

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА АНТРАЦИТА ПОД ДАВЛЕНИЕМ ДО 2 ГПА

**к.т.н. Слюсарев В.В.** (*ИФГП НАН Украины*)

*Работа посвящена исследованию электросопротивления антрацита непосредственно под гидростатическим давлением до 2 ГПа в диапазоне температур 77 - 300 К, а так же исследованию его пористой структуры и влияния негидростатического давления до 2 ГПа.*

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF ANTHRACITE UNDER PRESSURE UP TO 2 GPa

**Slyusarev V.V.**

*The work devoted to investigations of electrical resistance of anthracite under hydrostatic pressure up to 2 GPa in the temperature range 77 – 300 K and investigations of its porous structure and nonhydrostatic pressure up to 2 GPa influence.*

Ископаемый уголь представляет собой сложнейшую структурную систему, формировавшуюся в практически термодинамически равновесных условиях. Структурно-химические преобразования углей в природных условиях выявляют высокую селективность и тщательный отбор направлений преобразований по пути реакций, с наименьшими энергиями активации. Возникает непрерывный набор структур, отвечающих наибольшей термодинамической устойчивости в физических условиях метаморфизма [1]. Исследование воздействия высокого давления на структуру и поведение углей способствует накоплению информации, необходимой для понимания происходящих процессов в сложном упруго-напряженном состоянии угольного пласта. Говорить об истинно упругих процессах возможно только в условиях отсутствия сдвиговых компонент напряжений, то есть в условиях гидростатического давления, когда влияние сил трения на границе исследуемого твердого тела и передающей давление жидкости пренебрежимо мало [2].

Данная работа посвящена изучению структуры и свойств антрацита в условиях высоких гидростатических и негидростатических давлений. В работе исследовался антрацит шахты 2-2бис со следующими характеристиками:  $A_3 = 12\%$ ,  $S = 1,0\%$ ,  $W = 3,9\%$ ,  $V^r = 4,8\%$ .

Кажущаяся плотность исследуемого антрацита, определенная методом парафинирования образца, составила  $1,48 \text{ г/см}^3$ . Действительная плотность [3], определяемая пикнометрическим методом, меняется в зависимости от фракционного состава (рис. 1).

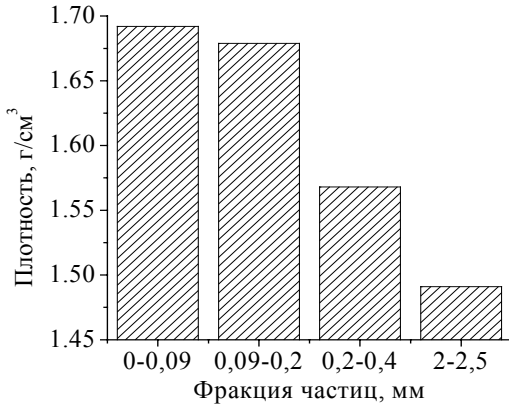


Рис. 1. Зависимость действительной плотности антрацита от фракционного состава

Фракционный состав контролировался ситовым методом. В области размеров менее 0,2 мм значения плотности очень близки:  $1,69 \text{ г/см}^3$  и  $1,68 \text{ г/см}^3$ , с увеличением размеров частиц действительная плотность снижается до  $1,49 \text{ г/см}^3$ , вплотную приближаясь к значениям кажущейся плотности. Кинетика поглощения метана антрацитом приведена на рисунке 2.

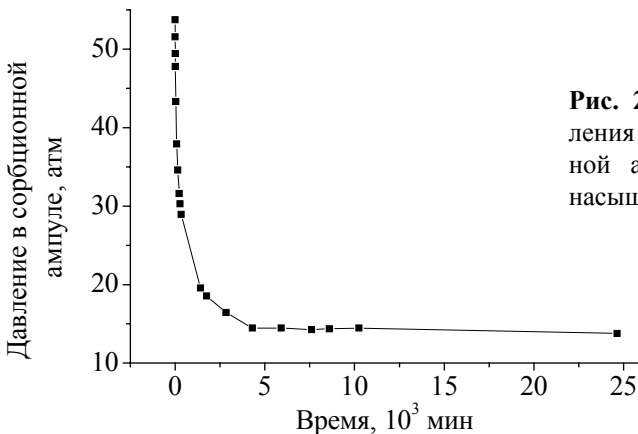
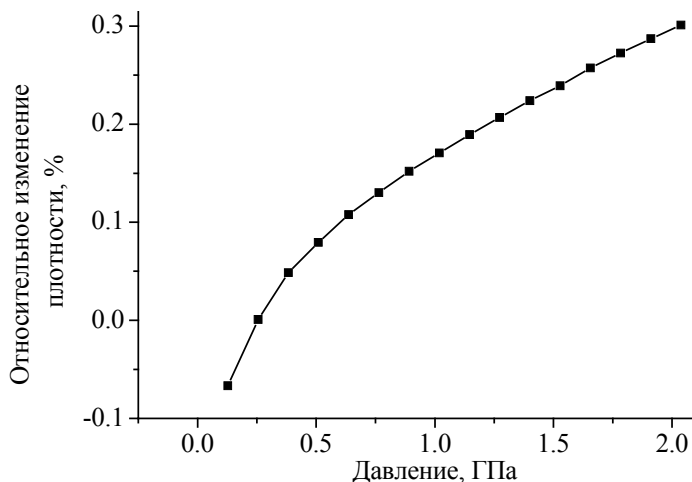


Рис. 2. Зависимость давления метана в сорбционной ампуле от времени насыщения

Закрытая пористость исследуемого антрацита по представлениям в [4] составила ~55 %.

### **1. Влияние негидростатического давления до 2 ГПа.**

При воздействии негидростатического давления [5] до 2 ГПа в камере-матрице уплотнение порошкообразного антрацита имеет вид, представленный на рисунке 3.



**Рис. 3.** Изменение плотности антрацита при негидростатическом давлении

При давлении 2 ГПа плотность антрацита становится равной ~ 1,93 г/см<sup>3</sup>. Изменение плотности при конечном давлении составляет 30% относительно кажущейся плотности.

После снятия давления образцы угля подвергали рентгеноструктурному анализу с целью выявления остаточных изменений в структуре.

Регистрацию дифрактограмм проводили на дифрактометре ДРОН-0.5. Дифрактограммы записывались непрерывно со скоростью 2 град/мин в FeK<sub>α</sub> излучении. Рентгеноструктурные параметры ископаемого угля в работе определяли после вычета фона. Линия фона, согласно [6], описывалась уравнением вида:

$$J(\Theta) = A + B \exp(-C \Theta), \quad (1)$$

где  $2\Theta$  – угол рассеяния, град; A, B, C – коэффициенты, определяемые по началу и концу дифракционной кривой.

Кривая рассеяния, как и в большинстве описываемых случаев, состоит из максимумов 002 и 10. Максимум 002 искажен наложением  $\gamma$  – полосы со стороны малых углов рассеяния. Исправленная кривая рассчитывалась как суперпозиция трех гауссиан.

Межплоскостное расстояние в пакете конденсированного углерода определялось как:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (2)$$

Высота и ширина углеродных пакетов рассчитывались по формулам Селякова и Уоррена, соответственно:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{B_{002} \cos \theta_{002}} \quad (3)$$

$$L_a = \frac{1,84\lambda}{B_{10} \cos \theta_{10}} \quad (4)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, Å;  $n$  – порядок отражения (в данном случае  $n=1$ );  $\theta$  – угол положения соответствующего максимума, град.;  $B$  – угловая полуширина соответствующего максимума, град.

Рентгеноструктурные параметры при этом изменяются, как показано на рисунках 4 и 5.

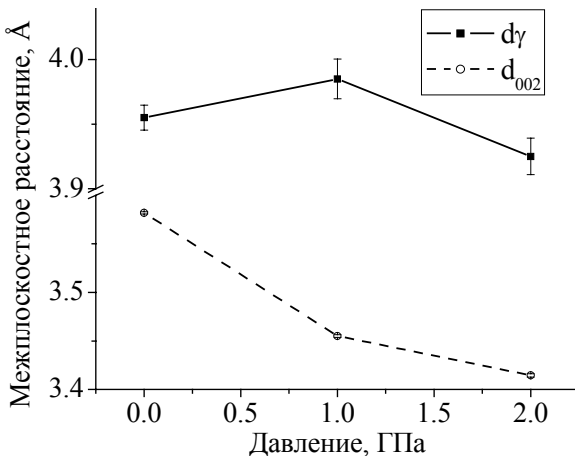
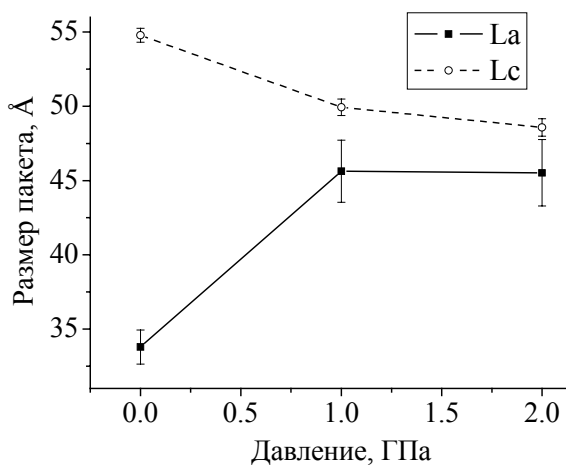


Рис. 4. Изменение межплоскостных расстояний  $d_{002}$  и  $d_\gamma$

Межплоскостные расстояния, определяемые по гамма-полосе, обычно отождествляемой с рассеянием на неароматической неупорядоченной части структуры ископаемого угля, рассчитываются с высокой погрешностью. Тем не менее, имеется тенденция к сближению неупорядоченных углеродных сеток, выражающаяся в уменьшении  $d_{\gamma}$ .

Межплоскостные расстояния в упорядоченной части, по аналогии с графитом именуемой пиком 002, отражением трехмерной природы, уменьшаются с увеличением прикладываемого давления. Параметр  $d_{002}$  рассчитывается по угловому положению максимума пика 002 с высокой точностью, и для исследованных ранее ископаемых углей [5], не изменялся в результате воздействия высоким давлением. Для исследуемого антрацита изменение на 5% межплоскостного расстояния может свидетельствовать о существенных изменениях, как в ориентации плоскостей отражения, так и изменении в химических связях окружения углеродных пакетов.



**Рис. 5.** Изменение размеров углеродных пакетов

Высота и ширина углеродных пакетов рассчитываются из угловых положений и полуширин максимумов соответственно 002 и 10, причем высота углеродного пакета, рассчитывается из симметричного пика 002 более точно, чем ширина пакета из пика 10, так как последний носит несимметричный характер в силу физической природы двумерного отражения [7]. Для расчета пик 10 принимался симметричным.

Высота пакетов  $Lc$ , в диапазоне давлений до 1 ГПа уменьшается более интенсивно, чем в диапазоне от 1 ГПа до 2 ГПа. Ширина пакетов  $La$  существенно возрастает в диапазоне давлений до 1 ГПа и практически не изменяется с увеличением давления до 2 ГПа. В целом кристаллиты становятся практически равноосными.

Количество слоев в пакете, рассчитываемое как:

$$N = \frac{Lc}{d_{002}} ; \quad (5)$$

изменяется с 15,29 до приложения давления, до 14,22 после воздействия конечного давления 2 ГПа.

В целом поведение антрацита укладывается в рамки модели, предложенной ранее для среднетематоморфизированных углей [5], объясняющей уменьшение высоты кристаллита и одновременный рост его ширины сдвигом слоев в пакете.

## **2. Влияние гидростатического давления до 2 ГПа.**

Ископаемые угли по электрическим свойствам обычно относят к диэлектрикам и полупроводникам. Молодые и среднетематоморфизированные угли в большинстве случаев представляют собой диэлектрики, в то время как полуантрациты и антрациты скорее можно охарактеризовать как полупроводники. Такое поведение материалов содержащих 90-99 % углерода в структуре обусловлено специфичностью строения.

Зная изменение электрических свойств ископаемых углей, как и для других минералов, можно определить величину внешнего воздействия на них. Измерение электрического сопротивления позволяет непосредственно регистрировать характер изменений в структуре ископаемого угля под воздействием различных термодинамических параметров, таких как температура и давление, а так же при совместном их воздействии.

Измерения проводились при непосредственном воздействии давления до 2 ГПа в диапазоне температур 78 – 300 К. Для создания давления использовалась немагнитная камера высокого давления [8]. Электрические контакты наносились токопроводящей серебряной пастой. Образцы для исследования представляли собой параллелепипеды размером  $\sim 3 \times 3 \times 8$  мм (рис. 6). В качестве датчика температуры использовалась бифилярно намотанная медная катушка.

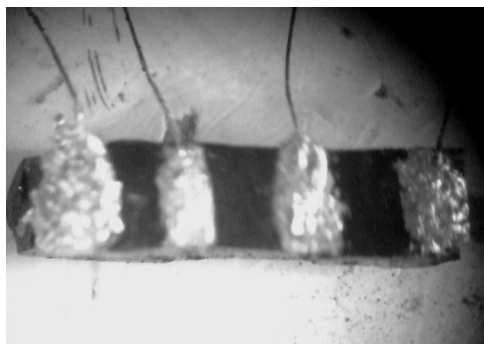


Рис. 6. Общий вид исследуемого образца

Зависимость удельного электросопротивления антрацита от давления представлена на рисунке 7.

Изменение удельного сопротивления в исследованном диапазоне давлений выявляет высокую чувствительность структуры антрацита к влиянию этого термодинамического параметра. Величина удельного электросопротивления меняется в шесть раз – с 9,49 кОм×мм при атмосферном давлении до 1,56 кОм×мм при конечном давлении 2 ГПа.

Структура исследуемого антрацита так же чрезвычайно чувствительна к воздействию температуры – в диапазоне температур от комнатной до азотной удельное электросопротивление изменяется на 3-5 порядков (рис. 8).

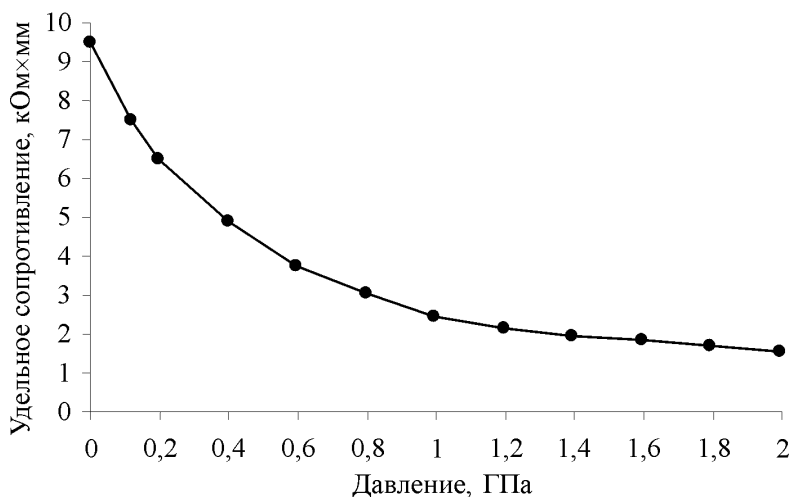
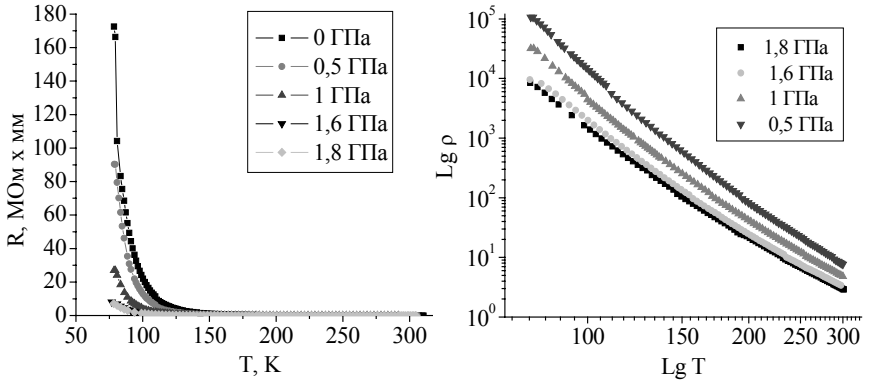


Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления антрацита под давлением



**Рис. 8.** Температурная зависимость электросопротивления антрацита при различных давлениях.

Давление существенно подавляет рост сопротивления во всем диапазоне исследованных температур.

После снятия давления величина электросопротивления возвращается к исходному значению, что в совокупности с отсутствием изменений в размерах и форме образцов говорит об упругом поведении структуры.

### 3. Выводы

Структура антрацита чрезвычайно чувствительна к влиянию давления и температуры. Нелинейный характер зависимостей, несвойственный большинству материалов, связан в первую очередь со структурой угольного вещества, неординарными условиями ее формирования и временем, на протяжении которого это формирование происходило. Пористый характер структуры антрацита только условно можно отнести к дефектности – в условиях отсутствия сдвиговых компонент напряжений под давлением, структура ведет себя вполне упруго.

Структура антрацита, обладающая рядом особенностей по сравнению с другими ископаемыми углями, а именно малым размером микропор и большим их количеством [6], способна поглощать аномально большие количества газов, благодаря так же высокой силе связи метана в антраците [4]. В исследуемом антраците величина пористости, определенной методом сорбции метана  $\sim 55\%$  сравнительно невелика, в сравнении с ранее исследованными антрацитами.



Поскольку подход в [4] учитывает суммарную величину, как объема закрытых пор, так и величину газа растворенного в структуре, величины пористости для антрацитов могут иметь аномальный характер – более ста процентов, за счет роста растворимости метана на порядки. Определенная под давлением величина пористости в 30 % не может в данном случае служить характеристикой метаноемкости. Можно предположить, что как минимум половина пор не разрушается давлением, поскольку имеет очень малый размер, оказывающийся устойчивым в условиях высоких давлений, на фоне высокой микропрочности антрацита [9]. Это выражается в почти постоянном размере кристаллитов в диапазоне давлений выше 1 ГПа, когда они становятся практически равноосными, а давление в материале приближается к гидростатическому. Тем не менее, изменение межплоскостного расстояния  $d_{002}$  после воздействия негидростатического давления может быть следствием разрушения части микропор, исходя из представлений о структуре антрацита авторов [6].

Зависимость действительной плотности от фракционного состава свидетельствует о том, что открытая пористость в исследуемом антраците реально почти отсутствует. Увеличение плотности при изменении размеров гранул на порядок скорее является следствием увеличения поверхности гранулы антрацита и большим числом вскрытых микропор, чем наличием выделенного размера пор в области десятых долей миллиметра.

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Касаточкин В.И. Переходные формы углерода. //В сб. Структурная химия углерода и углей. – М.: Наука, 1969. – С. 7-16.
2. Александрова И.П., Шабанов В.Ф., Москалев А.К. и др. Структурные фазовые переходы в кристаллах при воздействии высокого давления. – Новосибирск: Наука, 1982. – 144 с.
3. Малюков Г.А., Арцер А.С., Шакиро Л.Ф., Романова Л.В. Топливо твердое минеральное. Методы определения плотности. ГОСТ 2160-92. – М.: Издательство стандартов, - 1992. – 9 с.
4. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.Е., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. – М.: Недра.-1992. – 184 с.
5. Василенко Т.А., Поляков П.И., Слюсарев В.В. Исследование физико-механических свойств углей при гидростатическом обжа-

- тии и квазигидростатическом разрушении. //ФТВД. – 2000. – №3. – С. 54-68.
6. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. – К.: Наукова думка, 1988. – 192 с.
  7. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. –М.-Л.: Изд. технико-теоретической литературы, 1952. – 586 с.
  8. Поляков П.И., Штаба В.А. Камеры высокого давления для физических исследований. // ФТВД. – 2002. – №2. – С. 38-45.
  9. Агроскин А.А. Физика угля. – М.: Недра, 1965. – 234 с.