

ФІЗИКА ТВЕРДОГО ТІЛА, ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИН

УДК 622.333:537.32; 622.023:539.217.5

Г.Г. Пивняк, д-р техн. наук, проф.,
академик НАН України,
В.В. Соболев, д-р техн. наук, проф.,
А.О. Филиппов

Государственное высшее учебное заведение
„Национальный горный университет“, г. Днепропетровск,
Украина, e-mail: valeriyasobolev@rambler.ru

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В КАМЕННЫХ УГЛЯХ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ СЛАБЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И МАГНИТНЫХ ПОЛЕЙ

G.G. Pivnyak, Dr. Sci. (Tech.), Professor,
Acad. of the National Academy of Science of Ukraine,
V.V. Sobolev, Dr. Sci. (Tech.), Professor,
A.O. Filippov

State Higher Education Institution „National Mining
University“, Dnepropetrovsk, Ukraine,
e-mail: valeriyasobolev@rambler.ru

PHASE TRANSFORMATIONS IN BITUMINOUS COALS UNDER THE INFLUENCE OF WEAK ELECTRIC AND MAGNETIC FIELDS

Цель. Установить механизм образования подвижных компонентов в углях при воздействии электрического поля и возможное их участие в формировании твердой фазы при воздействии на систему слабого магнитного поля.

Материалы и методика исследований. Образцы готовились из измельченного до фракций 200/100 мкм каменного угля с характеристиками: С – 86,6%, Н – 5,7%, $R_0 \geq 1,03\%$, $Y=18$ мм, $W=1,1\%$, $V^{daf}=33,2\%$, $Q^{daf}=36,4$ МДж/кг. Максимальная температура нагрева при электрофизических обработках не превышала 400 К. Разность потенциалов и величина тока задавались источником питания и составляли 1 В, 10 В, 100 В и 0,1 А соответственно. Магнитное поле напряженностью до 240 А/м в образце возбуждалось током, проходящим через катушку нагрева. Длительность обработки каждого образца не превышала 4 часа. Использовалось следующее оборудование: прибор термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC METTLER TOLEDO, оптический микроскоп LEICA DM ILM, лазерный дифракционный анализатор размеров частиц SHIMADZU SALD-301V и калориметр С-2000 ИКА. Инфракрасные спектры углей были сняты на Фурье ИК спектрометре ФСМ-1201 с пропуском в спектральном диапазоне 400–5000 см^{-1} . Рентгеноструктурные исследования углей проводились на установке ДРОН-3.

Результаты. Прохождение слабого электрического тока инициирует в углях химические реакции типа „твердая фаза → газ“, увеличивая концентрацию парамагнитных центров (ПМЦ) в алифатических и ароматических структурах. При воздействии слабого магнитного поля химические реакции в угольном веществе направлены, главным образом, на увеличение количества твердой фазы и образование устойчивых молекул газа в результате рекомбинации свободных радикалов.

Научная новизна. В углях с большим количеством алифатических цепей (низкой степени углефикации) под действием электрического поля протекают процессы деструкции наноструктуры так же интенсивно как, например, в результате тепловых, механохимических и радиационно-химических превращений.

Практическая значимость. Результаты обработки угля в слабом электрическом поле могут быть использованы в процессах его деструкции и газификации, при воздействии слабого магнитного поля – в создании нового способа „деактивации“ выбросоопасного состояния в углях.

Ключевые слова: уголь, деструкция, газификация, свободные радикалы, электрическое поле, магнитное поле

Актуальность. Создание экономически эффективных, энергосберегающих и экологически безопасных технологий добычи и переработки углей требует разработки новых методов, позволяющих управлять дестабилизационными процессами в структуре угля. Поведение наноструктуры угля, особенно при одновре-

менном воздействии нескольких физических параметров (электрическое поле, магнитное поле, температура, давление и т.п.) с учетом пористости и роли флюидов, практически не изучено. Но, несмотря на это, можно предположить, что каждый из перечисленных параметров на определенном этапе углеобразовательного процесса играл ведущую роль в формировании химических и физических характеристик угля.

© Пивняк Г.Г., Соболев В.В., Филиппов А.О., 2012

Результаты некоторых исследований физических свойств углей, причин возникновения и сохранения в их структуре нестабильных состояний (например, потенциально способных к выбросам) и зависимости этих состояний от комплекса физических воздействий не могут быть интерпретированы с точки зрения традиционных представлений. Такое состояние можно объяснить тем, что в исследованиях специфической структуры каменного угля, органические компоненты которой относятся преимущественно к наноразмерным объектам, используется устаревшая методология, в соответствии с которой изучают микро-размерные системы. Здесь же следует обратить внимание на особенности физических свойств атомарного углерода и углеродных фаз (графены, нанотрубки, частицы углерода, цепочки), которые чаще всего не принимаются во внимание, но оказывают принципиальное влияние на физико-химические характеристики угля, отражаются на реакции угольного вещества при энергетических воздействиях.

Поведение наноструктуры угля, изменчивость физико-химического состояния его макрообъемов оказывает непосредственное влияние на устойчивость системы „уголь – газ“. Деградация такой системы, как правило, начинается с разрыва отдельных химических связей в компонентах углях [1] и заканчивается созданием условий неустойчивости в ограниченных объемах угольного пласта с угрозой развития газодинамических явлений. Таким образом, сформированная система с новым состоянием может существенно влиять на характер распределения напряжений в породном массиве вокруг выработки.

Научный интерес представляют исследования влияния слабых электрических и магнитных полей на фазовые переходы в углях. Этот интерес вызван тем, что в природе тектоническая активизация сопровождается не только сложным деформированием горных пород, но и увеличением значений напряженностей этих полей.

Исследования природы газодинамических явлений следует сконцентрировать на причинах и физико-химических механизмах изменения степени устойчивости как отдельных наноразмерных компонентов угля, так и наноструктуры угля в целом. Актуальность данных исследований обусловлена необходимостью создания единой системы физических представлений о внезапных выбросах [2] и эффективных способов их подавления.

Цель работы. Установить механизм образования подвижных компонентов в углях при воздействии электрического поля и возможное их участие в формировании твердой фазы при воздействии на систему слабого магнитного поля.

Материалы и методика исследований. В экспериментах использовался каменный уголь, имеющий следующие характеристики: содержание углерода 86,6%, водорода 5,7%, показатель отражения витринита $R_0 \geq 1,03\%$, $Y=18$ мм, $W=1,1\%$, $V^{daf}=33,2\%$, теплота сгорания $Q^{daf}=36,4$ МДж/кг. Образцы готовились из угля, измельченного до фракций 200/100 мкм (по дан-

ным лазерного дифракционного анализа размеры исходных частиц угля 214,5–111,7 мкм). Среднее значение массы каждого образца ~ 1,28 г. Перед проведением исследований уголь высушивался при температуре 35°C в течение 24 час. Максимальная температура нагрева при электрофизических обработках не превышала 400 К. Эксперименты проводились по методике, описанной в [3]. Разность потенциалов и величина тока задавались источником питания и составляли 1 В, 10 В, 100 В и 0,1 А соответственно. Максимальная температура нагрева при магнитных обработках не превышала 300 К. Магнитное поле в образце возбуждалось проходящим током через катушку нагрева. Максимальная напряженность пульсирующего магнитного поля, создаваемого катушкой, не более 240 А/м. Длительность обработки каждого образца не превышала 4 час.

Рентгеноструктурные исследования углей проводились на установке ДРОН-3. Комплексные исследования физико-химических характеристик проводились в лабораториях ГП НПО „Павлоградский химический завод“ с использованием следующего оборудования: прибора термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии TGA/DSC METTLER TOLEDO (Швейцария), оптического микроскопа LEICA DM ILM (Германия), лазерного дифракционного анализатора размеров частиц SHIMADZU SALD-301V (Япония) и калориметра С-2000 ИКА (Германия). Инфракрасные спектры углей были сняты на ИК-Фурье спектрометре ФСМ-1201 (Россия) с пропусканием в спектральном диапазоне 400-5000 см⁻¹.

Экспериментальные результаты. На всех дифрактограммах исследуемых образцов угля выделяются два сильно размытых максимума, которые соответствуют углам 2θ: 24 и 43 град, рис. 1 (некоторые данные дифрактограмм приведены в табл. 1).

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

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“.

Для угля, обработанного в магнитном поле (МП), существенно интенсивнее линии кристаллической фазы, по отношению к исходному образцу и обработанному в электрическом поле (ЭП). Значения межплоскостных расстояний для этих линий (в нм): 0,455; 0,424; 0,403 – слабые линии 0,371 и 0,338. Последняя из них совпадает с линией графита. Эти линии расположены в области первого максимума. В области второго максимума на дифрактограммах всех исходных

образцов фиксируются линии, которые можно отнести к кристаллической фазе, имеющей межплоскостное расстояние $d = 0,199\text{--}0,200$ нм, близкое по значению к линии графита – второй по интенсивности $d = 0,202$ нм. Эта линия присутствует на всех образцах, но наиболее интенсивна на образцах, обработанных в МП.

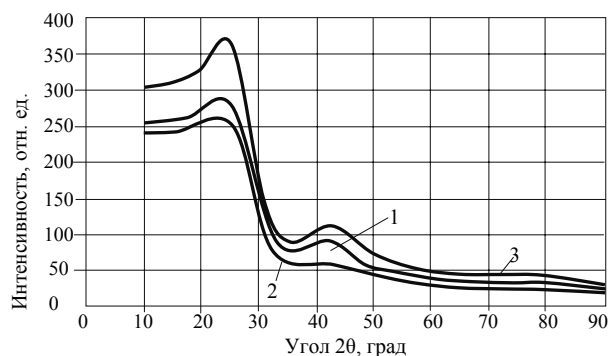


Рис. 1. Дифрактограммы исследуемого угля: 1 – исходный уголь; 2 – уголь после обработки в электрическом поле; 3 – уголь, обработанный в магнитном поле

Таблица 1

Данные обработки дифрактограмм

Название образца	Положение 1-го максимума, град	Положение 2-го максимума, град	Межплоскостное расстояние, нм		Полуширина 1-го максимума, град
			1-й максимум	2-й максимум	
Исходный	25,0	42,7	0,355	0,280	0,18
Обработанный в ЭП	23,6	42,4	0,361	0,213	0,20
Обработанный в МП	24,6	42,2	0,377	0,214	0,16

Анализ дифрактограмм свидетельствует об увеличении степени „аморфности“ углей в результате прохождения электрического тока – на дифрактограмме 2 практически отсутствует максимум. В целом деструктивные процессы, протекающие в углях, сопровождаются увеличением содержания частиц минимального размера и незначительным расширением диапазона за счет частиц в области наибольших размеров. При этом уменьшается средний размер частиц и количество частиц среднего размера, рис. 2.

После обработки в МП диапазон размеров частиц, относительно исходного и обработанного в ЭП, увеличился и составил 350 – 132 мкм.

Увеличение размеров частиц, вероятно, обусловлено спин-зависимыми реакциями [4], протекающими между подвижными радикалами и активными центрами на твердых поверхностях. Существует четкая пропорциональность между концентрацией поверхностных активных центров и скоростью их химического

реагирования. В системе „механоактивированный уголь – газ“ для вступления поверхностных атомов в химическую реакцию, либо в случае образования стабильных молекул газа, достаточно минимального значения энергии активации.

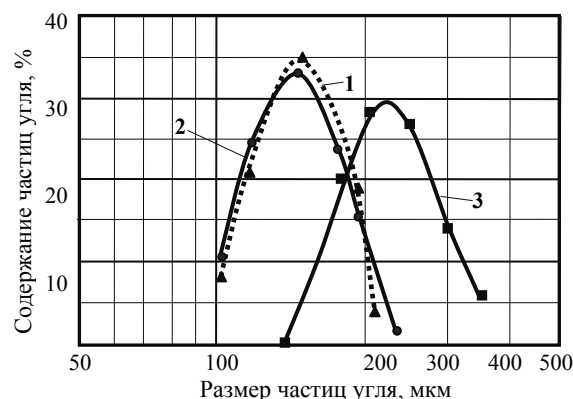


Рис. 2. Характер распределения частиц угля по размерам: 1 – исходный образец; 2 – после обработки в электрическом поле ($E = 107$ В/см, $T \approx 305$ К); 3 – после обработки в магнитном поле

Использование магнитного поля, как одного из способов энергетического стимулирования химических реакций между частицами в газах и жидкостях [4], оказывает влияние на свойства многих немагнитных кристаллов [5], энергия структурных изменений в которых составляет ~ 1 эВ (для фазовых превращений требуется большая энергия). Если учесть величину зеемановской энергии магнитного поля порядка 10^{-5} эВ, что значительно меньше тепловой энергии частиц кТ, то станет очевидным, почему воздействие магнитных полей (тем более слабых) не рассматривалось, поскольку дополнительная энергия реагирующих атомов, молекул или радикалов даже в самых сильных магнитных полях ничтожно мала по сравнению с энергией их теплового движения. Однако известно [4], что именно магнитная обработка в области слабых полей стимулирует химические реакции между радикалами, переводя радикальную пару из триплетного спинового состояния в синглетное, увеличивая, таким образом, вероятность рекомбинации радикальных пар.

Образование подвижных компонентов (радикалов, газа) обусловлено деструктивными процессами, протекающими в твердой фазе угля. Дифрактограммы свидетельствуют об увеличении степени „аморфности“ наноструктуры, что подтверждают данные ЭПР – увеличивается концентрация парамагнитных центров до $5,3 \cdot 10^{19}$, рис. 3.

По результатам инфракрасной спектроскопии (рис. 4), деструкция мостиковых алифатических цепочек подтверждается уменьшением оптической плотности полос 2920 и 2860 cm^{-1} , соответствующих валентным и деформационным колебаниям связей С–Н в структурах, содержащих CH_2 и CH_3 -группы;

уменьшением полос $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ в ароматических углеводородах.

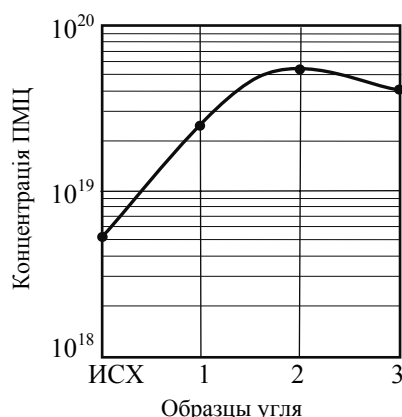


Рис. 3. Зависимость концентрации парамагнитных центров (ПМЦ) в углях после обработки в электрическом поле напряженностью E (В/см): 1 – образец №1 ~ 1,8; 2 – образец №2 ~ 10,6; 3 – образец №3 ~ 107. Исходный образец – механоактивированный уголь

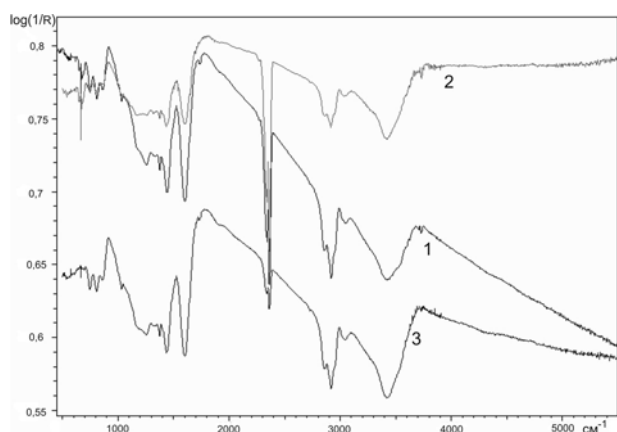


Рис. 4. ИК спектры угля: 1 – исходный образец; 2 – после обработки в электрическом поле напряженностью 10^4 В/м, $T \approx 305$ К; 3 – после обработки в магнитном поле 8000 А/м

Деструкция кислородметиленовых мостиков сопровождается обрывом связанных с ними CH_3 -металльных групп (уменьшается полоса 1370 см^{-1}). Рост на ИК-спектрах полос 1025 см^{-1} , характерных для первичных ($-\text{CH}_2\text{OH}$) спиртовых групп, также указывает на деструкцию. Уменьшилась интенсивность полос поглощения CO -групп простых и сложных эфиров ($1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний групп CH_2 (1490 см^{-1}) и CH -групп ароматических колец ($700\text{--}880\text{ см}^{-1}$). Кроме этого, о деструктивных процессах свидетельствует уменьшение оптической плотности полосы 1600 см^{-1} , соответствующих $\text{C}=\text{C}$ связи в ароматических углеводородах.

Из анализа экспериментальных данных следует, что прохождение слабого электрического тока инициирует в углях химические реакции „твердая фаза

уголь→газ“, увеличивает концентрацию ПМЦ в алифатических и ароматических структурах.

После обработки в магнитном поле, относительно исходного угля и обработанного в электрическом поле, в области колебаний OH -групп, связанных водородной связью, полоса $3300\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, наблюдается увеличение интенсивности поглощения. Этот диапазон характеристических частот колебаний соответствует связям $\text{C}-\text{H}$ в первичных и вторичных аминах, группах CH_3 , молекулах C_2H_2 , HCN , $\equiv\text{C}-\text{H}$ -групп в алкенах. Деструкция мостиковых алифатических цепочек относительно исходного угля почти не заметна (определяется незначительным уменьшением оптической плотности полос 2920 и 2860 см^{-1}), соответствует валентным и деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{H}$ в структурах, которые содержат CH_3 -, CH_2 - и CH -группы. В данном случае, для исходных углей и обработанных в МП, интенсивности и частоты совпадают. Также незначительно уменьшение полос $3000\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ в ароматических углеводородах.

Значительно меньшая интенсивность наблюдается в области валентных колебаний $2300\text{--}2400\text{ см}^{-1}$. Полоса $2360\text{--}2325\text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям молекулы CO_2 , в том числе, и как примеси, поступившей из атмосферы. Интенсивность спектра поглощения возрастает для угля, обработанного в ЭП, и уменьшается в несколько раз после обработки в МП. В указанной области поглощение примесей (неорганических макрокомпонентов) может маскировать полосы анализируемых углей. Так, области частот $2440\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ соответствуют фосфорорганические соединения (валентные связи $\text{P}-\text{H}$), азотсодержащие соединения также идентифицируются по наличию интенсивного пропускания в области валентных колебаний указанного диапазона частот.

Полоса $1570\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ образована пиками валентных колебаний $\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}_{\text{ар}}$ -связей в ароматических кольцах. Интенсивность данной полосы повышается за счет присутствия в ароматических структурах хиноидных карбонильных групп $\text{C}=\text{O}$, азота пиридинового типа и фенольных гидроксидов. При обработке в МП интенсивность полосы понижается относительно исходного угля и практически в два раза становится выше, чем при обработке в ЭП. Интенсивность линий $1670\text{--}1620\text{ см}^{-1}$ увеличилась, преимущественно, за счет образования новых валентных $\text{C}=\text{C}$ -связей.

Область частот колебаний $970\text{--}1880\text{ см}^{-1}$ включает следующие участки, в которых доминируют пики, при 1050 см^{-1} – группа $\text{C}-\text{O}$ в алифатических структурах (слегка уменьшилась интенсивность полос после воздействия МП). Здесь возможно наложение полос от колебаний силикатных групп минеральной части при 1040 см^{-1} . Интенсивность пика понижается при повышении степени углефикации, что согласуется с уменьшением доли кислородсодержащих соединений в углях. Участок с полосой $1150\text{--}1350\text{ см}^{-1}$ (максимум 1280 см^{-1}) обусловлен колебаниями кислородсодержащих групп $\text{C}-\text{OR}$, $\text{C}_{\text{ар}}-\text{OH}$ и $\text{R}-\text{C}=\text{O}$. Менее интенсивные пики деформационных колебаний в алифатических структурах (1380 см^{-1}) – метиленовые CH_2 -группы

и (1450 см^{-1}) – металлические и метиленовые. Диапазон частоты полос поглощения $1450\text{--}1410\text{ см}^{-1}$ соответствует также колебаниям ион-карбоната CO_3 . Колебания C–O-связей в простых эфирных группах, смещенных под влиянием соседних алкенильных и ароматических групп, наблюдается на участке 1035 см^{-1} .

Слабые колебания серосодержащих групп соответствуют участку полос $1200\text{--}1250\text{ см}^{-1}$; данные по исходным углям, обработанным в МП, практически совпадают, хотя для обработанного угля в МП интенсивность несколько слабее, чем для исходного.

В области до $745\text{--}890\text{ см}^{-1}$ наблюдаются полосы колебаний ряда групп ароматических, алифатических и нафтеновых структур. Это группы полос внеплоскостных деформационных колебаний связей четырех типов $\text{C}_{\text{ар}}\text{--H}$ -групп.

После обработки в магнитном поле соотношение долей аморфных фаз разного вида существенно изменилось по сравнению с данными исходного образца. В результате обработки количество углеводов снизилось, а графитоподобных фаз (возможно, это графены) увеличилось. По сравнению с исходной структурой наблюдается не только упорядочение периодичности в расположении частиц, но и образование новых кристаллических структур, о чём свидетельствует появление новых линий и увеличение на дифрактограммах интенсивностей основного максимума.

В углях, в результате механических воздействий или обработки в электрическом поле, в два-пять раз увеличивается концентрация парамагнитных центров – радикалов OON , COOH , CH_2 , C_6H_5 , CH_3 , OH , CH_2O и др. Как свидетельствуют результаты физических исследований, воздействие внешнего магнитного поля способно изменить направление магнитных моментов (спинов) электронов и стимулировать при этом образование (или достраивание) кристаллических фаз, углеродных и углеводородных цепочек, двумерных углеродных структур.

Из рис. 2 и 3, табл. 2 следует, что, относительно исходного и обработанного угля в электрическом поле, наибольшую устойчивость проявляет уголь, который находился под воздействием пульсирующего магнитного поля. Большую потерю массы ($7,3\%$) исходного угля можно объяснить предварительным измельчением (эффектом механохимической активации), т.е. к выделившейся массе влаги присоединилась масса летучих компонентов, образовавшихся дополнительно во время измельчения угля. Если предварительно измельченный уголь дополнительно обрабатывается магнитным или электрическим полем, то характеристики таких углей заметно отличаются от исходного механоактивированного угля. Об этом свидетельствуют результаты анализов ЭПР, исследования химического состава, характер дифрактограмм и межплоскостные расстояния, особенности распределение частиц по размерам и другие физические параметры.

Из табл. 2 видно, что теплота сгорания второго образца (Q_2) мало отличается от первого (Q_1) – всего на $0,3\%$ (погрешности измерения $0,1\%$). Q_3 образца №3 относительно исходного (Q_1) увеличилась на $0,9\%$.

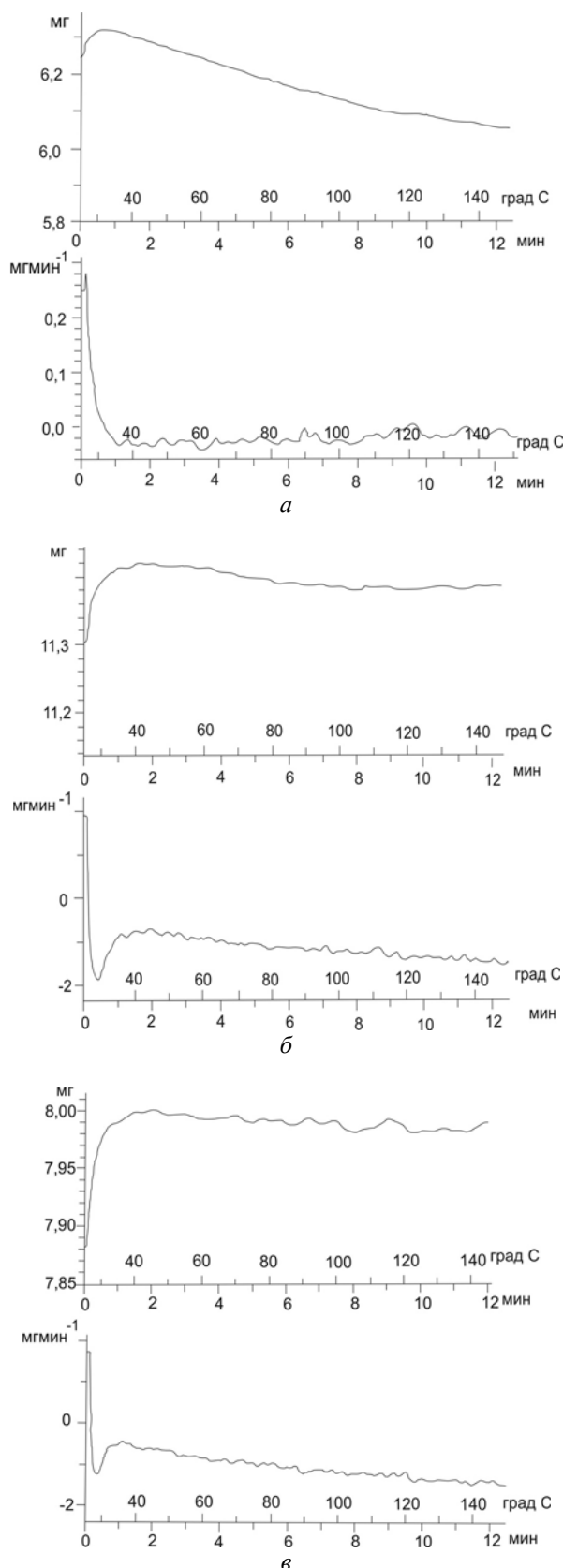


Рис. 5. Результаты термогравиметрического анализа угля: а – исходного; б – обработанного в ЭП; в – обработанного в МП

С использованием прибора термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей ка-

лориметрии (Mettler Toledo) исследовались термические характеристики углей в диапазоне температур от комнатной до 670 К. В исходных углях первая ступень (~390 К) потери массы соответствует, преимущественно, выходу влаги – около 2,8%. Общая потеря массы, составляющая 0,456 мг (7,3%), обусловлена потерей не только влаги, но и летучих компонентов.

Таблица 2

Основные данные калориметрического анализа, ТГА и ДСК

Название и номер образца		Исходный, №1	Обраб. в ЭП, №2	Обраб. в МП, №3
Масса образца, мг		6,240	11,300	7,880
Размеры частиц угля, мкм		214–112	252–112	350–131
Теплота сгорания, Q, кДж/кг		35860	35720	36210
Потеря массы угля при нагревании до 120 °С, рис. 3	%	7,30	2,12	1,50
	мг	0,46	0,24	0,12

В углях, обработанных электрическим полем напряженностью 107 В/см при $T \approx 304$ К в течение 4 ч, первая ступень потери массы соответствует 620 К и связана, главным образом, с потерей летучих компонентов, концентрация которых превышает аналогичный показатель исходных углей. Доля выделенной влаги на отметке 390 К не превышает 1,6 %. Теплота сгорания (Q^{daf}) составила 35,7 МДж/кг.

Влияние магнитного поля на систему „органическая масса угля – радикалы“, кроме стимулирования магнитного сценария межрадикальных реакций, приводит к стабилизации и росту углеродных структур с регулярным расположением атомов. Эффект может быть использован при разработке физико-химических моделей процесса углефикации и формирования твердых углеродных фаз.

Исследования показали, что химические реакции, протекающие в угольном веществе при воздействии слабого магнитного поля, направлены, главным образом, на образование устойчивых молекул газа в результате рекомбинации свободных радикалов. Кроме этого, свободные радикалы вступают в химические реакции с компонентами органической массы угля, увеличивая, таким образом, долю кристаллической составляющей структуры. Особенно активно протекают эти реакции в присутствии металлов-катализаторов.

Образование угля и вопросы подавления газодинамических явлений в шахтах можно условно рассматривать как одну физико-химическую задачу, связанную в целом с устойчивостью системы „уголь – газ“, одним из решений которой является имитация процесса углефикации. Для создания угольногазовой системы с большей степенью устойчивости можно использовать магнитные поля слабых напряженностей.

В настоящее время экспериментально и теоретически доказано, что магнитное поле является стимулирующим фактором развития химических превращений между свободными радикалами в газофазной

и жидкой среде. Причем, кинетика таких реакций в жидкостях существенно зависит от динамики молекулярных движений, которая определяется структурой жидкости и свойствами радикальных пар.

Экспериментальные результаты по магнитной обработке угля, полученные в данной работе, можно объяснить магнитной стимуляцией твердофазных реакций, протекающей как между радикалами, так и между подвижными и неподвижными компонентами угольного вещества.

Выводы. Переход твердой фазы измельченного угля в газ, стимулированный воздействием слабых электрических полей и нагреванием до 300...310 К, приводит к увеличению концентрации подвижных компонентов, уменьшению среднего размера зерна кристаллической компоненты и увеличению степени „аморфности“ каменных углей в целом.

Можно предположить, что в природе образование и выделение газа в углях, главным образом, обусловлено деструкцией твердой фазы угля, при этом причинами могут быть сложные процессы деформирования, воздействие электрического поля или влияние этих двух факторов с одновременной термической активацией.

В углях с низкой степенью углефикации под действием электрического поля протекают процессы деструкции наноструктуры так же интенсивно как, например, в результате механохимических или радиационно-химических превращений.

Образование газа и радикалов в углях при обработке в электрическом поле является низкотемпературным процессом. Аналогичных результатов можно достичь при нагревании угля до температур, превышающих 460 К.

Практическое применение полученных результатов по магнитной обработке угля может быть непосредственно связано с созданием нового способа „деактивации“ выбросоопасного состояния в углях.

Список литература / References

1. Образование газа как результат механодеструкции органической массы угля / В.В. Соболев, А.В. Чернай, Н.В. Билан, А.О. Филиппов // Форум гірників – 2009. Матер. міжнар. конф. 30.09–03.10. – Дніпропетровськ: Національний гірничий університет, 2009. – С. 186–191.
Sobolev, V.V., Chernay, A.V., Bilan, N.V. and Filipov, A.O. (2009), “Formation of gas as a result of mechanical degradation of organic mass of coal”, *Proceedings of International Conference “Forum of miners – 2009”*, September 30 – October 3, National Mining University, Dnipropetrovsk, pp. 186–191.
2. Батраков Н.Ф. Физическая модель системы уголь-газ / Батраков Н.Ф. – Ростов-на-Дону: Из-во СКРЦНВШ, 1992. – 272 с.
Batrakov, N.F. (1992), *Fizicheskaya model sistemy ugol-gaz* [Physical Model of the System ‘Coal-Gas’], SKRTsNVSh, Rostov-on-Don, Russia.
3. Соболев В.В. Образование новых фаз в измельченном кальците с добавками кремния при нагревании и пропускании электрического тока / Соболев В.В. // Минералогический журнал. – 2008. – №4. – С. 25–32.

Soboliev, V.V. (2008), "The formation of new phases in the powdered calcite with the addition of silicon during heating and an electric current", *Mineralogicheskii zhurnal*, no.4, pp. 25–32.

4. Бучаченко А.Л. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях / А.Л. Бучаченко, Р.З. Сагдеев, К.М. Салихов – Новосибирск: Наука. – 296 с.

Buchachenko, A.L., Sagdeyev, R.Z. and Salikhov, K.M., *Magnitnye i spinovye efekty v khimicheskikh reaktsiyakh* [Magnetic and Spin Effects in Chemical Reactions], Nauka, Novosibirsk, Russia.

5. Белявский В.И. Магнетонный механизм реакций дефектов в твердых телах / Белявский В.И., Иванов Ю.В., Левин М.Н. // ФТТ. – 2006. – Т.48, вып. 7. – С. 1255–1259.

Belyavsky, V.I., Ivanov, Yu.V. and Levin, M.N. (2006), "Magnon mechanism of reactions of defects in solids", *Physics of Solid Fuels*, Vol.48, no. 7. – p. 1255–1259.

Мета. Встановити механізм утворення рухливих компонентів у вугіллі при впливі електричного поля та можливу їх участь у формуванні твердої фази при впливі на систему слабого магнітного поля.

Матеріали та методика досліджень. Зразки готувалися з подрібненого до фракцій 200/100 мкм кам'яного вугілля з характеристиками: C – 86,6 %, H – 5,7 %, $R_0 \geq 1,03$ %, Y = 18 мм, W = 1,1 %, $V^{daf} = 33,2$ %, $Q^{daf} = 36,4$ МДж/кг. Максимальна температура нагріву при електрофізичних обробках не перевищувала 400 К. Різниця потенціалів і величина струму задавалися джерелом живлення й становили 1, 10, 100 В і 0,1 А відповідно. Магнітне поле напруженістю 240 А/м у зразку порушувалося струмом, що проходить через котушку нагріву. Тривалість обробки кожного зразка не перевищувала 4 години. Використовувалося наступне обладнання: прилад термогравіметричного аналізу та диференціальної скануючої калориметрії TGA/DSC METTLER TOLEDO, оптичний мікроскоп LEICA DM ILM, лазерний дифракційний аналізатор розмірів часток SHIMADZU SALD-301V і калориметр C-2000 ІКА. Інфрачервоні спектри вугілля були зняті на Фур'є ІЧ спектрометрі ФСМ-1201 із пропусканням у спектральному діапазоні 400-5000 cm^{-1} . Рентгеноструктурні дослідження вугілля проводилися на установці ДРОН-3.

Результати. Проходження слабого електричного струму ініціює у вугіллі хімічні реакції типу „тверда фаза → газ“, збільшуючи концентрацію парамагнітних центрів (ПМЦ) в аліфатичних і ароматичних структурах. Під час впливу слабого магнітного поля хімічні реакції у вугільній речовині спрямовані, головним чином, на збільшення кількості твердої фази та утворення стійких молекул газу в результаті рекомбінації вільних радикалів.

Наукова новизна. У вугіллі з великою кількістю аліфатичних ланцюжків (низького ступеня вуглефікації) під дією електричного поля протікають процеси деструкції наноструктури так само інтенсивно як,

наприклад, у результаті теплових, механохімічних та радіаційно-хімічних перетворень.

Практична значимість. Результати обробки вугілля в слабкому електричному полі можуть бути використані в процесах його деструкції та газифікації, при впливі слабого магнітного поля – у створенні нового способу „деактивації“ викидонебезпечного стану у вугіллі.

Ключові слова: вугілля, деструкція, газифікація, вільні радикали, електричне поле, магнітне поле

Purpose. To detect the emergence of mobile components in coal under the influence of electric fields and determine their possible effect on transition to the solid phase under action of a weak magnetic field.

Methodology. Samples were prepared from coal crushed to fractions of 200/100 mm with following characteristics: C – 86.6 %, N – 5.7 %, $R_0 \geq 1.03$ %, Y = 18 mm, W = 1.1 %, $V^{daf} = 33.2$ %, $Q^{daf} = 36.4$ MJ/kg. The maximum heating temperature during the electro-physical treatments did not exceed 400 K. The potential difference and the magnitude of the current were provided by the power source and were 1, 10, 100 V and 0.1 A, respectively. The current flowing through the heating coal excited the magnetic field strength up to 240 A/m in the sample. Duration of treatment of each sample did not exceed 4 hours. We used the following equipment: instrument of thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, TGA/DSC METTLER TOLEDO, optical microscope LEICA DM ILM, a laser diffraction particle size analyzer SHIMADZU SALD-301V and calorimeter C-2000 IKA. Infrared spectra of coals have been made in the FTIR spectrometer FSM-1201 with the transmission in the spectral range of 400-5000 cm^{-1} . X-ray diffraction studies on coal were carried out on DRON-3 installation.

Findings. Passage of a weak electric current triggers chemical reactions in the coal of the type 'solid phase → gas', increasing the concentration of paramagnetic centers (PMC) in aliphatic and aromatic structures. Under the influence of a weak magnetic field, the chemical reactions in the coal substance mainly aimed at increasing the number of solid phase and the formation of stable gas molecules resulting from recombination of free radicals.

Originality. In coals with a large number of aliphatic chains (low degree of coalification) under action of electric field the destruction processes of nanostructure occur as intensively as, for example, under heat, mechanochemical and radiation-chemical transformations.

Practical value. The results of coal treatment in a weak electric field can be used in the processes of its decomposition and gasification, the influence of a weak magnetic field can be used to create a new way of 'deactivation' of the outburst hazard in coal.

Keywords: coal, decomposition, gasification, free radicals, electric field, magnetic field

Рекомендовано до публікації докт. техн. наук О.М. Шашенком. Дата надходження рукопису 06.08.12.