

## **О НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЯХ АТОМНОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ**

Наведені результати рентгеноструктурних досліджень з метою поглиблення знань про фазовий стан системи «вугілля – метан».

### **ABOUT SOME FEATURES OF FOSSIL COALS ATOMIC STRUCTURE**

X-ray investigations results are presented in order to extend knowledge about phase state of «coal – methane» system.

Угольная отрасль Украины, как и большинства стран мира, развивается в направлениях увеличения глубины разработки месторождений и возрастания нагрузок на очистной забой. Оба этих факторов создают условия для существенного увеличения метана в рудничной атмосфере. Например, при добыче угля на глубинах более 1000 м и нагрузках на очистной забой 2-3 тыс. т в сутки содержание метана в исходящей струе составляет более 5 процентов, что создает аварийно-опасный режим работы шахты. Кроме того, увеличивается вероятность возникновения газодинамических явлений, в процессе которых выделяется количество метана, которое на порядок превышает естественную газоносность пласта. Причина последнего явления до настоящего времени остается невыясненной.

Существует несколько гипотез существования метана в породах угольных формаций и его интенсивной десорбции во время разрушения массива, к которым относятся: содержание газа в адсорбированном виде в микротрещинах и порах, наличие метана в газогидратном и твердом состояниях и др. Согласно этим гипотезам, при разрушении массива, благодаря термическим, механоэмиссионным, трибоэлектрическим и другим процессам, возникают условия для фазового перехода метана в газовое состояние, что и создает опасную ситуацию в шахте.

К сожалению, эти положения остаются лишь гипотезами, а самая теория газодинамических явлений носит феноменологический характер. Поэтому противовыбросные мероприятия остаются недостаточно эффективными, а иногда и провоцируют газодинамические явления. По этим причинам углубление знаний о физических процессах, которые происходят в системе «породы угольных формаций – метан» на больших глубинах, в частности, выяснение причин интенсивной десорбции метана при разрушении углепородного массива, с целью обоснования и разработки безопасных технологических решений по добыче угля на больших глубинах с высокими нагрузками на очистной забой, является весьма ценными и актуальными как для науки, так и для практики угледобычи. Предлагаемая статья направлена на частичное восполнение пробелов в этой области знаний.

Атомная структура аморфных материалов, к которым относится и уголь,

обычно определяется с помощью дифракционных методов, основанных на рассеянии рентгеновских лучей, электронов или нейтронов. В традиционном дифракционном эксперименте получают зависимость интенсивности рассеянного образцом излучения от угла рассеяния. Для описания структуры неупорядоченных систем вводится парная, сферически симметричная функция – радиальная функция атомной плотности  $\rho(r)$ , которая, в случае однокомпонентных систем, связана с функцией интенсивности следующим уравнением [1,2]:

$$\frac{I_{ков}}{Nf^2} = 1 + \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_o] \frac{\sin(sr)}{sr} dr, \quad (1)$$

где  $\rho_o$  – средняя атомная плотность;  $I_{ког}$  – интенсивность когерентного рассеяния;  $\frac{I_{ков}}{Nf^2} = i(s)$  – структурный фактор.

В результате Фурье-преобразования уравнение для функции радиального распределения (ФРР) примет вид:

$$4\pi r^2 \rho(r) = g(r) = 4\pi r^2 \rho_o + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s(i(s) - 1) \sin(sr) ds \quad (2)$$

Интегральное уравнение (2) лежит в основе количественной интерпретации однокомпонентных неупорядоченных веществ. Положение максимумов на кривой ФРР определяет наиболее вероятные расстояния между атомами, а площадь под ними дает координационные числа.

В случае многокомпонентных систем простое преобразование уравнения (1) оказывается невозможным из-за различия атомных факторов. Уорреном был разработан метод для определения ФРР многокомпонентных систем [3]. В этом методе вводится средняя функция рассеяния на один электрон:

$$f_e(s) = \frac{\sum_{j=1}^m n_j f_j}{\sum_{j=1}^m n_j Z_j}, \quad (3)$$

где  $f_j(s)$  – атомный фактор атома  $j$  сорта;  $Z_j$  – количество электронов в атоме  $j$  сорта;  $n_j$  – доля атомов  $j$  сорта.

В тоже время А.С. Лашко А.С. [4] предложил вместо среднего фактора на электрон ввести квадрат атомного фактора:

$$F^2(s) = \sum_{j=1}^m n_j f_j^2(s). \quad (4)$$

Тогда, выражение для радиальной функции распределения атомов сорта  $j$

относительно атомов  $i$ -го сорта ( $4\pi r^2 \rho_{ij}(r)$ ) запишется в виде:

$$4\pi r^2 \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^m n_i K_i K_j \rho_{ij}(r) = 4\pi r^2 \left( \sum_{j=1}^m n_j K_j \right)^2 \rho_o + \frac{2r}{\pi} \int_0^{\infty} s \left( \frac{I_{kog}(s)}{F^2(s)} - 1 \right) \sin(sr) ds, \quad (5)$$

где  $m$  – количество компонент в образце;  $K_i^2 = \left( \frac{f_i^2(s)}{F^2(s)} \right)_{cp}$  – средняя относительная рассеивающая способность атомов  $i$ -го сорта.

Функция распределения (5) представляет собой комбинацию парциальных характеристик компонент с весовыми коэффициентами, определяемые их относительной рассеивающей способностью. Интерпретация распределения разноразмерных атомов по этому уравнению строится на основе модельных представлений.

Исследования структуры образцов проводили на дифрактометре «ДРОН-УМ1» с фокусировкой по Брэггу-Брентано в монохроматическом  $Mo K_{\alpha}$  – излучении (монохроматор – LiF на дифрагируемом пучке). Съемка кривых интенсивности образцов проводилась в дифференциальном режиме с шагом сканирования 0,1 град. в области первого максимума и 0,5 град. в области больших углов рассеяния. Время экспозиции подбиралось, исходя из уровня интенсивности рассеянного излучения (особенно в области больших углов рассеяния, где интенсивность много меньше, чем в области главного максимума) с тем, чтобы обеспечить малую статистическую ошибку счета, которая определяется по формуле [5]:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{\sqrt{N}}, \quad (6)$$

где  $N$  – общее число импульсов.

Для получения интенсивности когерентного рассеяния ( $I_{kog}$ ) вводили поправку на поляризацию в экспериментальную интенсивность и затем нормировали ее к электронным единицам.

Поправка на поляризацию определялась по формуле:

$$P(2\theta) = \frac{1 + \cos^2(2\varphi) \cos^2(2\theta)}{2} \quad (7)$$

где  $\varphi$  – угол отражения от соответствующей плоскости монокристалла.

Внесение поправки осуществляли делением экспериментальных значений интенсивности на фактор поляризации.

Для нормирования кривой интенсивности вычисляли усредненный квадрат атомного фактора ( $F^2$ ) и некогерентное рассеяние ( $I_n$ ) системы по формулам:

$$F^2(s) = \sum_{i=1}^m c_i f_i^2(s), \quad (8)$$

где  $f_i$  – атомный фактор рассеяния компонента;  $c_i$  – его атомная доля;  $s = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$  – волновой вектор.

$$I_n(s) = \sum_{i=1}^m c_i I_{ni}(s). \quad (9)$$

Значения  $f_i$  и  $I_{ni}$  протабулированы в [5].

Нормирующий множитель для перехода от относительных единиц к электронным для функции интенсивности определялся как по методу Вайнштейна:

$$k = \frac{\int_0^{\infty} [F^2(s) + I_n(s)] s^2 ds}{\int_0^{\infty} I_i(s) s^2 ds}, \quad (10)$$

так и совмещением интенсивностей на больших углах рассеяния:

$$k = \frac{F^2(s) + I_n(s)}{I_i(s)}, \quad (11)$$

где  $I_i$  – интенсивность, после внесения поправки на поляризацию.

Структурный фактор  $i(s)$  определяли по формуле:

$$i(s) = \frac{I_{cog}(s)}{F^2(s)} = \frac{kI_i(s) - I_n(s)}{F^2(s)}. \quad (12)$$

ФРР определяли по формуле (5). Среднюю атомную плотность ( $\rho_o$ ) рассчитывали с помощью выражения:

$$\rho_o = \frac{\rho N_A}{A}, \quad (13)$$

где  $A$  – атомная масса;  $\rho$  – плотность образца;  $N_A$  – число Авогадро.

Для экспериментов были отобраны выбросоопасные образцы углей с шахты им. А.Ф. Засядько (пробы 608, 617, 613), а также невыбросоопасные угли Павлоградского региона и антрацит.

Рентгеноструктурные исследования данных углей показали, что все они имеют аморфно-кристаллическую структуру с разной долей кристаллических составляющих (рис. 1-5).

Параллельно был проведен химический анализ образцов, результаты которого представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Результаты химического анализа проб угля

Образец	C, %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , %	SiO <sub>2</sub> , %	S, %
Проба 608	78,5	0,68	3,66	1,2	1,9
Невыбросоопасный уголь	70,9	0,75	0,64	3,0	–
Антрацит	95,5	–	–	–	–

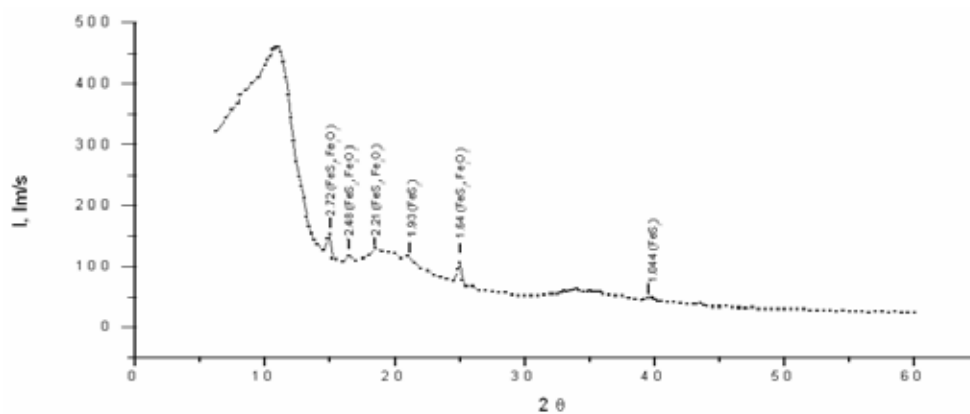


Рис. 1 – Рентгенограмма пробы №608

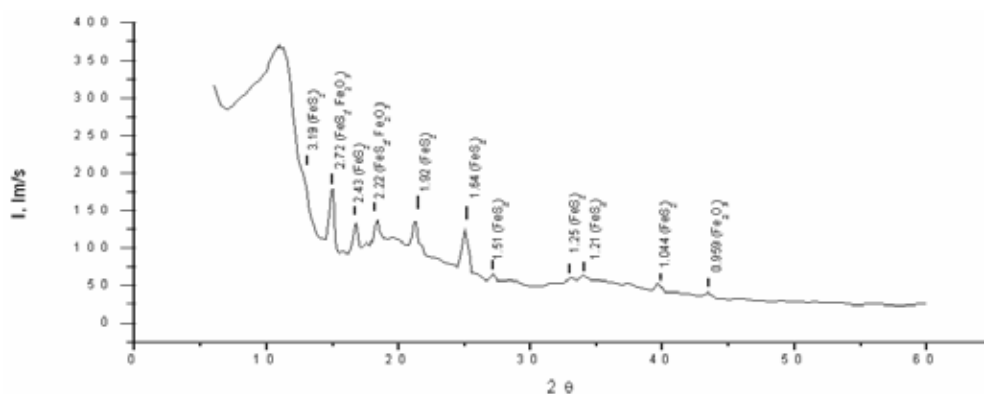


Рис. 2 – Рентгенограмма пробы №617

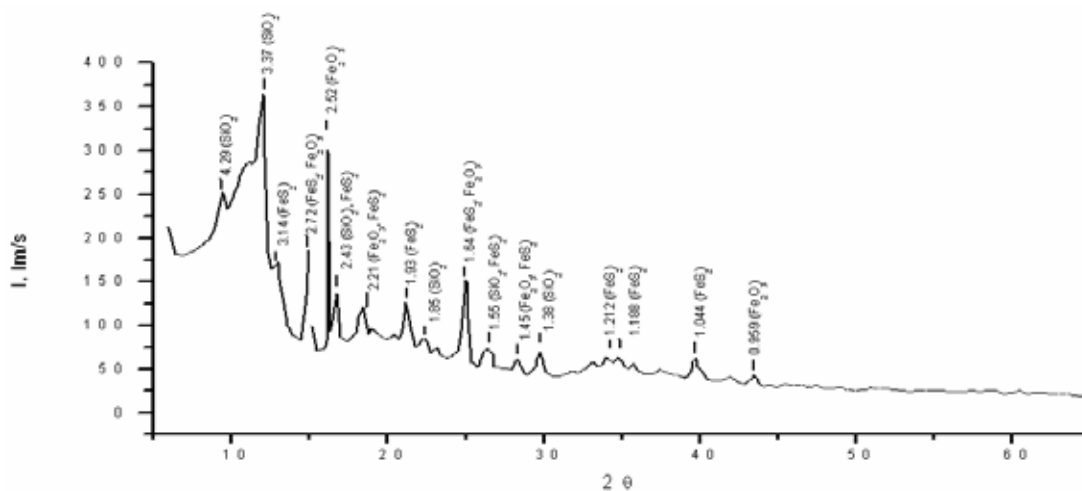


Рис. 3 – Рентгенограмма пробы №613

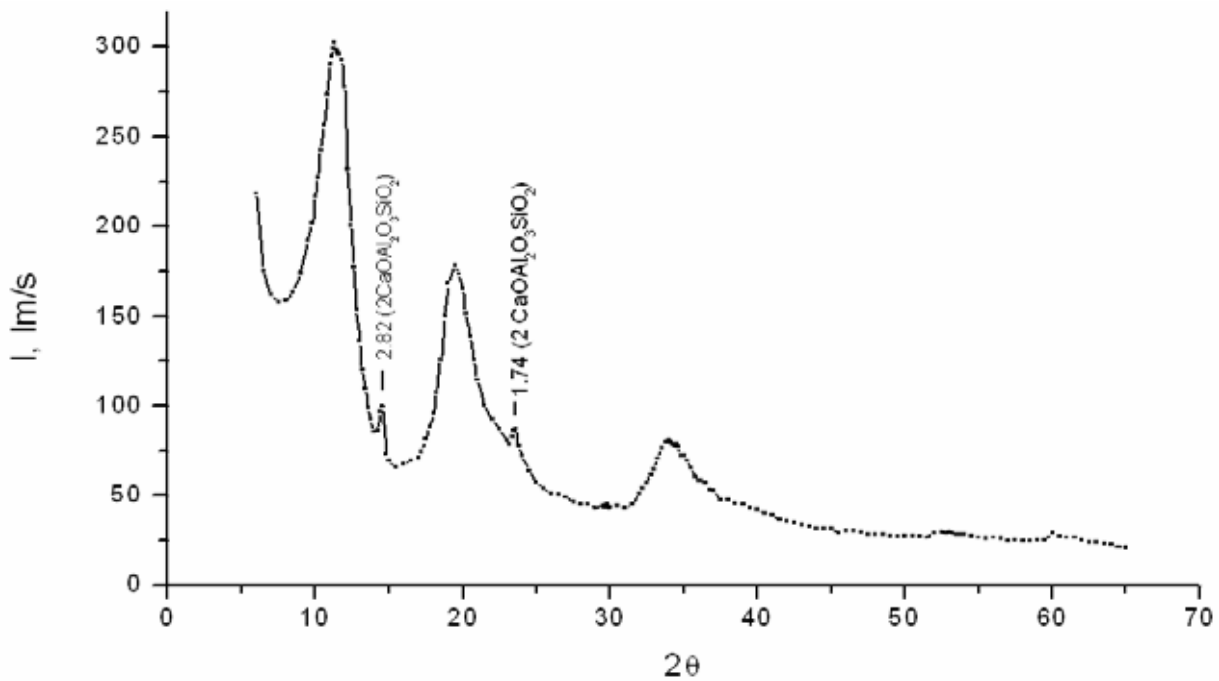


Рис. 4 – Рентгенограмма антрацита

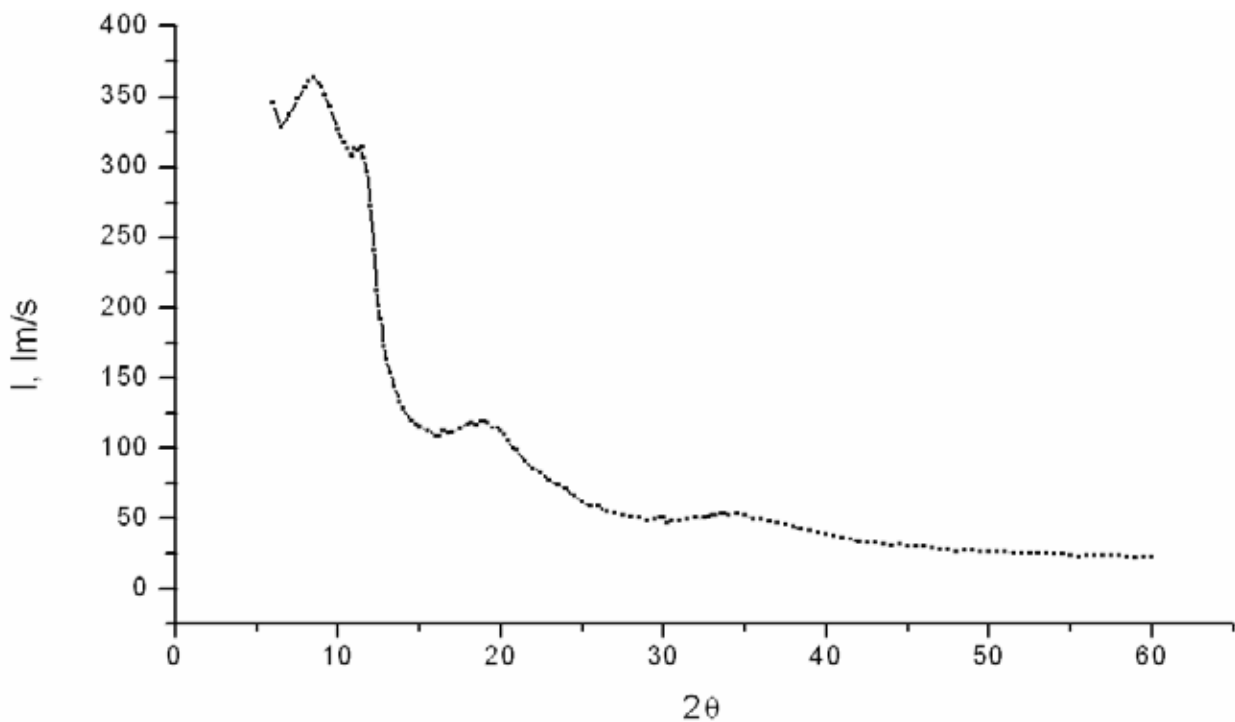


Рис. 5 – Рентгенограмма пробы угля шахты «Самарская» (ОАО «Павлоградуголь»)

Для определения усредненных характеристик ближнего порядка аморфной составляющей углей были построены функции радиального распределения атомов (рис. 6-9).

Значения межатомных расстояний ( $r_i$ ) и чисел ближайших соседей ( $n_i$ ) в графите и исследованных образцах приведены в табл.2.

Как видно из этих данных, для всех исследованных образцов кратчайшее меж-

атомное расстояние составляет 1,43-1,47 Å (0,143-0,147 нм), а координационное число – около 3, что близко к параметрам ближнего порядка графита. Второй пик ФРР исследованных образцов может быть сложным и объединять две координационные сферы (2,45 Å и 2,83 Å), почти с таким же числом атомов.

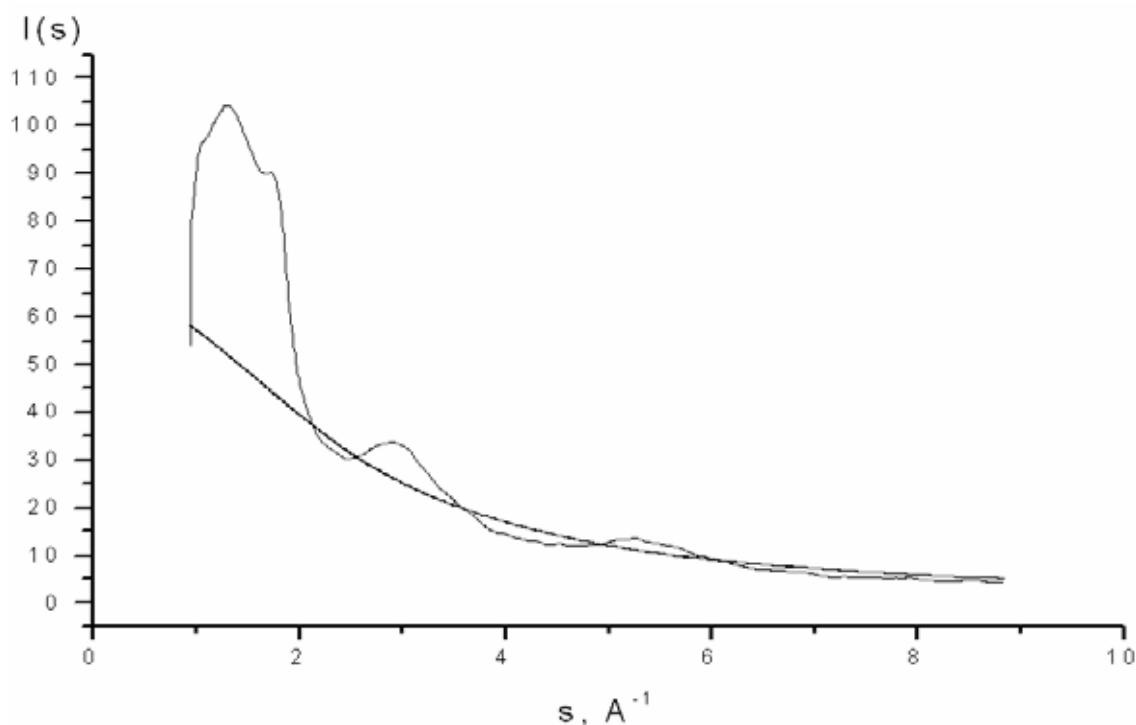


Рис. 6 – Нормированная интенсивность образца угля шахты «Самарская» ОАО «Павлоградуголь»

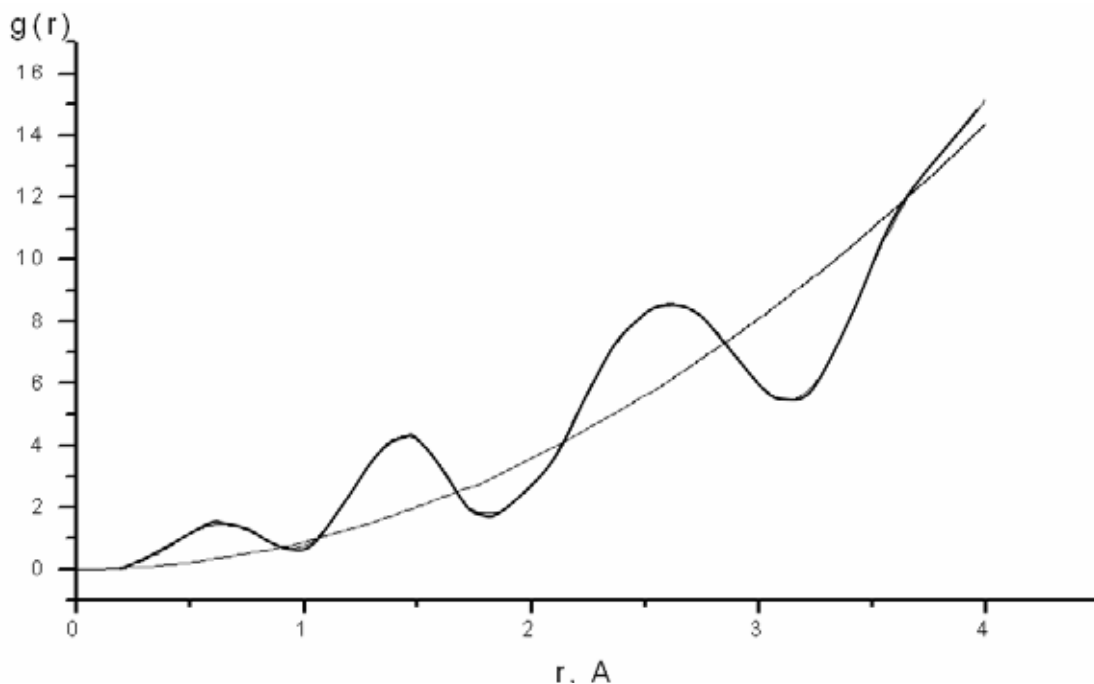


Рис. 7 – Радиальное распределение атомов образца угля шахты «Самарская» ОАО «Павлоградуголь»

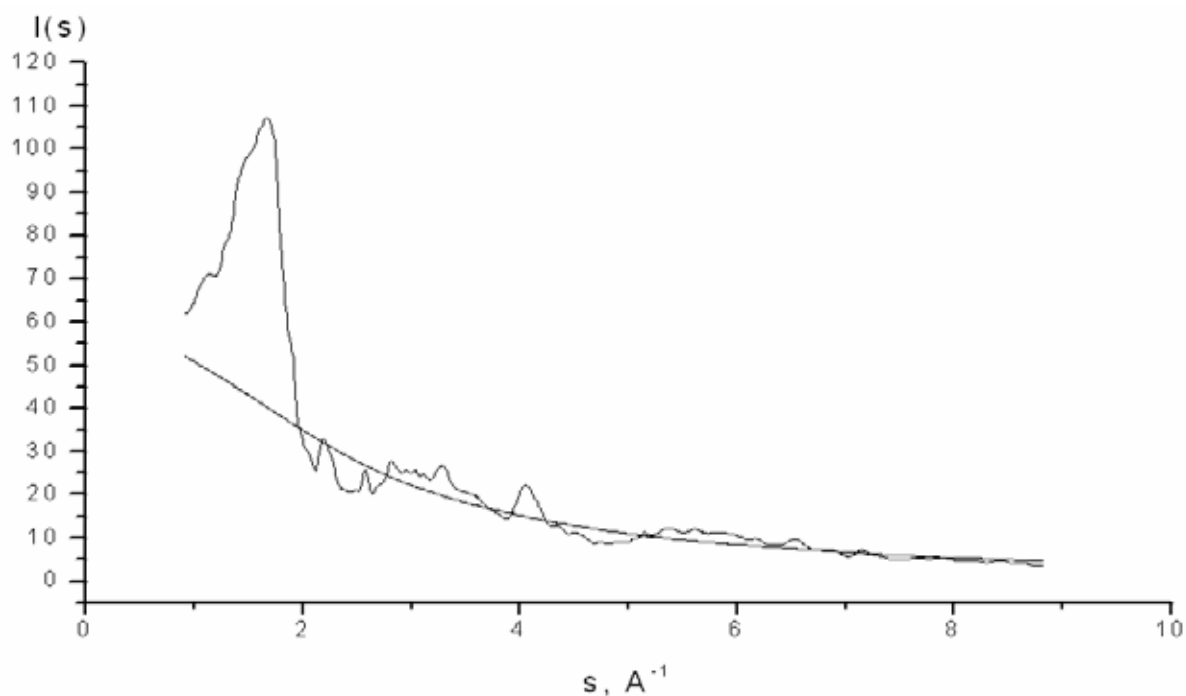


Рис. 8 – Нормированная интенсивность образца угля №608

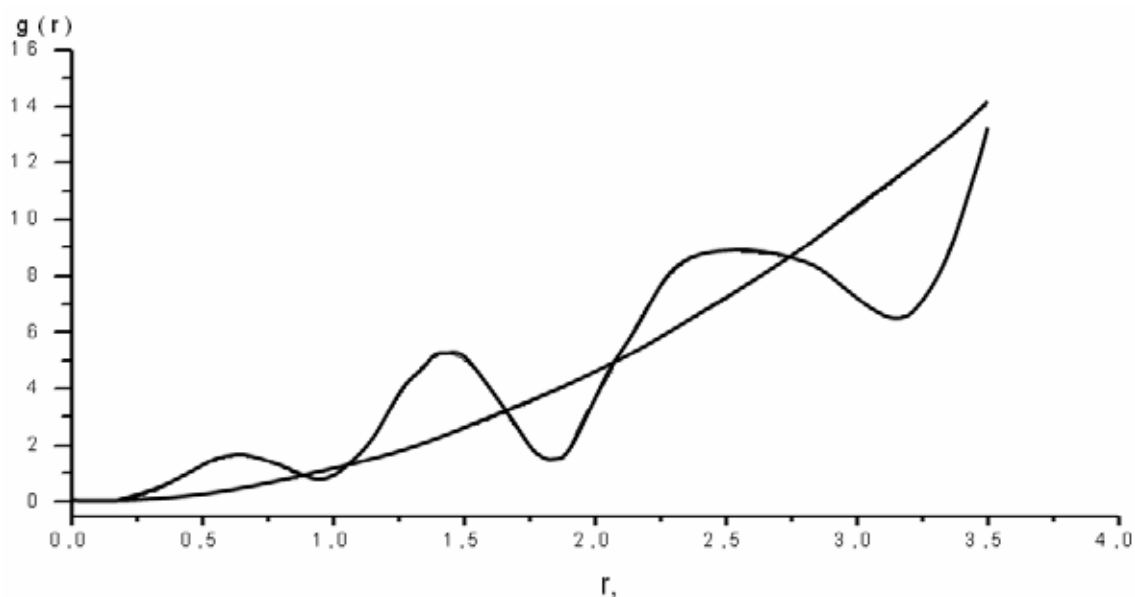


Рис. 9 – Радиальное распределение атомов образца угля №608

Таблица 2 – Значения межатомных расстояний ( $r_i$ ) и чисел ближайших соседей ( $n_i$ ) в графите и исследованных образцах

Образец	$r_1, \text{Å}$	$n_1$	$r_2, \text{Å}$	$n_2$	$r_3, \text{Å}$	$n_3$
Графит	1,42	3,0	2,45	6,0	2,83	3,0
Антрацит	1,43	2,9	2,60	8,9	–	–
Шахта «Самарская»	1,47	2,6	2,62	8,3	–	–
Проба 608	1,47	2,5	2,52	8,6	–	–



Из приведенных данных видно, что параметры ближнего порядка в исследованных образцах сходны с параметрами графита. Строение аморфной составляющей угля может быть микронеоднородным и состоять из областей с упорядочением по типу графита и областей свободного объема, образованных в результате угловой разориентировки упорядоченных областей (ОКР), в которых могут находиться металлические и неметаллические включения, а также молекулы метана. Размеры ОКР аморфной составляющей углей для всех образцов составляют ~1,5-2,0 нм (15-20 Å) (по формуле Селякова-Шерера). В приближении сферической симметрии размер этих полостей может составлять 0,5-0,6 нм, а размер молекул метана составляет (согласно справочным данным) ~ 0,5 нм. Поэтому присутствие метана возможно в этих полостях. Относительный объем этих полостей к общему объему угля составляет ~20%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джеймс Р. Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей. – М.: Иностранная литература, 1950. – 572 с.
2. Гинье А. Рентгенография кристаллов. – М.: Физматгиз, 1961. – 604 с.
3. Скрышевский А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
4. Лашко А.С. Рентгенографическое исследование структуры некоторых жидких металлических систем // Журнал физической химии. – 1959. – т.33, №8. – С. 1730-1738.
5. Миркин Л.И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов. – М.: Гос. изд. физ.-мат. лит., 1961. – 863 с.