

УДК 622.24:681.5

О.Є. Григор'єв, аспір.
О.В. Скобенко, к.т.н., доц.
В.В. Соколев, д.т.н., проф.
А.В. Чернай, к.т.н., с.н.с.
Національний гірничий університет

ІМОВІРНІ ПРИЧИНИ ДОДАТКОВОГО УТВОРЕННЯ ОТРУЙНИХ ГАЗІВ ПІД ЧАС ВИБУХУ ЗАРЯДІВ (ВР) У ГІРСЬКИХ ПОРОДАХ

Запропоновано новий механізм каталітичної дії гірських порід при веденні підірвних робіт. Уперше розроблена фізико-математична модель процесів дисоціації вибухових газів у полі іона й утворення нових термодинамічно стійких молекул.

Дослідження складу і концентрації отруйних газів у продуктах детонації вибухових речовин (ВР), що підриваються в гірських породах, показали істотне відхилення від складу і концентрації отруйних газів, які утворюються при випробуваннях цих же ВР у лабораторних умовах [1].

Встановлено [1, 2], що вплив порід на вихід отруйних газів у результаті вибуху є більш істотним фактором, ніж, наприклад, склад самої ВР. Залежно від фізико-механічних властивостей і хімічного складу порід сумарна кількість отруйних газів (СО, окислів азоту) під час вибуху якої-небудь однієї ВР досягає 1000 %, а при висадженні різних ВР в одній породі – 250 %. При вибуху в здрібненій породі кількість і склад отруйних газів відповідають результатам виміру газів під час вибуху заряду ВР у повітрі. Подвоєні показники зафіксовані при здійсненні вибухів у здрібненому кам'яному вугіллі.

Експериментальні дослідження [1, 2, 4 та ін.] свідчать про те, що задовільного пояснення таким чинникам впливу на механізми додаткового утворення отруйних газів, як фізико-хімічні і фізико-механічні властивості порід, не існує. Однак проблема боротьби з отруйними газами, особливо в умовах підземного видобутку вугілля, залізних руд у зв'язку з розширенням асортименту застосовуваних ВР і тенденцій переходу гірських робіт на більш глибокі горизонти, стає дуже актуальною і важливою.

Оскільки питання про механізм дії гірських порід на утворення додаткової кількості отруйних газів залишається відкритим, у даній роботі пропонується фізико-математична модель можливого каталітичного механізму, в основу якої покладені квантово-механічні особливості взаємодії молекули з крапковим електричним зарядом. Дослідження [5] у галузі фізико-математичного моделювання динаміки елементарних хімічних реакцій, що протікають на поверхні в межах міжфазних границь між молекулами газу і поверхневих електричних зарядів, показали, що на хід хімічних реакцій і на стійкість молекул у цілому впливають величина заряду і щільність розподілу зарядів на поверхні. Було встановлено [5], що зміна складу компонентів газу і їхньої концентрації в міжфазних границях контролюються за всіх інших рівних умов тиском, температурою і поверхневою щільністю електричних зарядів.

Дія вибуху в гірській породі супроводжується, як правило, появою тангенціальних і радіальних тріщин. Продукти вибуху (ПВ) під тиском проникають не тільки у щойно утворені, але й у тріщини природного походження, викликаючи їхній розвиток. Переважно тріщини розвиваються по міжфазним і міжзеренним границям, що мають у порівнянні з зернами мінералів менш міцні зв'язки. Однак при дії ударних хвиль тріщиноутворення в гірській породі здійснюється не тільки по міжфазним границям, але й у результаті руйнування мінералів, які складають гірську породу. У першому і в другому випадках відбувається утворення нових поверхонь, що у результаті руйнування хімічних зв'язків супроводжується поділом різнойменних зарядів. Електричні заряди концентруються на поверхнях тріщини, при цьому в області розриву виникають електричні поля високої напруженості [6, 7]. Це призводить до різко нерівноважного стану поверхні, високої поверхневої провідності і хімічної активності.

Тиск газоподібних ПВ у тріщині може складати кілька десятків і сотень атмосфер, а щільність зарядів на поверхні тріщини може наблизитися до щільності атомів у твердому тілі. Внаслідок теплової активації реалізується висока частота актів взаємодії молекул ПВ із

поверхневими зарядами, тобто існує велика ймовірність їхнього зближення на відстані, близькій до міжядерних відстаней у молекулах. У зв'язку з цим передбачається, що існує імовірність дисоціації молекул ПВ і утворення нових (тобто за рахунок вторинних реакцій у ПВ) за участю хімічних елементів, які адсорбовані поверхнею, або знаходяться в приповерхневих атомарних шарах твердого розчину.

Для підтвердження даної точки зору пропонується квантово-механічна модель розрахунку електронних термів якої-небудь молекули при дії на неї зовнішнього кулонівського центра (іона). Задача зводиться до рішення рівняння Шредингера в еліпсоїдальних координатах [5, 9]:

$$\left\{ \frac{4}{R^2 \cdot (\lambda^2 - \mu^2)} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \lambda} (\lambda^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \lambda} + \frac{\partial}{\partial \mu} (\mu^2 - 1) \frac{\partial}{\partial \mu} \right] + \frac{4}{R^2 \cdot (\lambda^2 - 1) \cdot (1 - \mu^2)} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} \right\} \Psi + 2 \cdot [E + U(\lambda, \mu)] \Psi = 0, \quad (1)$$

де $\lambda = \frac{r_a + r_b}{R}$, $1 \leq \lambda \leq \infty$;

$\mu = \frac{r_a - r_b}{R}$, $-1 \leq \mu \leq 1$;

r_a і r_b – відстані до розглянутої крапки простору від атома а і b відповідно;

$U(\lambda, \mu) = \frac{2}{R} \cdot \left[\frac{Z_a}{\lambda + \mu} + \frac{Z_b}{\lambda - \mu} \right]$ – потенційна енергія електрона в полі зарядів Z_a і Z_b ;

R – міжядерна відстань.

Рівняння (1) можна представити у вигляді зрізаного рівняння і деякого додатку [8]. Причому, розв'язання зрізаного (модельного) рівняння є першим наближенням до (1).

Це якісно правильно описує електронні терми молекул і дає можливість одержувати непогані кількісні результати. Розв'язання має вигляд:

$$(t, \mu, \varphi) = [t \cdot (t + 2)]^{\frac{1}{2}} \cdot y^{\frac{\Lambda - 1}{2}} \cdot e^{\frac{y}{2}} \cdot \Phi \left(\frac{\Lambda}{2} - k + \frac{1}{2}, \Lambda + 1 \right) \cdot P_n^\Lambda(\mu) \cdot e^{i\Lambda\varphi}, \quad (2)$$

де Φ – вироджена гіпергеометрична функція;

P_n^Λ – приєднані функції Лежандра;

$t = \lambda - 1$;

$y = 2 \cdot \sqrt{-\varepsilon} \cdot t$;

$\varepsilon = \frac{E \cdot R^2}{2}$;

$\left. \begin{aligned} \Lambda = 0, 1, 2, \dots, n = 0, 1, 2, \dots, \\ \Lambda = 2m, k = \frac{2N + 1}{2}, N \geq m, m = 0, 1, 2, \dots \end{aligned} \right\}$ – квантові числа.

Отримано аналітичні розв'язки для енергії електрона в станах $n = 0$, $\Lambda = 0$ і $k = \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}$.

Крім того, у роботі [8] отримано вираз для електронно-електронної взаємодії, якщо в одному квантовому стані знаходяться два електрони.

Попаправки до електронного терму молекул, обумовлені дією кулонівського центра, у першому наближенні визначалися з виразу:

$$\Delta E(R) = \frac{\langle \Psi | W | \Psi \rangle}{\langle \Psi | \Psi \rangle}, \quad (3)$$

де кулонівський потенціал W в еліпсоїдальній системі координат використовувався у вигляді розкладання Неймана:

$$W(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{2Z_3}{R} \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k (-1)^m \cdot (2k + 1) \cdot \left[\frac{(k - |m|)!}{(k + |m|)!} \right]^2 \times P_k^{|m|}(\lambda_1) \cdot Q_k^{|m|}(\lambda_2) \cdot P_k^{|m|}(\mu_3) \cdot P_k^{|m|}(\mu) \cdot e^{im(\varphi - \varphi_3)}, \quad (4)$$

де λ_1, λ_2 – менша і більша з координат λ і λ_3 ;

λ_3, μ_3 – координати «третього центра»;

$P_k^{[m]}, Q_k^{[m]}$ – функції Лежандра I і II роду.

Підставивши (4) у (3) і використовуючи при інтегруванні за μ умову ортогональності поліномів $P_k^{[m]}$, були отримані поправки до електронних терм, обумовлені дією третього «центра».

Математична модель була перевірена розрахунком основних і збуджених електронних термів молекул $H_2, CO, O_2, HCl, Li_2, LiH$ (табл.).

Таблиця

Порівняльні характеристики молекул

	D, eV	Теоретичні значення		Експериментальні значення [10]	
		r_0 , а. е.	ϵ_m , а. е.	r_0 , а. е.	ϵ_m , а. е.
CO	11,2	2,1697	- 3,83	2,1323	- 3,51
O ₂	5,12	21191	- 3,59	2,1123	- 3,77
N ₂	9,77	1,8776	- 6,50	2,068	- 7,00
LiH	2,429	2,9172	- 0,78	3,015	- 0,78
H ₂	4,47	1,6222	- 1,27	1,4021	- 1,16
Li ₂	1,026	5,0626	- 0,45	5,05	- 0,43
HCl	4,437	2,5394	- 1,15	2,447	- 1,14

Отримані значення енергетичних мінімумів термів і міжядерних відстаней задовільно узгоджуються з експериментальними результатами. Проведені розрахунки лягли в основу для дослідження можливості дисоціації молекули при дії на неї поля крапкового електричного заряду. Розрахунок основних термів молекул CO і N₂ за відсутності й за присутності позитивного кулонівського центра, розташованого в площині симетрії молекули на різних відстанях H від її осі, показав, що при зменшенні цієї відстані мінімум енергії терму збільшується і зменшується кривизна залежності $E(r)$, де E – енергія зв'язку, а r – відстань між атомами. Цей результат свідчить про "розпушення" хімічного зв'язку, а при деякій відстані (як правило, при $H = 1,9-2,4$ А) відбувається розрив хімічного зв'язку, що супроводжується утворенням нової молекули. Якщо до складу гірської породи входять такі рухливі компоненти, як атоми азоту, сірки та інші хімічні елементи, то в результаті дисоціації кисневмісних молекул утворюються нові оксиди, більш стійкі в даних фізико-хімічних умовах.

На дисоціацію молекули в полі іона та утворення нового з'єднання впливає температура середовища, що обумовлює частоту актів зіткнення. Кількість поверхневих зарядів, їхня щільність пропорційно залежить від величини напруженості зовнішнього електричного поля. У цілому за результатами досліджень можна зробити висновок, що склад і концентрація "вторинних" продуктів вибуху залежать як від термодинамічних параметрів середовища, так і від функціонального стану щойно утвореної поверхні, її хімічної "спеціалізації" і особливостей комплексу хімічних зв'язків у гірській породі.

Оскільки гірська порода є агрегатом одного чи декількох мінералів, переважна кількість яких є діелектриками і напівпровідниками, важливим параметром, що характеризує породний масив, буде також і величина напруженості природного електричного поля. Міжфазні і міжзернові границі гірської породи залежно від величини зовнішнього електричного поля будуть мати різну щільність електростатичних зарядів і адсорбованих іонів. При руйнуванні гірської породи цей параметр буде додатковим джерелом зарядів, що утворюються на поверхнях тріщин.

Накладення зовнішніх електричних полів можна розглядати як збурювання хімічного зв'язку, тоді в рівнянні (1) третій доданок прийме такий вигляд:

$$2[E - U(\lambda, \mu, \varphi) + W] \Psi,$$

де $U(\lambda, \mu, \varphi)$ – оператор потенційної енергії руху електрона в поле двох коливних кулонівських центрів:

$$U(\lambda, \mu, \varphi) = \frac{4}{R} \left(\frac{Z_a}{\lambda + \mu} + \frac{Z_b}{\lambda - \mu} \right) + \gamma \left[(\lambda^2 + \mu^2)(R_a^2 + R_b^2) + 2(R_a R_b^2 + R_a^2 R_b) + 2R_a R_b \right],$$

де Z_a і Z_b – заряди ядер а і b;

R – відстань між ядрами а і b;

R_a і R_b – амплітуди коливань атомів.

Коефіцієнт γ є функцією мас, температури й амплітуди коливань атомів:

$$\gamma = \alpha \frac{\hbar \omega_a^3 (m_a + m_b)}{m_a m_b (\omega_0^2 - \omega^2)},$$

де α – функція будовання і коливання хімічного зв'язку.

Збурювання, створене електростатичним полем у першому наближенні дорівнює:

$$W = -\frac{\pi}{4} \bar{e} \varepsilon (\lambda + \mu),$$

де \bar{e} – заряд електрона;

ε – напруженість електричного поля.

Через вищевведені припущення розв'язання рівняння Шредингера одержуємо у вигляді хвильової функції

Розрахунок енергетичних станів здійснюється за допомогою виразу:

$$E_{k,\lambda,n} = \frac{\langle \Psi_{k,\lambda,n} | H_0 + W | \Psi_{k,\lambda,n}^* \rangle}{\langle \Psi_{k,\lambda,n} | \Psi_{k,\lambda,n}^* \rangle},$$

де H_0 – гамільтоніан двоцентрової задачі;

k, λ, n – квантові числа.

Ця методологія зводить розв'язання про рух електрона в полі двох зв'язаних коливних кулонівських центрів до двоцентрової задачі, а параметри реакції входять у параметр всіх енергетичних розрахунків a :

$$a = -1 + \sqrt{0,5 + (Z_a + Z_b)R + \frac{\gamma R^2}{4R_a R_b} [2(R_a R_b^2 - R_a^2 R_b) + R_a^2 R_b^2]},$$

Розрахунки показують, що зі збільшенням напруженості електричного поля, як і зі збільшенням щільності зарядів, зростає ймовірність дисоціації первинних молекул газу, утворених безпосередньо в продуктах детонації, і утворення нових вторинних молекул із продуктів дисоціації, адсорбованих хімічних елементів і атомів поверхневого шару породи. Нові молекули, що утворюються, характеризуються термодинамічною стабільністю в даних P, T-умовах.

Фізичний зміст ефекту каталітичної дії гірських порід полягає у високоенергетичному впливі напруженості електричного поля крапкового заряду на стан стійкості хімічного зв'язку молекули.

ЛІТЕРАТУРА:

- 1 *Росси Б.Д.* Ядовитые газы при подземных взрывных работах. – М.: Недра, 1966. – 94 с.
- 2 *Кук М.А.* Наука о промышленных взрывчатых веществах. – М.: Недра, 1980. – 453 с.
- 3 Термодинамическое изучение индивидуальных ВВ и их смесей / Ю.А. Лебедев, Г.Г. Липанин, В.И. Пепекин, А.Н. Алин // Взрывное дело. – № 2/9. – 1963. – С. 80–90.
- 4 *Худяков М.Я.* Определение количества ядовитых газов при взрывных работах в шахтах // Техника безопасности, охрана труда и горноспасательное дело. – 1973. – №6. – С. 24–25.
- 5 *Соболев В.В., Ярковой Г.О., Чернай А.В.* Синтез алмаза. III. Теоретические исследования с применением квантовомеханических методов расчета // Минералогический журнал. – 1994. – №5–6. – С.23–30.
- 6 *Дерягин Б.В., Анисимова В.И., Ключев В.А., Кротова Н.А.* Эмиссия быстрых электронов со свежесформированных поверхностей в вакууме / Докл. АН СССР. –

1975. – Т.222, №3. – С. 644–646.
- 7 Воробьев А.А. Физические условия залегания и свойства глубинного вещества. Высокие электрические поля в земных недрах. – Томск: Изд-во ТПИ, 1975. – 296 с.
 - 8 Ярковой Г.О., Заславская А.И., Россихин В.В. Аналитический расчет потенциальных кривых двухатомных молекул // Препринт Ин-та теор. физ. АНУ – ИТФ–77–134Р. – Киев, 1977. – 13 с.
 - 9 Соболев В.В., Фомичев В.В. Механизм каталитического действия горных пород при взрывном разрушении массивов // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГУ. – 1996. – №5. – С. 46–48.
 - 10 Гурвич Л.В., Караченцов Г.В., Кондратьев В.Н. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциал ионизации и средство к электрону. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

ГРИГОР'ЄВ Олексій Євгенович – аспірант Національного гірничого університету.

Наукові інтереси:

– механіка гірських порід.

Тел.: (0562) 45-99-83.

СКОБЕНКО Олександр Васильович – кандидат технічних наук, доцент Національного гірничого університету.

Наукові інтереси:

– механіка гірських порід.

Тел.: (0562) 45-99-25.

СОБОЛЄВ Валерій Вікторович – доктор технічних наук, професор Національного гірничого університету.

Наукові інтереси:

– фізика твердого тіла.

Тел.: (0562) 45-85-04.

E-mail: Sobolevv@nmtu.dp.ua.

ЧЕРНАЙ Анатолій Володимирович – кандидат технічних наук, старший науковий співробітник Національного гірничого університету.

Наукові інтереси:

– фізика твердого тіла.

Подано 15.04.2002