

УДК 622.817:552.573

Білан Н.В., канд. геол. наук, доцент, Скобенко О.В., канд. техн. наук, доцент, декан факультету будівництва, Дараган Т.В., магістр, лаборант, кафедра будівництва, геотехніки і геомеханіки,  
*Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», м. Дніпро, Україна*

## **НАНОРОЗМІРНІ КОМПОНЕНТИ У ВУГІЛЛІ ТА МОЖЛИВИЙ ЇХ ВПЛИВ НА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВУГІЛЛЯ**

Важливим питанням у вивченні механізмів викидів і реалізації ідей щодо газифікації вугілля є зв'язок умов, за яких органічна маса генерує газ у великій кількості. Перед усім, це умови складного деформування, наприклад, стискання із зсувом вугільних пластів. Це є, так званий, первинний фактор впливу на вугілля. Вторинні фізичні поля (теплові, слабкі електричні та магнітні), які виникають як наслідок діяння механічного впливу також вносять вклад не тільки у накопичення мікроструктурою вугілля додаткової запасної енергії, але вони взагалі є необхідною фізичною складовою у сценарії формування властивостей вугілля. Поряд з дією тиску і температури магнітні та електричні поля безпосередньо впливають на утворення стану рівноваги системи вугілля-газ.

Кінцевий результат накопичення додаткової енергії призводить до виникнення цілого комплексу фізико-хімічних процесів, що стимулюють перехід мікроструктури вугілля у нестабільний стан. Такі процеси здійснюються як правило в умовах всебічного рівнокомпонентного стану – однієї з головних умов створення викидонебезпечного вугілля [1-4]. Такі умови можуть не змінюватися мільйони років, «зберігаючи» нестабільний стан мікроструктури (викидонебезпечного вугілля). Викиди вугілля, породи й газу, як типове техногенне явище спостерігається у підземних виробках в результаті виникнення у вугіллі тангенціальної компоненти, тобто при порушенні умов рівноваги нестабільного стану. Такі змінювання безпосередньо провокують виділення мікроструктурою запасеної енергії, яка є головним джерелом здійснення хімічних реакцій у напрямку надбання системою (вугілля + газ) стану стабільності. Цей шлях супроводжується генерацією різноманітних типів радикалів та безпосереднім перетворенням органічної маси вугілля у газ, в тому числі, «важких» вуглеводів. Як впливає з літературних джерел (інформація ґрунтується на експериментальних результатах), об'єм газу під час викидів вугілля складає від десятків до сотень кубічних метрів на тону вугілля. Слід звернути увагу на те, що механізм походження великої кількості газу є каменем

спотикання для усіх відомих гіпотез про причини раптових викидів вугілля, породи і газу.

Прийнята до наукової розробки геомеханічна гіпотеза [2] ґрунтується на експериментальних опосередкованих результатах [4-8], які одержані за методиками [9-14] підтверджують її найбільш імовірно. Дослідження з використанням пульсуючих магнітних полів слабкої напруженості [5] направлені на розробку у майбутньому принципово нових методів боротьби з раптовими викидами.

За останні роки дуже привабливим предметом досліджень у багатьох лабораторіях світу став вуглецевий матеріал – графен. У цілому графен цікавий тим, що викопне вугілля має достатню його кількість, щоб впливати на фізико-хімічні властивості вугілля [15]. Особливо це стосується електричних характеристик.

Вуглецеві ланцюжки є об'єктами, що мають надвисоку міцність, електропровідність, теплопровідність й інші фізичні характеристики [16]. Осьове навантаження в ланцюжку 3,5 – 5,2 нПа, що забезпечує послідовне руйнування зв'язків, створюється наведеним надлишковим зарядом, локалізованим на вершині. Трансформація графену в ланцюжок «супроводжується локальним виділенням тепла і виникненням атомних коливань з амплітудою, що відповідає температурі 377 К» [17]. Нагрівання може сприяти відриву ланцюжків від графену і подальшому термічному руйнуванню, якщо на вільний вуглецевий ланцюжок впливати електричним полем, то над крайнім атомом створиться висока напруженість поля, достатня для появи умов тунелювання [17].

Надзвичайно важливим фактом є сильний вплив адсорбованих атомів водню на стійкість стану, електричні характеристики, конфігурацію і поведінку ланцюжків. Встановлено, що поява надлишкових електронів у графені може бути викликана приєднанням атомів азоту [18]. В результаті хімічних реакцій графену з воднем (реакції є оборотними) утворюються двовимірні кристалічні структури (графан), що характеризуються як діелектрики. Є надія, що за допомогою хімічних реакцій графен може бути трансформованим у матеріал з будь-якими електричними властивостями: від напівпровідника до металу.

Надзвичайно важливим експериментальним результатом є взаємний вплив електричних і механічних властивостей графену, механізмів появи магнітного поля навколо графену, залежність електричних властивостей графену від хімічного складу основи, на якій він утворився і т.п. Змінювання властивостей вугілля під час стискання, механохімічної обробки, впливу магнітних і електричних полів слід розглядати виходячи з наявності існування у вугіллі графену. Причиною різкої зміни може бути наявність графену у наноструктурі вугілля.

Однак механізми утворення вуглецевих фаз (графену, ланцюжків), виникнення викидонебезпечного стану ще залишаються невідомими. Немає

пояснень щодо різкої зміни електричних та механічних характеристик. Проте автори припускають, що причиною різкої зміни характеристик вугілля може бути відповідна зміна концентрації графену та фізичних його характеристик.

При створенні фізичного механізму ураховано декілька нових уявлень щодо процесів накопичення додаткової енергії мікроструктурою вугілля, а також реакції та поведінки мікроструктури у разі переходу її в термодинамічно стабільний стан. Перехід вугілля до термодинамічно стабільного стану може супроводжуватися генерацією великої кількості радикалів та хімічними реакціями між ними з утворенням термодинамічно стійких молекул газу

Важливою умовою термодинамічної рівноваги є рівнокомпонентний напружений стан [2], сформоване в системі вугілля-газ, яке надає системі властивість зберігати потенційно високу хімічну активність до переходу частини органічної маси вугілля в газ [2]. Дія електричного або магнітного поля на систему вугілля-газ стимулює дестабілізацію і деструктуризацію мікроструктури, що викликає межрадикальні та спін-селективні хімічні реакції, спрямовані на утворення нових твердих фаз і різних рухливих компонентів. Під дією електричного поля заряджені частинки (іони, радикали) мігрують, тому що на них діє сила  $F = eEZ(1 - W)$ , де  $e$  - заряд електрона;  $E$  - напруженість електричного поля;  $Z$  - заряд іона;  $W$  - «електронний вітер», викликаний передачею кількості руху при розсіянні іонами мігруючих електронів;  $Z^* = Z(1 - W)$  - ефективний заряд.

Коли термічна активація уможливорює дифузію атомів, то цікавить діапазон  $T = (315-335) K$ . Для оцінки потоку іонів  $J$  під дією сили  $F$  можна використовувати рівняння Нернста-Ейнштейна:  $J = cDF / (kT)$ , де  $c$  - концентрація атомів в одиниці об'єму;  $D$  - коефіцієнт дифузії. Теоретичні оцінки на 80% збігаються з даними експериментальних результатів, в тому числі з [13, 19-22].

## БІБЛІОГРАФІЧНИЙ СПИСОК

1. Панченко Е. М. Электретное состояние в оксидах / Е. М. Панченко. – Москва: Физматлит, 2009. – 248 с.
2. Соколов В.В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей // Сборник научных трудов НГУ. – Д.: РИК НГУ, 2003. – Т.1, №17. – 624 с. – С. 374-383.
3. Соколов В.В. Роль поверхностных физико-химических явлений в образовании каменного угля // Сб. науч. тр. Национальной горной академии Украины Т.1. – Днепропетровск: РИК НГАУ, 1999. – №3. – С.98-102.

4. 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.

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

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

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

8. 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.

9. Фізика гірських порід / В.В.Соболев, О.В.Скобенко, С.Я.Іванчішин. – Дніпропетровськ: Поліграфіст, 2003. – 255 с.

10. Термоэлектрическая обработка минералов и горных пород / О.В. Орлинская, В.В. Соболев, А.В. Чернай. – Днепропетровск: НГА Украины, 1999. – 93 с.

11. Sobolev V.V., Bilan N.V., Khalimendik A.V. On formation of electrically conductive phases under electrothermal activation of ferruginous carbonate // *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2017, №43, С. 27-35.

12. 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.

13. Соболев В.В. Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда // *Доп. НАН України*. – 2010. – №4. – С. 88-95.

14. Синтез алмаза в чугунах / В.В.Соболев., Ю.Н.Таран, С.И.Губенко // *Металловедение и термическая обработка металлов*. – 1993. – №1. – С.3-6.

15. Chemically derived, ultrasoft graphene nanoribbon semiconductors / X. L. Li, X. R. Wang, L. Zhang, S. W. Lee, H. J. Dai // *Science*. – 2008. – 319(5867). – P. 1229.

16. Experimental Review of Graphene / D. R. Cooper, B. D'Anjou, N. Ghattama-neni, [et al.] // *ISRN Condensed Matter Physics*. – 2012. – P. 501-686.

17. Экспериментальное определение прочности моноатомных углеродных цепочек / С. А. Котречко, А. А. Мазиллов, Т. И. Мазилова [и др.] // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – Т. 38. – вып. 3. – С. 61–68.

18. Nitrogen-containing graphene analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy / Y. Yamada, J. Kim, K. Murota, [et al.] // Carbon. – Vol. 70, April 2014. – P. 59–74.

19. Sobolev V.V., Ustimenko E.B., Nalisko N.N., Kovalenko I.L. (2018) The macrokinetics parameters of the hydrocarbons combustion in the numerical calculation of accidental explosions in mines // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, отпр июнь 2018, №1. – С. 89-98.

20. Rudakov D., Sobolev V. A Mathematical Model of Gas Flow during Coal Outburst Initiation // International Journal of Mining Science and Technology, Available online 7 March 2019, p. 791-796.

21. Sobolev V.V., Rudakov D.V., Molchanov O.M., Stefanovych L.I., Kirillov A.K. (2019) Physical and chemical transformations in gas coal samples influenced by the weak magnetic field // Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu, — 2019. – № 6. – 52-58.

22. Чернай А.В., Соболев В.В., Чернай В.А., Илюшин М.А., Длугашек А. Лазерное инициирование взрывчатых составов на основе ди (3-гидразино-4-амино-1,2,3-триазол) медь (II) перхлора // Физика горения и взрыва. – 2003. – №3. – С.105-110.