

Physicochemical model of the formation of outburst-prone coal

Valerii Sobolev^{1*}, Viacheslav Kulivar¹

¹Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine

*Corresponding author: velo1947@ukr.net

Abstract. The purpose of the paper is to substantiate a physicochemical mechanism of the formation of outburst zones in coal seams, possible causes and conditions of long-term “conservation” of the potential coal outburst hazard, and factors initiating the outbursts. The state of sudden outburst has formed in the mechanically activated system “coal-gas”. This state is conditioned by the system’s property to conserve high potential ability of coal with the stored excessive energy for active spread of mechanical and chemical destruction. The system “coal-gas” is characterized by unstable equilibrium of chemical condition between organic mass of coal and generated gas. If this condition is violated, the system is converted into the avalanche-like spontaneous transformation of a part of organic coal mass into gas. It is shown that the destructive processes in the organic coal mass can be initiated by both mechanical and electric actions. Moreover, destabilization and breaking of chemical bonds in terms of electric actions during the methane formation can be of the highest productivity. Thus, such factor as electric field can participate completely and affect considerably the process of formation of outburst coal properties.

Keywords: coal, outburst, mechanical activation, destruction, electric activation, methane stability, microstructure, phase transition

Фізико-хімічна модель утворення викидонебезпечного вугілля

Валерій Соболев^{1*}, В'ячеслав Кулівар¹

¹Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна

*Відповідальний автор: velo1947@ukr.net

Анотація. Метою роботи є обґрунтування фізико-хімічного механізму формування викидонебезпечних зон в кам'яновугільних пластах, можливих причин і умов тривалої “консервації” потенційної викидонебезпечності вугілля і чинників, ініціюючих розв’язування викидів. Викидонебезпечний стан, сформований у механо- або електроактивованій системі “вугілля-газ”, що характеризується нестабільною рівновагою хімічного стану між компонентами органічної маси вугілля і утвореним газом (радикалами), обумовлено властивістю цієї системи зберігати в умовах рівнокомпонентного напруженого стану потенційно високу здатність вугілля із запасеною надмірною енергією до активного розвитку механохімічних процесів. У разі порушення умов об’ємного напруженого стану в системі набувають спонтанного розвитку процеси перетворення частини органічної маси вугілля в газ. Показано, що деструктивні процеси в органічній масі вугілля можуть бути ініційовані як механічними, так і електричними діями. Причому дестабілізація і руйнування хімічних зв’язків при електричних діях в процесі утворення метану можуть мати найбільшу результативність. Отже, такий чинник як електричне поле цілком може брати участь і робити сильний вплив на процес формування викидонебезпечних властивостей вугілля.

Ключові слова: вугілля, викид, механоактивація, деструкція, електроактивація, мікроструктура, фазовий перехід

1. Вступ

Важливими та актуальними завданнями, що виникають під час підземного видобутку вугілля, є заходи, пов’язані з прогнозуванням та запобіганням небезпечним

газодинамічних явищ – викидів вугілля, породи та газу. Ефективність методів прогнозу, контролю та боротьби з раптовими викидами вугілля багато в чому залежить від знання причин і механізмів, що викликають ці явища. Незважаючи на досить великий експериментальний матеріал і розроблені теоретичні моделі, досі на деякі питання все ще не дано відповіді.

Одним із ключових питань у проблемі раптових викидів є механізм походження великої кількості газів, що виділяються безпосередньо у процесі викиду вугілля. Велика концентрація метану вугілля, як припускають деякі фахівці, може утворитися за рахунок виділення газу самим вугіллям та розчинення його в структурі вугілля. Цю думку у різні часи висловили Печук І.М. (1(28, 1933), Кузнецов А.П. (1960), Григор'єв М.Ю. і Попов В.С. (1960), Мюллер В.Л. і Попов В.С. (1960), Вередя В.С. (1973), Фролков Г.Д. з колегами (1975. 1981), Еттінгер і.Л. (1990) і багато інших фахівців. На жаль, у цитованих та інших роботах фізико-хімічна суть причин, що ініціюють утворення газу у вугіллі, та процесів, що формують потенційну викидонебезпеку, сформульована недостатньо переконливо або не сформульована взагалі. На підставі аналізу результатів, що одержані у роботі [1] при дослідженнях викопного вугілля, В.Соболев (2000) запропонував фізико-механічний механізм формування викидонебезпечного стану вугілля, причини й умови можливого переходу твердої фази вугілля в газ та механізм додаткової генерації газу безпосередньо при викиді. Однак ця гіпотеза містила низку помилкових уявлень, заснованих на аналогії з механохімічними процесами, що протікають на хімічно активних поверхнях кристалічних речовин. Пізніше ця гіпотеза була уточнена та її основні положення у 2003 р. були значно перероблені.

Мета роботи – обґрунтування фізико-хімічного механізму формування викидонебезпечних зон у кам'яновугільних пластах, можливих причин та умов тривалої "консервації" потенційної викидонебезпечності вугілля та факторів, що ініціюють розв'язування викидів, за результатами експериментальних досліджень та аналізів шахтних спостережень..

2. Методи досліджень

В роботі використовувалися експериментальні результати наших попередніх досліджень зразків викопного вугілля та вугілля, що було активоване під час здрибнення [2], подрібнення і впливу магнітного поля слабкої напруженості [3] $(1-9)10^3$ А/м), електричного поля слабкої напруженості [4] $E=(10-250)$ В/см. Теоретичні роботи головним чином були зосереджені на використанні квантово-хімічних методів оцінок [5] стійкості вуглеводневих ланцюжків у електричних полях різної напруженості і температури. Завдяки додатковим експериментам були одержані результати, що уточнювали деякі дані інфрачервоної спектроскопії, рентгеноструктурного та диференційного термічного аналізів, Використовувалися методики приготування зразків вугілля, розроблені Ульяновою К.В. [6], Молчановим О.М. [7], Кірілловим А.К. [8], Алексєєвим А.Д [9], Кончицем А.А. [10], Василенко Т.А. [11]. Фізико-хімічні дослідження зразків вугілля проводилися з використанням наукового обладнання Інституту високоенергетичних матеріалів Державного підприємства «Науково-виробничого об'єднання «Павлоградський хімічний завод», Інституту геотехнічної механіки НАН України та Інституту фізики гірничих процесів НАН України.

3. Результати та обговорення

Важливою закономірністю родовищ кам'яного вугілля є їхня просторова приуроченість до зон глибинних розломів фундаменту. Особливістю будови вугільних пластів з погляду глибинної тектоніки і те, що розривні порушення у карбонових відкладеннях (як і фундаменти) зумовлені тектонічними процесами, тобто. механічними процесами, що впливають на сформовані вже осадові товщі.

Одним з найефективніших видів механічної дії на вугільні пласти, що може бути

наслідком тектонічної активності, є тиск у поєднанні з деформацією зсуву [12]. Відтворення викиду вугілля в експериментах [13], механоактивації зразків вугілля [14] та вивчення його продуктів руйнування [15] свідчать про те, що застосування зсуву при односторонньому стисканні призводить до різкого прискорення твердофазних реакцій [16] і накопиченню додаткової енергії [17]. Аналіз результатів досліджень у галузі механічної активації твердих тіл є переконливою ілюстрацією того, що природа механохімічних перетворень пов'язана із здатністю кристалічних речовин концентрувати надмірну енергію у структурних дефектах [18]. При цьому встановлено, що гідростатичний тиск без деформації зсуву не призводить до помітних хімічних процесів.

Виміряні значення запасеної енергії мікроструктурою кристалічних матеріалів в результаті деформування показують, що чим складніше умови деформування, тим вище запасена енергія [17]. Дослідження низки гірських порід, що піддаються зсувним деформаціям при односторонньому стисканні, виявили закономірність, що характеризується тим, що для порід з більш високими пластичними властивостями потрібні і вищі стискаючі зусилля (близько $4 \cdot 10^9$ Па), внаслідок яких відбувається вибухове руйнування. Для вугілля, яке піддається раптовим викидам, мінімальний тиск склав $5 \cdot 10^8$ Па [19]. На відміну від кристалічних тіл кам'яне вугілля складається з органіки (в основному вуглеводневі ланцюжки) і кристалічних графітоподібних фаз [20], у зв'язку з чим не містить дефектів кристалічної будови, відповідальних за механізм накопичення та збереження додаткової енергії, але, при цьому, внаслідок механічної обробки придбана вугіллям енергія практично миттєво перетворюється на енергію активації хімічних реакцій. Суть таких перетворень полягає у збудженні та "розпушенні" хімічних зв'язків та їх подальшій дисоціації. Іншими словами, вугільна речовина, звільняючись від додаткової запасеної енергії, йде шляхом мимовільного руйнування. В результаті розриву різних за природою зв'язків можуть з різною часткою ймовірності та енергетичної доцільності утворюватися радикали, іони, молекули [21]. Однак розпад органічних сполук проходить в основному радикальним або молекулярним шляхом. Цей висновок автор роботи [21] робить з таких міркувань. Існуюче з'єднання **AB** може розпадатися по двох можливих шляхах:



Шлях (1) – це є витрата енергії дорівнюватиме міцності зв'язку Q_{AB} , а шлях (2) вказує на необхідність підвести додаткову енергію, рівну різниці потенціалу іонізації J_A та спорідненості до електрона A_v . Для органічних сполук спорідненість з електроном радикалів може досягати 1,5–2,0 еВ, Проте різниця потенціалів рідко виявляється менше 6 еВ. Таким чином, різниця ($J_A - A_v$) практично не може бути нижче 4-5 еВ, що свідчить на користь розпаду органічних сполук радикальним або молекулярним шляхом.

Дослідження [22] підтверджують той факт, що основна кількість газодинамічних явищ у шахтах з інтенсивним проявом тектоніки зсуву концентрується в зонах зрушень. Загальною особливістю викидонебезпечного вугілля є не стільки мала міцність пласта в цілому, як наявність перем'ятих пачок вугілля, в більшості випадків сильно розсланцевих, роздроблених, перетертих які характеризуються чисельними дзеркалами ковзання. Дані, наведені в роботі [5], свідчать, що сприятливим фактором для виникнення викиду є дзеркально гладка поверхня дотику порід, що вміщують, з вугіллям. Такі поверхні формуються внаслідок ковзання або зсуву шарів та частинок щодо один одного.

Накопичуючи високу запасену енергію при механічних впливах, вугілля переходить у стан термодинамічної нестабільності та кінетичної нестійкості, яке, зокрема, може бути "законсервовано" в умовах гідростатичного стиснення. Надмірна енергія, запасена вугіллям, витрачається на перехід його органічної маси у стабільний стан шляхом розриву хімічних зв'язків у вуглеводневих ланцюжках з утворенням вільних радикалів та стійких молекул газу. Перетворення частини органічної маси вугілля на радикали та газ супроводжується збільшенням питомої поверхні. Рушійною силою, що стабілізує стан системи є додаткова запасена енергія.

Якщо в природному заляганні вугілля знаходиться в умовах фізико-хімічної рівноваги, обумовлених гідростатичним стисненням, то різного роду перетворення в його мікроструктурі практично не розвиваються. Але якщо в умовах гідростатичного стиснення мікроструктура вугілля в результаті механічних впливів або при дії електричного поля набуває додаткової енергії, то термодинамічна рівновага буде порушена. Ініціювання та розвиток фізико-хімічних перетворень здійснюватиметься за рахунок переходу енергії пружного стану (запасеної енергії) на енергію активації хімічних реакцій. На цій стадії можна припустити можливість перетворення твердої компоненти вугілля на газ. Перехід твердої речовини безпосередньо в газоподібний стан буде обумовлений розривом хімічних зв'язків у результаті збудження та збільшення енергії взаємодії атомів і молекул, що входять до її складу.

За будь-якого способу руйнувань у вугільній речовині спостерігається утворення радикалів після механічної обробки [23] та зразків відібраних з пластів викидонебезпечних зон [24]. Результати дослідження структури вугілля, схильного до механохімічної деструкції, свідчать про утворення у вугіллі вільних груп (деструкція кисневих, метиленових та кисневометиленових містків в аліфатичних ланцюжках) та стабілізації радикалів – парамагнітних центрів воднем [1]. При досягненні деякої концентрації вільні радикали легко входять у реакцію один з одним, утворюючи стабільні молекули газу. Для таких реакцій потрібні, як відомо [25], низькі енергії активації – до 10 кДж/моль.

Процес деструкції місткових аліфатичних ланцюжків підтверджується зменшенням оптичної щільності смуг 2920 і 2860 см^{-1} , відповідних валентних та деформаційних коливань зв'язків C–H у структурах, що містять CH_2 -групи. На деструкцію кисневометиленових містків вказує так само і зростання на ІЧ-спектрах смуг 1025 та 1080 см^{-1} , характерних для первинних ($-\text{CH}_2\text{OH}$) та вторинних ($>\text{CHOH}$) спиртових груп, утворення яких можливе так само при стабілізації радикалів групами OH, які виділяються при руйнуванні гінгідронних структур (на це вказує зв'язок між концентрацією парамагнітних центрів та інтенсивністю смуги 1600 см^{-1}). Деструкція кисневометиленових містків супроводжується обривом пов'язаних з ними CH_3 -метальних груп (спостерігається зменшення смуги 1370 см^{-1}).

Експериментально показано [2], [4], [5], що при подрібненні вугілля у вібрмоліні кількість метану, що виділяється, знаходиться в тісній залежності від співвідношення концентрацій парамагнітних центрів (ПМЦ) в аліфатичних структурах до і після дроблення, а кількість водню, що виділяється - від аналогічного співвідношення концентрацій ПМЦ в ароматичних структурах.

Утворення метану при механічному впливі на дегазоване вугілля є, ймовірно, результатом стабілізації воднем радикала CH_3 , а можливо і об'єднання CH_2 -груп. В ароматичних структурах при механохімічній активації утворюються СН- радикали, між якими також можуть проходити реакції з утворенням ацетилену - енергоємного газу.

Досліджуючи вплив електричних полів слабкої напруженості на можливі фізико-хімічні перетворення у вугіллі, виявлені фазові та мікроструктурні перетворення аналогічні тим, що спостерігаються при механоактивації та впливу електричного поля

[26], після магнітної стимуляції [27], а також в мікроструктурі вугілля з небезпечних зон вугільного пласта [28]. Основні зміни, зафіксовані нами експериментально, наступні.

1 – поширення лінії електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) відбувається у випадках механодеструкції, термодеструкції та електродеструкції вугілля, тобто обумовлено головним чином тепловим механізмом розриву хімічних зв'язків. На стійкість зв'язків може проводити високий вміст домішок у складі вугілля.

2 – після механоелектричної обробки зразки вугілля набували електретної різниці потенціалів ($U_{в.п.}$), яку досліджували за компенсаційною методикою. Значення спричиненої електрохімічної активності A_v для жирного вугілля після раптового викиду (II) (шахта ім. О.Ф. Засядька, Україна) склала $4,3 \cdot 10^{-5}$, з безпечної зони $-7 \cdot 10^{-3}$. Отримані залежності зміни електретного потенціалу $U_{в.п.}$ від часу свідчать про надповільну релаксацію електретного стану, збудженого слабким полем. Аналізуючи результати не оброблених та оброблених електричним полем зразків вугілля (не небезпечного, викидонебезпечного і після викиду) встановлено, що час релаксації електретного стану збільшується зі зростанням концентрації структурних дефектів (у кристалітах і полімерній матриці вугілля) та електричних зарядів. У наноструктурі вугілля відповідно зростає запас енергії, накопиченої в дефектах.

3 – деструктивні процеси, що протікають у вугіллі, супроводжуються збільшенням вмісту дрібніших фракцій частинок вугілля, відповідно збільшенням внутрішньої питомої поверхні. При цьому на 3-8% зменшується середній розмір частинок та їх вміст, зростає кількість найбільш дрібної фракції і відповідно зменшується кількість найбільшої.

4 – дифрактограми свідчать про збільшення ступеня «аморфності» структури, що підтверджують дані про характер розподілу частинок за розмірами та результати дослідження електронного парамагнітного резонансу, що свідчать про збільшення концентрації парамагнітних центрів.

5 – передумовою для інтенсивного метаноутворення є досягнення критичного рівня вмісту $-CH_3$ груп та співвідношення атомів водню у складі $=CH$ и $-CH_3$ груп – 4:1, що можливо, забезпечує високу активність фазових перетворень в органічній масі вугілля.

Таким чином, структура вугілля у стані механохімічної або електричної активації за рахунок придбаної додаткової внутрішньої енергії, прагнучи повернутися до стану стабільності, руйнується, генеруючи високу концентрацію вільних радикалів. Частина запасеної енергії вугіллям йде на активацію утворення молекул газу за вільнорадикальним механізмом. Процес накопичення газу здійснюватиметься у місцях скупчення різноманітних дефектів – у порах, тріщинах тощо. Механічний вплив призводить до збільшення поверхні активного стану у вугіллі, яка за нашими оцінками може досягати $10^9 \text{ м}^2/\text{м}^3$.

Слід очікувати, що вугілля, як будь-яка інша фізична система прагнучим до мінімуму енергії за допомогою внутрішньої структурної самоорганізації. У зв'язку з цим можливий сценарій переходу нестабільної мікроструктури вугілля із збудженого активного стану в стан із меншою запасеною енергією, переходу, що формує в цілому викидонебезпечний стан системи «вугілля \rightleftharpoons газ», представлений на рис. 1.

На рисунку $\Delta E = E_3 - E_0$ – результуюча зміна вільної енергії (рушійна сила); $\Delta E'_A$ – вільна енергія активації переходу (1 \rightarrow 2) або частка запасеної енергії, що витрачається на реакції утворення радикалів та газу; $\Delta E_A''$ – вільна енергія активації переходу (2 \rightarrow 3), тобто запасена енергія, що витрачається на розвиток хімічних реакцій вугілля \rightarrow газ у разі порушення умови гідростатичного стиснення (наприклад, порушення рівноваги при очисних роботах).

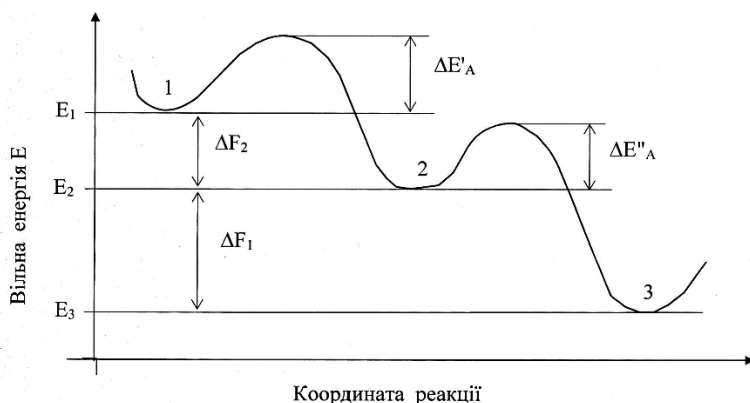


Рисунок 1. Можливий сценарій зміни вільної енергії частки органічної маси вугілля, що бере участь у процесі перетворень: 1 – нестабільна структура після механоактивації вугілля (стан визначається виділеною часткою запасеної енергії безпосередньо у процесі деформування); 2 - викидонебезпечний стан ("законсервований" процес деструктивних перетворень вугілля) характеризується повільною кінетикою процесу; таке існування нестабільної мікроструктури вугілля без помітних змін зовнішніх параметрів може бути тривалим; 2→3 – перехід, що характеризує лавиноподібний характер виділення додаткових газів (викид вугілля та газу); 3 – вугілля за нормальних умов.

Перехід системи "вугілля↔газ" зі стану 1 у кінцеве 3 стримується енергетичним бар'єром, тому доти, доки система не придбає необхідну надмірну енергію для переходу через цей бар'єр, вона залишається у вихідному метастабільному стані. Необхідна мінімальна додаткова енергія $\Delta E'_A$ дозволяє системі перейти через бар'єр, при цьому система з максимальною вільною енергією E_A є істинно нестабільною та характеризується високоактивованим станом. Додаткову вільну енергію, необхідну для переходу, система отримує при механічній або електричній активації внаслідок тектонічних впливів. Проте аналізована система "вугілля↔газ" може змінити свій стан, слідуючи переходу 1→3, так як вугілля знаходиться в умовах гідростатичного стиску і характеризується постійним об'ємом. Інакше кажучи, зовнішні умови обмежують розвиток хімічних процесів, стабілізуючи в такий спосіб внутрішній стан системи загалом.

Координатою реакції є будь-яка змінна величина, яка є мірою розвитку реакції.

Структура вугілля, що отримала надлишкову енергію та набула здатності до швидкого розпаду з утворенням радикалів та газів, характеризується новими властивостями, що обумовлені характером фізико-хімічних взаємодій структурних елементів вугілля з газом у створеній новій системі "вугілля↔газ", у системі, що складається з генетично пов'язаних компонентів. При досягненні деякого максимального тиску газу в об'ємі пор (газ утворюється у всіх без винятку дефектах і типах пір вугілля) процес подальшого утворення газу різко згасає – у системі настає нестабільна рівновага хімічного стану між органічною масою вугілля та утвореним газом. Такий стан на рис. 1 відповідає положенню 2. Слід зазначити, що після механічного впливу нестабільна мікроструктура вугілля, що відповідає стану 1, також потребує мінімальної енергії активації, що характерна для вільнорадикальних реакцій. Наступний перехід у стан 3 також супроводжується активною генерацією радикалів і реакціями між ними, що має, ймовірно, вибухоподібний характер.

Кількість метану, що виділяється при викиді вугілля, становить у середньому $45 \text{ м}^3/\text{т}$ [19]. На утворення такого обсягу метану необхідно витратити $\sim 36 \text{ кг}$ органічної маси вугілля. За даними [25] обсяг метану, що виділився, може досягати $180 \text{ м}^3/\text{т}$, тобто у цьому випадку приблизно 145 кг вугілля переходить у газ. Приблизно 40% частинок розміром 10^{-6} м і менше міститься в 1 т викидонебезпечного вугілля. Питома поверхня всіх частинок з урахуванням закритих пор досягає $3 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{т}$, (отримані значення за порядком величин близькі до даних [19]). Якщо припустити, що на поверхні $\sim 10^{-18} \text{ м}^2$ в результаті деструкції утворюється $5 \div 10$ радикалів $(1.5 \div 3) \cdot 10^{27}$ молекул газу. Виділилися 45 м^3 метану – це приблизно $1,2 \cdot 10^{27}$ молекул, тобто порядок розрахункових величин та експериментальних даних практично збігається.

Деструктивні процеси призводять до утворення газу у структурі вугілля та зростання тиску в порах при практично постійному їх об'ємі. Можливо, що при деяких значеннях величини тиску, що встановився всередині пор, реакції згасають і встановлюється рівновага між газом, що утворився, і поверхневими компонентами вугілля. Тиск газу у вугіллі за різними оцінками може становити від кількох одиниць до десятків атмосфер. Проте вважати тиск визначальним параметром розв'язування викиду немає підстав, оскільки викиди протікають і при тиску газу, що не перевищує $(2 \div 3) \cdot 10^5 \text{ Па}$ [19].

Інтенсивність викиду найчастіше не корелює із внутрішнім тиском у вугіллі. На наш погляд важливим параметром є інтенсивність генерації новоутвореного газу в пори і тріщини, що розкриваються. У цьому випадку динаміка розкриття пор і тріщин та збільшення їх об'єму буде пропорційна кількості додатково утвореного газу, що заповнює їх об'єм. Перебіг викиду таким чином набуде характеру лавиноподібного і самопідтримується. Енергія газу витрачається більше за все на перенесення раніше подрібнених частинок вугілля у процесі накопичування рухомих компонентів в порах та формування нестабільного стану у мікроструктурі вугілля.

При стабілізації у положенні 2 (рис. 1), систему "вугілля \rightleftharpoons газ" можна уявити як зупинений на певному етапі процес розвитку газогенерації ("зупинений вибух"), що настав у системі "вугілля \rightleftharpoons газ" в результаті нестабільної рівноваги хімічного стану між компонентами вугілля та утвореним газом. У такій системі мікроструктура вугілля запасастся додатковою енергією, та прагне змістити стан "вугілля \rightleftharpoons газ" праворуч. Це відбувається не тільки при перших ознаках виникнення нової фільтраційної мережі, але і безпосередньо під час викиду вугілля. Можливий і зворотний процес, тобто. усунення рівноваги ліворуч. У цьому випадку необхідні умови для дисоціації газів і вбудовування компонентів, що утворилися (C, H та ін.), у мікроструктуру вугілля. Подібний кінетичний процес та фізичні моделі розглянуті нами у роботах [6], [26], [29], що не співпадає з ідеєю про твердий розчин молекул газу у мікроструктурі вугілля [30].

При наближенні гірничої виробки до викидонебезпечної ділянки вугільного пласта збільшується рухливість структурних елементів вугілля, потім утворюється нова мережа фільтрації, порушується термодинамічна рівновага в порах у зв'язку з порушенням умов, що відповідають стану гідростатичного стиску. В цілому для викидонебезпечної ділянки настає процес катастрофічно стрімкого зниження до нуля нормальних напруг. Стрибоподібне зниження тиску всередині газових пор та у всій системі "вугілля \rightleftharpoons газ" призводить до "доривання" напружених міжатомних зв'язків в органічній масі та додаткової генерації газу. З огляду на особливості накопичення газу у всіх типах пір, у межах між поверхнями та мікродефектами структури подрібнення вугілля до розмірів "шаленого борошна" відбувається одночасно по всіх межах розділу твердої частини вугілля з газом.

Енергія стисненого газу при стрибкоподібному збільшенні порового об'єму, тобто збільшення питомої поверхні, що витрачається (як перший імпульс) тільки на зсув вугільної речовини. Оскільки аналізований процес є адіабатичним, то на першому

етапі він супроводжується охолодженням газу, як наслідок – охолодженням вугілля перед викидом. Відомо, що одним із провісників викидів, є зниження температури поблизу вибою та зниження температури вугілля [5]. Особливо ефективним буде зниження температури при утриманні навіть невеликої кількості вологи у газових накопиченнях.

Таким чином, при переході системи "вугілля \rightleftharpoons газ" з метастабільного проміжного стану 2 в стабільне 3, що відповідає нормальним умовам, енергія активації буде складатися меншою мірою з енергії газів, що розширюються, що утворилися на етапі переходу 1 \rightarrow 2, а в більшій – з енергії додаткових газів, утворення яких здійснюється в процесі вторинної деструкції вугілля за рахунок вивільнення запасеної енергії, що залишилися ("законсервованої" в стані 2). Саме запас енергії, що залишилися, є одним з основних параметрів, що визначають інтенсивність викиду.

Енергетичний стан вугілля після деформування чи електроактивації залежно від типу, параметрів дії зовнішніх полів, температури, особливостей структури вугілля, що обробляється, може мати інший характер. Особливістю такого стану є те, що структура вугілля не діагностується як викидонебезпечна і в її поведінці не відзначаються будь-які властивості, що відрізняють її від безпечних ділянок вугілля. Таку структуру можна охарактеризувати як потенційно здатну до переходу до стану викидонебезпеки. Перехід можуть провокувати в процесі своєї роботи вугледобувні машини та механізми – як джерела пружних коливань, частина енергії яких поглинатиметься нестabilізованими радикалами, ініціюючи між ними хімічні реакції. За таким сценарієм може відбуватися формування викидонебезпечного стану у тому випадку, коли рівень запасеної енергії мікроструктурою вугілля буде недостатнім для спонтанного формування викидонебезпечного стану. Таким чином, якщо вугілля не було ідентифіковано як викидонебезпечне, а в процесі очисних робіт викид відбувається, то найімовірніше в структурному відношенні вугілля характеризується станом досить високого ступеня метастабільності і наявністю радикалів, що не прореагували. І тут ініціатором збудження вільнорадикальних реакцій може бути енергія пружних хвиль.

Звернемо ще раз увагу на ряд головних етапах підготовки викидонебезпечного стану вугілля і розвитку його викиду.

Роль гірничо-геологічних умов, що ініціюють перехід метастабільної мікроструктури органічної маси вугілля у стан термодинамічної нестабільності. Результатом дії складного деформування вугілля, викликаного тектонічними процесами (тиск, зсув, напруженість електромагнітного поля, температура тощо) є висока хімічна активність вугілля, що обумовлена придбаним запасом додаткової енергії. Якщо в кристалічних речовинах при холодному деформуванні додаткова енергія запасається та зберігається за рахунок зростання щільності дефектів (вакансій, дислокацій) і у зв'язку з цим поверхні переходять у хімічно активні стани, то у вугіллі основна частка запасеної енергії швидко вивільняється за рахунок деструктивних процесів, зумовлених розпадом хімічні зв'язки.

Гірський тиск як параметр участі безпосередньо в процесі викиду вугілля не бере. Його основна роль зводиться, переважно, до забезпечення умов гідростатичного стиску, тобто зрештою до створення рівноважних умов усередині системи "вугілля \rightleftharpoons газ" та "консервації" потенціалу викидонебезпечного стану цієї системи.

Величина запасної додаткової енергії, якою запасається мікроструктура вугілля при механоактивації чи електроактивації, обумовлюють масштаби деструктивних процесів у вугіллі. Кількість утвореного газу, дисперсність частинок вугільної речовини (внутрішня поверхня), надійна "консервація" потенціалу механохімічної активності системи "вугілля \rightleftharpoons газ" є комплексом необхідних параметрів, що характеризують стан вугілля як викидонебезпечний. При цьому інтенсивність викиду визначатиметься за інших рівних умов кількістю та швидкістю додаткового виділення

газу на заключній стадії деструктивних процесів у мікроструктурі вугілля.

Утворення газу, ультрадисперсного вугільного пилу та зв'язок між цими факторами. Для фізичної моделі цей параметр, мабуть, є найважливішим. Утворення газу та процес подрібнення вугільної речовини протікають одночасно, формуючи викидонебезпечний стан: накопичення газу у дефектах мікроструктури вугілля і активне утворення нових поверхонь визначають дисперсність вугільної речовини при викиді, "консервацію" частки запасної енергії, що залишилася.

Сформована система "вугілля \rightleftharpoons газ" в порівнянні зі звичайною механічною сумішшю вугілля + газ характеризується новою властивістю, обумовленою нестабільною рівновагою хімічного стану між рухомими (газ, радикали) та нерухомими компонентами (тверда маса вугілля). У такій системі зміщення рівноваги праворуч або ліворуч буде здійснюватися при зміні виду зовнішніх впливів: тиску, температури, електричного та магнітного полів.

Викид вугілля та газу. Механохімічна чи електрохімічна деструкція вугілля та перехід твердої частини вугілля у газ характеризуються стрибкоподібними перетвореннями. У тому випадку, коли деструктивні процеси протікають на поверхнях пір, обсяг яких не збільшується, або збільшується незначно, а зовнішні умови відповідають гідростатичному тиску, тиск газу досягає деяких максимальних значень та деструкція припиняється; настає нестабільна рівновага хімічного стану між компонентами мікроструктури вугілля та утвореним газом. Сформований викидонебезпечний стан вугільної речовини "заморожується".

При порушенні умов гідростатичного стиснення (наприклад, при наблизненні поверхні вибою) система "вугілля \rightleftharpoons газ" у зв'язку зі змінами умов напруженого стану втрачає рівновагу, збільшується рухливість структурних елементів вугілля, обсяги пір збільшуються під тиском газу, що розширюється, утворюється вторинна фільтраційна мережа, відновлюється активізація деструктивних процесів у вугіллі, що супроводжується додатковою генерацією газу. При подальшому русі вільної поверхні виробки нормальні напруги прагнуть до нуля і опір передньої кромки вугілля руйнуванню знижується. В системі "вугілля \rightleftharpoons газ" швидко розвивається процес додаткового виділення газу, що визначає таким чином відповідний характер руйнування та безпосередньо викиду вугільної речовини у гірничу виробку. На першому етапі розвитку викиду зміщення частинок вугілля може здійснюватися енергією стисненого газу, проте подальший розвиток процесу викиду відбувається тільки за рахунок безперервного надходження новоутвореного газу у вторинну фільтраційну мережу – процес викиду набуває лавиноподібного характеру.

4. Висновок

Основними параметрами, що визначають викидонебезпечний стан вугілля, є газ, тонкоподрібнена маса вугілля, що утримує газ, а у цілому – нестабільна рівновага хімічного стану системи "вугілля \rightleftharpoons газ".

Враховуючи особливості фізико-хімічних перетворень у вугіллі можна припустити, що викидонебезпечний стан, сформований у механо- або електроактивованому вугіллі, обумовлено властивістю утвореної системи "вугілля \rightleftharpoons газ", що характеризується нестабільною рівновагою хімічного стану між компонентами органічної маси вугілля та утвореним газом (радикалами), зберігати в умовах гідростатичного стиснення потенційно високу здатність вугілля із запасеною надмірною енергією до активного розвитку механохімічної деструкції. У разі порушення умов напруженого стану у системі спонтанно розвиваються процеси перетворення частини вугільної маси на газ.

Представлені результати отримані у рамках виконання науково-дослідної роботи ГП-491 «Дослідження наноструктури викопного вугілля як джерела метану вугільних родовищ» (2017 – 2019 рр., Міністерство освіти і науки України).

Література

1. Artemov, A.V., & Frolkov, G.D. (1975). Osobennosti molekulyarnoy struktury uglej v vybrosoopasnyh zonah plastov Donbassa. *Ugol'*, (11), 30-32.
2. Pivnyak, G.G., Sobolev, V.V., & Filippov, A.O. (2012). Phase transformations in bituminous coals under the influence of weak electric and magnetic fields. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (5), 43-49.
3. Soboliev, V., Bilan, N., & Samovik, D. (2013). Magnetic stimulation of transformations in coal. *Mining of Mineral Deposits*, 221-226. <https://doi.org/10.1201/b16354-40>
4. Molchanov, O., Rudakov, D., Soboliev, V., Kamchatnyi, O. (2018) Destabilization of the hard coal microstructure by a weak electric field. *E3S Web of Conferences*, 60, 00023. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186000023>
5. Sobolev, V.V., Yarkovoj, G.O., & Chernaj, A.V. (1994). Sintez almaza. 3. Teoreticheskie issledovaniya s primeneniem kvantovomekhanicheskikh metodov rascheta. *Mineralogicheskij zhurnal*, (5/6), 23-30.
6. Ul'yanova, E.V., Alexeev, A.D., Molchanov, A.N., & Vasilkovsky, V.A. (2004). Features of ¹H NMR spectra of the water-methane mix in fossil. *Nuclear Magnetic Resonance in Condensed Matter*, St. Petersburgs V.A. Fock Institute of Physics.
7. Alexeev, A.D., Vasilenko, T.A., & Kirillov, A.K. (2008). Fractal analysis of the hierarchic astructure of fossil coal surface. *Journal of Mining Science*, 44(3), 235-244.
8. Doroshkevych, O.S., Shylo, A.V., Kirillov, A.K., Saprykina, A.V., Danilenko, I.A., Troitskiy, G.A., ... Zelenyak, T.Y. (2015). Magnetically induced electrokinetic phenomena in the surface layers of zirconia nanoparticles. *Journal of Surface Investigation. X-Ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 9(3), 564-572. <https://doi.org/10.1134/s1027451015030209>
9. Alexeev, A.D., Vasilenko, T.A., Kirillov, A.K., Molchanov, A.N. et al. (2010). Stading the temperature dependence of dynamics parameters of water in pore volume of fossil coal (197). *Physics of liquid matter: modem problems*. Kyiv.
10. Konchits, A.A., Shanina, B.D., Valach, M.Ya. et al. (2012). Local structure, paramagnetic properties and porosity of natural coals. *Journal of Applied Physics*, 112(4), 143509 (9).
11. Vasilenko, T.A., Kirillov, A.K., Molchanov, A.N. et al. (2009). Potentiality of NMR spectroscopy for studying of pore structure of fossil coals. *New aspects of magnetic resonance application (10)*. Kazan: Kazan St. University.
12. Frolkov, G.D., Fandeev, M.I., Malova, G.V., Frolkov, A.G., Frantsuzov, S.A., Sobolev, V.V. (1997). Effect of natural mechanical activation on coal blow-up hazards. *Khimiya Tverdogo Topliva*, (50), 22-33.
13. Volarovich ,M.P., Parhomenko E.I. (1956,). Vosproizvedenie vnezapnyh vybrosov uglya pri szhatii i odnovremennom kruchenii tonkih obrazcov. *Trudy Geofizicheskogo. instituta AN SSSR*, (34), 193-198.
14. Heinicke, G. (1984). *Tribochemistry*. Berlin Acad.-Verl.
15. Hrenkova, T.M. (1993). *Mekhanohimicheskaya aktivaciya uglej*. Moskva: Nedra.
16. Dryomin, A.N., & Breusov, O.N. (1968). Processy, protekayushchie v tverdyh telah pod dejstviem sil'nyh udarnykh voln. *Uspekhihimii*, 37(5), 898-916.
17. Martin, J.W., Doherti, R.D. (1976).Stability of microstructure in metallic systems. Cambridge: Cambridge University Press.
18. Shrader, K., Stadter, W., Oettel, H. (1972). Untersuchungen an mechanisch aktivierten Kontakten. XIII. *Festkörperstruktur und Katalytisches Verhalten von Nickel-pulver*. *Z. Phys. Chem.*, (249), 87-100.
19. Hodot, V.V. (1961). *Vnezapnye vybrosy uglya i gaza*, Moskva: Gosgortekhzidat
20. Zaytsev, P.P., Malova, G.V., Panchenko, Ye.M. i dr. (1992). Elektricheskiye svoystva vybrosoopasnykh kamennykh uglej i prognozirovaniye vybrosa uglya i gaza. *Khimiya tverdogo topliva*, (5), 88-92.
21. Butyagin P.YU. (1971). Razuporyadochennyye struktury i mekhanohimicheskije reakcii v tverdyh telah. *Uspekhi himii*, 53(11), 1769-1789.
22. Orlinskaya, O.V., Dovbnich, M.M. (1998). Glubinnyye razlomy, melkoamplitudnaya narushennost' ugol'nyh plastov i estestvennyye elektromagnitnye polya Zemli. *Sbornik nauchnykh trudov NGA Ukrainy*, (2), 224-228.
23. Ul'yanova, Ye.V. (2012). *Strukturnyye i kompozitsionnyye perestroyki v iskopayemykh uglyakh*. Saarbrucken: Palmarium Academic Publishing,

24. Zaharov, V.N., Malinnikova, O.N. (2014). Issledovanie strukturnykh osobennostej uglej vybrosoopasnykh plastov. *Zapiski Gornogo instituta*, (210), 43-52.
25. Molockij, M.I. (1972). Kataliticheskaya aktivnost' dislokacij. *Kinetika i kataliz*. 13(4), 898-907.
26. Sobolev, V., Molchanov, A., & Rudakov, D. (2019). *Physicochemical transformations in coals induced by electric fields*. LAP LAMBERT Academic Publishing.
27. Sobolev, V.V., Rudakov, D.V., Molchanov, O.M., Stefanovych, L.I., & Kirillov, A.K. (2019). Physical and chemical transformations in gas coal samples influenced by the weak magnetic field. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (6), 52-58.
28. Ettinger, I.L. (1988). *Neob"yatnye zapasy i nepredskazuemye katastrofy: (tverdye rastvory gazov v nedrah Zemli)*. Moskva: Nauka.
29. Soboliev, V., Bilan N., Filippov A., Baskevich A. (2011). Electric stimulation of chemical reactions in coal. *Technical and Geoinformational systems in Mining*. 125-130.
30. Ettinger, I.L. (1990). Metanonasyshchennyj ugol'nyj plast kak tverdyj metanogol'nyj rastvor. *FTPRPI*, (2), 66-73.