

Bogusław NOSOWICZ, Henryk ORWAT

BADANIA WPŁYWU ZAWARTOŚCI MACERAŁÓW NA PROFILE
RENTGENOGRAMÓW PRÓBEK WĘGLI KAMIENNYCH

Streszczenie. Wykonano rentgenogramy typowych próbek węgla kamiennych z wybranych kopalń, stosując technikę dyfrakcji promieni rentgenowskich.

Badania prowadzono w szerokiej skali kątowej od możliwie małych kątów ugięcia aż do kątów dużych oraz przeprowadzono interpretację otrzymanych rentgenogramów w funkcji procentowej zawartości macerałów i substancji mineralnych w próbkach węgla. Wpływ zwiększonej zawartości poszczególnych grup macerałów, w szczególności wityrynytu, na przesuwanie się maksimów krzywych, reprezentujących substancje charakteryzujące się brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu oraz ich natężeń jest wyraźny. Efekt ten autorzy przypisują wielkościom centrów rozproszeniowych, charakterystycznych dla wityrynitów.

1. Wstęp

Badania rentgenograficzne węgla stanowią jedną z najbardziej bezpośrednich metod oznaczania struktur, a zwłaszcza stopnia uporządkowania organicznej substancji węgla. W badaniach rentgenograficznych węgla, ich składników petrograficznych i grupowych wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji promieni rentgenowskich o sieć przestrzenną oraz dobrą przenikalność tych promieni [1]. Przenikalność promieni rentgenowskich wykorzystuje się głównie w badaniach rozmieszczenia substancji mineralnych w węglu oraz przy ustalaniu pochodzenia tej substancji.

Własności przenikalności i dyfrakcji promieni rentgenowskich w strukturach ciała stałego, a w szczególności budowy wielkocząsteczkowej, mogą być badane również metodą małych kątów rozproszeń [2].

Badania węgla w zakresie stosowania techniki dyfrakcji i przenikania promieni rentgenowskich podzielić można na 3 grupy [3]:

- a) Prace, w których stosuje się klasyczną metodę Debye'a - Scherrerera w zakresie wysokich kątów ugięcia.
- b) Prace, w których wykorzystuje się ogólnie prawa rozpraszania promieni rentgenowskich przez ciecze i gazy do interpretacji rentgenogramów węgla - prace Kasatoczkina i Razumowej [4].
- c) Prace w zakresie niskich i średnich kątów ugięcia, w których przeważnie stosuje się integralną analizę Furiera do interpretacji rent-

genogramów węgla—prace Guiniera, Rileya, Diamonda, Hirscha [5][6][7].

Prowadzone dotychczas badania rentgenograficzne wykazują występowanie w węglach płaskich warstw złożonych głównie ze skondensowanych pierścieni aromatycznych, nieuporządkowanych w kierunku prostopadłym do tych warstw. Jedyne wyjątki stanowią wysokouwęglone antracyty. Badania potwierdziły występowanie struktur typowych dla wysokopolimeryzowanych substancji organicznych. Systemy skondensowanych pierścieni aromatycznych występujące w węglu są bardzo małe, [8][9].

Wszystkie węgle z wyjątkiem antracytów powinny być rozważane jako związki organiczne z grupami peryferyjnymi a nie jako materiał typu grafoidalnego.

Na uwagę zasługuje praca Diamonda [10], w której autor stwierdza, że w substancjach amorficznych efekty interferencyjne uporządkowanych molekuł w zakresie wysokich kątów ugięcia znikają i krzywa rozpraszania substancji amorficznych może być określona jako suma rozprożeń pojedynczych molekuł. Uzyskane histogramy wykazują, że w wityrynitach w miarę postępującego procesu uwęglania zachodzą następujące zmiany strukturalne:

- a) zmniejsza się udział struktur bezpostaciowych: następuje wzrost średnic lamel i zwiększanie się liczby atomów C w warstwach,
- b) następuje wzrost odległości między atomami C,
- c) histogramy wskazują na uprzywilejowany udział w strukturze molekuł o średnicach 5,8 Å.

Badania rentgenograficzne nad strukturami głównych grup macerałów - wityrynit, egzynitu i inertynit, prowadzone przez Krögera i Rulanda [11], wykazały różnice pomiędzy składnikami mikroskopowymi w odniesieniu do odległości otoczenia i wielkości centrów rozpraszania. Oszacowali oni maksimum dla wartości molekuł o średnicach 22 - 28 Å.

Centra te są identyczne z aromatycznymi różnicami pakietów lamel. U wityrynitów niskouwęglonych i egzynitów następuje przesuwanie się maksimum wskutek różnicy wielkości tych centrów. Brak tego maksimum u inertynitów tłumaczy autorzy ściślejszym upakowaniem strukturalnym centrów rozpraszających.

Wyniki badań strukturalnych także i w tym zakresie kątów ugięcia wykazują zanikanie różnic strukturalnych wityrynit i egzynitu w miarę postępującego procesu uwęglania, natomiast struktura inertynit nie wykazuje większych zmian.

2. Przebieg badań

Badania wpływu zawartości macerałów na profile rentgenogramów próbek węgla kamiennych, prowadzone przez autorów, stanowią jeden z etapów pra-

cy naukowo-badawczej, kontynuowanej w Instytucie Eksploatacji Złóż Wydziału Górniczego Politechniki Śląskiej.

Pomiary wykonano na dyfraktometrze rentgenowskim D.R.QN 1, 5, stosując promieniowanie CuK_α odfiltrowane folią z Ni. Przyjęto zasilanie lampy napięciem 38 KV, a natężenie prądu 10 mA.

Odpowiednio dobrany układ szczelin ograniczających wiązkę wraz ze szczeliną Sollera zabezpieczał dobrą geometrię układu. Wiązkę ugiętą na próbie rejestrowano licznikiem scyntylacyjnym. Wzmocnione i dyskryminowane amplitudowo impulsy rejestrowano w postaci krzywych dyfraktometrycznych.

Rozdrobnione próbki w postaci substancji proszkowej o wymaganej granulacji umieszczono w odpowiednich kuwetach o głębokości do ok. 2 mm i ustawiono w ograniczonej szczelinami wiązkę promieni.

Uzyskane w ten sposób rentgenogramy poddano analizie, która opierała się na wyznaczeniu położenia maksimum dyfrakcyjnych w funkcji procentowej zawartości grup macerałów.

Badane próbki nie przedstawiały sobą substancji monokrystalicznych lub polikrystalicznych i były traktowane jako substancje amorficzne z występowaniem stosunkowo wyraźnych pików dla grafitu oraz dla niektórych zawartych w próbkach substancji o strukturach typowo krystalicznych.

3. Omówienie wyników badań

Z przebiegu krzywych dyfraktometrycznych zdjętych dla 8 próbek węgla, przedstawionych na rys. 1, wynika że:

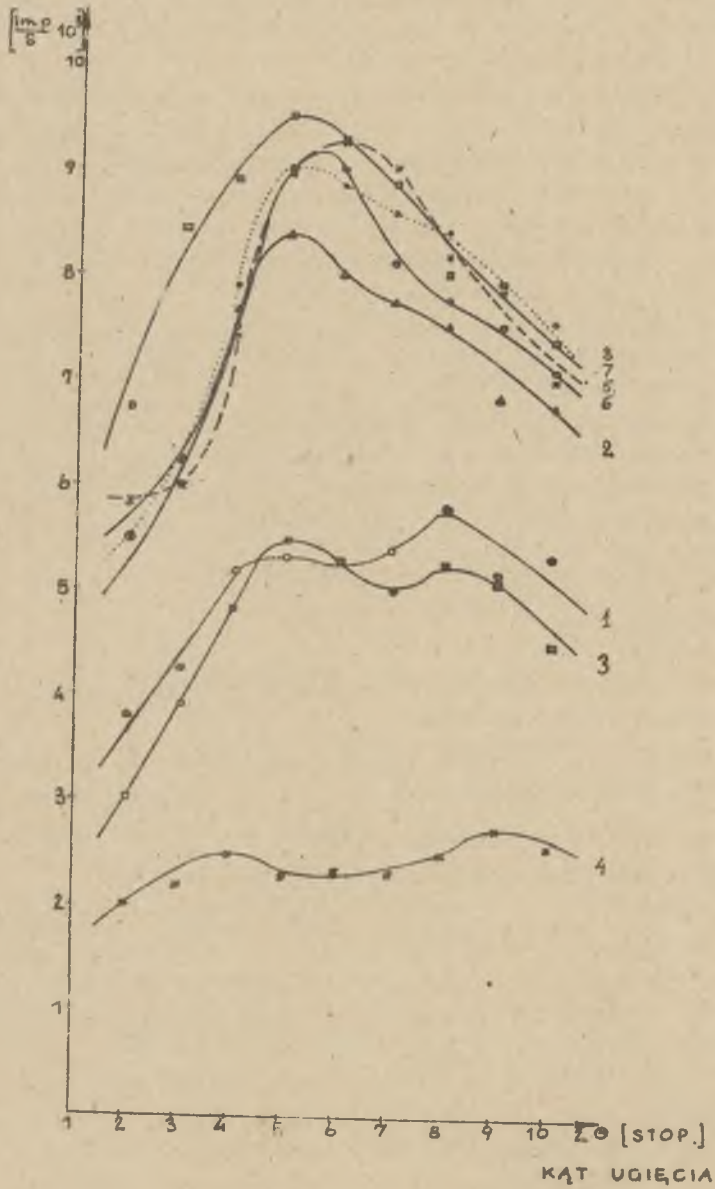
- a) krzywe różnią się między sobą przede wszystkim w zakresie szerokiego maksimum, charakterystycznego dla substancji amorficznych,
- b) różnice w intensywności krzywych w zależności od kąta ugięcia są funkcją procentowej zawartości macerałów (tablica 1),
- c) krzywe 2,5,6,7,8 zostały zdjęte dla próbek o procentowo dużej zawartości wityrynitów w stosunku do pozostałych grup macerałów.

Krzywe 1,3 dotyczą próbek charakteryzujących się procentowo większą zawartością egzynitu i inertynitu w stosunku do wityrynitów. Próbka nr 4 zawiera duże ilości substancji mineralnych w stosunku do pozostałych próbek. Przebieg jej różni się od pozostałych.

Należy przypuszczać, że wpływ zawartości wityrynitów na profil rentgenogramów jest spowodowany wielkościami ich centrów rozproszonych, które decydują zarówno o natężeniu krzywych dyfraktometrycznych jak i przesuwaniu się ich maksimum.

Zmniejszanie się natężenia krzywych, a nawet brak występowania maksimum jest spowodowane różnicami w upakowaniu strukturalnym centrów rozpraszających.

NATEŻENIE PROMIENIOWANIA



Rys. 1

Tablica 1

Procentowa zawartość grup macerałów i substancji mineralnych
w próbkach węgla

Nr próbki i numeracja krzywej na wykresie	Procentowa zawartość grup maceratów oraz substancji mineralnych ^x
1	W-30 E-25 I-31 S-14
2	W-79 E-7 I-4 S-10
3	W-69 E-5 I-4 S-22
4	W-52 E-7 I-4 S-37
5	W-87 E-4 I-5 S-4
6	W-79 E-5 I-14 S-2
7	W-60 E-17 I-17 S-6
8	W-79 E-7 I-4 S-10

- ^x) W - wityrynit
E - egzynit
I - inertynit
S - substancja mineralna

LITERATURA

- [1] GULLIFY B.P.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN, Warszawa 1964.
- [2] GUINIER A., FOURNER G.: Small-Angle Scattering of X-Rays. London 1955.
- [3] JASIEŃKO S.: Praca habilitacyjna. Zeszyty Naukowe Politechniki Wrocławskiej Nr 102, Wrocław 1965.
- [4] KASATOCZKIN W.J.: Uzw.A.N. ZSRR, 10, 1401 1953.
KASATOCZKIN W.J., RASUMOWA E.L.: D.A.N. ZSRR, 88, 91 1953.
- [5] BLAYDEN H.E., GIBSON J., RILEY H.L.: Proc.Conf. Ultra-fine Structure of Coals nad Cokes, BCURA 1943.
- [6] DIAMOND R.: X-Ray Studies of Some Carbonized Coals, Phil.Trans. of the Roy Soc. of London Nr 1008 Vol.252 1960.
- [7] KIRSCH P.B. Proc.Roy, Soc. London A. 226, 143 1954 .
- [8] VAN KRAVELEN D.W., SCHUYER J.: Węgiel - Chemia węgla i jego struktura. PWN, Warszawa 1951.
- [9] KIRSCH P.B.: Proc. Roy.Soc. London 1954.

- [10] DIAMOND H.Ph.P. dysertacja Uniwersytetu of Cambridge 1956. Acta Crysta. 10 1957 i 11 1958 .
- [11] KROGER C., RULAND W.: Rennstoff-Chemie 39. 1 1958

ИССЛЕДОВАНИЕ ПО ВЛИЯНИЮ СОДЕРЖАНИЯ МАЦЕРАЛОВ НА ПРОФИЛИ
РЕНТГЕНОГРАФИЙ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Резюме:

Были выполнены, при помощи дифракции рентгеновских лучей, рентгенограммы типовых образцов каменных углей из различных шахт. Исследования проводились по широкому диапазону углов - от возможно низких до больших. Дана также интерпретация полученных рентгенограмм в функции процентного содержания мацералов и минеральных веществ в образцах.

Отчетливо проявляется влияние увеличенного содержания отдельных групп мацералов и их концентрации, в частности витринита, на перемещение максимумов кривых, представляющих вещества с неупорядоченным дальним рассеиванием и напряжениями. Данный эффект авторы приписывают размерам центров рассеивания, характерным для витринита.

RESEARCH ON THE INFLUENCE OF MACERATE CONTENT
ON THE PROFILES OF X-RAY PHOTOGRAPHS OF HARD COAL SAMPLES

S u m m a r y:

The X-ray photographs of typical hard coal samples from chosen coal mines were taken by means of X-ray diffraction micrographs. The research was carried out in a wide scale of angles beginning from the possibilities of small up to the large angles of diffraction. The interpretations of X-ray photographs in the percentage content function of macerates and mineral substances in coal samples were made. The influence of enlarged content of the particular groups of macerates, and especially of vitrinite, upon shifting the maximae of curves which represented substances characteristic of the long-range order absence, and their intensities, proved to be essential. According to the authors, this effect is due to the magnitudes of dissipation centers characteristic of vitrinites.