

УДК:662.831.322

Канд. техн. наук О.В. Бурчак
(ІГТМ НАН України)

ПАРАМАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ ЯК ПОКАЗНИКИ СТАНУ РЕЧОВИНИ

Исследованы особенности поведения ископаемого органического вещества как метастабильной системы. Представлены возможные механизмы накопления свободной энергии в структуре угля. Показана зависимость свойств угольного вещества от его состояния и структурных особенностей.

PARAMAGNETIC PROPERTIES OF COAL AS INDEXES OF THE STATE OF MATTER

The features of conduct of fossil organic matter as a metastable system are explored. The possible mechanisms of accumulation of free energy in the structure of coal are represented. Dependence of properties of coal matter of it state and structural features is shown.

Постановка проблеми. Більшість проблем які супроводжують видобуток кам'яного вугілля пов'язані з газовим фактором. З наявністю в кам'яному вугіллі та породах, що вміщують вугільні пласти, великої кількості флюїдів і в першу чергу метану [1]. Тож дослідження стану та складу вугілля, а також процесів що відбуваються в речовині на мікрорівні залишаються актуальним. Принципово важливим є дослідження походження метану вугільних пластів та форм знаходження флюїдів в твердій речовині.

Фактором, що суттєво стримує вирішення проблеми є сприйняття вугілля як сталого об'єкту з постійною структурою та властивостями. Кам'яне вугілля є метастабільною системою, фізичний або енергетичний стан якої, змінюється при зміні зовнішніх умов [2]. Енергетичний стан речовини, тобто кількість накопиченої енергії, визначає хід подальших хімічних перетворень чи фізико-хімічних реакцій і як наслідок впливає на формування складу та властивостей речовини. А від так, енергетичний стан речовини впливає на процеси газогенерації, прояви газодинамічних явищ, або самозаймання вугілля. Але будь яким змінам в молекулярному складі передують структурні трансформації речовини, що визначають хід подальших хімічних перетворень, та фізико-хімічних реакцій.

Завдання роботи. Дослідження структурних трансформацій речовини пов'язаних зі змінами енергетичного стану вугілля, що передують хімічним перетворенням та фізико-хімічним реакціям і обумовлюють зміни складу, структури та властивостей викопної органіки.

Результати досліджень та їх обговорення. З метою дослідити структурні трансформації пов'язані з енергетичним станом вугільної речовини до початку зміни молекулярного складу експерименти проводились з малими енергіями впливу методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР). Нагрів

вугільних зразків проводився в резонаторі ЕПР спектрометра від 20°C до 120°C. В процесі експеримента поетапно підвищувалась температура на 20°C на кожному етапі і з фіксацією параметрів спектрів при нормальних умовах. Для цього зразок охолоджувався після кожного етапу прогріву. Таким чином виявлялась температура при якій починаються незворотні зміни в структурі речовини. Появу хімічних перетворень контролювали по зміні кількості парамагнітних центрів що прямопропорційна площі під кривою. Але принципово важливою є поведінка вугілля як термодинамічної системи до початку хімічних перетворень.

На рисунку №1, в якості прикладу, показано спектр ЕПР концентрату мікрокомпонентів групи інетрініту при 20°C та при 45°C.

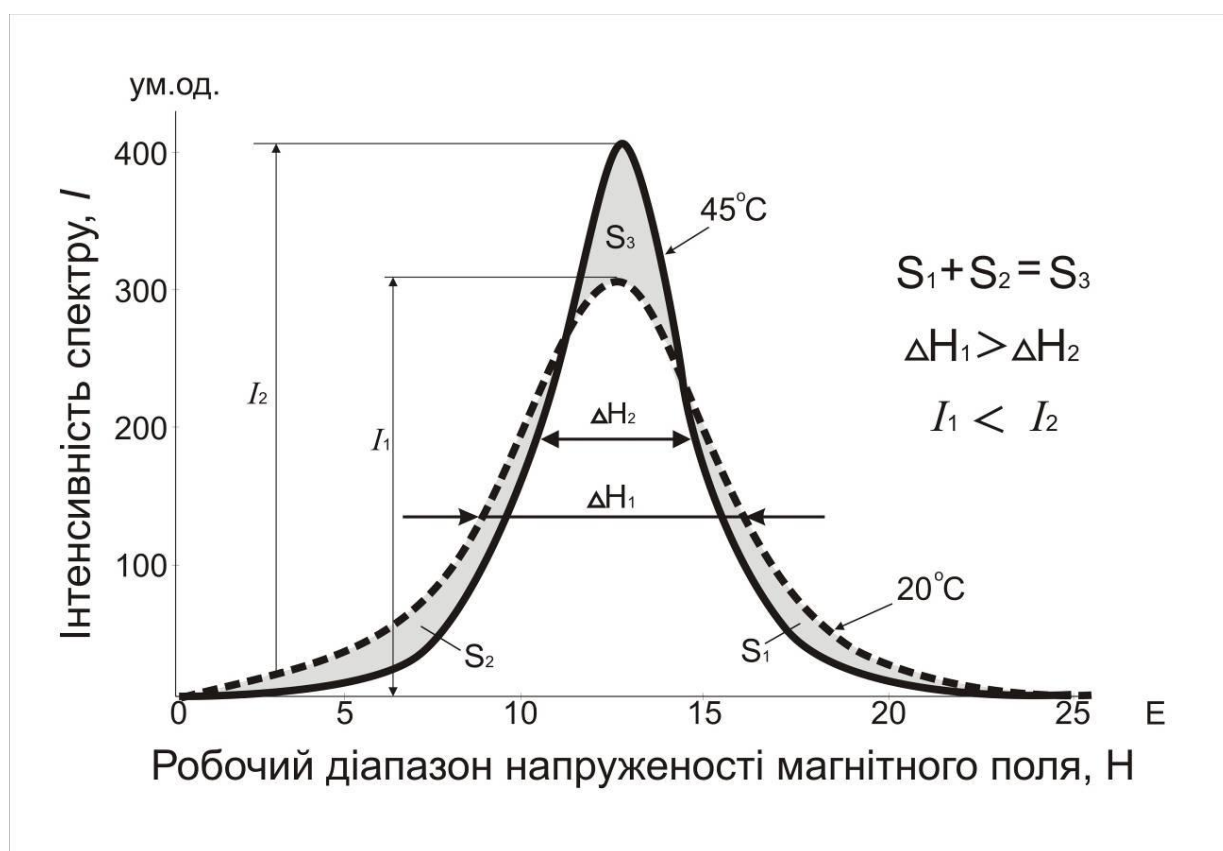


Рис.1– Залежність параметрів спектра ЕПР інетрініта від температури.

Після охолодження до початкової температури параметри спектру приймають вихідні значення. Це переконливо доводить фізичну сутність динамічних та релаксаційних процесів, які відбуваються в речовині та супроводжуються змінами ширини та форми спектрів ЕПР. Добре видно, що при нагріві спектр звужується. Значення показника ΔH_1 більше за значення ΔH_2 , але площа під кривою залишається постійною ($S_1 + S_2 = S_3$). З фізичної точки зору це означає посилення взаємодії між парамагнітними центрами, що за своєю природою, у термічно збудженому стані, здатні утворювати енергетичні «згустки» в яких накопичується вільна енергія.

Розроблена методика експериментів та програмне забезпечення дозволяє математичними засобами виділити ті ПМЦ, які приймають участь в утворенні енергетичних «згустків», та визначити параметри їх спектру. Виходячи з літературних даних [3,4], та порівнюючи параметри спектрів термічно збудженої речовини з параметрами спектрів парамагнітних центрів здатних до фізичної взаємодії з киснем повітря це системи спряження, або подвійні зв'язки між атомами вуглецю в ароматичній складовій вугільної речовини. Парамагнетизм та динамічна поведінка цих ПМЦ в речовині пов'язані з різного роду структурними порушеннями, коформаційними переходами, зміною компланарності та розмірів систем спряження в речовині [5,6,7].

Поява таких згустків енергії в структурі органічної речовини описана в роботах московського інституту хімічної фізики де до подібного явища в штучних полімерах використовували терміни – «енергетичний резервуар спінової взаємодії»[8,9], або «ефект локальної активації» [10,11]. Поясненням фізичної природи цього явища може бути злиття, об'єднання сусідніх областей спряження в конденсованій ароматичній складовій вугільної речовини [11,12]. В стані термічного збудження структура молекулі стає більш мобільною, гнучкою, в наслідок чого підвищується компланарність структурних елементів, завдяки чому зростає взаємодія систем спряження в трьох вимірах [11-13]. Спектр звужується при постійній інтенсивності.

Безумовно далеко не всі структурні трансформації впливають на парамагнітні властивості, але зміни параметрів спектру пропорційні енергії яка акумулюється речовиною у вільному стані. За визначенням термодинаміки вільна енергія, або „вільна ентальпія Гіббса” це та енергія що потенційно може бути використана для виконання роботи.

Енергія утворення, або переміщення одного парамагнітного центру дорівнює $E = h\nu$; де h – постійна Планка, ν – резонансна частота НВЧ поля спектрометра (9,34ГГц). Таким чином енергія одного ПМЦ при цих умовах реєстрації дорівнює $E = 6,2 \cdot 10^{-24}$ Дж.

Виходячи з того, що кількість парамагнітних центрів пропорційна площі, можна оцінити енергію яку акумулює вугільна речовина при нагріві. Для зразка інетрініту спектр якого наведено на рис.1 кількість парамагнітних центрів складає $N^a = 4 \cdot 10^{17}$ спінів. Під впливом температури площа спектру змінюється приблизно на 19%, тож кількість ПМЦ що у термічно збудженому стані здатні утворювати енергетичні „згустки” та накопичувати вільну енергію складає $0,8 \cdot 10^{17}$ спінів. Відповідно речовиною цього зразка у вигляді структурних трансформацій акумульовано вільної енергії $\approx 5 \cdot 10^{-7}$ Дж.

Як зазначено вище ефект зміни форми та ширини сигналу при нагріванні має обернений характер в невеликому інтервалі температур. При подальшому нагріві до фізичних процесів додаються незворотні процеси перебудови молекулярної структури речовини, а енергія акумульована у вигляді структурних трансформацій впливає на хід подальших перетворень.

Для перевірки цих уявлень було досліджено два зразки отримані на шх. Краснолиманська після раптового викиду. Вивчалися вугільна речовина що

була відібрана у вигляді подрібненої, в наслідок викиду, маси, а також у вигляді великого вцілілого куска вугілля, що не був зруйнованим газодинамічним явищем. В таблиці 1 приведено результати оцінки парамагнітних властивостей концентратів мікрокомпонентів вугільних зразків: Концентрація ПМЦ (N^a), та ширина спектру поглинання.

Таблиця 1.– Параметри спектрів ЕПР мацералів вугілля після поетапного прогріву

Проба	Мацерали	Нормальні умови (20°C)	Після прогріву до 40°C	Після прогріву до 60°C	Після прогріву до 80°C	Після прогріву до 100°C	Після прогріву до 120°C
Концентрація ПМЦ, $N^a = 4 \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$							
Подрібнене вугілля	Вітриніт	2,9	3,0	2,9	3,0	3,1	3,2
	Інертиніт	2,9	3,0	3,0	3,0	3,1	3,6
Вціліле вугілля	Вітриніт	3,7	3,7	3,8	3,9	3,8	3,8
	Інертиніт	3,4	3,3	3,5	3,4	3,3	3,2
Ширина спектру, ΔH							
Подрібнене вугілля	Вітриніт	6,58	6,47	6,53	6,48	6,48	6,67
	Інертиніт	5,42	5,27	5,32	5,44	5,46	4,35
Вціліле вугілля	Вітриніт	5,2	5,2	5,3	5,4	5,5	5,7
	Інертиніт	4,0	4,0	3,9	4,1	4,2	4,3

Показники зафіксовані при нормальних умовах після кожного етапу прогріву. З аналізу таблиці видно, що рівень парамагнетизму зразків, або показник Концентрація парамагнітних центрів в речовині, по різному реагує на зовнішній потік тепла. В зруйнованому викидом вугіллі хімічні перетворення активізуються при температурі 120°C, це впевнено простежується по зростанню інтенсивності сигналу для концентратів обох мацералів. Речовини вугілля структура якого не була зруйнована при викиді прогрів до температури 120°C не викликає незворотних змін молекулярного складу. Незначне зменшення рівня парамагнетизму проходить за рахунок зниження впорядкованості конденсованої ароматичної складової, в наслідок чого ширина спектра збільшується.

Показовим є поведінка показника ΔH спектрів вугілля зруйнованого під час викиду. Ширина сигналу вітриніту практично не реагує на підвищення температури. При тих же умовах ширина спектру мікрокомпонентів групи інертиніту різко і необоротно зменшується при нагріві 120°C. Тож при цій температурі в речовині яка втратила значний відсоток аліфатичної складової при раптовому викиді починаються незворотні фізико-хімічні процеси конденсації ароматичної складової вугілля.

В роботі В.С. Веселовського [14] зазначено „З наукової точки зору початок процесів саморозігріву вугілля, які не можна виявити за допомогою елементного аналізу мають принципове значення бо особливості цього процесу торкаються самих фундаментальних уявлень про природу вугілля”. З метою дослідження саме початку процесів саморозігріву було проведено експеримент

на зразках вугілля відібраних по пласту m_3 . Один зразок на шахті ім. О.Ф. Засядька, де цей пласт віднесено до схильних до самозаймання ($V^{daf}=30,38\%$). Другий на шахті «Трудовська» де цей пласт не вважається категорійним ($V^{daf}=33,36\%$). Речовина обох зразків подібна, пробопідготовка та виміри проводились по стандартним методикам при однакових умовах. Відповідно можна вважати, що зафіксовані зміни параметрів спектрів цих проб при підвищенні температури треба пояснювати особливостями структури та енергетичного стану речовини.

На рис.2 показано зміни спектрів вугілля різного типу при прогріві зразків до 120°C .

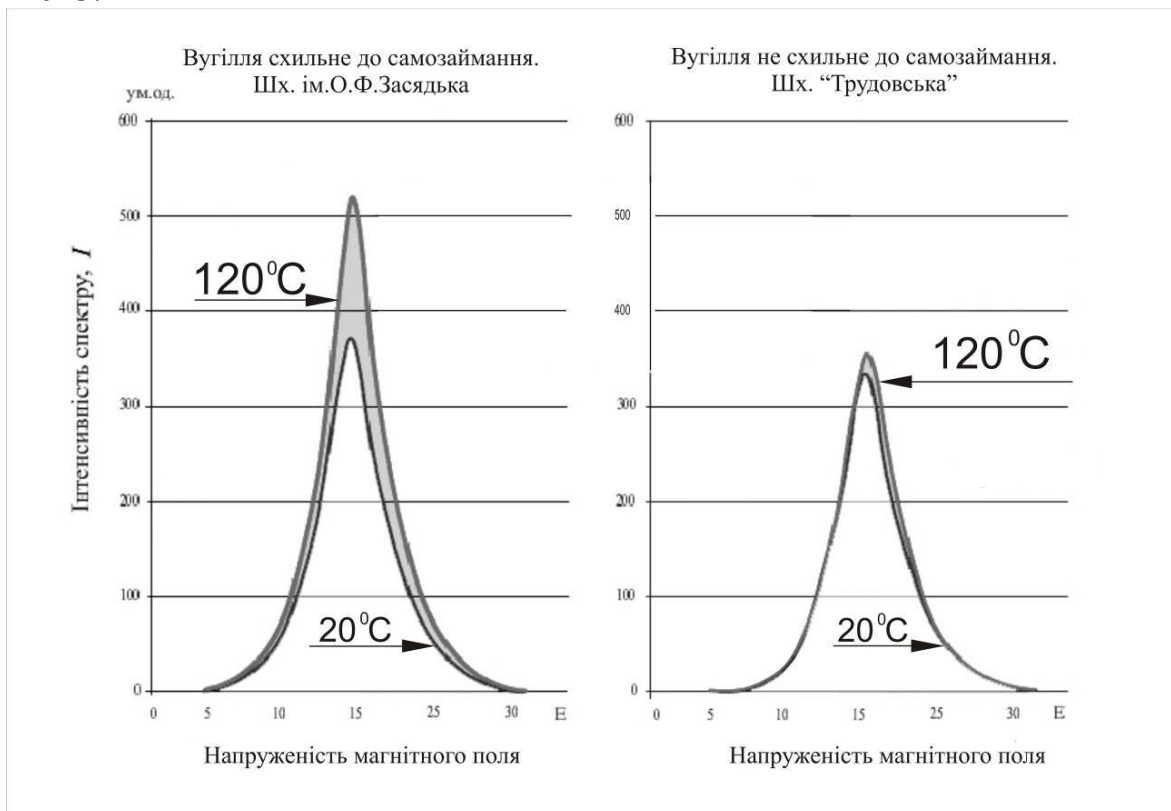


Рис.2– Зміна параметрів спектрів зразків вугілля різних типів.

Речовині вугілля відібраного на шахті ім. О.Ф. Засядько (схильного до самозаймання) акумулює енергію, сприяючи реалізації «резервуарів спінової взаємодії ПМЦ». Виникають енергетичні „згустки” в яких накопичується вільна енергія, яка при подальшому нагріві сприяє активації ланцюгових вільнорадикальних реакцій та початку хімічних перетворень в тому числі і самозайманню вугілля. При охолодженні параметри спектру наближаються до вихідних.

При нагріві вугільної речовини не схильної до самозаймання (відібраної на шахті Трудовська) акумуляція енергії проходить в значно менших масштабах. Енергія зовнішнього теплового потоку приводить до початку руйнації структури вугілля. Починається деструкція аліфатичної складової з утворенням нових ПМЦ, та розущільнення конденсованої ароматики. За рахунок чого ширина і інтенсивність сигналу охолодженого зразка незворотно збільшується.

Висновки. Вугільна речовина, як метастабільна система, здатна накопичувати вільну енергію або «вільну ентальпію Гіббса» у вигляді структурних трансформацій спряжених систем, наприклад, у вигляді конформаційних переходів, підвищення компланарності, зміні валентних кутів та частот коливання міжатомарних зв'язків. Ця акумульована речовиною енергія впливає хід подальших перетворень, умови початку хімічних реакцій та інтенсивність проходження процесів.

Представлені результати наочно доводять залежність властивостей вугільної речовини від її стану та структурних особливостей. Фізичні методи дослідження структури вугілля та процесів, що в ній відбуваються дозволяють оцінити стан та властивості органічної речовини. А від так і прогнозувати похідні від стану, складу та властивостей – здатність до розв'язання газодинамічних явищ, прояви самозаймання, газогенерацію. Все це дає тверде підґрунтя для подальших досліджень процесів які відбуваються в вугільному пласті, з метою прогнозу умов видобутку твердих і газоподібних енергоносіїв, підвищення рівня безпеки гірничих робіт та керування поведінкою газонасиченого вуглепородного масиву.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Булат А.Ф. Метаногенерація в угольних пластах / А.Ф. Булат, С.И. Скипочка, Т.А. Паламарчук, В.А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010.– 328с.
2. Гюльмалиев А. М. Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун.– М.: МГУ, 2003.– 556 с.
3. Алексеев А.Д. Радиофизика в угольной промышленности / А.Д. Алексеев, В.Е. Зайдерванг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова.– М.: Недра, 1992.– 184 с.
4. Блюменфельд Л.А. Применение ЭПР в химии / Л.А. Блюменфельд, В.В. Воеводский, А.Г. Семенов.– Новосибирск: Изд-во СО АН СССР.– 1962.– 240с.
5. Фарбер М.С. Узкий сигнал ЭПР и мезофазные превращения при термообработке углей и пеков / М.С. Фарбер // Химия твердого топлива.– 1982. – №2.– С.27–33.
6. Колесникова В.В. О природе парамагнетизма модифицированного поливинилхлорида / В.В. Колесникова, Э.Р. Клишпонт, О.В. Колнинов, В.К. Милинчук // Высокомолекулярные соединения.– 1977.– Т.19 (А).– № 7.– С.1468 – 1474.
7. Стригуцкий В.П. Особенности ЭПР-спектроскопии природных высокомолекулярных соединений / В.П. Стригуцкий // Химия твердого топлива.– 1981. – №5.– С. 21 – 27.
8. Мисуркин И.А. Электронная структура и свойства полимерных молекул с сопряженными связями / И.А. Мисуркин, А.А. Овчинников // Успехи химии.– 1977.– Т.46.– № 10.– С. 1835–1870.
9. Любченко Л.С. Возможные физические представления о парамагнетизме серосодержащих низкометаморфизованных каменных углей Донбасса / Л.С. Любченко, Г.П. Темерова, А.Ф. Луковников // Химия твердого топлива. – 1987. – № 5. – С. 16 – 22.
10. Берлин А.А. Локальная активация и специфическая реакционная способность веществ с системой сопряжения / А.А. Берлин // Известия АН СССР.– 1965.– Хим. серия.– № 1.– С.59 – 67.
11. Зеленецкий А.Н. Физико-химические исследования и структура полииндиго / А.Н. Зеленецкий, Л.С. Любченко, М.Я. Кушнерев, А.А. Берлин // Журнал структурной химии.– 1972.– Т.13.– № 1.– С.50 – 56.
12. Бervено В.П. Оценка размеров областей полисопряженных связей по ширине спектров ЭПР арильных радикалов в каменных углях / В.П. Бervено // Химия твердого топлива.– 1987.– № 2.– С.9–11.
13. Черепанова Е.С. О парамагнетизме петрографических компонентов каменного угля / Е.С. Черепанова, Л.С. Любченко, А.Ф. Луковников // Химия твердого топлива.– 1979.–№ 5.– С. 17 – 22.
14. Веселовский В.С. Начальная стадия окисления каменных и бурых углей / В.С. Веселовский // Химия твердого топлива.– 1971.– № 5.– С.51 – 54.