

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НАНОСТРУКТУРЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЛАБОГО МАГНИТНОГО ПОЛЯ

Д.В. Самовик, Национальный горный университет, Украина

Приведенные результаты экспериментальных исследований показывают, что химические реакции, протекающие в угольном веществе при воздействии слабого магнитного поля, направлены главным образом на образование устойчивых молекул газа в результате рекомбинации свободных радикалов, которые так же вступают в химические реакции с компонентами органической массы угля, наращивая, таким образом, кристаллическую составляющую структуры.

Цель работы – экспериментально установить принципиальную возможность реализации твердофазных химических реакций с образованием термодинамически стабильных твердых фаз и устойчивых молекул газа при воздействии на каменный уголь слабого магнитного поля.

В экспериментах использовался каменный уголь, имеющий следующие характеристики: содержание углерода 86,6%, водорода 5,7%, показатель отражения витринита $R_0 \geq 1,03\%$, $Y=18$ мм, $W=1,1\%$, $V^{\text{daf}}=33,2\%$ теплота сгорания $Q^{\text{daf}} = 35860$ кДж/кг. Образцы готовились из угля, измельченного в фарфоровой ступке с последующим рассевом до фракций 200/100 мкм (по данным лазерного дифракционного анализатора размеры исходных частиц угля 214,5 – 111,7 мкм). Среднее значение массы исследуемого образца $\sim 1,28$ г. Перед проведением исследований уголь высушивался при температуре 35 °С в течение 24 час. Максимальная температура нагрева при магнитных обработках не превышала 300 К. Магнитное поле в образце возбуждалось проходящим током через катушку нагрева [3]. Максимальная напряженность пульсирующего магнитного поля, создаваемого катушкой, не более 240 А/м. Во время обработки магнитными полями образцы угля в контейнере сжимались стальными электродами. Время обработки каждого образца не превышало 4 час.

Рентгеноструктурные исследования углей проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3м, имеющего приставку для вывода результатов на ПК. Съемка проводилась методом Дебая–Шерера. Использовалось монохроматическое CuK_α излучение. Спектрометр ВИГТ.421.410.001 (Россия) использовался для исследования электронного парамагнитного резонанса. Комплексные исследования физико-химических характеристик проводились в лабораториях ГП «НПО «Павлоградский химический завод» с использованием следующего оборудования: прибора термогравиметрического анализа (ТГА) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) METTLER TOLEDO (Швейцария), оптического микроскопа LEICA DM ILM (Германия), лазерного дифракционного анализатора размеров частиц SHIMADZU SALD-301V (Япония) и калориметра С-2000 ИКА (Германия). Инфракрасные спектры углей были сняты на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 (Россия) с пропусканием в спектральном диапазоне 400-5000 см^{-1} .

Закономерности распределения частиц угля по размерам в зависимости от вида обработки показаны на рис. 1.

После обработки в МП диапазон размеров частиц относительно исходного и обработанного в ЭП увеличился и составил 350 – 132 мкм.

Увеличение размеров частиц вероятно обусловлено спин-зависимыми реакциями [4], протекающими между подвижными радикалами и активными центрами на твердых поверхностях. Существует четкая пропорциональность между концентрацией поверхностных активных центров и скоростью их химического реагирования. В системе механоактивированный уголь–газ для вступления поверхностных атомов в химическую реакцию либо в случае образования стабильных молекул газа достаточно минимального значения энергии активации.

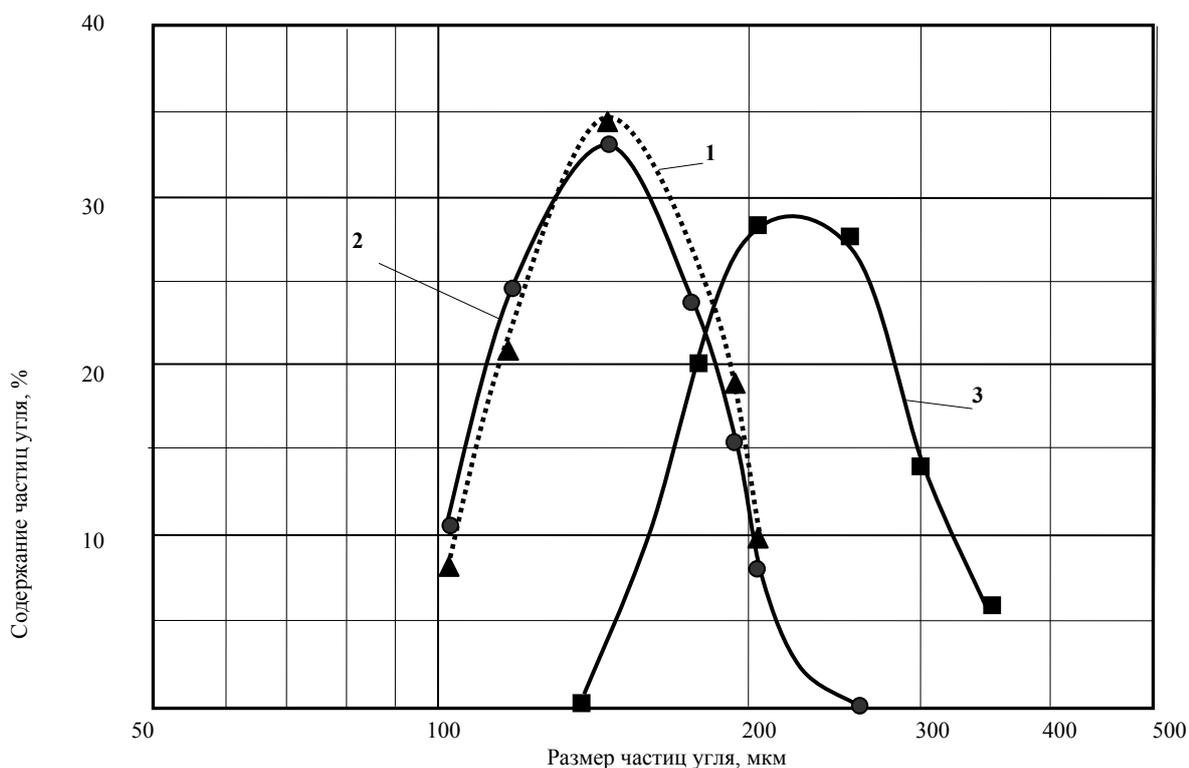


Рис.1. Характер распределения частиц угля по размерам: 1 – исходный образец; 2 – после обработки в электрическом поле ($E=107$ В/см, $T\approx 304$ К); 3 – после обработки в магнитном поле

Использование магнитного поля, как одного из способов энергетического стимулирования химических реакций между частицами в газах и жидкостях [4], оказывает влияние на свойства многих немагнитных кристаллов [5], энергия структурных изменений в которых составляет ~ 1 эВ (для фазовых превращений требуется большая энергия). Если учесть величину зеемановской энергии магнитного поля порядка 10^{-5} эВ, что значительно меньше тепловой энергии частиц kT , то станет очевидным почему воздействие магнитных полей (тем более слабых) всерьёз не рассматривалось, так как дополнительная энергия реагирующих атомов, молекул или радикалов даже в самых сильных магнитных полях ничтожно мала по сравнению с энергией их теплового движения. Однако известно [4], что именно магнитная обработка в области слабых полей стимулирует химические реакции между радикалами, переводя радикальную пару из триплетного спинового состояния в синглетное, увеличивая, таким образом, вероятность рекомбинации радикальных пар.

На всех дифрактограммах каменных углей выделяются два сильно размытых максимума, которые соответствуют углам 2θ : 24 и 43 град, рис. 2. (данные дифрактограмм приведены в табл. 1).

Положение первого максимума меняется от образца к образцу незначительно; полуширина меняется слабо. После электрической обработки интенсивность линий угля уменьшилась. Увеличение полуширины свидетельствует, в частности, об уменьшении дисперсности частиц, а в целом – об увеличении степени «аморфности».

Для образца, обработанного в МП, существенно интенсивнее линии кристаллической фазы, по отношению к исходному образцу и обработанному в ЭП. Значения межплоскостных расстояний для этих линий (в нм): 0,455; 0,424; 0,403 – слабые линии 0,371 и 0,338. Последняя из них соответствует графиту. Эти линии расположены в области первого максимума. В области второго максимума на дифрактограммах всех исходных образцов фиксируются

линии, которые можно отнести к кристаллической фазе, имеющей межплоскостное расстояние $d = 0,199-0,200$ нм, близкое по значению к линии графита – второй по интенсивности $d = 0,202$ нм. Эта линия присутствует на всех образцах, но наиболее интенсивна на образцах, обработанных в МП.

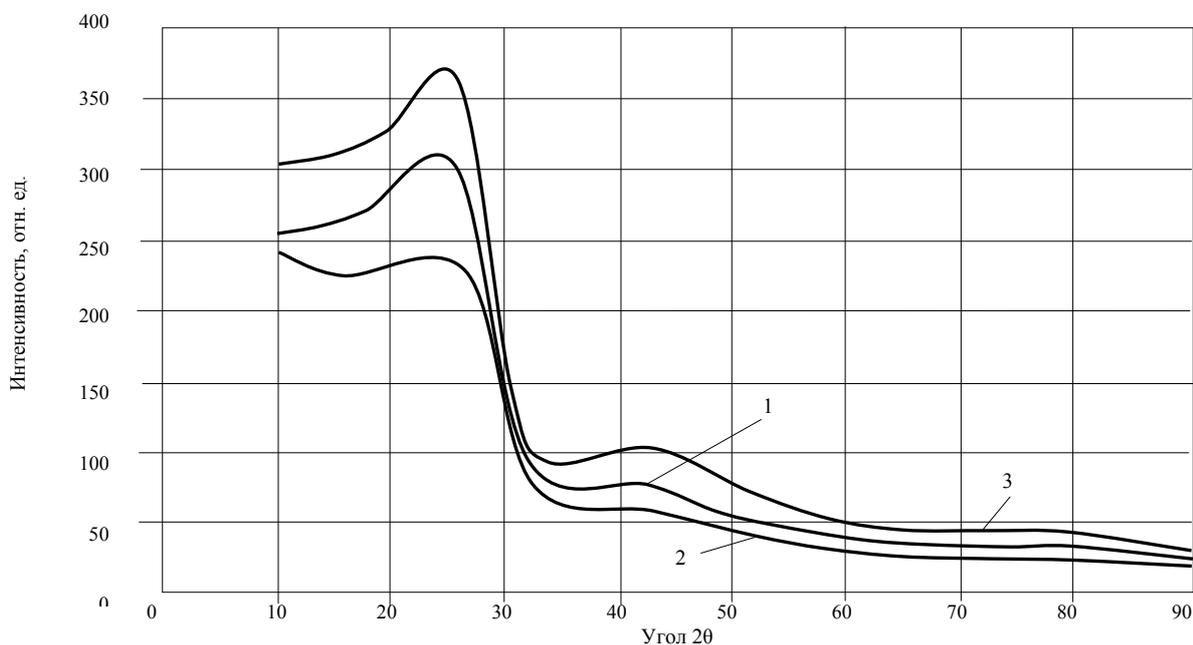


Рис.2. Дифрактограммы исследуемого угля: 1 – исходный уголь; 2 – уголь после обработки в электрическом поле (ЭП); 3 – уголь, обработанный в магнитном поле (МП)

Из рис. 2 и 3, табл. 2 следует, что относительно исходного и обработанного угля в электрическом поле наибольшую устойчивость проявляет уголь, который находился под воздействием пульсирующего магнитного поля. Большую потерю массы (7,3%) исходного угля можно объяснить предварительным измельчением (эффектом механохимической активации), т.е. к выделившейся массе влаги присоединилась масса летучих компонентов, образовавшихся дополнительно во время измельчения угля. Если предварительно измельченный уголь дополнительно обрабатывается магнитным или электрическим полем, то характеристики таких углей заметно отличаются от исходного механоактивированного угля. Об этом свидетельствуют результаты анализов ЭПР, исследования химического состава, характер дифрактограмм и межплоскостные расстояния, геометрия частиц, особенности их распределение по размерам и другие физические параметры.

Таблица 1 – Данные обработки дифрактограмм

Название образца	Положение первого максимума, град	Положение второго максимума, град	Межплоскостное расстояние, нм		Полуширина первого максимума, град
			первый максимум	второй максимум	
Исходный	25,0	42,7	0,355	0,280	0,18
Обраб. в ЭП	23,6	42,4	0,361	0,213	0,20
Обраб. в МП	24,6	42,2	0,377	0,214	0,16

Из табл. 2 видно, что теплота сгорания образца Q_2 мало отличается от Q_1 – всего на 0,3% (погрешности измерения 0,1%). Q_3 относительно исходного увеличилась на 0,9%.

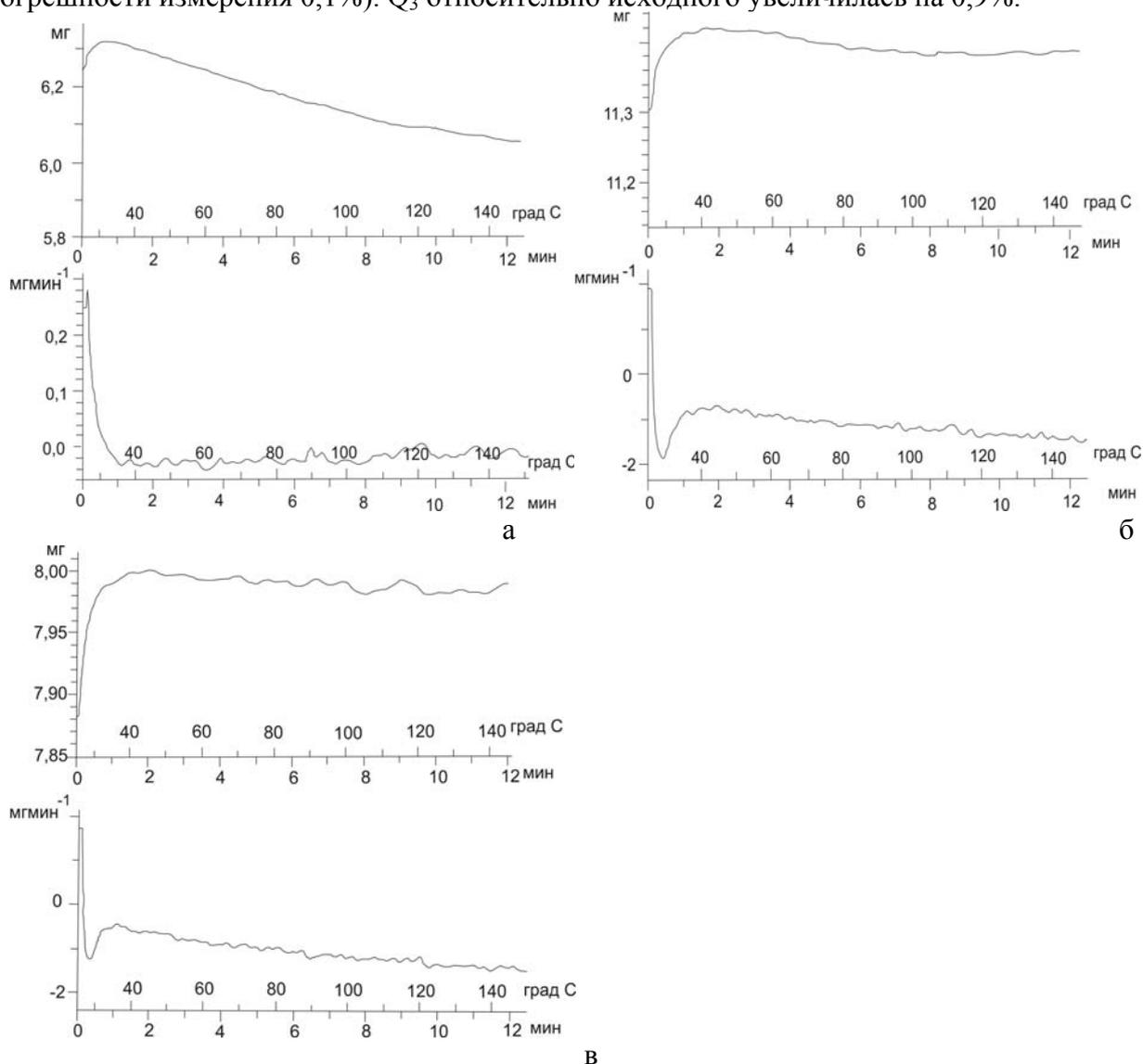


Рис. 3. Результаты термогравиметрического анализа угля: а – исходного; б – обработанного в ЭП; в – обработанного в МП

Таблица 2 – Основные данные калориметрического анализа, ТГА и ДСК

№ образца		1	2	3
Название образца		Исходный	Обраб. в ЭП	Обраб. в МП
Масса образца, мг		6,240	11,300	7,880
Размеры частиц угля, мкм		214–112	252–112	350–131
Теплота сгорания, Q, кДж/кг		35860	35720	36210
Потеря массы угля при нагревании до 120 °С, рис. 3	%	7,30	2,12	1,50
	мг	0,46	0,24	0,12

В ИК-спектрах углей (рис. 4) можно выделить следующие основные области полос поглощения. Область ($3800\text{--}2500\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний простых связей: О–Н, N–Н, С–

H, S–H. Область ($2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний кратных связей (непредельных фрагментов): C=C, C=O, C=N, C≡C, C≡N. Указанная область спектра позволяет определять ароматические и гетероароматические ядра. Область ($1500\text{--}500\text{ см}^{-1}$) валентных колебаний простых связей C–C, C–N, C–O позволяет однозначно идентифицировать деформационные колебания простых связей O–H, N–H, C–H и S–H, а также различные типы связей углерод–водород: $C_{(sp^3)}\text{--H}$, $C_{(sp^2)}\text{--H}$, $C_{(sp)}\text{--H}$, (O=)C–H (альдегид). Положение и интенсивность полос поглощения в этом диапазоне сугубо индивидуальны для каждой конкретной марки угля.

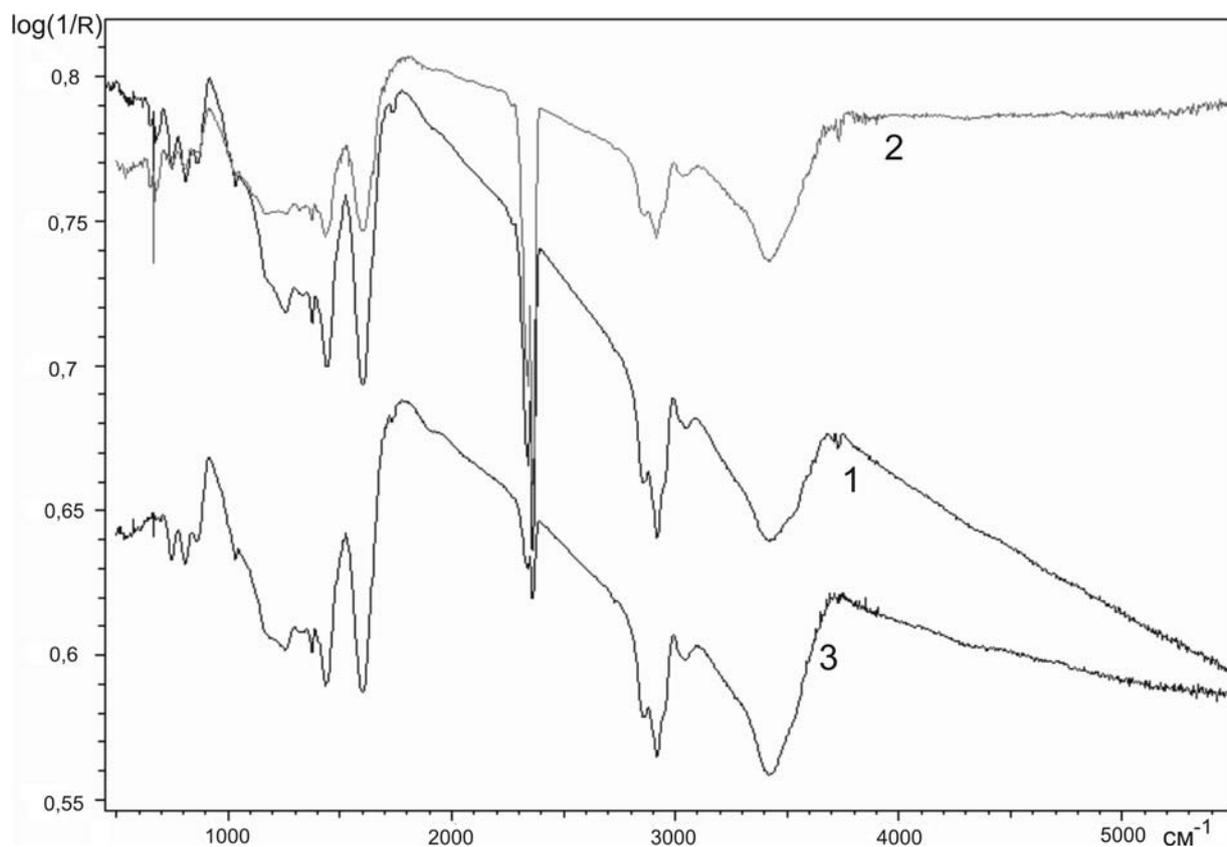


Рис. 4. ИК-спектры угля: 1 – исходный образец; 2 – после обработки в электрическом поле; 3 – после обработки в магнитном поле

В этой области ИК-спектра можно говорить об идентичности сравниваемых углей (исходных и обработанных в ЭП и МП) в случае, если совпадения частот и интенсивностей линий окажутся полными. Области $2500\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ и $4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$ являются наиболее информативными при интерпретации ИК-спектров.

После обработки в магнитном поле относительно исходного угля и обработанного в электрическом поле в области колебаний ОН-групп, связанных водородной связью, полоса $3300\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, наблюдается увеличение интенсивности поглощения. Этот диапазон характеристических частот колебаний соответствует связям C–H в первичных и вторичных аминах, группах CH_3 , молекулах C_2H_2 , HCN, $\equiv\text{C}\text{--H}$ -групп в алкенах. Деструкция мостиковых алифатических цепочек относительно исходного угля почти не заметна (определяется незначительным уменьшением оптической плотности полос 2920 и 2860 см^{-1}), соответствует валентным и деформационным колебаниям связей C–H в структурах, которые содержат $\text{CH}_3\text{-}$, $\text{CH}_2\text{-}$ и CH- группы. В данном случае для исходных углей и обработанных в МП интенсивности и частоты совпадают. Также незначительное уменьшение полос $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ в ароматических углеводородах.

Значительно меньше интенсивность в области валентных колебаний $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$. Полоса $2360\text{--}2325\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям молекулы CO_2 , в том числе и как примеси,

поступившей из атмосферы. Интенсивность спектра поглощения возрастает для угля, обработанного в ЭП, и уменьшается в несколько раз после обработки в МП. В указанной области поглощение примесей (неорганических макрокомпонентов) может маскировать полосы анализируемых углей. Так, области частот 2440-2300 см^{-1} соответствуют фосфорорганические соединения (валентные связи P-H), азотсодержащие соединения также идентифицируются по наличию интенсивного пропускания в области валентных колебаний указанного диапазона частот.

Полоса 1570-1620 см^{-1} образована пиками валентных колебаний $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ -связей в ароматических кольцах. Интенсивность данной полосы повышается за счет присутствия в ароматических структурах хиноидных карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$, азота пиридинового типа и фенольных гидроксидов. При обработке в МП интенсивность полосы понижается относительно исходного угля и практически в два раза становится выше, чем при обработке в ЭП. Интенсивность линий 1670-1620 см^{-1} увеличилась преимущественно за счет образования новых валентных $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Область частот колебаний 970-1880 см^{-1} включает следующие участки, в которых доминируют пики, при 1050 см^{-1} – группа $\text{C}-\text{O}$ в алифатических структурах (слегка уменьшилась интенсивность полос после М.П. Здесь возможно наложение полос от колебаний силикатных групп минеральной части при 1040 см^{-1} . Интенсивность пика понижается при повышении степени метаморфизма, что согласуется с уменьшением доли кислородсодержащих соединений в углях. Участок с полосой 1150-1350 см^{-1} (максимум 1280 см^{-1}) обусловлен колебаниями кислородсодержащих групп $\text{C}-\text{OR}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{OH}$ и $\text{R}-\text{C}=\text{O}$. Менее интенсивные пики деформационных колебаний в алифатических структурах (1380 см^{-1}) – метиленовые CH_2 -группы и (1450 см^{-1}) – метальные и метиленовые. Диапазон частоты полос поглощения 1450-1410 см^{-1} соответствует также колебаниям ион-карбоната CO_3 . Колебания $\text{C}-\text{O}$ -связей в простых эфирных группах, смещенных под влиянием соседних алкенильных и ароматических групп наблюдается на участке 1035 см^{-1} .

Слабые колебания серосодержащих групп соответствуют участку полос 1200-1250 см^{-1} ; данные по исходным углям, обработанным в МП, практически совпадают, хотя для обработанного угля в МП интенсивность несколько слабее, чем для исходного.

В области до 745-890 см^{-1} наблюдаются полосы колебаний ряда групп ароматических, алифатических и нафтеновых структур. Это группы полос внеплоскостных деформационных колебаний связей четырех типов $\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$ -групп.

После обработки в магнитном поле соотношение долей аморфных фаз разного вида существенно изменилось по сравнению с данными исходного образца. В результате обработки количество углеводородов снизилось, а графитоподобных фаз (возможно это графены) увеличилось. По сравнению с исходной структурой наблюдается не только упорядочение периодичности в расположении частиц, но и образование новых кристаллических структур, о чём свидетельствует появление новых линий и увеличение на дифрактограммах интенсивностей основного максимума.

В углях в результате механических воздействий или обработки в электрическом поле в два-пять раз увеличивается концентрация парамагнитных центров – радикалов OON , COOH , CH_2 , C_6H_5 , CH_3 , OH , CH_2O и др. Как свидетельствуют результаты физических исследований, воздействие внешнего магнитного поля способно изменить направление магнитных моментов (спинов) электронов и стимулировать при этом образование (или достраивание) кристаллических фаз, углеродных и углеводородных цепочек, двумерных углеродных структур.

Выводы. Влияние магнитного поля на систему «органическая масса угля – радикалы», кроме стимулирования магнитного сценария межрадикальных реакций, приводит к стабилизации и росту углеродных структур с регулярным расположением атомов. Эффект может быть использован при разработке физико-химических моделей процесса углефикации и формирования твердых углеродных фаз.

Исследования показали, что химические реакции, протекающие в угольном веществе при воздействии слабого магнитного поля, направлены главным образом на образование устойчивых молекул газа в результате рекомбинации свободных радикалов. Кроме этого, свободные радикалы вступают в химические реакции с компонентами органической массы угля, увеличивая, таким образом, долю кристаллической составляющей структуры.

Образование угля и вопросы подавления газодинамических явлений в шахтах можно условно рассматривать как одну физико-химическую задачу, связанную в целом с устойчивостью системы уголь–газ, одним из решений которой является имитация процесса углефикации. Для создания угольногазовой системы с большей степенью устойчивости, можно использовать магнитные поля слабых напряженностей.

В настоящее время экспериментально и теоретически доказано, что магнитное поле является стимулирующим фактором развития химических превращений между свободными радикалами в газофазной и жидкой среде. Причем, кинетика таких реакций в жидкостях существенно зависит от динамики молекулярных движений, которая определяется структурой жидкости и свойствами радикальных пар.

На сегодняшний день в литературе какие-либо сообщения о спиновых эффектах в твердофазных реакциях (ТФР) отсутствуют. Отсутствуют также теоретические наработки, направленные на выявление влияния слабых магнитных полей на химические реакции, протекающие в твердой фазе. Анализ получаемых нами на протяжении многих лет экспериментальных результатов по термомагнитной обработке твердофазных систем (минералов, горных пород, каменных углей), может быть интерпретирован именно с точки зрения проявления спиновых эффектов. Практически все исследованные материалы были пористыми или использовались в виде спрессованного порошка. Поэтому наиболее вероятно, что химические превращения проходят на поверхностях частиц порошка, пор, трещин и в межзерновых границах. Такой вывод напрашивается, прежде всего, из соображений о необходимости условий (пусть даже и весьма ограниченной) подвижности реакционных комплексов.

Развитие нового научного направления – спиновые проявления в химических превращениях твердых конденсированных сред – требует решения следующих задач: динамики химических связей молекулярных комплексов на твердых поверхностях при влиянии тепловых и магнитных полей, динамики взаимодействия радикальных пар и других подвижных компонентов в электростатическом поле поверхностных зарядов. Большой интерес представляют процессы изотопного фракционирования ^{12}C и ^{13}C в фазах угля после магнитной, тепловой и электрической обработок, их одновременного воздействия в различных сочетаниях.

Практическое применение полученных результатов по магнитной обработке угля может быть непосредственно связано с созданием нового способа подавления выбросоопасного состояния в углях.

Литература

1. Образование газа как результат механодеструкции органической массы угля / В.В. Соболев, А.В. Чернай, Н.В. Билан, А.О. Филиппов // Форум гірників- 2009. Матер. Між-нар. конф. 30.09–03.10. – Д.: Національний гірничий університет, 2009. – С. 186-191.
2. Батраков Н.Ф. Физическая модель системы уголь–газ. – Ростов-на-Дону: Из-во СКРЦНВШ, 1992. – 272 с.
3. Соболев В.В. Образование новых фаз в измельченном кальците с добавками кремния при нагревании и пропускании электрического тока // Минералогический журнал. – 2008. – №4. – С. 25–32.
4. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. Новосибирск: Наука, 1978. – 296 с.
5. Белявский В.И., Иванов Ю.В., Левин М.Н. Магнетонный механизм реакций дефектов в твердых телах // ФТТ. – 2006. – 48, вып. 7. – С.1255–1259.