

PHYSICAL AND CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF COAL SUBSTANCE IN WEAK ELECTROMAGNETIC FIELDS**Holub N.***Cand. Sc. (Geol.), Associate Professor, Senior Lecturer, Department of General and Structural Geology, Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine***Skobenko O.***Cand. Sc. (Tech.), Associate Professor, Dean of the Faculty of Architecture, Civil Engineering and Land Management, Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine***Kulivar V.***PhD, Assistant Lecturer of the Department of Construction, Geotechnics and Geomechanics, Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine***Tereshkova O.***Cand. Sc. (Geol.), Associate Professor, Senior Lecturer, Department of General and Structural Geology, Dnipro University of Technology, Dnipro, Ukraine***Fedorenko E.***Cand. Sc. (Tech.), Senior Research Fellow, Branch for Physics of Mining Processes of the M.S. Poliakov Institute of Geotechnical Mechanics of the National Academy of Sciences of Ukraine, Dnipro, Ukraine***ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ У СЛАБКИХ ЕЛЕКТРОМАГНІТНИХ ПОЛЯХ****Голуб Н.***Доцент, канд. геол. наук, кафедра загальної та структурної геології, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна***Скобенко О.***Доцент, канд. техн. наук, декан факультету архітектури, будівництва та землеустрою, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна***Кулівар В.***Канд. техн. наук, асистент кафедри будівництва, геотехніки і геомеханіки, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна***Терешкова О.***Доцент, канд. геол. наук, кафедра загальної та структурної геології, Національний технічний університет «Дніпровська політехніка», Дніпро, Україна***Федоренко Е.***Кандидат технічних наук, старш. наук. співр., Відділення фізики гірничих процесів Інституту геотехнічної механіки НАН України, м. Дніпро, Україна
<https://doi.org/10.5281/zenodo.13619913>***Abstract**

The results of experimental studies of physicochemical transformations in fossil coal under the influence of electric and magnetic fields of low intensity are analyzed in a brief review. The processing temperature in all experiments did not exceed the range of 290-315 K; the pressure was $(1-2) \times 10^5$ Pa. The results of exposure of coal samples to electric and magnetic fields differ fundamentally in many parameters. It has been shown that after electric treatment, coal acquired an electret potential with ultra-long charge relaxation, the size of microparticles decreased by 15-29 %, gas production was activated, coal went into a more metastable state, and the heat of combustion decreased. After the magnetic field treatment, the size of microparticles increased by 11-210 %, the heat of combustion increased, and the properties of the coal approached the next in the carbonization series.

Анотація

У короткому огляді аналізуються результати експериментальних досліджень фізико-хімічних перетворень у викопному вугіллі під впливом електричних і магнітних полів слабкої напруженості. Температура обробки в усіх дослідях не виходила за межі діапазону 290-315 К; тиск становив $(1-2) \times 10^5$ Па. Результати дії на вугільні зразки електричного і магнітного полів за багатьма параметрами відрізняються принципово. Показано, що після електричної обробки вугілля набувало електретного потенціалу з надтривалою релаксацією заряду, розмір мікрочастинок зменшувався на 15-29 %, активувалася газовиділення, вугілля переходило у більш метастабільний стан, зменшувалася теплота згоряння. Після обробки магнітним полем розміри мікрочастинок зростали на 11-210 %, збільшувалась теплота згоряння, за властивостями вугілля наближалось до наступного у ряду вуглефікації.

Keywords: coal, processing, phase and structural transformations**Ключові слова:** вугілля, обробка, фазові і структурні перетворення

Викопне вугілля як джерело вуглеводнів у найбільших об'ємах споживається паливно-енергетичною галуззю, що у сучасному світовому енергетичному балансі складає близько 32 % і яке слугує цінною сировиною для металургійної та хімічної промисловості. Активний розвиток мають дослідження у таких напрямках переробки вугілля як гідрогенізація та гідроліз, з метою отримання рідкого і газоподібного палива. Використовується деякі марки вугілля у дослідженнях, що направлені на створення вуглецевих матеріалів з новими властивостями, систем зберігання електричної енергії, а також продуктів для органічного синтезу, нових видів пластмас тощо.

Разом з розвитком технологій переробки вугілля збільшується негативний вплив CH_4 і CO_2 на довкілля та екологічний стан вугледобувних регіонів. Взагалі споживання викопного палива, а кам'яного вугілля зокрема є дуже шкідливим та загрозливим для атмосфери планети, що безумовно стає дуже серйозною проблемою людства. У зв'язку з цим найбільшої актуальності набуває вирішення питання суттєвого зменшення тиску викидів газу CO_2 (у 2023 році зафіксовано викид 40 гігатонн) на атмосферу, що зможе пригальмувати зростання середньої температури, кліматичної кризи і глобальний вплив її на прискорення еволюції біосфери Землі.

З одного боку, більшість держав змушена балансувати свої економіки на брудних викопних джерелах енергії, а з іншого – посилюється кліматична криза, то ефективним рішенням може бути створення екологічно захищених технологій як спалення і переробки вугілля, нафти, так і утилізація парникових газів. В дослідженнях особливостей фізико-хімічного стану вугілля, зразки якого не піддавали зовнішнім впливам [1-10], та перетворень мікроструктури вугілля після активної обробки переважно з використанням механічних [11-16], теплових та хімічних факторів [17-21], тобто факторів, що вважаються характерними для умов земної кори. При цьому велика кількість досліджень виконується з метою вивчення природи утворення викидонебезпечного стану з подальшим «раптовим» викидом вугілля й газу [23-32], дегазації та механізму генерації газу [33-37], явищу самозаймання вугілля [38, 39] і взагалі процесам самоорганізації речовини під час вуглефікації. Абсолютна більшість досліджень виконується із застосуванням потужних фізико-механічних факторів, так званого руйнівного характеру. У багатьох випадках експерименти не дають бажаних результатів, чи таких, що не коректно моделюють реальні умови, або не відповідають уявленням про той чи інший процес.

Фахівцями Національного гірничого університету (зараз Національний технічний університет «Дніпровська політехніка» / Dnipro University of Technology) було розроблено і вперше застосовано метод обробки вугілля у слабких пульсуючих електромагнітних полях, що на обґрунтовану переконаність авторів, є найбільш імовірним додатковим фактором вуглефікації [40, 41]. Відповідно методики

підготовки та виконання експериментів з електромагнітної обробки вугілля використовувалися такі параметри: температура до 315 К, тиск до $2 \cdot 10^5$ Па, напруженість електричного поля до 300 В/см, магнітного до 4000 А/м, частота 50 Гц. Фізико-хімічні дослідження зразків обробленого вугілля виконувалися з використанням аналізів рентгено-структурного, електронно-парамагнітного резонансу, диференційної скануючої калориметрії, термічного, ядерно-магнітного резонансу (спектри ЯМР ^1H , ЯМР ^{13}C). Використовувалися методи хроматографії, імпульсної мікроскопії, дифракційного аналізу розмірів мікрочастинок, Інфрачервоної спектроскопії, спектри комбінаційного розсіювання тощо. Фізичні параметри, за винятком значення температури нагрівання і напруженості електричного поля, мало відрізнялися від застосованих раніше у [42, 43]. В результаті обробок вугільної речовини (кам'яного вугілля марок Д, Г, Ж, К, ОС і антрацитів [44-50]). Фізико-математичні моделі деградації та розриву хімічних зв'язків під впливом навіть дуже слабого електричного струму (мікроампери) обґрунтовані з залученням квантово-механічних закономірностей [51-59]. З розрахунку стійкості ланцюжків з атомів водню ($-\text{H}-\dots-\text{H}-$) і вуглецю ($=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\dots=\text{C}=\text{C}=\text{C}=$) впливає, що стійкість залежить від типу атомів та їхньої кількості. Так, наприклад, водневий ланцюжок залишається стійким, якщо число атомів дорівнює 10. Водночас ланцюжок із 8 атомів вуглецю втрачає свою стійкість. Таким чином, розрахунки атомарних ланцюжків дають змогу визначити електронні терми та рівноважний стан міжатомних відстаней за умов, наприклад, впливу температури, електричного поля або тиску. Цінними результатами чисельного моделювання є можливість спостереження у динаміці хімічного акту. Для всіх марок вугілля, зразки яких оброблялись електричним полем, однією з характерних ознак є деструкція, що супроводжується активною емісією газів та зміною концентрації заліза. За даними [60] такі зміни відбуваються під час переходу вугілля у викидонебезпечний стан.

Результати впливу пульсуючого магнітного поля слабкої напруженості на фазові перетворення у мікроструктурі вугілля (марки Д, Г, К, Ж, А) вперше були одержані й коротко описані у [61-64]. В дослідженнях приділялася увага стимулюючій ролі магнітного поля у змінюванні фізико-хімічних характеристик вугілля в залежності від ступеню вуглефікації [65, 66], аналізувалися результати обробки магнітних полів у діапазоні напруженостей 150-4000 А/м і більше [67-70] з урахуванням температури нагрівання (10-45)°С, хімічних реакцій [71]. Принциповою відмінністю впливу магнітного поля від електричного є суттєве збільшення розмірів мікрочастинок вугілля, що є свідченням твердофазних реакцій між нерухомими компонентами поверхні вугільних частинок з рухомими компонентами (радикали, молекули), що пояснюється [72, 73] особливостями магнітно-спінових ефектів у хімічних реакціях [74]. В роботах [75-79] вивчалася дія двох параметрів – магнітного і електричного поля. Ок-

ремі результати досліджень викладені у [80], а найбільш повна інформація про фізичні та хімічні перетворення представлені в [81] та в огляді [82].

Найбільш впливові параметри обробки вугільної речовини, що використовувалися у експериментах, обмежені трьома комбінаціями: 1 – слабким електричним полем і температурою, 2 – слабким магнітним полем і температурою, 3 – слабкими електричними та магнітними полями і температурою. Без винятку у всіх експериментах аналізувалися лише кінцеві результати обробки, що природно для виконаних експериментів. З метою розширення сприйняття змін у мікроструктурі вугілля було запропоновано використовувати явище виникнення і поширення акустичних хвиль під час хімічних процесів (руйнування зв'язків, витікання газів тощо [83]. Перші результати виконаних досліджень припущених хімічних реакцій у мікроструктурі вугілля було опубліковано у роботах [84, 85].

Запропоновані фізичні моделі утворення вугілля [10, 86, 87] та особливості його еволюції від довгополум'яних (Д) до антрацитів (А) [82, 88] та гіпотези про природу викидонебезпечного вугілля [23, 24, 27, 28, 30-32] викликають певний інтерес, але при цьому мало переконливі, проте потребують експериментального підтвердження бодай хоча б одного хімічного акту еволюції. Інтерпретація експериментальних результатів завжди спиралася на відомі експериментальні дані, виконані іншими авторами [1-3, 7-9, 15, 19-26, 89, 90] та зокрема фахівцями Інституту фізики гірничих процесів НАН України [4, 91-100], Інституту геотехнічної механіки НАН України [101-104] та ін.

Автори вище цитованих робі аналізують перетворення у мікроструктурі вугілля під час обробок

електромагнітними полями з урахуванням відомого принципу Ле Шательє-Брауна. Система, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги чи стійкої хімічної рівноваги, у разі зовнішнього впливу (зміни температури, тиску, концентрації реагуючих речовин, напруженості електромагнітних полів тощо) прагне повернутися в стан рівноваги, компенсуючи здійснений вплив таким чином, щоб зменшити наслідки цього збурення. Наприклад, під впливом високого тиску в системі утворюються високобарні фази [105], під впливом електричного поля – електропровідні фази (навіть у діелектриках [106]), а у магнітному полі протікають спін-селективні реакції (утворення додаткових компонентів [73, 82]). Складність інтерпретації експериментальних результатів обумовлена безпосередньо фізико-хімічним складом вугілля та дією водночас декількох конкурентних факторів: електричного поля, магнітного поля, температури й, тиску. Але допомагають результати досліджень проб вугілля, які не піддавалися обробці. При чому, відбирались проби безпечного за викидами вугілля й газу та викидонебезпечного вугілля різних марок [91-104, 105, 106].

Одержані результати свідчать про те, що у вугіллі, який відібраний з викидонебезпечного пласта, після обробки у магнітному полі збільшився вміст графітоподібних кристалевих структур (рис. 1), зменшилась концентрація радикалів і водночас збільшилась концентрація парамагнітних центрів (табл. 1), тобто умовно зразок вугілля зробив один крок до вугілля наступної стадії в ряду вуглефікації. Відмінність дії магнітного поля від електричного полягає в результатах змінювань розмірів діапазону мікрочастинок вугілля, рис. 2.

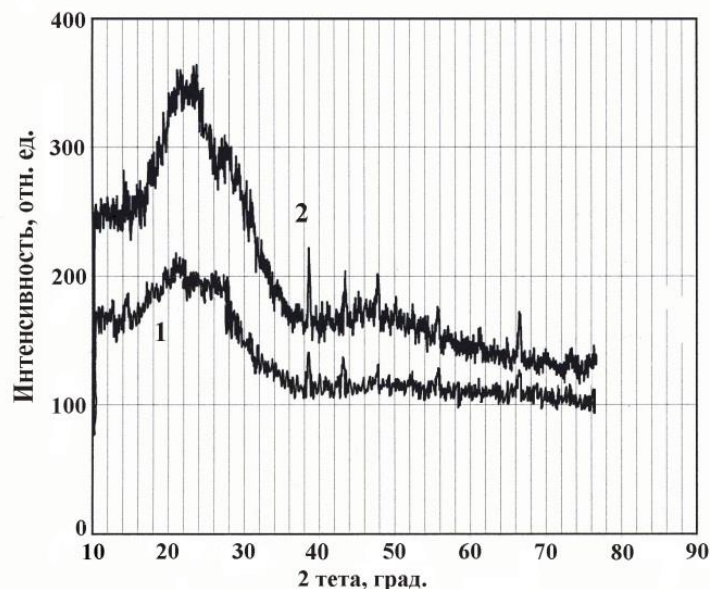


Рис. 1. Дифрактограми вугілля марки Ж: 1 – вихідна проба вугілля; 2 – проба, оброблена магнітним полем

Таблиця 1

Дані аналізу ЕПР вугілля марки Ж, обробленого електричним полем

№ проби Вугілля*	Маса проб, г	Концентрація ПМЦ в пробах вихіднихх / оброблених, $N \cdot 10^{19}, g^{-1}$	Ширина, ΔH проб Вихіднихх / оброблених, мТ
1	0,0086	4,35 / 5,63	6,45 / 6,51
2	0,0082	4,9 / 6,09	6,51 / 6,88

*для рентгеноструктурного аналізу були відібрані проби 1 і 2.

Встановлено особливості перетворень у зразках вугілля (марок Д, Г, Ж, А) після обробки слабкими магнітними полями при нагріванні до температури 120°C (табл. 2).

Дослідження показали, що хімічні реакції, які протікають у вугільній речовині, спрямовані головним чином на рекомбінацію вільних радикалів з активними органічними компонентами вугілля з утворенням стійких молекул газу (про що свідчать отримані дифрактограми, дані ЕПР, ЯМР, ІЧ-спектроскопії, калориметричного аналізу і таке інше).

Перетворення у вугіллі Д, Г, Ж і А, викликані магнітною стимуляцією, мають відмінності залежно від досліджуваної марки вугілля. Так на дифрактограмах вугілля Ж спостерігається поява чітких максимумів, зумовлена формуванням кристалічних фаз, що не характерно для вугілля марки Д, тобто реакції йдуть у напрямку зростання ступеню вуглефікації [73, 82, 88]. Слід зазначити, що цей ефект спостерігається вперше і свідчить про безумовну роль слабких магнітних полів у еволюції вугілля

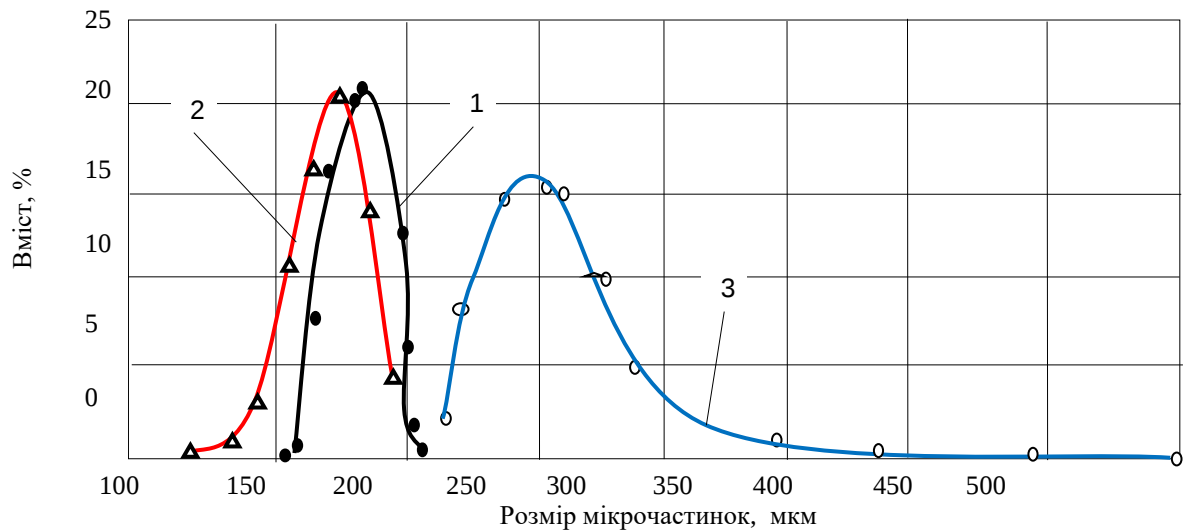


Рис. 2. Характер розподілу мікрочастинок фракції 200/160 за розмірами в залежності від способу фізичного впливу на вугілля фракції 160/200: 1 – зріблене вугілля (вихідний зразок); 2 – обробка електричним полем; 3 – обробка магнітним полем

Характерною особливістю для антрацитів є зміна інтенсивностей максимумів I_1 і I_2 : у вихідному зразку антрациту $I_1/I_2 = 50/64$, після обробки $I_1/I_2 = 62/51$. Таким чином, у зразку антрациту після обробки в магнітному полі співвідношення часток аморфних фаз різного виду істотно змінилося порівняно з вихідним зразком. У результаті обробки кількість вуглеводнів знизилася, а графітоподібних фаз збільшилася.

Після обробки магнітним полем у зразках вугілля марки Г з'являються графітоподібні кристалічні фази - імовірно двовимірні (графен). Порівняно з вихідною структурою спостерігається не тільки утворення нових кристалічних структур, про що свідчить максимальне значення інтенсивності ліній, а й впорядкування періодичності в розташуванні частинок.

Таблиця 2

Головні результати калориметричного аналізу проб вугілля, оброблених електричним (ЕП) і магнітним полем (МП)

Найменування проби вугілля	Маса проби, мг	Діапазон розмірів частинок вугілля у пробі, мкм	Теплота згоряння вугілля, МДж/кг	Втрата маси вугілля при нагріванні до 120 °C	
				мг	%
Вихідний	6,2400	214 – 112	35,86	0,46	7,37
Оброблений ЕП	11,3000	182 – 80	35,72	0,24	2,12
Оброблений МП	7,8800	350 – 131	36,21	0,12	1,52

Фізичний механізм магнітного сценарію між-радикальних реакцій розглянуто з позиції енергетичного стимулювання впливом магнітних полів, тобто експериментально реалізовано ідею, згідно з якою коло радикальних пар, здатних рекомбінувати в стійкі молекули, значно розширюється (до 30%) навіть у разі впливу слабого магнітного поля.

Вплив магнітного поля на систему "органічна маса вугілля - радикали", окрім стимулювання магнітного сценарію міжрадикальних реакцій, призводить до стабілізації та зростання вуглецевих структур із регулярним розташуванням атомів (двовимірних сіток, ланцюжків тощо). Цей факт у подальших експериментах необхідно використати для досліджень, які могли б підтвердити (або спростувати) можливість еволюції вуглефікації, що протікає у зразках кам'яного вугілля. Слід також врахувати вплив температури, проте величина температури в експериментах не повинна перевищувати значення, що характерні для вугілля в природному заляганні.

Практичне застосування отриманих результатів щодо магнітної обробки вугілля може бути безпосередньо пов'язане зі створенням нового способу придушення викидонебезпечного стану у вугіллі.

Уперше отримано результати обробки вугілля електричним полем [41] у діапазоні температур, за яких у органічній масі вугілля не спостерігаються деструктивні процеси. Встановлено стимулюючу роль електричного поля в ініціюванні та розвитку деструктивних процесів у вугільній речовині, що супроводжуються утворенням високої концентрації рухомих компонентів (газу, радикалів). Дані підтверджено рентгеноструктурним аналізом, ЕПР і

числовими дослідженнями квантово-механічної моделі ланцюгових структур.

Деструктивні процеси, що протікають у вугіллі, супроводжуються зменшенням розмірів усіх фракцій діапазону мікрочастинок, рис. 2, що призведе відповідно до збільшення внутрішньої питомої поверхні та хімічної активності.

Для всіх дифрактограм, отриманих після обробки вугілля марок Д, Г, К, Ж електричним полем, характерне розмиття максимумів, що свідчить про збільшення ступеня «аморфності» порошку вугілля. Підтвердженням зменшення зернистості є дані про особливості розподілу мікрочастинок за розмірами, рис. 2. Вугілля, відібране із зони, утвореної внаслідок викиду, характеризується значно більшою сорбційною поверхнею, ніж вугілля того самого пласта, що не брало участі у викиді. Збільшення внутрішньої питомої поверхні вугілля в стані залягання пласта може бути наслідком деформацій зсуву, хімічних реакцій. Особливістю результатів дослідження спектрів вугілля газового та жирного після обробки електричним полем, отриманих методом ЯМР ^1H , є значне зменшення характерного часу десорбції метану з обробленого вугілля. Десорбція з метанонасиченого вугілля, обробленого електричним полем, порівняно з вихідним вугіллем, зменшується лише на 3-5%, але при цьому, швидкість виділення метану істотно зростає. Так, для вугілля газового швидкість виділення метану втричі вища, для жирного - в 1,7 рази, для коксівного - в 1,25 рази, табл. 3. Зменшення газонасиченості зразків обробленого вугілля зумовлене додатковим виділенням метану органічною масою вугілля, в якій відбулися процеси деструктуризації під впливом слабого електричного поля.

Т таблиця 3

Зміна часу десорбції метану $T_{\text{дес}}$ з вихідного вугілля та обробленого електричним полем

Найменування марки вугілля	Время десорбции метана из угля, $T_{\text{дес}}$, минут	
	Вихідний (здрібнений)	оброблений (електричним полем)
Газовий («Г»)	25,9	8,6
Жирний («Ж»)	39,1	21,8
Коксівний («К»)	47,7	38,1

Схожу тенденцію характеру зміни часу десорбції метану було відмічено під час дослідження проб вугілля, відібраних на пластах із небезпечних зон. Так у [107] наведено результати десорбції метану з вугілля спокійних зон і із зони прояву раптових викидів. Швидкість десорбції метану відрізнялася незначною мірою очевидно тому, що проби відбирали з пласта з порушеною мікроструктурою. Вугілля після викиду характеризується низькою інтенсивністю виділення газу, що, можливо, зумовлено втратою колекторських властивостей. Можливо, причиною різкого загасання виділення газу є зниження хімічної активності органічної маси вугілля і, як наслідок, зниження запасу надлишкової енергії в стабілізованій мікроструктурі.

Дія слабого магнітного поля ініціює в кам'яному вугіллі магнітно-стимульовані спін-селективні хімічні реакції, характерні для газових і рідких

середовищ [108, 109]. Після обробки слабким електричним полем, табл. 4, розміри мікрочастинок вугілля зменшилися на 15 % - 29 %. Після обробки слабким магнітним полем розміри мікрочастинок збільшилися на 210 % (максимальні) і на 11 % (мінімальні). Найбільш термічно стійким є вугілля, оброблене магнітним полем (втрата маси становить 1,52 %). Про це свідчать результати диференціальної скануючої калориметрії, дифрактометрії порошків, розподіл мікрочастинок за розмірами тощо. Значення теплоти згоряння вугілля після обробки електричним і магнітним полями змінилося незначно. Вплив магнітного поля слабкої напруженості стимулює хімічні реакції, спрямовані загалом на перехід системи в більш стабільний стан, що характеризується меншим запасом надлишкової енергії.

Таблиця 4

Головні результати калориметричного аналізу вугілля марки Ж

№	Стан вугілля в пробі	Маса проби, мг	Розміри частинок вугілля за даними лазерного дифракційного аналізу, мкм		Втрата маси вугілля при нагріванні до 120 °С	
			максимальний	мінімальний	мг	%
1	Вихідний	6,24	214,7	116,2	0,46	7,37
2	Оброблений електричним полем	11,30	184 зменшення на 15 %	85 Зменшення на 29 %	0,24	2,12
3	Оброблений магнітним полем	7,88	450 Збільшення на 210 %	128 збільшення на 11 %	0,12	1,52

Крива на рис. 3 відображає тенденцію, що свідчить про збільшення концентрації заліза зі зменшенням розміру мікрочастинок (вугілля газове), тобто, практично повторюючи результати аналогічних досліджень із вугіллям жирним [107]. Відомо, що зі зменшенням розміру фракцій зростає хімічна активність вугілля. Після магнітної обробки концентрація заліза зросла до 3,72 % відносно необробленого (3,53 %) вугілля. Для порівняння показано значення концентрації заліза після впливу електричного поля (за рахунок подрібнення мікрочастинок) - 4,34 % заліза. На поверхнях фазових переходів відбуваються деструктивні процеси. Частина нерухомих компонентів конденсованої фази, руйнуючись, переходять у рухомі. У вугільних пластах

однією з основних ознак викидонебезпеки є «перетертість» (подрібненість) вугілля.

У викопному вугіллі, відібраному з викидонебезпечних зон, виявлено електретний стан, існування зовнішнього електричного поля якого значно перевищує максвеллівський час релаксації [110]. Автори встановили зв'язок між імовірністю викиду і величиною електретного заряду як критерію схильності вугілля до викиду. Відомо, що зразки вугілля в зовнішньому електричному полі набувають мікроскопічного електричного моменту, стаючи електретами. На практиці збудження електретного заряду в діелектриках проводять найчастіше за температур до 473 К, впливаючи зовнішнім електричним полем сильної напруженості 103...105 В/см [113]. Час заряджання не перевищує 240 хв.

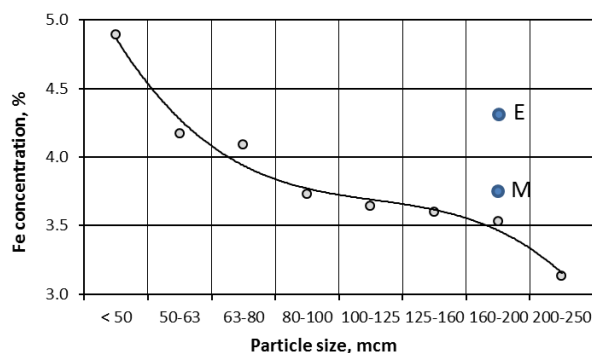


Рис. 3. Змінювання концентрації заліза в газовому відновленому вугіллі від фракційного складу: М і Е - вугілля фракції 200-160 мкм, оброблене слабкими напруженостями магнітного (М) та електричного (Е) поля [111]

Порівняльний аналіз параметрів електретного потенціалу і часу релаксації електретного заряду проводили з використанням проб вихідного вугілля, відібраного з викидонебезпечних зон вугільного пласта, і зразків вугілля з безпечних ділянок, оброблених слабким електричним полем. В експериментах використано впливи слабких електричних полів, характерних для ділянок земної кори в період тектонічної активності. Умови, в яких здійснювалася обробка зразків подрібненого вугілля, мали такі характеристики: температура 315 ± 5 К, напруженість зовнішнього пульсуючого електричного поля 200 ± 10 В/см, частота 50 Гц. У раніше

опублікованих наших роботах встановлено, що збільшення часу обробки зразків вугілля до 48 годин не призводить до суттєвого збільшення електретного заряду та часу його релаксації.

Зразки подрібненого вугілля після обробки електричним полем набували електретної різниці потенціалів, яку визначали за компенсаційною методикою [112]; у дослідженнях використано термодеполяризаційний аналіз [113].

Залежність зміни електретного потенціалу $U_{в.п.}$ від часу, рис. 4, свідчить про надповільну релаксацію електретного стану, збудженого слабким полем.

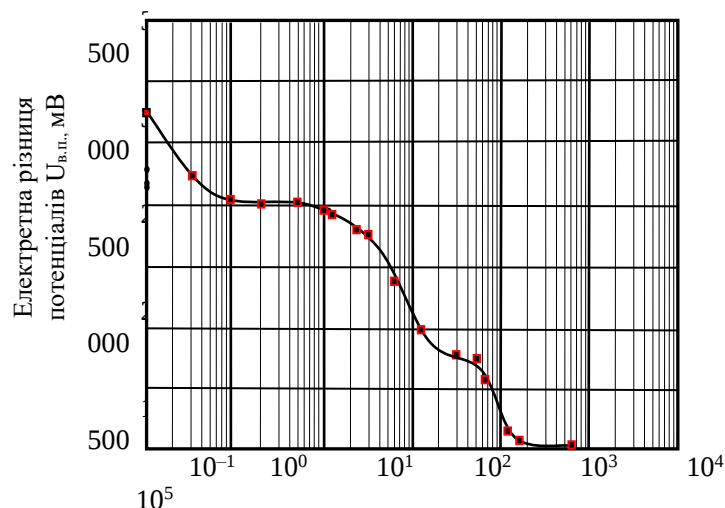


Рис. 4. Залежність характеру релаксації електретного потенціалу у зразку вугілля марки Ж після обробки в електричному полі слабкої напруженості

У хімічних реакціях, що протікають у вугіллі за атмосферного тиску, мірою ізобарного теплового ефекту реакцій слугує зміна ентальпії, яка є позитивною величиною. Найбільше значення ентальпії відповідає обробці вугілля електричним полем, дія якого призводить до руйнування найслабших зв'язків переважно вуглецевих і вуглеводневих ланцюжків, руйнування поверхневих атомарних шарів мікрочастинок вугілля, утворення молекул газу.

Ентальпія вугілля, обробленого електричним полем, перевищує значення ентальпії зразків після впливу магнітного поля на 2,5 МДж/кг. Як у першому, так і в другому випадку для утворення нових сполук системою поглинається тепло, але в разі

впливу магнітного поля частина хімічних реакцій проходить за механізмом поляризації спінів. Крім зміни ентальпії зменшується значення теплоти згоряння: вихідне вугілля (подрібнене) – 33,554 МДж/кг; після обробки магнітним полем – 34,180 МДж/кг; після обробки електричним полем – 33,070 МДж/кг. Аналогічна тенденція спостерігається також при обробці інших марок вугілля (табл. 5). Цей ефект може свідчити про збільшення співвідношення С/Н, тобто про значну "втрату" водню, пов'язану з утворенням нових вуглеводнів (метану, ацетилену, інших газів, зокрема важких вуглеводнів).

Таблиця 5

Основні показники диференціального термічного аналізу газового вугілля фракції 200-160 мкм

№	Зразок відновленого газового вугілля	Температура хімічної реакції, °С		Ентальпія утворення нової фази кДж/кг	Точка реакції Т, °С	Т _{max} , °С	Тепловий потік мДж/с
		початок	закінчення				
1	Вугілля вихідне (не подрібнене, шматки)	572,6	954,8	+2484,725	613,4	759,2	117,11
2	Подрібнене вугілля (вихідне 200/160)	258	565,9	+4991,564	269,8	488,1	98,98
3	Обробка подрібненого вугілля магнітним полем	649,8	683,4	+3279,787	669,3	770	107,18
4	Обробка подрібненого вугілля електричним полем	220,7	1045,8	+5777,176	287,1	472,6	100,26

Для усіх досліджених марок вугілля вище перераховані ефекти проявляються, але числові показники того чи іншого ефекту залежать від ступеню вуглефікації, а за великим рахунком залежать від вмісту вуглецю і концентрації вуглецевих фаз. Оскільки в експериментах враховувалися термодинамічний стан мікроструктури вугілля, напруженість електричних та магнітних полів в області слабкої напруженості, то у подальших дослідженнях використовували такі додаткові змінні вели-

чини як температура й тиск [84, 85]. Особливо цікавими і важливими виявилися результати обробки вугілля при температурах до 200°С.

Теоретичною базою методики досліджень реакції вугілля на дію фізичних полів в лабораторних умовах є моделювання термобаричних умов, в яких могло бути вугілля в геологічному минулому. Для цього використовувалися механічні, математичні, фізичні та фізико-хімічні методи. Використовувалися положення термодинаміки, механіки суціль-

ного середовища і закономірності просторового розподілу характеристик фізичних полів. Передбачається, що в модельованому геологічному середовищі генеруються флюїди, що виконують функції енергомасопереносу. Практична реалізація досліджень вимагала створення нестандартних технічних вузлів, оскільки одночасно було слід накласти три поля: механічне (однобічне стиснення), теплове та електричне. Для цього були виготовлені вузли вимірювального осередку, в якому створювалися статичні поля на час реєстрації параметрів (рис. 5).

При дослідженні зразків вугілля реєструвався ряд додаткових параметрів, які раніше не застосовувалися для характеристики вугілля. Вимірювальний осередок циліндрової форми, в яку поміщається модельований зразок, був виготовлений з теплоелектроізоляційного матеріалу підвищеної

міцності. При стисненні плунжерами-електродами порошкоподібне вугілля пресується, набуваючи форму таблетки. При деформації реєструвався ряд якісних і кількісних параметрів: спроможність вугільного порошку до пресування, усадку і міцність спресованої таблетки.

Вугільна таблетка виступає як самостійний об'єкт досліджень, яка несе в собі сліди дії тиску, температури, електричного і магнітного полів. При цьому варіації розмірів вугільних частинок, речовинного складу, стани структурної поверхні вугілля, наприклад, вогкості, стани поверхні стінок прес-форми, швидкостей дій можуть змінюватися в широких інтервалах. Загальна сила пресування не перевищувала $2 \cdot 10^8$ Па.

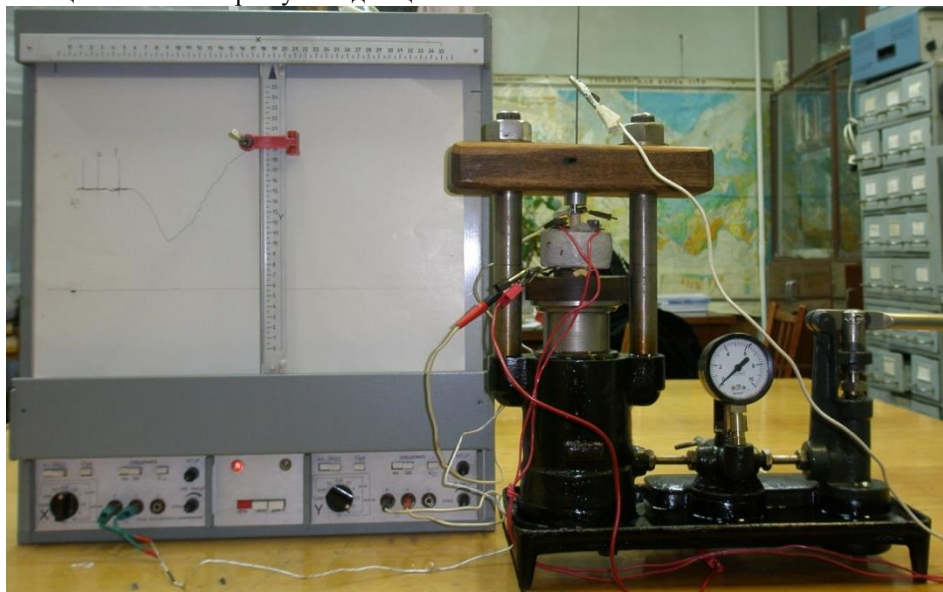


Рис. 5. Загальний вигляд установки для реєстрації електричних характеристик вугілля в електробаротермічному полі

Для дослідження виходу з вугілля вологи були зняті диференціальні термограми. Типовий хід

зміни різниці температур мікротермопар, розташованих в тому, що нагрівається і початковому термостатованому зразках представлені на рис. 6.

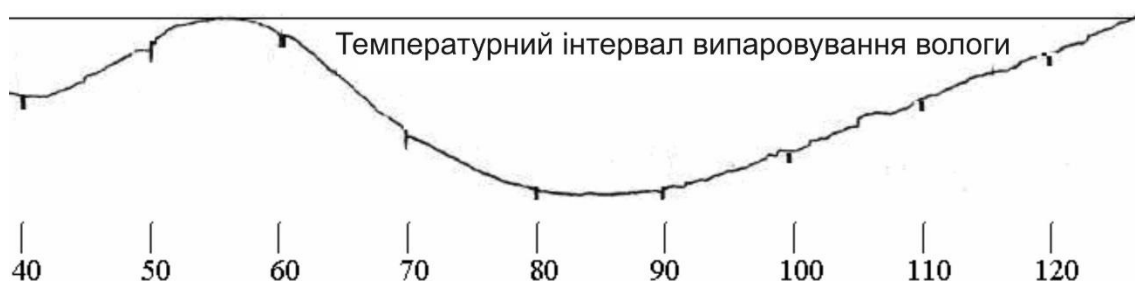


Рис. 6. Крива термограми зразка вугілля марки Ж

Якісне тлумачення одержаної кривої (рис. 6) акцентує увагу на дві ділянки, які чітко виділяються відносно до горизонтальної прямої. Це дві своєрідні негативні аномалії теплового розподілу в зразку при нагріванні, які свідчать про поглинання підве-

деної теплової енергії, що витрачається на деякі фізико-хімічні процеси. Якщо першу аномалію можна віднести за рахунок встановлення рівноважного стану у вимірювальній системі, то друга є аналітичним сигналом.

Друга негативна "теплова" аномалія може бути

пов'язана з процесом випаровування, тобто свідчить про вихід вологи з вугілля. Але процес випаровування – це поверхневий процес, який не може не бути пов'язаним з крупністю мікрочастинок випробовуваного вугільного зразка. Дійсно, ширина та інтенсивність другої негативної аномалії або термoeфекту змінюються. За попередніми експериментальними даними намічається тенденція до існування зв'язку між шириною аномалії і величиною відкритої поверхні випаровування (крупності частинок вугільного зразка). Для стандартної крупності – крупності аналітичної проби вугілля (марка Ж, пласт I_1) процес випаровування розвивається з 58–60°C і завершується при температурі біля 130°C. Слід звернути увагу при подальших дослідженнях на можливий зв'язок початку процесу випаровування у вугіллі з точкою інверсії на температурній залежності коефіцієнта ізотермічної стислості рідинної води при атмосферному тиску.

Якщо викладений матеріал співвіднести із стандартно одержуваними даними визначення вогкості вугілля методом просушування до постійної ваги при температурі 100–105°C, то можна у формулу визначення загальної вологи W^p за вмістом зовнішньої (робочої) $W_{\text{зовн.}}^p$ і внутрішньої (гігроскопічної) W^a вологою ввести уточнення шляхом заміни одного з членів у виразі:

$$W^p = W_{\text{зовн.}}^p + W^a \cdot \frac{100 - W_{\text{зовн.}}^p}{100}$$

на

$$W^p = W_{\text{зовн.}}^p + \Psi \cdot \int_{T_H}^{T_K} f(T) dT,$$

де другий множник може бути визначений за

температурою $f(T)$ (рис. 6) шляхом її інтеграції на ділянці другої аномалії і нормування набутого значення щодо вогкості еталонної речовини.

При зміні тиску положення на осі температур другої негативної аномалії змінюється. Зміна температури і тиску в досліджуваному зразку вугілля може призвести до зміни його електричних і магнітних характеристик.

Безперервна реєстрація аналітичного сигналу на двокоординатному самописці дозволяє одержати криву (електротермобарограму), представлену на графіку (рис. 7). Верхня крива одержана при надмірному тиску 100 атм, нижня – 800 атм.

Гранична температура нагріву вугільного зразка дорівнює 180°C. На рис 7 термограма дослідженого зразка вугілля поміщена між електротермобарограмами. Напруженість електричного поля складала 200 В/см, швидкість нагрівання – 10°C/хв. В обох випадках при досягненні граничної температури нагріву електричний опір пресованого вугілля починає зменшуватися, про що свідчить падіння напруги з наближенням до +180°C.

Інтерес представляє шумова смуга, що виникає на контакті активного електроду з поверхнею пресованого зразка, на який водночас впливають температура й тиск. Припускаємо, що дана шумова смуга пов'язана з проявом процесу випаровування вологи і її відходом із вимірювальної камери. На думку проф. В.Соболева схожі акустичні спектри є реакцією середовища на хімічні процеси, фазові перетворення, руйнування зв'язків та інші фізико-хімічні перетворення.

На рис 8 показано вид кривої електротермобарограми, що відображає вплив надмірного тиску, що східчасто подається (10⁷ Па; 3×10⁷ Па; 5×10⁷ Па; 8×10⁷ Па). Зміна надмірного тиску на кривій до 40 – 60°C не виявляється. Останнє твердження дозволяє зв'язати момент сприйнятливості до зовнішньої силової дії з початком інтенсифікації процесу випаровування у вугіллі.

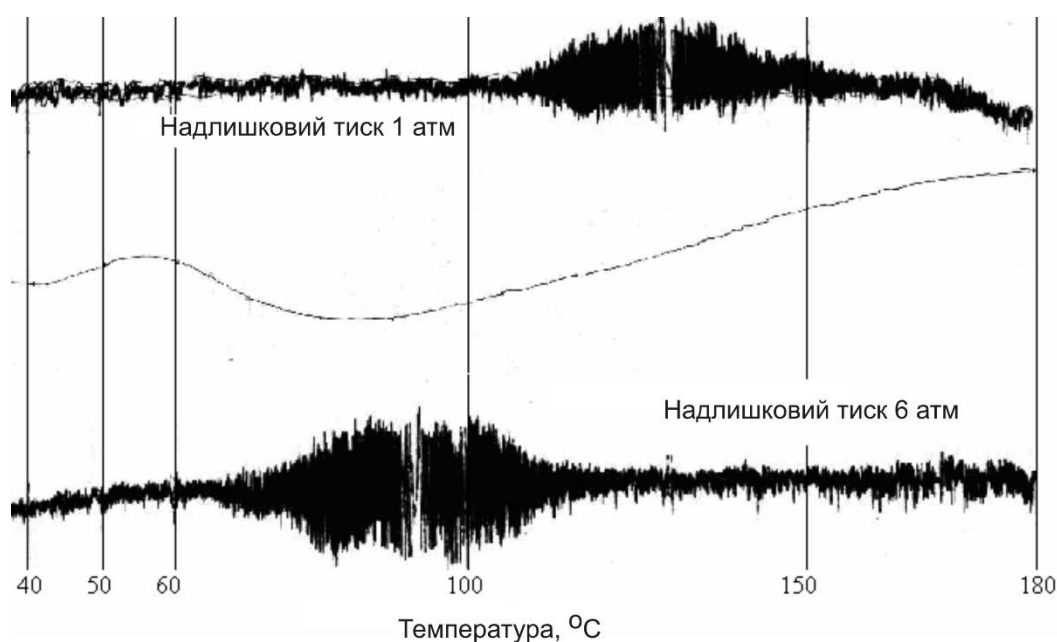


Рис. 7. Електротермобарограми зразків вугілля під час стиску та нагрівання

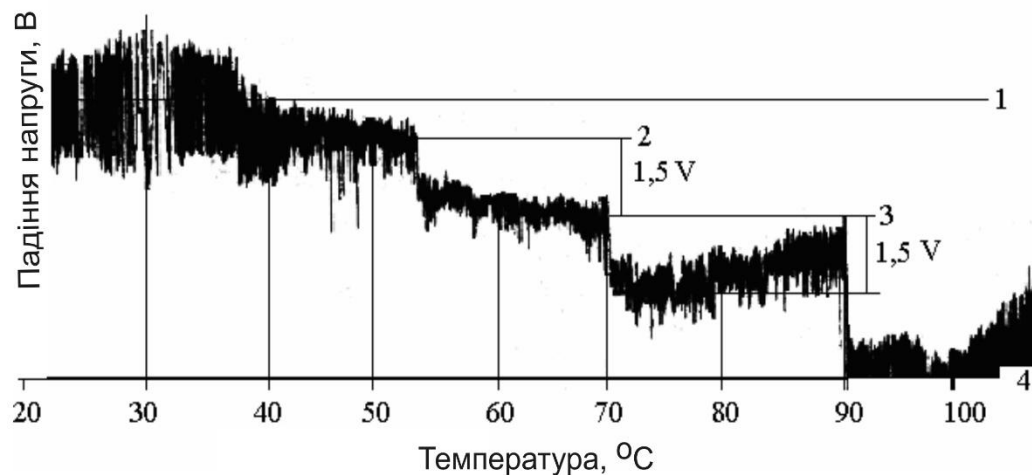


Рис. 8. Зміна електротермограми при східчастому навантаженні зразка:
1 – 10^7 ; 2 – 3×10^7 ; 3 – 5×10^7 ; 4 – 8×10^7 Па.

У табл. 6 показані значення тиску і температур, розраховані за методикою [120, 121]. З даних, приведених в табл. 6, витікає, що вугілля середніх стадій метаморфізму Ж і К не могли піддаватися впливу температури вище 200°C і тиску більше 150 МПа. Ці значення були вибрані за граничні значення, які при моделюванні не перевищувалися.

Речовинний склад вугілля марки Ж в Центральному районі Донбасу на 92% представлений вітринітом. Мікрокомпоненти групи вітриніту змінюються впродовж всього процесу формування вугілля. Тому опорним об'єктом досліджень вибраний концентрат цього мікрокомпонента. Технологія отримання концентратів вітриніту є достатньо простою. Технологія заснована на вищій крихкості інертинітової складової,

що йде, як правило, при руйнуванні в пиловий дріб'язок.

Виділений концентрат вітриніту різної крупності з вугілля марки Ж служив базовим матеріалом при отриманні експериментальних даних. Практична реалізація досліджень вимагала створення лабораторної установки з нестандартними технічними вузлами, оскільки в експериментах передбачалася одночасна дія на зразки вугілля трьох полів: механічного (одностороннє стиснення), теплового і електричного. Для цього був виготовлений спеціальний вимірювальний осередок, в якому створювалися статичні поля на час реєстрації електричних параметрів.

Таблиця 6
Максимальні значення температур і тиску, якому могло піддаватися вугілля при зануренні на глибину (розрахунки виконані О.С. Поляшовим)

Глибина, м	Тиск, МПа	Температура, $^\circ\text{C}$	Марка вугілля
1000	25,1	48	Б
2000	50,2	78	Б, Д
3000	75,3	108	Г, Ж
4000	100,4	138	Ж, К
5000	125,5	168	К, ОС
6000	150,5	198	Т, ПА
7000	175,7	228	ПА

Принципова електрична схема вимірювань показана на рис. 9. На ній приведено дві схеми реєстрації електричного сигналу при баротермоактивації вугілля. Аналоговий запис сигналу здійснювався за допомогою двокоординатного самописця типу Н-307. Швидкість нагрівання вугілля складала $5^\circ\text{C}/\text{хв}$. Тиск забезпечувався за допомогою настільного гідравлічного преса. Вхідний опір самописця виявився менше опору випробовуваного зразка вугілля. Зміна аналітичного сигналу, що знімається з вугільного зразка, в температурному діапазоні практично не вивчалася до температур 140°C при постійній присутності шумової складової. Типові

криві, отримані за схемою рис. 9,а, показані на рис. 10.

З аналізу отриманих по цій схемі кривих зроблені наступні висновки:

- падіння напруги на термобароактивуємому зразку вугілля, реєстроване по першій схемі, практично не міняється аж до 160°C , що дозволило зареєструвати "шуми", що накладаються;
- після 160°C стає помітно зменшення сигналу в результаті зменшення електричного опору вугілля, що активується (вугілля пристосовується до влову електричного поля шляхом зменшення опору);

- на термограмі виділяються два температурні інтервали (низько- і високотемпературний), яким відповідають дві ділянки зростання «шумів», відтворних при повторних випробуваннях дублікатів вугільних проб;
- у високотемпературному інтервалі 95–140°C відповідну «зачумлену» ділянку термограми можна віднести до такої, яка утворюється за рахунок руйнувань хімічних зв'язків та утворення вуглеводневих молекул або розвитку процесів на контактних поверхнях, наприклад, з перерозподілом і випаровуванням вологи (питання не вирішене; дискусійне);
- причини походження «шумів» в низькотемпературному інтервалі 30–40°C поки не ясні, можливо, вони пов'язані з поверхневими процесами,

обумовленими випаровуванням низькотемпературних флюїдів (враховуючи експериментальні результати з оброблення вугілля електричним полем, можна допустити що ці сигнали супроводжують деструктуризацію і зменшення розмірів мікрочастинок вугілля).

Зроблені висновки носять передбачуваний характер, проте дозволяють стверджувати, що «шуми», які фіксуються при вимірюванні електричних характеристик вугілля, можуть нести в собі аналітичну складову. При встановленні фізичної природи виникнення шумів вони є самостійним об'єктом досліджень, результати яких, якщо припустити, є слідством фізико-хімічних процесів у мікроструктурі вугілля.

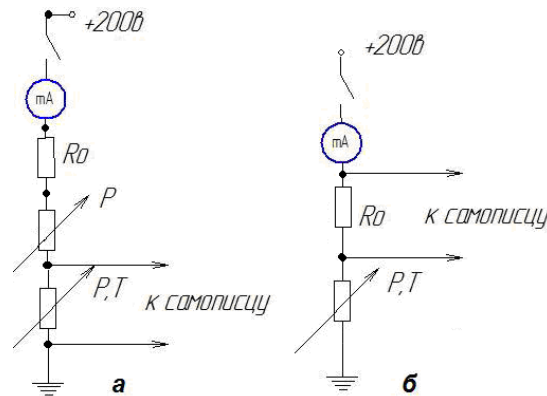


Рис. 9. Принципові електричні схеми вимірювань характеристик: а – при розділенні зразка вугілля на дві однакові наважки, одна з яких активується тиском, а інша – тиском при нагріванні; б – при використанні одного зразка, що активується тиском і нагріванням.

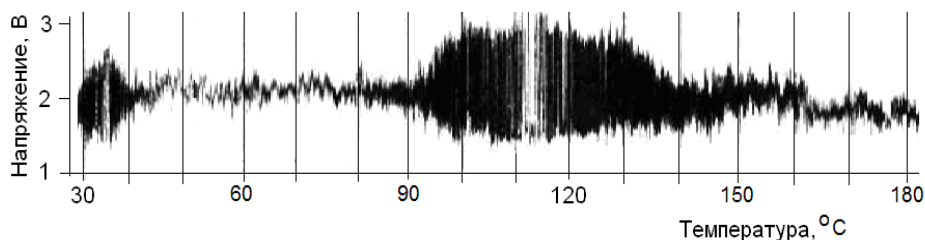


Рис. 10. Типова термобарограма, отримана за схемою, рис. 9, а

Вид кривих залежності електричного струму від температури, отриманих за схемою рис. 9, б, показано на рис. 11. З аналізу отриманих даних виходить наступне: «шуми» можуть бути пригнічені шунтуванням контрольованого зразка ємністю або підвищенням вхідного опору самописця. Реєстрація кривої за схемою схемі з опорним опором R_0 , відрізняється високою чутливістю до температури. Хід кривих зміни струму через вугілля,

що активується, – прямий (нагрівання) і зворотний (охолодження) починаються і закінчуються в загальних точках (початкова і кінцева точки співпадають). Розбіжність кривих в середній частині визначається відмінністю швидкостей нагріву і охолодження.

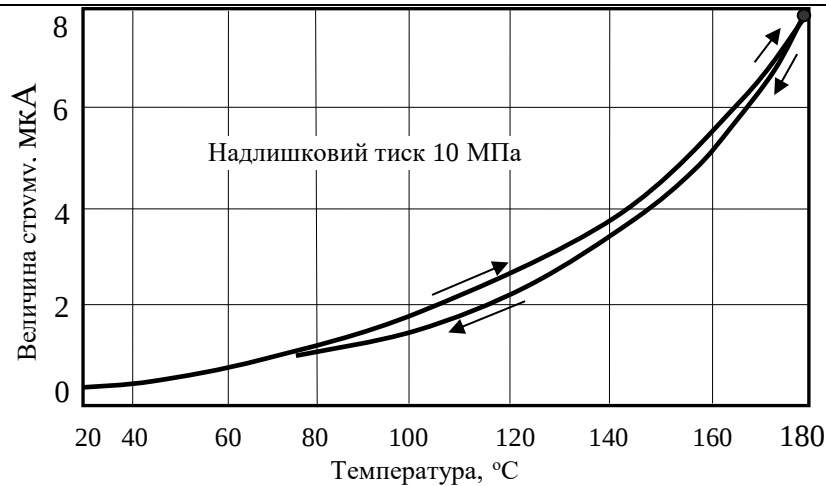


Рис. 11. Вид типової термобарограми, отриманої по другій схемі вимірювань, приведеної на рис. 3.9,б

Для провідників залежність питомого опору від температури є лінійною, а для напівпровідників і погано провідних речовин – експоненціальною:

$$\rho_T = A \cdot e^{-bT}, \quad (1)$$

де a , b – постійні величини [117, 118]. Така залежність була встановлена в [1119] для вугілля при нагріві в діапазоні температур 200-900 °С.

Після обробки аналогової інформації (рис. 11) були отримані залежності, що зв'язують струм (y мкА), що проходить через вугілля марки Ж, що активується, і температуру (x °С) при різному надмірному тиску (рис. 12):

$I = 0.124e^{0.025 \cdot T}$ – для надмірного тиску 56 МПа;

$I = 0.204e^{0.032 \cdot T}$ – для надмірного тиску 110 МПа;

$I = 0.553e^{0.028 \cdot T}$ – для надмірного тиску 170 МПа.

Перерахунок поточних значень струму в значення питомого електричного опору був виконаний з урахуванням розмірів вимірювального осередку при стабілізованій напрузі по формулі

$$\rho = 2,36 \cdot 10^6 / I.$$

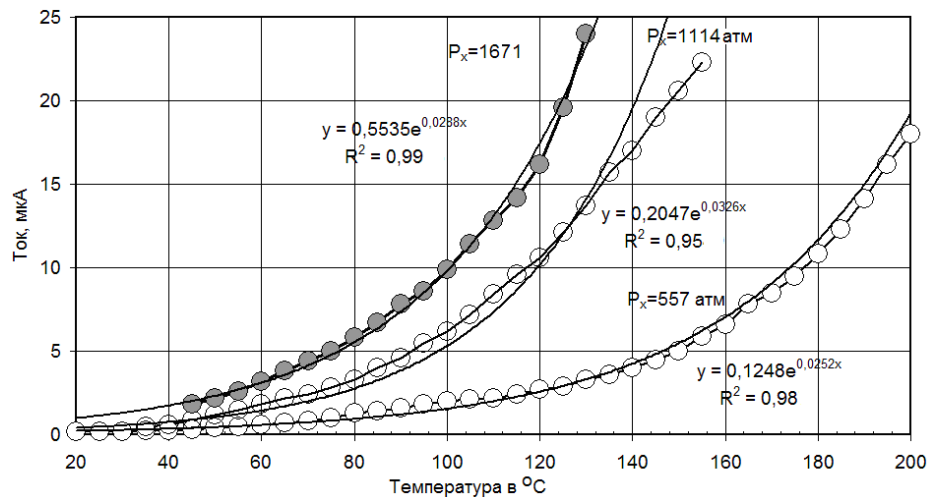


Рис.12. Зміна струму, що проходить при нагріві зразка вугілля при різному тиску стиснення

Результати зміни питомого опору вугілля при нагріві під надмірним тиском приведені на рис. 13. З аналізу кривих виходить, що вони описуються з високою надійністю експоненціальними залежностями (при коефіцієнті кореляції 0,99) вигляду (1):

$\rho_T = 19,40 \cdot 10^6 \cdot e^{-0.026 \cdot T}$ для надмірного тиску 56 МПа;

$\rho_T = 8,75 \cdot 10^6 \cdot e^{-0.031 \cdot T}$ для надмірного тиску 110 МПа;

$\rho_T = 4,26 \cdot 10^6 \cdot e^{-0.028 \cdot T}$ для надмірного тиску 170 МПа.

У приведених виразах температурний коефіцієнт близький до величини 0,03.

В цьому випадку зміна питомого опору від тиску при заданій температурі відрізняється більшою лінійністю, особливо при підвищеному тиску. Але точніше криві можуть бути описані експоненціальною залежністю вигляду (1). Отримані кореляційні залежності (коефіцієнт кореляції 0,96) мають такий вигляд:

$\rho_p = 12,39 \cdot 10^6 \cdot e^{-0,0015p}$ при постійній температурі 50°C;
 $\rho_p = 2,28 \cdot 10^6 \cdot e^{-0,0014p}$ при постійній температурі 100°C;

$\rho_p = 1,16 \cdot 10^6 \cdot e^{-0,0017p}$ при постійній температурі 130°C.

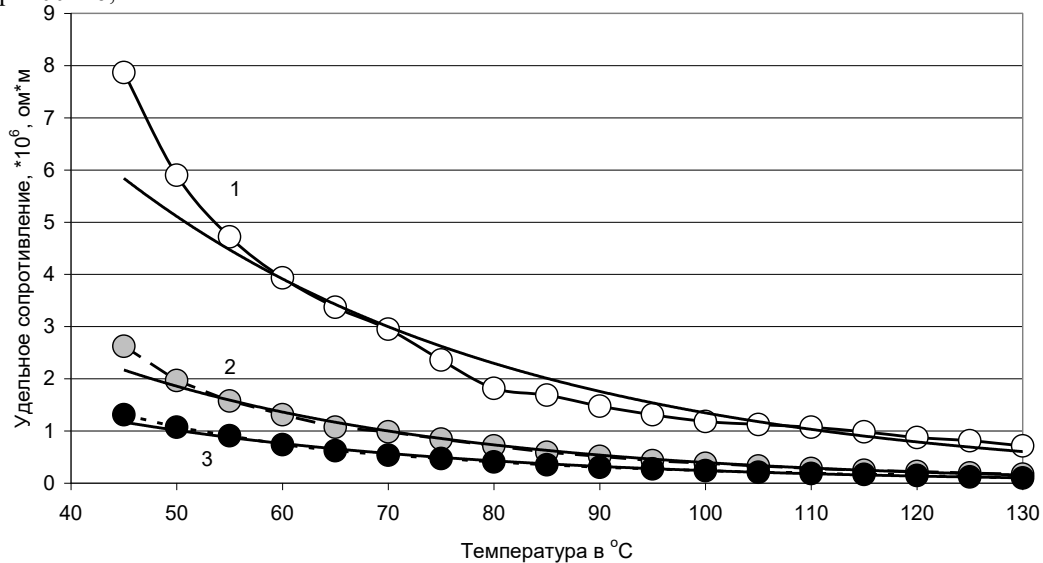


Рис. 13. Змінення питомого опору під час нагріву вугілля при надмірному тиску:
1 – 56 МПа; 2 – 110 МПа; 3 – 170 МПа

Звертає на себе увагу факт повернення електричних параметрів вугілля після обробок в початковий стан, що може указувати на відсутність істотних внутрішніх структурних і фазових змін у вугіллі у вибраних діапазонах термобароактивування або на стан нестабільності нової системи за нормальних умов. Проте, таке тлумачення свідчить про те, що не порівнюються фізичні умови експерименту, масштаб досліджуваної системи і аналогічні фактори, що впливають на вугілля у природному заляганні. Зміни електричних характеристик вугілля характеризують, таким чином, зовнішні дії, виконуючи функції своєрідного «термометра опорів».

В даному випадку коефіцієнт тиску – величина постійна. Тому вугілля в природних умовах виконує функцію енергобародатчика і вимірювання електричних параметрів, в першу чергу, повинно бути спрямовано на оцінку тиску і температури масиву порід.

Таким чином, залежність питомого електричного опору вугілля від температури поширена на інтервал надмірного тиску (до 170 МПа) і температур (20–200°C).

Аналогічні електричні, структурні та акустичні ефекти, що зафіксовані у і зразках вугілля під дією слабких електромагнітних полів, відповідних температур і тиску проявляються у викидонебезпечного вугілля.

«Шуми» слід пов'язувати з корисним електричним сигналом, що свідчить про можливі фізико-хімічні процеси, що протікають у вугіллі, інтерпретація якого дозволить істотно розширити можливості методів електрометрії в гірській справі. Інша точка зору про причини й природу «шумів» полягає в

тому, що це є акустичним відгуком вугілля на структурні й фазові перетворення.

Одержані нові наукові результати доцільно використовувати у вирішенні фундаментальної проблеми утворення вугілля та еволюції вугілля від бурого до антрацитів, у вирішенні актуальних питань, що пов'язані з проблемою природи раптових викидів вугілля й газу. Окрім цього, є визначені перспективні напрямки у створенні ефективних і екологічно чистих технологій зрідження та газифікації низькосортного вугілля.

Одним з головних і актуальних питань, які вимагають першочергового вирішення, є питання безпеки праці взагалі у вугледобувній промисловості й зокрема при підземному видобутку вугілля. Особливо велику загрозу в підземних умовах вугільних підприємств представляють такі газодинамічні явища як раптові викиди вугілля і газу, породи і газу [23, 24, 102-104]. У переважній більшості дослідження фізичних і хімічних властивостей вугільної речовини, у тому числі, після фізико-механічних, електромагнітних і механохімічних обробок та їх комбінацій виконуються з метою вивчення імовірних умов формування викидонебезпечного вугілля.

Більшість основних експериментальних результатів, наведених у цьому огляді, є новими властивостями вугілля і явищами, що протікають у його мікроструктурі під дією контрольованих тисків, температур, електричних і магнітних полів слабкої напруженості. Експериментально показано [82], що зовнішні фізичні впливи імітують дію природних факторів, викликаючи аналогічні ефекти. Інакше кажучи, додатковий вплив електричного

поля посилює активаційний вплив на розвиток хімічних реакцій у вугіллі та перехід їх у термодинамічно нестійку рівновагу, тобто в стан викидонебезпеки [16, 30, 31, 90, 12, 122].

Для розвитку робіт в області магнітної обробки необхідно проводити дослідження, пов'язані з розрахунком і вибором параметрів магнітних полів, з метою ефективного управління хімічними реакціями між радикалами у вугільній речовині. Від того, наскільки будуть обґрунтовані методи обробки вугілля, багато в чому залежатиме не тільки ефективність хімічних процесів, зокрема, але і доцільність практичного використання отриманих результатів, наприклад [123, 124], або способу запобігання утворенню нестабільно стійких станів, які у вугіллі характеризуються як викидонебезпечні – мікроструктура такого вугілля відрізняється дуже великим запасом надлишкової енергії

Факт магнітної стимуляції нарощування кристалічних фаз у подальших експериментах необхідно використовувати для досліджень, які могли б підтвердити (або спростувати) можливість експериментальної імітації процесу вуглефікації. Слід зауважити, що можливі теплові збурення до 320 К не зафіксовані і не призводять до таких фізико-хімічних змін у вугіллі, як це відбувається в результаті впливу слабого магнітного поля. Результати досліджень мають важливе наукове значення в області генезису вугілля взагалі і особливостей еволюції властивостей вугілля від довгополум'яних до антрацитів.

Електричне стимулювання фазових перетворень у вугіллі та їх хімічної активності в цілому є найважливішим напрямком досліджень, орієнтованих головним чином на можливе практичне використання в таких технологіях як збільшення калорійності, газифікація і зрідження низькосортного вугілля. Аналогія результатів обробки двома різними фізичними факторами: механохімічною активацією і електричним полем має важливе фундаментальне значення у науці про вугілля, особливо зв'язок його електричних властивостей зі схильністю до викидів

Список літератури:

1. Ван-Кревелен Д.В., Шуер Ж. (1960). *Наука об угле*. М.: Госгортехиздат, 303 с.
2. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. (2018). *Основи хімії і фізики горючих копалин*. Донецьк: Східний видавничий дім, 640 с.
3. Миронов К. В. (1975). *Метаморфизм углей и эпигенез вмещающих пород*. М.: Недра, 256 с.
4. Алексеев А.Д. (2010). *Физика угля и горных процессов*. К.: Наукова думка, 424 с.
5. Пиш'єв С. В., Братичак М.М. (2015). *Сучасні технології «чистого» вугілля*. Львів: Вид-во Львів. політехніки, 180 с
6. Соболев В.В., Поляшов А.С., Зберовский В.В., Ангеловский А.А., Чугунков И.Ф. (2013). *Система уголь-газ в углеводородах угольного генезиса*. Днепропетровск: Арт-Пресс, 248 с.

7. Агроскин А.А. (1965). *Физика угля*. М.: Недра, 352 с.
8. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. (1988). *Надмолекулярная организация, структура и свойства углей*. Киев: Наукова думка, 191 с.
9. Саранчук В. И., Русчев Д., Семененко В.К. и др. (1994). *Окисление и самовозгорание твердого топлива*. К.: Наукова думка, 264 с.
10. Соболев В.В., Колоколов О.В. (1999). О генезисе каменного угля. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (3), 107–110.
11. Волярович М.П., Томашевская И.С., Будников В.А. (1979). *Механика горных пород при высоких давлениях*. М.: Наука, 152 с.
12. Симионеску А.К., Опреа К. (1970) *Механохимия высокомолекулярных соединений*. М.: Мир, 357 с.
13. Барамбойм Н.К. (1971). *Механохимия высокомолекулярных соединений*. М.: Химия, 384 с.
14. Хренкова Т.М., Чубарова М.А. (1973). Механохимия углей. *Химия твердого топлива*, (1), 62–65.
15. Соболев В.В. (2000). Комплекс физико-химических явлений, инициирующих выбросы угля и образование газа. *Научный вестник НГА Украины*, (4), 46–48.
16. Фролков Г.Д., Фандеев М.И., Малова Г.В., Фролков А.Г., Французов С.А., Соболев В.В. (1997). Влияние природной механоактивации на выбороопасность углей. *Химия твердого топлива*, (3), 22–33.
17. Эпштейн С.А., Гагарин С.Г., Минаев В.И., Барабанова О.В. (2005). Влияние термообработки каменных углей разной степени восстановленности на сорбцию диметилформамида. *Химия твердого топлива*, (5), 12–23.
18. Гагарин С.Г., Гюльмалиев А.М. (2002). Расчет теплоемкости ископаемых углей по элементарному составу и степени ароматичности органической массы. *Химия твердого топлива*, (3), 3–11.
19. Сергачук А. Ф., Лизун С. А., бартошинская Е. С. (1980). Термостимулированная электропроводность как метод дифференциации углей по степени метаморфизма. *Химия твердого топлива*, (2), 16–22.
20. Гречишкина Н.В., Мирошникова Л.А. (2005). Электромагнитный анализ структуры угля. *Методы та прилади контролю якості*, (15), 80-81.
21. Агроскин А.А. (1959). *Тепловые и электрические свойства углей*. М.: Металлургиздат, 315 с.
22. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. (1993). *Термохимическая деструкция бурых углей*. К.: Наукова думка, 224 с.
23. Ходот В.Г. (1961). *Внезапные выбросы угля и газа*. М.: Госгортехиздат, 364 с.
24. Айруни А.Т. (1987). *Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах*. М.: Недра, 310 с..
25. Эттингер И.Л., Шульман Н.В. (1975). *Распределение метана в порых ископаемых углей*. М.: Наука, 112 с.

26. Фролков Г.Д. (2001). Механохимические эффекты с образованием газовой фазы при разрушении углей выбросоопасных шахтопластов (с. 152–153). *Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках*. Симферополь: Таврический университет.
27. Верёда В.С., Юрченко Б.К. (1973). К вопросу о возможных причинах выбросов угля, газа и породы в Донецком бассейне, (с. 301–308). *Вопросы теории выбросов угля, породы и газа*. К.: Наук. Думка.
28. Максимова Н.Е., Русьянова Н.Д., Мухаметзянова Е.Э., Тенина А.В. (1995). Изменение состава и структуры углей в выбросоопасных зонах угольного пласта и в процессе внезапного выброса угля и газа. *Химия твердого топлива*, (3), 28–31
30. Соболев В.В. (2003). К вопросу о природе образования выбросоопасных углей. *Сб. научных трудов НГУ*, 1, (17), 374–383.
31. Соболев В.В. (2009). Предполагаемые условия, причины и параметры образования выбросоопасных углей. *Форум гірників – 2009*. Д.: Нац. гірничий університет, 169–179.
32. Соболев В.В., Чернай А.В., Зберовский В.В., Поляшов А.С., Филиппов А.О. (2014). Физическая механика выбросоопасных углей: монография. Запорожье: Привоз Принт, 304 с.
33. Васючков Ю.Ф. (1976). *Дегазация угольного пласта с использованием физико химической обработки* (Обзор). М.: ЦНИИУголь, 68 с.
34. Крейнин Е.В., Федоров Н.А., Звягинцев К.Н., Пьянкова Т.М. (1982). *Подземная газификация угольных пластов*. М.: Недра, 150 с.
35. Васючков Ю.Ф. (1986). *Физико-химические способы дегазации угольных пластов*. М.: Недра, 152 с.
36. Фролков Г.Д., Фролков А.Г. (2005). К вопросу о генезисе угольного метана. *Уголь, – декабрь*, 25–27.
37. Zhihui Wen, Libo Zhang, Jianwei Wang, Xiangyu Xu, Yunpeng Yang, and Yanxia Zhao. (2022). Characteristics of Energy Conversion and Temperature Response of Coal Excited by a DC Electric Field. *ACS Omega*, 2022, 7, 39718-39726. <https://doi.org/10.1021/acsomega.2c03582>
38. Торро В. О., Ремезов А. В. (2015). Основные закономерности формирования очагов самонагрева угля. *Международный академический вестник*, 2(8), 137-143.
39. Deng J., Zhao J.Y., Zhang Y.N., Wang C.P., Huang A.C., Shu C.M. (2017). Thermal behavior and microcharacterization analysis of second-oxidized coal. *Journal of Thermal Analysis & amp.*, 127(1), 439-448.
40. Соболев В.В., Стариков А.П. (2012). *Физика горных пород*. Донецк: Донбасс, 456 с.
41. Соболев В.В., Чернай А.В., Черняк С.А. (2006). Роль электрического тока в стимулировании деструктивных процессов в каменном угле. *Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион*. Техн. Науки, Приложение №9, 45-51.
42. Sobolev, V.V., Bondarenko, E.V. (1993). The change in granulometric composition of diamond crystals when treating synthesis products in electromagnetic field. *Sverkhtverdye Materialy*, (4), 57-58.
43. Соболев В.В., Бондаренко Е.В., Шарабура А.Д. (1993). Изменение зернового состава кристаллов алмаза при обработке металлоуглеродной смеси магнитным полем. *Тез. докл. III Межд. конф. "Прочность и пластичность материалов в условиях внешних энергетических воздействий"*. Николаев, 48-49.
44. Молчанов, АН; Стефанович, ЛИ; Кириллов, АК; Пичка, ТВ; Камчатный, АА; Соболев, ВВ; Рудаков, ДВ; Билан. НВ. (2018). Физико-химические превращения в механо- и электроактивированных каменных углях. *Физико-технические проблемы горного производства*, (20), 32-55. <http://jnas.nbu.gov.ua/article/UJRN-0001078174>
5. Пивняк Г.Г., Соболев В.В., Филиппов А.О. (2012). Электрохимическая активация наноструктурных компонентов каменного угля. *Доповіди НАН України*, (1), 89-94.
46. Соболев В.В., Голик Л.А. (2015). Электро-стимулированное выделение газов из органической массы каменных углей (с. 60-62). *Материалы XI конф. «Разработка, использование и экологическая безопасность современных гранулированных и эмульсионных взрывчатых веществ»*. Кременчуг-Свялява. Кременчуг: КрНУ.
47. Соболев В.В., Билан Н.В., Дараган Т.В., Стефанович Л.И. (2019). Электростимулированная активация перехода органической массы угля в газ (с. 70-74). *Перспективи розвитку будівельних технологій* Д.: НТУ «Дніпровська політехніка», 187 с.
48. Соболев В.В., Рудаков Д.В., Степанов Д.В., Кириллов А.К. (2019). Образование электретного потенциала в каменных углях в результате воздействия слабого электрического поля (с.62-66). *Перспективи розвитку будівельних технологій*: Д.: НТУ «Дніпровська політехніка», 187 с.
49. Молчанов А.Н., Соболев В.В., Рудаков Д.В., Паульс И.М. (2019). Особенности десорбции метана из угля, обработанного слабым электрическим полем (с. 75-79). *Перспективи розвитку будівельних технологій*. Д.: НТУ «Дніпровська політехніка», 187 с.
50. Sobolev V., Molchanov A., Rudakov D. (2019). Physicochemical transformations in coals induced by electric fields. *Lap Lambert Academic Publishing*, 64 p.
- 51 Соболев В.В. (2010). Закономерности изменения энергии химической связи в поле точечного заряда. *Доповіди НАН України*, (4), 88-95; http://nbuv.gov.ua/UJRN/dnanu_2010_4_16
52. Sobolev V., Bilan N., Filippov A., Baskevich A. (2011). Electric stimulation of chemical reactions in coal (s. 125-130). *Technical and Geoinformational systems in Mining*; <https://doi.org/10.1201/b11586-11>.
53. Соболев В.В., Баскевич А.С., Билан Н.В., Филиппов А.О. (2011). Устойчивость наноструктуры каменного угля при воздействии электрического тока. *Науковий вісник НГУ*, (6), 80-84.

54. Соболев В.В., Баскевич А.С., Филиппов А.О. (2012). Электрохимическая активация и устойчивость наноструктурных компонентов каменного угля. *Матер. Междунар. научн.-практ. конф. "Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте"*, 405.
55. Пивняк Г.Г., Соболев В.В., Баскевич А.С. (2012). Устойчивость углеродсодержащих фаз в углях при прохождении слабого электрического тока. *Доп. НАН України*, (2), 107-113.
56. Чернай А.В., Соболев В.В. (2009). Математическая модель выброса угля и газа (с. 199-208). *Форум гірників – 2009. Матеріали міжнар. конф. "Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання"*. Днепропетровск: Нац. Гірн. ун-т.
57. Соболев В.В., Голик Л.А. (2015). Закономерности изменения спектров магнитного резонанса в каменных углях от действия различных физических факторов (с. 58-62). *5 научно-технич. конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Наукова весна - 2015"* Днепропетровск НГУ.
58. Соболев В.В., Баскевич А.С. (2022). Квантово-механическая оценка устойчивости химических связей в наноструктуре угля при прохождении слабого электрического тока (с.100-107). *trends of science and practice, tasks and ways to solve them. Proceedings of the XXV International Scientific and Practical Conference. Athens, Greece.* <https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.25>
59. Соболев В.В. (2023). Предполагаемые физические условия перехода углей в состояние неустойчивого химического равновесия (с. 27-36). *Scientific Collection «InterConf»*, (131), Таллинн, Эстония.. <https://doi.org/10.5281/zenodo.7734879>
60. Ульянова Е.В., Разумов О.Н., Скоблик А.П. (2006). Железо и его связь с накоплением метана в углях. *Физико-технические проблемы горного производства*, (9), 20–31. URI: <http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/107631>
61. Черняк С.А., Соболев В.В. (2006). Фазовые превращения в каменном угле при воздействии магнитного поля. *Науковий вісник НГУ*, (1), 44–46.
62. Соболев В.В., Чернай А.В., Черняк С.А. (2006). Магнитное стимулирование фазовых превращений в каменном угле. *Strategy of Quality in Industry and Education*, Varna, 62-65.
63. Соболев В.В., Черняк С.А. (2006). Фазовые превращения в каменном угле при воздействии магнитных полей слабой напряженности (с.115-118). *Матеріали міжнародної конференції "Форум гірників-2006"*. Д.: Національний гірничий університет
64. Соболев В.В., Халимендик А.В. (2011). Фазовые превращения в наноструктуре угля при воздействии слабого магнитного поля (с.117). *Перспективы освоения подземного пространства: матер. 5-й междунар научно-технич. конф. аспирантов и студ.* 7-8 апреля. Д.: Національний гірничий університет.
65. Соболев В.В., Филиппов А.О. (2009). Магнітне стимулювання фазових перетворень у вугіллі марки Ж (с. 97-99). *Совершенствование технологии строительства шахт и подземных сооружений*. Сб. научн. тр. Вып 15. Донецк: Норд-Пресс, 2009.
66. Sobolev V., Bilan N., Samovik D. (2013). Magnetic stimulation of transformations in coal (SS. 221-225). *Mining of Mineral Deposits*; <https://doi.org/10.1201/b16354-40>
67. Соболев В.В., Филиппов А.О., Самовик Д.В. (2012). Зазимко В.И. Изменения структуры каменных углей при воздействии слабого магнитного поля. *Вісник Кременчуцького державного технічного ун-ту ім. М. Остроградського*, (1), 143-148.
68. Самовик Д.В., Соболев В.В. (2012). Изменения структуры каменных углей при воздействии слабого магнитного поля (с 181-184). *Сб матер VIII Межд конф "Стратегия качества в промышленности и образовании"* 8-15 июня 2012 Варна, Болгария, 2.
69. Соболев В.В., Самовик Д.В. (2015). Роль слабого магнитного поля в подавлении структурной неустойчивости каменных углей (с. 92-94). *Матер. XI. конф. «Разработка, использование и экологическая безопасность современных гранулированных и эмульсионных взрывчатых веществ»*, Кременчуг-Свялява. Кременчуг: КрНУ
70. Burchak A.B., Sobolev V.V., Bezruchko K.A., Kovrov O.S., Kurliak A.V., Yakh K.E. (2022). Impact of weak electromagnetic fields on the properties of coal substance. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, 2022, (5), 46-53; <https://doi.org/10.33271/nvngu/2022-5/046>
71. Соболев В.В., Самовик Д.В. (2015). Влияние магнитного поля слабой напряженности на химические реакции в каменных углях (с.96-103). *5 научно-технич. конференции студентов, аспирантов и молодых ученых "Наукова весна - 2015"* Днепропетровск НГУ, 1-2 апреля.
72. 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 <https://doi.org/10.29202/nvngu/2019-6/8>
73. Sobolev V.V., Holub N.V., Tereshkova O.A. (2023). Magnetic stimulation of chemical reactions in coal. *Naukovyi Visnyk Natsionalnoho Hirnychoho Universytetu*, (4), 2023, 48-55. <https://doi.org/10.33271/nvngu/2023-4/048>
74. Бучаченко А.Л., Сагдеев Р.З., Салихов К.М. (1978). *Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях*. Новосибирск: Наука, 296 с.
75. Соболев В.В., Куливар В.В., Дарагнан Т.В. (2019). Особенности действия электрического и магнитного полей на микрочастицы измельченного угля (с. 8-9). *Матеріали X Всеукраїнської науково-технічної конференції студентів, аспірантів і молодих вчених «Наукова весна». –2019»*. Дніпро:НГУ том 7.

76. Соболев В.В., Голик Л.А. (2015). Закономерности изменения спектров магнитного резонанса в каменных углях от действия различных физических факторов (с. 58-62). *5 научно-технич. конференция студентов, аспирантов и молодых ученых "Наукова весна - 2015"* Днепропетровск НГУ,
77. Соболев В.В., Дараган Т.В. (2022). Особенности влияния слабых электрических и магнитных полей на изменение фракционного состава микрочастиц измельченного угля (с. 838-842). *Scientific Collection «InterConf»*, 100.; Denmark: Berlitz Forlag, 973 p. <https://ojs.ukrlogos.in.ua/index.php/inter-conf/issue/view/26-28.02.2022/720>
78. 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. <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186000023>
79. Соболев В.В., Курляк А.В., Дараган Т.В. (2022). Изменения характеристик спектров ЭПР угля марки «Ж» от вида физических воздействий (pp. 140-146). *XIX International scientific and practical conference «modern problems in science»*, 17-20 may. Vancouver, Canada. <https://doi.org/10.46299/ISG.2022.1.19>
80. Molchanov, O., Rudakov, D., Sobolev, V., Kamchatnyi, O. (2018) Destabilization of the hard coal microstructure by a weak electric field. *E3S Web of Conferences*, 60, 00023 (2018); <https://doi.org/10.1051/e3sconf/20186000023>
81. Молчанов, АН; Стефанович, ЛИ; Кириллов, АК; Пичка, ТВ; Камчатный, АА; Соболев, ВВ; Рудаков, ДВ; Билан. НВ. (2018). Физико-химические превращения в механо- и электроактивированных каменных углях. Физико-технические проблемы горного производства, (20), 32-55. <http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0001078174>
82. Bazaluk, O., Sobolev, V., Molchanov, O., Burchak, O., Bezruchko, K., Holub, N., Tereshkova, O., Kulivar, V., Fedorenko, E., Lozynskyi, V. *2024). Changes in the stability of coal microstructure under the influence of weak electromagnetic fields. *Scientific Reports*, 14, 1304. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-51575-w>
83. Семашко Н. А., Шпорт В. И., Марьин Б. Н. (2002). *Акустическая эмиссия в экспериментальном материаловедении*. М.: Машиностроение.
84. Соболев В.В., Поляшов А.С., Тарасенко В.Г. (2008). Изменения электрических характеристик углей при избыточных давлениях и температуре. *Наук. Віс. НГУ*, (7), 82–86.
85. Тарасенко В.Г., Соболев В.В., Поляшов А.С. (2010). О природе шумов при измерениях электрических характеристик углей. *Уголь Украины*, (4), 41-42.
86. Соболев В.В. (1996). Физико-химический механизм образования каменного угля (с. 161). В кн.: *Закономерности эволюции земной коры*. Тез. докл. в 2-х т. Т.2. Санкт-Петербург.
87. *Мала гірнича енциклопедія*: у 3 т. /за ред. В. С. Біленького. Донецьк: Донбас, 2004, Т. 1: А–К, 640 с.
88. Rudakov D., Sobolev V. (2019). A Mathematical Model of Gas Flow during Coal Outburst Initiation. *International Journal of Mining Science and Technology*, 29, (5), 791-796; <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2019.02.002>
89. Еремин И.В., Гагарин С.Г. (1999). Моделирование зональности метаморфизма ископаемых углей. *Химия твердого топлива*, (6), 11-21.
90. Киреевкова С.М., Соболев Г.А. (2005). О возможности изучения природных процессов на наномасштабном уровне в физике Земли. *Геофизические исследования*. М.: Из-во ИФЗ РАН, (1), 108–115.
91. Стефанович Л.И., Соболев В.В., Молчанов А.Н., Билан Н.В., Камчатный Н.А., Пронский Е.А. (2017). Применение импедансной спектроскопии для определения трещиноватости газонасыщенных угольных пластов в реальных условиях забоя. *Физико-технические проблемы горного производства*, (19), 91-107.
92. Василенко Т.А., Кириллов А.К., Соболев В.В., Дорошкевич А.С., Пронский Е.А. (2017). Изменение электрофизических параметров увлажненного каменного угля при магнитоимпульсном воздействии. *Физико-технические проблемы горного производства*, (19), 5-18.
93. Стефанович Л.И., Волчанов А.Н., Камчатный А.А. Соболев В.В., Билан Н.В. (2018). Импедансная спектроскопия газонасыщенного угольного пласта в условиях медленной его разгрузки. *Геотехнічна механіка*, (142), 13-24.
94. Стефанович Л.И., Соболев В.В., Рудаков Д.В., Билан Н.В (2019). Анализ развития трещиноватости газонасыщенных ископаемых углей для разных условий разгрузки угольного пласта. Горная механика, (149), 26-37.
95. Василенко, Т.А., Кириллов, А.К.; Соболев, В.В.; Дорошкевич, А.С. Пронский, Е.А. (2018). Исследование иерархической структуры углей донецкого бассейна методом малоуглового рассеяния нейтронов. *Физико-технические проблемы горного производства*: 36. наук. праць, (20), 7-19.
96. Васильковский В.А. (2020). Особенности кинетики десорбции метана из угля в накопительный сосуд. *Физико-технические проблемы горного производства*, (22), 5-18; <https://doi.org/10.37101/ftpgp22.01.001>
97. Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Гуменник К.В., Калугина Н.А., Фельдман Э.П. (2007). Диффузионно-фильтрационная модель выхода метана. *Журнал технической физики*, 77, (4), 65-74;
98. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Коврига Н.Н., Смоланов И.Н. (2001). Исследование фазового состояния метана в углях. *Физико-технические проблемы горного производства*. Донецк: ООО «Апекс», (3), 3-8.
99. Kang Ping Chen. (2011). A new mechanistic model for prediction of instantaneous coal outbursts / Dedicated to the memory of Prof. Daniel D. Joseph. *International Journal of Coal Geology*, 87, 72–79.

100. Алексеев, А.Д., Стариков Г.П., Чистоклетов В. Н. (2010). *Прогнозирование неустойчивости системы уголь-газ*. Донецк: Ноулидж.
101. Бурчак О.В. (2010). Парамагнітні властивості кам'яного вугілля як показники стану речовини. *Геотехнічна механіка*, (88), 40–45.
102. Шевелев Г. А., Лукинов В.В. (2002). Газоносность горных пород Донбасса. *Геотехническая механика*, (33), 3–7.
103. Булат А. Ф., Скипочка С. И., Паламарчук Т. А. (2010). *Метаногенерация в угольных пластах*. Днепропетровск: Лира ЛТД, 328 с.
104. Bulat, A. F., & Dyrda, V. I. (2013). Some problems of gas-dynamic phenomena in coal massif in the context of nonlinear nonequilibrium thermodynamics. *Geotekhnicheskaya mekhanika*, 108, 3-29.
105. Соболев В.В., Слободской В.Я. (1985). Кристаллизация сверхтвёрдых фаз из углерода твёрдого раствора. *Кристаллография*, 30(6), 1213-1214.
106. Soboliev, V., & Bilan, N. (2015). Electrothermal stimulation of chemical reactions in mixture of calcite and silicon powders. *New Developments in Mining Engineering 2015* (pp. 343-348): *Theoretical and Practical Solutions of Mineral Resources Mining*, 616 p. <https://doi.org/10.1201/b19901-59>.
107. Ульянова Е.В. (2012). *Структурные и композиционные перестройки в ископаемых углях. Связь микроструктуры с кинетикой горных процессов*. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing.
108. Хренкова Т.М. (1993). *Механохимическая активация углей*. Москва: Недра.
109. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Трачевский В.В., Ивашук Л.И., Зимина С.В. (2010). Применение методов комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса для исследования генезиса структуры углеродных наноматериалов природного происхождения. *Физика и техника высоких давлений*, 20 (3), 126-140.
110. Зайцев П.П., Малова Г.В., Панченко Е.М. (1992). Электрические свойства выбросоопасных каменных углей и прогнозирование выброса угля и газа. *Химия твердого топлива*, (5), 88–92.
111. Soboliev, V., Rudakov, D., Stefanovych L.I., Jach K. (2017). Physical and mathematical modelling of the conditions of coal and gas outbursts. *Mining of Mineral Deposits*, 11 (3), 40-49; <https://doi.org/10.15407/mining11.03.040>;
112. Гриднев С.А. (1997). Диэлектрики с нестабильной электрической поляризацией. *Соросовский образовательный журнал*, (5), 105-111.
113. Гороховатский Ю.А. (1981). *Основы термодеполаризационного анализа*. Москва: Наука
114. *Прикладная термобарогеохимия*. Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского ун-та, 1992, 169 с.
1115. *Методическое пособие по комплексной геофизической диагностике породного массива и подземных геотехнических систем*. Днепропетровск: ИГТМ НАН Украины им. Н.С. Полякова, 2004, 75 с.
116. Поляшов А.С. (2001). К вопросу о природе сорбирования углем метана. *Науковий вісник НГАУ*, (1), 20–23.
117. Эберт Г. (1963). *Краткий справочник по физике*. М.: Изд-во физ.-мат. лит., 552 с.
118. *Измерения в промышленности*. Справ. Изд. в 3-х кн. Кн. 2. *Способы измерения и аппаратура*: М.: Металлургия, 1990, 384 с.
119. Широков А.З. (1975). Опыт применения новых методов при исследовании высокометаморфизованных антрацитов // *Геол. Журн.*, 35, (6), 126–131.
120. Соболев В.В., Чернай А.В., Билан Н.В., Филиппов А.О. (2009). Образование газа как результат механодеструкции органической массы угля. *Форум гірників – 2009. Матеріали міжнар. конф. "Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання"*. Д.: Нац. Гірн. ун-т, 186-191.
121. Соболев В.В., Кулівар В.В. (2021). Фізико-хімічна модель утворення викидонебезпечного вугілля (59-69). *Physical and Chemical Geotechnologies: Collection of scientific works from Scientific and Practical Conference*. Dnipro University of Technology. Dnipro: NTU DP, 134 p. <https://doi.org/10.33271/pcgt.21.09>
122. Соболев В.В., Чернай А.В., Баскевич А.С. (2009). Изменение энергии связи углеводородных цепочек каменного угля при физико-механических воздействиях. *Форум гірників – 2009. Матеріали міжнар. конф. "Підземні катастрофи: моделі, прогноз, запобігання"*. Д.: Нац. Гірн. ун-т, 179-186.
123. Соболев В.В., Муха В.І., Поляшов О.С., Білопухов Е.В., Джигота О.Д. (2002). *Спосіб гідрогенізації вугілля*. Патент № 50078, Україна,, Бюл.№10.
124. Соболев В.В., Черняк С.О., Білан Н.В. (2008). *Спосіб газифікації вугілля*. Патент № 83950, Україна. Промислова власність. Офіційний бюлетень, №16.