

PACS numbers: 47.40.Rs, 52.50.Lp, 62.50.Ef, 81.20.Ka, 82.40.Fp, 89.30.A-, 89.60.Gg

## Наногазодинаміка газопилових викидів у вугляних шахтах

С. Д. Каїм\*

*Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,  
вул. Дворянська, 2,  
65082 Одеса, Україна*  
*\*Technology University of Opole,  
K. Sosnkowskiego, 31,  
45-272 Opole, Poland*

На основі розрахунків одночастинкового потенціалу середніх сил і роботи виходу молекул з різко розвантаженої пласкої поверхні рідкого метану в умовах пластових тисків розвивається мікроскопічний підхід до пояснення енергетики молекулярно-кінетичних процесів, що призводять до газопилових викидів у вугляних шахтах. Досліджуються початкові термодинамічні умови в метановій пастці при її різкому розвантаженні, що можуть призвести до явища самопришвидшення емісії молекул і зародження ударної хвилі. Аналізуються необхідні умови флюїдизації вугілля та дисоціації молекул вуглеводнів під дією пласкої ударної хвилі при її виході з метанової пастки у вугілля. Вихід метану, що супроводжує викиди і значно перевищує кількість адсорбованого в порах і розчиненого у вугіллі метану, пов'язується з частковою дисоціацією молекул вуглеводнів під дією ударної хвилі та наступною енергетично більш вигідною молекуляризацією з утворенням метану та нанокластерів вуглецю. Позитивний енергетичний баланс процесу ударно-хвильової дисоціації молекул і наступної молекуляризації з утворенням значної кількості метану призводить до формування самопідтримної реактивними силами детонаційної хвилі. Вибухонебезпечність вугілля пов'язується з його нанопористою структурою та початковими умовами формування детонаційної хвилі в метанових пастках. При розмірах нанопор порядку товщини фронту ударної хвилі реалізуються найбільш сприятливі умови для генерації метану та самопідтримування процесу дисоціації молекул. Наведено оцінки швидкості потоку емітованого метану.

On the basis of calculations of one-particle potential of mean forces and molecule work function from sharply unloaded flat surface of liquid methane under conditions of formation pressure, the microscopic approach is developed for an explanation of energies of molecular-kinetic processes, which lead to gas-dust emissions in coal mines. Initial thermodynamic conditions in a me-

thane trap are investigated for its sharp unloading, which can lead to the phenomenon of self-acceleration of emission of molecules and shock-wave generation. Necessary conditions are analysed for both fluidization of coal and dissociation of hydrocarbon molecules under the influence of flat shock wave at its exit from the methane trap into coal. The methane emission, which accompanies gas–dust emissions and considerably exceeds quantity of methane adsorbed in nanopores and dissolved in coal, is associated with a partial dissociation of hydrocarbon molecules under the influence of the shock wave and subsequent energy-favourable formation of methane molecules and carbon nanoclusters. A positive power balance of both the process with shock-wave dissociation and the subsequent generation of significant amount of methane leads to formation of a detonation wave self-sustained by reactive forces. Explosion hazard of coal is caused by its nanoporous structure and initial conditions of formation of the detonation wave in methane traps. At the sizes of nanopores of an order of thickness of shock-wave front, optimal conditions for both the self-maintaining dissociation of molecules and the methane generation are realised. Estimations of flow rate of the emitted methane are presented.

На основе расчётов одночастичного потенциала средних сил и работы выхода молекул с резко разгруженной плоской поверхности жидкого метана в условиях пластовых давлений развивается микроскопический подход к объяснению энергетики молекулярно-кинетических процессов, которые приводят к газопылевым выбросам в угольных шахтах. Исследуются начальные термодинамические условия в метановой ловушке при её резкой разгрузке, которые могут привести к явлению самоускорения эмиссии молекул и зарождению ударной волны. Анализируются необходимые условия флюидизации угля и диссоциации молекул углеводородов под действием плоской ударной волны при её выходе из метановой ловушки в уголь. Выход метана, который сопровождает выбросы и значительно превышает количество адсорбированного в нанопорах и растворенного в угле метана, связывается с частичной диссоциацией молекул углеводородов под действием ударной волны и последующей энергетически более выгодной молекуляризацией с образованием метана и нанокластеров углерода. Положительный энергетический баланс процесса ударно-волновой диссоциации и последующей молекуляризации с образованием значительного количества метана приводит к формированию самоподдерживающейся реактивными силами детонационной волны. Взрывоопасность угля связывается с его нанопористой структурой и начальными условиями формирования детонационной волны в метановых ловушках. При размерах нанопор порядка толщины фронта ударной волны реализуются наиболее благоприятные условия для генерации метана и самоподдержки процесса диссоциации молекул. Даны оценки скорости потока эмитированного метана.

**Ключові слова:** газопилові викиди, емісія атомів та молекул, ударно-хвильова дисоціація, детонаційні хвилі, утворення наночастинок.

*(Отримано 13 липня 2011 р.)*

## 1. ВСТУП

Газопилові викиди (ГПВ) у вугляних шахтах за своїми наслідками залишаються найбільш небезпечними газодинамічними явищами при виконанні підземних робіт. ГПВ супроводжуються викидом великої кількості газу, подрібненого вугілля та вугляного пилу нанометрових розмірів («скажена мука», за різними оцінками складає до 3% маси викиду). Об'єми викидів змінюються в значних масштабах: від декількох тон до десятків тисяч тон. Класичний приклад — ГПВ на шахті ім. Ю. О. Гагаріна на Донеччині (15.07.1969 р., глибина 710 м.) масою до 14500 т вугілля та об'ємом метану, за різними оцінками від 250000 до 900000 м<sup>3</sup>, час викиду складав 32 сек. Площа отвору, через який відбувався викид газопилового потоку, дорівнювала 5 м<sup>2</sup>. Швидкість викиду сягає десятків метрів за секунду. Ще більш інтенсивні ГПВ мають місце на калійних шахтах при викидах солі та вуглекислого газу (до 100000 т солі, шахта Менценграбен, Гарц, НДР, 7.07.53), Фізико-хемічні умови, що призводять до ГПВ, інтенсивно досліджуються за різними напрямками. Важливим напрямком досліджень є спроби виявлення у властивостях та структурі вугілля ознак таких його станів, які вказували б на можливість ГПВ [1]. Однак надійних ознак передвісників ГПВ знайти не вдається. При тих же параметрах вугілля, насиченості його метаном, деформаціях та подрібненості, ГПВ можуть бути, але їх може і не бути. Однією з загадок залишається той факт, що кількість утвореного метану значно перевищує його кількість у вугіллі до ГПВ. В оцінці стану науки про ГПВ автор [2] вказує на повну невивченість процесів кінетики утворення, виділення та викиду метану з вугляного пласта. Фільм про експериментальний ГПВ на дослідній шахті «Barbara» (Mikołuw, Польща) можна побачити на сторінці [3]. Іншою загадкою ГПВ залишається механізм генерації «скаженого пилу» — великої кількості частинок вугілля нанометрових розмірів.

Встановлено, що причини ГПВ пов'язані з пористою будовою вугілля [4]. Тріщинувато-пориста структура вугілля (ТПС) сягає від нанометрів до міліметрових масштабів. Насиченість ТПС метаном сильно залежить від ступеня метаморфізму вугілля і змінюється в границях від 5 до 45 м<sup>3</sup> на 1 т вугілля. Прийнято виділяти складову вільного метану (від 10 до 30%) та адсорбованого в мікропорах (від 70 до 90%). Згідно з [5], метан у вугіллі може бути присутнім у вигляді твердого розчину, який утворюється молекулами метану в порах з розмірами порядку розмірів молекул. Молекулі адсорбованого в об'ємі вугілля метану не дисоціюють, а енергія їх зв'язку порядку 0,2 еВ [6].

Дослідження зміни співвідношення кількості вуглецю в ароматичних та аліфатичних молекулярних складових вугілля до та після ГПВ, вказують на суттєві зміни в молекулярній будові вугілля

[7]. Після ГПВ суттєво зменшується кількість метильних груп в аліфатичній складовій вугілля. В той же час у бензольній складовій змін немає. Методом ЯМР досліджувалися  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектри вугілля до та після ГПВ [5]. Зафіксовано суттєві зміни ЯМР-спектру, що відповідають відриву молекул легких вуглеводнів. Змінюється кількість аліфатичних зв'язків у вугіллі в результаті ГПВ, тобто при ГПВ відбуваються процеси розриву молекулярних зв'язків [5].

За допомогою сканівної електронної мікроскопії в [8] виконано дослідження структури вугілля на масштабах від міліметрів до сотень нанометрів. Встановлено, що в безпечних до ГПВ антрацитах природні порушення структури присутні на всіх масштабах і при динамічних навантаженнях зміни структури відбуваються на всіх масштабах. У небезпечному до ГПВ вугіллі порушення структури починають з'являтися на масштабах порядку десятків мікрометрів. При цьому основними структурними фрагментами є мікрочастинки з найбільшим розміром біля 10 мкм. При вибуховому навантаженні ампулі з «безпечним» вугіллям залишаються цілими, а з «небезпечним» вугіллям — вибухають зсередини [8].

Методами рентгеноструктурної аналізи в роботі [9] досліджено мікроструктуру зразків вугілля різних марок. Мікроструктура вугілля відповідає структурі аморфних тіл. Повні функції розподілу атомів у чистому графіті та вугіллі виявляють подібність. Основною структурною складовою вугілля різних марок є кластери, які містять атоми вуглецю та атоми водню, і які подібні за будовою до будови ґратниці графіту [9].

Видобути метан, який міститься в ТПС та об'ємі вугілля, не є простою задачею. Залежно від метод стимуляції газовіддачі вдається добути до 50% метану (до  $5 \text{ м}^3/\text{т}$ ). В той же час кількість метану, що виділяється при ГПВ, в середньому на порядок більша від його кількості в абсорбованому в об'ємі і адсорбованому в ТПС станах і сягає  $50\text{--}100 \text{ м}^3/\text{т}$ . При утворенні ТПС вугілля в умовах нерівнокомпонентного навантаження може утворитися до  $1,5 \text{ м}^3/\text{т}$  метану [10]. Результати статистичної аналізи залежності кількості викинутого метану залежно від кількості викинутого вугілля можна описати рівнянням лінійної регресії [10]. Цей результат підтверджує факт виділення метану з об'єму вугілля. Дослідження методом інфрачервоної спектроскопії показали, що в результаті ГПВ змінюється відношення кількості вуглецю в ароматичних групах до кількості вуглецю в метильних групах, тобто при ГПВ можливо відривається багато метильних груп та атомів водню з наступним утворенням метану. Механізм відриву значної кількості метильних груп під час ГПВ залишається неясним. Якщо допустити, що під час ГПВ 5% метильних груп після відриву приймуть участь в утворенні молекул метану, то можливе утворення до  $50 \text{ м}^3/\text{т}$  метану [11].

Аналіза мікроструктури вугілля оптичними методами, методами

рентгеноструктурної аналізи, електронної мікроскопії та ядрово-магнетного резонансу виконано в [12]. Для структури викидонебезпечного вугілля характерною є наявність пор розмірами 40–100 мкм, відносна частка пор та тріщин складає 6–8%, а для викидобезпечного вугілля характерні розміри пор складають 3–18 мкм, відносна частка пор та тріщин складає 4–5%.

Однією з найбільш важливих нерозв'язаних проблем є неясність дії механізму зародження ГПВ. Оскільки ГПВ мають вибуховий характер, то можливе розв'язання цієї проблеми пов'язане з механізмом ініціювання процесів подібних до детонації в конденсованих енергетичних матеріалах (КЕМ). Результати [8] вказують на важливу роль ударних хвиль у механізмі ініціювання ГПВ. Енергії дисоціації органічних молекул з відривом метильної групи  $\text{CH}_3$  та руйнуванням зв'язку C–C змінюються залежно від будови молекул у досить широкому інтервалі 3–4,4 еВ [13]. Енергія відриву атома водню від молекулі метану складає 4,44 еВ, а середня енергія зв'язку C–H в молекулі метану складає 4,25 еВ. Енергія відриву групи  $\text{CH}_3$  від молекул вугілля складає величини порядку 3–4 еВ, а енергія відриву атома водню порядку 4 еВ [10]. Залишається неясною енергетика процесів на мікроскопічному рівні, які могли б призводити до дисоціації молекул вугілля з утворенням метильних груп та водню, які і утворюють молекулі метану. Об'ємний характер утворення метану можливий тільки при проходженні фронту фізико-хімічних перетворень, на якому відбувається дисоціація молекул вугілля. Масштаб енергій дисоціації молекул вугілля 3–4 еВ формально відповідає тепловим процесам з температурами порядку десятків тисяч градусів. Але такі високі температури при власне ГПВ не фіксуються. Це означає, що фізико-хімічні перетворення на фронті ГПВ носять сильно нерівноважний ударний характер і практично не пов'язані з проявами високих температур. Такий характер поширення фронту ГПВ можливий при утворенні хвилі стиснення з різким фронтом, подібною до ударної хвилі, на фронті якої відбувається ударна дисоціація молекул вугілля.

Для більшості рідких та твердих вуглеводнів при тисках більших 10–20 ГПа ударні адіябати мають особливості внаслідок перетворень речовини зі зміною питомого об'єму [14, 15]. Гіпотеза розкладу вуглеводнів з утворенням метану та вуглецю за фронтами ударних хвиль дозволяє з задовільною точністю передбачити хід ударних адіябат вуглеводнів при тисках більших 20 ГПа [14].

ГПВ являє собою процес спонтанного самопідтримного руйнування призабійної частини вугляного пласта, що виникає при відторгненні вугілля та порід [1]. Використання вибухових матеріалів для руйнування та відторгнення призабійної частини вугляного пласта, створює умови для ініціювання ГПВ, хоча ГПВ можуть починатися також і з певним запізненням після руйнування. Початок

ГПВ пов'язується з відкриттям метанових пасток при різкому відторгненні вугілля в призабійній частині пласта. Практика показала можливість виникнення ГПВ навіть при використанні ударного інструменту, що є одним з показників механізму виникнення ГПВ.

Важливу роль у процесі розвитку ГПВ відіграє метан, однією з функцій якого є переміщення подрібненого вугілля з високими швидкостями. При застосуванні технології дегазації шахт через свердловини з поверхні знайдено докази низької проникної здатності метану вздовж вугляного пласта. Через свердловину виходить метан з частини пласта, найближчої до свердловини. Тому така метода є дуже витратною, оскільки потребує буріння системи свердловин на віддаль у десятки метрів. Явище блокування проникної здатності метану на віддаль порядку десятків метрів залишається не поясненим. Очевидно, що така властивість вугляного метану ставить питання про зв'язок пластового тиску та тиску, під яким знаходиться метан у ТПС вугілля. Більшість авторів вважають, що тиск у метані відрізняється від пластового тиску і відповідає гідростатичному тиску на відповідних глибинах. Зауважимо, що явище блокування виходу метану знаходиться в протиріччі зі звиклим уявленням про процес дифузії газу. Ясно, що таке явище повинно призводити до підвищення тисків у метані, що знаходиться в ТПС вугілля, в порівнянні з гідростатичним тиском.

У роботі [16] розроблено методику випробування вибухонебезпечності вугілля з використанням лазерної спектрометрії структури вугілля та інтенсивних динамічних (вибухових) навантажень. Динамічні експерименти зі зразками вибухонебезпечного та безпечного вугілля вказують на суттєво різні поведінки при вибухових навантаженнях. Вибухонебезпечне вугілля при різкому динамічному навантаженні вибухає з ознаками детонації. Лазерна мікроскопія розподілу наночастинок в антрациті після динамічного навантаження з розмірами в інтервалі 0,3–10 мкм вказує на значне зростання кількості частинок зі зменшенням їх розмірів [16].

Малокутове розсіяння Рентгенового випромінювання (SAXS) та трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) застосовувалися до вивчення мікропористості та мікромінералогії вітринітів у роботах [17–19]. Мікропори та мікромінерали мають розміри від 10 до 1000 Å. Розклад за розмірами є тримодальним з піками при 30, 100 та 220 Å. Ці піки асоційовано з мікропорами, мікромінералами та мезопорами відповідно. Питома поверхня, асоційована з кожним піком, оцінюється як  $140 \pm 20$ ,  $3 \pm 1$  та  $10 \pm 3$  м<sup>2</sup>/г, в той час як відповідні частки об'єму дорівнюють  $0,004 \pm 0,001$ ,  $0,026 \pm 0,005$  та  $0,056 \pm 0,018$  см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup> відповідно. Порівняння результатів, одержаних методами SAXS та ТЕМ, показують добрий збіг [17–19].

ГПВ являє собою самопідтримний процес руйнування газонасиченого вугілля та його перенос у вигенованому потоці газу. Значні

зміни молекулярної структури вугілля без суттєвого підвищення температури можливі тільки в ударно-хвильовому процесі. Основною характерною рисою такого процесу є руйнування вугілля та перехід з навантаженого стану до стану суміші газу та сильно диспергованого вугілля. В цілому такий процес відповідає ударній хвилі розвантаження.

Слабкі ударні хвилі розвантаження в межах макроскопічної теорії вперше досліджено в працях [20,21]. Умовою їх існування є виконання нерівності  $(\partial^2 v / \partial p^2)_s < 0$ , де  $v, p$  — об'єм та тиск газу; похідна обчислюється при сталій ентропії. Така умова може бути виконана поблизу критичної точки рідини в газовій фазі в невеликій області значень параметрів тиску та об'єму. Експериментальне підтвердження існування слабких ударних хвиль розвантаження одержано в [22]. Спроби застосувати уявлення про ударні хвилі розвантаження до проблеми ГПВ газонасиченого вугілля виконано в роботах [23, 24]. В експериментах [24] циліндрична місткість з брикетом вугілля, насиченого газом, різко відкривалася зі сторони основи. Спостерігалось пошарове руйнування вугілля та його переміщення в струмені газу. Розвантаження вугілля відбувалося зі збереженням профілю тиску при переміщенні фронту розвантаження.

Відносно низькі критичні параметри метану ( $T_c = 190,55$  К,  $p_c = 46,41 \cdot 10^5$  Па,  $v_c = 0,006161$  м<sup>3</sup>/кг) в порівнянні з температурами та пластовими тисками у вугляних шахтах приводять до висновку про надкритичний стан метану у вугляних пластах. Тому теорія слабких ударних хвиль розвантаження в рідинах поблизу критичної точки правдоподібно не може бути застосована до самопідтримних ГПВ.

Експериментальні дослідження твердофазних реакцій в явищі Бріджмена вказують на можливість самопідтримних явищ руйнування твердих систем з надшвидкими механохімічними реакціями [25–28]. Самопідтримні механохімічні перетворення в явищі Бріджмена реалізуються в різних режимах: від ударно-хвильового розвантаження до розвантаження з усіма ознаками детонаційних явищ [27, 28]. Можливість реалізації детонації в твердих тілах при відсутності газової фази та при низьких температурах в умовах, що відповідають ефекту Бріджмена, доведено в роботах [27, 28]. Характер протікання хімічних реакцій в твердих тілах в умовах високих тисків та деформації зсуву значно відрізняється від протікання таких реакцій в газовій та рідкій фазах. Швидкості хімічних реакцій та швидкості переносу маси (дифузії) не залежать від температури і на багато порядків більші ніж у рідкій фазі. Макроскопічної теорії сильних ударних та детонаційних хвиль розвантаження на даний час не існує.

У даній роботі розвивається мікроскопічний підхід до явища ГПВ у вугляних шахтах. Аналізується можливість зародження хвилі стиснення в метані внаслідок явища самопришвидшення

фронту хвилі розвантаження всередині пастки з метаном при її різкому відкритті (наприклад, внаслідок застосування вибухових речовин у призабійній частині вугляного пласта). Самопришвидщення фронту розвантаження супроводжується підвищенням тиску на границі системи внаслідок реактивних сил, що діють на систему в приповерхневому прошарку при викиді молекулярних частинок з надтепловими швидкостями. При достатніх розмірах метанових пасток можливим є досягнення тисків у хвилі розвантаження достатніх для дисоціації молекул вугілля при входженні такої хвилі у вугілля. Зародження ударної хвилі на початку ГПВ можливе в конденсованому метані в різко відкритій пастці. Основну роль у такому механізмі відіграє емісія молекул метану. На передньому фронті ударної хвилі молекули метану емітуються в напрямку руху фронту, викликають ударну дисоціацію молекул вугілля та генерують метильні групи та атоми водню. На задньому фронті ударної хвилі молекули метану емітуються і підтримують структуру хвилі стиснення при їх викиді. Кількість генерованих молекул метану є критичною величиною для самопідтримування процесу руйнування молекулярної структури вугілля та генерації метану. Суттєве збільшення кількості генерованого метану досягається при входженні ударної хвилі в нанопористу структуру вугілля. Якщо товщина фронту ударної хвилі порядку розмірів нанопор вугілля, то кількість генерованого метану збільшується в декілька разів, завдяки входженню ударної хвилі в нанопори та генерації метану на поверхні нанопор. Суттєве значення має також об'ємна концентрація нанопор. Присутність нанопор збільшує ефективну площу поверхні, на якій відбувається дисоціація молекул та генерація метану, а також полегшує умови генерації метану в достатній для самопідтримування детонаційної хвилі.

## **2. УМОВИ САМОПРИШВИДШЕННЯ ФРОНТУ РОЗВАНТАЖЕННЯ**

Механізм зародження та початкового розвитку ГПВ залишається одним з нез'ясованих питань кінетики. Спостереження вказують на можливу важливу роль метанових пасток у проблемі ініціювання ГПВ. Значна частина ГПВ відбувається в умовах застосування вибухових речовин для відхилення частини вугляного пласта. Найбільший відомий викид газу та вугілля на шахті імені Ю. О. Гагаріна був спровокований застосуванням вибуху. Вибух супроводжується ударним підвищенням тиску у вугляному пласті та різким відкриттям пласта вугілля. Ясно, що при ударному вибуховому навантаженні та наступному розвантаженні пласта вугілля, в якому є метанова пастка, найімовірнішим є відхилення вугілля по межі такої пастки та різке її відкриття. Тому має сенс теоретично дослідити



можливі наслідки різкого відкриття метанової пастки з точки зору можливого створення умов для явищ, результатом дії яких було би посилення початкових умов стиснення, створеного вибухом.

На можливість самопришвидщення фронту розвантаження в неідеальних системах указано в роботі [29]. В основі підходу лежить використання першого рівняння ланцюжка Боголюбова–Борна–Гріна–Кірквуда–Івона (ББГКІ) для часткових функцій розподілу в неоднорідній рідині для знаходження ефективного одночастинкового колективного поля середніх сил, що діє на окремі молекулі. Такі сили є проявом парних міжмолекулярних взаємодій та кореляцій в неоднорідному конденсованому середовищі. Для ідеальних систем незважених частинок таке поле в цілому відсутнє, і ефекту самопришвидщення фронту розвантаження немає.

Загальне рівняння стану однорідної рідини, молекулі якої взаємодіють за допомогою парних центральних сил, можна записати в термінах роботи виходу молекул з рідини у вакуум [30]:

$$p = n(k_B T - A_{l-v}/2), \quad (1)$$

де  $n$  — густина числа молекул;  $k_B$ ,  $T$  — Больцманнова стала та абсолютна температура;  $A_{l-v}$  — робота виходу молекул з напівобмеженої рідини з пласкою поверхнею у вакуум:

$$A_{l-v} = \frac{4\pi}{3v_0} \int_0^\infty dR \frac{\partial \Phi}{\partial R} g_0(R) R^3; \quad (2)$$

$\Phi(R)$  — енергія взаємодії двох молекул;  $g_0(R)$  — парна функція розподілу молекул однорідної рідини;  $v_0$  — об'єм, що припадає на одну молекулу. При заданих величинах тиску  $p$ , густини числа молекул  $n$  та температури  $T$  рідини за допомогою (1) можна розрахувати роботу виходу:

$$A_{l-v} = 2(k_B T - p/n). \quad (3)$$

З формули (3) випливає, що при певних значеннях термодинамічних параметрів  $p$ ,  $T$ ,  $n$  робота виходу молекул  $A_{l-v}$  може набувати від'ємних значень. У випадку різко відкритої поверхні рідини з такими термодинамічними параметрами молекулі зможуть бути емітовані поверхнею. Швидкість емітованих молекул  $u$  можна оцінити з рівності кінетичної енергії молекулі маси  $M$  та модуля роботи виходу

$$Mu^2/2 = |A_{l-v}|. \quad (4)$$

З співвідношень (3), (4) випливає, що швидкість емітованих мо-

лекуль може суттєво відрізнятися від їх теплових швидкостей. При цьому знак роботи виходу та її абсолютне значення визначаються балансом двох величин  $k_B T$  та  $p/n$ . Якщо виконується нерівність

$$k_B T \ll p/n, \quad (5)$$

то з поверхні рідини будуть емітуватися атоми, молекули зі значними надтепловими швидкостями. Такий стан рідини може бути реалізований фізично при різкому відкритті поверхні стисненої рідини.

Розглянемо питання про швидке розвантаження стисненої напівобмеженої рідини. Розв'язання задачі про розвантаження газових систем різної геометрії в межах газової динаміки детально описано в [31]. Тиск  $p'$ , що відповідає реактивній силі при одновимірному витіканні рідини густиною  $\rho$  зі швидкістю  $u$ , можна записати у вигляді [32]

$$p' = \rho u^2. \quad (6)$$

Тиск реактивної сили, утворений потоком емітованих молекул, (6) можна записати

$$p' = M n u^2 = 2n |A_{l-v}|, \quad (7)$$

де  $n$  — густина числа молекул.

Умову рівності тиску в рідині та тиску реактивної сили при емісії молекул з відкритої поверхні рідини  $p' = p$  з урахуванням рівняння стану (3) можна записати у вигляді

$$2n |A_{l-v}| = n(k_B T - A_{l-v}/2). \quad (8)$$

Розв'язуючи рівняння (8) відносно  $|A_{l-v}|$ , одержуємо умову самопідтримування тиску в рідині за рахунок реактивної сили, що виникає внаслідок емісії частинок:

$$A_{l-v} = -2k_B T/3. \quad (9)$$

Умові самопришвидшення емісії молекул з розвантаженої поверхні рідини відповідає необхідна вимога  $p' > p$  (умова стиснення рідини внаслідок емісії частинок), яку можна записати у вигляді нерівності

$$A_{l-v} < -2k_B T/3. \quad (10)$$

Умові (9) відповідає гранична лінія самопришвидшення (самопідтримування) емісії молекул. При виконанні нерівності (10) в результаті емісії молекул з поверхні в приповерхневому прошарку

рідини формується хвиля стиснення. Таке стиснення, в свою чергу, призводить до посилення нерівності (5) і збільшення потоку емітованих поверхнею частинок. Такий зв'язок між роботою виходу частинок та реактивною силою, що виникає внаслідок емісії, призводить до можливості зародження самопідтримної хвилі стиснення в рідині. У граничному випадку хвиля стиснення перетвориться в ударну хвилю. Якщо ж ударна хвиля достатньої інтенсивності потрапить у порувате вугілля, то можливе її фактичне перетворення в хвилю, на фронті якої буде відбуватися дисоціація молекул вуглеводнів з виділенням метильних груп та водню.

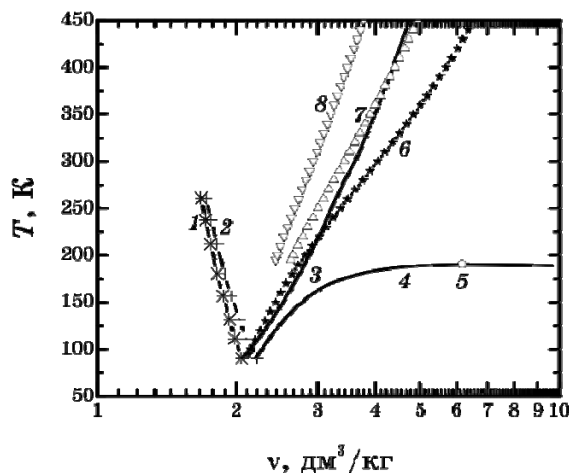
В експериментах з ініціювання детонації в рідкому нітрометані за допомогою ударної хвилі спостерігалася початкова фаза формування детонаційної хвилі [33]. Експеримент вказує на існування періоду індукції при зародженні детонаційної хвилі. На протязі цього періоду ударна хвиля спочатку зменшує свою швидкість, а потім починає пришвидшуватися і в певний момент часу на фронті ударної хвилі починається розклад нітрометану та зародження, власне, детонаційної хвилі. Перетворення ударної хвилі в детонаційну відбувається на віддальх порядку декількох сантиметрів. Важливо, що в експериментах [33] ударна хвиля зароджувалася коротким ударом (лайнром) і в наступному ніяк не підтримувалася. У всіх теоретичних дослідженнях ударних та детонаційних хвиль в межах гідродинаміки та термодинаміки [31–34] постулюється наявність толока, який підтримує стаціонарну ударну чи детонаційну хвилю і формує макроскопічний потік, що має певну масову швидкість у напрямку поширення хвилі. Указаний експеримент з ініціювання детонації в нітрометані [33] залишився непоясненим.

Експериментальні дані, що вказують на наявність кумуляційних струменів на фронтах детонаційних хвиль, які направлені в напрямку руху фронту нормальної детонації, одержані в роботі [35]. Показано, що наявність порожнеч у вибуховій речовині призводить до формування кумулятивних струменів і масо- та енергопереносу з області хемічних реакцій в незбурену зону. Головна частина струменя рухається приблизно в 2 рази швидше, ніж швидкість руху фронту нормальної детонації. Ці експериментальні результати повністю узгоджуються з представленим в роботі [29] механізмом генерації «гарячих точок» у фронтах детонаційних хвиль у конденсованих енергетичних матеріалах.

Для модельних обчислень властивостей ударно-стисненого метану використовувалися модельний потенціал Леннард-Джонса з параметрами  $\varepsilon = 144 \text{ К}$  та  $\sigma = 3,796 \text{ \AA}$ , що бралися з [36],

$$\Phi(R) = 4\varepsilon[(\sigma/R)^{12} - (\sigma/R)^6] \quad (11)$$

та наближення Уікса–Чандлера–Андерсена (WCA) [37, 38] для па-



**Рис. 1.**  $v$ - $T$  діаграма метану: криві 1 та 2 — лінії рівноваги тверде тіло-рідина (залежності  $v_{\text{sol}}(T)$  та  $v_{\text{lia}}(T)$ ); 3 — лінія самопідтримування тиску в рідині; 4 — лінія рівноваги рідина-газ; 5 — критична точка; лінії 6, 7 та 8 відповідають ізобарам при тисках  $p = 400, 600, 1000$  бар відповідно.

рної функції розподілу молекул.

На рисунку 1 в змінних питомий об'єм-температура  $v$ - $T$  для метану показані експериментальні залежності:  $T(v_{\text{sol}})$  для лінії рівноваги тверде тіло-рідина — крива 1 [39] ( $v_{\text{sol}}$  — питомий об'єм твердого метану);  $T(v_{\text{lia}})$  для лінії рівноваги рідина-тверде тіло — крива 2 [39] ( $v_{\text{lia}}$  — питомий об'єм рідкого метану). Також показана розрахована гранична лінія самопришвидження фронту хвилі розрідження, для точок якої виконується рівність  $A_{l-v} = -2k_B T/3$  — крива 3; лінія рівноваги рідина-газ — крива 4 та критична точка — 5 [40]. Також на рисунку 1 показано лінії ізобар для метану відповідно для тисків  $p = 400$  бар — крива 6, для тиску  $p = 600$  бар — крива 7, для тиску  $p = 1000$  бар — крива 8. Дані для ізобар бралися з довідника [41].

З аналізу представлених на рис. 1 даних випливає висновок, що початковою умовою прояву явища самопришвидження фронту розрідження при різкому відкритті метанової пастки при температурах порядку  $T \cong 300$  К є початкове ударне стиснення метану до тисків порядку  $p \cong 500$  бар. Таке стиснення метану можливе при відкритті метанових пасток за допомогою вибухів або ударних інструментів, широко використовуваних у практиці підземних робіт. Виконання такої умови полегшується тим фактом, що метан у пастці знаходиться при тисках порядку або більших 100 бар. Ясно також, що необхідною умовою перетворення хвилі стиснення в ударну хвилю з інтенсивністю достатньою для дисоціації молекул вуглеводнів є достатній розмір пастки. Розрахунок конкретних значень розмірів пастки потребує формулювання та розв'язання відповідної

кінетичної задачі.

### 3. МІКРОСКОПІЧНИЙ КРИТЕРІЙ ДИСОЦІАЦІЇ МОЛЕКУЛЬ

Можливість генерації метану при виході ударної хвилі з метанової пастки у вугілля пов'язана з виконанням необхідних умов. Однією з умов є ударна дисоціація молекул вугілля при взаємодії з ударною хвилею. Для оцінки термодинамічних умов на фронті ударної хвилі, при яких у напрямку поширення хвилі будуть емітуватися молекули метану з достатньою для ударної дисоціації молекул кінетичною енергією, використовувалося рівняння стану рідкого метану у формі (1). Оскільки енергії дисоціації молекул вугілля порядку енергії дисоціації молекул метану, то як додаткова умова вимагалось виконання рівності

$$A_{l-v} = 2E_{\text{diss}}, \quad (12)$$

де  $E_{\text{diss}}$  — енергія дисоціації молекули метану. Енергії руйнування зв'язків у молекулі метану  $\text{CH}_4$  за різними схемами дисоціації [13] показано в табл. Середня енергія руйнування зв'язку в молекулі  $\text{CH}_4$  дорівнює 4,254 еВ.

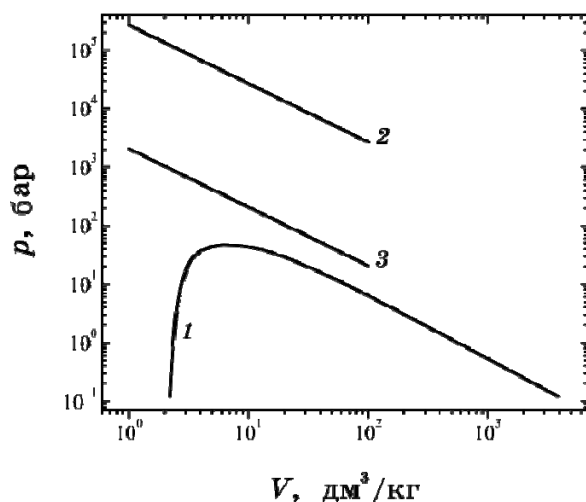
**ТАБЛИЦЯ.** Енергії руйнування зв'язків в молекулі метану

Схема руйнування	Енергія руйнування зв'язку, еВ
$\text{CH}_4 = \text{CH}_3 + \text{H}$	4,44
$\text{CH}_3 = \text{CH}_2 + \text{H}$	4,69
$\text{CH}_2 = \text{CH} + \text{H}$	4,39
$\text{CH} = \text{C} + \text{H}$	3,51

Після підставлення умови (11) в (1) одержуємо

$$p = n(k_B T + E_{\text{diss}}). \quad (13)$$

Рівняння (13) описує в змінних  $p$ ,  $v$ ,  $T$  необхідні термодинамічні умови на фронті ударної хвилі, при виконанні яких на фронті буде відбуватися ударна дисоціація молекул. Вибір умови дисоціації (12) відповідає ударній дисоціації однієї молекули при зіштовхуванні двох молекул метану. Тому рівняння (13) відповідає ступеню дисоціації  $\alpha = 0,5$ . На рисунку 2 в фазовій площині  $p-v$  показано лінію рівноваги рідина-газ для метану, а також лінію ударної дисоціації молекул метану, яка розраховувалася при виборі  $A_{l-v} = 2E_{\text{diss}} = 8,88$  еВ та при виборі температури  $T = 300$  К. Рівняння (12) та (13) відповідають критерію ударної дисоціації молекул у



**Рис. 2.**  $p$ - $V$  фазова діаграма метану: 1 — лінія рівноваги рідина–газ; 2 — лінія ударної дисоціації у фронті плоскої ударної хвилі (ступінь дисоціації  $\alpha = 0,5$ ); 3 — гранична лінія самопришвидшення ( $T = 300$  К).

фронті плоскої ударної хвилі. Умові повної ударної дисоціації (ступінь  $\alpha = 1$ ) відповідає виконання умови  $p = n(k_B T + E_{\text{diss}})$ . На рисунку 2 також показано граничну лінію 3 самопідтримування та самопришвидшення фронту розвантаження стисненої рідини, яка відповідно до (1) та (9) описується рівнянням

$$p = 4nk_B T/3. \quad (14)$$

При термодинамічних параметрах, що відповідають точкам, розташованим вище лінії 3, реалізуються умови самопришвидшення фронту розвантаження.

Як видно з рис. 2, умови самопідтримування та самопришвидшення фронту розвантаження (крива 3) реалізуються при значно менших значеннях тисків в порівнянні з умовами реалізації явища ударної дисоціації (крива 2). Тому ясно, що перетворення фронту розвантаження в ударну хвилю розвантаження достатньої для ударної дисоціації молекул інтенсивності потребує певної довжини пробігу. З експериментів [27, 28] відомо, що в умовах явища Бриджмена фронт розвантаження перетворюється в детонаційний фронт на віддалі порядку сантиметрів. Аналогічно, в нітродетані при збудженні детонації ударною хвилею остання перетворюється в детонаційну хвилю на віддалі порядку декількох сантиметрів [33]. Тому можна думати, що в рідкому метані хвиля розвантаження може досягти інтенсивності ударної хвилі достатньої для запуску механізму дисоціації на віддальх порядку декількох сантиметрів.

На рисунку 3 показані залежності одночастинкового потенціалу, що діє на молекулі метану в приповерхневому прошарку (метан займає півпростір  $z < 0$ ) при трьох різних значеннях питомого об'єму та при температурі  $T = 300$  К. Зі зменшенням питомого об'єму характер одночастинкового потенціалу змінюється від притягального для окремих молекул (криві 1 та 2) до відштовхувального (крива 3).

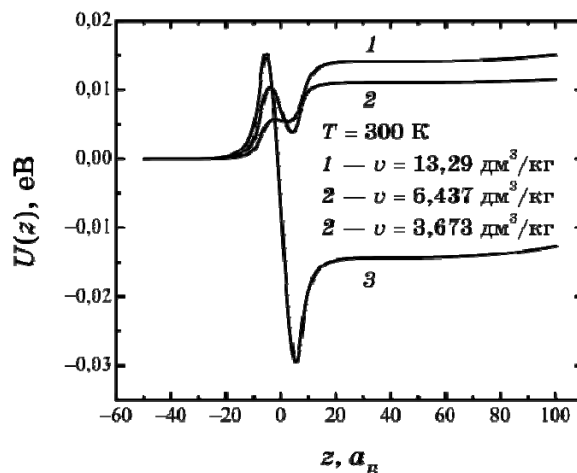
Залежності одночастинкового потенціалу, що діє на молекулі в прошарку стисненого метану товщиною  $d = 20a_B$  для двох значень температур та питомих об'ємів, показано на рис. 4. Температури та питомі об'єми відповідають значенням на лінії граничного стиснення метану [29].

Одночастинковий потенціал має відштовхувальний щодо окремих молекул метану характер. Кривій 2 на рис. 4 відповідають роботи виходу молекул з прошарку достатні для ударної дисоціації молекул при парних зіткненнях (ступінь дисоціації  $\alpha = 0,5$ ). Масштаби значень одночастинкових потенціалів, показаних на рис. 3 та рис. 4, суттєво відрізняються. Тому у випадку напівобмеженого метану та контактного з ним прошарку стисненого метану (рис. 5) підсумковий одночастинковий потенціал мало відрізняється від потенціалу прошарку стисненого метану (рис. 4). Для можливості реалізації ударної дисоціації молекул на фронті ударної хвилі необхідною умовою є можливість самопідсилення та самопришвидщення початкової хвилі стиснення. Такий ефект можливий при різкому (фактично ударному) відкритті метанової пастки. Стиснений прошарок метану на фронті ударної хвилі відіграє подвійну роль. З одного боку емісія молекул у напрямку поширення хвилі призводить до ударної дисоціації молекул на фронті. З іншого боку, емісія молекул в протилежному напрямку забезпечує ефект самопідтримування ударної хвилі.

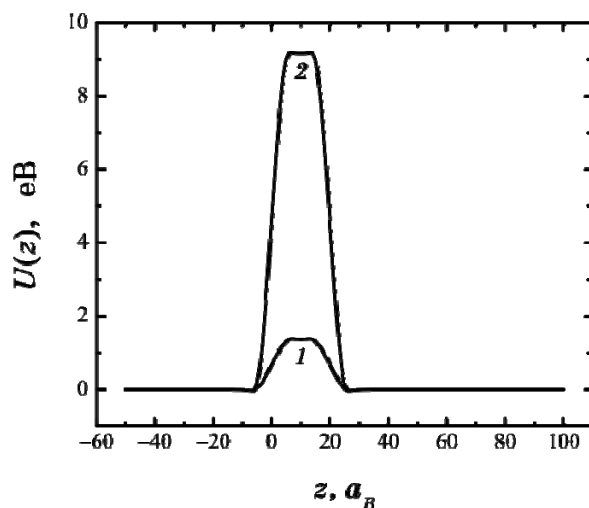
Вихід ударної хвилі достатньої інтенсивності з метану у вугілля може забезпечити дисоціацію молекул вугілля та відрив метильних груп та водню від молекул вугілля. Кінетичної теорії емісійних процесів з прошарку стисненого на фронті ударної хвилі метану на даний час немає.

#### 4. РОЛЬ НАНОПОРИСТОЇ СТРУКТУРИ ВУГІЛЛЯ

Розглянемо роль нанопористої структури вугілля в процесі ГПВ. Після формування в метані ударної хвилі внаслідок самопідтримування та самопришвидщення емісії молекул роль метану зводиться до створення та підтримування профілю одночастинкового потенціалу в стисненому прошарку метану, достатнього для реалізації дисоціації молекул на передньому фронті та забезпечення достатньої реактивної сили на задньому фронті ударної хвилі. При входженні у вугілля ударної хвилі умови самопідтримування її суттєво



**Рис. 3.** Одночастинковий потенціал поблизу поверхні напівобмеженого метану ( $z < 0$ ) при температурі  $T = 300$  К та різних значеннях питомого об'єму.

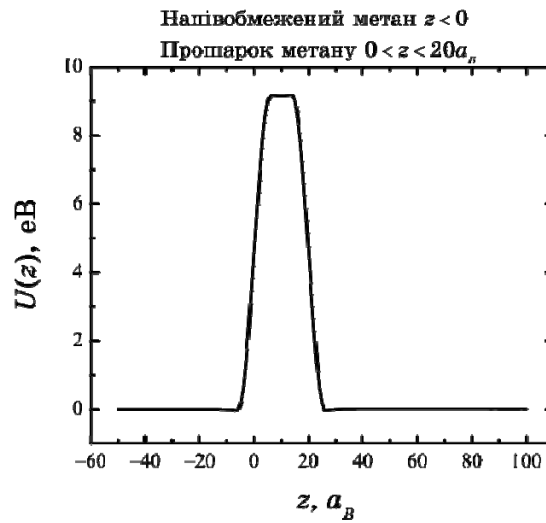


**Рис. 4.** Одночастинковий потенціал поблизу поверхні прошарку стисненого метану товщиною  $d = 20a_B$ . 1 —  $T = 300$  К,  $\nu = 1,536$   $\text{дм}^3/\text{кг}$ ; 2 —  $T = 2620$  К,  $\nu = 1,18$   $\text{дм}^3/\text{кг}$ .

змінюються.

Однією з необхідних умов є додаткова генерація молекул метану окрім молекул, що знаходилися в структурі вугілля. Оптимальні умови для додаткової генерації реалізуються за наявності в структурі вугілля нанопор з розмірами порядку товщини фронту удар-





**Рис. 5.** Одночастинковий потенціал поблизу поверхні напівобмеженого метану та прошарку стисненого метану товщиною  $d = 20a_B$ . Температура та питомий об'єм: напівобмеженого метану (1) —  $T = 300 \text{ K}$ ,  $\nu = 6,437 \text{ дм}^3/\text{кг}$ , прошарку стисненого метану (2) —  $T = 2620 \text{ K}$ ,  $\nu = 1,18 \text{ дм}^3/\text{кг}$ .

ної хвилі. Якщо на шляху ударної хвилі зустрічається поря радіуса  $R$ , то генерація метану буде відбуватися не на площі  $\pi R^2$ , а на поверхні площею  $4\pi R^2$ , що відповідає врахуванню внутрішньої поверхні пори. Ефективна додаткова площа, на якій відбувається генерація метану, дорівнює  $3\pi R^2$ . Тоді в три рази збільшується поверхня, на якій генеруватиметься метан. Ясно, що ефективність дії ударної хвилі визначається також об'ємною концентрацією нанопор, тобто їх кількістю, що припадає на одиницю поверхні на глибині порядку товщини фронту ударної хвилі.

Критичність явища генерації метану у вугіллі, тобто границя початку генерації кількості молекул метану, достатньої для самопідтримування процесу розкладу вугілля, визначається декількома факторами. По-перше, потенціальною енергією молекул метану в одночастинковому потенціалі, яка повинна забезпечити кінетичну енергію порядку 3–4 eV на передньому фронті ударної хвилі. По-друге, достатньою кількістю генерованих молекул метану. Якщо  $n$  — об'ємна концентрація нанопор радіуса  $R$ ,  $d$  — товщина фронту ударної хвилі;  $S$  — площа поверхні, на яку потрапила ударна хвиля, то кількість нанопор у прошарку товщиною  $d$  буде рівною  $Sdn$ , Площа поверхні нанопор у такому прошарку буде  $Sdn4\pi R^2$ . Якщо прийняти  $d \cong R$ , то ефективна площа, на якій додатково може генеруватися метан буде  $4\pi R^3 Sn$ . Тоді суттєве збільшення кількості генерованого ударною хвилею метану буде мати місце, якщо параме-

три задачі задовольняють системі

$$4\pi R^3 n \gg 1, \quad d \cong R. \quad (15)$$

Швидкість емітованих молекул метану можна розрахувати на основі розрахунків одночастинкового потенціалу, що діє на молекулі:

$$u = \sqrt{2|A_{l-v}| / M}. \quad (16)$$

Так, для розподілу одночастинкового потенціалу, показаного на рис. 5 (крива 2), швидкість емітованих молекул метану на передньому фронті буде достатньою для дисоціації молекул і дорівнює  $u = 10487$  м/с, на задньому фронті  $u = 10479$  м/с. Різниця швидкостей на передньому та задньому фронтах обумовлена додатною роботою виходу молекул з напівобмеженого метану у вакуум.

## 5. ВИСНОВКИ

У даній роботі досліджуються необхідні умови реалізації ГПВ у вугляних шахтах.

Однією з необхідних умов є умова самопідтримування та самоприскорення явища емісії молекул з різко відкритої поверхні рідкого метану.

У роботі показано можливість реалізації ударних хвиль розрідження внаслідок емісії молекул.

Розраховані положення граничних ліній самопідтримування явища емісії молекул на фазових площинах  $v-T$  та  $p-v$ .

На відміну від наявних уявлень про можливість утворення ударних хвиль розрідження, в роботі не використовувалася макроскопічна теорія слабких ударних хвиль. Суттєво використовувалися рівняння ББГКІ, які на мікроскопічному рівні описують умови термодинамічної та механічної рівноваги в довільній неоднорідній системі. Тому одержані результати є більш загальними порівняно з існуючою теорією слабких ударних хвиль розрідження. Відповідно, на фазових діаграмах вказані області реалізації ударних хвиль розрідження, які не локалізовані в околі критичної точки переходу рідина-газ. Потрапляння системи в стани в таких областях можуть призводити до зародження ударних та детонаційних хвиль. Наявні експерименти на Бріджменових кувалдах ясно вказують на таку можливість.

Іншою необхідною умовою утворення ударних та детонаційних хвиль розвантаження у вугіллі є наявність системи нанопор, яка може суттєво підвищити ефективність дисоціації молекул вугілля та генерації метану на фронті ударної хвилі розрідження. Така мо-

жливість пов'язана з додатковими умовами на розміри нанопор та їх концентрацію (система (15)).

У даній роботі сформульовано також необхідні ознаки можливості реалізації ГПВ. Однією з ознак є наявність у вугляному масиві метанових пасток з розмірами, які будуть достатні для перетворення хвилі розрідження в ударну та детонаційну хвилю розрідження. Іншою ознакою можливих ГПВ є нанопориста структура вугілля.

Експериментальні вимірювання характеристик наноструктури вугілля вимагають складних експериментальних методик з малокутового розсіяння різних випромінень. Наскільки відомо автору, такі методики в практиці дотепер не використовуються.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. М. И. Большинский, Б. А. Лысыков, А. А. Каплюхин, *Газодинамические явления в шахтах* (Севастополь: Вебер: 2003).
2. Г. Грицко, *Наука в Сибири*, № 32–33: 2617 (2007); <http://www.sbras.ru/HBC/hbc.phtml?17+428+1>
3. [http://w341.wrzuta.pl/film/7qnIE5gU4qh/boom\\_kopalnia\\_barbara\\_mikolow\\_boom](http://w341.wrzuta.pl/film/7qnIE5gU4qh/boom_kopalnia_barbara_mikolow_boom)
4. И. М. Глуценко, *Теоретические основы технологии горючих ископаемых* (Москва: Металлургия: 1990).
5. А. Д. Алексеев, Е. В. Ульянова, Т. А. Василенко, *Успехи физических наук*, 175, № 11: 1217 (2005).
6. А. Д. Алексеев, Т. А. Василенко, К. В. Гуменник, Н. А. Калугина, Э. П. Фельдман, *Журнал технической физики*, 77, № 4: 65 (2007).
7. М. Ф. Яновская, Н. И. Брызгалова, Т. М. Хренкова, Ю. А. Хрусталева, В. С. Кирда, *Химия твердого топлива*, № 1: 20 (1986).
8. С. Д. Викторов, А. Н. Кочанов, В. Н. Одинцев, *IX International Conference 'New Ideas in Earth Sciences' (14–17 апреля 2009 г., Москва)*, с. 134.
9. А. Д. Алексеев, Г. М. Зелинская, А. Г. Ильинский, И. Г. Кабан, Ю. В. Лепева, Г. С. Могильный, Е. В. Ульянова, А. П. Шпак, *Физика и техника высоких давлений*, 18, № 3: 35 (2008).
10. О. Н. Малинникова, Г. Н. Фейт, *Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал)*, № 8: 196 (2004).
11. О. Н. Малинникова, *IX International Conference 'New Ideas in Earth Sciences' (14–17 апреля 2009 г., Москва)*, с. 155.
12. С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, Н. А. Куцева, В. В. Трачевский, Ю. А. Загородний, *Доповіді НАН України*, № 11: 73 (2008).
13. Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев, Ю. А. Лебедев, В. А. Медведев, В. К. Потапов, Ю. С. Ходеев, *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средства к электрону* (Москва: Наука: 1974).
14. И. М. Воскобойников, *Химическая физика*, 5, № 5: 697 (1986).
15. Р. Ф. Трунин, М. В. Жерноклетов, Н. Ф. Кузнецов, Ю. Н. Сутулов, *Химическая физика*, 8, № 4: 539 (1989).
16. А. А. Осокин, *Второй Международный форум по нанотехнологиям (6–8 октября 2009 г.)*; [http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/young/05/Osokin\\_A.A.pdf](http://rusnanotech09.rusnanoforum.ru/Public/LargeDocs/theses/rus/young/05/Osokin_A.A.pdf)

17. L. A. Harris and C. S. Yust, *Fuel*, **55**, No. 3: 233 (1976).
18. J. S. Lin, R. W. Hendricks, L. A. Harris, and C. S. Yust, *Journal of Applied Crystallography*, **11**, Part 5: 621 (1978).
19. L. A. Harris and C. S. Yust, *Advances in Chemistry*, **192**, Ch. 21: 321 (1981).
20. H. A. Bethe, *Report on 'The Theory of Shock Waves for an Arbitrary Equation of State'*, Subsection B-1-B OSRD No.545, Serial No.237, May 4, 1942 (Division B, National Defence Research Committee of the Office of Scientific Research and Development).
21. Я. Б. Зельдович, *Журнал экспериментальной и теоретической физики*, **16**, № 4: 363 (1946).
22. А. А. Борисов, А. А. Борисов, С. С. Кутателадзе, В. Е. Накорков, *Письма в ЖЭТФ*, **31**, № 11: 619 (1980).
23. J. Litwiniszyn, *Shock Waves*, **3**: 223 (1994).
24. M. Gawor, J. Litwiniszyn, J. Rysz, and A. Z. Smolarski, *Archives of Mining Sciences*, **45**, No. 3: 347 (2000).
25. P. W. Bridgman, *Phys. Rev.*, **48**, No. 15: 825 (1935).
26. П. В. Бриджмен, *Исследования больших пластических деформаций и разрыва* (Москва: ИИЛ: 1954).
27. Н. С. Ениколопян, А. А. Мхитарян, А. С. Карагезян, *Доклады АН СССР*, **288**, № 3: 657 (1986).
28. Н. С. Ениколопян, *Доклады АН СССР*, **302**, № 3: 630 (1988).
29. С. С. Каим, С. Д. Каим, Р. Рокк, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **7**, вып. 4: 1201 (2009).
30. Я. С. Каим, С. Д. Каим, *Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии*, **4**, вып. 3: 537 (2006).
31. Я. Б. Зельдович, А. С. Компанец, *Теория детонации* (Москва: Государственное издательство технико-теоретической литературы: 1955).
32. К. П. Станюкович, *Неустановившиеся движения сплошной среды* (Москва: Наука: 1971).
33. А. Н. Дремин, С. Д. Савров, В. С. Трофимов, К. К. Шведов, *Детонационные волны в конденсированных средах* (Москва: Наука: 1970).
34. Я. Б. Зельдович, *Теория ударных волн и введение в газодинамику* (Москва–Ленинград: Издательство Академии наук СССР: 1946).
35. О. В. Ольхов, Н. А. Володина, А. В. Федоров, *Международная конференция «Забабахинские научные чтения» (15–19 марта 2010 г., Снежинск, Челябинская область, РФ)*.
36. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley: 1954).
37. H. C. Andersen, J. D. Weeks, and D. Chandler, *Physical Review A*, **4**, No. 4: 1597 (1971).
38. L. Verlet and J. J. Weis, *Physical Review A*, **5**, No. 2: 939 (1972).
39. V. M. Cheng, M. B. Daniel, and R. K. Crawford, *Physical Review B*, **11**, No. 10: 3972 (1975).
40. Н. Б. Варгафтик, *Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей* (Москва: Наука: 1972).
41. В. А. Загорученко, А. М. Журавлев, *Теплофизические свойства газообразного и жидкого метана* (Москва: Издательство Комитета стандартов, мер и измерительных приборов при Совете министров СССР: 1969).