



УДК :536.722:622.831.322

Академік НАН України **А. Ф. Булат**,
академік НАН України **І. Д. Войтович**, **О. В. Бурчак**,
І. В. Недайвода, **М. А. Прімін**

Дослідження магнітної сприйнятливості вугільної речовини як показника енергетичного стану вугілля

Вперше проведено експериментальні дослідження, які довели можливість неінвазивної оцінки потенціалу вільної енергії через магнітний стан вугільної речовини. Показано можливість виконання системою роботи за рахунок енергії, нагромадженої у вільному стані. Сформульована гіпотеза, за якою релаксація потенціалу вільної енергії призводить до структурних трансформацій вугільної речовини, пов'язаних з виділенням газів. Наслідком екстремального розвитку процесів релаксації вільної енергії в молекулярній структурі може бути раптовий викид вугілля і газу.

За більш ніж 50 років активних досліджень природи газодинамічних явищ (ГДЯ), що спостерігаються при видобутку вугілля, науковцям як в Україні, так і за кордоном не вдалося наблизитися до розуміння та розв'язання цієї проблеми. Відсутність чітких уявлень про природу процесів не дозволяє розробити надійні методи прогнозу ГДЯ та ефективні способи керування станом вуглепородного масиву і умовами видобутку дефіцитних енергоносіїв. Звідси важкі соціальні, економічні і екологічні наслідки, що супроводжують раптові викиди та неконтрольоване виділення шахтного метану.

Метою даної роботи було дослідження джерел енергії, за рахунок якої відбувається виділення шахтного метану і газодинамічні явища зокрема.

Органічна речовина кам'яного вугілля є метастабільною системою, фізичний або енергетичний стан якої змінюється при зміні зовнішніх умов, а молекулярна структура “не може бути однозначно описана”. При цьому вугільна речовина є полікомпонентною, тобто складається з частинок різного ботанічного походження — мацералів. Мацерали, в свою чергу, мають різну молекулярну структуру і елементний склад. Ця складна і не постійна за структурою і складом суміш на різних етапах розвитку вугільного басейну підпадала під зовнішній вплив, зокрема тепловий і тектонічний. Різні види енергії, що надходить у вугільний пласт з гірського масиву, приводили до перетворення високомолекулярних органічних сполук у двох напрямках — виділенню низькомолекулярних з'єднань і структуризації твердого залишку. Зазначені перетворення вугільної речовини знаходяться в повній відповідності до

© А. Ф. Булат, І. Д. Войтович, О. В. Бурчак, І. В. Недайвода, М. А. Прімін, 2013

начал (законів) термодинаміки. В закритій системі частина отриманої зовні енергії витрачається на виконання роботи, при цьому має зростати ентропія.

Відповідно до першого початку термодинаміки інша частина енергії, що надходить зовні, повинна нагромаджуватись у вільному стані. Вугілля, як замкнута термодинамічна система, має акумулювати вільну енергію на атомно-молекулярному рівні за рахунок структурних трансформацій речовини, наприклад у вигляді конформаційних переходів, підвищення компланарності, зміни валентних кутів і частот коливання міжатомарних зв'язків. Будь-яка замкнута термодинамічна система прагне до стану рівноваги, тому нагромаджений на атомно-молекулярному рівні енергетичний потенціал має бути знижений за рахунок релаксаційних процесів у молекулярній структурі речовини зі зростанням ентропії, тобто з виділенням газів. Таким чином, саме акумульована речовиною вільна енергія визначає характер подальших процесів та перетворень у системі.

Газодинамічні явища і раптовий викид вугілля зокрема супроводжується потужним виділенням газів. Обсяги газів, що виділяються при раптових викидах, у деяких випадках у десять разів перевищують природну газонасиченість вугільного пласта [1, 2]. У своїх дослідженнях ми виходимо з припущення, що релаксація органічною речовиною вугілля нагромадженої вільної енергії відбувається саме у вигляді структурних трансформацій, наслідком яких є генерація газів. В екстремальних випадках розвиток цього процесу відбувається у вигляді раптового викиду.

Через складність умов і метастабільність об'єкта досліджень експериментального підтвердження ця гіпотеза поки не отримала. Однак треба зауважити, що раптові викиди вугілля та газу відбуваються зі зниженням температури або з незначним її підвищенням, тобто процес має не хімічний, а фізичний характер. Крім того, хімічні реакції з такими кінцевими продуктами (метан та його гомологи) не можуть мати тієї швидкості, з якою процес просувається в глибину масиву. З іншого боку, в подібні жорсткі рамки впевнено вписуються вільнорадикальні ланцюгові реакції, енергія активації яких в середньому на порядок нижча, а швидкість у 1000 разів вища, ніж для аналогічних хімічних реакцій [3]. Підтримуючи вільнорадикальний характер перетворень, слід додати, що кам'яне вугілля — потужний природний парамагнетик. Концентрація парамагнітних центрів (у тому числі й вільних радикалів) — $n \cdot 10^{19} \text{ г}^{-1}$ [4, 5].

Враховуючи метастабільність вугільної речовини, будь-які контактні методи вимірів нагромадженої енергії не можуть бути застосовані. Необхідні такі методи досліджень, які дають змогу оцінити енергію, нагромаджену в атомно-молекулярній структурі речовини, не викликаючи структурних трансформацій та зміни властивостей. Магнітометричні дослідження стану речовини є одним з таких методів. Магнітні властивості пов'язані з іншими властивостями речовини та явищами, що відбуваються на макроскопічному рівні. Отже, енергетичний стан речовини не може не впливати на її магнітні властивості, а саме на магнітну сприйнятливості вугілля.

В роботі [6] показано, що для ізотермічно-ізохорних процесів без зміни щільності вільна енергія F дорівнює

$$dF = -SdT + \zeta d\rho + \frac{1}{4\pi} HdB,$$

де dF — зміна густини повної енергії; S — ентропія; T — абсолютна температура; ζ — хімічний потенціал; $d\rho$ — зміна густини магнетика; H — напруженість магнітного поля; dB — зміна магнітної індукції.

У випадку використання ізотермічно-ізохорного потенціалу до магнетиків при $dT = d\rho = 0$ доданок $(1/(4\pi))HdB$ дорівнює зміні вільної енергії системи [6].

Таким чином, визначення магнітної сприйнятливості вугільної речовини дає змогу оцінити (хоча б частково) нагромаджену вільну енергію. Різниця в магнітних властивостях вугілля, зруйнованого раптовим викидом, та речовини, що не брала участі в ГДЯ, буде доказом релаксації речовиною енергії саме у вільному стані.

У літературі з фізики і хімії вугілля відсутні ґрунтовні дослідження магнітних властивостей викопної органіки в цілому або її складових. Немає також і чітких уявлень про природу магнетизму викопної органіки. Не зрозумілі й можливості оцінки впливу магнітних полів на вільно радикальні реакції, або навпаки, на формування магнітного поля в процесі структурних трансформацій, конформаційних переходів тощо.

У своїх дослідженнях ми виходили з припущення, що раптовий викид вуглеазової суміші проходить за рахунок лавиноподібного метаноутворення, яке відбувається за термодинамічних умов, сприятливих для активації вільнорадикальних реакцій. Ланцюгові вільнорадикальні реакції проходять у вугільній речовині за рахунок вільної енергії, нагромадженої в молекулярній структурі. Інакше кажучи, якщо викид проходить за рахунок нагромадженої в молекулярній структурі вугілля вільної енергії, то повинні бути відмінності в магнітних властивостях двох зразків, відібраних у й зовні зони викиду. Хаотичний рух атомів повинен зруйнувати впорядковане розташування атомних моментів, тобто вплинути на магнітні властивості речовини.

Для проведення пробного експерименту до Інституту кібернетики ім. В.М. Глушкова НАН України було передано два зразки вугільної речовини, відібраних на шх. Краснолиманська. Один зразок — речовина, яка брала участь у раптовому викиді, речовина другого зразка не була зруйнована газодинамічним явищем. Виміри проводились на магнітометричній системі, яка спроектована та оптимізована для досліджень біооб'єктів [7], отже, завданням експерименту було принципове підтвердження можливості оцінки магнітної сприйнятливості вугілля без урахування (на першому етапі) впливу елементного, хімічного та петрографічного складів речовини.

Для перевірки коректності роботи алгоритмів перетворення магнітометричних даних було виконано ряд експериментів, які дозволили визначити фоновий сигнал (шум), магнітний сигнал контрольного зразка (наночастинок заліза) та магнітний сигнал об'єктів дослідження (вугільних проб). Залежність параметра оцінки магнітного сигналу для кожної наданої проби демонструє рис. 1.

При кількісному оцінюванні результатів вимірів величини магнітного сигналу об'єктів досліджень було використано алгоритм підрахування енергетичної характеристики поля.

Попередні дослідження зразків вугілля показали таке:

- 1) магнітний сигнал магнітометричною системою зареєстровано в зразках речовини, яка брала участь у раптовому викиді;
- 2) магнітний сигнал у зразків речовини, яка не брала участі у викиді, зареєстровано на рівні, близькому до рівня варіацій магнітного шуму в місці виконання вимірів.

Магнітний сигнал двох зразків достовірно відрізняється і різниця не може бути пояснена без урахування зниження потенціалу вільної енергії під час раптового викиду. В табл. 1 наведено результати оцінки показників, що характеризують склад та структуру вугільної речовини. З даних таблиці видно, що внаслідок раптового викиду в складі та структурі речовини відбулися кардинальні зміни.

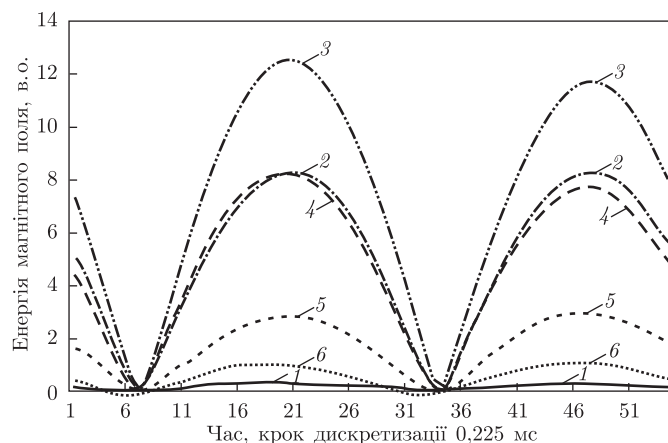


Рис. 1. Часова залежність енергії магнітного поля сигналу кожного об'єкта досліджень: 1 — вимірювання без об'єкта (сигнал завад); 2 — контрольний об'єкт (наночастинки заліза); 3 — контрольний об'єкт + речовина, що брала участь у викиді; 4 — контрольний об'єкт + речовина, що не брала участі у викиді; 5 — речовина, що брала участь у викиді; 6 — речовина, що не брала участі у викиді

Зольність проби вугілля, що брало участь у раптовому викиді, в десять разів більша, ніж у незруйнованому зразку. Якщо припустити, що магнітні властивості вугілля пов'язані зі сполуками заліза в мінеральній складовій, то різниця в магнітній сприйнятливості має бути пропорційна зольності. Фактично, в результаті експерименту зафіксовано значно меншу різницю між інтенсивністю магнітних сигналів (приблизно в два рази). Цю невідповідність можна пояснити тільки зміною магнітних властивостей вугільної речовини під час викиду.

Значно також змінилися значення показника “вихід легких”, пов'язаного з хімічним складом речовини, що свідчить про структурну перебудову вугілля на атомно-молекулярному рівні. Відповідно можна припустити часткову руйнацію під час викиду ароматичної складової речовини, точніше спряжених систем, що призвело до збільшення вмісту аліфатичних з'єднань. Зафіксовані зміни в мацеральному складі підтверджують аналогічне припущення. З даних, наведених у табл. 1, видно що в зруйнованій пробі вміст інертиніту, збагаченого ароматичними структурами, зменшився.

Вважається [4], що парамагнітні центри (ПМЦ) у кам'яному вугіллі — це дефекти електронної структури (неспарені та делокалізовані електрони). Концентрація ПМЦ у перерахунку на 1 г сухої беззольної маси вугільного зразка внаслідок раптового викиду зростає, що також свідчить про структурні перетворення на атомно-молекулярному рівні. Але зростання рівня парамагнетизму речовини на 30% також не відповідає збільшенню інтенсивності магнітного сигналу у трічі.

Таблиця 1. Результати петрографічного та технічного аналізів вугільних проб шахти Краснолиманська

Проба	Мацеральний склад			Вихід легких V^{daf} , %	Зольність A^d , %	Концентрація ПМЦ, $n \cdot 10^{19}$, $г^{-1}$
	Вітриніт Vt , %	Інертиніт I , %	Лейптиніт L , %			
Вугілля, що не брало участі у ГДЯ	67	22	9	31,9	3,92	3,3
Вугілля зруйноване викидом	69	19	12	40,74	42,1	4,8

Таким чином, зафіксовану в процесі експерименту різницю в інтенсивності магнітного сигналу не можна пояснити тільки за рахунок змін у складі зразків. Для цього потрібна зміна стану речовини, тобто виконання системою роботи за рахунок енергії магнетика. Дослідження методом ЕПР кінетичних характеристик процесів у електронній структурі кам'яного вугілля дає змогу ідентифікувати парамагнітні центри різної природи. Але для вивчення стану речовини на атомно-молекулярному рівні потрібні ґрунтовні дослідження природи загального магнітного сигналу вугілля і його парамагнітної складової зокрема. Отримані результати є попередніми і демонструють можливість використання високочутливої магнітометричної апаратури для пошуку та досліджень можливих магнітних маркерів вугілля. Проведений експеримент довів можливість оцінки потенціалу вільної енергії через магнітний стан (магнітну сприйнятливості) вугільної речовини. Різниця в хімічному та петрографічному складі вугільних зразків істотно вплинула на результати вимірів і не дозволяє робити остаточних висновків. Тому залишається потреба в проведенні більш ретельних експериментів на спеціально підготовлених зразках. Можливо штучно утворених із сформованими заданими властивостями.

1. Булат А. Ф., Звягильский Е. Л., Лукинов В. В., Перепелица В. Г., Пимоненко Л. И., Шевелев Г. А. Углеродный массив Донбасса как гетерогенная среда. – Киев: Наук. думка, 2008. – 410 с.
2. Николин В. И., Лукинов В. В. Особенности газодинамического явления, произошедшего в мае 2000 г. на шахте Краснолиманская // Изв. Донецк. горн. ун-та: Всеукр. научн.-техн. журн. горн. профиля. – 2000. – № 2. – С. 54–58.
3. Семенов Н. Н. Цепные реакции. – Москва: Наука, 1986. – 535 с.
4. Алексеев А. Д., Зайдерванг В. Е., Синолицкий В. В., Ульянова Е. В. Радиофизика в угольной промышленности. – Москва: Недра, 1992. – 184 с.
5. Ван-Кревелен Д. В., Шуер Ж. Наука об угле. – Москва: Госгортехиздат, 1960. – 303 с.
6. Вонсовский С. В. Магнетизм. – Москва: Наука, 1971. – 1032 с.
7. Войтович И. Д., Васильев В. Е., Недайвода И. В., Примин М. А. СКВИД-магнитометрическая система контроля за магнитными контрастирующими агентами и управляемым транспортом лекарств на магнитных носителях: особенности технологии преобразования информации и ее программная реализация // Управл. системы и машины. – 2009. – № 4. – С. 67–83.

*Інститут геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова
НАН України, Дніпропетровськ
Інститут кібернетики ім. В. М. Глушкова
НАН України, Київ*

Надійшло до редакції 12.11.2012

**Академик НАН Украины А. Ф. Булат, академик НАН Украины И. Д. Войтович,
А. В. Бурчак, И. В. Недайвода, М. А. Примин**

Исследование магнитной восприимчивости угольного вещества как показателя энергетического состояния угля

Впервые в процессе экспериментальных исследований доказана возможность неинвазивной оценки потенциала свободной энергии через магнитное состояние угольного вещества. Показана возможность выполнения системой работы за счет энергии, накопленной в свободном состоянии. Сформулирована гипотеза, по которой релаксация потенциала свободной энергии приводит к структурным трансформациям угольного вещества, связанным с выделением газов. Следствием экстремального развития процессов релаксации свободной энергии в молекулярной структуре может быть внезапный выброс угля и газа.

Academician of the NAS of Ukraine **A. F. Bulat**,
Academician of the NAS of Ukraine **I. D. Voitovich**, **A. V. Burchak**,
I. V. Nedayvoda, **M. A. Primin**

Research of the magnetic susceptibility of coal matter as the index of the energy state of coal

Experimental researches which prove the possibility of noninvasive estimation of the potential of free energy through the magnetic state of coal matter are conducted for the first time. The possibility of implementation of a work by the system due to the accumulated energy in the free state is shown. A hypothesis, by which the relaxation of the potential of free energy brings to the structural transformations of coal related to the extraction of gases, is formulated. The sudden ejection of coal and gas may be a consequence of the extreme development of the processes of free energy relaxation in a molecular structure.