



УДК 622.333:537.32

© 2012

Академик НАН Украины Г. Г. Пивняк, В. В. Соболев,
А. О. Филиппов

Электрохимическая активация наноструктурных компонентов каменного угля

Экспериментально установлен физический эффект, заключающийся в том, что при прохождении слабого электрического тока и нагревании в диапазоне температур 300...320 К часть твердой фазы каменного угля превращается в газ. Анализ полученных результатов свидетельствует, что наиболее интенсивные переходы угля в газ обусловлены разрушением слабых связей углеводородных и углеродных цепочек.

В современном мире уголь используется главным образом как энергетическое топливо и технологическое сырье для производства продукции различного назначения. Специфическая и сложная структура угля, все компоненты которой относятся к наноразмерным объектам, представляет фундаментальный научный интерес в области исследования природы и физико-химических условий происхождения органической массы углей, параметров, в результате воздействия которых уголь приобретал те или иные свойства, кинетики образования минеральных включений, нанотрубочных каркасных структур, цепочек и других компонентов.

Развитие экономически эффективных, энергосберегающих и экологически безопасных технологий переработки углей требует создания новых методов управляемой дестабилизации нанокомпонентов угля. Поведение наноструктуры угля, особенно при одновременном воздействии нескольких физических параметров (электрическое поле, магнитное поле, температура, давление и т.п.) с учетом пористости и роли флюидов, мало изучено. Но, несмотря на это, можно предположить, что каждый из перечисленных параметров на определенном этапе углеобразовательного процесса играл ведущую роль в формировании химических и физико-технических характеристик угля.

Результаты некоторых исследований физических свойств углей, причин возникновения и сохранения в их структуре нестабильных состояний (например, потенциально способных к выбросам), зависимости этих состояний от комплекса различных физических воздействий не могут быть корректно интерпретированы в том случае, если используется устаревшая методология, в соответствии с которой изучаются микроразмерные системы. Здесь же сле-

дует обратить внимание и 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, отражают особенности и виды энергетических воздействий.

Научный интерес представляют исследования влияния слабых электрических 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 электрических и магнитных полей. Предполагается, что переходы уголь \rightarrow газ как при механических, так и электрофизических воздействиях, по сути, являются идентичными и могут быть описаны механизмом, в основе которого лежат тепловые эффекты.

Цель работы — исследование принципиальной возможности перехода угля в газ при термическом активировании и одновременном воздействии слабого электрического 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, $W = 1,1\%$, $V^{\text{daf}} = 33,2\%$, теплота сгорания $Q^{\text{daf}} = 36,4$ МДж/кг. Образцы готовились из угля, измельченного до фракций 160/100 мкм. Среднее значение массы каждого образца $\sim 1,28$ г. Максимальная температура нагрева при электрофизических обработках не превышала 400 К. Эксперименты проводились по методике, описанной в [1]. Разность потенциалов и величина тока задавались источником питания и составляли 1; 10; 100 В и 0,1 А, соответственно. Время обработки каждого образца не превышало четыре часа.

Рентгеноструктурные исследования углей проводились на установке ДРОН-3, электронный парамагнитный резонанс — на спектрометре ВИГТ.421.410.001 (Россия). Комплексные исследования физико-химических характеристик осуществлялись 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-301 V (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. Рентгенографические исследования показывают, что на всех дифрактограммах выделяются два сильно размытых максимума, которые соответствуют углам 2Θ : 24 и 43 град (рис. 1).

Положение первого максимума меняется от образца к образцу незначительно; полуширина меняется слабо. Интенсивность линий образцов обработанного угля ниже исходного, что свидетельствует об увеличении степени его «аморфности».

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. Анализ дифрактограмм свидетельствует об увеличении степени «аморфности» углей в результате прохождения электрического тока — на дифрактограмме практически отсутствует второй максимум. В целом деструктивные процессы, протекающие в углях, сопровождаются увеличением со-

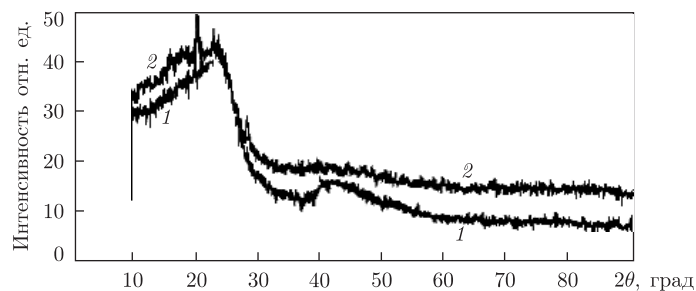


Рис. 1. Дифрактограммы угля: 1 — исходный; 2 — смесь различных проб после обработки ($E = (100 \dots 110)$ В/см; $I = 0,1$ А; $T \approx 304$ К)

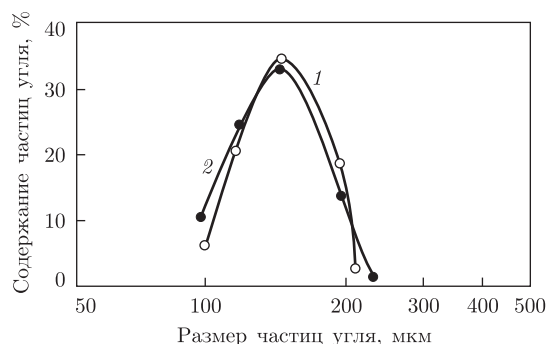


Рис. 2. Характер распределения частиц угля по размерам: 1 — исходный образец; 2 — уголь после обработки в электрическом поле напряженностью 107 В/см, $T \approx 304$ К

держания частиц минимального размера и незначительным расширением диапазона за счет частиц в области наибольших размеров. При этом уменьшается средний размер частиц и их содержание (рис. 2).

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 ИКС (рис. 4), деструкция мостиковых алифатических цепочек подтверждается уменьшением оптической плотности полос 2920 и 2860 см^{-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. Азотсодержащие соединения идентифицируются по наличию интенсивного пропускания в области валентных колебаний $2300\text{--}2400 \text{ см}^{-1}$; в образцах, обработанных электрическим полем, наблюдается незначительный рост интенсивности линий.

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 СО-групп простых и сложных эфиров ($1100\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$), деформационных колебаний групп CH_2 (1490 см^{-1}) и СН-групп ароматических колец ($700\text{--}880 \text{ см}^{-1}$). Кроме этого, о деструктивных процессах свидетельствует уменьшение оптической плотности полосы 1600 см^{-1} , соответствующих С=С связи в ароматических углеводородах.

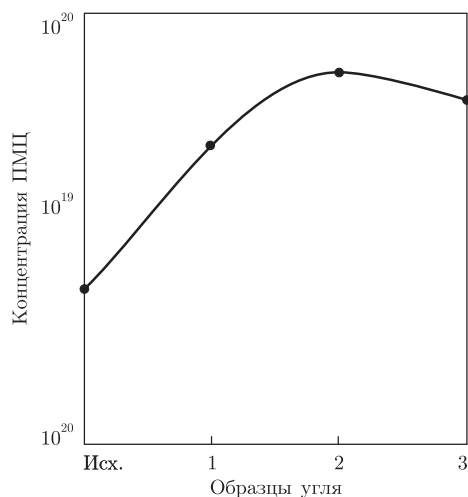


Рис. 3. Зависимость концентрации парамагнитных центров в углях после обработки в электрическом поле напряженностью E : образец 1 — 1,1 В/см; образец 2 — 10,4 В/см; образец 3 — 107 В/см

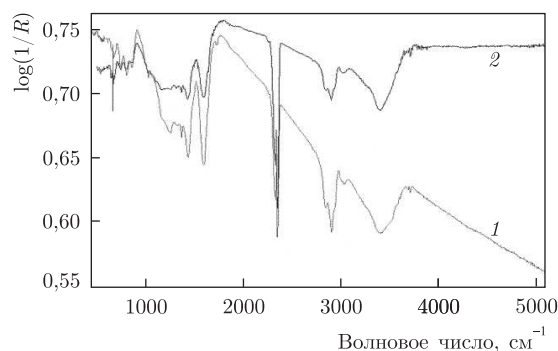


Рис. 4. Инфракрасные спектры угля: 1 — исходный; 2 — после обработки в электрическом поле напряженностью 107 В/см, $T \approx 304$ К

Из анализа экспериментальных данных следует, что прохождение слабого электрического тока инициирует в углях химические реакции твердая фаза угля \rightarrow газ, увеличивает концентрацию ПМЦ в алифатических и ароматических структурах. С применением прибора термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии (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, $Q^{\text{daf}} = 36,4$ МДж/кг.

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 составила 36,2 МДж/кг.

Обсуждение результатов. Переход твердой фазы измельченного угля в газ, стимулированный воздействием слабых электрических полей и нагреванием до 300...320 К, приво-

дит к увеличению концентрации парамагнитных центров (подвижных компонентов), уменьшению среднего размера зерна кристаллической компоненты, а в целом — к увеличению степени “аморфности” углей.

Можно предположить, что в природе образование и выделение газа в углях, главным образом, обусловлено разрушением твердой фазы угля. Причиной могут быть сложные процессы деформирования, действие проходящего электрического тока или одновременное влияние этих двух факторов и теплового поля. При проведении экспериментов не обнаружено влияние температуры (300...320 К) на заметное снижение потенциального барьера перехода твердой фазы угля в подвижные компоненты, о чем свидетельствуют данные ИКС, ЭПР и др. Только нагрев в сочетании с током приводит к эффекту образования радикалов. Возможно, разрыв связей происходит с участием тепловых флуктуаций. Тогда в случае реакции термического распада энергия активации в уравнении Аррениуса совпадает с энергией связи U_0 : $k = k_0 \exp[-(U_0/RT)]$, где k — константа скорости распада; $k_0 = 10^{12} \dots 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

Такие переходы характерны и для неравновесного процесса, например, в момент сокращения макромолекулы следует ожидать колебательное возбуждение связей основной цепи. Поскольку весь поток рассеиваемой в тепло электрической энергии проходит через связи основной цепи, то в определенное время эти связи перейдут в колебательно-возбужденное состояние. Можно предположить, что состояние возбуждения охватывает достаточный объем вещества, чтобы для оценочных расчетов использовать понятие колебательной температуры T^* , допуская при этом, что $RT^* \approx \Delta U_{\text{кол}}$ ($\Delta U_{\text{кол}}$ — энергия колебательного возбуждения связей). Возникновение неравновесно-возбужденных состояний вызывают химические превращения, в том числе разрывы связей и деструкцию макромолекул.

В углях низкой степени углефикации, содержащих большое количество алифатических цепей, под действием электрического поля протекают деструктивные процессы так же интенсивно как, например, в результате механохимических [2, 3] и радиационно-химических [4] превращений.

Экспериментально установлено, что увеличение времени обработки не приводит к дальнейшим заметным изменениям в наноструктуре углей. Для каждой марки угля, характеризующейся определенной степенью углефикации, время эффективной обработки физическими полями различное, т. е. в некоторый момент времени наступает “насыщение” наноструктуры угля дополнительной внутренней энергией. Проявление этого эффекта особенно важно, если система уголь–газ находится в условиях равнокомпонентного напряженного состояния — в этом случае система переходит в состояние неустойчивого химического равновесия, которое может сохраняться неопределенно долго.

Сложная и специфическая, обладающая уникальными свойствами наноструктура угля формировалась в условиях влияния нескольких физических параметров одновременно, но в любом случае какой-либо из них один выполнял функцию преимущественного: это могло быть давление или температура, электрический ток или напряженность магнитного поля, состав и концентрация флюидов.

1. *Соболев В. В.* Образование новых фаз в измельченном кальците с добавками кремния при нагревании и пропускании электрического тока // *Минералогич. журн.* – 2008. – № 4. – С. 25–32.
2. *Воларович М. П., Пархоменко Э. И.* Воспроизведение внезапных выбросов угля при сжатии и одновременном кручении тонких образцов // *Тр. Геофизич. ин-та АН СССР.* – 1956. – № 34. – С. 193–207.
3. *Фролков Г. Д., Фролков А. Г.* Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов // *Уголь.* – 2005. – № 2. – С. 18–22.

4. Кузнецов П. Н., Патраков Ю. Ф., Торгашин, А. С. и др. Влияние обработки пучком ускоренных электронов на состав и надмолекулярное строение бурых и каменных углей ряда метаморфизма // Химия в интересах устойчивого равновесия. – 2005. – **13**. – С. 71–77.

ГВУЗ “Национальный горный университет”,
Днепропетровск

Поступило в редакцию 29.06.2011

Академік НАН України **Г. Г. Півняк, В. В. Соболев, А. О. Філіппов**

Електрохімічна активація наноструктурних компонентів кам'яного вугілля

Експериментально встановлено фізичний ефект, який полягає у тому, що під час пропускання слабого електричного струму і нагрівання у діапазоні температур 300...320 К частина твердої фази кам'яного вугілля перетворюється на газ. Аналіз одержаних результатів свідчить про те, що найбільш інтенсивні перетворення вугілля у газ обумовлені руйнуванням слабких зв'язків вуглеводневих та вуглецевих ланцюжків.

Academician of the NAS of Ukraine **G. G. Pivnyak, V. V. Sobolev, A. O. Filippov**

Electrochemical activation of the coal nanostructural components

The physical effect of the coal solid phase transformation into a gas at the passing of a weak electric current and the heating to 300...320 K is experimentally established. The analysis of the results testifies that the most intensive transitions of coal into a gas are caused by the destruction of the weak bonds of hydrocarbonic and carbon chains.