

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ УГЛЕЙ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ДИФРАКЦИИ

д.т.н. Алексеев А.Д., к.ф.-м.н. Шаталова Г.Е., к.ф.м.-н. Ульянова Е.В.,
инж. Нога И.В. (Институт физики горных процессов НАН Украины)

Несмотря на большое количество исследований в настоящее время с достаточной убедительностью можно говорить лишь об общих чертах структурной организации угля. Активность углерода, а также многообразие его структурных форм обусловлены тремя возможными типами гибридизации валентных электронов - sp^3 , sp^2 , sp . Как известно, в алмазе атомы упакованы в решетку четырьмя σ -связями с тетраэдрической sp^3 -гибридизацией. В случае графита и фуллерена каждый атом связан с тремя соседями тригональными sp^2 -связями, что приводит к образованию сеток, состоящих из шести- и пяти-членных колец. Сетки между собой связаны Ван-дер-Ваальсовским взаимодействием и могут принимать в пространстве плоскую (графит), сферическую (фуллерен) или цилиндрическую (фуллереновые нанотрубки) форму. Третий тип гибридизации, sp , предполагает цепочечное строение молекул углерода, при котором два соседних атома сопряжены тройными альтернирующими связями $-C\equiv C-C\equiv C-$ или кумулированными двойными связями $=C=C=C=$. Вещество с таким типом связи существует и известно под названием карбин [1]. Комбинация атомов, находящихся в разных гибридных состояниях, позволяет получить все многообразие природных и синтетических форм чистого углерода. Одним из наиболее стабильных соединений со "смешанным" типом связей является графин [2]. Его структурный мотив построен из плоских сеток, в которых ароматические кольца углерода с sp^2 -гибридизацией валентных электронов связаны между собой линейными цепочками ($-C\equiv C-$) с sp -гибридизацией.

Уголь – сложное природное многокомпонентное образование с широким спектром химического состава и физических свойств. При высокой степени углекислотности угольное вещество состоит из фрагментов чистого углерода и периферийной части, представленной, в основном, углеводородами. Гетероатомы (O, S, N и др.), по общепринятому мнению, сосредоточены в боковых радикалах в виде разнообразных функциональных групп. Зная, как связаны между собой эти группы, что представляют из себя структурные единицы угольной массы, каково их строение на различных стадиях метаморфизма, можно говорить о структуре угля вообще и о структурных особенностях его типов.

Основой для существующих моделей строения углей послужили результаты рентгеноструктурных исследований [3, 4, 5, 6, 8], выполненных еще пятьдесят лет назад. Характерная для угля дифракционная картина содержала две сильно размытых полосы, напоминающие максимумы 002 и 100

на рентгенограмме графита. Поскольку в то время были известны всего две кристаллические формы чистого углерода – алмаз и графит, то за основу структурной организации угля был принят графит. По аналогии с графитом была предложена и структурная единица угольного вещества, ламель – слой конденсированных ароматических колец углерода. Несколько слоев плоско ориентированных ламелей давали область когерентного рассеяния рентгеновских лучей, т.е. кристаллит. Кристаллиты, погруженные в аморфную матрицу неароматической природы, соединялись между собой углеводородными цепочками, образуя согласно [7, 8] полимер с преобладанием валентных связей. В процессе метаморфизма угля происходило увеличение числа колец в отдельной ламели и количества ламелей в кристаллите, что в конечном итоге на высших стадиях приводило к структуре, близкой графиту.

Этот подход внес определенную систематику в описание строения различных углей, однако не объяснил характера изменения физических свойств в процессе углефикации. В предложенную схему не укладываются полученные методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [6, 7] данные о форме и размерах кристаллитов, из которых следует, что минимальную величину ламели имеют угли средней стадии метаморфизма. С изменением количества углерода меняется форма частиц. Низкому его содержанию соответствует цилиндрическая форма, коксующимся углям – сферическая, на стадии антрацита частицы приобретают характер фибрилл. В настоящее время широко обсуждается концепция, согласно которой определяющее влияние на характер изменения свойств угольного вещества имеют способы и форма надмолекулярной организации [7, 9]. Таким образом, вопрос о связи структурных особенностей угольного вещества с его физико-механическими свойствами остается открытым.

В настоящей работе мы исследовали шесть образцов углей со следующим содержанием углерода c_{daf} : Д – 78%, Г – 83%, Ж – 86%, К – 88%, Т – 92,5%, А – 95%. Полученные нами рентгенограммы по своему внешнему виду и по характерным изменениям в ряду углефикации полностью соответствуют данным, приведенным в литературе разными авторами в разное время [10, 11, 12], рис.1. По общепринятому в настоящее время мнению дифракционная картина углей состоит из рефлексов графитоподобной фазы 100 и 002, и, так называемой, γ -полосы. Как видно из рис.1, дифракционный максимум 002 имеет асимметричный вид, а его положение и полуширина меняются в зависимости от стадии метаморфизма. До настоящего времени эти особенности дифракционных спектров интерпретировались следующим образом: а) смещение максимума считалось следствием изменения межплоскостного расстояния d_{002} графитоподобной фазы, т.е. менялось расстояние между графитовыми сетками в кристаллите; б) по полуширине пика судили о размере частиц в направлении 002, а, следовательно, о количестве сеток в кристаллите. Асимметрия дифракционного максимума объяснялась присутствием γ -фазы, свидетельствующей об упорядочении в боковых алифатических цепях.

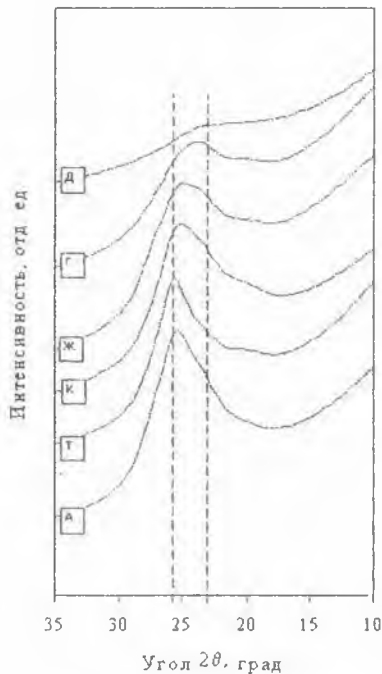


Рис 1. Дифракционные спектры исследуемых образцов. Буквами обозначены марки углей.

Межплоскостные расстояния двух описанных фаз в зависимости от содержания углерода по литературным данным менялись в пределах $d_{002}=3.50\div 4.04\text{Å}$ и $d_{\gamma}=4.0\div 8.2\text{Å}$ [7].

Факт перекрытия вышеуказанных диапазонов для d_{002} и d_{γ} , отвечающих разным структурным образованиям, говорит о достаточно вольной интерпретации экспериментальных данных. Нам кажется, что, во-первых, величина параметра $d_{002}=4.04\text{Å}$ [7], полученная для угля с содержанием углерода 80,2% (уголь марки Д), слишком велика для графитоподобной структуры (аналогичный параметр для графита составляет 3,36Å), поскольку для всех известных в настоящее время ароматических соединений чистого углерода радиус Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия не превышает 3,5Å. Во-вторых, увеличение расстояния между слоями графитоподобной структуры должно было бы ослабить взаимодействие и привести к ухудшению механических свойств углей с низким содержанием углерода, в действительности же наименьшей прочностью обладают марки коксующихся углей с $d_{002}=3.5\text{Å}$ и содержанием углерода порядка 90%.

Таким образом, существующая трактовка дифракционной картины

обладает целым рядом недостатков и не позволяет построить адекватную модель микроскопической структуры угля. Попробуем взглянуть на имеющиеся экспериментальные данные с несколько иной стороны. Внешний вид рентгенограммы угля марки Д скорее напоминает дифракцию линейных полимеров, например, целлюлозы [13]. Учитывая этот факт и принимая во внимание сказанное выше, мы сделали предположение, что основная масса угля марки Д представляет собой не графитоподобные ароматические кристаллиты, а некую другую форму молекулярной организации углерода. Это предположение потребовало введения третьей структурной единицы, характер которой будет обсуждаться ниже.

Для анализа формы дифракционного максимума мы использовали наложение лоренцианов фаз, взятых в разных пропорциях. Первоначальная обработка рентгенограмм всех исследуемых образцов показала, что для наилучшей аппроксимации экспериментального профиля необходимо ввести еще одну фазу – графит. На рис.2 приведен пример разложения пика для угля марки Д. Предварительно из кривой дифракции был вычтен фон некогерентного рассеяния аморфной компоненты. Таким образом, из наших рассуждений следует, что угольное вещество представляет собой суперпозицию четырех форм чистого углерода.

Фаза 1 – графит, который в небольших количествах присутствует в образцах с содержанием углерода выше 83%.

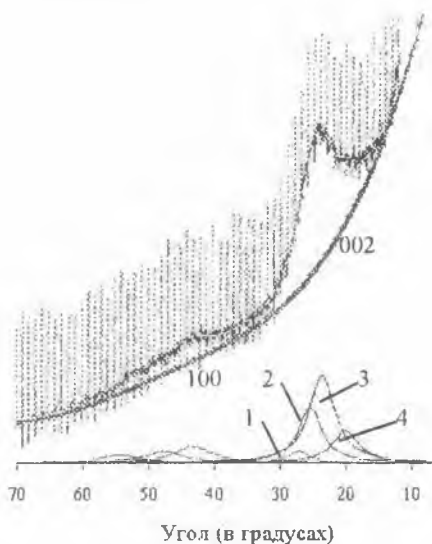


Рис. 2. Разложение дифракционного максимума на составляющие лоренцианы. Широкая серая линия – фон, белая линия на фоне эксперимента – результирующая кривая.

Фаза 2 – графитоподобная фаза с характерным для упаковки дефектных слоев ароматического углерода расстоянием $d=3.55\text{Å}$.

Современные исследования дефектов в графите показали, что наиболее вероятными являются ошибки пяти-членного кольца и фрагменты чистого углерода с sp^3 гибридными связями [14]. По данным малоуглового рентгеновского рассеяния для углей средней стадии метаморфизма характерна сферическая форма кристаллитов и постоянные упорядочения 3.5Å , 7.5Å , 14.0Å [7]. О том же говорит и более ранняя модель Хирша [6], где структурной единицей в кокующихся углях является пакет ламелей диаметром 7.5Å . Направивается вывод, что с равной вероятностью фазу 2 можно назвать как графито-, так и фуллереноподобной, поскольку сфера фуллерена C_{60} имеет диаметр 7.1Å , а параметр ГЦК решетки его кристаллической формы равен 14.2Å [15]. Приведенные рассуждения отнюдь не означают, что в угле присутствует чистый кристаллический фуллерен. Существует много форм фуллереноподобных образований (фуллереновые коаксиальные нанотрубки, наносферы, фуллереновые полимеры различных видов и др.), которые композиционно могут входить в структуру угля.

Фаза 3, как нам кажется, может иметь цепочечное строение молекул углерода, но не алифатического характера, а аналогичное карбину. Гексагональной ячейке карбина отвечают параметры решетки $a=5.08\text{Å}$, $c=7.80\text{Å}$. Таким образом, в пределах точности обработки эксперимента $d_{002}=3.85\text{Å}$ в угле марки Д соответствует рефлексу карбина 002.

Фаза 4 характеризуется межшоскостным расстоянием $d=4.6\text{Å}$. До сих пор считалось, что этому межшоскостному расстоянию отвечает γ -полоса богхедоподобной фазы, основной мотив которой представляют нафтенновые гексагены, разделенные метильными цепочками [10]. Данное предположение опровергается присутствием этого рефлекса на рентгенограммах углей высоких стадий метаморфизма, а также пеков и коксов [9]. Устойчивостью при высокой температуре обладает другое соединение, построенное по такому же принципу – графин [2]. В нем ароматические кольца связаны в решетке углеродными цепочками карбина. Элементарная ячейка графина триклинная с параметрами $a=6.86\text{Å}$, $b=6.86\text{Å}$, $c=7.60\text{Å}$, $\alpha=76.5^\circ$, $\beta=117.9^\circ$, $\gamma=120^\circ$. Трех основным отражениям соответствуют $d_{100}=5.08\text{Å}$, $d_{010}=4.58\text{Å}$, $d_{001}=5.09\text{Å}$ и наше $d=4.6\text{Å}$, а также цитированное ранее $d_\gamma=4.7\text{Å}$ получаются как среднее значение трех близкорасположенных максимумов, поэтому фаза 4 может быть графином.

Результаты обработки рентгенограмм представлены на Рис. 3. Содержание каждой фазы оценивалось по величине отношения интегральной интенсивности соответствующего пика к общей интегральной интенсивности. Как видно из рисунка, с увеличением s_{daf} количество фаз 3 и 4 уменьшается, содержание фазы 2 растет, а содержание фазы 1 почти не меняется, что полностью соответствует известному факту графитизации угля в процессе метаморфизма. Изменение соотношения фаз с изменением содержания углерода влечет за собой изменение конфигурации

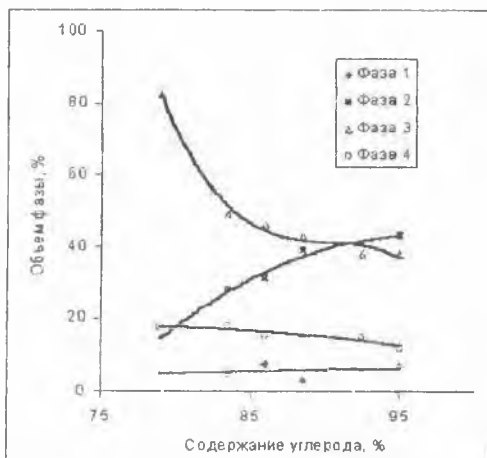


Рис. 3. Фазовый состав углей в зависимости от содержания углерода.

дифракционного максимума. Преобладание фазы 3 в угле марки Д оттягивает суммарный максимум в сторону меньших углов. Внешне это выглядит как смещение рефлекса, что и принималось прежде за изменение межплоскостного расстояния d_{002} в процессе метаморфизма.

Выделив из дифракционного спектра ту часть, которая отвечает ароматическому углероду, мы оценили степень ароматичности f_a исследованных углей. Линейный характер зависимости f_a , Рис. 4, от количества углерода согласуется с данными, полученными разными методами для углей в исследуемом интервале углефикации [16, 17]. Угол наклона прямой совпадает с наклоном приведенной в работе [18] зависимостью для витренковых концентратов. Абсолютные значения полученных нами f_a несколько занижены по сравнению с описанными в литературе. Этот факт можно объяснить спецификой рентгеноструктурного эксперимента. При анализе полученных нами экспериментальных данных мы полагали, что дискретные максимумы в диапазоне средних углов дифракционного спектра отвечают рассеянию только кристаллическими областями (областями когерентного рассеяния) фаз чистого углерода. Мы также полагали, что боковые заместители не образуют упорядоченной кристаллической структуры, а рассеивают рентгеновские лучи как аморфное вещество, давая вклад в некогерентный фон. Последнее допущение правомерно, поскольку для углей в исследуемом нами интервале углефикации на долю водорода, гетероатомов и минеральных примесей приходится от 5 до 10% массы. Регулярные структурные образования при подобном количественном соотношении будут за пределами чувствительности рентгеноструктурного эксперимента (5% при количественном анализе). Это дает основания считать, что оценка ароматизации углей, полученная нами рентгеновским путем точнее.

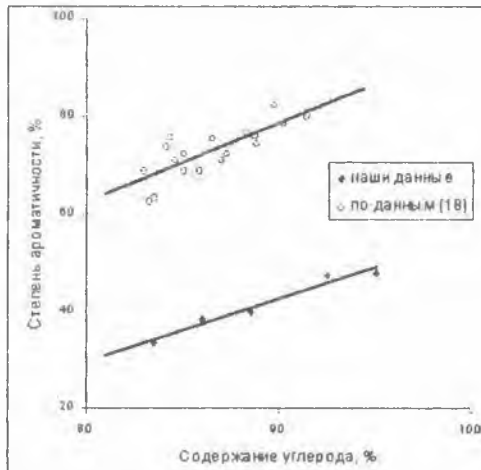


Рис. 4. Степень ароматичности углей в зависимости от содержания углерода.

Наша интерпретация фазового состава угля обладает тем преимуществом, что ссылается на хорошо исследованные вещества и не нуждается в привлечении сложных и трудно поддающихся расчетам моделей взаимодействующих кластеров углерода [19]. После открытия фуллеренов и последующего бурного развития химии углерода стало ясно, что уникальные свойства углерода позволяют ему образовывать большие молекулы и кластеры без замыкания оборванных связей водородом или гетероатомами. Поскольку даже в звездной материи обнаружены следы таких сложных молекул, то почему бы им не присутствовать в таком природном образовании, как уголь. Рассматривая результаты наших исследований в рамках полимерной модели строения угля, можно говорить, что ароматические ядра могут быть связаны в полимер не только алифатическими цепями, но и цепочками чистого углерода. Графиновая же компонента, состоящая из ароматических колец и карбиновых цепочек, обеспечивает переход между структурными единицами. Что касается фазы чистого графита, то ее небольшие количества наблюдаются во многих пробах ископаемых углей не зависимо от степени углефикации конкретного образца. Наличие в наших образцах практически постоянного небольшого количества фазы I можно объяснить присутствием частичек графита в виде механической примеси.

Предложенная нами модель открывает новые перспективы для изучения влияния внешних условий на свойства угля, поскольку позволяет проследить за реакцией каждого структурных элемента в отдельности на то или иное воздействие. А также позволяет рентгеновским методом корректно оценить растворимость метана в угле [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Касаточкин В.И., Сладков А.М., Кудрявцев Ю.П. и др. Кристаллическая форма липейной модификации углерода. ДАН СССР, т.177, 1967, с.358-360.
2. Baughman R.H., Eckhardt H. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: layered phases containing sp² and sp atoms. J.Chem.Phys. V.87, N11, 1987, p.6687-6699.
- 3 Warren B.E. X-ray diffraction study of carbon black. Phys. Rev., 1941, V.59, p.693-699.
4. Franklin R.E. Interpretation of diffuse X-ray patterns of the carbons. Acta Cryst. 1950, V.3, p.107-111.
5. Nelson J.B. Quantitative interpretations of X-ray scattering intensities of coals. Fuel, 1954, V 381, N.32, p.153-157.
6. Hirsch P.V. Structural model of coals. Proc. Res Confon Science in use of Coal, Stuttgart, 1958, p.29-35.
7. Сарапчук В.И., Ауруши А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев Наукова думка, 1988, 192 с.
8. Касаточкин В.И. Проблема молекулярного строения и структурная химия природных углей. ХТГ, №4, 1969, с.33-48.
9. Скрипченко Г.Б. Надмолекулярная организация в углях и продуктах их термической обработки // Химия твердого топлива. - 1994. - №6. - С.17-27
10. Скрипченко Г.Б., Межмолекулярная упорядоченность в ископаемых углях ХТГ, №6, 1984, с.18-26.
- 11 Головин Г.С., Королев Ю.М., Лукин В.В и др. Рентгенографические исследования структуры гумусовых углей // Химия твердого топлива. - 1999. - № 4. - С. 7-27.
12. Касаточкин В.И., Ларина Н.К. Строение и свойства природных углей. - М.: Недра, 1975. - 160 с.
13. Китайгородский А.И. Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел. - М.: ГИТТЛ, 1952. - 588 с.
- 14 Hiura H, Ebbesen T.W., Fujita J. et al. Role of sp³ defect structures in graphite and carbon nanotubes. // Nature. 1994. - Vol.367. - P. 148 - 151.
15. Kratschmer W., Lowell D Lamb, Fostiropoulos K., et al. Solid C₆₀: a new form of carbon. // Nature. 1990. - Vol.347. - P. 354 -358.
16. Лихтенштейн В.И., Попов В.К., Русьянова. // Химия твердого топлива. 1981. -№3. - с. 75-79.
- 17 Лазаров Л.К., Ангелова Г.К. Структура и реакции углей. - София. БАН, 1990. - 231 с.
18. Painter P.C., Kuchn D.W., Stavsinic M. et al. // Fuel. - 1983. - Vol.62. - N1. - С 103.
19. Скрипченко Г.Б., Ларина Н.К., Луковников А.Ф. Современные тенденции в исследовании структуры углей. // Химия твердого топлива. - 1984. - №5. - С. 3-11
20. Алексеев А.Д., Ульянова Е.В., Коврига Н.Н., Смоланов И.Н. // Физико-технические проблемы горного производства. - Донецк: ДонФТИ. -Выпуск 3. -2001. - С. 3-8.