

УДК 622.41

DOI: <http://doi.org/10.17721/1728-2713.95.07>

В. Портнов¹, д-р техн. наук, проф.,
E-mail: vs_portnov@mail.ru;

В. Юрів^{1,2}, д-р техн. наук, проф.,
E-mail: exciton@list.ru;

Н. Рева³, канд. фіз.-мат. наук, доц.,
E-mail: mvreva@gmail.com;

А. Маусымбаєва^{1,4}, канд. техн. наук, доц.,
E-mail: aliya_maussym@mail.ru;

С. Иманбаєва¹, докторант,
E-mail: svetakaz77@mail.ru;

¹Карагандинський технічний університет,

просп. Н. Назарбаєва, 56, г. Караганда, 100027, Казахстан;

²Карагандинський державний університет ім. Е.А. Букетова,

ул. Університетська, 28, г. Караганда, 470074, Казахстан;

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

УНІ "Інститут геології", ул. Васильковська, 90, г. Київ, 03022, Україна;

⁴Університет Назарбаєва,

просп. Кабанбай Батыра, 53, Нур-Султан, 010000, Казахстан

НАНОСТРУКТУРЫ В ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЯХ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

(Представлено членом редакційної колегії д-ром геол. наук, доц. С.Є. Шнюковим)

По современным представлениям под поверхностным слоем соединений понимают сверхтонкую пленку, свойства, структура и состав которой отличны от кристаллической подложки, с которой этот слой находится в термодинамическом равновесии. Поверхностный слой состоит из двух слоев – $d(I)$ толщиной $h=d$, при которой происходит фазовый переход, и $d(II)$ с нижней границей $h=10d$, при которой начинают проявляться физические свойства кристалла. Показано, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента $v=M/p$, где M – молярная масса (г/моль), p – плотность (г/см³). Среднестатистическая структурная единица угля соответствует высшим фуллеренам с числом атомов углерода в кластере >100 , что является уникальной особенностью угольного вещества, которое представляет собой не кристаллическую структуру, а сложный полимер, имеющий надмолекулярную структуру. Толщина поверхностного слоя угольного вещества на два порядка больше толщин чистых металлов и близка к толщине поверхности слоя высших фуллеренов C_{96} (135 нм).

Увеличение пористости угольного вещества до 90 % приводит к увеличению толщины $d(I)$ поверхностного слоя на порядок, т. е. до 2 мкм. В связи с этим "кажущееся" изменение радиуса угольной частицы означает изменение ее массы, пропорциональное выделению метана из твердого раствора. Установлена зависимость времени полного распада углеметана τ_0 от параметра $|\lambda|$. Получено уравнение, в которое входит отношение потока тепла, вносимого в объем пласта за счет внутреннего процесса тепловыделения, к потоку тепла, который уносится из объема за счет теплопроводности. В случае если это отношение превысит некоторую критическую величину порядка единицы, возникает тепловой взрыв, приводящий к распаду углеметана.

Размерные эффекты в слое $d(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие "квазиклассические" размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах и наноструктурах. Слой $d(I)$ для угольного вещества изменяется от 151,5 нм (Антрацит) до 214,2 нм (Бурый). Размерная температура наночастицы угля при начальной температуре $T_0 = 300$ К будет равна не менее $T_m = 872$ К. Это соответствует частицам порядка полмикрона. Угольные частицы с радиусом около одного микрона (или отмеченных полмикрона) в случае разложения угольного вещества прогреваются до температур, при которых возможно самовозгорание наночастиц. Гигроскопическая влага в генетическом ряду каменных углей имеет определенную закономерность изменения и коррелирует с толщиной их поверхности слоя.

Ключевые слова: угольное вещество, поверхностный слой, кристаллическая подложка, фуллерены, молярный объем, кластер, наноструктура, молекулярная масса.

Постановка проблемы. Гиббс (Гиббс, 1950) рассматривал поверхностный слой как геометрическую, не имеющую толщины поверхность. Для термодинамики поверхностных явлений используется подход Ван-дер-Ваальса, Гуггенгейма, Русанова, в котором поверхностный слой рассматривается как слой конечной толщины (Русанов, 1967). По современным представлениям (Оура и др., 2006) под поверхностным слоем понимают сверхтонкую пленку, находящуюся в термодинамическом равновесии с кристаллической подложкой, свойства, структура и состав которой отличны от объемных. Однако вопрос о толщине поверхностного слоя и ее влияния на свойства вещества остается пока открытым. То же самое относится и к наноструктуре угольного вещества.

Анализ публикаций по теме исследований. Исследованиям поверхностного слоя и его влияния на свойства веществ посвящен целый ряд научных публикаций: (Гиббс, 1950; Русанов, 1967; Оура и др., 2006; Юрів и др., 2018; Юрів и Маханов, 2020; Юрів, 2020; Yurov et al., 2019) и ряд других. В результате разработаны представления о поверхностном слое веществ (Гиббс, 1950; Русанов, 1967; Оура и др., 2006), установлена связь толщины поверхностного слоя с поверхностью энергией и атомным объемом

элементов (Юров и др., 2018), проанализирована толщина фуллеренов различной структуры (Юров и Маханов, 2020), рассчитана толщина поверхности слоя пористого кремния и ее влияние на свойства кремнистых образований (Юров, 2020; Korotcenkov, 2015), изучены фазовые переходы в поверхности слое металлов (Yurov et al., 2019). Целый ряд публикаций, приведенных в перечне использованных источников, посвящены таким опасным явлениям, как самонагревание и самовозгорание угольных пластов, присутствию в них метана и его выделению, которые во многом также связаны с наноструктурами угольных образований и, в частности, с их поверхностью слоя.

Выделение не решенных ранее частей общей проблемы. Важной частью общей проблемы является исследование роли толщины поверхности слоя угольного вещества в протекании большинства процессов, происходящих при взаимодействии угольных образований через их контактную поверхность с внешней средой.

Цель исследований. Сложный состав ископаемых углей характеризуется тремя основными составными частями: органической массой, минеральными компонентами и влагой (Гольмалиев и Гагарин, 2010).

© Портнов В., Юрів В., Рева Н., Маусымбаєва А., Иманбаєва С., 2021

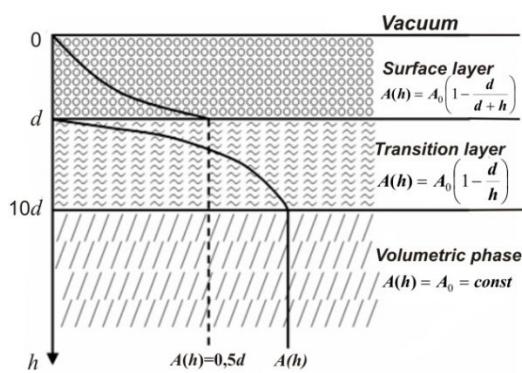
Соотношение этих макросоставляющих является индивидуальным для углей каждого месторождения или даже его участка. Целью работы является определить толщину тонких пленок угольного вещества и их влияние на физические свойства угольных образований и процессы, протекающие при их взаимодействии с вмещающей средой.

Описание используемой модели. В работе (Юров и др., 2018) обобщена модель поверхностного слоя атомарно-гладких металлов (рис. 1а). Поверхностный слой атомарно-гладкого металла состоит из двух слоев: $d(I)$ и $d(II)$. Первый слой толщиной $h=d$ назван слоем (I), а слой толщиной $\Delta h \approx 9d$, нижняя граница которого находится при $h \approx 10d$, – слоем (II) атомарно-гладкого кристалла. При $h=d$ в поверхностном слое происходит фазовый переход (рис. 1б), а при $h \approx 10d$ начинает проявляться размерная зависимость физических свойств материала.

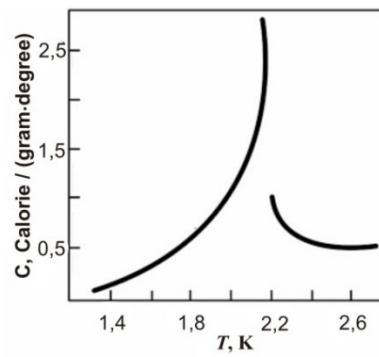
Для определения толщины поверхностного слоя различных соединений используется размерная зависимость физического свойства $A(r)$ (Юров и др., 2018):

$$\begin{aligned} A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r+d}\right), & r \leq d; \\ A(r) &= A_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r}\right), & r \geq d, \end{aligned} \quad (1)$$

где $r=h$ (рис. 1а).



а



б

Рис. 1. Схематическое изображение поверхностного слоя (а) и фазового перехода $h=d$ (б):
С – удельная теплоемкость (кал/(г·град))

Таблица 1

Толщина d поверхностного слоя $d(I)$ чистых металлов (Ме) (Юров и др., 2018)

Ме	d , нм										
Li	2,2	Sr	5,9	Sn	2,8	Cd	3,4	Fe	1,2	Gd	3,4
Na	4,5	Ba	6,6	Pb	3,1	Hg	1,8	Co	1,1	Tb	3,3
K	7,7	Al	1,6	Se	2,8	Cr	1,2	Ni	1,1	Dy	3,3
Rb	10,0	Ga	2,0	Te	3,5	Mo	1,8	Ce	3,6	Ho	3,2
Cs	12,1	In	2,7	Cu	1,2	W	1,6	Pr	3,5	Er	3,2
Be	0,8	Tl	2,4	Ag	1,7	Mn	1,1	Nd	3,4	Tm	3,1
Mg	2,4	Si	2,0	Au	1,9	Tc	1,4	Sm	3,4	Yb	4,2
Ca	4,4	Ge	2,4	Zn	1,6	Re	1,5	Eu	5,0	Lu	3,0

Экспериментально толщину $d(I)$ можно определить методом скользящих рентгеновских лучей. Так для золота и кремния получено (Guo, 2010) $d(I) = 1,9$ и $2,1$ нм соответственно, что совпадает с данными, приведенными в табл. 1.

Толщина поверхностного слоя угольного вещества. Чтобы по формуле (4) рассчитать толщину поверхностного слоя угольного вещества, нужно знать молярную массу и плотность. Мы воспользуемся работой (Москаленко и др., 2018), где показано, что такая

Параметр d связан с поверхностью натяжением σ формулой (Юров и др., 2018)

$$d = \frac{2\sigma v}{RT}, \quad (2)$$

где σ – поверхность натяжение массивного образца; v – объем одного моля ($\text{см}^3/\text{моль}$); R – газовая постоянная; T – температура.

В работах (Юров и др., 2018; Рехвиашвили и др., 2007) было показано, что с большой точностью выполняется соотношение

$$\sigma = 0,7 \cdot 10^{-3} \cdot T_m, \quad (3)$$

где T_m – температура плавления твердого тела (К). Соотношение выполняется для всех металлов и кристаллических соединений. Если его подставить в (2), то при $T = T_m$ получим

$$d(I) = 0,17 \cdot 10^{-9} \cdot v, \quad m = 0,17 \cdot v, \quad \text{нм}. \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента ($v = M/\rho$, где M – молярная масса ($\text{г}/\text{моль}$), ρ – плотность ($\text{г}/\text{см}^3$)), который периодически изменяется в соответствии с таблицей Д.И. Менделеева. В таблице 1 показана толщина поверхностного слоя $d(I)$ чистых металлов.

Характеристика, как "молекулярная масса" угля, достаточно хорошо отражает степень метаморфизма, а также является определяющей для изучения состава и строения угольного сырья. В этой работе приведены методики расчета молекулярной массы на 100 атомов углерода или на 100 атомов органической массы угля, что зависит от принятой к рассмотрению среднестатистической структурной единицы. Полученная модель выглядит следующим образом:

$$M_{100} = 130,385 \cdot C - 1,941 \cdot O - 14042 \cdot f_e + 461,909 \cdot N, \quad (5)$$

где M_{100} – молекулярная масса на 100 атомов углерода; С, О – содержание в топливе углерода и кислорода соответственно по данным элементного анализа, f_e – показатель степени ароматичности органической массы угля, N – число парамагнитных центров.

По результатам элементного анализа различных разновидностей углистых образований в рамках рассмотренной модели (5) были рассчитаны их молярные массы. Результаты выполненных расчетов отображены в табл. 2 и на рис. 2а, на котором представлена графическая иллюстрация молярных масс различных марок угля, достаточно наглядно отражающая их тесную связь со степенью метаморфизма: в ряду углистых образований от бурых углей к антрацитам с увеличением степени метаморфизма молярная масса имеет четкую тенденцию к снижению.

Рисунок 2б, заимствованный из работы (Москаленко и др., 2018), иллюстрирует тесную корреляционную связь молярных масс углистых образований с содержанием углерода в них.

На основе определенных молярных масс для различных марок угля и соответствующих им плотностей, были рассчитаны по формуле (4) толщины поверхностного слоя $d(I)$ ($h_I=d$) и нижние границы слоя $d(II)$ ($h_{II}=10d$), с которых начинает проявляться размерная зависимость физических свойств углей (табл. 2). Сравнение табл. 1 и 2 показывает, что толщины поверхностного слоя угольного вещества примерно на два порядка больше толщин поверхностных слоев чистых металлов.

Толщина поверхностного слоя фуллеренов. Фуллерены – углеродные кластеры с четным, более 20, количеством атомов углерода, образующих три связи друг с другом. Атомы в молекулах фуллеренов расположены на поверхности сфероида в вершинах гексагонов и пентагонов (Шпилевский, 2006).

Наиболее распространенными и изученными являются фуллерены C_{60} и C_{70} . Фуллерены с количеством атомов более 70 (например, C_{76} , C_{78} , C_{84}) называют высшими фуллеренами. Чтобы рассчитать толщину поверхностного

слоя $d(I)$ по формуле (4), нужно знать молярную массу M и плотность ρ фуллеренов. Эти данные мы возьмем из работ (Юров и Маханов, 2020; Магомедов, 2005). Результаты выполненных расчетов толщины поверхностного слоя фуллеренов представлены в табл. 3.

Зная толщину поверхностного слоя $d(I)$ и параметр кристаллической решетки a , можно оценить количество n монослоев, которые образуют слой $d(I)$: $n = d(I)/a$. Сравнение табл. 1 и 3 показывает, что толщина поверхностного слоя $d(I)$ фуллеренов значительно превышает толщину поверхностного слоя металлов.

Сравнение табл. 2 и 3 показывает, что толщина поверхностного слоя высших фуллеренов C_{96} (135 нм) близка к таковой для антрацита (151,5 нм). В работе (Москаленко и др., 2018) приведены методики расчета молекулярной массы на 100 атомов углерода или на 100 атомов органической массы угля, что отвечает принятой к рассмотрению среднестатистической структурной единице. Таким образом, среднестатистическая структурная единица угля соответствует высшим фуллеренам с числом атомов углерода в кластере >100 , что является уникальной особенностью угольного вещества.

Определим теперь толщину поверхностного слоя других соединений углерода – алмаза и графита (табл. 4).

Сравнение табл. 4 и 1 показывает, что толщина поверхностного слоя алмаза и графита находится на уровне берилия (Ве – 0,8 нм) и содержит 2–3 монослоя атомов углерода. Структура золота в слое $d(I)$ содержит также 3 монослоя (Оура и др., 2006). В результате равновесная структура верхнего атомного слоя углерода должна отличаться от соответствующей атомной плоскости в объеме.

Выделяют два основных типа атомной перестройки поверхности (Оура и др., 2006): релаксация и реконструкция. Под релаксацией поверхности понимается отличие расстояний между последними кристаллографическими плоскостями, параллельными плоскости границы с вакуумом, от расстояний между такими же плоскостями в объеме (рис. 3). При этом предполагается, что расположение атомов в последней плоскости полностью совпадает с расположением атомов во всех остальных параллельных ей плоскостях.

Таблица 2

Толщина поверхностного слоя угольного вещества					
Марка угля	Молярная масса M , г/моль	Плотность ρ , г/см ³	Молярный объем v , см ³ /моль	$h_I=d$, нм	$h_{II}=10d$, нм
Бурые (Б)	1575	1,25	1260,0	214,2	2142
Длиннопламенные (Д)	1578	1,35	1168,9	198,7	1987
Газовые (Г)	1448	1,24	1167,7	198,5	1985
Жирные (Ж)	1400	1,25	1120,0	190,4	1904
Коксовые (К)	1351	1,27	1063,8	180,8	1808
Отощенно-спекающие (ОС)	1340	1,29	1038,8	176,6	1766
Тощие (Т)	1332	1,31	1016,8	172,8	1728
Антрациты (А)	1310	1,47	891,2	151,5	1515

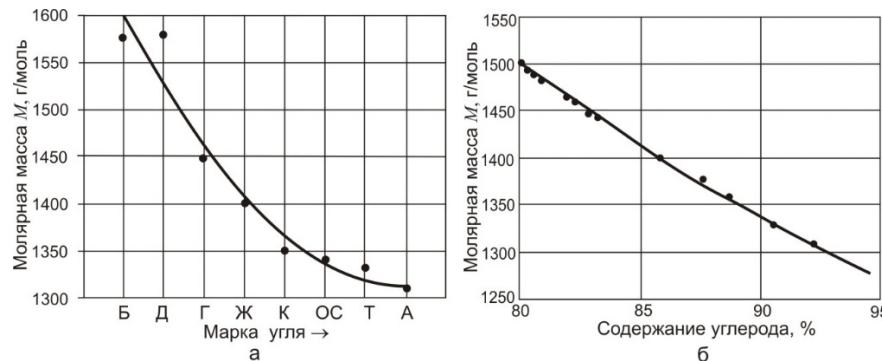


Рис. 2. Молярные массы различных марок угля (а) и их зависимость от содержания углерода (б) (Москаленко и др., 2018)

Таблица 3

Фуллерен	ρ , г/см ³	M , г/моль	a , Å	$d(I)$, нм	$d(II)$, нм	n
C ₃₆	1,810	432,40	11,725	40,61	406,1	36
C ₆₀	1,484	720,66	14,17	85,56	855,6	60
C ₇₀	1,547	840,23	14,96	93,39	933,9	64
C ₇₆	1,582	912,84		98,09	980,9	-
C ₈₄	1,589	1008,92		107,93	1079,3	-
C ₉₆	1,452	1153,06		135,00	1350,0	-

Таблица 4

Углерод	ρ , г/см ³	M , г/моль	a , нм	$d(I)$, нм	$d(II)$, нм	n
C _A	3,52	12,01	0,357	0,6	6	~ 2
C _G	2,23	12,01	0,355	0,9	9	~ 3

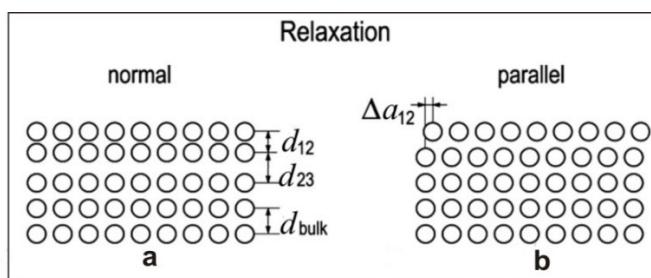


Рис. 3. Нормальная (а) и латеральная (б) релаксация поверхности

Отклонения межслойного расстояния от объемного значения убывает с глубиной, причем часто осцилляторно. В частности, в случае поверхности A1(110) второе межслойное расстояние растянуто на +5,0 %, а третье опять скжато, хотя и незначительно, на -1,6 % (Оура и др., 2006).

У фуллеренов (табл. 3) число монослоев, подвергнутых искажению на поверхности, составляет порядка 30 и более слоев. У угольного вещества эти искажения еще значительнее, т. е. порядка 100 атомных слоев углерода находятся в совершенно других условиях по сравнению с остальным объемом. В этом и состоит уникальность угольного вещества, которое представляет собой не кристаллическую структуру, а сложный полимер, имеющий надмолекулярную структуру.

Пористость угольного вещества. Существующая номенклатура, принятая Международным союзом теоретической и прикладной химии IUPAC, выделяет три категории пористости вещества в зависимости от размера (диаметра) пор: микропористая (<2 нм), мезопористая (2–50 нм) и макропористая (>50 нм) (Korotcenkov, 2015).

Важной характеристикой кремния (Si) является степень его пористости P , определяемая как:

$$P = 1 - \rho_{\text{пк}} / \rho_{\text{Si}}, \quad (6)$$

где $\rho_{\text{пк}}$ – плотность пористого кремния (ПК), ρ_{Si} – плотность монокристалла.

Учитывая (4) и (6), толщину первого верхнего слоя пористого кремния $d(I)|_{\text{пк}}$ можно записать в виде (Юров, 2020):

$$d(I)|_{\text{пк}} = d(I)|_{\text{Si}} / (1 - P). \quad (7)$$

Соотношение (7) примем как расчетное, позволяющее оценить влияние пористости угольного вещества на толщину первого верхнего слоя $d(I)$. Выполним такие расчеты для двух марок угля: бурого (Б) и антрацита (А). В качестве исходных значений параметра d воспользуемся данными, приведенными в табл. 2, а именно: для бурого угля $d(I)_B=214,2$ нм, для антрацита $d(I)_A=151,5$ нм. Будем считать, что пористость меняется от 40 % до 90 %, и рассчитаем изменение толщины поверхностного слоя для этих двух марок угля (табл. 5). Из таблицы следует, что увеличение пористости до 90 % приводит к увеличению толщины $d(I)$ поверхностного слоя на порядок, т. е. до 2 мкм.

Таблица 5

Толщина поверхностного слоя в зависимости от пористости							
Марка угля ↓	P , % →	40	50	60	70	80	90
Бурый (Б)	$d(I)_B$, нм →	357,0	428,6	535,5	714,0	1071,0	2142,0
Антрацит (А)	$d(I)_A$, нм →	252,5	303,0	378,8	505,0	757,5	1515,0

В соответствии с классификацией М.М. Дубинина, основанной на механизмах, протекающих в порах адсорбционных и капиллярных процессов, поры разделяют по эквивалентному радиусу, равному удвоенному отношению площади нормального сечения поры к ее периметру, на микропоры с эквивалентным радиусом $r < 0,6 \dots 0,7$ нм, супермикропоры с $0,6 \dots 0,7 < r < 1,5 \dots 1,6$ нм, мезопоры с $1,6 \leq r \leq 100$ нм и макропоры с $r > 100 \dots 200$ нм (Олонцев и др., 2015). Это незначительно отличается от нашего подхода. Согласно табл. 5 для высокопористых марок угля с $P \geq 40$ %, толщина слоя $d(I) > 250$ нм, что согласно

приведенной структурной классификации пор соответствует макропорам.

Удельный объем микропор и супермикропор может достигать $1,3 \dots 1,5$ см³/г. Углеродные адсорбенты содержат поры и других разновидностей (табл. 5). Мезопоры с удельным объемом $0,04 \dots 0,20$ см³/г и удельной поверхностью скелета до 100 см²/г участвуют в адсорбции крупных молекул органических веществ из растворов. У некоторых лабораторных образцов удельный объем мезопор достигает 0,7 см³/г, а удельная поверхность 200...450 см²/г.

Для кожного сыр'я существует оптимальный темп нагрева при производстве механически прочных адсорбентов с развитой структурой пор. В табл. 6 приведены данные о влиянии скорости нагрева гранул на их

пористую структуру. Из приведенных данных следует, что увеличение скорости нагрева гранул приводит к некоторому увеличению у них объема всех видов пор и, как следствие, их суммарного объема.

Характеристики пористой структуры активированного угля (Малышев и др., 2000)

Скорость нагрева, °С/мин	Суммарный объем пор, см ³ /г	Объем микропор, см ³ /г	Объем мезопор, см ³ /г	Объем макропор, см ³ /г
3	0,21	0,06	0,03	0,12
10	0,43	0,10	0,03	0,30
20	0,53	0,11	0,05	0,37

Наличие пор в угольном веществе важно, так как их присутствие и структура влияет на широко распространенный в практике горного производства параметр, называемый коэффициентом фильтрации (K_f), который практически представляет собой скорость фильтрации газа или жидкости через образец породы с площадью поперечного сечения S (Десяткин, 2006):

$$K_f = Q/(t \cdot S), \quad (8)$$

где Q – количество жидкости (газа), прошедшее через образец (породы, угля); t – время фильтрации. В табл. 7 приведены пределы изменения значений коэффициента фильтрации и его средние значения для различных марок углей.

Таблица 7

Пределы изменения коэффициента фильтрации для различных марок угля, м/мин (Десяткин, 2006)							
Марка угля→	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
$(K_f \cdot 10^5)_{\max} \rightarrow$	4,24	3,50	13,70	3,50	3,27	3,40	9,7
$(K_f \cdot 10^5)_{\min} \rightarrow$	3,12	0,20	0,26	0,80	0,26	0,30	0,13
$(K_f \cdot 10^5)_{cp} \rightarrow$	3,68	1,45	2,45	1,54	1,3	1,63	1,7

Из табл. 7 следует, что данные по фильтрации коррелируют с толщиной поверхностного слоя угольного вещества (табл. 2) согласно формуле $K_f = Q/(t \cdot S) \sim 1/d(l)$.

Метан в угольном веществе. Один из вариантов распределения метана в угле, согласно форм существования в зависимости от его локализации (в процентном отношении от общего количества), приведен в работах (Василенко и др., 2015; Малышев и др., 2000) и состоит в следующем:

- свободный – метан локализуется внутри макропор, микротрещин и других дефектов сплошности угля в природных условиях (2–12 %);
- адсорбированный – локализация метана происходит на угольных поверхностях природных пор и дефектов сплошности, межблочных промежутках, включая объемное заполнение переходных пор и макроскопических дефектов (8–16 %);
- твердый углеметановый раствор – метан локализован в межмолекулярном пространстве угольного вещества (70–85 %);
- химически сорбированный метан – сосредоточен в дефектах ароматических слоев кристаллитов (1–2 %);
- твердый раствор внедрения – метан находится внутри клатратоподобных структур (1–3 %).

Понятие средней макромолекулы или среднестатистической структурной единицы угля удобно для расчетов, но в действительности молекулярная масса макромолекул в любом образце угля изменяется в широком интервале. При этом более высокомолекулярные компоненты формируют жесткий скелет угольного вещества, а низкомолекулярные размещаются в межмолекулярном пространстве.

Рассмотрим физическую модель угольной частицы, содержащей молекулы метана (Таткеева и др., 2010). Систему "уголь+метан" будем называть углеметаном. Если к частице углеметана подвести энергию $E \geq 200$ кДж/моль, которая соответствует энергии вхождения молекулы метана в твердый раствор углевещества, то молекулы метана начнут покидать угольную частицу. При этом масса частицы углеметана начнет со-

временем уменьшаться. Формально этот процесс имеет сходство с растворением или плавлением частицы и протекает по законам фазовых переходов I рода.

Будем считать, что на поверхности раздела фаз достигнуто концентрационное равновесие. Пока будем пренебречь поверхностным напряжением, влияние которого рассмотрим ниже. Частицу углеметана считаем сферической (координата z). Математическая формулировка нестационарной задачи для концентрации метана $c(t)$ будет иметь вид

$$\frac{\partial^2 c}{\partial z^2} + \frac{2}{z} \frac{\partial c}{\partial z} = D \frac{\partial c}{\partial t}$$

с начальными и граничными условиями

$$c(z, 0) = c_0, \quad c(\infty, t) = c_1, \quad c(z_0, \infty) = c_\infty,$$

$$(c_1 - c_\infty) \frac{dz_0}{dt} = \frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=z_0},$$

где c_0 – концентрация метана в начальный момент времени; c_1, c_∞ – концентрация метана на поверхности сферы; D – коэффициент диффузии. При решении этой задачи условно матрица разбивается на две области: $z_0 \leq z \leq 1$ и $1 \leq z \leq \infty$. Подробное решение приведено в работе (Юров и др., 2013).

Здесь нас интересует результат. Проанализируем полученное решение. Прежде всего, заметим, что "кажущееся" изменение радиуса угольной частицы z_0 означает изменение ее массы, пропорциональное выделению метана из твердого раствора. На рис. 4 изображена зависимость времени полного распада углеметана τ_0 от параметра $\lambda = (c_0 - c_\infty)/(c_1 - c_\infty) < 0$. Изобары сорбции метана соответствуют кривой времени распада углеметана (рис. 4), поскольку процесс сорбции и десорбции является обратимым.

Для пористых и сыпучих масс различают истинную плотность (без учета пустот) и "кажущуюся" плотность – отношение массы вещества ко всему занимаемому им объему. Общее превращение органической части угеля количественно связано с изменением его "кажущейся" плотности и объема зерен (Miura and Silveston, 1975).

Подобная зависимость справедлива для карбонизации гранул неспекающихся тонких углей, а также пористость образующегося карбонизата зависит от плотности скелета и от "кажущейся", но не истинной, плотности исходного углеродсодержащего продукта, его массового и объемного выхода при термообработке.

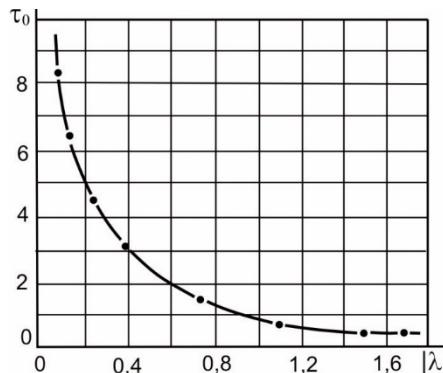


Рис. 4. Зависимость времени полного распада углеметана τ_0 от параметра $|\lambda|$

Далее в работе (Таткеева и др., 2010), получено равенство:

$$\frac{\ell^2}{\chi} \cdot \left. \frac{df(T)}{dT} \right|_{T=T_{cm}} = 0,44 .$$

В приведенное уравнение входит отношение потока тепла, вносимого в объем пласта за счет внутреннего процесса тепловыделения ℓ , к потоку тепла, который уносится из объема за счет теплопроводности χ . Как только это отношение превысит некоторую критическую величину, порядка единицы, возникает тепловой взрыв, приводящий к распаду углеметана. Распад углеметана возникает с уменьшением ее частиц (толщины поверхностного слоя). В работе (Юров, 2005) было показано:

$$T_{pl}(r) = T_0(1 - d/r), \\ d = 2\sigma v / RT .$$

где r – радиус частицы, $T_{pl}(r)$ – температурная зависимость пласта от r , T_0 – температура плавления массивного образца, T – текущая температура, $R = 8,317$ Дж/(град·моль) – газовая постоянная, d – критический радиус, начиная с которого имеет место размерный эффект.

Размерный эффект в угольном веществе. Толщина поверхностного слоя $d(I)$ чистых металлов при температуре, близкой к температуре плавления, колеблется от 0,8 нм (Ве) до 12,1 нм (Cs), а для угольного вещества – от 151,5 нм (Антрацит) до 214,2 нм (Бурый).

В слое $d(I)$ поверхностное натяжение σ начинает зависеть от r в соответствии с уравнением А.И. Русанова (Русанов, 1967):

$$\sigma = K \cdot r , \quad (9)$$

где $K = \text{const}$.

В работе (Юров и др., 2013) для предела текучести от получено уравнение

$$\sigma_T = \sigma_M + C \cdot \sigma \cdot d^{-1/2} , \quad (10)$$

где σ_M – натяжение, характеризующее сопротивление пластической деформации со стороны кристаллической решетки и ее дефектов, препятствующих движению решеточных дислокаций, $C = \text{const}$, σ – поверхностное натяжение угля.

Уравнение (10) по форме совпадает с уравнением Холла-Петча (Глезер и др., 2016), в котором

коэффициент пропорциональности $K = C \cdot \sigma$, а $d^{-1/2}$ заменяется на $d^{1/2}$. С учетом этого уравнение (10) запишется в виде

$$\sigma_T = \sigma_M + K \cdot d^{1/2} . \quad (11)$$

Данное уравнение представляет собой "обратный" эффект Холла-Петча.

Размерные эффекты в слое $d(I)$ определяются всем коллективом атомов в системе (коллективные процессы). Такие "квазиклассические" размерные эффекты наблюдаются только в наночастицах иnanoструктурах (Уваров и Болдырев, 2001).

Для металлов размер слоя $d(I)$ простирается до $d \approx \lambda_{de} \cdot (\sim 0,01 \div 0,1 \text{ нм})$, где λ_{de} – длина волны де Бройля (Фейнман и др., 1976), после чего начинаются квантовые размерные эффекты. К основным квантовым размерным структурам относятся структуры: с двумерным электронным газом – эпитаксиальные пленки, МДП-структуры, гетероструктуры и т. п.; структуры с одномерным газом – квантовые нити или проволоки; структуры с нульмерным газом – квантовые точки, ящики, кристаллиты (Арутюнов, 2015).

Слой $d(II)$ простирается примерно до размера $h_{II} \approx 10d$, где начинается объемная фаза и проявление размерных свойств вещества. Под наноматериалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых не превышают нанотехнологической границы 100 нм, по крайней мере в одном направлении. Для угольного вещества эта граница на порядок больше и составляет – от 1515 нм для антрацита до 2142 нм для бурого угля (табл. 2). Ряд исследователей высказывают мнение, что верхний предел (максимальный размер элементов) для nanoструктур должен быть связан с некими критическими характеристиками параметрами, а именно: с длиной свободного пробега носителей в явлениях переноса, размерами доменов (доменных стенок), диаметром петли Франка–Рида для скольжения дислокаций и т. п. (Уваров и Болдырев, 2001). Значит в слое $d(II)$ должно быть много размерных эффектов, связанных с оптикой, магнетизмом и другими физическими свойствами согласно уравнению (1).

На рис. 1 показан фазовый переход, связанный с реконструкцией или релаксацией поверхности $h = d$. Исследование фазовых переходов и реконструкций на поверхности твердого тела посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ (Оура и др., 2006; Мамонова и др., 2011). Для описания фазовых переходов в nanoструктурах предложены различные модели, среди которых можно отметить метод среднего поля Ландау, в котором используется "параметр порядка" (Maritan et al., 1991). В результате, воспользовавшись теорией Ландау и заменив температуру T на координату h (Yurov et al., 2019), скачок теплоемкости ΔC_p при фазовом переходе будет равен

$$\Delta C_p = \alpha_0^2 \cdot d / 2C_0 , \quad (12)$$

где C_0 , α_0 – константы теории Ландау (Maritan et al., 1991).

Для золота $\alpha_0^2 / 2C_0 \approx 0,45$. Следовательно, учитывая данные табл. 1, скачок теплоемкости для золота при $h=d$ будет равен: $\Delta C_p|_{h=d} = 0,45d = 0,855$ Дж/моль·К. В работе (Гаффнер и др., 2015) проведены расчеты методом молекулярной динамики теплоемкости золота при размерах частиц от 1,5 до 5,5 нм, из которых следует, что $\Delta C_p \approx 0,65$ Дж/моль·К, что близко к полученному значению.

В табл. 8 представлены результаты выполненных расчетов скачка теплоемкости угольного вещества различных марок в сравнении с литературными данными средних значений этого параметра, приведенными в

скобках. Сравнительный анализ свидетельствует о том, что расчетные данные отличаются не более чем на 12–13 % от средних значений.

Таблица 8

Скачок теплоемкости для угольного вещества различных марок							
Марка угля	ΔC_p , Дж/моль·К	Марка угля	ΔC_p , Дж/моль·К	Марка угля	ΔC_p , Дж/моль·К	Марка угля	ΔC_p , Дж/моль·К
Бурые (Б)	107,1; (96)	Жирные (Ж)	97,0; (86)	Тощие (Т)	86,4; (88)		
Длиннопламенные (Д)	99,4; (88)	Коксовые (К)	90,0; (82)	Антрациты (А)	75,5; (80)		
Газовые (Г)	99,3; (88)	Отощенно-спекающие (ОС)	98,7; (89)	-	-		

На рис. 5 приведен график зависимости скачка теплоемкости углистых веществ (табл. 8) от толщины d их верхнего слоя $d(l)$ (табл. 2), свидетельствующий практически о линейной зависимости этих параметров.

В работе (Захаров и Кацурик, 2013) рассматривается возможный процесс самонагревания угля (из-за скачка теплоемкости) вследствие поглощения углем кислорода из воздуха и переход самонагревания в самовозгорание. Этот переход воспринимается как начало эндогенного пожара.

Рассмотрим в качестве размерного параметра угля его температуру плавления T_m и выполним ее расчет, используя формулу (1)

$$T_m(r) = T_0 \cdot \left(1 - \frac{d}{r+d}\right),$$

где T_0 – температура плавления массивного угля, которая по разным данным колеблется от 1200 до 1600 °C. При температуре плавления золы 1500 °C (~1773 K) топливо при сгорании почти не образует шлака. Эту температуру будем считать как среднюю, а в качестве

толщины слоя берем $d(l)$ из табл. 2 для бурого угля и антрацита. Результаты расчета температуры плавления T_m для различных значений r представлены в табл. 9.

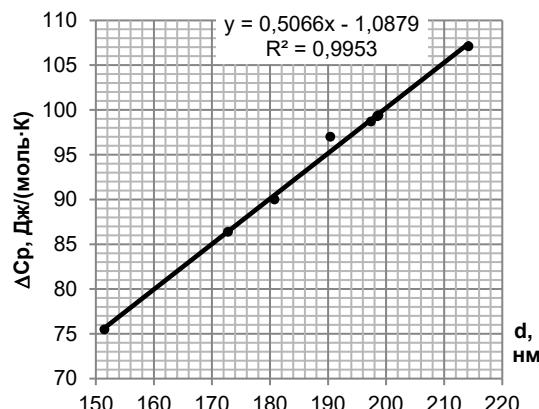
Рис. 5. Зависимость скачка теплоемкости ΔC_p угольных веществ от толщины d их верхнего слоя

Таблица 9

Температура плавления угля T_m (размерный эффект) для различных r							
Марка угля	T_0 , К	$T_m(r)$, К $r = 50$ нм	$T_m(r)$, К $r = 100$ нм	$T_m(r)$, К $r = 150$ нм	$T_m(r)$, К $r = 200$ нм	$T_m(r)$, К $r = 500$ нм	$T_m(r)$, К $r = 1000$ нм
Бурый (Б)	1773	336	564	730	856	1013	1393
Антрацит (А)	1773	440	705	882	1236	1236	1504

В работе (Калякин, 2013) проведены исследования пожаровзрывоопасности угля, его пылевоздушных смесей с горючими газами и оценка опасности наночастиц угольной пыли при воспламенении пылегазовых аэрозолей. Методом электронно-микроскопического анализа угольных частиц углей всех стадий метаморфизма установлено наличие на поверхности частиц пленочных покрытий, образованных в результате соединения угля с кислородом воздуха. С уменьшением размера частиц толщина покрытия растет и изменяется в среднем от 100 до 150 нм (табл. 2). В случае если в этой поверхностной окислленке угля перекисные комплексы инициируют реакции, вызывающие разложение и окисление угольного вещества, происходит выделение энергии, приводящее к прогреву наночастиц. По уравнению, приведенному в этой же работе (Калякин, 2013), можно оценить приращение температуры частицы в результате ее прогрева. Выполненные оценки свидетельствуют о том, что температура наночастицы угля, при начальной температуре $T_0 = 300$ K, будет не менее $T_m = 872$ K. По табл. 9 это соответствует частицам порядка полмикрона. Считается доказанным, что угольные частицы с

радиусом около одного микрона (в нашем случае – полмикрона) при разложении угольного вещества прогреваются до температур, при которых возможно самовозгорание наночастиц.

Важным выводом является то, что при разложении угольного вещества выделяются горючие газы, которые в случае самовозгорания угольных наночастиц тоже воспламеняются, а их смеси-аэрозоли с воздухом – взрываются. Одновременное присутствие метана и других горючих газов в пылегазовом аэрозоле снижают нижний концентрационный предел взрываемости угольной пыли.

Влага в угольном веществе. Влага в углях подразделяется на внешнюю, внутреннюю, гигроскопическую, влагу воздушно-сухого состояния и пр.

Гигроскопическая влага в 31-генетическом ряду каменных углей имеет определенную закономерность изменения (Глушенко, 1990).

Наиболее высоким содержанием гигроскопической влаги характеризуются угли низкой степени метаморфизма – длиннопламенные и газовые, затем ее содержание снижается до тощих углей, а в антрацитах вновь возрастает (табл. 10).

Таблица 10

Закономерность изменения гигроскопической влаги в генетическом ряду каменных углей							
Марка угля →	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
d , нм →	198,7	198,5	190,4	180,8	197,4	172,8	151,5
W , % →	10	7	5	3,5	2	1	2,4

Анализ связи влажности углистых образований с толщиной их верхнего слоя свидетельствует, что в целом проявлена тенденция повышения влажности с увеличением толщины слоя. Из этой корреляционной связи выпадают антрациты ($d=151,5$ нм с влажностью 2,4 %). Для остального ряда углей отмечается достаточно тесная корреляционная связь с высоким коэффициентом регрессии (рис. 6).

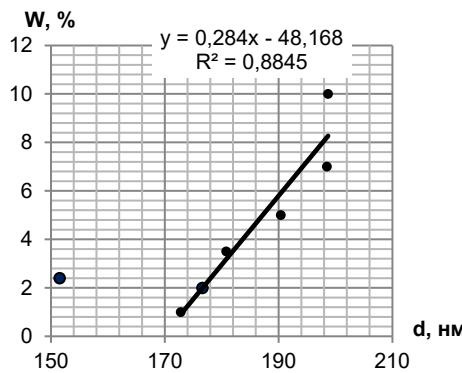


Рис. 6. Связь влажности W каменных углей с толщиной d верхнего слоя

По мнению Г. Стадникова, присутствие влаги и воздуха является ближайшим условием самовозгорания, поскольку не было констатировано ни одного самовозгорания без наличия воды (Стадников, 1956). Отмечено, что влага, присутствующая в угле, влияет на интенсивность и характер протекания низкотемпературного окисления (Исхаков, 1990), а сорбция влаги и кислорода каким-то образом взаимосвязаны, вследствие чего влага способствует самовозгоранию (Каллякин, 2013). Приведенные в табл. 10 данные коррелируют с данными, фигурирующими в этой работе.

Выводы. Показана роль толщины поверхностного слоя угольного вещества в протекании большинства процессов, возникающих при взаимодействии с внешней средой, тем более что эти взаимодействия осуществляются через поверхность. Толщина поверхностного слоя определяется одним фундаментальным параметром – молярным (атомным) объемом элемента. Тонкий поверхностный слой угольного вещества существенно отличается от металлов и других соединений, его толщина изменяется от 151,5 нм (Антрацит) до 214,2 нм (Бурый), что на два порядка больше толщин поверхностных слоев чистых металлов и, следовательно, близка к толщине поверхностного слоя высших фуллеренов C_{96} (135 нм). Среднестатистическая структурная единица угля соответствует высшим фуллеренам с числом атомов углерода в кластере >100 , что является уникальной особенностью угольного вещества, которое представляет собой не кристаллическую структуру, а сложный полимер, имеющий надмолекулярную структуру. Увеличение пористости угольного вещества до 90 % приводит к увеличению толщины поверхностного слоя на порядок, т. е. до 2 мкм. Размерная температура наночастицы угля при начальной температуре $T_0 = 300$ К будет равна не менее $T_m = 872$ К, что соответствует частицам порядка полмикрона. Угольные частицы с радиусом около одного микрона (или отмеченных полмикрона) в случае разложения угольного вещества прогреваются до температур, при которых возможно самовозгорание наночастиц. Гигроскопическая влага в генетическом ряду

каменных углей имеет закономерные изменения и коррелирует с толщиной их поверхностного слоя.

Авторы надеются, что исследования поверхностного слоя уникального угольного вещества будут продолжены.

Список использованной литературы

- Арутюнов, К.Ю. (2015). Квантовые размерные эффекты в металлическихnanoструктурах. *ДАН ВШ РАН*, 3(28), 7-16.
- Василенко, Т.А., Гришев, В.Г., Молчанов, А.Н., Пономаренко, Д.А. (2015). Влияние горно-геологических и структурных факторов на содержание метана в угольных пластах. *Збірник наукових праць УКРДГРІ*, 1, 46-55.
- Гафнер, Ю.Я., Гафнер, С.Л., Замулин, И.С., Редель, Л.В., Байдышев, В.С. (2015). Анализ теплоемкости нанокластеров ГЦК-металлов на примере Al, Ni, Cu, Pd, Au. *Физика металлов и металловедение*, 116, 6, 602-609.
- Гиббс, Дж.В. (1950). Термодинамические работы. Москва-Ленинград: ГИТГЛ.
- Глезер, А.М., Козлов, Э.В., Конева, Н.А., Попова, Н.А., Курзина, И.А. (2016). Основы пластической деформации nanoструктурных материалов. Москва: Физматлит.
- Глушенко, И.М. (1990). Теоретические основы технологии горючих иско-паемых. Москва: Изд. Металлургия.
- Гольнская, Ф.А. (2011). Характеристика наиболее действенных фак-торов самовозгорания углей в пластах. *Горный информ. аналит. бюл-летень*, 2, 19-23.
- Гусев, А.И., Ремпель, А.А. (2000). Нанокристаллические материалы. Москва: Физматлит.
- Гюльмалиев, А.М., Гагарин, С.Г. (2010). Молекулярное моделирова-ние структуры и свойств органической массы углей. *Химия твердого топлива*, 3, 16-26.
- Десятинин, А.С. (2006). Изучение петрофизических свойств углей по данным геофизических исследований скважин (ГИС). *Горный информа-ционно-аналитический бюллетень*, 6, 118-132.
- Захаров, Е.И., Каурич, Н.М. (2013). Математическое описание про-цесса самонагревания угля. *Известия ТулГУ. Науки о Земле*, 1, 58-70.
- Исхаков, Х.А. (1990). Роль сорбционной влаги в процессах окисления углей. *Химия твердого топлива*, 2, 19-24.
- Каллякин, С.А. (2013). Пожароопасность угля и пылегазовых смесей в шахтах. *Віснік Донецького гірничого інституту*, 1(32), 127-144.
- Магомедов, М.Н. (2005). О межфуллеренном взаимодействии и свой-ствах фуллеритов. *Теплофизика высоких температур*, 43, 3, 385-395.
- Мальышев, Ю.Н., Трубецкой, К.Н., Айруни, А.Т. (2000). Фундаменталь-но прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. Москва: Изд-во Академии горных наук.
- Мамонова, М.В., Прудников, В.В., Прудникова, И.А. (2011). Физика по-верхности. Теоретические модели и экспериментальные методы. Москва: Физматлит.
- Москаленко, Т.В., Михеев, В.А., Ворсина, Е.В. (2018). Математическая модель расчета молекулярной массы угля. *Современные наукоемкие технологии*, 10, 82-85.
- Олонцев, В.Ф., Фарберова, Е.А., Минькова, А.А., Генералова, К.Н., Белоусов, К.С. (2015). Оптимизация пористой структуры активированных углей в процессе технологического производства. *Вестник ПНИПУ*, 4, 9-23.
- Оура, К., Лифшиц, В.Г., Саранин, А.А., Зотов, А.В., Катаяма, М. (2006). Вве-дение в физику поверхности. Москва: Наука.
- Рехишвили, С.Ш., Киштикова, Е.В., Кармокова, Р.Ю., Кармоков, А.М. (2007). К расчету постоянной Толмена. *Письма в ЖТФ*, 33, 2, 1-7.
- Русанов, А.И. (1967). Фазовые равновесия и поверхностные явления. Ле-нинград: Химия.
- Стадников, Г.Л. (1956). Самовозгорающиеся угли и породы, их геоло-гическая характеристика и методы опознания. Москва: Углехимиздат.
- Таткеева, Г.Г., Жаутиков, Б.А., Юрлов, В.М. (2010). Механо-гидролитиче-ская модель газовыделения углеметановым пластом. *Современные нау-коемкие технологии*, 9, 26-29.
- Уваров, Н.Ф., Болдырев, В.В. (2001). Размерные эффекты в химии гетеро-генных систем. *Успехи химии*, 70, 4, 307-329.
- Фейнман, Р., Лейтон, Р., Сэндс, М. (1976). Фейнмановские лекции по физике. Издание. Волны. Кванты. Т. 3. Москва: Мир.
- Шпилевский, Э. (2006). Фуллерены – новые молекулы для новых ма-териалов. *Наука и инновации*, 5(39), 32-38.
- Юров, В.М. (2005). Термодинамика люминесцирующих систем. *Вестник Карагандинского университета. Физика*, 3(39), 13-15.
- Юров, В.М. (2020). Толщина поверхностного слоя пористого кремния. *Вестник КазНУ им. аль Фараби*, 1(72), 60-66.
- Юров, В.М., Гученко, С.А., Лауринас, В.Ч. (2018). Толщина поверхно-стного слоя, поверхностная энергия и атомный объем элемента. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 10, 691-699.
- Юров, В.М., Лауринас, В.Ч., Гученко, С.А. (2013). Некоторые вопросы фи-зики прочности металлических наноструктур. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*, 5, 408-412.
- Юров, В.М., Маханов, К.М. (2020). Толщина поверхностного слоя фу-ллеренов. *Научные горизонты*, 1(29), 139-147.
- Guo, J. (2010). X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy and Scattering Techniques. Wiley-Vch. Verlag.

- Korotcenkov, G. (2015). Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties. Vol. 1. CRC Press.
- Maritan, A., Langie, G., Indekeu, J.O. (1991). Derivation of Landau theories and lattice mean-field theories for surface and wetting phenomena from semiinfinite ising models. *Physica A*, 170, 326-354.
- Miura, S., Silveston, P.L. (1975). Change of Pore Properties During Carbonization. Port 2. 12-th Biennial Conference on Carbon. Extended Abstracts and Program, Pittsburg, Pensilvania, 275-276.
- Yurov, V.M., Guchenko, S.A., Laurinas, V.Ch., Zavatskaya, O.N. (2019). Structural phase transition in a surface layer of metals. *Вестник КафГУ. Физика*, 1, 50-60.
- References**
- Arutyunov, K.Yu. (2015). Quantum size effects in metallic nanostructures. *DAN VSh RAS*, 3 (28), 7-16. [in Russian]
- Desyatkin, A.S. (2006). The study of the petrophysical properties of coal according to geophysical well surveys (GIS). *Mountain Information and Analytical Bulletin*, 6, 118-132. [in Russian]
- Feynman, R., Leighton, R., Sands, M. (1976). Feynman Lectures in Physics. Radiation. Waves. Quants. Vol. 3. Moscow: Mir. [in Russian]
- Gafner, Yu.Ya., Gafner, S.L., Zamulin, I.S., Redel, L.V., Baidyshev, V.S. (2015). Analysis of the heat capacity of fcc metal nanoclusters using Al, Ni, Cu, Pd, Au as an example. *Physics of Metals and Metallurgy*, 116, 6, 602-609. [in Russian]
- Gibbs, J.V. (1950). Thermodynamic work. Moscow-Leningrad: GITTL. [in Russian].
- Glezer, A.M., Kozlov, E.V., Koneva, N.A., Popova, N.A., Kurzina, I.A. (2016). Fundamentals of plastic deformation of nanostructured materials. Moscow: Publishing House Physical and mathematical literature. [in Russian]
- Glushenko, I.M. (1990). The theoretical basis of the technology of fossil fuels. Moscow: Publishing House Metallurgy. [in Russian]
- Golynskaya, F.A. (2011). Description of the most effective factors of coal spontaneous combustion in the seams. *Mountain News Analytical Bulletin*, 2, 19-23. [in Russian]
- Guo, J. (2010). X-Rays in Nanoscience: Spectroscopy, Spectromicroscopy and Scattering Techniques. Wiley-Vch, Verlag.
- Gusev, A.I., Rempel, A.A. (2000). Nanocrystalline materials. Moscow: Publishing House Physical and mathematical literature. [in Russian]
- Gulyamiev, A.M., Gagarin, S.G. (2010). Molecular modeling of the structure and properties of the organic mass of coal. *Chemistry of Solid Fuels*, 3, 16-26. [in Russian]
- Ishkhakov, H.A. (1990). The role of sorption moisture in coal oxidation processes. *Chemistry of Solid Fuels*, 2, 19-24. [in Russian]
- Kalyakin, S.A. (2013). Fire and explosion hazard of coal and dust and gas mixtures in mines. *News of the Donetsk Mining Institute*, 1 (32), 127-144. [in Russian]
- Korotcenkov, G. (2015). Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties. Vol. 1. CRC Press.
- Magomedov, M.N. (2005). On interfullerene interaction and properties of fullerenes. *Thermophysics of high temperatures*, 43, 3, 385-395. [in Russian]
- Malyshov, Yu.N., Trubetskoy, K.N., Ayruni, A.T. (2000). Fundamentally applied methods for solving the problem of coalbed methane. Moscow: Publishing House of the Academy of Mining Sciences. [in Russian]
- Mamonova, M.V., Prudnikov, V.V., Prudnikova, I.A. (2011). Surface physics. Theoretical models and experimental methods. Moscow: Publishing House Physical and mathematical literature. [in Russian]
- Maritan, A., Langie, G. and Indekeu, J.O. (1991). Derivation of Landau theories and lattice mean-field theories for surface and wetting phenomena from semiinfinite ising models. *Physica A*, 170, 326-354.
- Miura, S., Silveston, P.L. (1975). Change of Pore Properties During Carbonization. Port 2. 12-th Biennial Conference on Carbon. Extended Abstracts and Program, Pittsburg, Pensilvania, 275-276.
- Moskalenko, T.V., Mikheev, V.A., Vorsina, E.V. (2018). Mathematical model for calculating the molecular weight of coal. *Modern science-intensive technologies*, 10, 82-85. [in Russian]
- Olontsev, V.F., Farberova, E.A., Minkova, A.A., Generalova, K.N., Belousov, K.S. (2015). Optimization of the porous structure of activated carbons in the process of technological production. *Bulletin of PNIPU*, 4, 9-23. [in Russian]
- Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A.A., Zotov, A.V., Katayama, M. (2006). Introduction to surface physics. Moscow: Publishing House "Science".[in Russian]
- Rekhviashvili, S.Sh., Kishtikova, E.V., Karmokova, R.Yu., Karmokov, A.M. (2007). To the calculation of the Tolman constant. *Letters in the journal of technical physics*, 33, 2, 1-7. [in Russian]
- Rusanov, A.I. (1967). Phase equilibria and surface phenomena. Leningrad: Publishing House "Chemistry". [in Russian]
- Shpilevsky, E. (2006). Fullerenes are new molecules for new materials. *Science and Innovation*, 5 (39), 32-38. [in Russian]
- Stadnikov, G.L. (1956). Spontaneous igniting coals and rocks, their geological characteristics and identification methods. Moscow: Uglekhimizdat. [in Russian]
- Tatkeeva, G.G., Zhautikov, B.A., Yurov, V.M. (2010). Mechano-hydrolytic model of gas evolution by a carbon-methane reservoir. *Modern high technology*, 9, 26-29. [in Russian]
- Uvarov, N.F., Boldyrev, V.V. (2001). Size effects in the chemistry of heterogeneous systems. *Advances in Chemistry*, 70, 4, 307-329. [in Russian]
- Vasilenko, T.A., Grinev, V.G., Molchanov, A.N., Ponomarenko, D.A. (2015). The influence of geological and structural factors on the methane content in coal seams. *Scientific proceedings of UkrSGRI*, 1, 46-55. [in Russian]
- Yurov, V.M. (2005). Thermodynamics of luminescent systems. *Bulletin of the Karaganda State University. Physics series*, 3 (39), 13-15. [in Russian]
- Yurov, V.M. (2020). The thickness of the surface layer of porous silicon. *Bulletin of Al-Farabi Kazakh National University*, 1 (72), 60-66. [in Russian]
- Yurov, V.M., Guchenko, S.A., Laurinas, V.Ch. (2018). The thickness of the surface layer, surface energy and atomic volume of the element. *Physico-chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 10, 691-699. [in Russian]
- Yurov, V.M., Guchenko, S.A., Laurinas, V.Ch., Zavatskaya, O.N. (2019). Structural phase transition in a surface layer of metals. *Bulletin of the Karaganda State University. Physics series*, 1, 50-60.
- Yurov, V.M., Laurinas, V.Ch., Guchenko, S.A. (2013). Some questions of the physics of strength of metal nanostructures. *Physico-chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*, 5, 408-412. [in Russian]
- Yurov, V.M., Makhanov, K.M. (2020). The thickness of the surface layer of fullerenes. *Scientific horizons*, 1 (29), 139-147. [in Russian]
- Zakharov, E.I., Kachurin, N.M. (2013). A mathematical description of the process of coal self-heating. *Bulletin of Tula State University. Earth sciences*, 1, 58-70. [in Russian]

Надійшла до редколегії 06.09.21

V. Portnov¹, Dr. Sci. (Tech.), Prof,

E-mail: vs_porthnov@mail.ru;

V. Yurov², Dr. Sci. (Tech.), Prof.,

E-mail: exciton@list.ru ;

N. Reva³, PhD (Phys.-Math.), Assoc. Prof.,

E-mail: mvreva@gmail.com;

A. Mausymbaeva⁴, PhD (Tech.), Assoc. Prof.,

E-mail: aliya_maussym@mail.ru;

S. Imanbaeva¹, Doctoral Student,

E-mail: svetakaz77@mail.ru;

¹Technical University of Karaganda,

56 N. Nazarbayev Ave., Karaganda, 100027, Kazakhstan;

²E.A. Buketov University of Karaganda,

28 Universitetska Str., Karaganda, 470074, Kazakhstan;

³Taras Shevchenko National University of Kyiv, Institute of Geology,

90 Vasylivska Str., Kiev, 03022, Ukraine;

⁴Nazarbayev University,

53 Kabanay Batyr Ave., Nur-Sultan, 010000, Kazakhstan

NANOSTRUCTURES IN THE SURFACE LAYERS OF COAL MATTER

According to modern concepts, the surface layer of compounds is understood as the ultrathin cover, the properties, structure and composition are different from the crystalline substrate with this layer and this layer is in thermodynamic equilibrium. The surface layer consists of two layers - d(I) with thickness $h = d$, at which the phase transition occurs, and d(II) with the lower limit $h \approx 10d$, at which the physical properties of the crystal begin to manifest themselves. The thickness of the surface layer d(I) is determined by one fundamental parameter, the molar (atomic) volume of the element ($v = M/p$, M is molar mass (g/mol), p is density (g/cm³)). The average statistical structural unit of coal corresponds to higher fullerenes with the number of carbon atoms in the cluster >100, which is the unique feature of the coal substance, which is not a crystalline structure, but a complex polymer

with a supramolecular structure. The thickness of the surface layer of the coal substance is two orders of magnitude greater than the thickness of pure metals and is close to the thickness of the surface layer of higher fullerenes C96 (135 nm).

The increasing of the coal substance's porosity of 90 % is led to increasing the thickness $d(I)$ of the surface layer by the order of magnitude, that is 2 microns. In this regard, the "apparent" change in the radius of a coal particle means a change in its mass, proportional to the release of methane from the solid solution. The dependence of the complete decomposition's time of coal methane is τ_0 on the parameter $|\lambda|$. The equation which is obtained, includes the ratio of the heat flux introduced into the reservoir volume due to the internal heat release process to the heat flux which is carried away from the volume due to thermal conductivity. If this ratio exceeds a certain critical value of the unity's order, the thermal explosion occurs, leading to the decomposition of coal methane.

The size effects in the $d(I)$ layer are determined by the entire group of atoms in the system (collective processes). Such "quasi-classical" size effects are observed only in nanoparticles and nanostructures. The $d(I)$ layer for coal matter extends from 151.5 nm (Anthracite) to 214.2 nm (Brown). The dimensional temperature of the carbon nanoparticle at the initial temperature $T_0 = 300$ K will be at least $T_m = 872$ K. This corresponds to particles of the order of half a micron. Coal particles with the radius of about one micron (or marked half a micron) in the case of decomposition of coal matter are heated to temperatures at which spontaneous combustion of nanoparticles is possible. Hygroscopic moisture in the genetic line of coal has the certain pattern of change and correlates with the thickness of their surface layer.

Keywords: coal substance, surface layer, crystal substrate, fullerenes, molar volume, cluster, nanostructure, molecular weight.

В. Портнов¹, д-р техн. наук, проф.,

E-mail: vs_portnov@mail.ru;

В. Юрів², д-р техн. наук, проф.,

E-mail: exciton@list.ru;

М. Рева³, канд. фіз.-мат. наук, доц.,

E-mail: mvreva@gmail.com;

А. Маусимбасаєва⁴, канд. техн. наук, доц.,

E-mail: aliya_maussym@mail.ru;

С. Іманбасаєва¹, докторант,

E-mail: svetakaz77@mail.ru;

¹Карагандинський технічний університет,

просп. Н. Назарбаєва, 56, м. Караганда, 100027, Казахстан;

²Карагандинський державний університет ім. Е.А. Букетова,

вул. Університетська, 28, м. Караганда, 470074, Казахстан;

³Київський національний університет імені Тараса Шевченка,

ННІ "Інститут геології", вул. Васильківська, 90, м. Київ, 03022, Україна;

⁴Університет Назарбаєва,

просп. Кабанбай Батыра, 53, Нур-Султан, 010000, Казахстан

НАНОСТРУКТУРИ В ПОВЕРХНЕВИХ ШАРАХ ВУГЛЬНОЇ РЕЧОВИНІ

За сучасними уявленнями під поверхневим шаром сполучається надтонку плівку, властивості, структура та склад якої відмінні від кристалічної підкладки, з якою цей шар перебуває в термодинамічній рівновазі. Поверхневий шар складається із двох шарів – $d(I)$ товщиною $h = d$, за якої відбувається фазовий перехід, і $d(II)$ з нижньою межею $h \approx 10d$, після якої починають проявлятися фізичні властивості кристала. Показано, що товщина поверхневого шару $d(I)$ визначається одним фундаментальним параметром – молярним (атомним) об'ємом елемента $v = M/r$, де M – молярна маса (г/моль), r – густота (г/см³). Середньостатистична структурна одиниця вугілля відповідає вищим фуллеренам із числом атомів вуглецю в кластері >100 , що є унікальною особливістю вугільної речовини, яка являє собою не кристалічну структуру, а складний полімер з надмолекулярною структурою. Товщина поверхневого шару вугільної речовини на два порядки більша товщини чистих металів і близька до товщини поверхневого шару вищих фуллеренів C96 (135 нм).

Збільшення пористості вугільної речовини до 90 % призводить до збільшення товщини поверхневого шару $d(I)$ на порядок, тобто до 2 мкм. У зв'язку із цим "уважна" зміна радіуса вугільної частинки означає зміну її маси, пропорційну виділенню метану з твердого розчину. Установлено залежність часу повного розпаду вуглєметану τ_0 від параметра $|\lambda|$. Отримано рівняння, у яке входить відношення потоку тепла, внесеного в пласт за рахунок внутрішнього процесу тепловиділення, до потоку тепла, який виносиється з пласта за рахунок теплопровідності. У разі якщо це відношення перевищується дяку критичну величину порядку одиниці, виникає тепловий вибух, що призводить до розпаду вуглєметану.

Розмірні ефекти в шарі $d(I)$ визначаються всім колективом атомів у системі (колективні процеси). Такі "квазікласичні" розмірні ефекти спостерігаються тільки в наночастинках і наноструктурах. Шар $d(I)$ для вугільної речовини змінюється від 151,5 нм (Антрацит) до 214,2 нм (Бурій). Розмірна температура наночастинки вугілля при початковій температурі $T_0 = 300$ К дорівнюватиме не менше $T_m = 872$ К. Це відповідає частинкам порядку пів мікрона. Вугільні частинки з радіусом близько одного мікрона (або відміченого пів мікрона) у разі розкладання вугільної речовини прогріваються до температур, за яких можливе самозаймання наночастинок. Гігроскопічна волога в генетичному ряду кам'яного вугілля має певну закономірність зміни і корелює з товщиною їх поверхневого шару.

Ключові слова: вугільна речовина, поверхневий шар, кристалічна підкладка, фуллерени, молярний об'єм, кластер, наноструктура, молекулярна маса.