

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН

**О МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЕ И СВОЙСТВАХ КАМЕННЫХ
УГЛЕЙ**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 29 VII 1952)

В настоящее время большинством исследователей оставлено неправильное представление о высокодисперсной графитовой структуре углей, которое господствовало со времени первого рентгенографического исследования Дебая и Шеррера (1).

Уорреном (2) на примере сажи был установлен предполагавшийся ранее некоторыми исследователями двухмерный характер диффракции рентгеновских лучей и было показано, что основой структуры частиц сажи является гексагональная атомная сетка углерода, подобная монослою графита.

Для первичных частиц сажи Биско и Уорреном (3) принимается модель так называемой турбостратной структуры в виде блоков параллельных углеродных сеток, в которых сетки беспорядочно расположены вокруг общей к ним нормали.

Турбостратная модель Уоррена сохранила основные черты первоначальной микрокристаллической структуры Дебая. Экспериментально недостаточно обоснованное представление о «кристаллитах» с турбостратной структурой рядом авторов (4) было распространено также на природные угли и коксы и в настоящее время широко используется во многих работах.

Ископаемые угли, лишённые своей минеральной неорганической части, состоят из ряда компонентов, отличающихся по морфологическим признакам, физическим свойствам и химическому составу.

Все три группы микрокомпонентов — витрен, фюзен и форменные элементы — обнаруживают глубокие различия в тонкой морфологической структуре и в молекулярной структуре (6).

Молекулярную структуру вещества витрена можно представить в виде пространственного полимера (поликонденсата) нерегулярного строения (5). Основной структурной единицей (микромолекулой) такого рода поликонденсата служит плоская гексагональная сетка атомов углерода, с которой периферийно связаны молекулярные цепи, несущие разнообразные радикалы и функциональные группы (рис. 1). Стеклообразная масса витрена, с этой точки зрения, представляет продукт химической конденсации структурных единиц при взаимодействии различного рода функциональных групп. Атомные углеродные сетки в таком полимере валентно связаны между собой боковыми молекулярными цепями по всем трем измерениям (рис. 2).

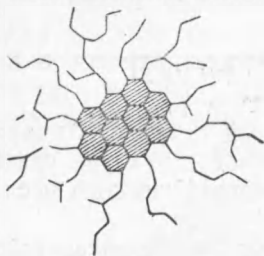
Структурные единицы, лежащие в основе макромолекулярной структуры вещества витрена, неоднородны и отличаются как по размерам углеродных сеток, так и своими боковыми цепями.

Рентгеновская дифракционная картина витрена, как было показано ранее, может быть весьма наглядно истолкована с точки зрения теории молекулярного рассеяния (5).

Наблюдаемые интерференционные полосы, совпадающие с линиями графита ($hk0$), следует рассматривать как результат интерференции рентгеновских лучей на плоской гексагональной атомной сетке углерода, подобной углеродному монослою графита (2). Эти двумерные интерференционные полосы, с точки зрения теории молекулярного рассеяния, являются результатом внутримолекулярной интерференции. Полосы, отвечающие линиям графита с индексами ($00l$), следует рассматривать как результат межсеточной (межмолекулярной) интерференции.

С точки зрения рассматриваемой трактовки рентгеновской дифракционной картины, причиной расширения интерференционных полос ($00l$) является взаимная неупорядоченность атомных углеродных сеток. Уменьшение ширины интерференционных полос ($hk0$) и $00l$) отвечает росту ядер микромолекул (углеродных сеток) и возрастанию степени их взаимной ориентации. Структурные изменения углеродистого вещества углей при метаморфизме можно описать схематически двумя параллельно протекающими процессами: 1) ростом атомных углеродных сеток за счет разложения боковых групп и 2) процессом взаимной ориентации углеродных сеток.

Рис. 1. Схематическое изображение структурной единицы вещества витрена



Для различных петрографических составляющих наблюдается дифференциация обоих процессов, которая выражается, например, в меньшей межсеточной упорядоченности для фюзена, в сравнении с витреном, при большей степени обуглероживания фюзена. Дифференциация процессов роста сеток и их взаимной ориентации свидетельствует о неодинаковом соотношении скоростей этих процессов для разных составляющих углей и зависит, повидимому, как от условий метаморфизма, так и от природы исходного материала.

Дифференциация процессов роста углеродных сеток и их взаимной ориентации наблюдается также при обуглероживании углеродистых веществ термической обработкой и имеет важное значение при коксовании каменных углей и графитизации.

С точки зрения развиваемых представлений о молекулярной структуре углей спекаемость каменных углей определяется свойствами самого высокомолекулярного углеродистого вещества угля, подвергаемого термической обработке.

Сложное явление спекаемости обязано процессу плавления и последующего затвердевания витрена и других плавких компонентов угля при термической обработке, в результате чего происходит также цементация неплавких частей угля. Плавление витрена, так же как и других компонентов, не является простым физическим процессом перехода твердой фазы в жидкую. Будучи пространственным полимером по своей молекулярной природе, вещество витрена не плавится без разложения.

Жидкотекучее состояние витрена следует рассматривать как промежуточное состояние высокой молекулярной подвижности вещества на первых стадиях термического разложения.

Причиной возрастания молекулярной подвижности служат процессы

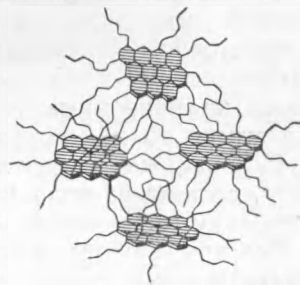


Рис. 2. Схематическое изображение пространственного полимера вещества витрена

термического расщепления. Для рассмотренной выше модели молекулярной структуры витрена следует предположить, что в процессах термической деструкции происходит разрыв связей в боковых молекулярных цепях основных структурных единиц (рис. 2).

Одновременно с процессами расщепления, сопровождаемыми образованием летучих веществ, протекают также процессы роста углеродных сеток (обуглероживания) и сшивания боковых цепей соседних сеток. В результате этих процессов вещество витрена затвердевает. Длительность пребывания в жидкотекучем состоянии уменьшается с увеличением температуры обработки в такой степени, в какой возрастает скорость процесса термического разложения. Длительность жидкотекучего состояния является весьма важным фактором в технологии коксования, определяющим величину пластического слоя (7).

Уменьшением времени пребывания в жидкотекучем состоянии плавких компонентов угля следует объяснить, например, отрицательное влияние кислорода на спекаемость угля, так как для окисленных углей наблюдается повышение температуры размягчения. Эффект повышения температуры перехода в жидкотекучее состояние, повидимому, связан с известной способностью кислородных атомов образовывать мостичные связи.

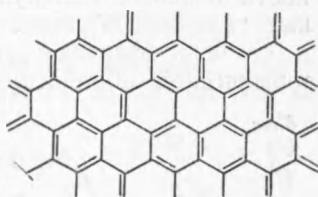


Рис. 3. Углеродная атомная сетка, как система сопряженных связей

Сопоставление относительно высокой электропроводности антрацита с аморфным характером его структуры приводит к заключению, что это свойство углей не связано с кристаллической грифитовой структурой углерода. Подтверждением этого служит высокая электропроводность коксов, полученных из каменных углей при высокой температуре, не достигающей, однако, температуры кристаллизации углерода. Естественно предположить, что электропроводность углей и коксов обязана свойству электронной проводимости индивидуальной атомной углеродной сетки. Это предположение находится в полном согласии с представлением о делокализации электронов в системах сопряженных двойных связей. Гексагональная атомная сетка углеродных атомов, которая служит углеродным ядром основной структурной единицы (рис. 1) — углеродистого вещества каменных углей, вполне подобна моноатомному базисному слою графитовой кристаллической решетки и может быть описана многими способами распределения валентных связей, одним из которых является, например, схема распределения сопряженных двойных связей, предложенная еще в 1909 г. русским химиком А. О. Ашаном (8) (см. рис. 3).

С этой точки зрения электропроводность кристаллов графита может быть также объяснена проводимостью монослоев, независимо от их упаковки в кристаллическую решетку.

Увеличением размеров и количественного содержания углеродных сеток, по сравнению с боковыми группами, могут быть объяснены известные факты увеличения электропроводности с возрастанием степени обуглероживания. Подобное объяснение может быть дано факту значительно более высокой электропроводности фюзена по сравнению с витреном.

Со свойством подвижности электронов в атомной углеродной сетке связана, повидимому, и способность поглощения света, определяющая черный цвет углей и углеродистых тел, а также и другие оптические свойства, например отражательная способность углей.

Подобно тому как при метаморфизме углей петрографические составляющие отличаются своеобразием хода молекулярно-структурных изменений (5), следует ожидать неодинакового хода этих изменений для отдельных составляющих и при термической обработке.

С повышением температуры и длительности обработки витрена коксового угля (см. рис. 4) на рентгенограммах полученных коксов уменьшается ширина внутримолекулярных интерференционных полос (100) и (110), что свидетельствует о прогрессивном росте размеров углеродных сеток.

Характерным образом изменяется ширина межмолекулярной интерференционной полосы (002), определяемой взаимной ориентацией углеродных сеток. Взаимная ориентация углеродных сеток происходит благодаря взаимодействию молекулярных силовых полей соседних сеток. Скорость процесса взаимной ориентации зависит от ряда факторов, в том числе от размеров углеродных сеток и подвижности термически разлагающейся среды, которая нами рассматривается в виде совокупности боковых молекулярных цепей, связывающих между собой атомные углеродные сетки.

Степень взаимной упорядоченности углеродных сеток в продуктах термической обработки определится соотношением скоростей процесса роста углеродных сеток и процесса их взаимной ориентации.

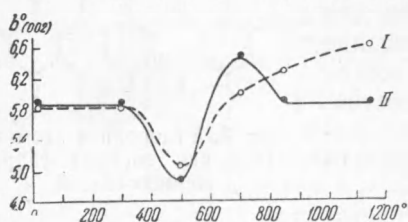


Рис. 4. Изменение полуширины полосы (002) в зависимости от температуры обработки для витрена коксового угля. I — длительность обработки 15 мин., II — длительность обработки 4 часа

Наблюдаемое в области температур до 500° уменьшение ширины полосы (002) на рентгенограммах кокса (рис. 4) отображает возрастание степени взаимной ориентации углеродных сеток, которое может быть объяснено высокой подвижностью среды в жидкотекучем пластическом состоянии вещества витрена при относительно малой скорости роста сеток.

В области температур выше 500° и приблизительно до 700° (рис. 4, II) наблюдается увеличение ширины полосы

(002), что отвечает возрастанию степени дезориентации углеродных сеток. Естественно предположить для этой области температур такое изменение соотношения скоростей роста сеток и их взаимной ориентации, при котором бурно растущие сетки не успевают ориентироваться.

При температурах выше 700° снова возрастает степень взаимной упорядоченности углеродных сеток, благодаря интенсивному тепловому движению сеток при быстро уменьшающейся скорости их роста, из-за израсходования разлагающихся боковых групп.

Зависимость температурного хода ширины полосы (002) от времени обработки подтверждает кинетический характер эффекта упорядоченности углеродных сеток.

Поступило
29 VII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Debye, P. Scherrer, Phys. Z., 18, 291 (1917). ² В. Е. Warren, J. Chem. Phys., 2, 551 (1934). ³ I. Biscoe, В. Е. Warren, J. Appl. Phys., 13, 364 (1942). ⁴ Н. Е. Blyden, I. Gibson, Н. U. Rily, Proc. Conf. Ultrafine Structure of Coals, London, 1944. ⁵ В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1951). ⁶ В. И. Касаточкин, Э. Ю. Золоторевская, Л. Л. Разумова, ДАН, 79, 315 (1951). ⁷ Л. М. Сапожников, Каменные угли и металлургический кокс, изд. АН СССР, 1941. ⁸ А. О. Ашан, Chem. Ztg., 33, 661, (1909).