

УДК 539.217:541.183.5+538.113

Соболев В.В., профессор, Голик Л.А., магистрант
Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет», Днепрпетровск, Украина

ЗАКОНОМЕРНОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ СПЕКТРОВ МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА В КАМЕННЫХ УГЛЯХ ОТ ДЕЙСТВИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Химическая сущность углефикации состоит в обогащении растительного вещества углеродом (до 98% у антрацита) с потерей кислорода и водорода. С участием флюидов при действии давления, температуры, напряженностей электрических и магнитных полей происходила полимеризация и конденсация молекул, образование циклических соединений, формирование углеродных и углеводородных цепочек; в условиях сильных пересыщений атомарным углеродом происходило зарождение и формирование плоских конденсированных гексагональных колец из углерода (графена), связанных между собой в пространстве боковыми цепями. Уникальное сочетание свойств угля обусловлено в целом физико-химическими особенностями условий углефикации. Большое содержание метана в каменных углях может быть использовано как вторичное попутное полезное ископаемое. Однако метан в углях, по мнению большинства специалистов, может быть одним из основных факторов, участвующих в зарождении и формировании выбросоопасных углей.

Таким образом, научный интерес представляет не столько содержание метана в углях, сколько причины и механизмы его образования в углях и процесс протекания выброса.

Цель работы – установить закономерности изменения сигналов электронного парамагнитного резонанса в каменных углях, обработанных термическими, механическими и слабыми напряженностями электромагнитных полей.

Материалы и методика исследований. Исследуемым материалом являются высушенные образцы измельченного до фракции 160/200 мкм углей марки Ж и К. Использовались методы парамагнитного электронного резонанса, рентгенофазового анализа (РФА), лазерный дифракционный анализатор размера микрочастиц SHIMADZU SALD-301V. Обработка образцов угля проводилась на экспериментальных установках, разработанных и изготовленных в НГУ. Температура измерялась платин-платиновыми термопарами.

Влияние внешних физических полей на структурные изменения углей анализировалось с применением ЭПР. Метод ЭПР характеризует главным образом процессы, которые доминируют на стадии превращения ископаемой органики вплоть до антрацита. Относительно характеристик угля – репера

производились оценки изменения характеристик образцов – дубликатов, на которые воздействовали внешними физическими полями. В представленной табл. 1 показаны изменения характеристик спектра ЭПР каменного угля.

Из анализа приведенных данных можно сделать заключение об особенностях влияния внешних физических полей на увеличение интенсивности спектра ЭПР (от 1,0 до 2,7) и изменении ширины линии ΔH (от 1,0 до 0,8) – как расстояния между максимумами дифференциальных кривых резонансного поглощения. В работе [1] показано, что уменьшение ширины линий спектра ЭПР почти для всех марок углей связано с увеличением содержания метана.

Таблица 1

Характеристики спектра ЭПР угля марки Ж после различных воздействий

Образец и способ физического воздействия	Интенсивность, I, относительно исходной	Ширина, ΔH , относ. исходной	Параметры физических воздействий
Исходный уголь, реперный образец	1,00	1,00	–
Уголь после обработки давлением	1,34	0,91	$P=8 \cdot 10^7$ Па, $T=313$ К (const)
Уголь после нагревания и обработки давлением	2,20	0,86	$T=313 \rightarrow 373$ К, $P=8 \cdot 10^7$ Па (const),
Уголь после нагревания, обработки давлением и пропускания электрического тока	2,70	0,80	$E=200$ В/см, $P=8 \cdot 10^7$ Па (const), $T=373$ К (const),

Интегральную интенсивность можно приближенно оценить, пользуясь выражением

$$S = I_{\max} (\Delta H_{\max})^2,$$

где S – площадь под кривой поглощения, I_{\max} – интенсивность линии; ΔH_{\max} – ширина линии.

Первая и особенно 2-я производные весьма чувствительны к форме линии поглощения. Статистический анализ основных параметров (I_{\max} и ΔH_{\max}) линий ЭПР, полученных для углей марки Ж, во всех случаях свидетельствует о закономерности увеличения интенсивности линий ЭПР от сложности или сочетания воздействия нескольких обработок, рис. 1.

На первый взгляд значение преимущественного влияния физических полей можно было бы представить следующим рядом: давление – температура – напряженность электрического поля, однако такой ряд все же носит

ориентировочный характер, неадекватно отражает механизм стимулирующего воздействия полей, поскольку вторая и третья обработки осуществляются на заранее дестабилизированную структуру. Последующая обработка приводит к фазовым превращениям в больших масштабах, если сравнивать действие каждой из них отдельно.

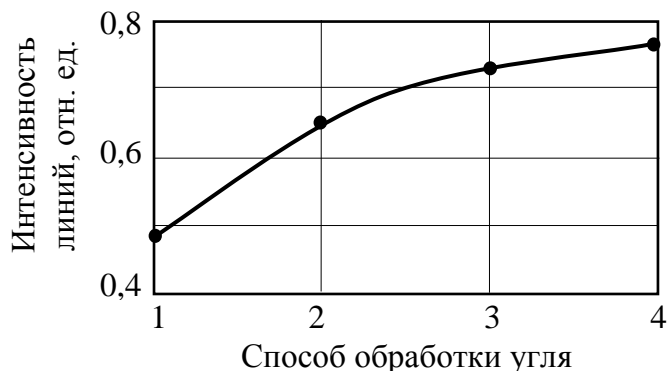


Рис.1. – Закономерность изменения интенсивности линий ЭПР в зависимости от вида физических воздействий: 1 – исходный образец угля (условия нормальные; 2 – после обработки давлением P_2 (температура нормальная, T_1); 3 – после нагревания T_2 (давление постоянное, P_2); 4 – воздействие слабым электрическим полем E_2 (давление P_2 и температура T_2 постоянные)

Наибольший интерес на фазовые и структурные превращения в углях представляют исследования влияния слабых электрических полей. Это связано с тем, что в природе характерными признаками тектонической активности являются сложное деформирование горных пород, значительное увеличение локальных температур в микро- и нанобъемах, увеличение значения напряженностей электрических полей. Наиболее вероятно, что именно эти параметры оказывают существенное влияние на поведение угольного вещества в процессе углефикации.

Результаты анализа ЭПР образцов угля марки Ж показаны на рис.2. Как видно при воздействии электрического поля напряженностью 10 В/см ширина спектральных линий минимальна (рис. 2а), при этом интенсивность линий (рис.2б) и концентрация ПМЦ (рис. 2в) достигают максимальных значений.

Экспериментально установлено, что концентрация парамагнитных центров для измельченных углей марок Г и Ж, обработанных в электрическом поле, описывается параболической функцией с максимумом (8...15) В/см в пределах $(5...7) \times 10^{19} \text{ г}^{-1}$. Данная закономерность позволяет устанавливать эффективный диапазон зернистостей, в пределах которых обеспечивается заданная насыщенность ПМЦ.

Небольшое уменьшение концентрации парамагнитных центров при увеличении напряженности электрического поля до 100 В/см, вероятно, связано с образованием устойчивых молекул газа. В данных условиях обработки скорость образования устойчивых молекул превышает скорость возникновения радикалов, поскольку зависит от концентрации вступающих радикалов в химическую

реакцию. При увеличении напряженности поля как активирующего фактора растет количество выделяющегося газа.

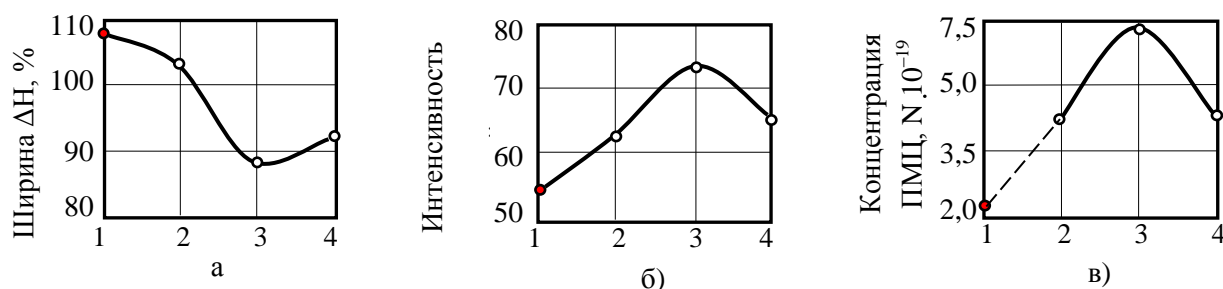


Рис. 2. Зависимость ширины линий (а), интенсивности линий (б) и концентрации ПМЦ (в) от параметров электрической обработки: 1 – уголь исходный; 2, 3 и 4 – уголь, обработанный в электрическом поле напряженностью (В/см): соответственно 1, 10 и 110

Образование подвижных компонент (радикалов, газа) обусловлено деструктивными процессами, протекающими в твердой фазе угля. Дифрактограммы свидетельствуют об увеличении степени «аморфности» наноструктуры (уменьшается размер зерен угля, увеличивается концентрация радикалов), что подтверждают данные анализа ЭПР – увеличивается концентрация парамагнитных центров до $7,4 \cdot 10^{19}$, рис. 2, в.

В работе [2] предложен механизм и сценарий перехода органической массы угля в газ, формирование выбросоопасного состояния в углях и причины инициирования и развития выброса. Исследования структурных и фазовых превращений в углях показали, что при нагревании (не более 320 К) и прохождении слабого электрического тока часть массы угля переходит в газ. Установлено, что переходы «твердая фаза угля → газ» при механохимических [3] и электрохимических [2] воздействиях могут быть описаны близкими по физической сути механизмами.

В целом деструктивные процессы, протекающие в углях, сопровождаются увеличением содержания частиц наименьшего размера, уменьшением частиц наибольшего размера, при этом уменьшается средний размер частиц и их содержание, рис. 3.

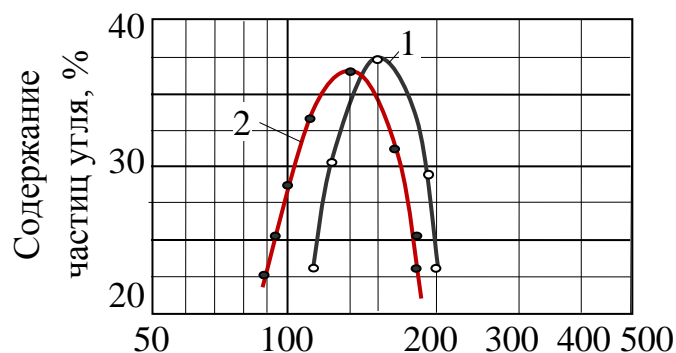


Рис. 3. Характер распределения частиц угля по размерам: 1 – исходный образец угля; 2 – уголь после обработки в электрическом поле.

Выводы. Рост интенсивности фазовых превращений в углях значительно возрастает не в случае соответствующего роста действующих физических факторов, а в случае воздействий на предварительно дестабилизированную микроструктуру, при этом заметно снижая пороговые значения термодинамических параметров, при которых происходят фазовые превращения. Анализируя результаты исследований в области физико-химической деструктуризации угля, можно сделать следующее заключение. Концентрация парамагнитных центров, образовавшихся в результате прохождения слабого электрического тока, достигает значений такого же порядка величин, как и при механохимической активации, при этом состав газов и радикалов, выделившихся из угля при электростимулированной обработке, аналогичен полученным при термической деградации микроструктуры угля. Поскольку действие электрического поля не только стимулирует образование газа, аналогично термической или механохимической активации, но, как показывают результаты исследования, снижают температуру интенсивного выделения газов. Полученные результаты дают основание предположить, что формирование состояния физико-механической неустойчивости в углях может происходить в результате одинаково эффективного действия температуры, механохимических процессов и электрических полей слабых напряженностей.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев А.Д. Магнитный резонанс в горных породах и ископаемых углях под давлением, А.Д.Алексеев, Н.Н.Сереброва, В.В.Синолицкий // Физика и техника высоких давлений. – 1980. – Вып. 2. – С. 87–97.
2. Соболев В.В. Физическая механика выбросоопасных углей / В.В.Соболев, А.В.Чернай, В.В.Зберовский, А.С.Поляшов, А.О.Филиппов; под общ. ред. проф. В.В.Соболева. – Запорожье: ПРИВОЗ ПРИНТ, 2014. – 304 с.
3. Хренкова Т.М. Механохимия углей / Т.М.Хренкова, М.А.Чубарова // Химия твердого топлива. – 1973. – №1. – С. 62–65.