

УДК 622.831.322

Билан Н.В., к-т геологических наук, доцент

Деменко А.В., студент гр. 184м-18-1

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

Стефанович Л.И., д-р физико-математических, зам. директора института

Камчатный А.А., младший научный сотрудник

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

## РАМАНОВСКИЕ СПЕКТРЫ МЕХАНОАКТИВИРОВАННЫХ УГЛЕЙ

Проведен комплекс исследований газовых и жирных углей, характеризующихся различной степенью структурной нарушенности. Исследования проводились с использованием анализа ЭПР, ИК, ЯМР и других физических методов. Для подтверждения выводов, полученных в результате изучения спектральных анализов, проведены дополнительные исследования с применением рамановской спектроскопии (спектры комбинационного рассеяния -КР спектры).

Пробы жирного угля обрабатывались электрическим полем слабой напряженности, частотой 50 Гц, с использованием методик [1-3]. Обработка полученных данных показала, что на КР-спектрах образцов угля из выбросоопасных зон, рис. а, (по сравнению с образцами из спокойных участков, рис. б), в области D-полосы появились дополнительные полосы со значением частотного сдвига  $\sim 1190 \text{ см}^{-1}$  и  $1430 \text{ см}^{-1}$ . Полоса КР-спектра выбросоопасного угля в области частотного сдвига  $1160-1190 \text{ см}^{-1}$  связана с колебаниями С-С связей в  $=\text{C}-\text{C}=\text{}$  группах. Полоса со значением частотного сдвига  $1436 \text{ см}^{-1}$  вызвана появлением  $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$  связей (полииновые цепочки) [4-6].

Разлагаются КР-спектры выбросоопасного угля на 6 составляющих (рис. а), тогда как КР-спектры угля спокойных участков (рис. б) не только пласта  $h_6$ , но и углей ряда углефикации до антрацита максимально разлагаются только на 5 линий. После выброса КР-спектры содержат две составляющие (рис. с). Аналогичная картина наблюдается при исследовании угля после термоактивации, что может быть свидетельством действия одного и того же механизма физико-химических превращений в углях. Максимум G-полосы смещается от значения частотного сдвига  $1612 \text{ см}^{-1}$  до  $1589 \text{ см}^{-1}$ , что связано с разрушением цепочечных фрагментов, содержащих СН-группы. Для КР-спектра образца спокойной области значение частотного сдвига G-полосы равна  $1602 \text{ см}^{-1}$ . Изменение характера КР-спектров выбросоопасного и выброшенного угля подтверждает сделанный выше вывод о повышенном содержании групп  $-\text{CH}_3$  в выбросоопасных зонах и о дальнейшем разрушении органической массы угля при выбросе за счет разрыва связей  $=\text{CH}-\text{CH}=\text{}$  и уменьшения- $\text{CH}_3$  групп.

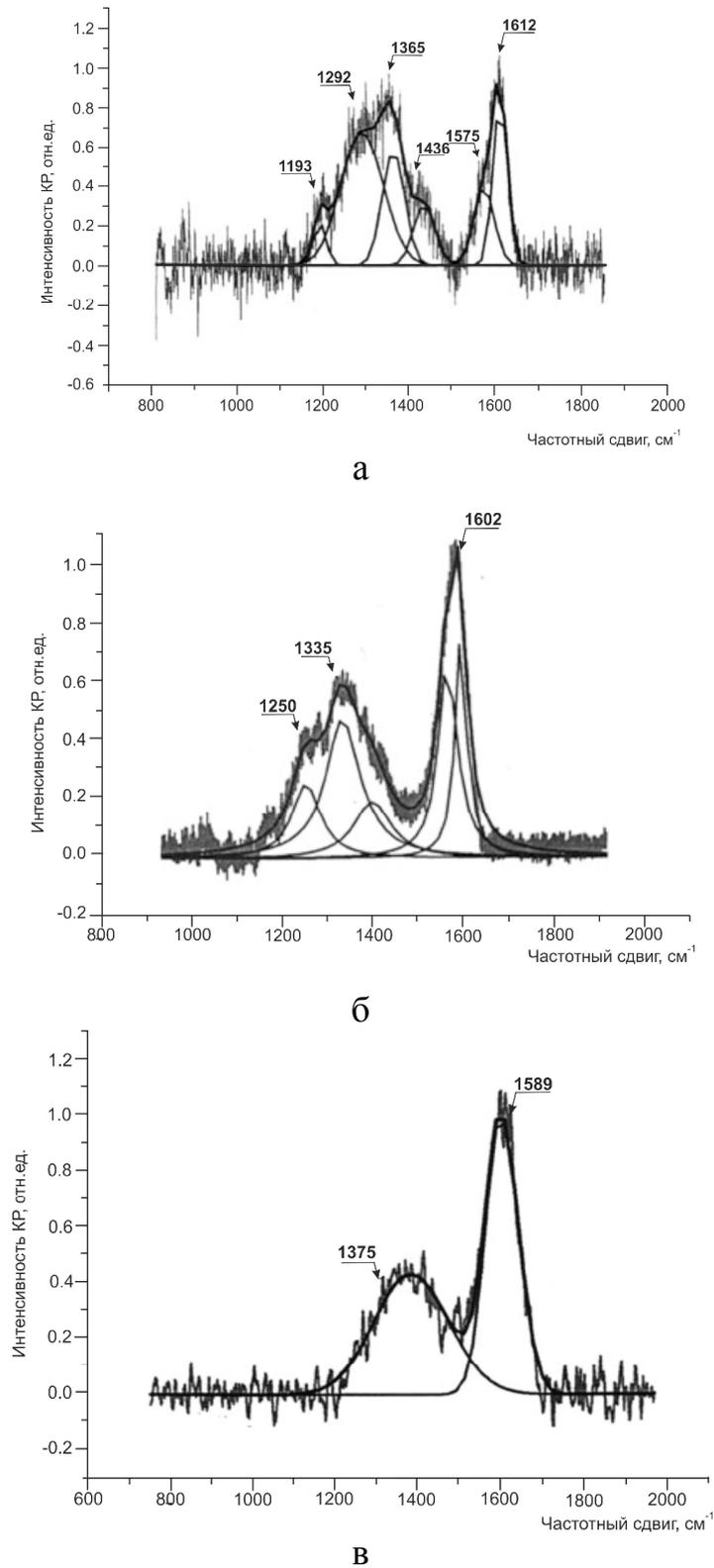


Рис. Спектры комбинационного рассеяния угля жирного, шахта им. А.А. Скочинского: а– из выбросоопасной зоны; б – из спокойной зоны; в – после выброса

Обобщение экспериментальных данных [7-11] и опыта изучения последствий выбросов угля и газа [12, 13] дает основание предполагать, что химические реакции превращения органической массы угля в газ (в частности, метанообразование) происходят, как непосредственно в процессе выброса, так и после выброса главным образом за счет участия водорода, который входит в группы  $=\text{CH}$  ( $sp^2$ -гибридизация) и групп  $-\text{CH}_3$ . Предпосылкой для интенсивного метанообразования является достижение критического уровня содержания  $-\text{CH}_3$  групп и соотношение атомов водорода в составе  $=\text{CH}$  и  $-\text{CH}_3$  групп, равное 4:1. По мнению Е. Ульяновой это обеспечивает активное протекание процесса в зоне выброса [14].

Результаты рамановской спектроскопии проб исходных углей, отобранных из различных участков угольного пласта и обработанных в электрическом поле практически совпадают.

### **Заключение**

В результате использования методов ядерного магнитного резонанса, кросс-поляризации, комбинационного рассеяния для выбросоопасного и угля установлен эффект увеличения групп  $\text{CH}_3$  в выбросоопасных зонах и деструктуризации органической массы угля, продолжающейся после выброса. Возможно этот эффект обусловлен потерей устойчивости углеродных и углеводородных цепочек с увеличением электретного потенциала и дальнейшей его релаксации. Численное моделирование показало, что под действием внешних электрических зарядов происходит, во-первых, разрыв связей, а во-вторых, – снижение количества атомов в цепочке до некоторого критического приводит к произвольному распаду цепочки. Таким образом, полученные результаты мы оцениваем как важные данные в пользу гипотезы механоэлектрической стимуляции перехода органической массы угля в газ.

Предпосылкой для интенсивного метанообразования является достижение критического уровня содержания  $-\text{CH}_3$  групп и соотношение атомов водорода в составе  $=\text{CH}$  и  $-\text{CH}_3$  групп, равное 4:1, что обеспечивает высокую активность фазовых превращений в органической массе угля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины в соответствии с приказом № 199 от 10 февраля 2017 г.

Авторы благодарят А.Н. Молчанова, Е.В. Ульянову и других сотрудников ИФГП НАН Украины за помощь в проведении экспериментов.

### **БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Орлинская О.В., Соболев В.В., Чернай А.В. Термоэлектрическая обработка минералов и горных пород. – Д.: РИО НГА Украины, 1999. – 93 с.
2. Соболев В.В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей // Сборник научных трудов НГУ. – 2003. – Т.1, №17. – С. 505-511.

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

4. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Трачевский В.В., Иващук Л.И., Зимина С.В. Применение методов комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения // *Физика и техника высоких давлений*. – 2010. – Т. 20, №3. – С. 126-140.

5. Local structure, paramagnetic properties, and porosity of natural coals: Spectroscopic studies. Konchits, A.A., Shanina, B.D., Valakh, M.Ya., Yanchuk, I.B., Yukhymchuk, V.O., Alexeev, A.D., Molchanov, A.N., Kirillov, A.K. 2012 *Journal of Applied Physics*. - Vol. 112, Is. 4. - P. 043504 (9.)

6. Преобразование структуры ископаемых углей в геомасштабном техногенезе / А. Д. Алексеев, Е. В. Ульянова, В. В. Трачевский, Л. И. Иващук, С. В. Зимина, Т. В. Борщ, А. П. Шпак // *Физико-технические проблемы горного производства*. - 2010. - Вып. 13. - С. 48-59.

7. Pivnyak, G.G., Sobolev, V.V., Filippov, A.O. Phase transformations in bituminous coals under the influence of weak electric and magnetic fields // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu* Volume 5, 2012, Pages 43-49

8. Пивняк Г.Г., Соколев В.В., Баскевич А.С. Устойчивость углеродсодержащих фаз в углях при прохождении слабого электрического тока // *Доп НАН Украины*. –2012. – №2. – С. 107-113.

9. Soboliev V., Bilan N., Samovik D. Magnetic stimulation of transformations in coal // *Mining of Mineral Deposits*. – Leiden: CRC Press/Balkema, 2013. – S. 221-225.

10. Molchanov, O., Rudakov, D., Soboliev, V., Kamchatnyi, O. (2018) Destabilization of the hard coal microstructure by a weak electric field. *E3S Web of Conferences*, 60, 00023 (2018); DOI: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186000023>

11. Rudakov D., Sobolev V. The Mathematical Model of Physical Conditions Initiating Coal and Gas Outbursts // *Proc of Third Int. Symposium on Mineral Industry and Environments –Annaba 11th - 13th october 2017*. Pp. 600-606.

12. Соколев В.В., Чернай А.В., Зберовский В.В. и др. *Физическая механика выбросоопасных углей*. – Запорожье: Привоз Принт, 2014. – 304 с.

13. Frolkov, G.D., Fandeev, M.I., Malova, G.V., Frolkov, A.G., Frantsuzov, S.A., Sobolev, V.V. Effect of natural mechanical activation on coal blow-up hazards // *Khimiya Tverdogo Topliva*, Issue 5, September 1997, Pages 22-33

14. Ульянова Е.В. Структурные и композиционные перестройки в ископаемых углях. – Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 391