

УДК 622.81:622.33:622.023:539.217.5

Самовик Д.В., аспирант. Соболев В.В., профессор каф. СГГМ  
*Государственное высшее учебное заведение «Национальный горный университет», г. Днепрпетровск, Украина*

## ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ СЛАБОЙ НАПРЯЖЕННОСТИ НА ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ В КАМЕННЫХ УГЛЯХ

Магнитные поля слабой напряженности ( $H < 4 \cdot 10^4$  А/м) как один из видов энергетического воздействия не представляли никакого интереса, поскольку энергия даже самых сильных полей в миллионы раз меньше энергии теплового движения молекул газа, а для химических реакций – меньше в миллиарды раз. В целом ограничение (запрет) по энергии имеет статистический характер, так как существует вероятность, что среди молекул какая-либо из них может обладать энергией, достаточной для осуществления химической реакции. Другое ограничение известно как запрет Паули – спиновый запрет на химические реакции, т.е. запрещены такие реакции, при которых электронный спин реагентов не совпадает со спином продуктов реакции. Таким образом, реакции со спиновым запретом сортируют спиновые состояния (являются спин-селективными) – отбирают в продукты радикальные пары только в синглетном (реакционноспособном) состоянии.

Фундаментальная роль магнитных взаимодействий между химическими частицами (атомами, радикалами, ионами и др.), впервые установленная четыре десятка лет назад [1], заключается в том, что даже слабое магнитное поле может изменить спиновое состояние реагентов – перевести радикальную пару из нереакционноспособного в реакционноспособное спиновое состояние.

В твердых веществах этот эффект впервые наблюдался при обработке каменного угля в слабых магнитных полях по количеству образующихся молекул, уменьшению концентрации парамагнитных центров и увеличению размеров микрочастиц угля [2]. Принимая во внимание, что уголь в исходном состоянии имеет углеродсодержащие радикалы, магнитная обработка приводит к достраиванию кристаллических углеродных структур, в частности двумерных углеродных образований.

Исследования, направленные на изучение в каменных углях новых закономерностей, свойств и явлений, обусловлены необходимостью эффективного решения проблем внезапных выбросов угля и газа, разработки новых технологических процессов гидрогенизации, газификации и переработки углей в другие полезные продукты, относятся к весьма актуальным задачам современной науки и практики.

**Цель работы** – установить принципиальную возможность реализации твердофазных химических реакций в результате воздействия на каменный уголь слабого магнитного поля.

**Методика исследований и аппаратура.** В экспериментах использовались угли марки Г, шахта "Пионер" ГХК "Добропольеуголь", пласт I<sub>2</sub> (горизонт 500 м.) с содержанием С=81,4%, Н=5,1%, N=1,8%, О=11,7%. Уголь измельчался в ступке; в результате отсева отбирались микрочастицы фракций 163/125, из которых в специальных керамических контейнерах формировались образцы для исследований (по данным лазерного дифракционного анализа размеры исходных частиц угля 171,4...129,3 мкм). Масса одного образца не превышала 1,3 г. Электрический ток, который пропускают через катушку электрической печи, возбуждает в образцах угля пульсирующее магнитное поле напряженностью 240...12000 А/м. Нагрев осуществляется в диапазоне температур 300...400 К. Ограничение температуры, во первых обусловлено необходимостью преимущественного влияния магнитного поля, а не температуры; во вторых – с целью исключения течения возможных реакций в органической массе угля, активированных нагревом. Температура образца контролировалась непрерывно с помощью цифровых вольтметров Ф-283. Время непрерывной обработки проб угля составляло 4, 24 и 66 часов соответственно. Методика проведения экспериментов и устройство для обработки угля приведены в [3].

Рентгеноструктурные исследования углей проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3м, имеющего приставку для вывода результатов на ПК. Съемка проводилась методом Дебая–Шерера. Использовалось монохроматическое  $\text{CuK}_\alpha$  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  $\text{cm}^{-1}$ . Исследования углей с использованием ЯМР и ЭПР проводились в Институте физики горных процессов НАНУ.

**Основные результаты экспериментальных исследований.** После обработки магнитным полем напряженностью 240 А/м диапазон микрочастиц угля по сравнению с исходным существенно расширился (**рис.1**) и составил 317,7...134,5 мкм.

На **рис. 2** и **3** приведены дифрактограммы угля соответственно марки Г и Ж: исходной пробы (до обработки), после обработки в магнитном поле (МП) напряженностью 6000 А/м. Основные пики на дифрактограммах близки к величине межатомного расстояния гексагонального графита  $d = 0,335$  нм.

После пропускания электрического тока наблюдается резкое снижение интенсивности главного максимума, его разность, обусловленная, в основном,

периодичностью в расположении частиц, строящих угольное вещество. Можно предположить, что при пропускании электрического тока в угольном веществе проходили деструктивные процессы, вызвавшие образование новых радикалов, уменьшение размеров частиц. Из анализа литературных источников неизвестно явление образования стабильных и подвижных радикалов в углях при пропускании слабого электрического тока (порядка нескольких десятков мкА).

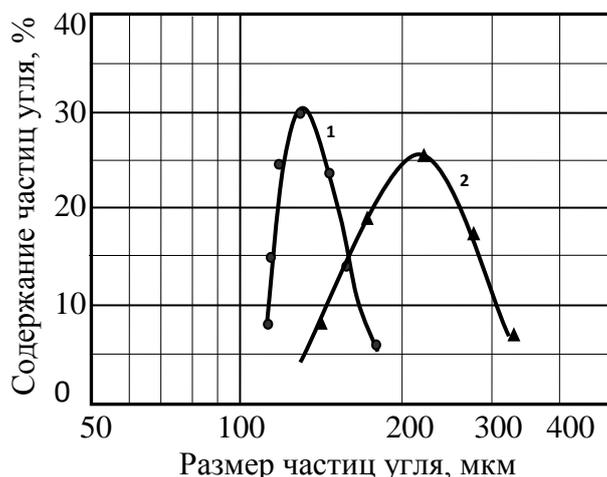


Рис. 1. Характер распределения частиц угля по размерам:  
1 – исходный образец; 2 – после обработки в магнитном поле

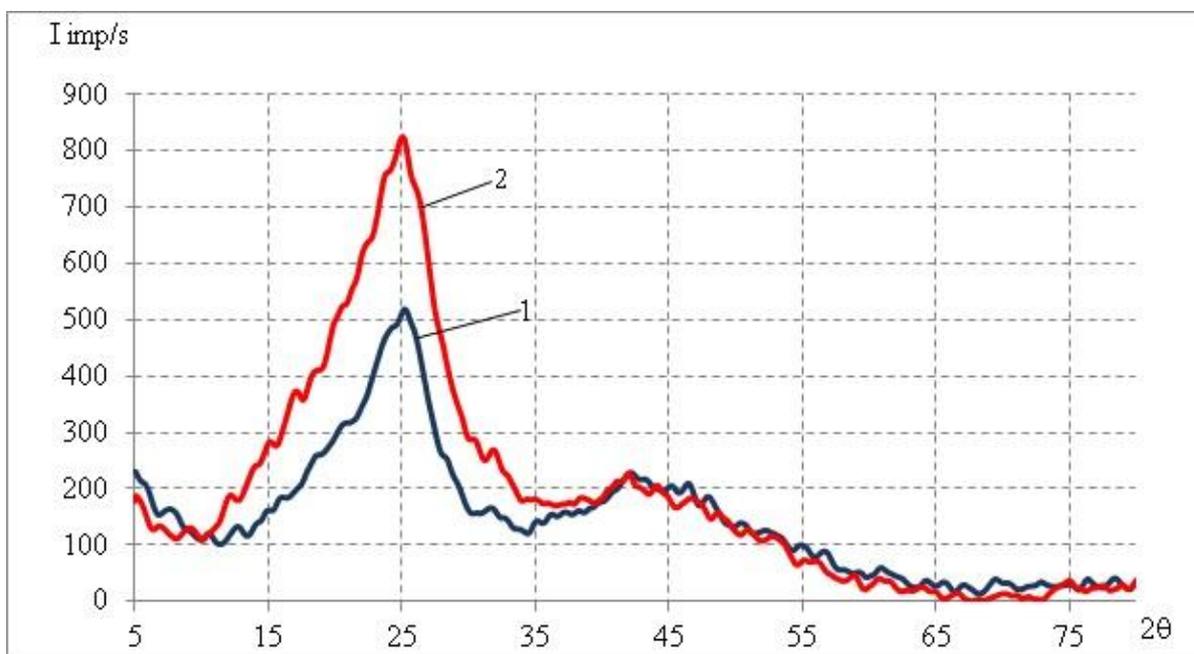


Рис. 2. Дифрактограммы угля марки Г: 1 – исходный уголь;  
2 – обработанный в магнитном поле напряженностью 6000 А/м

Рентгеноструктурные исследования углей, обработанных слабыми магнитными полями, показывают, что по отношению к исходному образцу

существенно интенсивнее проявляют себя линии, которые можно отнести к кристаллической фазе. Значения межплоскостных расстояний для этих линий (в нм): 0,455; 0,424; 0,403 – слабые линии, 0,371 и 0,338. Последняя совпадает с одной из линий графита. 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  $d = 0,199 \dots 0,200$  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.

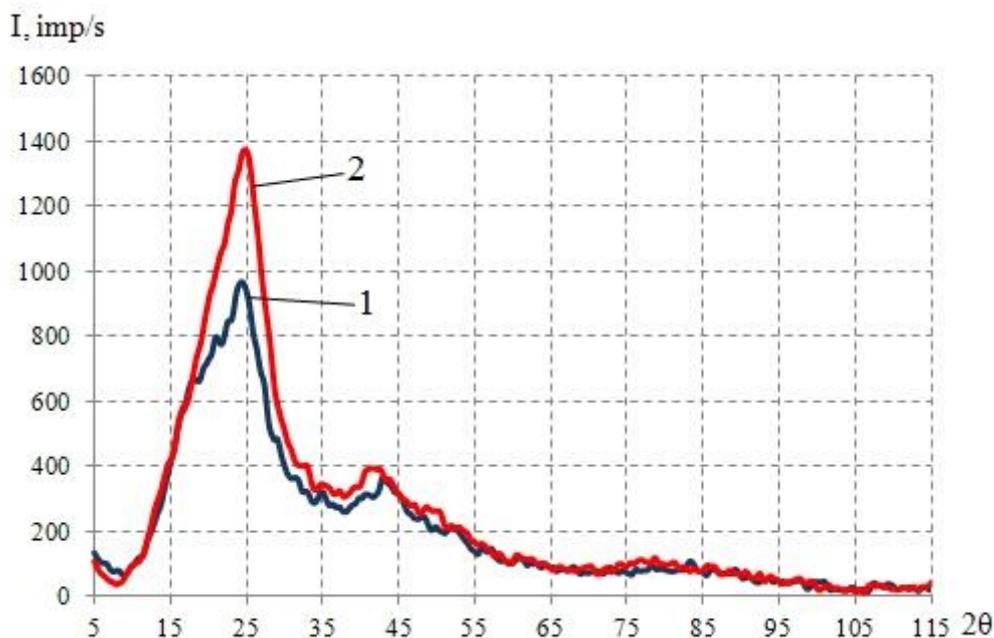


Рис. 3 – Дифрактограммы угля марки Ж: 1 – исходный уголь; 2 – обработанный в магнитном поле напряженностью 6000 А/м

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.

Из табл. 1 и рис. 4 следует, что относительно исходного угля наибольшей устойчивостью к термическим воздействиям характеризуется уголь, обработанный магнитным полем. 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. Из **табл. 1** видно, что теплота сгорания исходного угля (образец 1) мало отличается от обработанного в МП (образец 2) – меньше всего на 0,38% (погрешность измерений 0,1%).

Таблица 1

Основные данные калориметрического анализа, ТГА и ДСК

№ угольного образца		1	2
Название образца угля		Исходный	Обраб. в МП
Масса угля, мг		8,440	7,322
Размеры частиц угля, мкм		171,4...129,3	317,7...134,5
Теплота сгорания, Q, кДж/кг		36130	36640
Потеря массы угля при нагревании до 120 °С	%	7,24	2,66
	мг	0,57	0,19

Электронный парамагнитный резонанс может наблюдаться только тогда, когда в веществе имеются неспаренные электроны. Взаимодействие магнитных моментов этих электронов с приложенным магнитным полем и создаёт условие для наблюдения ЭПР. Нижний предел концентраций парамагнитных центров в веществе лимитируется чувствительностью приборов и для современных спектрометров он составляет  $\sim 10^{13}$  спин/см<sup>3</sup>. При слишком высокой плотности ионов (парамагнитных центров), близко расположенных друг к другу, возникают обменные взаимодействия, которые приводят к уширению линий и смазыванию всех расщеплений, наблюдаемых для изолированных ионов.

Исходные параметры и данные ЭПР угля после обработки в магнитном поле приведены в табл. 2. Как видно из таблицы значения относительной интенсивности сигнала ЭПР имеют для не обработанных образцов (эталон – уголь шахты «Алмазная») и образцов угля после простого нагрева (№ 1.1) одни и те же значения. В данном случае простой нагрев угля не инициировал образование новых парамагнитных центров (ПМЦ). Дополнительная магнитная обработка в течение 4-х часов стимулировала появление новых ПМЦ (опыт 1.2), при этом интенсивность линий возросла на 25%.

Второй эталон, изготовленный из пробы угля шахты «Пионер», по интенсивности линий не отличался от первого эталона. Опыты с этим углем отличались временем обработки 4–24–66 часов. Наибольшая интенсивность линий установлена на образцах, обрабатываемых в течение 24 час. В данном случае интенсивность в опыте (2.1) по сравнению с эталонным образцом возросла на 42%. Результаты ЭПР свидетельствуют о том, что в процессе обработок возникли новые парамагнитные центры и концентрация их увеличилась как, впрочем, и вероятность рекомбинации подвижных радикалов.

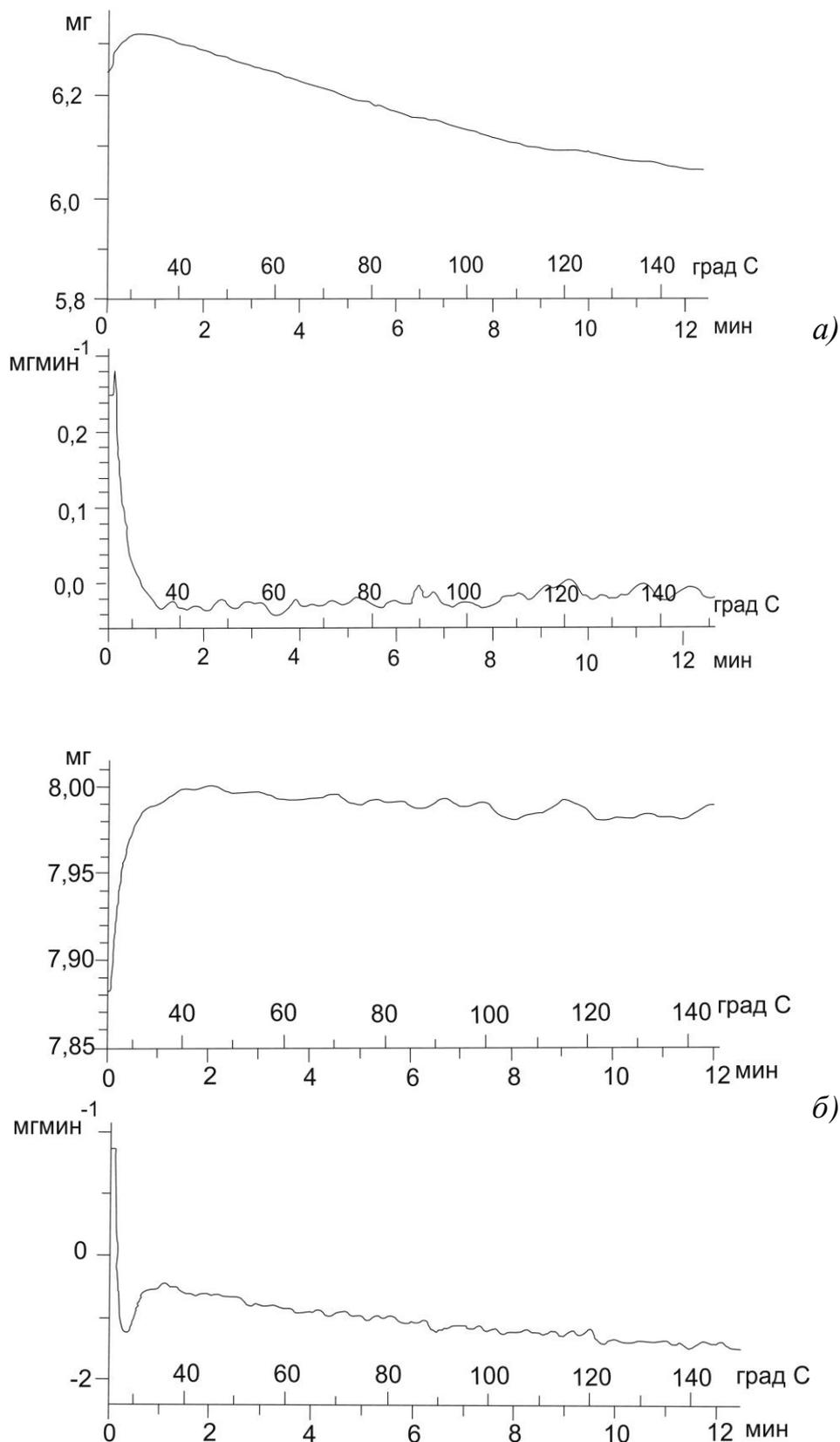


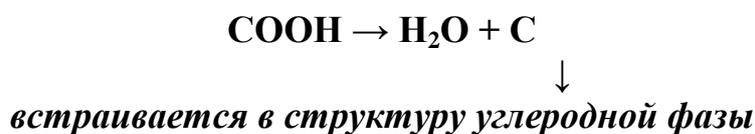
Рис. 4. Результаты термогравиметрического анализа угля:  
а – исходного; б – обработанного в магнитном поле

Таблица 2

ЭПР углей после обработки в магнитном поле

№ опыта	№ обр.	Масса навески, мг	Интенсивность, мм			Условия обработки
			абсолютная	относительная	усреднённая	
1	эталон	9,4	102	10,9	10,9	уголь ш. "Алмазная" Добропольеуголь
1.1	55	11,0	120	10,9		Г = 420 К; печь; 4 час.
1.2	88	7,5	101	13,6	13,6	МП; τ=4 час.; Г=
2	эталон	11,5	122	10,7	10,7	уголь ш. "Пионер" Добропольеуголь
2.1	42	9,4	143	15,2	15,2	МП; τ=4 час.; Г=
2.2	7	10,5	182	17,3	16,9	МП; τ=24 час.; Т=400 К
2.3	45	11,1	182	16,4		
2.4	37	10,5	148	14,1	14,1	МП; τ=66 час.;

**Обсуждение полученных результатов.** Одним из важных результатов магнитного стимулирования является эффект увеличения размеров микро-частиц угля. В связи с этим нами было высказано следующее предположение. Поскольку уголь Г в исходном состоянии имеет различные по химическому составу, но, в основном, – углеродсодержащие подвижные компоненты, магнитная обработка изменяет направление магнитных моментов (спинов) электронов атомов углерода, приводит к образованию (или достраиванию) кристаллических углеродных структур и двумерных углеродных образований. Используя собственные элементы в закрытой системе, образец угля насыщается влагой в результате окисления водорода. Этот процесс в общих чертах моделирует направление карбонизации угольного вещества:



Процесс роста твердых компонент угля подтверждается результатами исследований рентгеноструктурного анализа, ЭПР, ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа, дифференциальной сканирующей калориметрии, лазерного дифракционного анализа размеров частиц.

После обработки магнитным полем в образцах угля появляются кристаллиты графитоподобных фаз, предположительно двумерные фазы – графены и графаны, углеродные и углеводородные цепочки. По сравнению с исходной структурой наблюдается не только упорядочение периодичности в расположении частиц, но и образование новых кристаллических структур, о

чём свидетельствует максимальное значение интенсивности линии.

Интерпретация полученных результатов с учетом данных может быть следующей. В углях, имеющих весьма низкую электропроводимость, действие магнитных полей стимулирует образование химических связей между радикалами и поверхностными атомами углеродсодержащих фаз. При этом увеличивается интенсивность основного максимума. Пропускание тока вызывает обратный эффект – увеличивается аморфная составляющая за счет увеличения радикалов и, вероятно, за счет уменьшения размеров микрочастиц.

В целом в процесс карбонизации может развиваться по двум направлениям: за счет межрадикальных реакций с образованием цепочечных структур и за счет встраивания атомарного углерода в кристаллическую фазу

Для углей других марок, например, Д, А развитие физико-химических событий в наноструктурных компонентах угля может быть не похожим на то, которое характерно для угля марки Г или Ж при воздействии магнитного поля.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Бучаченко А.Л. Химическая поляризация электронов и ядер. – М.: Наука 1974. – 246 с
2. Соболев В.В. Магнитное стимулирование фазовых превращений в каменном угле / В.В.Соболев, А.В.Чернай, С.А.Черняк // Strategy of Quality in Industry and Education. Vol. 1 – Varna, 2006. – P.62-65.
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. Соболев В.В. Физическая механика выбросоопасных углей / В.В. Соболев, А.В. Чернай, В.В. Зберовский, А.С. Поляшов, А.О. Филиппов. – Запорожье: ПРИВОЗ ПРИНТ, 2014. – 304 с.