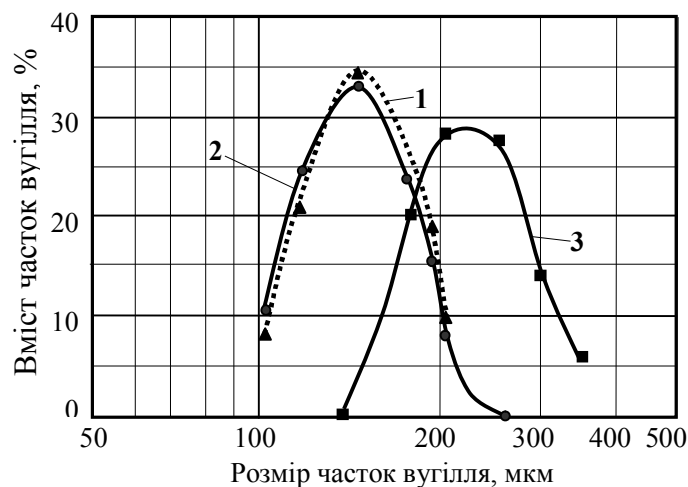
#### **2.4.1 Експериментальні результати та їх обговорення**

Графіки розподілу частинок вугілля за розмірами побудовані на підставі даних, отриманих з використанням лазерного аналізатора частинок, рис. 2.10. Після магнітної обробки діапазон розмірів частинок вугілля щодо вихідного значно збільшився і склав 350-132 мкм.

Збільшення розмірів частинок ймовірно обумовлено спін-забороненими реакціями [21], що протікають між рухомими радикалами і активними поверхневими центрами вугільних частинок. Поверхня частинок під час подрібнення набуває великої концентрації атомів з обірваними зв'язками, локалізованих у місцях дефектів, які вступають в хімічну реакцію при мінімальному значенні енергії активації. Активні хімічні реакції протікають також і між радикалами.

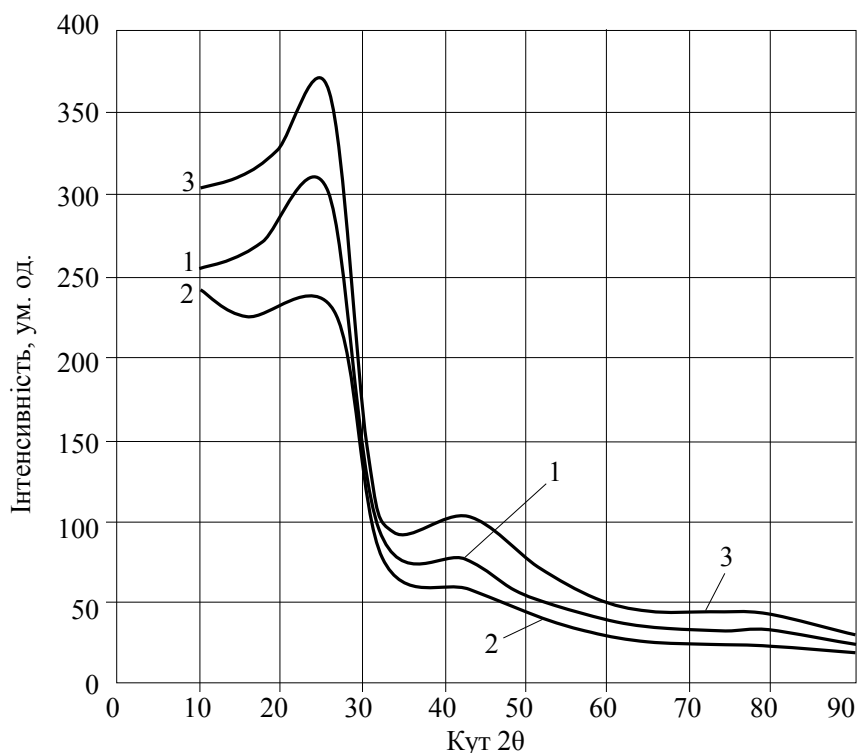
Рентгенографічні дослідження показують, що на всіх дифрактограмах ви-

діляються два дуже розмитих максимуми, які відповідають кутам  $2\theta$ : 24 і 43 град, рис. 2.11 (дані обробки дифрактограм наведені у табл. 2.1.).



Умовні позначення: 1 – вихідний зразок, 2 – вугілля після обробки в електричному полі ( $E = 107 \text{ В/см}$ ,  $T \approx 304 \text{ К}$ ), 3 – вугілля після обробки в магнітному полі

Рисунок 2.10 – Характер розподілу часток вугілля за розмірами



Умовні позначення: 1 – вихідний зразок вугілля; 2 – вугілля після обробки в електричному полі (Е.П.), 3 – вугілля, оброблене у магнітному полі (М.П.)

Рисунок 2.11 – Дифрактограми досліджуваного вугілля

Таблиця 2.1– Дані обробки дифрактограм

Назва зразку	Положення першого максимуму, град	Положення другого максимуму, град	Міжплощинна відстань, нм		Напівширина першого максимуму, град
			перший максимум	другий максимум	
Вихідний	25,0	42,7	0,355	0,280	0,18
Оброб. в ЕП	23,6	42,4	0,361	0,213	0,20
Оброб. у МП	24,6	42,2	0,377	0,214	0,16

Положення першого максимуму змінюється від зразка до зразка незначно; напівширина змінюється слабо. Після електричної обробки інтенсивність ліній вугілля нижча за вихідного зразка, що свідчить про збільшення ступеня його «аморфності».

Для зразка, обробленого у М.П., істотно інтенсивніші лінії кристалічних фаз, по відношенню до вихідного зразку і обробленому в Е.П. Значення міжплощинних відстаней для цих ліній (у нм): 0,455; 0,424; 0,403 – слабка лінія; 0,371 і 0,338. Остання з цих ліній відповідає графіту. Ці лінії розташовані в області першого максимуму. В області другого максимуму на дифрактограмах всіх вихідних зразків фіксуються лінії, які можна віднести до кристалічної фази, яка має міжплощинну відстаню  $d = 0,199-0,200$  нм, близьку за значенням до лінії графіту другій за інтенсивністю  $d = 0,202$  нм. Ця лінія присутня на всіх зразках, але найінтенсивніша на зразках, оброблених у М.П.

З рис. 2.6, рис. 2.12 та табл. 2.2 випливає, що стосовно вихідного вугілля і обробленого в електричному полі найбільшу стійкість проявляє вугілля, оброблене у магнітному полі. Велику втрату маси (7,3 %) вихідного вугілля можна пояснити попередніми подрібненням (механохімічним ефектом), тобто до виділеної маси вологи приєдналася маса легких компонентів, що утворилися додатково під час подрібнення вугілля. Якщо попередньо подрібнене вугілля додатково обробляється магнітним або електричним полем, то характеристики такого вугілля помітно відрізняються від вихідного механоактивованого вугілля. Про це свідчать результати аналізу ЕПР, хімічний склад, характер дифрактограм і

міжплощинні відстані, геометрія частинок, їх розподіл за розмірами та інші фізичні параметри.

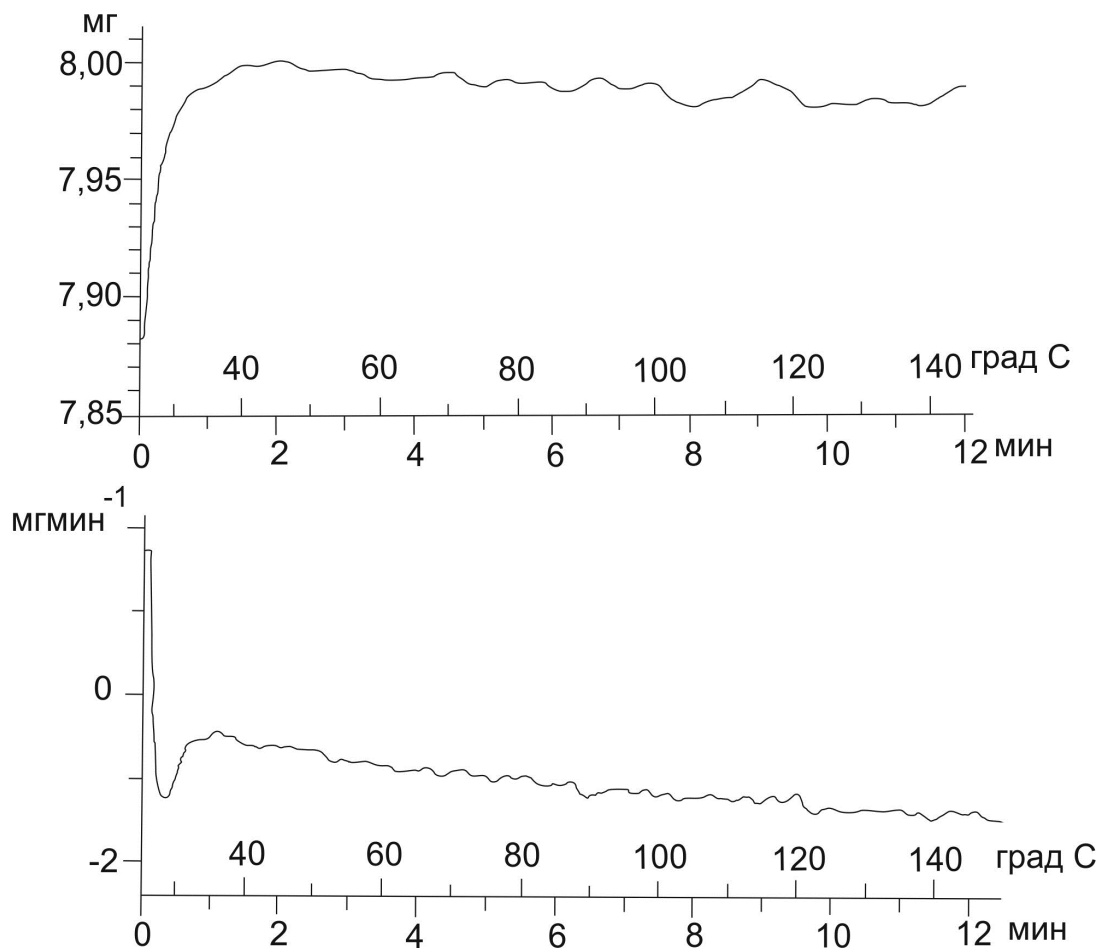


Рисунок 2.12 – Результати термогравіметричного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії вугілля після обробки в магнітному полі

Таблиця 2.2 – Основні дані калориметричного аналізу, ТГА і ДСК

№ зразка	Назва зразка	Маса зразка, мг	Розміри часток вугілля, мкм	Теплота згоряння вугілля, кДж/кг	Втрата маси вугілля під час нагрівання до 120 °С (рис. 2.12)	
					мг	%
1	Вихідний	6,2400	214–112	35860	0,46	7,37
2	Оброблений в ЕП	11,3000	252–112	35720	0,24	2,12
3	Оброблений у МП	7,8800	350–131	36210	0,12	1,52

Теплота згоряння для зразків 1 і 2 практично знаходиться у межах похибки (0,05-0,1%) калориметра С-2000, тобто практично не змінилися, але у зразка 3 збільшилася на 0,9%. Показано, що втрата маси відносно початкової для кожного зразка вугілля під час нагрівання, є найменшою у зразку №3, обробленому у МП.

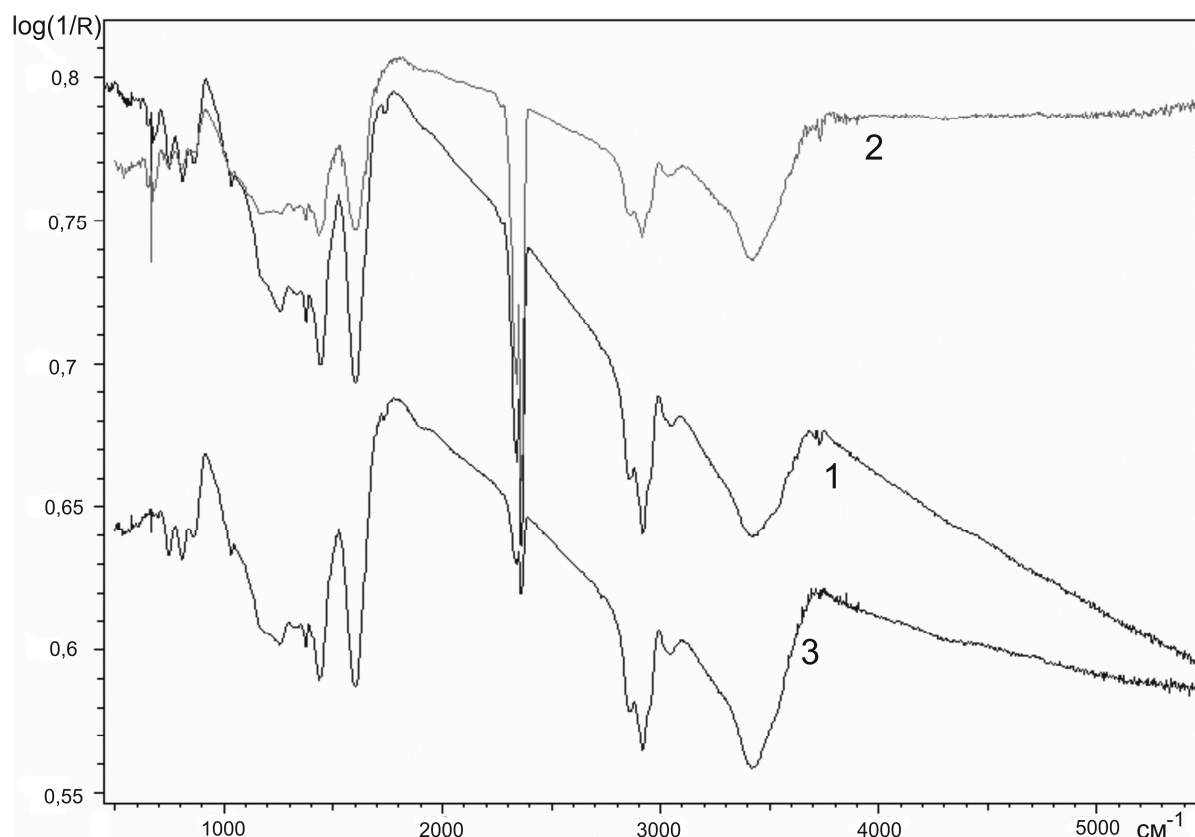
В ІЧ-спектрах вугілля (рис. 2.13) можна виділити такі основні області.

1) 800–2500  $\text{cm}^{-1}$ . Область валентних коливань простих зв'язків: О–Н, N–Н, С–Н, S–Н. 2) 2500–1500  $\text{cm}^{-1}$ . Область валентних коливань кратних зв'язків (неграничних фрагментів): С=C, С=О, С=N, С≡С, С≡N. Крім того вказана область спектра дозволяє визначити ароматичні та гетероароматичні ядра. 3) 1500–500  $\text{cm}^{-1}$ . Область валентних коливань простих зв'язків: С–С, С–N, С–О дозволяють однозначно ідентифікувати такі функціональні групи (деформаційні коливання простих зв'язків) як О–Н, N–Н, С–Н и S–Н, а також різні типи зв'язків вуглець–водень: С(sp<sup>3</sup>)–Н, С(sp<sup>2</sup>)–Н, С(sp)–Н, (О=)С–Н (альдегід). Положення та інтенсивність смуг поглинання в цьому діапазоні суто індивідуальні для кожної конкретної марки вугілля. У цій області ІЧ-спектра можна говорити про ідентичність порівнюваного вугілля (вихідного і обробленого в Е.П. і М.П.) у випадку, якщо збіги частот та інтенсивностей ліній виявляться повними. Области 2500–1500  $\text{cm}^{-1}$  та 4000–2500  $\text{cm}^{-1}$  є найінформативнішими під час інтерпретації ІЧ-спектрів.

Після обробки у магнітному полі відносно вихідного вугілля і обробленого в електричному полі в області коливань ОН-груп, зв'язаних водневим зв'язком, 3300–3700  $\text{cm}^{-1}$ , спостерігається збільшення інтенсивності поглинання. Цей діапазон характеристичних частот коливань відповідає також зв'язкам С–Н у первинних і вторинних амінів, групах СН<sub>3</sub>, молекулах С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>, HCN, ≡С–Н-групах в алкенах. Деструкція місткових аліфатичних ланцюгів відносно вихідного вугілля майже не помітна (визначається незначним зменшенням оптичної щільності смуг 2920 і 2860  $\text{cm}^{-1}$ ), відповідає валентним і деформаційним коливанням зв'язків С–Н у структурах, які містять СН<sub>3</sub>-, СН<sub>2</sub>- і СН-групи. У даному випадку для вихідного вугілля і обробленого в М.П. інтенсивності та частоти співпадають. Також незначне зменшення смуг 3000-3100  $\text{cm}^{-1}$  в ароматичних вуглеводнях.

Значно менше інтенсивність пропускання в області валентних коливань

2300–2400  $\text{cm}^{-1}$ . Смуга 2360–2325  $\text{cm}^{-1}$  відповідає коливанням молекули  $\text{CO}_2$ , у тому числі й як домішці, яка поступила з атмосфери. Інтенсивність спектра поглинання зростає для вугілля, обробленого в Е.П. зменшується інтенсивність у кілька разів після обробки у М.П. У зазначеній області поглинання домішок (неорганічних макрокомпонентів) може маскувати смуги аналізованого вугілля Так, області частот 2440–2300  $\text{cm}^{-1}$  відповідають фосфорорганічні сполуки (валентні зв'язки P–H), азотвміщуючі сполуки також ідентифікуються за наявністю інтенсивного пропускання в області валентних коливань вказаного діапазону частот.



Умовні позначення: 1 – вихідний зразок, 2 – після обробки в Е.П., 3 – після обробки в М.П.

Рисунок 2.13 – ІЧ-спектри вугілля

Смуга 1570-1620  $\text{cm}^{-1}$  утворена піками валентних коливань Сар–Сар-зв'язків в ароматичних кільцях. Інтенсивність даної смуги підвищується за рахунок присутності в ароматичних структурах хіноїдних карбонільних груп  $\text{C}=\text{O}$ , азоту піридинового типу і фенольних гідроксилів. Під час обробки в М.П. інтенсив-

ність смуги знижується відносно вихідного вугілля і практично в два рази стає вище, ніж під час обробки в Е.П. Інтенсивність ліній 1670-1620  $\text{см}^{-1}$  збільшилась переважно за рахунок утворення нових валентних  $\text{C}=\text{C}$ -зв'язків.

Область частот коливань 970-1880  $\text{см}^{-1}$  включає наступні ділянки, у яких домінують піки, при 1050  $\text{см}^{-1}$  – група  $\text{C}-\text{O}$  в аліфатичних структурах (злегка зменшилась інтенсивність смуг після М.П. Тут можливо накладення смуг від коливань силікатних груп мінеральної частини при 1040  $\text{см}^{-1}$ . Інтенсивність піка знижується під час збільшення ступеню метаморфізму, що узгоджується зі зменшенням частки кисневмісних сполук у вугіллі. Ділянка зі смугою 1150-1350  $\text{см}^{-1}$  (максимум 1280  $\text{см}^{-1}$ ) обумовлена коливаннями кисневмісних груп, в основному ефірними  $\text{C}-\text{OR}$ , феноксигрупами  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{OH}$  і кетонними  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$  [22]. Менш інтенсивні піки деформаційних коливань в аліфатичних структурах (1380  $\text{см}^{-1}$ ) – метиленові  $\text{CH}_2$ -групи і (1450  $\text{см}^{-1}$ ) – металеві та метиленові. Діапазон частоти смуг поглинання 1450-1410  $\text{см}^{-1}$  відповідає також коливанням іон-карбоната  $\text{CO}_3$ . Коливання  $\text{C}-\text{O}$ -зв'язків у простих ефірних групах, що зміщені внаслідок впливу сусідніх алкенильних і ароматичних груп, спостерігається на ділянці 1035  $\text{см}^{-1}$ . Слабкі коливання сірковмісних груп відповідають ділянці смуг 1200-1250  $\text{м}^{-1}$ .

В області до 745-890  $\text{см}^{-1}$  спостерігаються смуги коливань ряду груп ароматичних, аліфатичних і нафтоєвих структур. Це групи смуг позаплощинних деформаційних коливань зв'язків чотирьох типів  $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$ -груп.

Після обробки в магнітному полі співвідношення часток аморфних фаз різного виду істотно змінилася в порівнянні з даними вихідного зразка. В результаті обробки кількість вуглеводнів знизилася, а графітоподібних фаз збільшилася.

Після обробки магнітним полем у вугіллі з'являються кристаліти графітоподібних фаз, в основному, двовимірні зародки (графіти). У порівнянні з вихідною структурою спостерігається не тільки упорядкування періодичності в розташуванні частинок, але і утворення нових кристалічних структур, про що свідчить максимальне значення інтенсивності лінії.

Інтерпретація отриманих результатів може бути наступною. У вугіллі дія

магнітних полів стимулює радикали та інші частинки до участі в хімічних реакціях з утворенням нових або добудовування старих вуглецевмісних фаз. При цьому на дифрактограмах збільшується інтенсивність основного максимуму.

У вугіллі в результаті механічних впливів майже в два-три рази збільшується концентрація парамагнітних центрів – різних радикалів (ООН, СООН,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $\text{CH}_3$ , ОН,  $\text{CH}_2\text{O}$  і т.п.). Вплив зовнішнього магнітного поля здатний змінити напрямок магнітних моментів (спинів) електронів атомів вуглецю і стимулювати утворення (або добудовування) кристалічних вуглецевих структур – двовимірних вуглецевих структур, виникнення таких радикалів і молекул як  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}^-$ . У останньому випадку загальна концентрація радикалів збільшується.

Для використання результатів на практиці слід враховувати вплив слабого магнітного поля на формування нових фаз, процеси утворення яких безпосередньо пов'язані з вуглефікацією.

Дослідження показали, що хімічні реакції, які у вугільній речовині під час дії магнітного поля, спрямовані головним чином на утворення стійких молекул газу в результаті рекомбінації вільних радикалів. Крім цього, вільні радикали вступають в хімічні реакції з компонентами органічної маси вугілля, нарощуючи таким чином, кристалічну складову структури.

Вплив магнітного поля на систему "органічна маса вугілля – радикали", крім стимулювання магнітного сценарію міжрадикальних реакцій, приводить до стабілізації і росту вуглецевих структур з регулярним розташуванням атомів.

Практичне застосування отриманих результатів з магнітної обробки може бути безпосередньо пов'язане зі створенням нового способу запобігання викиднебезпечних станів у вугіллі. Встановлений ефект може бути використаний під час розробки фізико-хімічних моделей процесу вуглефікації.

Слід підкреслити, що одержані результати з магнітної обробки вугілля не тільки вперше продемонстрували потенційні можливості спінової хімії, але й вперше засвідчили здійснення реакцій спин-селективного характеру між парою радикалів, рухомими та нерухомими компонентами вугілля, тобто у твердій фазі.



## 2.5 Роль g-фактора

Дані дослідів свідчать про те, що у слабких магнітних полях швидкість і повнота хімічних реакцій між радикалами значно збільшуються. Слабкими полями вважаються поля, напруженість яких  $H < 4 \cdot 10^4$  А/м;  $1 \text{ А/м} = 4\pi \cdot 10^{-7}$  Е (Ерстед), а магнітна індукція  $B < \mu \cdot 5 \cdot 10^{-2}$  Тл ( $1 \text{ Тл} = 4\pi \cdot 10^{-7}$  А/м),  $\mu$  – магнітна проникність вугілля [25].

У наших експериментах обробка вугілля здійснювалася магнітним полем соленоїда: довжина  $l = 10^{-1}$  м, кількість витків –  $N = 1572$ , струм  $I = 0,7$  А. У центральній частині котушки напруженість магнітного поля можна оцінити за формулою  $H = \frac{I \cdot N}{l} = \frac{0,7 \text{ А} \cdot 1572}{0,1 \text{ м}} = 1,1 \cdot 10^4 \frac{\text{А}}{\text{м}}$ .

Чому саме слабкі поля сприяють прискоренню хімічних реакцій? Справа в тому, що рекомбінація (взаємодія) двох молекул (радикалів) можлива тільки за відсутності спінової заборони. Як правило, рекомбінація здійснюється з S станів, а концентрація молекул у таких станах істотно залежить від наявності слабого магнітного поля, за рахунок складного (аномального) ефекту Зеемана, який пояснюється залежністю величини розщеплення енергетичних рівнів від множника Ланде g, тобто існуванням спіну електрона і подвоєним його магнетизмом спіну.

Сильне магнітне поле призводить до розриву Рессель-Саундеровських зв'язків, тобто розриває взаємодію між магнітними орбітальними  $\vec{\mu}_e$  і спіновими  $\vec{\mu}_s$  моментами, а отже, встановлюється JJ зв'язок, який при відсутності зовнішнього магнітного поля характерний для важких атомів. У цьому випадку радикальна пара "виводиться" у стан далекий від резонансного.

Таким чином, при наявності Рессель-Саундеровських зв'язків розрахунок ефекту Зеемана зводиться до визначення g-фактора Ланде, або іншими словами, до визначення проекцій повного магнітного моменту  $\vec{\mu}_j = \vec{\mu}_e + \vec{\mu}_s$  на напрямок вектора магнітної індукції  $\vec{B}$ .

Розглянемо коротко основи квантової теорії спектральних ліній атомів. Найпростішим атомом з точки зору своєї будови є атом водню Н. Власні функції рівняння Шредінгера  $\psi_{n, l, m}(r, \theta, \varphi)$ , котрі описують стан електрона в полі атомного ядра, є функціями сферичних координат і трьох цілочисельних параметрів  $n, l, m$ . Параметри  $l, m$  є азимутальними магнітними квантовими числами. Рішення рівняння Шредінгера виходять лише для значень  $l$ , що не перевищують  $n-1$ . Отже,  $l=0, 1, \dots, n-1$ .

При даному  $l$  квантове число  $m$  може приймати  $2l+1$  різних значень

$$m = -l, -l+1, \dots, -1, 0, +1, \dots, l-1, l.$$

Виявляється, що енергія електрона в атомі водню залежить лише від головного квантового числа  $n$ , що є наслідком центральної симетрії кулонівського поля ядра, в якому знаходиться електрон. Число станів з однаковою енергією називається кратністю виродження відповідного рівня.

Число станів з однаковою енергією дорівнює

$$\sum_{l=0}^{n-1} (2l+1) = \frac{1+[2(n-1)+1]}{2} \cdot n = n^2.$$

Стани з  $l=0$  називають s-станами, з  $l=1$  – p-станами,  $l=2$  – d-станами,  $l=3$  – f-станами, далі йдуть g, h і т.д. вже за алфавітом.

Оскільки  $l$  завжди менше  $n$ , можливі наступні стани електрона:

1 s,

2 s, 2 p,

3 s, 3 p, 3 d,

4 s, 4 p, 4 d, 4 f

і т.д.

Випускання і поглинання світла відбувається під час переходів електрона з одного рівня на інший. У квантовій механіці доводиться, що для азимутального квантового числа є правило відбору

$$\Delta l = \pm 1.$$

Тому для атома водню можливі переходи, що призводять до серії Лаймана  $np \rightarrow 1s$  ( $n=2, 3, \dots$ ).

Серії Бальмера відповідають переходи  $ns \rightarrow 2p$  і  $nd \rightarrow 2p$  ( $n=3, 4, \dots$ ), і т.д.

Спектр випускання атомів лужних металів, подібно спектру водню, складаються з декількох серій ліній. Найбільш інтенсивні з них отримали назви: головна, різка, дифузна і основна (або серія Бергмана). Головна серія названа так, тому що спостерігається і під час поглинання. Отже, вона відповідає переходам до основного стану. Різка і дифузна серії складаються відповідно з різких і розмитих (дифузних) ліній. Серія Бергмана названа основною за свою схожість з серіями водню. Подібність серій водню і лужних металів дозволило припустити, що спектри випускаються під час переходів самого зовнішнього (валентного) електрона. Різниця в спектрах обумовлена тим, що центральносиметричне поле для даних хімічних елементів не є кулонівським.

Тому рівні енергії залежать не тільки від квантового числа  $n$ , а й від квантового числа  $l$ :

$$E = E_{n, l}.$$

Таким чином, у цьому випадку знімається виродження по  $l$ .

Момент імпульсу атома в цілому складається з моментів імпульсу електронів, що входять до складу атома. Значення результуючого моменту імпульсу визначається квантовим числом  $L$ . Числовим значенням  $L$  відповідають літерні позначення, такі ж як і для одного електрона:

$$L = 0 \quad 1 \quad 2 \quad 3 \dots$$

$$S \quad P \quad D \quad F$$

Тут використані великі літери, щоб відрізнити момент імпульсу атома  $L$  від моменту імпульсу окремого електрона  $l$ . Для лужних металів момент імпульсу атомного залишку (тобто ядра та електронів, крім валентного) дорівнює нулю, значить  $L=l$ . Правило відбору залишається тим самим

$$\Delta L = \pm 1.$$

### 2.5.1 Мультиплетність спектрів і спін електрона

Дослідження спектрів лужних металів за допомогою приладів з великою роздільною здатністю показали, що кожна лінія цих спектрів є подвійною (дуплет). Так, наприклад, характерна для натрію жовта лінія  $3P \rightarrow 3S$  складається з двох ліній з довжинами хвиль 5890 і 5896 Å також відноситься і до інших ліній. Така структура називається тонкою структурою.

Складні лінії отримали назву мультиплетів. Тонка структура виявляється і в інших елементах, причому, число компонентів у мультиплеті може дорівнювати двом (дуплет), трьом (триплет), чотирьом (квартет), п'яти (квінтет) і т.д. Однак деякі спектральні лінії навіть з урахуванням тонкої структури можуть бути поодинокими (синглет).

Для пояснення розщеплення рівнів Гаудоміт та Уленбек висунули гіпотезу про те, що електрон має власний момент імпульсу  $M = \hbar\sqrt{l(l+1)}$ , спіновий момент імпульсу визначається спіновим числом за формулою  $M_s = \hbar\sqrt{s(s+1)}$ . Наявність спіну впливає з релятивістського рівняння квантової механіки – рівняння Дірака. Тому спін є властивістю одночасно і квантовою, і релятивістською. Проекція  $M_s$  на задане квантується. При чому число цих проекцій дорівнює  $2s+1$ . З дослідів Штерна спостерігається тільки дві орієнтації  $M_s$ , тому

$$2s + 1 = 2, \quad s = \frac{1}{2}.$$

Таким чином величина спінового моменту дорівнює

$$M_s = \hbar\sqrt{\frac{1}{2} \cdot \frac{3}{2}} = \frac{1}{2}\hbar\sqrt{3},$$

а проекція  $M_{sz} = m_s\hbar$  ( $m_s = \pm S = \pm \frac{1}{2}$ ).

Відношення магнітного моменту до механічного має дорівнювати гіромагнітному відношенню

$$\frac{\mu}{M} = -\frac{l}{2m_e}.$$

Однак складний ефект Зеемана та інші дослідні дані свідчать про те, що

$$\frac{\mu_s}{M_s} = -\frac{l}{2m_e},$$

тобто відношення магнітного і орбітального моментів в два рази більше. Тобто спін має подвійний магнетизм. Таким чином,

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} M_s = -\frac{e\hbar}{m_e} \sqrt{s(s+1)} = -2\mu_B \sqrt{s(s+1)},$$

де  $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e}$  – магнетон Бора.

Таким чином, проекція магнітного моменту на заданий напрямок  $z$  може мати таке значення:

$$\mu_{sz} = \pm \mu_B,$$

а проекція власного механічного моменту набуває значення  $3/2 \cdot \hbar$ ,  $-1/2 \cdot \hbar$ .

На прикладі атома натрію покажемо, як існування спіну електрона може пояснити мультиплетну структуру спектра. Оскільки момент атомного залишку дорівнює нулю, то момент атома натрію дорівнює моменту валентного електрона. Момент же електрона буде складатися з двох моментів: орбітального  $M_l$ , обумовленого рухом електрона, і спінового  $M_s$ , не пов'язаного з рухом електрона в просторі. Результируюча цих двох моментів дає повний момент електрона

$$M_j = \hbar \sqrt{j(j+1)},$$

причому  $j=l+s$ ,  $|l-s|$ .

При  $l=0$  квантове число  $j$  має одне значення  $j = s = 1/2$ , якщо це можливо.

При  $l \neq 0$  можливі два значення  $j = l + 1/2$  і  $j = l - 1/2$ , котрі відповідають двом

можливим взаємним орієнтаціям моментів  $M_l$  і  $M_s$  "паралельність" та "антипаралельність".

Останні слова взяті в лапки, тому що ці два моменти ніколи не спрямовані вздовж однієї прямої. З механічними моментами пов'язані магнітні моменти, які взаємодіють один з одним, подібно до того як взаємодіють два струми або дві магнітні стрілки. Енергія цієї взаємодії (її називають спіно-орбітальною) залежить від взаємної орієнтації орбітального і власного магнітних моментів.

Таким чином, кожен терм ряду  $P$  ( $l=1$ ) розщеплюється на два, відповідних  $j=1/2$  і  $j=3/2$ ; кожний терм ряду  $D$  ( $l=2$ ) розщеплюється на терми  $j=3/2$  і  $j=5/2$  і т.д. Кожному терму ряду  $S$  ( $l=0$ ) відповідає тільки одне значення  $j=1/2$ ; тому  $S$ -терми не розщеплюються.

Отже, кожний ряд термів, крім  $S$  розділяється на два ряди – структура термів виявляється дуплетною. Терми прийнято позначати символами:  $^{2S+1}L_j$ , де під  $L$  мається на увазі одна з букв  $S, P, D, F$  і т.д. у залежності від значення числа  $L$ .

Наприклад, терми  $^2S_{1/2}, ^2P_{3/2}, ^2P_{1/2}, ^2D_{5/2}, ^2D_{3/2}, ^2F_{7/2}, ^2F_{5/2} \dots$

Для повного квантового числа є правило відбору

$$\Delta j = 0, \pm 1.$$

Отже, задача квантового стану атома лужних металів зводиться до задачі визначення стану електрона.

### 2.5.2 Результуючий механічний момент багатоелектронного атома

Кожен електрон в атомі має орбітальний момент  $M_L$  і власний момент  $M_s$ . Ці моменти пов'язані з відповідними магнітними моментами, внаслідок чого між усіма  $M_L$  і  $M_s$  є взаємодія.

Ці моменти складаються у результуючий момент. При цьому можливі два випадки.

1. Моменти  $M_l$  взаємодіють між собою сильніше, ніж з  $M_s$ , які в свою чергу сильніше пов'язані один з одним, ніж з  $M_l$ . Внаслідок цього моменти  $M_l$  складаються в результуючий момент  $M_l$ , а  $M_s$  – у  $M_s$ . Потім  $M_l$  і  $M_s$  дають сумарний

момент  $M_J$ . Такий вид зв'язку зустрічається найчастіше і називається зв'язком Рессел-Саундерсана або  $LS$ -зв'язком.

2. Кожна пара  $M_l$  і  $M_s$  взаємодіє сильніше між собою, ніж з іншими  $M_l$  і  $M_s$ , внаслідок чого вони дають сумарний момент  $M_j$  кожного електрона, які потім вже об'єднуються у результуючий момент  $M_J$  атома. Такий вид зв'язку називається  $jj$ -зв'язком і спостерігається у важких атомів.

Квантове число  $S$  моменту  $M_S$  може бути цілим або напівцілим у залежності від того парне чи непарне число електронів в атомі. При парному числі електронів  $N$  квантове число  $S$  приймає всі цілі значення від  $N \cdot 1/2$  (всі  $M_s$  "паралельні" один одному) до нуля (всі  $M_s$  попарно компенсують один одного).

Наприклад, при  $N=4$ ,  $S$  може мати значення 2, 1, 0, при  $N=5$  – можливими значеннями  $S$  будуть:  $5/2$ ,  $3/2$ ,  $1/2$ .

При даних значеннях  $M_L$  і  $M_S$  квантове число  $J$  результуючого моменту  $M_J$  може приймати одне з наступних значень:

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|.$$

Отже  $L$  буде цілим, якщо  $S$  – ціле, і напівцілим, якщо  $S$  – напівціле. Так, наприклад,

1) у разі  $L = 2$ ,  $S = 1$  можливі значення  $J$  дорівнюють 3, 2, 1;

2) у разі  $L = 2$ ,  $S = 3/2$  можливі значення  $J$  дорівнюють  $7/2$ ,  $5/2$ ,  $3/2$ ,  $1/2$ .

Символ терма  $^{2S+1}L_J$  містить відомості про значення трьох квантових чисел  $L$ ,  $S$ ,  $J$ .

Якщо  $S < L$  мультиплетність терма, тобто кількість підрівнів, які відрізняються значенням числа  $J$ , дорівнює  $2S+1$ , коли  $S > L$  – мультиплетність дорівнює  $2L+1$ .

### 2.5.3 Магнітний момент атома

З механічним моментом, як ми зазначали, пов'язаний магнітний момент  $\mu$ . Відношення  $\mu/M$  називається гіромагнітним відношенням.

Внаслідок подвоєного магнетизму гіромагнітне відношення повних мо-

ментів  $\mu_J$  і  $M_J$  виявляється функцією квантових чисел  $L$ ,  $S$  і  $J$ . Відмітимо, що числа  $L$  і  $S$  визначають відношення довжин векторів  $\vec{M}_L$  і  $\vec{M}_S$ , а квантове число  $J$  – їх взаємну орієнтацію у просторі. Відповідний квантово-механічний розрахунок дає для магнітного моменту атома формулу

$$\mu_J = -\mu_B \cdot g \sqrt{J(J+1)}, \quad (2.1)$$

де  $g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$ .

Отримаємо за допомогою векторної моделі цю формулу. На рис. 2.13 зображені вектори  $\vec{M}_L, \vec{M}_S, \vec{M}_J$  і відповідні їм вектори  $\vec{\mu}_L, \vec{\mu}_S, \vec{\mu}_J$ . Масштаби обрані так, що  $\vec{M}_L$  і  $\vec{\mu}_L$  зображені відрізками однакової довжини. За цієї умови вектор  $\vec{\mu}_S$  зобразиться відрізком у два рази більшим, ніж відрізок, який зображує вектор  $\vec{M}_S$ .

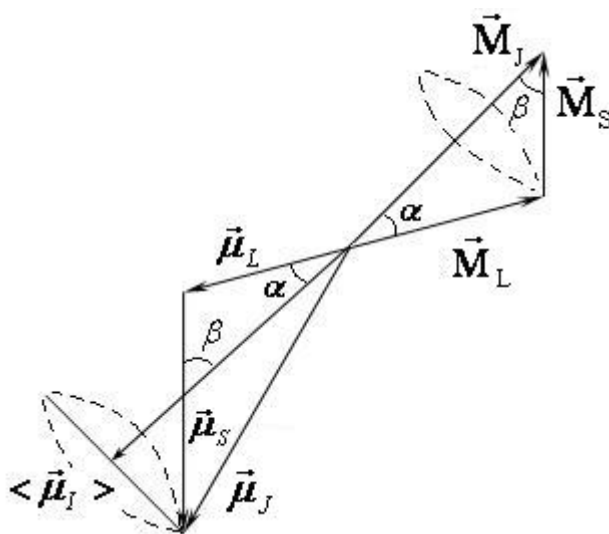


Рисунок 2.14 – Векторна модель атома

Внаслідок подвоєного магнетизму вектор  $\vec{\mu}_J$  виявляється не колінеарним з вектором  $\vec{M}_J$ . Вектори  $\vec{M}_L$  і  $\vec{M}_S$  прецесують навколо напрямку  $\vec{M}_J$ . За досить великий час спостереження буде зареєстровано середнє значення вектора  $\langle \vec{\mu}_J \rangle$ , яке показано на рис. 2.14. Проекція вектора  $\vec{\mu}_J$  на напрямок  $\vec{M}_J$  дорівнює



$$\mu_J = -\mu_L \cos \alpha - \mu_S \cos \beta, \quad (2.2)$$

де  $\mu_L = \mu_B \sqrt{L(L+1)}$ ,  $\mu_S = \mu_B \sqrt{S(S+1)}$ .

Щоб знайти результуючий магнітний момент  $\mu_J$ , знайдемо  $\cos \alpha$  і  $\cos \beta$ , скориставшись теоремою косинусів.

Із співвідношення  $\vec{M}_S = \vec{M}_J - \vec{M}_L$  знайдемо

$$M_S^2 = M_J^2 + M_L^2 - 2M_J M_L \cos \alpha.$$

Звідки

$$\cos \alpha = \frac{M_J^2 + M_L^2 - M_S^2}{2M_J M_L} = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \cdot S(S+1)} \quad (2.3)$$

$$\cos \beta = \frac{M_J^2 + M_S^2 - M_L^2}{2M_J M_S} = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)} S(S+1)} \quad (2.4)$$

Підставивши (2.3), (2.4) у (2.2), отримаємо

$$\mu_J = -\mu_B \sqrt{L(L+1)} \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \sqrt{L(L+1)}} - 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \frac{J(J+1) + L(L+1) - L(L+1)}{2\sqrt{J(J+1)} \sqrt{S(S+1)}}$$

Після нескладних перетворень, отримаємо

$$\mu_J = -\mu_B \sqrt{J(J+1)} \frac{3J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} = -\mu_B \cdot g \sqrt{J(J+1)}.$$

Таким чином формула (2.1) доведена.

#### 2.5.4 Атом у магнітному полі. Ефект Зеемана

Нехай атом, який має магнітний момент, потрапляє в магнітне поле з магнітною індукцією  $\vec{B}$ . І нехай напрямки цих векторів складають кут  $\alpha$ , рис. 2.15. Розкладемо вектор  $\vec{B}$  на дві складові:  $\vec{B}_{\parallel}$  – паралельну і  $\vec{B}_{\perp}$  – перпе-

ндикулярну вектору  $\vec{\mu}_J$  (рис.2.15). Складова  $\vec{B}_{\parallel}$  буде обумовлювати сили, що розтягують або стискають контур. Складова  $\vec{B}_{\perp}$  призведе до виникнення обертового моменту  $\vec{N} = [\vec{\mu}_J \vec{B}_{\perp}]$ .

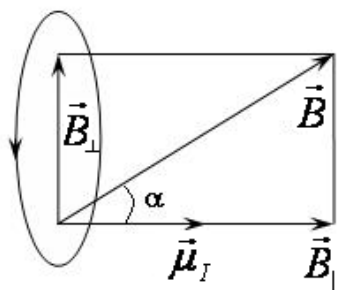


Рисунок 2.15 – Розклад вектор  $\vec{B}$  на складові

Модуль вектора  $\vec{N}$  дорівнює

$$N = \mu_J B \sin \alpha .$$

Для того, щоб кут  $\alpha$  збільшити до  $d\alpha$ , потрібно здійснити роботу проти-лежну силам, що діють на контур у магнітному полі,

$$dA = N d\alpha = \mu_J B \sin \alpha \cdot d\alpha \quad (2.5)$$

Повертаючись у початкове положення, контур може повернути витрачену на його поворот роботу, зробивши її над яким-небудь тілом. Отже, робота (2.5) йде на збільшення потенційної енергії атома (контур у струмом)

$$dE = \mu_J B \sin \alpha d\alpha \quad (2.6)$$

Інтегруючи (2.6), знаходимо

$$E = -\mu_J B \cos \alpha + const .$$

За нуль потенційної енергії візьмемо стан, коли вектор  $\vec{\mu}_J \perp B$ . Тоді  $const = 0$ .

Отже, атом в магнітному полі набуває додаткової енергії

$$\Delta E = -\mu_J B \cos \alpha = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -\mu_{JB} \cdot B. \quad (2.7)$$

Величина  $\mu_J \cos \alpha$  – це проекція вектора  $\vec{\mu}_J$  на напрямок поля  $\vec{B}$ , тобто  $\mu_{JB} = \mu_J \cos \alpha$ .

Отже, під дією магнітного поля вектор магнітного моменту прагне квантовим чином орієнтується таким чином, що кут зменшується, тим самим атом набуває додаткової енергії, яка визначається формулою (2.7).

Іншими словами, магнітне поле має таку орієнтуючу дію на рух електронів, що вектор  $\vec{\mu}_J$  вистроюється в напрямку дії поля, тобто в напрямку  $\vec{B}$ .

З формули (2.1) простою заміною (за аналогією з орбітальним і спіновим моментами) на  $m_j$ , отримуємо

$$\mu_{JB} = -\mu_B g m_j,$$

де квантове число  $m_j$  набуває наступних значень  $m_j = -J, -J+1, \dots, J-1, J$ .

Підстановка (2.8) у (2.7) дає

$$\Delta E = \mu_B g B m_j. \quad (1.9)$$

З цієї формули витікає, що енергетичний рівень, який відповідає терму  $^{2S+1}L_J$  розщеплюється на  $2J+1$  рівновіддалених підрівня, причому величина цього розщеплення залежить від множника Ланде, тобто від квантових чисел  $L, S$  і  $J$ . Таким чином, магнітне поле знімає виродження енергетичного рівня по квантовому числу  $m_j$ .

Розглянемо перехід між станами  $L=1$  і  $L=0$  ( $P \rightarrow S$ -перехід). У відсутності поля спостерігається одна лінія, частота якої  $\omega_0$ . При включенні поля  $P$ -рівень розщеплюється на три підрівня, які відповідають квантовим числам  $m_j = 1, 0, -1$ . Тому спостерігаються лінії з частотами  $\omega_0, \omega_0 - \Delta\omega, \omega_0 + \Delta\omega$ .

Аналогічна ситуація спостерігається для більш складного переходу  $D \rightarrow P$ .

При включенні поля  $P$ -терм розщеплюється на три, а  $D$ -терм – на п'ять підрівнів. Здавалося б, що первісна лінія повинна розщеплюватися на 7 компонент. Однак насправді виходить лише три компоненти: лінія з частотою  $\omega_0$  і дві симетрично розташовані відносно неї лінії з частотами  $\omega_0 - \Delta\omega$  і  $\omega_0 + \Delta\omega$  (рис. 2.16).

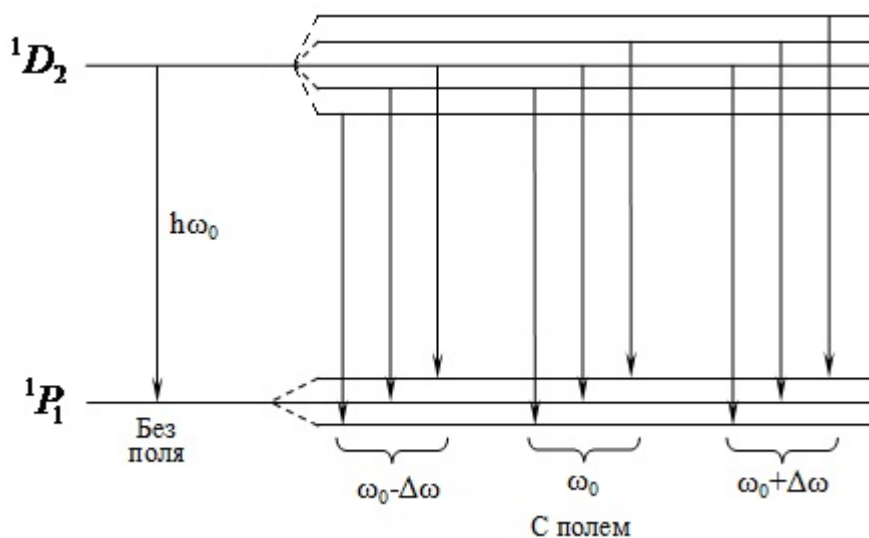


Рисунок 2.16 – Схема ліній переходу  ${}^1D_2 \rightarrow {}^1P_1$

Це пояснюється тим, що для магнітного квантового числа  $m_J$  є правило відбору

$$\Delta m_J = 0, \pm 1.$$

Зміщення  $\omega_0$  називається нормальним або лоренцевим. Відповідно до формули (2.9) це зміщення дорівнює

$$\Delta\omega_0 = \frac{\Delta E}{\hbar} = \frac{\mu_B B}{\hbar} = \frac{l}{2m_e} \frac{\hbar B}{\hbar} = \frac{l}{2m_e} B.$$

Розщеплення на три лінії, дві з яких складаються від незміщеної лінії на величину нормального зміщення  $\omega_0$ , називається нормальним ефектом Зеемана. У даному випадку  $S=0$ , тому  $g=1$ .

Отже, простий ефект Зеемана спостерігається, коли вихідні лінії не мають тонкої структури, тобто є синглетами. У ліній, що мають тонку структуру, чис-

ло компонент більше трьох, а величина розщеплення становлять раціональну дріб від нормального розщеплення

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 \cdot \frac{r}{q},$$

де  $r, q$  – невеликі цілі числа. Таке розщеплення називається складним (або аномальним ефектом Зеемана).

Складний ефект Зеемана пояснюється залежністю розщеплення від множника Ланде  $g$ , тобто в кінцевому рахунку існуванням спіну електрона і його подвоєним магнетизмом.

Як приклад розглянемо розщеплення натрієвого дуплету, утвореного переходами  $3^2P_{1/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$  і  $3^2P_{3/2} \rightarrow 3^2S_{1/2}$ . Множник Ланде має значення для терма  $^2S_{1/2}$  ( $L=0, S=1/2, J=1/2$ )

$$g = 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1}{2 \cdot 1/2 \cdot 3/2} = 1 + 1 = 2;$$

для терма  $^2P_{1/2}$  ( $L=1, S=1/2, J=1/2$ );

$$g = 1 + \frac{1/2 \cdot 3/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1 \cdot 2}{2 \cdot 1/2 \cdot 3/2} = 2/3;$$

для терма  $^2P_{3/2}$  ( $L=1, S=1/2, J=3/2$ ).

$$g = 1 + \frac{3/2 \cdot 5/2 + 1/2 \cdot 3/2 - 1 \cdot 2}{2 \cdot 3/2 \cdot 5/2} = 4/3.$$

На рис. 2.17 зображені розщеплення рівнів і дозволені правилом  $\Delta m_J = 0, \pm 1$  переходи для лінії  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ .

Для рівня  $^2S_{1/2}$  приращення енергії дорівнює

$$\Delta E' = \mu_B B g' m'_j,$$

де  $g'=2=6/3$ .

Для рівня  ${}^2P_{1/2}$

$$\Delta E'' = \mu_B B g'' m_j'',$$

де  $g''=2/3$ .

Зміщення ліній визначається виразом

$$\Delta\omega = \frac{\Delta E'' - \Delta E'}{\hbar} = \frac{\mu_B B}{\hbar} (g'' m_j'' - g' m_j').$$

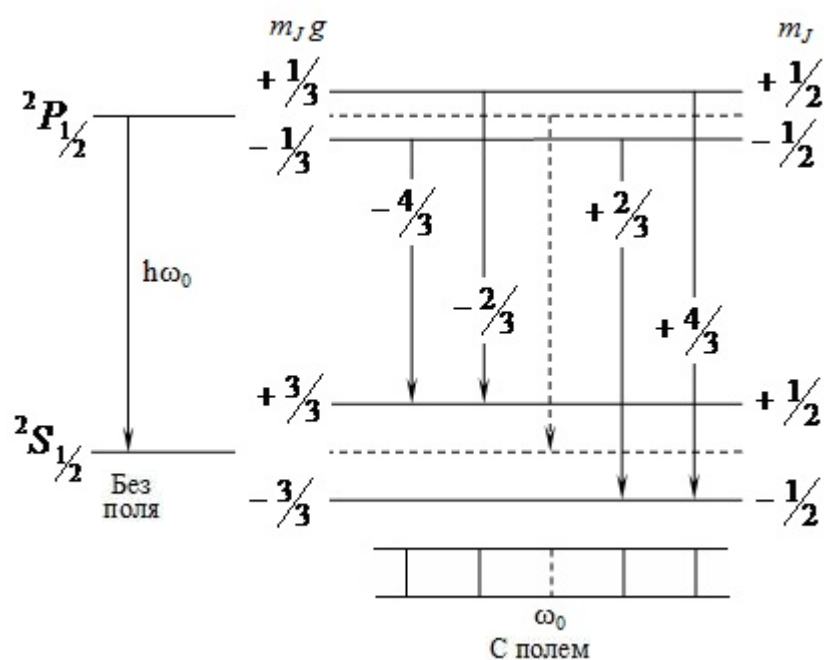


Рисунок 2.17 – Схема ліній переходу  ${}^2P_{1/2} \rightarrow {}^2S_{1/2}$

На рис. 2.17 на розривах ліній наведені значення  $(g''m_j'' - g'm_j')$ .

З рис. 2.17 видно, що при включенні поля первісна лінія зовсім відсутня. Замість неї з'являються чотири лінії, зміщення яких, виражені в одиницях нормального зміщення, складають:  $-4/3$ ,  $-2/3$ ,  $+2/3$ ,  $+4/3$ , що можна записати наступним чином:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 [\pm 2/3, \pm 4/3].$$

Для більш складного випадку – для переходу  ${}^1D_2 \rightarrow {}^1P_1$  внаслідок розщеплення енергетичних рівнів виходить шість ліній, зміщення яких дорівнюють

$$\Delta\omega = \Delta\omega_0 [\pm 1/3, \pm 3/2, \pm 5/2],$$

а первісна лінія теж відсутня.

Все сказане вище справедливо в разі слабкого магнітного поля. У сильному магнітному полі зв'язок між  $\vec{M}_L$  і  $\vec{M}_S$  розривається і вони проєктуються на напрямок поля незалежно один від одного.

### 2.5.5 Динаміка молекулярних рухів

Ще з часів Вігнера [21, 23-26] відомо, що в ході хімічних перетворень електронний спін реагентів повинен зберігатися. Тому рекомбінація радикальних пар (РП) повинна залежати від взаємної орієнтації неспарених електронів. Довгий час в експериментах не спостерігалися переконливі факти, що демонструють роль спінового стану в релаксації РП, і питання про залежність рекомбінації від спінового стану не привертало серйозної уваги дослідників. У кращому випадку передбачалося, що завдяки залежності від спінів в константі швидкості хімічної реакції може з'явитися додатковий фактор типу стеричного множника.

Термін, "рекомбінація" буде застосовуватися тут у вузькому сенсі, а саме, у сенсі утворення реакційних хімічних комплексів, внаслідок розпаду яких і утворюються продукти хімічної реакції.

Однак у сімдесяті роки ХХ століття були отримані яскраві експериментальні результати з магнітних і спінових ефектів у радикальних хімічних реакціях. У 1967 році було відкрито явище поляризації ядерних спінів у ході хімічного перетворення. У 1972 р. експериментально виявлено вплив зовнішнього магнітного поля на вихід продуктів рекомбінації радикальних пар. У 1976 р. відкрито магнітний ізотопний ефект. Всі ці результати вдалося пояснити на основі врахування правила відбору за спіном для рекомбінації двох радикалів і детального опису динаміки спінів РП.

Для опису магнітних і спінових ефектів у рекомбінації радикальних пар необхідні відомості двоякого роду. Необхідно вирішити задачу динаміки молекулярного руху в реакційній зоні і динаміки спінів реагентів. Перша задача досить де-

тально досліджена в традиційній, безспіновій теорії рекомбінації радикалів.

Добре розроблена статистика контактів реагентів у газовій фазі. Кінетика рідиннофазних реакцій відрізняється від газофазної ситуації. У радикальних рідиннофазних реакціях вплив середовища надзвичайно різноманітний. Проте розроблені фізичні моделі досить адекватно описують реальні ефекти. Одне з яскравих проявів впливу середовища в радикальних реакціях – це так званий клітинний ефект.

Клітинний ефект. Відомо, що у газовій фазі фрагменти зруйнованих молекул розлітаються. Сутність клітинного ефекту полягає в тому, що у рідкому середовищі осколки молекули в рідкому середовищі не обов'язково розходяться – дочірні радикали можуть рекомбінувати і знову дати материнську молекулу або вступити в реакцію диспропорціонування і дати молекулярні продукти іншої структури. Конденсоване середовище заважає партнерам розійтися, утримуючи їх у своєрідній клітці, що підтверджується експериментально. Тому зіткнення відбуваються у вигляді серій, що істотно збільшує ймовірність протікання хімічної реакції. Крім цього, є можливість повторних серій зіткнень, навіть при уході партнерів за межі координаційної сфери. Така можливість з'являється за рахунок процесів дифузії, тому іноді вводяться поняття вторинної, третинної і т.д. клітки для пар реагентів. У деяких випадках для реакції не потрібно безпосереднього контакту партнерів. Наприклад, перенесення електрона може відбуватися на великі відстані  $\sim 10\text{\AA}$ . Тоді вторинні, третинні ... клітини, по суті, відрізняються від первинної тільки ймовірністю перенесення.

У реакції нейтральних радикалів для оцінки радіуса "клітини" можна вважати величину  $10\text{\AA}$ . Звідси для нев'язких рідин з коефіцієнтом дифузії  $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$  отримуємо час перебування у "клітці"  $\tau_c \approx 10^{-9} \text{ с}$ .

Кількісна теорія клітинного ефекту базується на певних уявленнях про структуру рідини і характер теплового руху молекул рідини.

Найбільш широко використовується модель суцільного середовища у вигляді квазікристалічної структури. Рухливість молекул у квазікристалічній граці рідини докладно розглянута у роботах Френкеля, згідно з якими молекули



практично весь свій час проводять біля "вузлів" квазікристалічної ґратки, здійснюючи пружні коливання з частотою  $\sim 10^{13} \text{с}^{-1}$ . У рідині з в'язкістю  $\sim 1 \text{ Па}\cdot\text{с}$  час "осілого" життя у районі даного "вузла"  $\tau \approx 10^{-11} \text{С}$ . Перебуваючи у сусідніх "вузлах", в результаті коливань реагенти можуть зіткнутися і рекомбінувати.

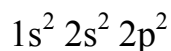
Таким чином, у даний час експериментально і теоретично доведено, що магнітне поле є стимулюючим фактором перебігу хімічних перетворень між вільними радикалами у газофазному і рідинному середовищах. Причому, кінетика таких реакцій у рідинах істотно залежить від динаміки молекулярних рухів, яка визначається структурою рідини і властивостями радикальних пар. У порівнянні з газами, динамічні особливості молекулярних рухів більш різноманітні, а тому опис радикальних реакцій значно ускладнюється. Незважаючи на це наукові дослідження в цій області успішно розвиваються і мають широке практичне застосування у проведенні хімічних перетворень з спіновими проявами (під час дії магнітного поля), так і без них (традиційний класичний підхід).

На сьогодні якихось серйозних повідомлень про спінові прояви у твердофазних реакціях у літературних джерелах відсутні. Відсутні також теоретичні опрацювання, спрямовані на виявлення впливу слабких магнітних полів на твердофазні хімічні реакції. Аналізуючи отримані нами протягом багатьох років експериментальні результати з термомагнітної обробки гірських порід (включаючи вугілля), можуть бути пояснені саме з позицій спінових ефектів у твердофазних реакціях. Практично всі досліджувані матеріали були або пористими, або перебували у порошкоподібному стані. Тому, швидше за все, такі хімічні перетворення в основному можуть проходити на вільних поверхнях матеріалів (поверхнях частинок порошку, поверхнях пор, тріщин і т.п.). Такий висновок напрошується, перш за все, з міркувань про необхідну, нехай навіть обмежену рухливість реакційних комплексів. Розвиток нового наукового напрямку – *спінові прояви у хімічних перетвореннях твердих конденсованих середовищ* вимагає вирішення наступних задач: динаміки молекулярних комплексів на вільних поверхнях матеріалів під час дії теплових і магнітних полів; динаміки взаємодії радикальних і нерадикальних пар у полі поверхневих електростатичних впливів.

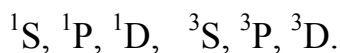
### 2.5.6 Динаміка радикальних пар

Провести точні розрахунки впливу магнітного поля на динаміку радикальних пар досить складно, оскільки для цього необхідно виконати складні розрахунки орбітального, спінового і результуючого магнітних моментів з урахуванням фундаментальних квантово-механічних принципів і властивостей атомних орбіталей: принципу Паулі, правила Хунда, властивостей симетрії молекули і т.д. Тільки після проведення всіх цих обчислень можна отримати точне значення  $g$ -фактора Ланде. Як приклад вище був приведений розрахунок  $g$ -фактора атома Na, який відноситься до лужних металів, для яких спіновий та орбітальний моменти всіх електронів, крім валентного, дорівнюють нулю. З прикладу видно, що розрахунок не відноситься до простих.

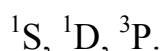
Наведемо ще приклад застосування принципу Паулі і правила Хунда, розраховавши основний терм атома вуглецю, знання якого необхідно для опису вуглецевмісних радикалів типу  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$ . Атом вуглецю в основному стані має електронну конфігурацію:



Орбітальні і спінові моменти імпульсу підоболонки  $1s^2$  і  $2s^2$  дорівнюють нулю. Тому основний терм визначається двома  $p$ -електронами, що знаходяться на другому енергетичному рівні  $n=2$ . Орбітальне число може мати значення  $l=0, 1$ , а спінове число  $s = \pm \frac{1}{2}$ . Тому повний орбітальний момент характеризується квантовими числами  $m_L=0, 1, 2$ , а повний спінової момент  $m_S=0, 1$ . Формально можливі наступні терми:

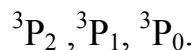


Насправді принципу Паулі відповідають тільки терми



Так наприклад, терм  $D^3$  характеризується однаковими значеннями  $m_l=1$  і  $m_s = \frac{1}{2}$  для обох електронів.

Терм  $^3P$  ( $L=1, S=1$ ) є триплетом ( $J=2, 1, 0$ ), він підрозділяється на компоненти:



За правилом Хунда мінімум енергії атома відповідає стан з найбільшим  $S$ , тобто  $S=1$ . За другим правилом Хунда при незаповненій оболонці мінімуму енергії відповідає мінімальне значення  $J=0$ . Тому основним термом атома вуглецю є терм  $^3P_0$ .

Спінова заборона на хімічну реакцію означає те, що дозволені тільки такі реакції, при яких електронний спін зберігається, тобто сумарний спін реагентів збігається зі спіном продуктів реакції. На прикладі радикалів  $CH_3$ , утворених у вугіллі, можна показати, що об'єднання двох з них, тобто хімічна реакція їх рекомбінації народжує молекулу етану  $C_2H_6$  з нульовим електронним спіном. Спін у цій реакції зберігається лише в тому випадку, якщо молекула (з нульовим спіном) народжується з радикальної пари з нульовим спіном, тобто з синглетного спінового стану радикальної пари. З триплетного стану пари (зі спіном одиниця) рекомбінація радикалів заборонена, оскільки вона вимагає змін спіну.

Таким чином, заборона за спіном у рекомбінації радикалів призводить до того, що з чотирьох можливих спінових станів радикальної пари (одне синглетне і три триплетних) лише один синглетний виявляється реакційноздатним.

Наприклад, два триплетних карбена  $CH_2$  при зустрічі дають пару, в якій є дев'ять спінових станів, і лише в одному з цих станів (у синглеті, де сумарний електронний спін дорівнює нулю) дозволена рекомбінація карбенів у молекулу етилену  $C_2H_4$ . Цей принцип дотримується при рекомбінації водню з радикалом  $CH_3$  в молекулу метану  $CH_4$ .

Електрон є елементарною спіноюю частинкою, має магнітний момент, чуйно реагує на магнітне поле навіть слабкої напруженості, яке може змінити

орієнтацію електронних спінів, спіновий стан реагентів і зняти спінову заборону. Магнітне поле, як було встановлено в роботах [21, 23-26], може перевести радикальну пару з триплетного (нереакційноздатного) спінового стану у синглетний (реакційноздатний) і, отже, – змінити ймовірність рекомбінації і вихід відповідних продуктів.

Розглянемо приклад з радикальними парами  $\text{H}$  і  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3$  і  $\text{CH}_3$ . Схема орієнтації їх сумарного спіну або їх векторної суми показана на рис. 2.18. Радикальні пари можуть компенсувати одна одну таким чином:

- нульовий спін, синглетний стан  $S$  (рис. 2.18, а),
- нульовий спін, триплетний стан  $T$  (рис. 2.18, б),
- плюс одиниця, триплетний стан  $T+1$  (рис. 2.18, в),
- мінус одиниця, триплетний стан  $T-1$  (рис. 2.18, г).

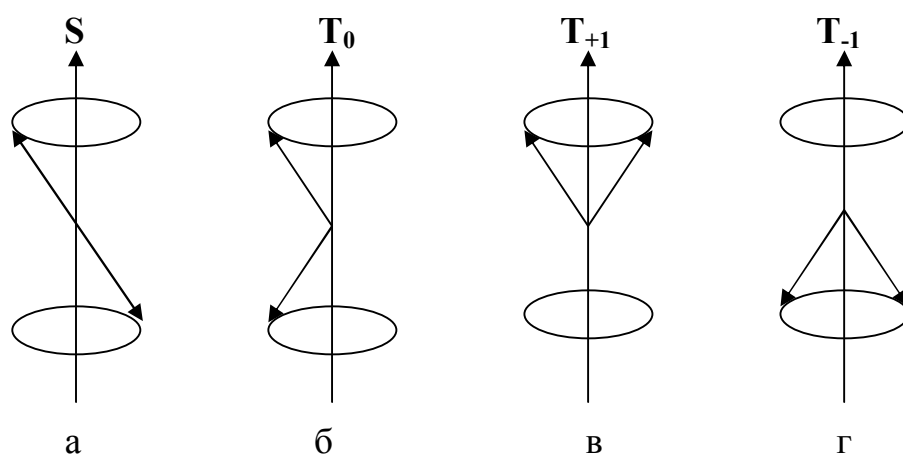


Рисунок 2.18 – Спіни двох неспарених електронів радикальних пар  $\text{H}+\text{CH}_3$ ;  $\text{CH}_3+\text{CH}_3$

Рівні магнітної енергії цих чотирьох станів схематично зображені на рис. 2.19. У відсутності магнітного поля ( $H=0$ ) всі стани мають однакову енергію (рис. 2.19, а). Зі зростанням магнітного поля енергія стану  $T_{+1}$  зростає за законом:

$$E = 1/2(g_1 + g_2)\beta_e H,$$

а стану  $T_{-1}$  падає за законом:

$$E = -1/2(g_1 + g_2)\beta_e H,$$

де  $\beta_e$  – магнетон Бора (магнетон – квазічастинка, що описує колективні коливання магнітних моментів атомів у магнітовпорядкованих середовищах);  $\beta_e = 9,27 \times 10^{-24}$  Дж/Тл;  $g_1$  і  $g_2$  – g-фактори електронів на радикалах-партнерах, вони характеризують магнетизм цих радикалів.

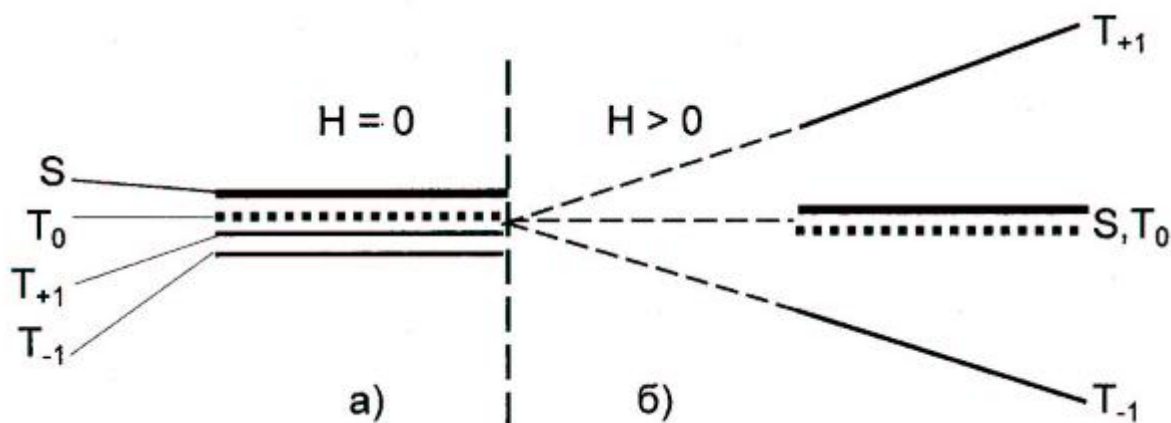


Рисунок 2.19 – Ілюстрація спінових станів у відсутності поля ( $H=0$ ) і під час впливу магнітного поля ( $H>0$ )

Енергія стану  $S$  і  $T_0$  не залежить від поля, оскільки у цих станах проекції спіну (і магнітного моменту) на напрям поля дорівнюють нулю, рис. 2.19,б. Стан  $S$  є реакційноздатним. Відносно стану  $T_0$ , то магнітне поле перетворює цей стан ( $S$  і  $T_0$ ) таким шляхом. Відомо, що електрони, які належать радикалам-партнерам, мають різну магнітну енергію і різні частоти прецесії

$$W_1 = 1/2g_1\beta_e H \quad \text{і} \quad W_2 = 1/2g_2\beta_e H$$

за час  $\tau$  такий, що

$$\tau [W_1 - W_2] = \pi,$$

два спіни, прецесуючих із різними швидкостями, розгорнуться відносно один одного на  $180^\circ$ , тобто спіновий стан  $T_0$  трансформується у стан  $S$  (рис. 2.18).

Іншими словами, магнітне поле індуктує триплет-синглетну еволюцію радикальної пари і переводить пару з нереакційноздатного стану  $T_0$  у хімічно реагуючий стан  $S$ . Так як різниця частот прецесії  $W_1 - W_2$  залежить від величини напруженості поля  $H$ , то час  $\tau$  і, отже, швидкість  $T_0 \rightarrow S$  еволюції залежать від напруженості магнітного поля.

Перебіг хімічної реакції можливий також шляхом спінових переходів  $T_+ \rightarrow S$  і  $T_- \rightarrow S$ . Такий сценарій протікання хімічних перетворень можливий при взаємодії ідентичних радикальних пар, наприклад,  $CH_3$  і  $\dot{C}H_3$ ,  $CH_2$  і  $\dot{C}H_2$  і т.п. У цьому випадку зазначені спінові переходи можливі за рахунок перекидання одного зі спінових моментів на  $180^\circ$ , тобто при зміні спінового квантового числа на одиницю (наприклад,  $\Delta m_s = \frac{1}{2} - \left(-\frac{1}{2}\right) = 1$ ) Для здійснення "перекидаючої" дії необхідно, щоб магнітна індукція зовнішнього магнітного поля  $B$  перевищувала магнітну індукцію поля, створюваного одним з валентних електронів радикальної пари. Іншими словами, повинен виконуватися силовий критерій такого переходу.

Зробимо оцінку величини магнітної індукції поля, створюваного валентним електроном, використовуючи класичні уявлення про рух електрона – як рух зарядженої частинки по круговій орбіті радіуса близько 5-10 Å. Таке значення радіуса орбіти відповідає "класичному" радіусу РП. Для визначеності візьмемо  $R = 8 \text{ Å} = 8 \cdot 10^{-10} \text{ м}$ . Величину магнітної індукції поля, створюваного валентним електроном, оцінимо за формулою для кругового струму

$$B_e \approx \frac{\mu_0}{4\pi} \cdot \frac{2\vec{\mu}_s}{R^3},$$

де  $\vec{\mu}_s$  – спіновий магнітний момент, який дорівнює

$$\mu_s = -\frac{e}{m_e} M_s = -\frac{e\hbar}{m_e} \sqrt{S(S+1)} = -2\mu_B \sqrt{S(S+1)} = -\mu_B \sqrt{3}.$$

Отже, отримуємо

$$B_e \approx \frac{4\pi \cdot 10^{-7} \cdot 2 \cdot 1,7 \cdot 9,27 \cdot 10^{-24}}{4\pi \cdot 512 \cdot 10^{-30}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ Тл.}$$

Враховуючи, що в наших експериментах під час магнітної обробки вугілля використовувалося змінне магнітне поле, максимальне значення магнітної індукції якого дорівнювало  $B \approx 1,8 \cdot 10^{-2}$  Тл, можна стверджувати, що силовий критерій "перекидаючої" дії виконувався.

Оцінимо величину роботи, що здійснюється магнітним полем при  $T_{\pm} \rightarrow S$  переходах

$$A = \Delta E = \mu_B B (g_2 m_{s_2} - g_1 m_{s_1}),$$

де  $g_2, g_1, m_{s_2}, m_{s_1}$  – кінцеві і початкові значення фактора Ланде і проекцій спіну на напрям вектора  $\vec{B}$ .

Враховуючи, що  $m_{s_2}=1/2, m_{s_1}=-1/2$ , отримуємо

$$A = \mu_B \cdot B \cdot \frac{1}{2} (g_2 + g_1).$$

В якості грубої оцінки  $g$ -фактора прийmemo, що кінцеве значення  $g_2$  відповідає протилежно спрямованим спінам електронів, що забезпечують ковалентний зв'язок – S-стан, а початкове значення  $g_1$  відповідає односпрямованим спінам електронів –  $T_{\pm}$ -стану.

Грубість оцінки полягає в тому, що не тільки для  $1s^2$  електронів  $L=S=J=0$ , але так само і для ковалентних зв'язків радикалів, що вступають у взаємодію, прийmemo  $L=S=J=0$ .

Тоді під час зближення компонентів пари орбітальні та спінові характеристики будуть визначатися електронами нового ковалентного зв'язку, що формується. Отже, стан  $g_2$  буде визначатися квантовими числами (враховується правило Хунда)  $L=2, S=0, J=2$  і стан  $g_1-L=2, S=1, J=3, 2, 1$ .

Враховуючи наведене з формули (2.1), отримаємо

$$g_2(J=3) = 1 + \frac{3 \cdot 4 + 1 \cdot 2 - 2 \cdot 3}{2 \cdot 3 \cdot 4} = 1,33,$$

$$g_2(J=2) = 1,17, \quad g_2(J=1) = 0,$$

$$g_1 = 1 + \frac{2 \cdot 3 - 2 \cdot 3}{2 \cdot 2 \cdot 3} = 1.$$

Узявши максимальні значення  $g_2=1,33$  і  $g_1=1$ , отримаємо

$$A = 9,27 \cdot 10^{-24} \cdot 1,38 \cdot 10^{-2} \cdot 1/2(1,33+1) \approx 0,15 \cdot 10^{-24} \text{ Дж.}$$

Величина  $RT$  при кімнатній температурі дорівнює  $4 \cdot 10^{-24}$  Дж, тобто у 26 разів більше роботи магнітного поля. Насправді, оцінка  $A$  значно завищена.

Таким чином, незважаючи на те, що енергія слабких магнітних полів набагато менше енергії теплового поля, вони є потужним чинником стимуляції хімічних перетворень радикальних пар.

Коротко зупинимося на особливостях магнітної обробки вугілля, що реалізується в наших експериментах. Перш за все слід зазначити, що обробка проводилася знакопостійним змінним магнітним полем з частотою  $f=50$  Гц (однонапівперіодне випрямлення струму котушки індуктивності). При цьому час магнітної дії набагато перевищує характерний час взаємодії радикальних пар. Тому здійснювався квазістаціонарний режим релаксації РП.

Так, при досягненні певного рівня значень напруженості магнітного поля створюються сприятливі умови для переходів  $T_{\pm} \rightarrow S$  з подальшими хімічними перетвореннями РП, в той час як компоненти РП, здатні до хімічних перетворень при відсутності поля, стають nereакціонноздатними через перекидання одного зі спінів радикальної пари.

При виключенні поля за рахунок релаксаційних процесів такі пари стають знову реакціонноздатними. Таким чином, здійснюється глибоке "відпрацювання" РП, що знаходяться як у синглетному, так і триплетному станах.

У "немагнітних" радикальних парах (які містять немагнітні ізотопні ядра типу  $^{12}\text{C}$ ,  $^{16}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}$  і т.д.) відсутнє магнітне поле ядер, і спінова заборона зберіга-



ється. Фактично реакція виконує сортування: радикали з магнітними ядрами рекомбінують, а радикали з немагнітними ізотопними ядрами, не маючи такої можливості, переходять в інші продукти, перетворюються на інші молекули.

Хімічна взаємодія радикалів, будучи селективним за електронним спіном, виявляється селективною і за ядерним спіном завдяки тому, що обидві спінові системи – і електронна, і ядерна – пов'язані магнітним електронно-ядерною взаємодією.

Відомо [24], що рекомбінація двох радикалів залежить від того, які ізотопні ядра – магнітні або немагнітні – містять реагуючі радикали. Так радикал  $\text{CH}_3$ , що містить немагнітне ядро вуглецю 12, реагує повільніше, ніж радикал з магнітним ядром вуглецю 13 (у зв'язку з цими даними корисно з'ясувати чи проводилися дослідження ізотопного складу метану, що виділився з вугілля?).

Хімічні реакції між радикалами можуть проходити по напрямку як вільно-радикальних, так і між рухомими і нерухомими радикалами. Вбудовування атомів вуглецю у вуглецеві ланцюжки вугільної речовини збільшує концентрацію структур, що характеризуються періодичним розташуванням атомів (двовимірні утворення вуглецевих сіток).

Осколки радикалів, що залишилися, (кисень, водень) утворюють стійкі молекули  $\text{H}_2\text{O}$  або групи  $\text{OH}$ . У цьому випадку хімічні реакції призводять до дезактивації вугільної речовини. Для викидонебезпечного вугілля цей ефект може виявитися досить "корисним" з точки зору запобігання можливих деструктивних процесів в ОМВ та зниження інтенсивності викиду.

З аналізу робіт у галузі дослідження впливу магнітних полів на хімічні реакції у розчинах і твердих полімерах не встановлено, щоб коли-небудь проводилися дослідження можливих перетворень у вугільній речовині.

Вплив магнітного поля слабкої напруженості може стимулювати хімічні реакції, спрямовані на стабілізацію нестабільної рівноваги між утвореними радикалами і активними центрами (деформованими або напруженими зв'язками), розташованими на поверхнях частинок органічної маси вугілля.

## 2.6 Механізми та особливості утворення вуглецевих фаз у вугіллі різних марок

### 2.6.1 Фізико-хімічний механізм утворення вугілля

Кам'яне вугілля є продуктом хімічної реакції між поверхневими частинками твердої фази рослинного походження і компонентами вуглецевмісних газових флюїдів, яка протікає в області впливу кінетичних параметрів за участю флуктуаційних явищ і квантових ефектів.

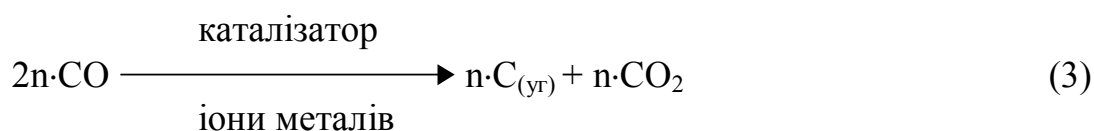
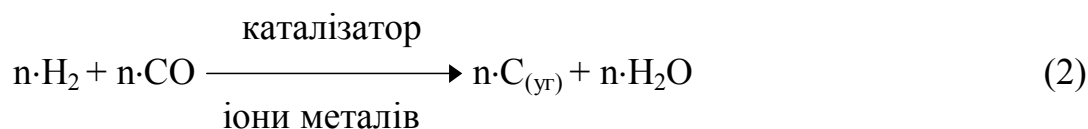
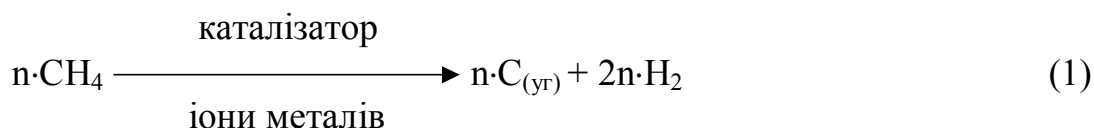
Вихідний матеріал для вуглефікації, утворення нафти та інших вуглецевих корисних копалин міг бути одним і тим самим, наприклад, молекули  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$ . Проте процеси перетворення, яких зазнав вихідний матеріал, відрізнялися функціональним станом поверхні – величиною енергії, наявністю хімічних елементів (функціональних груп, власних атомів підкладки – поверхні, адсорбованих атомів, наявності електричних зарядів, їх щільності і т.п.), а також величиною температури і тиску флюїдів у міжфазних зонах або у поровому просторі. Хімічний стан поверхні, вид фізичного впливу (температура, тиск, електричні і магнітні поля), фазовий стан і компонентний склад речовини (флюїду), що контактує безпосередньо з поверхнею, визначають напрямок фізико-хімічних поверхневих процесів. Якщо припустити, що фізичні дії, фазовий стан і компонентний склад флюїду є постійними, то на сценарій фізико-хімічних перетворень будуть безпосередньо впливати характеристики функціонального покриття поверхні.

Поверхневі хімічні ефекти пов'язані з поліконденсаційні процесами вуглецевмісних молекул (окислів вуглецю, метану, інших органічних речовин), в результаті яких утворюються продукти різного ступеня молекулярного ущільнення. Поліконденсаційні перетворення, наприклад, окису вуглецю або суміші окису вуглецю з воднем і метаном можуть призводити до утворення графіту, алмазу, вуглеводнів різного складу та інших речовин. Сприятливі кінетичні умови для утворення тієї чи іншої нової фази визначаються наявністю відповідного каталізатора і певного функціонального покриття поверхні, на якій протікають процеси утворення фаз.

Стехіометричні і термодинамічні умови визначають потенціальну можливість протікання реакції, а наявність каталізаторів та орієнтуючої властивості підкладки є одним з головних параметрів серед кінетичних. Таким чином, однакові стехіометричні і термодинамічні умови свідчать про те, що для перебігу одного й того ж процесу можливо кілька варіантів, що відрізняються кінетичними параметрами.

Процес утворення кам'яного вугілля, антрациту і т.п. починається з квантово-механічних явищ, що проявляються на поверхнях міжфазних границь, наприклад, на границях "гірська порода – газ" або "гірська порода – рідина". Фізико-хімічна активність рухомих компонентів у міжфазних границях з приповерхневими атомами рослинної речовини, а також напрямок процесу її обвуглецювання визначаються не тільки Р, Т-параметрами, але й фізичним станом своєрідної вуглеводневої "пастки", її хімічним складом, наявністю каталізаторів на поверхні, тобто іонів металів і характером розподілу їх щільності. Роль вуглеводневої "пастки" в природі виконують законсервовані пласти відмерлих рослин, структура яких зберігає природну проникність, забезпечує безперешкодне проникнення флюїдів у пласт, який взаємодіє з деревиною. Середній склад деревини за А.Ф. Добрянським –  $C_{42}H_{60}O_{28}$ . Зменшуючи кількість водню і кисню, утворюється комплекс залишків, відповідних вугіллю, тобто  $C_mH_n$  ( $n \gg m$ ;  $m > 0$ ). Співвідношення С/Н у деревині, бурому вугіллі, кам'яному вугіллі та антрациті відповідно дорівнює 9.8; 12.7; 16.4 и 47.5.

Фізико-математичне моделювання елементарних хімічних актів вуглефікації включало найбільш ймовірні реакції, що протікають на поверхні речовини:



За реакцією (1) в полі дії зарядів молекула метану дисоціює на вільний вуглець і молекулу водню. Вільний вуглець йде на утворення і добудовування молекулярної структури вугілля, а молекула водню, вступаючи, наприклад, в реакцію з окисом вуглецю (як з одним з можливих компонентів флюїду), утворює молекулу води і вільний вуглець. Нестача водню може бути компенсована за рахунок водню деревини як, втім, і брак кисню. Поліконденсація окису вуглецю буде приводити до виділення вільного вуглецю, що йде на продовження зростання і формування твердих фаз і/або ланцюжкових структур органічної маси вугілля.

У процесі поліконденсаційних перетворень окису вуглецю як самого по собі (3), так і в суміші з воднем (2) можуть утворюватися структури вугілля, графіту, алмазу і різних вуглеводнів. Залежно від хімічного стану поверхні (функціонального покриву), наявності поверхневих іонів металів (каталізаторів), їх щільності, а також співвідношень концентрацій газів, що входять у міжфазну зону, температури і тиску напрям реакції може піти як в бік нарощування твердої фази, так і її розчинення.

Наявність зарядів на поверхні, яка утворює тверду фазу, залежить від величини напруженості зовнішніх електричних полів, джерелами яких є інтенсивні електрохімічні процеси, що протікають в зонах розломів, особливо в періоди їх активізації в залежності від складу флюїдів можлива, наприклад, концентрація кремнезему в структурі дерева (скам'янілі стовбури дерева).

Утворення в кам'яному вугіллі і особливо в антрацитах графітних фаз пов'язано з пересиченням атомарним вуглецем, що утворюється в результаті масової дисоціації вуглецевмісних молекул в результаті впливу електричного поля.

Зміна концентрацій компонентів або виду рослинної речовини, тобто фактично зміна фізико-хімічних параметрів поверхні, за всіх інших рівних умов, призведе до зміни сценарію перебігу реакції у міжфазній зоні, що в кінцевому результаті і відіб'ється на технологічних властивостях вугілля навіть у межах одного пласта.

## 2.6.2 Викиди вугілля та газу (фізична модель)

Наукові положення розробленої моделі знаходяться у повній відповідності з фізичними особливостями викидонебезпечних вугільних пластів та розвитку викидів, досліджених на фактичному матеріалі.

1. Передбачається, що формування викидонебезпечних станів у вугіллі обумовлено виділенням додаткової надлишкової енергії, яку вугілля набуває в результаті деформацій зсуву або дії електричних полів слабкої напруженості. Процес виділення надлишкової енергії супроводжується хімічною реакцією "вугілля  $\rightarrow$  газ".

2. Утворення газу, "скаженого борошна" і зв'язок між цими факторами. Для фізичної моделі це, мабуть, найбільш важливі параметри. Утворення газу і процес подрібнення вугільної речовини протікають одночасно у вугільних пластах, формуючи викидонебезпечних стан: створення газових атмосфер в дефектах структури ОМВ, активний розвиток нових дефектів, тобто нових поверхонь, що визначають дисперсність вугільної речовини під час викиду, і "консервацію" частки запасеної енергії, що залишилася. Утворення система (ОМВ  $\rightleftharpoons$  газ) у порівнянні із звичайною механічною сумішшю (вугілля + газ) характеризується новою властивістю, обумовленою нестабільною рівновагою хімічного стану між рухомими (газ, радикали) і нерухомими (ОМВ) компонентами, тобто в даній системі, зміщення рівноваги вправо або вліво буде здійснюватися під час зміни виду зовнішніх впливів: тиску, температури, електричного і магнітного полів. Реакція такої системи на зовнішні впливи буде здійснюватися відповідно до відомого принципу Ле Шательє.

Вугілля в умовах гідростатичного стискування характеризується досить низькими фільтраційними властивостями і відсутністю можливості виходу газу із закритих пор.

Таким чином, три чинники – наявність газу, тонкоподрібненої органічної маси вугілля, що утримує газ, і нестабільна рівновага хімічного стану системи "вугілля  $\rightleftharpoons$  газ" є основними параметрами (які можна в цілому інтерпретувати як

різке збільшення в'язкості вугільно-газової суміші), які ідентифікують стан вугільної речовини як викидонебезпечний.

3. Викид вугілля і газу. Переходи частини речовини ОМВ у газ характеризуються стрибкоподібним перетворенням. У тому випадку, коли деструктивні процеси протікають в порах, обсяг яких не збільшується, або збільшується незначно, а зовнішні умови відповідають гідростатичному стиску, тиск газу в кінці кінців досягає максимальних значень і деструкція ОМВ припиняється; настає нестабільна рівновага хімічного стану між компонентами мікроструктури вугілля і утвореним газом. Сформований викидонебезпечний стан вугільної речовини "заморожується", і система переходить в стан нестійкої рівноваги.

При порушенні умови гідростатичного стискування (наприклад, під час наближення поверхні забою) у зв'язку зі змінами умов напруженого стану система "вугілля $\rightleftharpoons$ газ" втрачає рівновагу, збільшується рухливість структурних елементів вугілля, обсяги пір збільшуються під тиском газу, що розширюється, утворюється вторинна фільтраційна мережа, поновлюється активізація деструктивних процесів в ОМВ, яка *супроводжується додатковим утворенням газу*. При подальшому русі вільної поверхні забою опір передньої кромки вугілля руйнуванню знижується (нормальні напруги прагнуть до нуля). В системі "вугілля $\rightleftharpoons$ газ" швидко розвивається процес додаткового виділення газу (*ефект привнесу газу*), який визначає таким чином відповідний характер руйнування і викиду вугілля у виробку. Розвиток процесу викиду відбувається лише за рахунок безперервного надходження газу, який знову утворюється, у вторинну фільтраційну мережа – процес викиду набуває лавиноподібного характеру.

Під час викиду енергія газу витрачається не на подрібнення вугільної речовини, а на перенесення частинок вугілля у вироблений простір, оскільки руйнування сталося в процесі утворення газу при механодеструкції вугілля.

Потужність викиду буде визначатися за інших рівних умов інтенсивністю додаткового виділення газу на завершальній стадії деструктивних процесів в ОМВ під час розкриття замкнутих пор і поліпшення умов фільтрації в цілому.

4. Гірський тиск як параметр безпосередньої участі в процесі самого викиду не приймає. Його роль зводиться, в основному, до забезпечення умов гідростатичного стиску, тобто до створення умови кінетичної рівноваги всередині системи "вугілля $\rightleftharpoons$ газ" і "консервації" потенціалу викидонебезпечного стану цієї системи.

5. Рівень запасеної додаткової енергії, що надбала ОМВ, масштаби деструктивних процесів в ОМВ, які визначають як кількість утвореного газу, так і дисперсність часток у вугільному речовині (внутрішню поверхню), "надійна консервація" потенціалу хімічно активного стану системи "вугілля $\rightleftharpoons$ газ" є комплексом необхідних параметрів, які характеризують стан вугілля як викидонебезпечного та інтенсивність самого викиду

6. Фізична модель раптового викиду вугілля та газу може бути перенесена і на процес викиду породи. Однак для викидонебезпечних порід розвиток викиду буде обумовлений головним чином концентрацією лінійних дефектів кристалічної будови, надбаних в результаті деформування її кристалічних фаз, хімічної активністю поверхні частинок. Основними газами, які супроводжують викид породи, можуть бути SiO і O<sub>2</sub>.

Вугілля на відміну від кристалічних тіл не містить в мікроструктурі дислокацій – дефектів, відповідальних за механізм накопичення і збереження додаткової енергії, але при цьому також запасається енергією, яка, проте, швидко переходить в енергію активації хімічних перетворень у мікроструктурі. Суть таких перетворень полягає у «розпушенні» зв'язків та їх дисоціації, тобто вугільне речовина, звільняючись від додаткової енергії, йде шляхом самовільного руйнування. В результаті розриву хімічних зв'язків можуть з різною часткою ймовірності та енергетичної доцільності утворюватися, радикали, іони, молекули.

### **2.6.3 Вугілля як нанорозмірна система**

Уявлення про вугілля як про нанорозмірну систему вимагають принципово нових ідей, як в постановці експериментів, так і в проведенні фізичних досліджень з використанням відповідного обладнання. Підставою для такого форму-

лювання є розміри компонентів вугілля (кристали, ланцюгові структури, радикали та ін.), не перевищують 100 нм у жодному з вимірів. Саме в межах цієї розмірної шкали реалізуються цікаві і практично важливі фізико-хімічні взаємодії.

Можна припустити, що за активної деструкції вугілля (під час викидів і інших газодинамічних явищ) з частини плоских атомних сіток вуглецю (графена) в результаті розриву бічних зв'язків формуються нові вуглецеві фази – фулерени і нанотрубки, які мають у порівнянні з плоскою сіткою мінімальну енергію. Ймовірно, частки фулерену та вуглецеві нанотрубки є найменшими з термодинамічно стійких фрагментів у складі викинутого вугільного пилу – "скаженого борошна".

Відповідно до відомого квантового ефекту графен (двовимірна фаза) зберігає здатність до електричної провідності завдяки вільним електронам у «сотівій» структурі атомів вуглецю. Вільні електрони не уповільнюються навіть при дуже низьких температурах і це означає, що графен (а може й графіт) ніколи не втрачає здатності до електричної провідності. Цей факт може прояснити ефекти провідності вугілля різних марок від Д до А. Вугілля, що має дуже незначну провідність, також як і усі інші мають у своєму складі графени, але великий опір такого вугілля свідчить про те, що між окремими двовимірними фазами вуглецю немає контакту. Тобто концентрація графену за якимось причинами нижча ніж у іншому вугіллі.

#### **2.6.4 Основні теоретичні результати**

Встановлено стимулюючу роль електричного струму в розвитку деструктивних процесів у вугільній речовині, що супроводжуються утворенням високої концентрації рухомих компонентів (газу, радикалів). Дані підтверджені рентгеноструктурним аналізом, ЕПР, ІЧ спектроскопією і теоретичними дослідженнями квантово-механічної моделі ланцюгових структур.

З отриманих результатів випливає, що електричне стимулювання хімічних процесів у вугіллі аналогічно механохімічної активації. Цей висновок побічно підтверджує існування кореляції між величиною та стабільністю електричного заряду і схильністю вугілля до раптових викидів [27]: «викидонебезпечне



вугілля здатне акумулювати набагато більший електричний заряд, ніж невикидонебезпечно».

Встановлено, що магнітне стимулювання хімічних реакцій за участю радикалів призводить до стабілізації і росту вуглецевих структур з регулярним розташуванням атомів (двовимірних сіток, ланцюжків і т.п.).

Вирішена фізико-математична модель зародження і розвитку викиду вугілля. У моделі представлені передбачувані чинники та явища, що впливають на формування викидонебезпечних станів у вугіллі, ініціювання та розвиток викидів. Фізико-математична модель ініціювання процесу раптового викиду заснована на чисельному рішенні задачі фільтрації газу у вугіллі, вона враховує роль гірничо-геологічних умов, що ініціюють перехід метастабільної мікроструктури органічної маси вугілля у стан термодинамічної нестабільності.

Показано, що для адекватного опису процесу раптового викиду вугілля і газу фронт хвилі дроблення і фронт хвилі викиду розглядається як єдиний розрив фізичних величин. Отримано загальні закони збереження потоків маси, імпульсу та енергії як для фронтів, так і їх диференціальних аналогів для хвилі розрідження. Розроблено алгоритм знаходження швидкості фронту дроблення, який базується на сполученні задачі фільтрації вільного газу та газу, що сорбується, із задачами про поширення хвилі викиду та ударної хвилі в атмосфері виробки. Сформульовано критерії дроблення речовини, які засновані на енергетичних і силових уявленнях впливу газу на остов вугільної речовини.

Апробація моделі показала, що абсолютних значень критичних параметрів викиду не існує.

Сформульовано фізичну задачу викиду вугілля і газу, в якій виділення додаткового газу пояснюється перетворенням пружної енергії, яку запасав вугіллям, в роботу, спрямовану на подолання потенційних бар'єрів протікання елементарних хімічних реакцій на поверхнях частинок вугільної речовини під час їх відторгнення від пласта в результаті фільтраційних процесів. У роботі показано, що у фазі нестабільності система "вугілля-газ" стає найбільш чутливою навіть до слабких зовнішніх впливів і досить невеликої енергії, щоб систе-

ма почала всередині себе перебудовуватися.

Математична задача викиду вугілля і газу дана в такій постановці, яка дозволяє реалізувати її у вигляді кінцевих різниць.

Представлені різницеві рівняння рішення задачі хвилі викиду і фільтраційної задачі руху вільного і сорбованого газу у поровому просторі вугілля.

Отримана замкнута система різницевих рівнянь дозволяє вирішувати задачу викиду вугілля і газу чисельними методами, що враховують реальний стан вугілля у викидонебезпечних зонах під час різних технологічних та інших впливах на вугільний пласт.

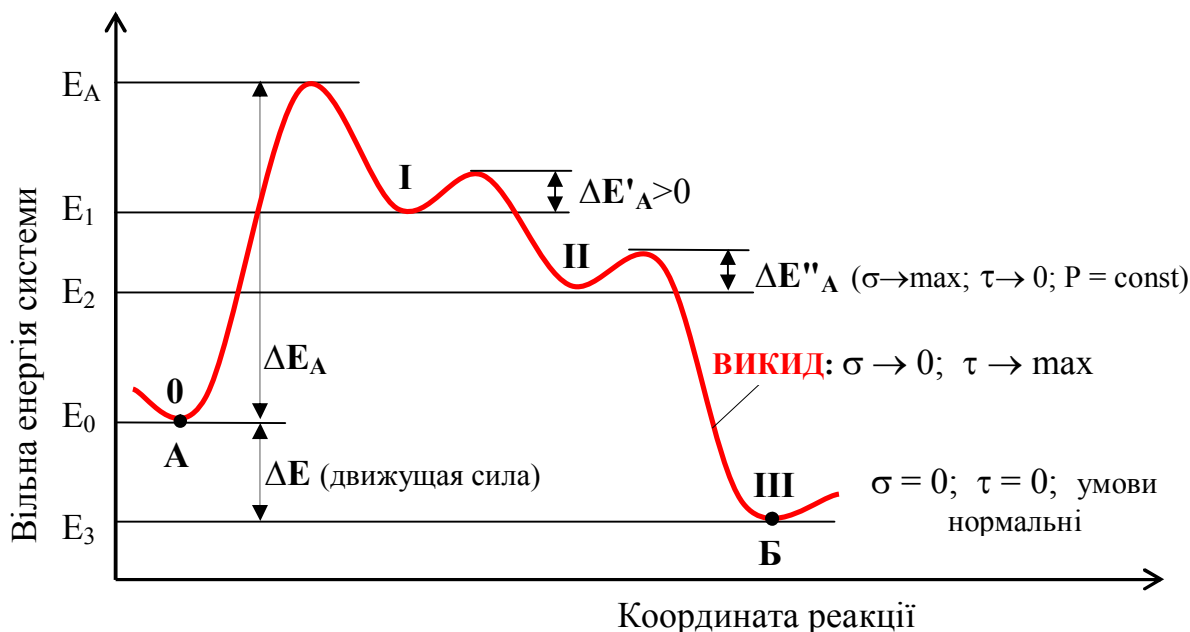
### **2.6.5 Інтерпретація результатів**

Потенціал викидонебезпечності є мірою метастабільності мікроструктури органічної маси вугілля (мірою додаткової запасеної енергії). Під час стиснення із зсувом в органічній масі вугілля інтенсивно протікають деструктивні процеси, пов'язані з тепловим збудженням, розривом хімічних зв'язків та генерацією радикалів – молекул з неспареними електронами, які як парамагнітні центри реєструються в якості сигналів ЕПР. Оскільки час перебудови електронних оболонок ( $10^{-13}$ - $10^{-14}$  с) значно менше часу контакту атомів один з одним у процесі деформування, то в ОМВ виникають і розвиваються процеси деструктивного характеру, що переводять частину маси ОМВ у газ.

Всі зміни мікроструктури ОМВ та системи "вугілля-газ" в цілому сполучені з переміщенням частинок (атомів, іонів, молекул) і для активації цього переміщення необхідно забезпечити збільшення енергії (див. рис. 2.20).

Залежно від хімічного складу вугілля на стадії вільнорадикальних реакцій утворення газів супроводжується переважно накопиченням метану або оксидів вуглецю, і в тому і іншому випадку супроводжуючись виділенням тепла, що підтверджують заміри температур вугільних пластів.

Вибуховий характер фазових перетворень у деформованому вугіллі протікає частково лише за рахунок розриву зв'язків у вуглецевих і вуглеводневих ланцюжках або активних ділянок поверхні вугільних частинок – будь то між зернові



Умовні позначення: 0 – викидобезпечний (стабільний вихідний стан) стан вугілля; I – нестабільна структура після механічного або електромагнітного впливу на ОМВ (стан визначається виділеною часткою запасеної енергії безпосередньо в процесі деформування); II – викидонебезпечний стан ("законсервований" процес активних деструктивних перетворень у компонентах ОМВ) характеризується повільною кінетикою процесу; таке існування нестабільної мікроструктури ОМВ без помітних змін зовнішніх параметрів може бути досить тривалим; II→III – перехід, що характеризує лавиноподібний характер виділення додаткових газів (викид вугілля і газу); III – викинуте подрібнене вугілля за нормальних умов (стабільний стан). Координатою реакції є будь-яка змінна величина, яка служить мірою розвитку реакції.

Рисунок 2.20. – Можливий сценарій зміни вільної енергії частки ОМВ, що бере участь в процесі перетворень

поверхні або поверхні пор, у тому числі й замкнуті мікропори всередині зерен. Однак у зв'язку з тим, що вугілля знаходиться в умовах однокомпонентного напруженого стану (гідростатичного стиску) величину питомої поверхні і розміри порового простору, в якому формуються газові атмосфери, можна вважати постійними. При досягненні критичних тисків всередині пор процес перетворення ОМВ в газ загальмовується, (невитрачена) частина збереженої енергії ОМВ, що залишилася, і потенційна енергія газових атмосфер "консервується".

Всі проміжні стани (стану I і II) всередині відрізка АБ відносяться до метастабільного стану. Щоб перейти з одного стабільного стану, що визначається точкою А, в інший стабільний стан, який відповідає точці Б, система зобов'язана хоча б один раз прийняти абсолютно нестійкий стан усередині відрізка АБ.

На етапі "розв'язування" викиду в результаті зміни якоїсь однієї компоненти нормальних напружень (тангенціальні напруги прагнуть до максимальних значень) під тиском газу пори розширюються, температура вугілля знижується. За рахунок утворення вторинної фільтраційної мережі розкриваються замкнуті пори, поновлюються процеси хімічної деструкції і розвивається процес утворення додаткового газу за рахунок вивільнення решти запасеної енергії ОМВ і привнесу газу у нову фільтраційну мережу. На цьому етапі температура збільшується. Енергія газу (менша частка) йде на розділення вугілля за наявними границями між частинками, а основна частина – на викид вугілля у вироблений простір.

Обидва явища – утворення великої кількості газу та ультрадисперсного вугільного пилу не тільки характерні для будь-якого типового викиду, але генетично пов'язані між собою, тобто мають причинно-наслідковий зв'язок. Можна припустити, що мінімальні розміри частинок вугільного пилу складають кілька нанометрів (фулерени, вуглецеві трубки).

Утворення і накопичення газу у вугіллі є наслідком твердофазного хімічного перетворення ланцюгових структур і частини поверхонь структурних елементів вугілля у газ, який активується енергією, яка виділяється мікроструктурою ОМВ під час переходу її в нестабільну рівновагу (положення II, рис. 2.20), тобто в більш стабільне положення у порівнянні з положенням I.

На підставі теоретичних досліджень і аналізу фактичного матеріалу сформульований новий фізичний ефект – властивість вугільно-газової суміші, що знаходиться в умовах рівнокомпонентного напруженого стану і нестабільної рівноваги хімічного стану між нерухомими компонентами мікроструктури вугілля та утвореним газом, зберігати потенціальну високу здатність вугілля до механохімічної деструкції, а в разі порушення цих умов – переходити до спонтанного розвитку реакції "вугілля→газ".

## ВИСНОВКИ

Встановлено нове раніше невідоме явище утворення у вугіллі вільних радикалів під час впливу слабких електричних полів (підтверджується результатами дифракційного аналізу, ЕПР, ІЧ-спектроскопії та іншими фізичними дослідженнями). Метод обробки в електричному полі може бути використаний надалі при розробці ефективного способу газифікації вугілля. У межах величин діючих напруженостей ефект розповсюджується на вугілля низької і високої стадій метаморфізму.

Експериментально в області температур 30-40°C і 90-140 °C зареєстровані "шуми", що генеруються викидонебезпечним вугіллям (марка Ж) під дією температури і електричного струму за різних значень зовнішнього тиску. Походження "шумів" пов'язане з фазовими перетвореннями вугільної речовини.

Експериментально встановлено явище збагачення вуглецем вугілля (від бурого до антрацитів) за рахунок дисоціації частини молекул газу і вільних радикалів під час впливу слабого магнітного поля (при постійних значеннях тиску і температури). Іншими словами, встановлено явище безперервного переходу досліджуваних зразків до вугілля з характеристиками більш високих стадій вуглефікації. Цей ефект по суті імітує природний процес вуглефікації, який виражається, зокрема, збільшенням кристалічності компонент вугілля.

Встановлено, що переходи «вугілля → газ» як при механічних, так і електрофізичних впливах, за своєю суттю, є ідентичними та можуть бути описані механізмом, в основі якого лежать теплові ефекти.

Фізичний механізм магнітного сценарію міжрадикальних реакцій розглядається з точки зору їх енергетичного стимулювання магнітними полями, тобто експериментально реалізована ідея, згідно з якою коло радикальних пар, здатних рекомбінувати у стійкі молекули, значно розширюється у випадку впливу слабого магнітного поля. Вплив магнітного поля на систему "органічна маса вугілля – радикали" крім стимулювання міжрадикальних реакцій призводить до стабілізації та зростання вуглецевих структур з регулярним розташуванням

атомів (двовимірних сіток, ланцюжків і т.п.). Практичне застосування отриманих результатів з магнітної обробки вугілля може бути пов'язане зі створенням нового способу запобігання викиднебезпечного стану.

Вперше проведені дослідження структурних і фазових перетворень у кам'яному вугіллі й антрацитах під час впливу електричних і магнітних полів слабкої напруженості, одночасного впливу тиску, температури і слабого електричного струму. Деякі експериментальні результати аналогів не мають.

Електричне стимулювання фазових перетворень у вугіллі та їх хімічної активності в цілому є найважливішим напрямком досліджень, орієнтованих головним чином на можливе практичне використання в таких процесах як газифікація і зрідження низькосортного вугілля. Аналогія результатів обробки двома різними фізичними діями (механохімічною активацією і електричним полем) має важливе фундаментальне значення у науці про вугілля, особливо зв'язок його електричних властивостей зі схильністю до викидів.

На сьогодні у літературних джерелах відсутні повідомлення про спінові прояви у твердофазних реакціях. Відсутні також теоретичні опрацювання, спрямовані на виявлення впливу слабких магнітних полів на твердофазні хімічні реакції. Аналізуючи отримані нами протягом багатьох років експериментальні результати з термомагнітної обробки мінералів, гірських порід (включаючи вугілля), можуть бути пояснені саме з позицій спінових ефектів у твердофазних реакціях. Практично всі досліджувані матеріали були або пористими, або перебували у порошкоподібному стані. Тому, швидше за все, такі хімічні перетворення в основному можуть проходити на вільних поверхнях матеріалів (поверхнях частинок порошку, поверхнях пор, тріщин і т.п.). Такий висновок напрашується, перш за все, з міркувань про необхідну, нехай навіть обмежену рухливість реакційних комплексів. Розвиток нового наукового напрямку – *спінові прояви у хімічних перетвореннях твердих конденсованих середовищ* вимагає вирішення наступних задач:

– динаміки молекулярних комплексів на вільних поверхнях матеріалів під час дії теплових і магнітних полів;

– динаміки взаємодії радикальних і нерадикальних пар у полі поверхневих електростатичних впливів.

Для розвитку робіт в області магнітної обробки необхідно проводити дослідження, пов'язані з розрахунком і вибором параметрів (напруженостей) магнітних полів, з метою ефективного управління хімічними реакціями між радикалами у вугільній речовині. Від того, наскільки будуть обґрунтовані методи обробок вугілля, багато в чому залежатиме не тільки ефективність хімічних процесів, зокрема, але і доцільність практичного використання отриманих результатів в цілому, наприклад, способу запобігання викидонебезпечних станів у вугіллі.

Факт магнітної стимуляції нарощування кристалічних фаз у подальших експериментах необхідно використовувати для досліджень, які могли б підтвердити (або спростувати) можливість експериментальної імітації процесу вуглефікації, що протікає у кам'яному вугіллі. Результати цих досліджень мають важливе наукове значення в області генезису вугілля і можуть бути принципово новим доповненням у дослідженнях фазових перетворень.

Одержані теоретичні та експериментальні результати використані у підготовці магістерських дипломних робіт (2009, 2010 та 2011 рр.).

Результати НДР використані у монографії "Фізична механіка викидонебезпечного вугілля". Протягом навчального року студентам 2-го курсу механіко-машинобудівельного факультету, магістрам та студентам 4-го курсу факультету будівництва викладаються нові результати, одержані під час виконання даної роботи, у лекційних курсах з "Фізики гірських порід", "Механіки гірських порід", "Динамічних проявів гірського тиску", для магістрів з напрямку "Гірництво" у лекціях з "Математичного моделювання процесів".

Розроблена теоретична модель структурно-фазових змінювань у вугіллі та рекомендації з вимірювання електричних характеристик вугілля у шахтних умовах на основі аналізу сучасних технічних рішень, елементної бази приладобудування та отриманих результатів.

Галузі, у яких передбачається використання одержаних результатів: паливо-енергетична, гірничодобувна і галузеві інститути (ДержМакНДІ), акаде-



мічні інститути (ІГТМ НАН України, ІФГП НАН України), вищі навчальні заклади (НГУ, ДНТУ та ін.).

В цілому дослідження нових закономірностей, властивостей і явищ у вугіллі під час впливу слабких магнітних і електричних полів повинні бути виконані для всіх марок вугілля, фізико-хімічні властивості яких істотно відрізняються. Отже, і реакція вугілля на зовнішні діяння буде різною. Отримані результати будуть служити науковою основою, як для розвитку нових напрямків наукових досліджень, так і нових технічних рішень.

Традиційний підхід у дослідженнях вугілля як нанорозмірної системи необхідно доповнити сучасними методами вивчення та обробки даних. Перспективи отримання принципово нових наукових і практичних результатів пов'язані з необхідністю проведення експериментальних досліджень з використанням відповідного наукового високотехнологічного обладнання, устаткування для контролю та управління високотехнологічними процесами, обробки параметрів і інформації.

## ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Физический энциклопедический словарь / Гл. ред. А.М. Прохоров. – М.: Сов. энциклопедия. 1984. – 944 с.
2. Тарасов Б.Г. Геоэлектрический контроль состояния массивов / Б.Г. Тарасов, В.В. Дырдин, В.В.Иванов. – М.: Недра, 1983. – 216 с.
3. Поляшов А.С. К вопросу о природе сорбирования углем метана / А.С. Поляшов // Науковий вісник НГАУ. – 2001. – №1. – С.20-23.
4. Методическое пособие по комплексной геофизической диагностике породного массива и подземных геотехнических систем. – Днепропетровск, ИГТМ НАН им. Н.С.Полякова НАН Украины, 2004. – 75 с.
5. Соболев В.В. Образование новых фаз в измельченном кальците с добавками кремния при нагревании и пропускании электрического тока / В.В. Соболев // Минералогический журнал. – 2008. – №4. – С. 25–32.
6. Воларович М.П. Воспроизведение внезапных выбросов угля при сжатии и одновременном кручении тонких образцов / М.П. Воларович, Э.И. Пархоменко // Тр. Геофизич. института АН СССР. – 1956. – № 34. – С. 193-207.
7. Хренкова Т.М. Механохимия углей / Т.М. Хренкова, М.А. Чубарова // Химия твердого топлива. – 1973. – №1. – С. 62–65.
8. 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.
9. Жемчужников Ю.А. Основы петрологии углей / Ю.А. Жемчужников, А.И. Гинзбург. – М.: Из-во АН СССР, 1960. – 336 с.
10. Атомная структура природный углей / А.Д.Алексеев, Г.М.Зелинская, А.Г.Ильинский и др. // Физика и техника высоких давлений. – 2008. – Т.18, №3. – С. 35-52.
11. Shi H., Reimers J.N., Dahn J.R. Structure-refinement program for disordered carbon // J. Appl. Crust. – 1993. – V.26. – P. 827–836.

12. Русьянова Н.Д. Угলেখимия / Н.Д. Русьянова. – М.: Наука, 2003. – 317 с.
13. Рентгеноструктурные исследования строения природных углей / А.Д. Алексеев, Г.Е. Шаталова, Е.В. Ульянова, С.Е. Дегтярь // Сб. научн тр. Национального горного университета. – 2003. – 1, №17.– С. 26-30.
14. Соболев В.В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей / В.В. Соболев // Сборник научных трудов НГУ. – 2003. – Т.1, №17. – С.374-383.
15. Соболев В.В. Роль электрического тока в стимулировании деструктивных процессов в каменном угле / В.В. Соболев, А.В. Чернай, С.А. Черняк // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Техн. науки. – 2006. – Приложение №9. – С. 45-51.
16. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций / П.Ю. Бутягин // Успехи химии. – 1971. – Т. 40. – С. 1935-1959.
17. Пивняк Г.Г. Электрохимическая активация наноструктурных компонентов каменного угля / Г.Г. Пивняк, В.В. Соболев, А.О. Филиппов // Доп. НАН України. – 2011. – №6.– С. 63-69.
18. Соболев В.В. Изменение зернового состава кристаллов алмаза при обработке продуктов синтеза в электромагнитном поле / В.В. Соболев, Е.В. Бондаренко // Сверхтвердые материалы. – 1993. – № 4. – С. 54-55.
19. Соболев В.В. Образование новых фаз в измельченном кальците с добавками кремния при нагревании и пропускании электрического тока / В.В. Соболев // Минералогический журнал. – 2008. – №4. – С. 25–32.
20. Физика и химия обработки материалов / Под ред. проф. Гуменика И.Л. и проф. Соболева В.В. – Д.: ЛИРА ЛТД, 2004. – С. 247-256.
21. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов. – Новосибирск: Наука, 1978. – 296 с.
22. Попов В.К. Изучение структурных характеристик углей / В.К. Попов, Л.М. Бубновская, В.В. Мочалов // Кокс и химия. – 1987. – №4. – С. 11-14.
23. Соколик И.А., Франкевич Е.Л. Влияние магнитных полей на фотопроцессы в органических твердых телах//УФН. – 111, вып. 3. – С. 261–288.
24. Сагдеев Р.З., Салихов К.М., Молин Ю.Н. Влияние магнитного поля на

процессы с участием свободных радикалов и триплетных молекул в растворах // Успехи химии. – 1977. – № 4. – С. 569-601.

25. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. – М.: Наука, 1974. – 246 с.

26. Диффузионная теория рекомбинации радикальных пар с учетом синглет-триплетных переходов/ К.М. Салихов, Ф.С. Сарваров, Р.З. Сагдеев, Ю.Н. Молин. – Кинетика и катализ. – XVI, вып. 2. – 1975. – С. 279–287.

27. Электрические свойства выбросоопасных каменных углей и прогнозирование выброса угля и газа / [П.П.Зайцев, Г.В.Молин, Е.М.Панченко и др.] // Химия твердого топлива. – 1992. – №5. – С. 88–92.

## ДОДАТОК А

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ  
Державний вищий навчальний заклад «Національний гірничий університет»  
(Державний ВНЗ «НГУ»)

ЗАТВЕРДЖУЮ

Проректор з наукової роботи  
д-р техн. наук, проф.  
О.С. Бешта

" \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2011 г

## ЗВІТ

ПРО ПАТЕНТНІ ДОСЛІДЖЕННЯ  
З НДР «ДОСЛІДЖЕННЯ ПРИРОДИ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ  
ВИПРОМІНЮВАНЬ У ВУГІЛЛІ ПІД ЧАС ЗМІНИ ТИСКУ, ТЕМПЕРАТУРИ  
ТА РЕЖИМІВ ФІЛЬТРАЦІЇ ФЛЮЇДІВ»

ГП-424

Етап – заключний

Начальник НДЧ	Р.О. Дичковський
Зав. кафедри будівництва та геомеханіки	О.М. Шашенко
Завідувачка ПЛВ	О.О. Філонова
Керівник НДР	В.В. Соколев
Нормоконтролер	Л.О. Савостенко

## СПИСОК АВТОРІВ

Старший науковий співробітник

Н.В. Білан

## ЗАГАЛЬНІ ДАНІ ПРО ОБ'ЄКТ ДОСЛІДЖЕННЯ

Організація-виконавець розробки: Державний вищий навчальний заклад «Національний гірничий університет».

Початок розробки – 2009, січень

Кінець розробки – 2011, грудень

Призначення, галузь використання та короткий опис об'єкта:

Мета НДР – дослідження природи трансформації зовнішніх шумових сигналів в аналітичні сигнали, що знімаються із зразків вугілля під час активації механічним, тепловим і електричним полями.

Актуальність проекту полягає у використуванні шкідливих, накладених на корисний вимірюваний сигнал, шумів як інформативних характеристик контрольованого об'єкту, що дозволить в цілому змінити стратегію і тактику вимірювального експерименту в гірничій справі. Проект був націлений на дослідження шумових характеристик, що виникають у вугіллі середніх та інших стадій метаморфізму під впливом структурних перебудов, які супроводжують змінення тиску, температури та фільтрації флюїдів у вугіллі.

Основний предмет науково-дослідної роботи – електромагнітні шуми, які генеруються вугільною речовиною у діапазоні температур 30-40 °С в результаті хімічних реакцій, що призводить до перетворення вугілля у газ за одночасного впливу тиску, температури та електричного поля.

Галузь використання – паливо-енергетична, гірничодобувна і галузеві інститути (ДержМакНДІ), академічні інститути (ІГТМ НАН України, ІФГП НАН України), вищі навчальні заклади (НГУ, ДНТУ та ін.).

## ЗМІСТ

1. Техніко-економічні показники ОГД та об'єктів аналогічного призначення (Ф. Г. 1.4).....	121
2. Аналіз новизни, винахідницького рівня та промислового використання ОГД (Ф. Г. 1.5.).....	122
3. Аналіз можливостей застосування в ОГД відомих об'єктів промислової власності (Ф. Г. 2.4.).....	123
4. Висновки.....	124
5. Довідка про оцінку науково-технічного рівня результатів НДР ГП-424	125



1. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ ОГД ТА ОБ'ЄКТІВ  
АНАЛОГІЧНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ (Ф.Г.1.4)

Найменування та одиниці виміру	Техніко-економічні показники			
	об'єкта за стандартом або технічними умовами	об'єкта-аналога (державна, фірма, організація, модель, рік освоєння)	ОГД	перспективного зразку
Щільність струму, А/м <sup>2</sup>	–	1. Кретин Е.В., Федоров Н.А., Звягинцев К.Н., Пьянкова Т.М. Подземная газификация угольных пластов. – М: Недра, 1982. – С. 25-40. (> 10 <sup>10</sup> А/м <sup>2</sup> ) 2. Протасов Ю.И. Разрушение горных пород. – М.: МАГУ, 1995. – С. 258-318. (> 10 <sup>10</sup> А/м <sup>2</sup> )	10 <sup>-2</sup> - 10	10 <sup>-2</sup> - 10
Об'єм газу, м <sup>3</sup> /т	–	< 15	> 40	> 40

## 2. АНАЛІЗ НОВИЗНИ, ВИНАХІДНИЦЬКОГО РІВНЯ ТА ПРОМИСЛОВОГО ВИКОРИСТАННЯ ОГД (Ф.Г.1.5.)

ОГД, Спосіб фізико-хімічної дії на вугільну речовину		Прототип		Очікуваний результат	Можливість використання в промисловості або іншій сфері діяльності	Номер поданої заявки, дата подання заявки
Назва	Сукупність ознак	Бібліографічні данні	Сукупність ознак			
Спосіб обробки мінеральної речовини	Спосіб обробки мінеральної речовини, який включає нагрівання, вплив електричним полем, пропускання електричного струму, згідно винаходу на мінеральну речовину додатково здійснюється вплив пульсуючим магнітним полем напруженістю від 40 до 8000 А/м водночас із впливом електричного поля та пропусканням електричного струму щільністю від 10 до 10 <sup>4</sup> А/м <sup>2</sup> .	Протасов Ю.И. Разрушение горных пород. – М.: МАГУ, 1995. – С. 258-318.	Спосіб обробки мінеральних речовин включає пропускання електричного струму щільністю 10 <sup>10</sup> А/м <sup>2</sup> і більше з метою магнітного збагачення руд чорних металів, що приводить до розігріву й плавленню гірської породи.	Запропонований спосіб обробки дає можливість проводити керувані фізико-хімічні процеси, одержувати задані нові фази.	Механізми й параметри обробок можуть бути науковою й практичною основою для фізичних методів збагачення корисних копалин.	Патент UA № 81244, Бюл. № 212007.р. Також підготовлені нові технічні рішення, які містять відомості «ноу-хау».
Спосіб газифікації вугілля	Спосіб газифікації вугілля, що включає електротермічне діяння на вугільний пласт, згідно винаходу, на вугільний пласт впливають постійним електричним струмом щільністю 10 <sup>-2</sup> - 10 А/см <sup>2</sup> .	Кретин Е.В., Федоров Н.А., Звягинцев К.Н., Пьянкова Т.М. Подземная газификация угольных пластов. – М: Недра, 1982. – с. 25-40.	Спосіб газифікації, у якому використовують електротермічне діяння на вугільний пласт, з метою нагрівання вугілля, збільшення його газопроникності. Потім вугілля обробляють повітряним дуттям.	Збільшення зони газоутворення забезпечується шляхом вибору параметрів електричної дії та інших технологічних параметрів, можливістю хімічної деградації вугільної речовини при зниженні енергетичних витрат.	Доцільне використання підземного видобутку газу із вугільної речовини.	Патент UA № 83950, С2, Бюл. № 16, 2008 р. Також підготовлені нові технічні рішення, які містять відомості «ноу-хау».

3. АНАЛІЗ МОЖЛИВОСТЕЙ ЗАСТОСУВАННЯ В ОГД  
ВІДОМИХ ОБ'ЄКТІВ ПРОМИСЛОВОЇ ВЛАСНОСТІ  
(Ф.Г. 2.4.)

ОГД, її складові частини	Документи на об'єкт промислової власності	Суть об'єкта промислової власності	Очікувані результати від застосування промислової власності
Спосіб обробки мінеральної речовини	(11) Патент України № 81244, (13) С2, (51)МПК (2006) (46) 25.12.2007. Бюл. № 21. 2007 р. (54) Спосіб обробки мінеральної речовини (72) Соболев Валерій Вікторович, Білан Наталя Валеріївна	Спосіб обробки мінеральної речовини включає утворення нових мінеральних фаз із заданими властивостями в результаті нагрівання до $T < 730$ К, впливу електричного поля напруженістю $E < 300$ В/см і пропускання електричного струму щільністю від $10$ до $10^4$ А/м <sup>2</sup> .	Спосіб реалізації комплексних обробок мінеральної речовини у керуванні фізико-хімічними процесами для одержання різноманітних речовин і матеріалів найбільш економічними й інтенсивними шляхами.
Спосіб газифікації вугілля	(11) Патент України №83950, (13) С2, (51)МПК (2006) (46) 26.08.2008 Бюл. № 16. 2008 р. (54) Спосіб газифікації вугілля (72) Соболев Валерій Вікторович, Черняк Станіслав Олександрович, Білан Наталя Валеріївна	Спосіб газифікації вугілля включає утворення рухомих компонентів (радикалів, газу і т.п.) із речовини органічної маси вугілля, обумовлений дією електричного струму щільністю $10^{-2}$ - $10$ А/м <sup>2</sup> , що проходить крізь вугільну речовину.	Спосіб може бути реалізованим разом із технічними рішеннями «ноу-хау» щодо вибору технологічних параметрів з газифікації кам'яного вугілля та запобігання викиднебезпечного стану у вугіллі.

#### 4. ВИСНОВКИ

Фактично розроблені основи нової технології підземного видобутку газу із вугільної речовини.

Технічні рішення захищені патентами України № 81244 «Спосіб обробки мінеральної речовини» та № 83950 "Спосіб газифікації вугілля".

Розробка має відомості "ноу-хау" в області електростимульованої газифікації кам'яного вугілля, магнітотермічної імітації вуглетворних процесів і методів запобігання викидонебезпечного стану у вугіллі.

Технічно-економічні показники перевищують рівень близьких аналогів.

Науково-технічний рівень НДР перевищує сучасний світовий рівень науки і техніки. Отримані результати не мають аналогів у світі, тому що створюють нову експериментально-теоретичну основу, необхідну не тільки для дослідження, розробки і розвитку нових технологій у вирішенні енергетичних проблем, пов'язаних з переробкою твердих горючих копалин, але й інших науково-технічних завдань, що стоять в механохімії, експериментальній мінералогії, збагаченні корисних копалин і т.п.

ЗАТВЕРДЖУЮ  
Проректор з наукової роботи  
д-р техн. наук, проф.  
О.С. Бешта

" \_\_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2011 р

## 5. ДОВІДКА

### ПРО ОЦІНКУ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО РІВНЯ РЕЗУЛЬТАТІВ НДР

ГП-424

"Дослідження природи електромагнітних  
випромінювань у вугіллі під час зміни тиску, температури  
та режимів фільтрації флюїдів"

Технічно-економічні показники

Найменування та одиниці виміру	Значення техніко-економічних показників
Щільність струму, А/м <sup>2</sup>	10 <sup>-2</sup> - 10
Об'єм газу, м <sup>3</sup> /т	> 40

#### ПЕРЕЛІК ПАТЕНТІВ:

1. Патент на винахід № 81244 Україна. Спосіб обробки мінеральної речовини / В.В. Соболев, Н.В. Білан, Заявл. 25.12.2007; Опубл. 25.12.2007, Бюл. № 21.

2. Патент на винахід № 83950 Україна, С2. Спосіб газифікації вугілля / В.В. Соболев, С.О.Черняк; Н.В. Білан, Заявл. 29.03.2007; Опубл. 28.08..2008, Бюл. №16.

Відомості «ноу-хау» містять особливості визначення технологічних параметрів процесу утворення рухомих компонентів (радикалів, газу і т. інш.) із речовини органічної маси вугілля.

#### ЗАГАЛЬНА ОЦІНКА НАУКОВО-ТЕХНІЧНОГО РІВНЯ НДР

Науково-технічний рівень результатів НДР перевищує сучасний світовий рівень науки і техніки.

Зав. ПЛВ

Керівник НДР

\_\_\_\_\_ О.О. Філонова

\_\_\_\_\_ В.В. Соболев

" \_\_\_\_ " \_\_\_\_\_ 2011 р.

## ДОДАТОК Б

## ВИТЯГ

з протоколу №7

засідання кафедри будівництва і геомеханіки ДВНЗ «НГУ»

м. Дніпропетровськ

7 грудня 2011 р.

ПРИСУТНІ: завідувач кафедри д.т.н., проф. Шашенко О.М., проф. Роєнко А.М., Соколов В.В., Мінеєв С.П., Солодянкін О.В., Волкова В.Є., к.т.н., проф. Усик І.І., докт. фіз.-мат. наук, с.н.с. Чернай А.В., к.т.н., доц. Косолапов А.Ф., Рева С.М., Вигодін М.О., Матюшин А.П., Скобенко О.В., Коваленко В.В., Ткач О.О., Терещук Р.М., Іванова Г.П., Масленніков Є.В., Гапєєв С.М., Пашко А.М., Хозяйкіна Н.В., Янко В.В., ас. Григор'єв О.Є., Кравченко К.В., Халимендик О.В., Іщенко О.К. ст. викл. Кійко В.І.

СЛУХАЛИ: повідомлення наукового керівника теми ГП-424 "Дослідження природи електромагнітних випромінювань у вугіллі під час зміни тиску, температури та режимів фільтрації флюїдів" д-ра техн. наук, проф. Соколова В.В. про наукові результати заключного етапу досліджень " Дослідження емісійних сигналів, що супроводжують перетворення у вугіллі під впливом тиску та нагрівання».

В обговоренні взяли участь проф. Шашенко О. М., доценти Гапєєв С.М., Солодянкін О.В. Вони відзначили, що одержані за перший етап роботи результати є фундаментальними, а робота в цілому виконана на високому рівні.

УХВАЛИЛИ:

1. Робота виконана в повному об'ємі відповідно до календарного плану і технічного завдання.

2. Виконана робота є фундаментальною.

3. Новизна одержаних результатів полягає в наступному:

3.1 розроблена теоретична модель структурно-фазових змінювань у вугіллі та рекомендації по вимірюванню електричних характеристик вугілля в

шахтних умовах на основі аналізу сучасних технічних рішень, елементної бази приладобудування та отриманих результатів;

3.2. Проведені експериментальні дослідження шумів у вугіллі марки Ж, що відрізняються природою походження.

3.3. Отримані сигнали акустичної емісії зразків порід під час одновісного навантаження и відпрацьована методика виконання вимірювань.

3.4. Обґрунтовано механізм структурних змінювань у активованому вугіллі.

3.5. Фізичні дослідження підтверджують фазові перетворення частки компонентів твердої фази вугільної речовини у радикали та газ, якщо крізь вугілля проходив електричний струм навіть слабкої напруженості.

3.6. Встановлено, що генерування електромагнітних шумів вугільною речовиною у діапазоні температур 30-40 °С обумовлено хімічними реакціями, які призводять до перетворення вугілля у газ при одночасному впливі тиску, температури та електричного поля.

4. Результати досліджень містять відомості "ноу-хау" і не містять відомостей, які є державною таємницею.

5. Науково-технічний рівень відповідає вітчизняному і світовому рівню виконання робіт.

6. Заключний звіт по темі ГП-424 ухвалити, рекомендувати до затвердження.

Завідувач кафедри,

д.т.н., проф.

О.М. Шашенко

Секретар,

к.т.н., доц.

Р.М. Терещук

## ДОДАТОК В

## ВИТЯГ

з протоколу №4

засідання секції науково-технічної ради за науковим напрямком  
"Прогресивні технології видобутку і переробки корисних копалин"  
Національного гірничого університету

м. Дніпропетровськ

23 грудня 2009 р.

**ПОРЯДОК ДЕННИЙ:** розгляд проміжних і заключних звітів за результатами виконаних науково-дослідних робіт у 2009-2011 роках за рахунок бюджетного фінансування.

**ПРИСУТНІ:** голова секції перший проректор НГУ, зав. кафедри збагачення корисних копалин, д-р техн. наук, проф. Пілов П.І., заступник голови секції зав. кафедри підземної розробки родовищ, д-р техн. наук, проф. Бондаренко В.І., вчений секретар секції доцент каф. збагачення корисних копалин, канд. техн. наук Тюрня Ю.І., декан гірничого факультету, д-р техн. наук, проф. Бузило В.І., зав. кафедри аерології та охорони праці, д-р техн. наук, проф. Голінько В.І, зав. кафедри будівництва і геомеханіки, д-р техн. наук, проф. Шашенко О.М., проф. кафедри відкритих гірничих робіт, д-р техн. наук, проф. Симоненко В.І.

**СЛУХАЛИ:** повідомлення наукового керівника, доктора технічних наук, проф. Соболева В.В. про результати виконання заключного етапу роботи ГП-424 «Дослідження природи електромагнітних випромінювань у вугіллі під час зміни тиску, температури та режимів фільтрації флюїдів», назва заключного етапу «Дослідження емісійних сигналів, що супроводжують перетворення у вугілля під впливом тиску та нагрівання».

В ході обговорення заключного звіту керівнику теми були поставлені запитання, на які він дав вичерпні відповіді.

**УХВАЛИЛИ:**

1. Робота виконана у повному обсязі відповідно до календарного плану і технічного завдання.
2. Виконана робота є фундаментальною.



### 3. Основні наукові результати:

- встановлено, що генерування електромагнітних шумів вугільною речовиною у діапазоні температур 30-40 °С обумовлено хімічними реакціями, які призводять до перетворення вугілля у газ при одночасному впливі тиску, температури та електричного поля;

- вплив магнітного поля на систему органічна маса вугілля – радикали окрім стимулювання реакцій між радикалами призведе до стабілізації та росту вуглецевих структур з регулярним розташуванням атомів: двовимірні сітки, ланцюжки і таке інше;

- запропоновано фізичний механізм магнітного сценарію реакцій між радикалами розглядати з точки зору їх енергетичного стимулювання магнітними полями, тобто експериментально реалізованою є ідея, відповідно якої коло радикальних пар, які здатні рекомбінувати у стійкі молекули, значно розширюється у випадку, коли впливають слабкі магнітні поля;

- розроблена теоретична модель структурно-фазових змінювань у вугіллі та рекомендації по вимірюванню електричних характеристик вугілля в шахтних умовах на основі аналізу сучасних технічних рішень, елементної бази приладобудування та отриманих результатів;

- започатковано новий науковий напрямок –спінові прояви у хімічних перетвореннях твердих конденсованих середовищ.

4. Результати наукових досліджень відповідають світовому рівню розробок в області фізичної механіки викидонебезпечного вугілля.

5. Матеріали звіту не містять відомостей, що складають державну таємницю.

6. Затвердити заключний науковий звіт третього етапу теми ГП-424 "Дослідження природи електромагнітних випромінювань у вугіллі під час зміни тиску, температури та режимів фільтрації флюїдів".

Голова секції  
д-р техн. наук, проф.

П.І. Пілов

Вчений секретар секції,  
канд. техн. наук, доц.

Ю.І. Тюрня

## ДОДАТОК Г

### РЕЦЕНЗІЯ

на заключний звіт по темі ГП-424 "Дослідження природи електромагнітних випромінювань у вугіллі під час зміни тиску, температури та режимів фільтрації флюїдів"

Заключний звіт, що рецензується, присвячений аналізу результатів експериментальних досліджень з активації зразків вугілля марки Ж механічними, тепловими і електричними полями. Вагомим результатом роботи є виготовлення стенду з вимірювання електричних властивостей вугілля під час одновісного стиснення до 80 МПа і нагрівання до 200 °С. А саме, цей стенд дозволяє в лабораторних умовах імітувати гравітаційне поле шляхом створення надлишкового тиску, а теплове поле – зміною температури, що імітує процес занурення вугільного пласта і подальшу його інверсію. Основний висновок, що заслуговує уваги, – зміна тиску приводить до прояву механоелектричних явищ, а зміна температури приводить до появи шумів, пов'язаних з емісією поверхнями вугільних частинок повільних екзоелектронів, а отримані шуми за природою можна віднести до шумів електромагнітної емісії вугілля.

На підставі результатів фізико-хімічних досліджень у роботі припускається, що генерування електромагнітних шумів вугільною речовиною у діапазоні температур 30-40 °С обумовлено хімічними реакціями, які призводять до перетворення вугілля у (радикали) газ при одночасному впливі тиску, температури та електричного струму. Розроблена теоретична модель структурних та фазових змінювань у вугіллі та рекомендації по вимірюванню електричних характеристик вугілля в шахтних умовах на основі аналізу сучасних технічних рішень, елементної бази приладобудування та отриманих результатів

Фізичний механізм магнітного сценарію міжрадикальних реакцій розглянуто з точки зору їх енергетичного стимулювання магнітними полями, тобто експериментально реалізована ідея, відповідно якої коло радикальних пар, спроможних рекомбінувати у стійкі молекули, значно розширюється при діянні слабкого магнітного поля. Вплив магнітного поля на систему «органічна маса вугілля – радикали» окрім стимулювання міжрадикальних реакцій призведе до стабілізації й росту вуглецевих структур з регулярним розташуванням атомів (двовимірних сіток, ланцюжків і таке інше).

Вугільний пласт в умовах природного залягання представляє собою дуже складну термодинамічну систему, яка в цілому є не тільки термодинамічно, але й хімічно рівноважною. Відхилення від хімічної рі-

вноваги між компонентами вугілля (тверда фаза, газ, рідина) може бути викликане стимулюванням зовнішніми фізичними та механічними діями внутрішньо-пластових хімічних процесів (у локальних, обмежених об'ємах пласта). Складність та різноманіття хімічних процесів мають прямий зв'язок з одночасним впливом на вугілля декількох параметрів, які не обмежуються тиском, температурою і флюїдами. Автори показали, що суттєві змінення у структурі вугілля спостерігаються також і за участю слабкої напруженості полів: електричного та магнітного. Але завжди є переважним вплив одного якогось з параметрів і тоді сценарій взагалі і напрямок хімічної реакції зокрема будуть підкорятися принципу Ле Шательє. Таким чином, перетворення у вугіллі навіть в межах одного пласта можуть проходити під впливом того чи іншого переважного параметру. Ця ідеологія авторами перенесена і на механізми утворення вугілля різних марок. У цьому напрямку я вважаю слід розвивати дослідження.

Досить цікаві результати з проведеного аналізу досліджень вугілля за допомогою спектрометра електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), ІК-Фур'є спектрометра, прибору термогравіметричного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії, лазерного дифракційного аналізатора розмірів частинок та рентгену вугілля, підданого обробці в електричному і магнітному полі, підтверджують вплив полів, що є результатом структурних та фазових перетворень вугільної речовини.

В цілому звіт заслуговує позитивної оцінки, оскільки присвячений актуальній проблемі – вивченню процесів і явищ, що протікають у вугільній речовині під дією різних фізичних параметрів і особливо під дією декількох параметрів водночас.

Старший науковий співробітник  
Інституту геотехнічної механіки  
НАН України,  
доктор технічних наук, професор

С.П. Мінеєв