

ЯМР И РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ УГОЛЬ - МЕТАН

д.т.н. Алексеев А.Д., к.ф.-м.н. Шаталова Г.Г., к.ф.-м.н. Ульянова Е.В.,
к.ф.-м.н. Молчанов А.Н., асп. Дегтярь С.Е. (ИФГП НАН Украины)

Вивчена десорбція метану з твердого углеметанового розчину методами ЯМР та рентгеноструктурного аналізу. Запропонована нова інтерпретація спектрів рентгеновської дифракції.

NMR AND X-RAY DIFFRACTION ANALYSIS COAL METHANE SYSTEM

Alexeev A.D., Shatalova G.G., Ulyanova E.V., Molchanov A.N., Degtyar S.E.

The process of desorption methane from a solid state methane solution by methods NMR and x-ray diffraction analysis was investigated. New interpretation of spectra of x-ray diffraction is offered.

Процесс десорбции метана из метанонасыщенного угольного вещества носит многоступенчатый характер, что связано с разной формой существования метана в структуре угля (свободный, сорбированный в порах, в твердом растворе)[1]. В первые минуты уходит свободный метан, локализованный внутри макропор и трещин. В течение нескольких первых часов уходит метан, сорбированный в порах. Свободного и сорбированного метана в угольных образцах по разным оценкам может содержаться до 30% общего объема поглощенного метана. Основная его масса сосредоточена в межмолекулярном пространстве угольного вещества в виде твердого углеметанового раствора [2,3], десорбция из которого растянута на десятки часов и зависит от температуры.

Изучая изменения, происходящие в ЯМР - спектрах и рентгеноструктурных параметрах метанонасыщенных углей, можно проследить ход десорбции метана из твердого углеметанового раствора. Формообразование линий спектра ЯМР аналогичных систем "матрица-сорбат" описано в [4,5]. Пример такого спектра показан на рис.1. Более широкую часть спектра (амплитуда I_2 , ширина ΔH_2) формируют ядра водорода с относительно малой подвижностью, входящие в состав органической массы угля. Более узкую часть спектра (амплитуда I_1 , ширина ΔH_1) формируют ядра водорода с большей подвижностью, входящие в состав адсорбированного метана. Детальное исследование спектров системы "уголь-метан" и их обработка в рамках модели [6], позволяет сделать вывод, что сама узкая линия также имеет сложную форму. Пример спектра, записанного в условиях, оптимальных для регистрации узкой составляющей, показан на рис.2. Матема-

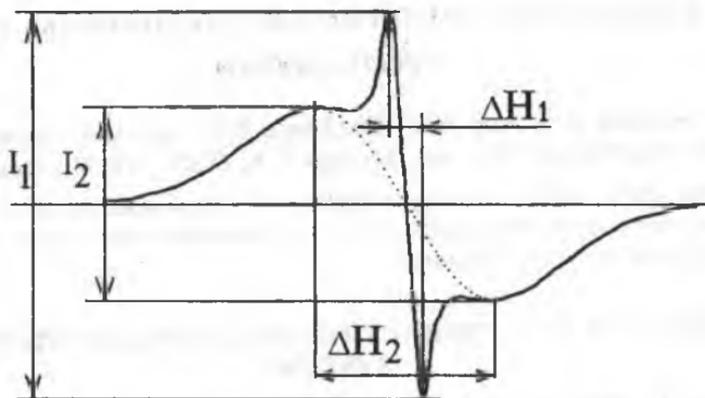


Рис 1. Структура спектра ЯМР системы матрица-сорбат [4].

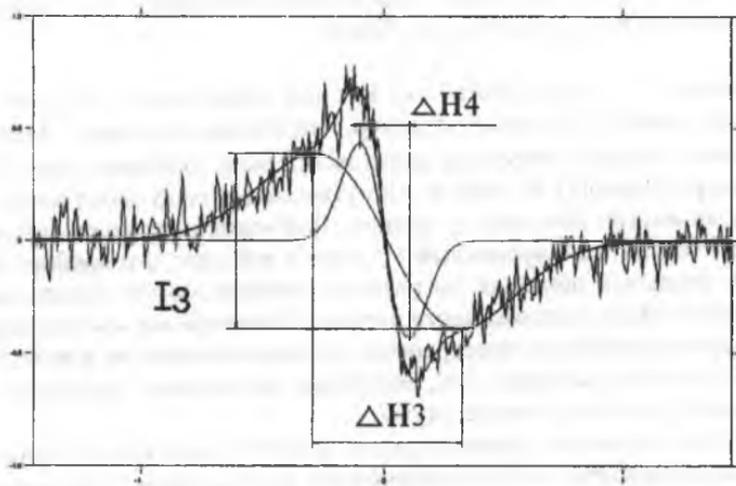


Рис 2. Разложение на составляющие узкой линии общего ЯМР-спектра системы уголь- метан.

тическая обработка ЯМР - спектров позволяет сделать вывод, что узкая линия ЯМР - спектра разделяется на две составляющие с ширинами $\Delta H_4=0,1-0,2$ и $\Delta H_3=0,6-1,0$ Э, отвечающие двум разным по подвижности группам атомов водорода метана. Линия с шириной ΔH_4 относится к метану сорбированному в порах, линия с шириной ΔH_3 - к метану в твердом растворе. Десорбция метана из угольного вещества идет непрерывно с момента снятия давления насыщения до полного выравнивания давления внутри образца с атмосферным и носит последовательный характер: место ушедшего в атмосферу свободного и сорбированного порами и трещинами

метана занимает соответствующее количество метана, выходящего из твердого раствора. Поскольку объем пор и трещин, в которых локализуется свободный и сорбированный метан, в данном образце постоянен, то в нем в каждый момент времени находится вполне определенное количество метана, которое удаляется путем фильтрации из образца и замещается новым, поступающим путем твердотельной диффузии. Иначе говоря, количество ядер водорода, определяющих площадь компоненты узкой линии с $\Delta H_4 = 0,1-0,2$ Э, можно считать в некоторых пределах постоянным. Вычитая ее из общей площади, можно получить изменения параметров линии, формируемой ядрами водорода, находящимися в твердом углеметановом растворе. Зависимость амплитуды и ширины линии твердого раствора от времени для угля марки "К" (шахта им. Скочинского, восточная лава, пласт h_6 , Смоляниновский, горизонт 1230м, выход летучих $V^r = 31,0\%$) приведена на рис.3. С течением времени общая интенсивность узкой двухкомпонентной линии падает, при этом ее ширина меняется слабо. Это говорит о том, что в угле даже через несколько десятков часов после начала дегазации, метан находится в твердом растворе, уменьшается только его количество. Характер зависимости амплитуды сигнала ЯМР от времени в целом соответствует установившимся представлениям о ходе десорбции метана из угольного вещества.

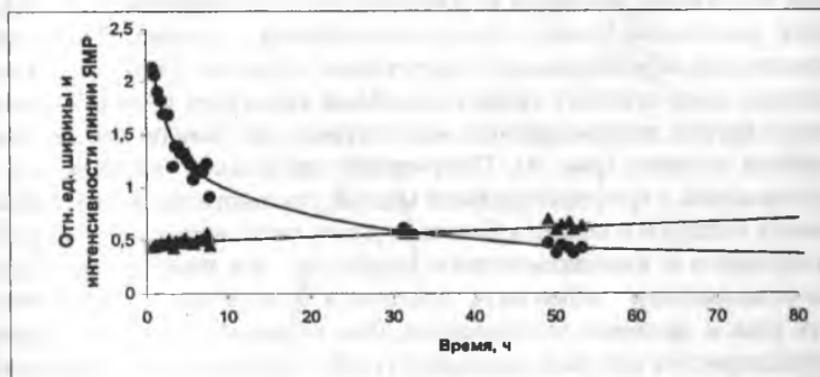


Рис 3. Зависимость ширины и амплитуды линии углеметанового раствора от времени.

Одновременно с ЯМР (на тех же углях), применение рентгеноструктурного анализа позволило проследить за изменениями, происходящими в структуре метанонасыщенного угля. Основываясь на результатах гармонического анализа формы линии для серии образцов с содержанием углерода от 78 до 96%, а также принимая во внимание наш опыт работы с многофазными системами, мы предложили новую интерпретацию картины рентгеновской дифракции углей. Принятая в настоящее время модель структуры угольного вещества построена пятьдесят лет назад и основана

на анализе данных рентгеновской дифракции [7-10]. Рентгенограммы углей высокой степени углефикации (большое содержание углерода) были похожи на рентгенограммы графита и отличались уширением дифракционных максимумов, что свидетельствовало о малом размере рассеивающих частиц и о некотором нарушении дальнего порядка. По аналогии с графитом была предложена структурная единица угольного вещества – слой конденсированных ароматических колец углерода. Несколько плоско ориентированных углеродных сеток образовывали кристаллит, который окружала аморфная матрица неароматической природы. В процессе метаморфизма угля происходило увеличение числа колец в отдельной сетке и количества сеток в кристаллите, что на высших стадиях приводило к структуре, близкой к графиту. В свете ароматической концепции строения основной массы угольного вещества интерпретировались данные рентгеноструктурного анализа.

Дифракционная картина угля состоит из двух рефлексов – 002 и 100. Положение пика 100 характеризует расстояние между двумя атомами углерода в сетке, по его полуширине можно судить о размере плоского конденсированного ядра. Положение пика 002 дает расстояние между сетками, полуширина – количество сеток в кристаллите. Дифракционный максимум 002 имеет асимметричную форму, и в описанной выше модели положение его плавно меняется в зависимости от содержания углерода, т.е. меняется расстояние между графитоподобными слоями. Традиционно рентгенограмма обрабатывалась следующим образом. Считалось, что левая сторона пика отвечает графитоподобной структуре и не искажена наложением других дифракционных максимумов, поэтому по ней достраивалась правая сторона (рис. 4). Полученный профиль и площадь под ним отождествлялись с графитоподобной массой угольного вещества, а все, что оставалось лишнего и области больших углов, относилось к углеводородам алифатического и алициклического характера. Эта модель структуры не давала возможности объяснить изменения физических и механических свойств угля в процессе углефикации. При плавном изменении структурных характеристик для ряда каменных углей с содержанием углерода от 78 до 96% в области коксующихся углей (90%) на зависимостях всех свойств имеется экстремум.

Основываясь на перечисленных выше знаниях о структуре угля, мы приступили к интерпретации спектров рентгеновской дифракции шести образцов с содержанием углерода 78, 83, 86, 88, 92.5, 95%.

Первое, с чем не хотелось соглашаться, глядя на рентгенограммы – это то, что дифракция молодых углей похожа на дифракцию графита. Рентгенограмма угля марки Д скорее напоминала картину для полимера типа целлюлозы, на ней отсутствовал второй порядок отражения 002. Во-вторых, сомнение вызывал факт изменения расстояния между слоями конденсированного углерода. С момента открытия фуллеренов наука об углеводе шагнула далеко вперед. Выяснилось, что плоская графитовая сетка не единственная возможность реализации ароматического чистого углерода.

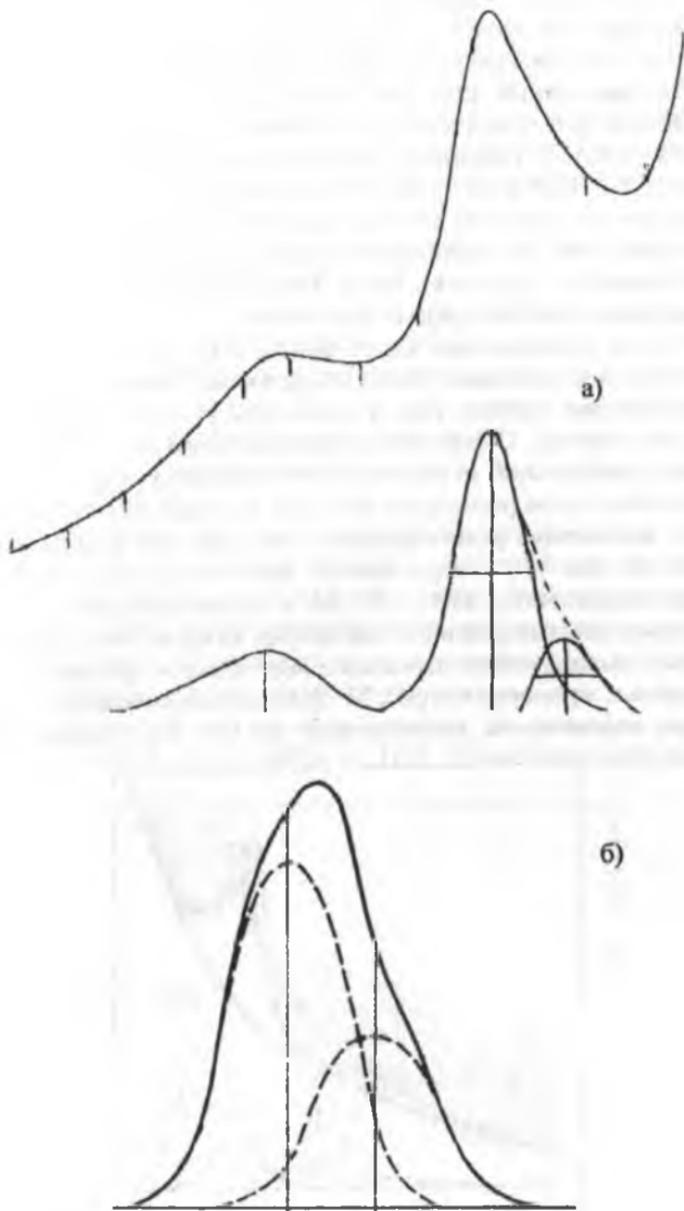


Рис 4. а) Интерпретация рентгеновских спектров углей на основе ранее принятой модели. б) Видимое смещение огибающей при сложении двух лоренцианов с переменной амплитудой.

Дефект пятиугольника искривляет графитовую сетку, заставляя ее сворачиваться в сферу или трубку – так получаются фуллерены. Общее в углеродных сетках, не зависимо от их формы, то, что удерживаются они на определенном расстоянии друг от друга силами Ван-дер-Ваальсовского взаимодействия. Для графита это расстояние $3,36\text{Å}$, для искаженных сеток фуллеренов – $3,5\text{Å}$. В каменных углях принятая модель давала межслоевое расстояние $3,5 - 4,0\text{Å}$ в интервале от антрацита до длиннопламенных углей, и если бы это отвечало действительности, то молодые угли обладали бы существенно более слабыми механическими свойствами, чем, например, коксующиеся, поскольку силы Ван-дер-Ваальса убывают обратно пропорционально шестой степени расстояния.

Учитывая приведенные выше факты, мы сделали предположение, что основная масса молодых углей представляет собой не графитоподобные ароматические кристаллиты, а некую другую форму кристаллической организации углерода. Положение дифракционного максимума угля марки Д совпадает с небольшим пиком на рентгенограммах искусственного углерода (межплоскостное расстояние $d=3,8\text{Å}$), который обусловлен наличием некоторого количества углеводородов. Это дало нам основание представить основной пик 002 суперпозицией двух пиков, отвечающих разным структурам: графитоподобной с $d=3,5\text{Å}$ и углеводородной с $d=3,8\text{Å}$. Для анализа формы дифракционного максимума каждого экспериментального образца было использовано наложение лоренцианов предполагаемых фаз, взятых в разных пропорциях (рис. 5). Если проанализировать пример сложения двух лоренцианов, приведенный на рис. 4.6, становится ясным,

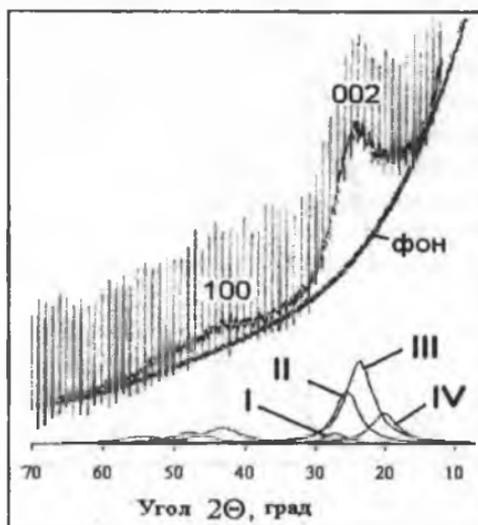


Рис 5. Разложение основного максимума 002 на составляющие лоренцианы: I – графит; II - дефектная упаковка конденсированного ароматического углерода; III - неароматические углеводороды (алициклические, алифатические); IV - γ - фаза.

откуда появилось смещение пика 002 в прежней модели. Как видно из рисунка, при сложении пиков разной интенсивности возникает эффект смещения огибающей, на чем и строилась предыдущая модель. Смещение огибающей правильно отражало тенденцию процесса метаморфизма, но не позволяло анализировать механизмы, ответственные за этот процесс. Обработка рентгенограмм всех исследуемых образцов показала, что наилучшая аппроксимация экспериментального профиля достигается при использовании четырех фазовых состояний в угле.

Ф1- графит, в небольших количествах присутствующий в образцах с содержанием углерода выше 83%, $d=3.36\text{\AA}$.

Ф2 – фаза искаженной ароматики с характерным для упаковки дефектных слоев ароматического углерода $d=3.5\text{\AA}$.

Ф3 – фаза, отвечающая доминирующей в молодых углях структуре, $d=3.8\text{\AA}$. С наибольшей вероятностью эту фазу можно отнести к циклическим углеводородам неароматического характера.

Ф 4 – небольшое количество γ -фазы, $d=4.7\text{\AA}$, стойкого при высоких температурах аналога C12.

Результаты обработки рентгенограмм представлены на рисунке 6. Содержание Ф1 и Ф4 мало и практически не зависит от степени углефикации. Наблюдаемое небольшое количество чистого графита, начиная с газового угля, согласуется с литературными данными. Он в виде механической примеси присутствует, как правило, во всех каменных углях. Межплоскостному расстоянию γ – фазы соответствует основной пик в сапропелевых разностях[11], а сапропеллиты в виде прослоев до десятков сантиметров найдены в гумусовых углях Донбасса [12]. Кроме того, дифракцию под

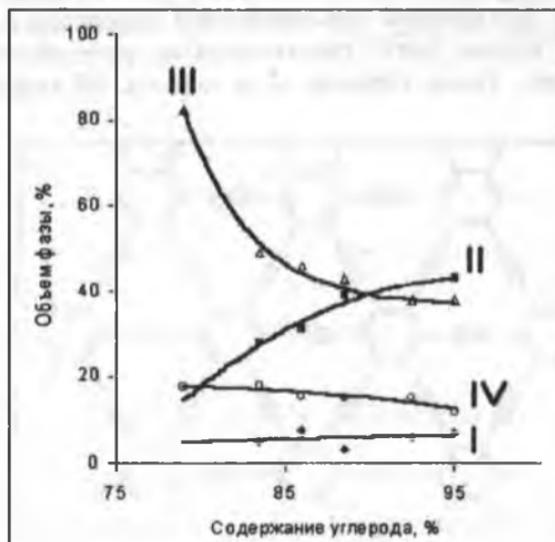


Рис 6. Фазовый состав угля в зависимости от содержания углерода.

этими углами дает и C-12 (рис. 7), обнаруженная недавно форма чистого углерода, в структуре которого ароматические кольца связаны сопряженными углеродными цепочками [13]. Эту фазу наблюдают все исследователи, однако истинную ее природу еще предстоит установить. Основными по процентному содержанию являются Ф2 – графитоподобная фаза и Ф3 – фаза, отвечающая доминирующей в молодых углях структуре. С увеличением содержания углерода растет количество графитоподобной фазы и уменьшается количество Ф3. Точка пересечения кривых, соответствующая равному количеству фаз, приходится на область коксующихся углей (рис.6). Необходимо отметить, что впервые получена зависимость структурных характеристик на основе рентгеновских данных с особенностью в этой области. Далее необходимо было разобраться, что же представляет собой фаза Ф3. Весь предыдущий опыт исследования углей говорит, что матрица, в которую погружены конденсированные ядра ароматического углерода, представляет собой, в основном, углеводороды алифатического и алициклического характера. При трактовке свойств углей чаще обращались к алифатическим цепочкам, поскольку их подвижность могла хоть как-то объяснить изменение свойств. Имея под рукой данные разных авторов об атомарном соотношении основных элементов угольной массы (С, Н, О, N), мы попробовали оценить атомное соотношение Н к С для Ф3. При оценке исходили из того, что на каждый атом кислорода и азота приходится по одному атому водорода, а весь остальной водород принадлежит Ф3. Полученная в результате расчетов величина колебалась в пределах 1,49 – 1,54, что отвечало соотношению Н:С=3:2. Такая пропорция характерна алициклическим цепочкам, состоящим из колец с одинарной связью углерода и чередующимися группами Н и Н₂. Эти фрагменты имеют ближний порядок, достаточный для двумерной дифракции и при условии их упорядочения вполне могут давать пики на рентгенограмме, как и ароматические ядра. Таким образом, если считать Ф3 алициклическими

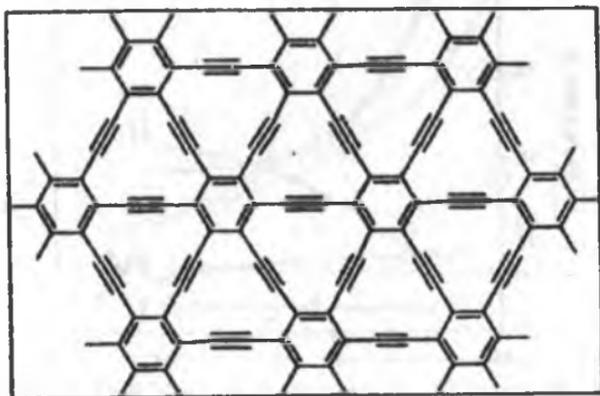


Рис 7. Схема построения углерода C₁₂.

углеводородами, то в процессе метаморфизма потеря алициклическими кольцами водорода приводит к образованию двойных связей, т.е. к появлению ароматических колец. Наши предположения подтверждаются литературными данными по ИК-спектроскопии и ЯМР ^1H исследованиям высокого разрешения широкой линии [14,15]. Что касается алифатических групп, то по данным ИК-спектроскопии их количество со степенью метаморфизма уменьшается [16]. Цепочки могут быть разными по размерам, в основном отвечающими формуле $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}_3$. Рентгеновская дифракция от линейных неупорядоченных объектов не дает дискретных максимумов, а присутствует в виде фонового рассеяния.

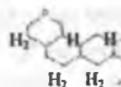
Рентгеновский эксперимент по десорбции метана из угля был поставлен на образце угля марки К шахты Засядько. Кусочек угля насыщался под давлением в течение нескольких дней. Затем образец помещался в дифрактометр и последовательно снимались рентгенограммы через некоторые промежутки времени. Параллельно на других образцах снимались спектры ЯМР и проводилось измерение изменения массы. Результаты обработки рентгеновских данных приведены на рисунке 8. По сравнению с исходными рентгеноструктурными параметрами дегазированных угольных образцов, параметры метанонасыщенных образцов на начальной стадии эксперимента характеризуются увеличением количества фазы Ф2 и уменьшением фонового рассеяния ($\varphi_{\text{фона}}$) при неизменном количестве



Рис 8. Зависимость содержания фаз Φ и интенсивности φ фона от времени дегазации метана.

Фаза 1 – искаженная ароматика

Фаза 2 – алициклические углеводороды -



Φ фона – алифатические цепи



алициклической фазы Ф3. Это означает, что Ф2 увеличивается за счет аморфной составляющей угольного вещества. Поскольку при этом практически не меняется ширина максимума 002, увеличение количества фазы происходит не за счет укрупнения уже имеющихся ароматических ядер, а за счет появления новых. Начиная с некоторого давления, растет количество Ф3, проходит через максимум, а затем снова уменьшается. Этой особенности на графике соотношения фаз отвечает изменение механизма потери массы. Приращение массы на этом участке зависимости имеет постоянный характер. По истечении 90 часов рентгенограмма вернулась в исходное состояние.

Исходя из модели строения угольной массы, предложенной нами, возможно следующее объяснение результатов эксперимента. Имеем три основные структурные группы молекулярного строения угольной массы: графитоподобные ядра Ф2, алициклические фрагменты Ф3, алифатические цепочки аморфной компоненты. Поскольку структура пиков Ф2 и Ф3 не претерпела изменений при поглощении метана, то наиболее вероятным его поглотителем можно считать алифатическую группу. Большая концентрация молекул метана между подвижными линейными цепочками может привести к ситуации, когда атомы углерода сблизятся до расстояния образования двойной связи, т.е. возникнут ароматические ядра. Здесь можно рассматривать два варианта. В одном случае метан выступает как агент давления и, не вступая в реакцию с основным веществом, способствует образованию двойных связей между цепочками. Во втором варианте углерод метана, находясь в пространстве между цепочками, сам участвует в образовании ароматического кольца. В обоих случаях должно наблюдаться увеличение количества несвязанного водорода. По мере снятия давления расстояния между атомами углерода увеличиваются, начинается процесс гидрогенизации – присоединение атомов водорода, в результате чего ароматические фрагменты становятся алициклическими, начинает расти Ф3. Дальнейшее уменьшение давления приводит к исчезновению и одинарных связей между цепочками, количество Ф3 уменьшается до своей первоначальной величины. Возможно это слишком упрощенная схема такого сложного процесса, как поглощение метана углем, но рассмотрение ее в виде первого приближения может оказаться полезным.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д., Айруни А.Т., Зверев В.И. и др. Распад газоугольных твердых растворов.// Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. -Новосибирск. 1994. №3. С.65-70.
2. Диплом №9 на открытие №А-016 от 30.06.94г. Алексеев А.Д., Айруни А.Т., Васючков Ю.Ф. и др.
3. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах.// М., Наука. 1987. 310с.

4. Слоним И.Я., Любимов А.Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. // М. Наука. 1966. 336с.
5. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Б., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиопизика в угольной промышленности. // М. Недра. 1992. 183с.
6. Алексеев А.Д., Завражин В.В., Меляков А.Д., Троицкий Г.А. Аппроксимация экспериментальных спектров H^1 ЯМР углей. // Физ. И техн. высоких давлений. – 2002. т. 12. №1 С.71-78.
7. Warren В.Е. X-ray diffraction study of carbon black. Phys. Rev., 1941, V.59, p.693-699.
8. Franklin R.E. Interpretation of diffuse X-ray patterns of the carbons. Acta Cryst. 1950, V.3, p.107-111.
9. Hirsch P.B. Structural model of coals. Proc. Res Confon Science in use of Coal, Shtffild, 1958, p.29-35.
10. Касаточкин В.И. Проблема молекулярного строения и структурная химия природных углей. ХТТ, №4, 1969, с.33-48.
11. Головин Г.С., Королев Ю.М., Лунин В.В. и др. Рентгенографические исследования структуры гумусовых углей // Химия твердого топлива. – 1999. - № 4. – С. 7-27.
12. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. Киев: Наукова думка, 1988, 192 с.
13. Vaughan R.H., Eckhardt H. Structure-property predictions for new planar forms of carbon: layered phases containing sp^2 and sp atoms. J.Chem.Phys. V.87, N11, 1987, p.6687-6699.
14. Лазаров Л.К., Ангелова Г.К. Структура и реакции углей. – София: БАН, 1990. – 231 с.
15. Ladner, W.R., Stasey A.E. Fuel. 1961. V.40. P.295.
16. Русьянова Н.Д., Попов В.К., Бутакова Н.И. и др. Новые данные о реакционной способности и структуре углей. // Химия твердого топлива. – 1984. - № 3. – С. 3-11.