

УДК 622.333:539.2

А.Н. Молчанов¹, Л.И. Стефанович¹, А.К. Кириллов¹, Т.В. Пичка¹,
А.А. Камчатный¹, В.В. Соболев², Д.В. Рудаков², Н.В. Билан²

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В МЕХАНО- И ЭЛЕКТРОАКТИВИРОВАННЫХ КАМЕННЫХ УГЛЯХ

¹ Институт физики горных процессов НАН Украины,
49600, г. Днепр ул. Симферопольская, 2-а

² Национальный технический университет «Днепровская политехника»
49005 г. Днепр, пр. Дмитрия Яворницкого, 19

Проведен сравнительный анализ структурных и фазовых превращений в каменных углях, отобранных из различных участков выбросоопасных угольных пластов, и проб угля после механических воздействий и дополнительной обработки слабым электрическим полем. Использован комплекс физических методов исследования, включающий ЭПР, ЯМР и кросс-поляризацию, ИКФ-спектроскопию, Рамановскую спектроскопию, РФА, термогравиметрический анализ, дифференциальную сканирующую калориметрию, лазерный дифракционный анализ размеров частиц и др. Показано, что деструктивные процессы в органической массе угля могут быть стимулированы как механическими, так и электрическими воздействиями. Предполагается, что образование и выделение больших количеств газа в углях обусловлено переходом деструктурированной органической массы угля в газ в результате активных химических реакций.

Ключевые слова: каменный уголь, газ, спектроскопия, механоактивация, электроактивация, деструкция, газогенерация.

Введение

В Ресурсы топлива на планете в расчете на ближайшие 50-100 лет вызывают вполне обоснованный оптимизм во многом благодаря разведанным запасам угля. С целью частичной замены традиционного сжигания углей, темп развития альтернативных технологий производства энергии с большой вероятностью может перейти в наиболее активную фазу в течение следующего десятилетия. Что касается развития химических технологий, то в отдельных случаях уголь все же останется единственным ценнейшим источником сырья для получения различных химических продуктов и видов топлива. Можно предположить, что в первой половине 21 века в некоторых странах сохра-

няется тенденция использования угля в технологии сжигания, и получают развитие химические технологии переработки углей и производства новых материалов. Таким образом, сохраняется надежда, что научные результаты, полученные в исследованиях явлений, свойств и закономерностей, проявляющихся в углях при воздействии внешних физических полей, будут востребованы для решения практических задач. В этой связи ценен опыт природы, который мы можем изучать, сопоставляя полученные результаты с экспериментальными исследованиями проб углей в условиях воздействия как отдельных физико-механических полей, так и комплексного их влияния.

Формирование физико-химических свойств углей в природе происходило при одновременном влиянии на угольный пласт электрических и магнитных полей, температуры, давления и условий действия механических напряжений. На различных этапах углеобразования каждый из перечисленных физических факторов с различной долей вероятности мог выполнять ведущую роль в соответствии с принципом Ле Шателье-Брауна. От изменения перечисленных выше факторов, определяющих достижение системой «уголь–газ» термодинамического, а также и химического состояния устойчивого равновесия, в целом зависят особенности эволюционного развития угольного пласта и степень его углефикации, в частности. В условиях комплексного воздействия ряда факторов, результаты исследований некоторых физических свойств углей, причин возникновения и сохранения нестабильной микроструктуры как активного состояния, потенциально способного к иницированию и развитию физико-химических процессов, не могут иметь однозначную интерпретацию, ограниченную, например, рамками термодинамических представлений.

Система, состоящая из наноразмерных компонентов [1], ранее изучалась главным образом с использованием методологии исследования микроразмерных объектов [2, 3]. В опубликованных работах практически не уделялось внимание механизмам происхождения углеродных нанофаз. Такие наноразмерные фазы, как углеродные и углеводородные цепочки, графен, [4] и др., которые в случае физико-химических преобразований приобретают новые свойства [5] и могут при этом оказывать принципиальное влияние на формирование физических свойств угля [6], как правило, не принимались во внимание.

Независимо от того, изменения каких физических параметров, ответственных за равновесие системы, нарушают условие равновесия, результатами химических реакций, протекающих в углях, являются в частности фазовые и структурные превращения, а в целом – деструктуризация. В некоторых случаях конечным продуктом таких воздействий является выбросоопасный уголь, микроструктура которого имеет большой запас внутренней энергии, потенциально способной инициировать переход органической массы угля в

газ [7]. Предполагаемая история приобретения новых свойств углем свидетельствует в целом об эволюционном (закономерном) характере этого процесса.

Научный интерес представляет исследование влияния слабых электрических и магнитных полей на фазовые переходы в предварительно механоактивированных углях. Этот интерес вызван тем, что в природе тектоническая активизация проявляется как сложные механические воздействия, сопровождаясь увеличением напряженностей электрических и магнитных полей, локальных температур, т.е. физических факторов, способных инициировать активные химические процессы.

Как правило, в экспериментальных исследованиях поля слабых напряженностей не использовались, поскольку казалось очевидным их низкоэнергетическое воздействие. Представления о ничтожном вкладе энергии слабых электрических полей в инициирование каких-либо физико-химических процессов опровергнуты на основании результатов ряда экспериментальных исследований. Так, например, показана эффективность влияния слабых электрических [8] и магнитных [9] полей на превращения в углях, на инициирование фазовых переходов и структурных превращений в минералах группы карбонатов (сидерит, кальцит) [10], на фракционный состав частиц алмаза, синтезированного в камерах высокого давления [11] и др.

Актуальность исследований обусловлена необходимостью создания единой системы физических представлений о природе углеобразования и перехода твердых компонентов угля в газ без высокотемпературной активации химических реакций. Кроме этого, остаются актуальными вопросы образования различных углеродных фаз из свободного атомарного углерода [12].

Практический интерес связан с использованием ископаемых углей для получения новых продуктов с заданными физико-химическими свойствами и новых низкоэнергетических технологий переработки низкосортных углей в газово-жидкие компоненты.

Цель работы

Провести сравнительный анализ физико-химических изменений в углях, отобранных из различных участков угольных пластов, и образцов после воздействия электрических полей слабых напряженностей. Показать, что деструктивные процессы в органической массе угля могут быть инициированы как механическими, так и электрическими воздействиями.

Материалы и методика исследований

Проведение сравнительного анализа физико-химических характеристик углей проводилось на основании изучения проб углей, отобранных из различных участков пласта (не выбросоопасных, выбросоопасных и после выброса) с образцами углей, после измельчения обработанных слабым электрическим полем.

При анализе результатов учитывались работы в области механохимической активации различных марок каменного угля [13, 14] и возможная связь механоактивации с выбросами угля и газа [15, 16].

В экспериментах использовался уголь газовый – (I) (содержание углерода 86,6 %, водорода 5,7 %, показатель отражения витринита $R_0 \geq 0,83$ %, $V^{daf} = 36,2$ %) и жирный – (II) (содержание углерода 88,2 %, водорода 3,9 %, показатель отражения витринита $R_0 \geq 1,09$ %, $V^{daf} = 31,3$ %). Для исследований пробы угля были отобраны из пластов неопасных и опасных по выбросам угля и газа. Образцы готовились из угля, измельченного до фракций 200/100 мкм (по данным лазерного дифракционного анализа размеры исходных частиц угля 214,5 - 111,7 мкм). Среднее значение массы каждого образца ~ 1,3 г. Перед проведением исследований уголь высушивался при температуре 35 °С в течение 48 час. Максимальная температура нагрева при электрофизических обработках не превышала 320 К. Эксперименты проводились по методике, описанной в [8]. Разность потенциалов и величина тока задавались источником питания и составляли от 1 до 300 В и 0,3 А соответственно. Длительность обработки каждого образца около 4 час. Рентгенофазовый анализ проводился на установке ДРОН-3. Ряд исследований физико-химических характеристик проводились с использованием: термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC MettlerToledo оптического микроскопа LEICA DM ILM, лазерного дифракционного анализатора размеров частиц Shimadzu SALD-301V. Инфракрасные спектры углей были сняты на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 с пропусканием в спектральном диапазоне 400...5000 см⁻¹. Исследования ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводились по методике Института физики горных процессов Национальной академии наук Украины [17].

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Анализ результатов работ по механохимической деструкции полимеров свидетельствует о появлении новых функциональных групп, фазовых превращениях, возникновении системы пространственных связей, об увеличении концентрации подвижных радикалов, парамагнитных центров, уменьшении молекулярной массы и других эффектах. Для полимерной фазы каменных углей известно проявление только некоторых из перечисленных эффектов. Таким образом, по своим свойствам предварительно измельченные (слабо механоактивированные) угли после обработки слабым электрическим полем будут существенно отличаться от исходных и в целом. Уголь с новыми свойствами может влиять на характер последующих физико-химических процессов, протекающих в угольных пластах.

В исследованиях деструктивных и развития газогенерирующих процессов в газовых (I) и жирных (II) углях использовались слабые электрические поля и термическая активация в диапазоне температур 310–320 К.

Регистрация спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектров) угля проводилась с использованием радиоспектрометра ЯМР широких линий конструкции ИФГП НАН Украины. Спектр ЯМР газонасыщенного угля (рис. 1) состоит из узкой составляющей – лоренцева линия (5) и широкой составляющей спектра – гауссова линия (3), параметры которой содержат информацию о количестве водорода в структуре угля. Поскольку спектры, получаемые методом ЯМР ^1H широких линий, представляют сумму производных от линий поглощения, то для интерполяции экспериментальных спектров ЯМР ^1H используется суперпозиция первых производных лоренцевой и гауссовой составляющих линий [17].

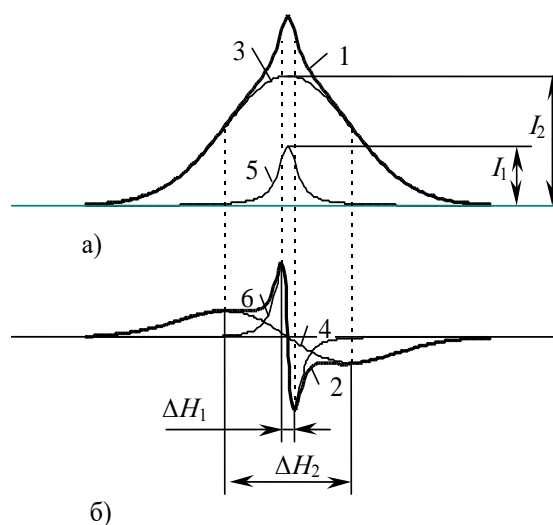


Рис. 1. Линия поглощения спектра ЯМР угля, содержащего флюид (а), и производная от линии поглощения (б): 1 – спектр поглощения; 2 – первая производная от спектра поглощения; 3, 4 – широкая составляющая соответственно спектра поглощения и его первой производной; 5, 6 – узкая составляющая соответственно спектра поглощения и его первой производной

Для исследования параметров десорбции метана образцы высушивались при 363 К и насыщались метаном в течение 15 суток. После насыщения метаном образцы помещались в спектрометр ЯМР, где записывались спектры ЯМР ^1H в процессе десорбции метана.

Влажность обоих исходных образцов была выше, чем обработанных электрическим полем. Вероятно, по этой причине площади узких линий спектра ^1H ЯМР угля для этих образцов также больше. Соответствующие площади широких линий (от органической компоненты угля) в пределах ошибки эксперимента практически не отличаются по величине. Основные параметры сигнала ЯМР: площадь сигнала S , пропорциональная числу исследуемых ядер в единице объема вещества; широкая линия ΔH – расстояние между максимумами (А/м).

В табл. 1 приведены экспериментальные данные, буквенные обозначения которых, соответствуют спектру ЯМР ^1H , показанному на рис. 1.

Таблица 1

Характеристики углей, обработанных электрическим полем

Уголь газовый (I) обработан при $T = 320$ К; влажность перед измерениями 2,14%								
Спектр №	I_1	ΔH_1	I_2	ΔH_2	S_y	S_{uu}	S_y/S_{uu}	I_2/I_1
1	1,53	6,71	0,734	0,403	0,905	12,830	0,070538	0,479739
2	1,48	6,52	0,717	0,357	0,786	12,068	0,065131	0,484459
3	1,58	6,62	0,723	0,349	0,775	13,076	0,059269	0,457595
Среднее	1,53	6,617	0,725	0,370	0,822	12,658	0,065	0,474
Уголь газовый (I) исходный; влажность перед измерениями 2,27%								
Спектр №	I_1	ΔH_1	I_2	ΔH_2	S_y	S_{uu}	S_y/S_{uu}	I_2/I_1
1	1,36	6,18	0,7422	0,563	1,265	10,521	0,120236	0,545588
2	1,63	6,21	0,704	0,401	0,864	12,6	0,068571	0,431902
3	1,77	6,65	0,748	0,452	1,032	14,713	0,070142	0,422599
Среднее	1,5877	6,347	0,731	0,472	1,054	12,635	0,083419	0,460618
Уголь жирный (II) обработан при $T = 320$ К; влажность перед измерениями 0,86%								
Спектр №	I_1	ΔH_{1c}	I_2	ΔH_2	S_y	S_{uu}	S_y/S_{uu}	I_2/I_1
1	1,61	6,2	0,459	0,363	0,511	12,495	0,040896	0,285093
2	1,68	6,23	0,437	0,384	0,514	13,1	0,039237	0,260119
3	1,5	6,66	0,38	0,426	0,495	12,487	0,039641	0,253333
Среднее	1,597	6,363	0,425	0,391	0,507	12,694	0,03994	0,266124
Уголь жирный (II) исходный; влажность перед измерениями 1,09%								
Спектр №	I_1	ΔH_1	I_2	ΔH_2	S_y	S_{uu}	S_y/S_{uu}	I_2/I_1
1	1,42	6,08	0,329	0,705	0,696	10,81	0,064385	0,23169
2	1,5	5,85	0,295	0,593	0,529	10,991	0,04813	0,196667
3	1,54	6,40	0,329	0,707	0,698	12,331	0,056605	0,213636
Среднее	1,532	6,11	0,318	0,668	0,641	11,377	0,056342	0,207572

I_1, I_2 – амплитуды широкой и узкой линии спектра соответственно; $\Delta H_1, \Delta H_2$ – их ширина; S_{uu}, S_y – их площади.

Из полученных спектров определено изменение амплитуды (интенсивности) узких линий ЯМР, отвечающие изменению содержания метана во времени, и определено характерное время десорбции $T_{дес}$ (рис. 2, табл. 2). Условия записи спектров поддерживались одинаковыми.

Поскольку в данном эксперименте насыщенные метаном обезвоженные образцы исследовались в контуре спектрометра, неизолированном от атмосферного воздуха, то на полученных экспериментальных результатах (точки

на рис. 2,а-г) отразилась сорбция образцами углей атмосферной влаги, водород которой вносил вклад в записываемые спектры ЯМР ^1H . Поэтому на экспериментальных зависимостях, отражающих изменение амплитуды узкой линии ЯМР газонасыщенного угля от времени при десорбции, не наблюдается её постепенное падение до нуля. Выделить из полученных данных зависимость, отражающую десорбцию метана из образца, можно, используя методику, описанную в работе [18]. При обработке полученных результатов использовалась интерполяционная зависимость (кривая 1 на графиках) вида:

$$y = a \cdot \exp(-t/T_{\text{дес}}) + c \cdot [1 - \exp(-t/T_{\text{сорб}})],$$

где a и c - амплитудные коэффициенты, связанные с количеством метана и воды в образце, $T_{\text{дес}}$ - характерное время десорбции метана из угольного образца, $T_{\text{сорб}}$ - характерное время сорбции атмосферной влаги угольным образцом, t - время эксперимента.

Первое слагаемое в правой части данного выражения описывает десорбцию метана (кривая 2 на графиках), второе – сорбцию атмосферной влаги (кривая 3 на графиках).

Таблица 2

Изменение времени десорбции метана $T_{\text{дес}}$ из углей исходных и обработанных электрическим полем

Уголь	Уголь газовый (I)		Уголь жирный (II)	
	исходный	обработанный	исходный	обработанный
$T_{\text{дес}}$, мин	25,9	79,5	39,1	68,0

В обработанных углях наблюдается значительное увеличение характерного времени десорбции метана. Из сравнения десорбционных кривых для исходного угля и обработанного электрическим полем следует, что газонасыщенность последнего уменьшается всего на несколько процентов, но при этом скорость выделения метана существенно замедляется. Так для угля газового (I) характерное время эмиссии метана в три раза выше, для жирного (II) – в 1,7 раза, чем для исходных образцов. Уменьшение газонасыщенности образцов обработанного угля связано с дополнительным выделением газа органической массой угля, в которой прошли процессы деструктуризации при воздействии электрического поля. Аналогичные результаты исследования проб углей, отобранных на пластах из опасных зон, т.е. углей с нарушенной микроструктурой, приведены в [17]. Здесь же приведены результаты десорбции метана из угля спокойных зон и из зоны проявления внезапных выбросов угля и газа. Скорость десорбции метана практически одинакова для всех образцов. Для угля после выброса характерна малая интенсивность выделения газа. Малая газонасыщенность выброшенных углей, очевидно, связана с потерей

коллекторских свойств. Возможно, причиной резкого затухания выделения газа является снижение химической активности органической массы угля, обусловленное снижением приобретенного запаса избыточной энергии в микроструктуре.

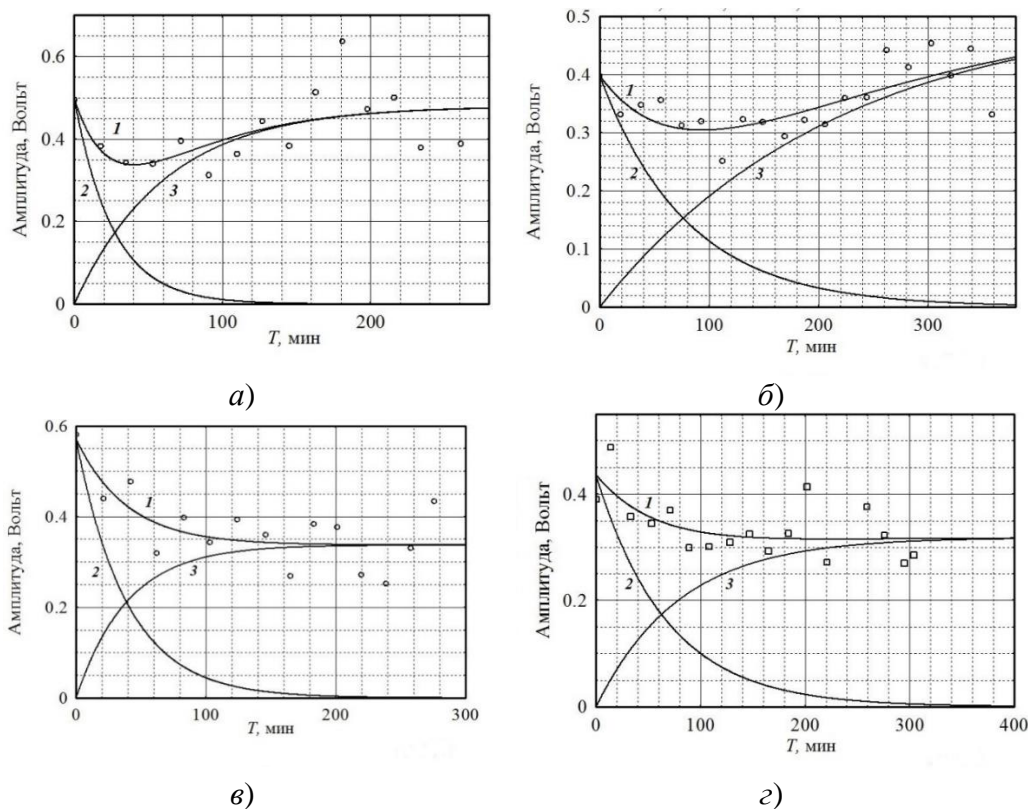


Рис. 2. Изменение амплитуды узкой линии спектра ЯМР ^1H газонасыщенного образца угля при десорбции метана (точки на графиках) и разложение полученной зависимости (кривые): *а)* уголь газовый (I) исходный, *б)* уголь газовый (I) обработанный, *в)* уголь жирный (II) исходный, *г)* уголь жирный (II) обработанный

Исследования потери массы газонасыщенными углями в процессе десорбции метана проводились при температуре 363 К с использованием гравиметрического метода. Полученные зависимости (рис. 3) для угля жирного (II) показывают, что образец газонасыщенного исходного угля через 100 с теряет 0,063 г, через 400 с потеря массы составляет 0,088 г. Потери массы обработанного угля электрическим полем составляют 0,065 г и 0,075 г соответственно за 100 и 400 с. Таким образом, темп потери массы у исходного образца выше, чем у обработанного. Аналогичная картина характерна и для образцов угля газового (I).

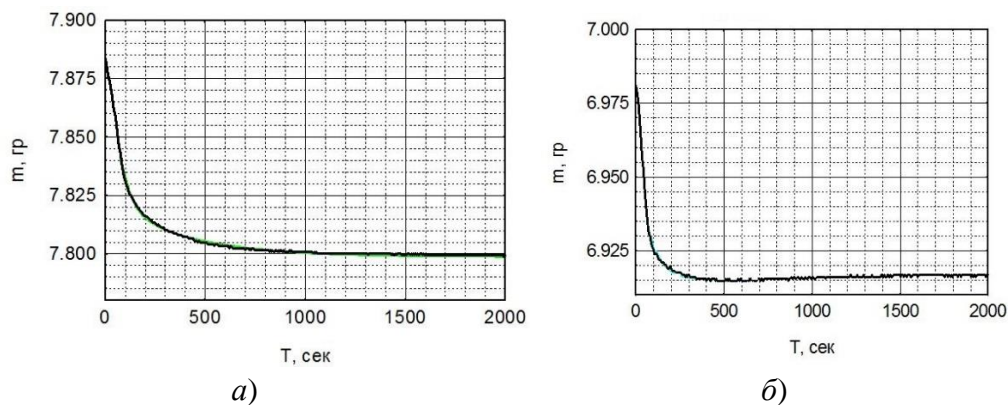


Рис. 3. Зависимость потери массы образцом угля жирного (II) от времени: а) исходный, б) обработанный

Использованные образцы угля после измельчения характеризовались повышенной химической активностью относительно исходных. По данным ЭПР плотность парамагнитных центров (ПМЦ) увеличилась от $N = 6 \times 10^{18}$ ПМЦ/г до $1,4 \times 10^{19}$ ПМЦ/г. Дополнительная обработка электрическим полем приводит к увеличению концентрации ПМЦ: ($N = 3,8 \times 10^{19}$ ПМЦ/г). Например, в [15, 17, 19] в органической массе угля выбросоопасных зон происходят изменения молекулярной организации и структурно-химические преобразования, отражающие степень механической активации органической массы угля. Из анализа линий ЭПР угля выбросоопасной и не опасной зон следует, что уширение линии ЭПР для выбросоопасного угля обусловлено свободными радикалами, а ее профиль описывается функцией Лоренца [20, 21]. Уширение линии ЭПР происходит в случаях механодеструкции, термодеструкции и электродеструкции угля, т.е. обусловлено главным образом разрывом химических связей сложных молекул, и может быть обусловлено высоким содержанием примесей в составе углей. Такая тенденция сохраняется и в случае обработки угля слабыми магнитными полями.

Однако в последнем случае уширение сигнала ЭПР может быть связано со спиновым обменом в присутствии кислорода и парамагнитных ионов металлов. Здесь механизм может быть обусловлен закономерностями магнитного сценария (спин-селективных) химических реакций [22].

В отличие от двухфазных систем уголь можно рассматривать как мультимер, включающий ассоциированные макромолекулы, в состав которых входят кристаллоподобные и аморфизированные компоненты, изменение состава и концентрации которых может вызывать перестройку надмолекулярной организации [23]. Образцы углей во внешнем электрическом поле приобретают микроскопический электрический момент, становясь электретами. На практике процессы поляризации угля проводят чаще всего при следующих

условиях. Температуры от 293 до 473 К, напряженность внешнего электрического поля $10^3 \dots 10^5$ В/см, время зарядания в зависимости от способа составляет 5...180 мин [23].

Время релаксации электретного заряда каменного угля, как правило, лежит в диапазоне $10^4 \dots 10^6$ с. Наиболее устойчивое электретное состояние наблюдается у термоэлектретов – время релаксации 5×10^6 с. По данным [24] у термоэлектретов установлено три механизма электретных поляризации. Практически во всех случаях релаксации электретного состояния происходит на 2...5 порядков медленнее времени максвелловской релаксации – релаксации свободных носителей электрического заряда.

В наших экспериментах обработка предварительно измельченных углей ограничивалась следующими параметрами: температура 295...325 К, напряженность внешнего поля 5...320 В/см (область слабых полей), частота 50 Гц, время обработки не более 240 мин. Как было установлено, более длительное время обработки используемых образцов угля не приводит к значительному увеличению электретной разности потенциалов. Поскольку в исследованиях способности каменных углей аккумулировать электрические заряды, как правило, используются внешние поля сильных напряженностей [24], то интерес вызывает эффект воздействия слабых электрических полей, в том числе, – на время релаксации электретного заряда.

Увеличение химической активности измельченных углей, дополнительно обработанных слабым электрическим полем, может быть обусловлено каталитическими реакциям. Активизация каталитических реакций обусловлена увеличением концентрации химически активных центров на внутренних поверхностях углей. Известно [25], что нескомпенсированные электрические заряды в пространстве, окружающем электрет, создают квазистатическое электрическое поле. Используя численное моделирование, установлено влияние поля точечного заряда на степень устойчивости химической связи (на примере малых молекул) [26]. Так, сближение молекулы с точечным электрическим зарядом на некоторое критическое расстояние приводит к разрыву связи. В модели использованы квантово-механические закономерности. Температура, при которой происходит химическая реакция, принималась равной 0 К, т. е. энергии поля оказывается достаточно для преодоления энергетического барьера, необходимого для разрыва связей, в том числе, у таких молекул как CO и N₂. В результате обработки газового (I) и жирного (II) углей, подтвердилась принадлежность этих углей к электретам. Эксперименты проводились по методике, описанной в [8]. Разность потенциалов задавалась источником питания и составляла 300 В, напряженность электрического поля составляла 290 ± 15 В/см, время воздействия на образцы ~ 4 час.

После механоэлектрической обработки образцы угля приобретали электретную разность потенциалов ($U_{в.п.}$), которую обнаруживали по компенсационной методике [24]. Значения электрохимической активности A_B для выброшенного жирного угля (II) (шахта им. А.Ф. Засядько, Украина) составили

$4,3 \cdot 10^{-5}$, из неопасной зоны – $0,7 \times 10^{-2}$. Результаты, близкие по величине и по тенденции изменения характера электретных параметров, показаны в [27].

Зависимость изменения электретного потенциала $U_{в.п.}$ от времени свидетельствует о сверхмедленной релаксации электретного состояния, возбужденного слабым полем (рис. 4). Регистрация $U_{в.п.}$ осуществлялась непрерывно в течение всего опыта. Анализируя результаты не обработанных и обработанных электрическим полем углей (неопасных, выбросоопасных и после выброса, табл. 3), установлено, что время релаксации электретного состояния увеличивается с ростом концентрации структурных дефектов (в кристаллитах и полимерной матрице угля) и электрических зарядов. При этом, в микроструктуре угля увеличивается запас энергии, накопленной в дефектах. Аналогичные эффекты известны в металлофизике [28].

В [29] показано, что в переходной зоне между «спокойным» углем и выбросоопасным существует корреляционная связь концентрации дефектов и их энергетических параметров с макроскопическими свойствами угля (в этой зоне угольного пласта возрастает концентрация зарядов в связи с ростом концентрации дефектов; при этом увеличивается запасенная микроструктурой энергия).

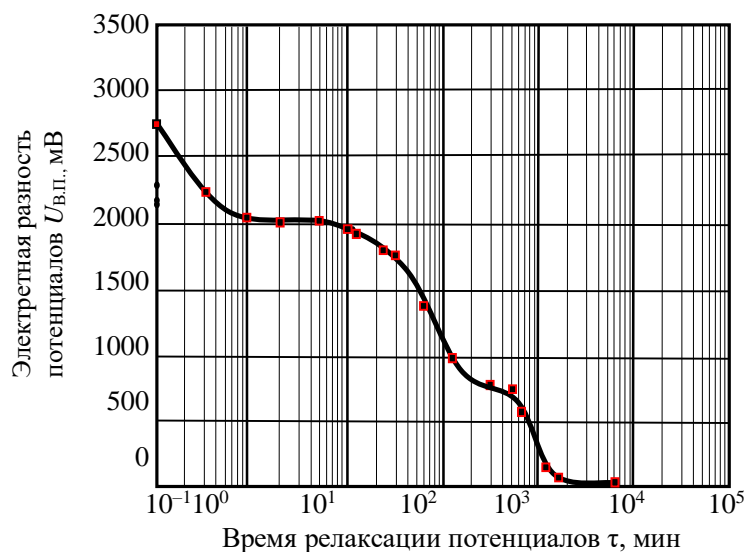


Рис. 4. Зависимость характера релаксации электретного потенциала в образце угля жирного (II) из выбросоопасной зоны от времени ($\Delta U_{в.п.} = 5\%$)

В углях после выброса значения электретной разности потенциалов значительно меньше, чем до выброса. В жирных углях [29] максимальное значение $U_{в.п.}$ соответствует выбросоопасным состояниям, а минимальное – углям из зоны выброса, у которых потенциальные возможности возбудить и развить активные химические реакции оказываются практически исчерпанными.

Наибольшая скорость снижения электретного заряда приходится на первые минуты релаксации.

Таблица 3

Характеристики электретного состояния каменных углей, обработанных слабым электрическим полем

Уголь исходный жирный (II)	Начальное значение электретного потенциала $U_{э.п.}$, мВ	Электрохимический потенциал A_B	$N \times 10^{-18}$, ПМЦ/г	Остаточный потенциал, $U_{э.п.о.}$, мВ
Не опасный	2100	7×10^{-3}	5-7	0,88
Выбросоопасный	2750	9×10^{-3}	80	0,78
После выброса	13	$4,3 \times 10^{-5}$	6-14	0,63

В табл. 3 представлены значения устойчивости электретного состояния, вызванной электрохимической активности (A_B) и медленной релаксации электретной разности потенциалов, предварительно обработанных электрическим полем углей. Измерения параметров проводились при комнатной температуре в условиях естественной влажности атмосферы и прекращались после нескольких суток релаксации. Время релаксации электретного состояния составляло для различных углей от $8 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6$ с, что в сравнении с максвелловским временем релаксации (~ 30 с) на несколько порядков больше. Концентрация дефектов увеличивается в результате механического измельчения угля и при дополнительной обработке электрическим полем. Однако следует заметить, что электрическая обработка угля при комнатной температуре практически не увеличивает концентрацию ПМЦ. С увеличением температуры обработки всего до 325 К концентрация ПМЦ относительно исходного механоактивированного угля увеличивается в 2-5 раз. Сравнение данных, приведенных в [29, 30], с нашими экспериментами показывает близкие по значению времена релаксации электретного заряда. Кроме этого изменения физических характеристик углей, обработанных электрическим полем, и углей, исследованных в [29-31], имеют аналогичные тенденции. Приведенные результаты исследований свидетельствуют о деструктивном характере воздействия на уголь даже слабых электрических полей. О существовании корреляционной связи между способностью каменных углей аккумулировать электрические заряды и склонностью к внезапным выбросам угля и газа впервые сообщалось в работе [31].

Рентгеноструктурный анализ показал, что на всех дифрактограммах исследуемых образцов угля выделяются два сильно размытых максимума, которые соответствуют углам 2θ : 24 и 43 град, рис. 5 [8]. В области первого максимума расположены линии, значения которых равны (в нм): 0,455; 0,424; 0,403 – слабая линия; 0,371 и 0,338. В области второго максимума на дифрактограммах всех исходных образцов фиксируются линии, которые можно отнести к кристаллической фазе, имеющей межплоскостное расстояние

$d = 0,198 \dots 0,200$ нм, близкое по значению к второй по интенсивности линии графита $d = 0,202$ нм.

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» [32].

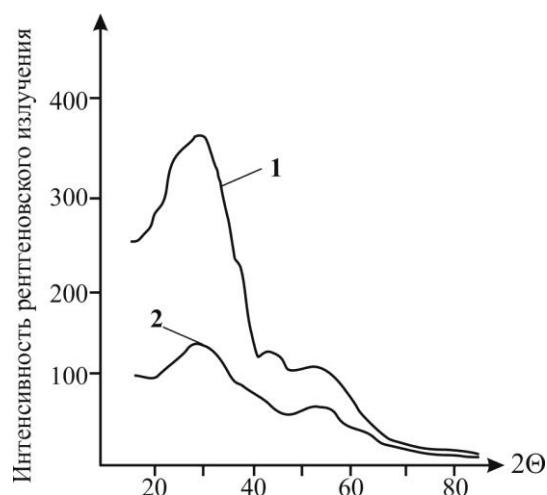


Рис. 5. Рентгеновская дифрактограмма угля газового: 1 – до обработки; 2 – обработанного электрическим полем

Деструктивные процессы, протекающие в углях, сопровождаются увеличением содержания более мелких фракций, соответственно увеличением внутренней удельной поверхности. При этом на 3-8 % уменьшается средний размер частиц и их содержания (рис. б.).

Образование подвижных компонентов (радикалов, молекул газа) обусловлено деструктивными процессами, протекающими в твердой фазе угля. Дифрактограммы свидетельствуют об увеличении степени «аморфности» структуры, что подтверждают данные о характере распределения частиц по размерам и результаты исследования ЭПР, свидетельствующие об увеличении концентрации парамагнитных центров. В [33] показано, что уголь из выброса характеризуется значительно большей сорбционной поверхностью, чем уголь того же пласта, не участвовавший в выбросе. Величина сорбционной поверхности угля зависит от различных факторов. Как заметили авторы [34], увеличение сорбционной поверхности угля даже зависит от нагревания при подготовке образцов.

В порошках угля исходных образцов частицы угля (диапазон 214,5 - 111,7 мкм) распределялись следующим образом (%): 9,90 – 214,5 мкм; 23,6 – 182,2 мкм; 35,0 – 154,7 мкм; 23,4 – 131,45 мкм; 7,8 – 111,66 мкм. После обра-

ботки электрическим полем увеличилось содержание наиболее мелких зернистостей на: 3% (111,66 мкм); 3,3% (131,45 мкм), при этом уменьшилось содержание на: 2,12% (214,5 мкм), 4,6% (182,2 мкм) и 1,1% (154,7 мкм). В целом перераспределение зернистостей в меньшую сторону может показаться закономерным, повторяя известный эффект в экспериментах с алмазными зернами [11]. Однако трудно объяснить почему после обработки появились фракции 297,3/252,5 – 1,83%. Образование более крупных частиц, возможно, является результатом спин-селективных реакций, но для этого потребовалось бы магнитное поле. Возможно образовались новые электропроводящие фазы. Не исключено засорение пробы.

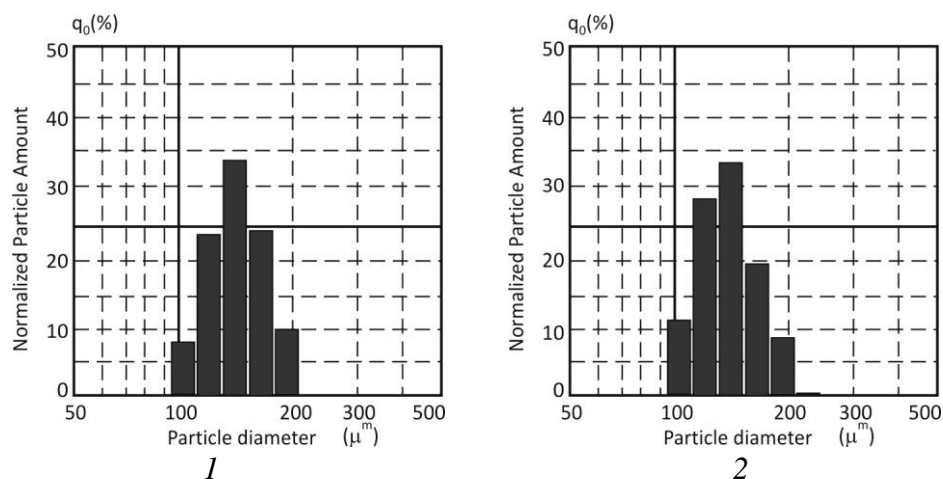


Рис. 6. Характер распределения частиц угля по размерам: 1 –исходный образец; 2 –после обработки электрическим полем

Анализ результатов инфракрасной спектроскопии жирных и газовых углей, приведенный в [8, 9], подтверждает деструктивный характер процессов в исследуемых углях, стимулированных слабым электрическим полем. О развитии деструктивных процессов свидетельствуют выше приведенные данные ЭПР. В свою очередь деструктуризация предшествует превращению части органической массы угля в газовую фазу. Так, например, деструкции мостиковых алифатических цепочек подтверждаются уменьшением оптической плотности полос 2920 и 2860 см^{-1} , соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей C–H. Эти связи относятся к структурам, которые содержат CH_2 и CH_3 -группы, и могут быть обусловлены уменьшением полос $3000 - 3100\text{ см}^{-1}$ в ароматических углеводородах. ИК-спектры угля, обработанного электрическим полем, близки по характеру установленным закономерностям при исследовании углей, отобранных из различных участков выбороопасных и не опасных угольных пластов [35].

Для получения дополнительной информации об изменениях в структуре угля в исследованиях использовалась спектроскопия ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 (ЯМР ^{13}C) и спектроскопия комбинационного

рассеяния (КР-спектроскопия) [36, 37]. Уголь был отобран из выбросоопасных зон и на участке после выбросов (уголь из пласта h'_6 «Смоляниновский», шахта им. А.А. Скочинского, г. Донецк, Украина). Такой выбор обусловлен тем, что на этом пласте зафиксировано наибольшее количество выбросов (165) со средней интенсивностью 289 т.

В результате исследований установлена взаимосвязь выбросоопасности угля с общим содержанием CH_2 - и CH_3 -групп, а также соотношением атомов углерода с различной гибридизацией валентных электронов (sp^2 / sp^3) [38]. На рис. 7 представлены спектры ЯМР CP / MAS ^{13}C , снятые с использованием метода кросс-поляризации (CP) для выявления в матрице угля фрагментов, содержащих водород. Так в образцах угля из выбросоопасных зон (спектры 1, 2) обнаружено избыточное содержание CH_3 -групп относительно содержания этих групп в углях, отобранных из спокойных зон (спектры 4, 5). При этом спектры выбросоопасного угля показывают и увеличение содержания углерода в sp^2 -гибридизированном состоянии, что возможно при увеличении цепочечных фрагментов, содержащих CH -группы.

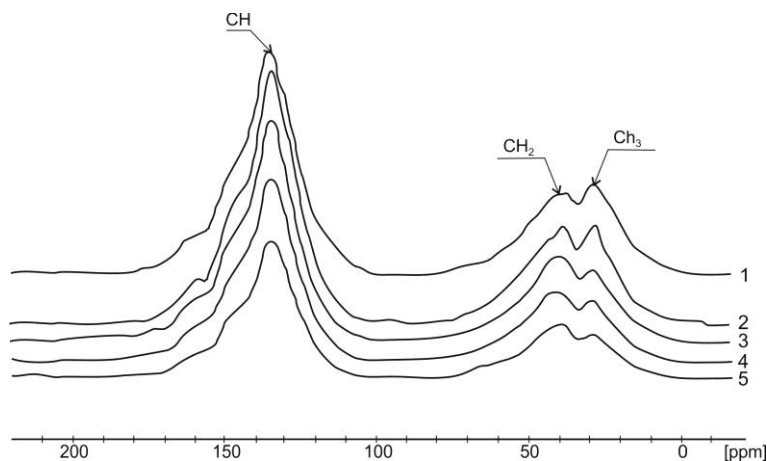


Рис. 7. Спектры ЯМР CP/MAS ^{13}C угля (пласт h'_6 шахты им. А.А. Скочинского): 1, 2 – выбросоопасная зона, 3 – после выброса, 4, 5 – спокойная область [35]

В спектрах ЯМР ^{13}C выбросоопасного угля содержится избыточное количество групп CH_3 (кривая 1) в сравнении с содержанием этих групп в углях, взятых из спокойных зон (кривые 4, 5). В выброшенном же угле (кривая 3) произошло уменьшение групп CH_3 до уровня, соответствующего спокойной зоне (кривые 4, 5) и даже меньше этого уровня. На рис. 7 хорошо видно уменьшение интенсивности пика от групп CH_3 на спектре выброшенного угля (кривая 3). Рассчитанные значения интегральных интенсивностей линий CH_3 и CH_2 метильных и метиленовых групп, свидетельствуют об уменьшении их соотношения ($\text{CH}_3 / \text{CH}_2$) в выброшенном угле в 1,5 раза.

ЯМР угля газового (I) с выбросоопасной области и зоны выброса пласта h_5 (шахта «Краснолиманская», г. Покровск, Украина) также показали увеличение содержания метильных фрагментов CH_3 по сравнению с образцами угля, отобранными из неопасного по выбросам пласта m_3 (шахта им. Е.Т. Абакумова, г. Донецк, Украина). Сопоставление интенсивностей sp^2 , CH_2 , CH_3 характеристик ЯМР ^{13}C спектров, полученных с применением двух методов MAS и CP / MAS, позволило установить увеличение содержания СН-групп (атомы углеводорода в составе ароматических фрагментов и связанных цепочек в состоянии sp^2 -гибридизации) в угле с выбросоопасной области по сравнению с углем из неопасного по выбросам пласта m_3 .

Метод кросс-поляризации (CP / MAS) использовался для усиления сигнала от атомов углерода за счет привлечения водородных атомов в составе фрагментов с $\equiv\text{C}-\text{H}$ -связями [36]. Реализация современных возможностей спектроскопии ЯМР ^{13}C в исследованиях структурно-функциональных преобразований в мультимерах позволяет регистрировать не только качественные изменения в материалах, содержащих углерод, при воздействии различных внешних факторов, но и количественно оценить распределение атомов углерода между функциональными группами.

Для подтверждения данных ЯМР спектроскопии также были проведены дополнительные исследования с применением спектроскопии комбинационного рассеивания. Отобранные образцы угля пласта h_6 исследовались с использованием твердотельного лазера EuroLase: длина волны 0,473 мкм, выходная мощность излучения 17 мВт. Каждый спектр регистрировали в течение 1 мин. Обработка полученных данных показала, что на КР-спектрах образцов угля из выбросоопасных зон, рис. 8,а, (по сравнению с образцами из спокойных участков, рис. 8,б), в области D-полосы появились дополнительные полосы со значением частотного сдвига $\sim 1190\text{ см}^{-1}$ и 1430 см^{-1} . Полоса КР-спектра выбросоопасного угля в области частотного сдвига $1160\text{--}1190\text{ см}^{-1}$ связана с колебаниями C–C связей в $=\text{C}-\text{C}=\text{C}$ группах. Полоса со значением частотного сдвига 1436 см^{-1} вызвана появлением $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ связей (полииновые цепочки) [36 - 38].

Разлагаются КР-спектры выбросоопасного угля на 6 составляющих (рис. 8,а), тогда как КР-спектры угля спокойных участков (рис. 8,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. 8,с). Аналогичная картина наблюдается при исследовании угля, обработанного тепловым полем, что может быть свидетельством действия одного и того же механизма физико-химических превращений и структурных преобразований в углях.

Максимум G-полосы смещается от значения частотного сдвига 1612 см^{-1} до 1589 см^{-1} , что связано с разрушением цепочечных фрагментов, содержащих СН-группы. Для КР-спектра образца спокойной области значение частотного сдвига G-полосы равно 1602 см^{-1} . Изменение характера КР-спектров

выбросоопасного и выброшенного угля подтверждает сделанный выше вывод о повышенном содержании групп 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 CH_3 групп.

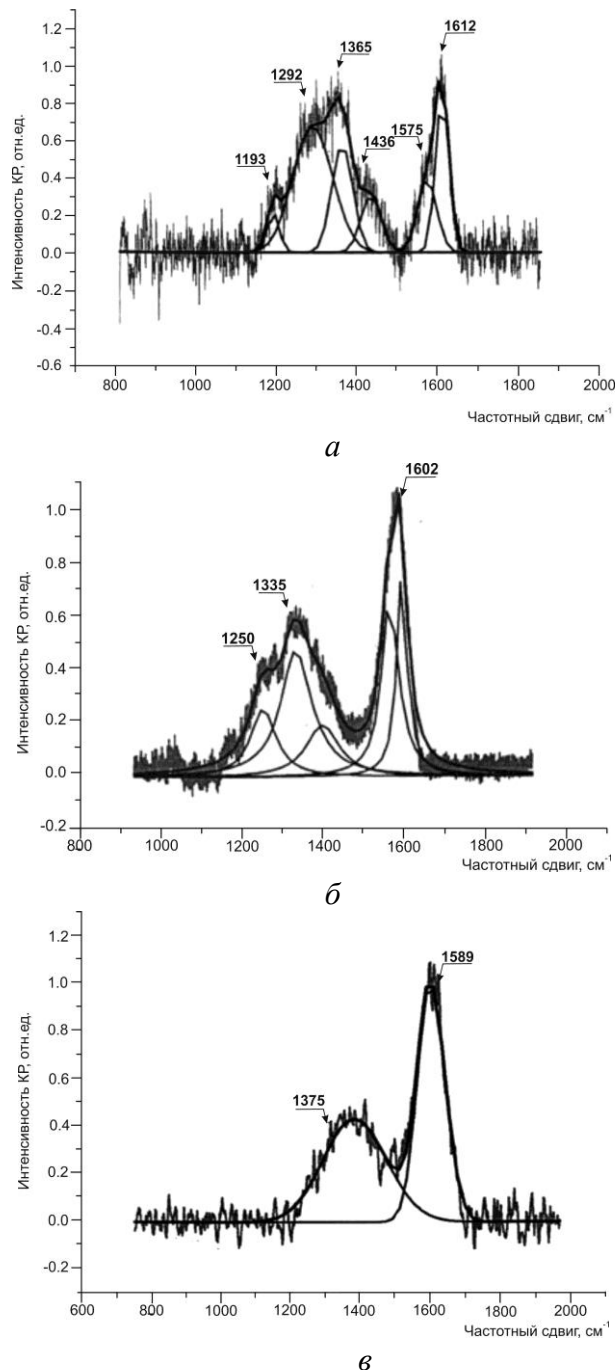


Рис. 8. Спектры комбинационного рассеяния угля жирного (II), шахта им. А.А. Скочинского: *а* – из выбросоопасной зоны; *б* – из спокойной зоны; *в* – после выброса

Устойчивость углеродных цепочек, как показывают результаты численного моделирования [26, 32], обусловлена влиянием поля избыточных внешних электрических зарядов и количеством углеродных атомов в цепочке, превышающем некоторое критическое число.

Обобщение данных дает основание предполагать, что и во время выброса происходит метанообразование главным образом за счет участия водорода, который входит в группы СН (sp^2 -гибридизация) и групп СН₃ (sp^3 -гибридизация). Предпосылкой для интенсивного метанообразования является достижение критического уровня содержания СН₃ групп и соотношение атомов водорода в составе СН и СН₃ групп, равное 4:1. По мнению Е.В. Ульяновой это обеспечивает активное протекание процесса в зоне выброса.

Выводы

В результате проведения комплекса физических исследований углей, отобранных из различных зон выбросоопасных угольных пластов, и углей, обработанных слабым электрическим полем, установлено следующее.

1. Полученные спектры ядерного магнитного резонанса (ЯМР ¹H) показывают значительное увеличение характерного времени десорбции метана. Сравнивая ход десорбции из образцов исходного угля и обработанного электрическим полем, газонасыщенность последнего уменьшается всего на несколько процентов, но при этом скорость выделения метана существенно снижается: для угля газового (I) в три раза, для жирного (II) – в 1,7 раза. Уменьшение газонасыщенности образцов обработанного угля связано с дополнительным выделением газа органической массой угля, в которой прошли электроактивированные процессы деструктуризации. Аналогичные результаты получены в исследованиях проб углей, отобранных на пластах из опасных зон, т. е. углей с нарушенной микроструктурой. Увеличение температуры (как активационного фактора) от 293 до 323 К в процессе обработки электрическим полем значительно стимулируют процесс деструктуризации угля.

2. Исследования потери массы газонасыщенными образцами за счет десорбции метана проводились при температуре 363 К с использованием гравиметрического метода. Показано, что темп потери массы исходными образцами выше, чем обработанными электрическим полем. Недостаток экспериментов состоит в том, что нагрев осуществлялся при одном значении температуры. Кроме этого не установлена роль величины внутренней удельной поверхности образцов угля.

3. Образцы угля, отобранные из спокойной зоны выбросоопасных пластов, после измельчения характеризовались повышенной химической активностью относительно исходных. По данным ЭПР плотность парамагнитных центров (ПМЦ) увеличилась от $N = (5-7) \times 10^{18}$ ПМЦ/г до $(0,9-3) \times 10^{19}$ ПМЦ/г. Дополнительная обработка электрическим полем приводит к увеличению концен-

трации ПМЦ до $(3,4-5) \times 10^{19}$ ПМЦ/г. Из анализа линий ЭПР угля из выбросоопасных и не опасных зон следует, что уширение линии ЭПР для выбросоопасного угля обусловлена свободными радикалами и описывается функцией Лоренца. Уширение линии ЭПР происходит в случаях механодеструкции, термодеструкции и электродеструкции угля, т. е. обусловлено разрывом химических связей. На устойчивость связей может влиять высокое содержание примесей в составе углей.

4. После механоэлектрической обработки образцы угля приобретали электретную разность потенциалов ($U_{В.П.}$), которую исследовали по компенсационной методике. Значения электрохимической активности A_B для выброшенного жирного угля (П) (шахта им. А.Ф. Засядько, Украина) составила $4,3 \cdot 10^{-5}$, из неопасной зоны – $0,7 \times 10^{-2}$.

Полученные зависимости изменения электретного потенциала $U_{В.П.}$ от времени свидетельствуют о сверхмедленной релаксации электретного состояния, возбужденного слабым полем. Анализируя результаты не обработанных и обработанных электрическим полем углей (неопасных, выбросоопасных и после выброса), установлено, что время релаксации электретного состояния увеличивается с ростом концентрации структурных дефектов (в кристаллитах и полимерной матрице угля) и электрических зарядов. В наноструктуре угля соответственно увеличивается запас энергии, накопленной в дефектах.

Время релаксации электретного состояния составляло для различных образцов углей от $8 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^6$ с, что в сравнении с максвелловским временем релаксации (~ 30 с) на несколько порядков больше. Концентрация дефектов увеличивается в результате механического измельчения угля и при дополнительной обработке электрическим полем. Сравнительный анализ электретного состояния углей, отобранных из спокойных и выбросоопасных зон угольных пластов и обработанных электрическим полем, свидетельствует об аналогичных характеристиках, особенно углей из выбросоопасных зон.

5. Деструктивные процессы, протекающие в углях, сопровождаются увеличением содержания более мелких фракций, соответственно увеличением внутренней удельной поверхности. При этом на 3-8 % уменьшается средний размер частиц и их содержание, растет количество наиболее мелкой фракции и соответственно уменьшается количество наиболее крупной фракции.

6. Рентгеновские дифрактограммы свидетельствуют об уменьшении дисперсности частиц угля, т. е. об увеличении степени «аморфности», подтверждаются данными о характере распределения частиц по размерам и увеличением концентрации ПМЦ. Известно, что уголь из зоны выброса характеризуется значительно большей сорбционной поверхностью, чем уголь того же пласта, но не участвовавший в выбросе. Увеличение внутренней удельной поверхности угля может быть следствием деформаций сдвига, химических реакций, действия электрических полей и других физических факторов.

7. Инфракрасные спектры угля, обработанного в электрическом поле, близки по характеру установленным закономерностям для углей, отобранных

из различных участков выбросоопасных угольных пластов. Деструкции мо- стиковых алифатических цепочек соответствует уменьшение оптической плотности полос 2920 и 2860 см^{-1} , соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей С–Н. Эти связи относятся к структурам, которые содержат CH_2 и CH_3 группы, и могут быть обусловлены уменьшением полос 3000...3100 см^{-1} в ароматических углеводородах.

8. В результате использования методов ядерного магнитного резонанса, кросс-поляризации, комбинационного рассеяния для выбросоопасного и выброшенного угля установлен эффект увеличения групп 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, что 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 CH_3 групп и соотношение атомов водорода в составе CH и CH_3 групп, равное 4:1, что обеспечивает высокую активность фазовых превращений в органической массе угля.

9. Показано, что деструктивные процессы в органической массе угля могут быть инициированы как механическими, так и электрическими воздействиями. Причем дестабилизация и разрушение химических связей при электрических воздействиях в процессе метанообразования могут иметь наибольшую результативность. Следовательно, такой фактор, как электрическое поле, вполне может активизировать процесс формирования выбросоопасных свойств углей.

Таким образом, предполагается, что образование и выделение больших количеств газа в углях обусловлено переходом некоторой части органической массы угля в газ в результате активных химических реакций.

Высокая скорость химических реакций может быть обусловлена участием поверхностных активных центров как катализаторов.

Авторы благодарят д.т.н. Е.В. Ульянову за оказанную помощь в исследованиях микроструктуры угля и обсуждение полученных результатов.

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

1. Гинзбург А.И., Жемчужников Ю.А. Основы петрологии углей. – Изд-во Академии наук СССР, Москва, 1960. – 179 с.
2. Возможности ИК-спектроскопии при исследовании природных углей и продуктов их термодеструкции / Л.Ф. Бутузова, В.И. Саранчук, Н.П. Гончар, В.И. Шурпач // Физико-химические свойства угля. – Киев: Наук. думка. – 1992. – С. 20-32.
3. Обухов А.А. Структурно-химическая механика углей метаморфического ряда пластов, опасных по внезапным выбросам угля и газа / А.А. Обухов, Г.Д. Фролков, В.Б. Артемьев – Шахты: ЮРО АГН, – 2000. – 152 с.
4. Ruquan Ye, Changsheng Xiang, Jian Lin, [et al.]. (2013) Coal as an abundant source of graphene quantum dots // Nature communications. 4:2943. Doi:10.1038/ncomms3943.
5. Chuanhong Jin, Haiping Lan, Lianmao Peng, [et al.]. (2009). Deriving carbon atomic chains from grapheme. *Phys. Rev. Lett.*, 102, 205501.doi:10.1103 / PhysRevLett. 102.205501.
6. Моделирование деформации и разрушения графена: размерный эффект, влияние дефектов и модификации поверхности / Ю.Г. Яновский, Е.А. Никитина, Ю.Н. Карнет, С.М. Никитин // Физическая мезомеханика. – 2010. – №5, 13. – С. 139-147.
7. Соболев В.В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей // Сборник научных трудов НГУ. – 2003. – Т.1, №17. – С. 505-511.
8. 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.* (5), 43-49.
9. Sobolev V., Bilan N., Samovik D. (2013) Magnetic stimulation of transformations in coal. *Annual Scientific-Technical Colletion "Mining of Mineral Deposits"*. 221-225.
10. Sobolev V.V., Bilan N.V., Khalimendik A.V. (2017) On formation of electrically conductive phases under electrothermal activation of ferruginous carbonates. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 4(160) 27-35.
11. Sobolev V.V., Bondarenko E.V. (1993) The change in granulometric composition of diamond crystals when treating synthesis products in electromagnetic field. *Sverkhtverdye materialy.* 4, 57-58.
12. Sobolev V.V. (2010) Synthesis of nanosized phases from an atomic carbon // *Advanced Materials Research.* Vol. 123-125, 791-794.
13. Хренкова Т.М. Исследование продуктов механодеструкции газового угля, применяемого в процессе гидрогенизации / Т.М. Хренкова, Н.Л. Голденко // Химия твердого топлива. – 1978. – №5. – С. 44–45.
14. Krevelen Dirk W. van. Coal: typology, physics, chemistry, constitution / D.W. Krevelen. - Amsterdam [et al.]: Elsevier, 1993. - XXI, 979 p.: Ill. - Bibliogr. at the end of the chapters. - ISBN 0-444-89586-8.
15. Frolkov G.D., Fandeev M.I., Malova G.V., [et al.]. Effect of natural mechanical activation on coal blow-up hazards // *Khimiya Tverdogo Topliva*, Issue 5, September 1997, Pages 22-33.
16. Соболев В.В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей // Сборник научных трудов НГУ. – 2003. – Т.1, №17. – С. 505-511.

17. Ульянова Е.В. Структурные и композиционные перестройки в ископаемых углях. – Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 391 p.
18. Молчанов А.Н. Методические особенности исследования процесса десорбции метана из ископаемых углей / А.Н. Молчанов // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України. - Дніпропетровськ, 2011. – Вип. 94. – С. 133–139.
19. Колесников В.В. Физические аспекты выбросоопасного состояния каменных углей. Общий анализ проблемы. — Препринт / СКНЦ ВШ, Ростов н/Д: 1992. — 35 с.
20. Алексеев А.Д., Сереброва Н.Н., Синолицкий В.В. Магнитный резонанс в горных породах и ископаемых углях под давлением // Физика и техника высоких давлений. – 1981. – № 6. – С. 87-98.
21. Геологические основы и методы прогноза выбросоопасности угля, пород и газа. А.Ф. Булат, В.В. Лукинов, Л.И. Пимоненко [и др.]. Монография. Днепропетровск: Монолит, 2012. – 360 с.
22. Зельдович Я.Б. Магнитно-спиновые эффекты в химии и молекулярной физике / Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич // Успехи физических наук. – 1988. Т. 155, вып. 1. – С. 3–45.
23. Панченко Е.М. Электретное состояние в оксидах. – Москва: Физматлит, 2009. – 248 с. – ISBN 978-5-9221-1178-2.
24. Gubkin A.N. (1978) *Elektrety*. Moscow, Nauka, 192 p.
25. *Electrets* (1980) Ed. G. M. Sessler. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1980. 404 p. (Topics in Applied Physics. Vol. 33).
26. Соболев В.В. Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда // Доповіді НАН України. – 2010. – №4. – С. 88-95.
27. Соболев В.В., Рудаков Д.В., Стефанович Л.И., Ях К. Физическое и математическое моделирование условий выброса угля и газа // Разработка месторождений. – 2017. – №3 (11). – С. 40–49.
28. Мартин Дж., Доэрти Р. Метастабильность микроструктуры металлических систем. – Москва: Атомиздат, 1978. – 280 с.
29. Zaytsev P.P., Malova G.V., Panchenko Ye. M. [et al.] (1992) *Elektricheskiye svoystva vybrosoopasnykh kamennykh ugley i prognozirovaniye vybrosa uglya i gaza* // *Khimiya tverdogo topliva*. (5) 88-92.
30. Губкин А.Н., Зайцев П.П., Загоруйко В.А. [и др.] Новый метод прогнозирования склонности каменных углей к внезапным выбросам // Письма в Журнал технической физики. - 1990. - Т. 16, В.5. - С. 88-90.
31. Панченко Е.М., Прокопало О.И., Зайцев П.П. [и др.]. Сверхмедленная релаксация электрической поляризации в каменных углях и прогнозирование выброса угля и газа. – Препринт / Изд-во СКНЦ Ш. – Ростов на Дону, 1992. – 40 с.
32. Устойчивость наноструктуры каменного угля при воздействии электрического тока / В.В. Соболев, А.С. Баскевич, Н.В. Билан, А.О. Филиппов // Науковий вісник Національного гірничого університету. – 2011. – №6. – С. 80-84.
33. Захаров В.Н., Малинникова О.Н. Исследование структурных особенностей углей выбросоопасных пластов / Записки Горного института. – 2014. – Т. 210, – С. 43-52.

34. Балашов О.Ю. Перспективы исследования наноструктуры углей для оценки выбросоопасности угольных пластов // Институт угля Сибирского отделения РАН: Отдельный выпуск Горного информационно-аналитического бюллетеня (научно-технический журнал). – Москва: Издательство «Горная книга». – 2013. – №ОВ6. – С. 286-296.
35. Алексеев А.Д., Молчанов А.Н., Ульянова Е.В. [и др.] Преобразование локальной структуры ископаемых углей в результате выброса и под действием высоких давлений // Физика и техника высоких давлений. – 2012. – Т. 22, №1. – С. 122 – 129.
36. 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.
37. Local structure, paramagnetic properties, and porosity of natural coals: Spectroscopic studies. Konchits, A.A., Shanina, B.D., Valakh, [et al.]. (2012) Journal of Applied Physics. - Vol. 112, Is. 4. - P. 043504 (9).
38. Преобразование структуры ископаемых углей в геомасштабном техногенезе / А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский [и др.] // Физико-технические проблемы горного производства. - 2010. - Вып. 13. - С. 48-59.

*О.М. Молчанов, Л.І. Стефанович, А.К. Кірілов, Т.В. Пічка, О.А. Камчатний,
В.В. Соболев, Д.В. Рудаков, Н.В. Білан*

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В МЕХАНО- І ЕЛЕКТРОАКТИВОВАНИХ КАМ'ЯНИХ ВУГІЛЛЯХ

Проведено порівняльний аналіз структурних і фазових перетворень в кам'яному вугіллі, яке відібране з різних ділянок викидонебезпечних вугільних пластів, і проб вугілля, які піддавалися дії механічних впливів і додатковій обробці слабким електричним полем. Використаний комплекс фізичних методів дослідження, що включає ЕПР, ЯМР і крос-поляризацію, ІКФ-спектроскопію, Раманівську спектроскопію, РФА, термогравіметричний аналіз, диференціальну скануючу калориметрію, лазерний дифракційний аналіз розмірів частинок і ін. Показано, що деструктивні процеси в органічній масі вугілля можуть бути стимульовані як механічними, так і електричними впливами. Передбачається, що утворення і виділення великих кількостей газу у вугіллі обумовлено переходом деструктурованої органічної маси вугілля в газ в результаті активних хімічних реакцій.

Ключові слова: кам'яне вугілля, газ, спектроскопія, механоактивація, електроактивація, деструкція, газогенерація.

*O.M. Molchanov, L.I. Stefanovich, A.K. Kirilov, T.V. Pichka, O.A. Kamchatny,
V.V. Sobolev, D.V. Rudakov, N.V. Bilan*

PHYSICO-CHEMICAL TRANSFORMATIONS IN MECHANICAL AND ELECTROACTIVATED COALS

A comparative analysis of structural and phase transformations in stone coals, taken from various sites of outburst coal seams, and coal samples after mechanical effects and additional treatment with a weak electric field was carried out. A set of physical research methods was used, including EPR, NMR and cross-polarization, FTIR spectroscopy, Raman spectroscopy, X-ray diffraction analysis, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, laser diffraction particle size analysis, etc. It was shown that destructive processes in organic the mass of coal can be stimulated both mechanically and electrically. It is assumed that the formation and release of large quantities of gas in coal is due to the transition of the degraded organic mass of coal into gas as a result of active chemical reactions.

Keywords: coal, gas, spectroscopy, mechanical activation, electrical activation, destruction, gas generation.