

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. И. КАСАТОЧКИН и Л. Л. РАЗУМОВА

**О СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ  
ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ**

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 15 X 1952)

Технически важные свойства каменных углей существенно определяются особенностями их молекулярной структуры. Одной из иллюстраций этого служит, например, зависимость основных свойств металлургического кокса от кинетических характеристик режима коксования, показанная в работах Л. М. Сапожникова с сотр. <sup>(1)</sup>; эта зависимость свидетельствует о важной роли в процессе коксования динамики молекулярно-структурных превращений. Другой иллюстрацией может служить известное для разных типов углей и углеродистых тел резкое различие в температурах кристаллизации углерода, связанное с особенностями молекулярной структуры и элементарного состава обработанных объектов <sup>(2, 3)</sup>.

Процесс обуглероживания при термической обработке органических веществ характеризуется образованием и последующим ростом плоских гексагональных сеток атомов углерода, подобных атомному базисному монослою в кристалле графита. Часть углерода, а также элементы водород, кислород, азот и др., содержащиеся в веществе, подвергаемом пиролизу, удаляются в виде летучих соединений.

Образование и рост углеродных сеток могут быть количественно прослежены на рентгенограммах обуглероженных продуктов по возникновению и последующему возрастанию резкости интерференционных полос (100) и (110) <sup>(3)</sup>. Под влиянием молекулярного силового поля молекулярные сетки стремятся ориентироваться параллельно друг другу. Процесс взаимной ориентации углеродных сеток, протекающий одновременно с процессом их роста, отмечается на рентгенограммах возникновением интерференционных полос (001) и последующим возрастанием их резкости.

Кристаллизация углерода определяется процессом более совершенной взаимной упорядоченности углеродных сеток, при котором для параллельных сеток возникает общая азимутальная ориентация и определенное их чередование типа последовательности АВ АВ... На рентгенограммах при этом возникают интерференционные полосы типа (*hkl*), характеризующие трехмерную упорядоченность атомов углерода, относительная интенсивность которых может служить мерой совершенства кристаллической решетки <sup>(2, 3)</sup>.

Все три основных группы микрокомпонентов — витрен, фюзен и форменные элементы, составляющие углеродистую часть каменных углей, характеризуются наличием углеродных атомных сеток, размеры и взаимная упорядоченность которых неодинаковы для разных компонентов и зависят от возраста угля. Связанные между собой углеводородными молекулярными цепями, несущими разнообразные радикалы, углерод-

ные сетки образуют аморфную стеклообразную массу основного углеродистого вещества углей<sup>(3, 4)</sup>. Наблюдаемое при нагревании каменных углей прогрессивное возрастание резкости интерференционных полос типа  $(h00)$  и  $(hk0)$  на рентгенограммах свидетельствует о том, что процесс обуглероживания каменных углей характеризуется ростом углеродных сеток, ранее содержащихся в угле, за счет термического разложения боковых молекулярных цепей. Взаимная упорядоченность углеродных сеток, регистрируемая по резкости полосы  $(002)$  на рентгенограммах, характерным образом изменяется в зависимости от температуры и режима обработки, а также от типа исходного угля.

На рис. 1, *I* приводятся результаты измерений полуширины интерференционной полосы  $(002)$  на рентгенограммах витренизированной

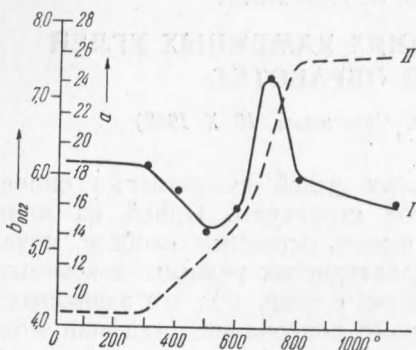


Рис. 1. Кривые температурной зависимости упорядоченности (*I*) и роста сеток (*II*) витренизированной части коксового угля

части коксового угля Донецкого бассейна, обработанной в течение 4 час. при разных температурах. На рис. 1, *II* изображена зависимость линейных размеров углеродных сеток, вычисленных по полуширине интерференционных полос  $(100)$ , от температуры обработки витрена. При сопоставлении температурной зависимости процессов роста сеток и их взаимной ориентации легко обнаружить дифференциацию обоих процессов, которая особенно наглядна в среднем интервале температур. Если при температурах выше  $700^\circ$  рост углеродных сеток сопровождается процессом их взаимной ориентации, отмечаемой на рентгенограмме уменьшением ширины полосы  $(002)$ , то в интервале  $500\text{--}700^\circ$  оба процесса протекают в противоположных направлениях, и росту сеток соответствует их дезориентация, которая регистрируется расширением полосы  $(002)$ .

Степень упорядоченности углеродных сеток определится соотношением скоростей процесса роста сеток при термическом разложении боковых цепей и процесса их взаимной ориентации, которые будут зависеть от режима термической обработки и от природы исходного угля. 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 соседние углеродные сетки и связанных между собой. Размеры углеродных сеток при заданном времени термической обработки угля определяются кинетикой процесса обуглероживания. Кривая *II* (рис. 1) показывает, что выше  $800^\circ$  скорость обуглероживания становится достаточной, чтобы за период 4-часовой обработки этот процесс закончился почти нацело и углеродные сетки достигли своих предельных размеров.

Средние размеры углеродных сеток, которые при более низких температурах характеризуют степень обуглероживания, определяются скоростью роста сеток, зависящей от температуры. Однако для больших степеней обуглероживания, например в интервале  $700\text{--}800^\circ$  при 4-часовой обработке, когда большая часть боковых молекулярных цепей уже подверглась разложению, скорость роста сеток лимитируется малым количеством оставшихся разлагающихся цепей. Этим может быть объяснен S-образный ход кривой температурной зависимости размеров углеродных сеток с точкой перегиба приблизительно при  $700^\circ$ . Таким образом, средние размеры сеток  $L_t$  при определенном заданном времени

нагревания  $t$  являются функцией температуры  $T$  и степени обуглероживания или концентрации  $c$  боковых групп  $L_t = f(c, T)$ .

Кривая  $I$  изменения полуширины полосы (002), выражающая упорядоченность углеродных сеток в зависимости от температуры обработки, которую обозначим  $W_t$ , в области температур выше  $500^\circ$  имеет характер производной от температурного хода роста размеров сеток:  $W_t = -dL_t/dT$ .

Физический смысл этой закономерности следует искать в релаксационной природе эффекта упорядоченности сеток. В интервале температур приблизительно от  $500$  до  $700^\circ$  возрастает неупорядоченность углеродных сеток, которая достигает максимума около  $700^\circ$ . Для относительно малых степеней обуглероживания, отвечающих этой области температур, следует предполагать большой температурный коэффициент скорости роста сеток по сравнению с температурным коэффициентом скорости их взаимной ориентации. Быстро растущие сетки при этом не успевают отрелаксировать (взаимно ориентироваться). В области более высоких температур соотношение скоростей изменяется, что приводит к возрастанию упорядоченности сеток.

Наблюдаемое в области  $400$ — $500^\circ$  уменьшение ширины интерференционной полосы (002) (возрастание упорядоченности углеродных сеток) может быть объяснено высокой подвижностью среды в жидкотекучем пластическом состоянии вещества витрена. Для неспекающихся углей, характеризующихся малой величиной пластического слоя, так же как и для углеродистых веществ, неспособных при нагревании находиться в жидкотекучем состоянии, следует ожидать уменьшения глубины минимума на кривой  $I$  (рис. 1) или же полного его отсутствия.

На рис. 2 приводятся кривые температурной зависимости упорядоченности углеродных сеток для двух образцов коксового угля — исходного ( $I$ ) и окисленного ( $II$ ), в значительной мере потерявшего способность спекаться. Для окисленного угля в интервале  $400$ — $500^\circ$  существенно уменьшается глубина минимума (на кривой упорядоченности) до полного его исчезновения (рис. 2). В области более высоких температур возрастает неупорядоченность сеток по сравнению с неокисленным углем. Причину дезориентирующего действия кислорода при термообработке следует искать в способности двухвалентных атомов кислорода образовывать дополнительные мостичные связи, что может привести к уменьшению подвижности углеродных сеток.

Это наблюдение вполне согласуется также с тем фактом, что кислород является агентом, затрудняющим кристаллизацию углерода при высокотемпературной обработке углеродистых веществ (<sup>3</sup>).

Наблюдаемое для вполне обуглероженных продуктов дальнейшее увеличение резкости полос ( $h00$ ) и ( $hk0$ ) еще до температур кристаллизации, которое возрастает также и при кристаллизации углерода (<sup>2, 3</sup>), свидетельствует о дальнейшем прогрессивном росте углеродных сеток сверх тех предельных размеров, которые отвечают полному разложению боковых цепей. Также возрастает резкость полос (001), отражающая более совершенную взаимную ориентацию углеродных сеток. Наиболее вероятным механизмом роста сеток в этом случае является сращивание соседних углеродных сеток. Естественно предположить, что процессу

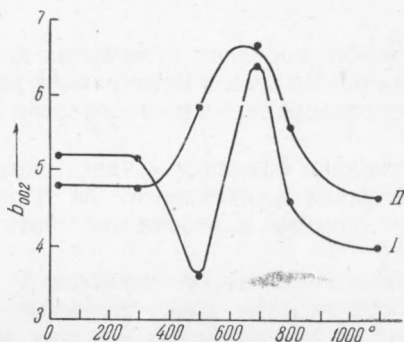


рис. 2. Кривые температурной зависимости упорядоченности неокисленного ( $I$ ) и окисленного ( $II$ ) коксового угля

сращивания и ориентации углеродных сеток способствуют углеводородные мостики между соседними сетками, оставшиеся после разложения боковых цепей, которые при дегидрировании способны замкнуть гексагональный цикл углерода. Блокировкой процесса сращивания сеток может быть объяснена отрицательная роль кислородных мостиков, затрудняющих процессы роста и ориентации углеродных сеток и в этом интервале температур.

Институт горючих ископаемых  
Академии наук СССР

Поступило  
12 IX 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. М. Сапожников, Г. В. Сперанская, Тр. ИГиАН СССР, 2, 3 (1950).  
<sup>2</sup> R. E. Franklin, Acta Cryst., 4, 253 (1951). <sup>3</sup> В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТН, № 9 (1950). <sup>4</sup> В. И. Касаточкин, ДАН, 86, № 4 (1952).