

17. **Ибраимов Н.С., Долгая Ж.А., Силантьева И.А., Абросимова В.И. и др.** Зависимость характеристик пьезокерамических элементов от способов обработки сырья и обжига материала // Тез. докл. VI Межотрасл. конф. «Состояние и перспективы развития методов получения и анализа ферритовых, сегнето- и пьезоэлектр. конденс. и резист. материалов и сырья для них. — Донецк: ВНИИРеактивэлектрон, 1978. — С. 99.

18. **Полковниченко Б.Г., Рогозин В.А., Хафизов Р.Х., Ляхов Д.И. и др.** К вопросу о кинетике процесса измельчения сырьевых компонентов для получения пьезокерамических материалов состава ЦТС // Там же. — С. 115.

19. **Ибрагимов Н.С., Долгая Ж.А., Силантьева И.А., Новиков С.Н. и др.** Зависимость характеристик пьезокерамических элементов от способов обработки сырья и обжига материала // В сб. Материалы для электронной техники. — М.: НИИТЭХИМ, 1979. — С. 40–45.

20. **Салей В.С., Прилипко Ю.С., Пилипенко Н.П., Константинова Т.Е.** Влияние обработки ЦТС–порошков ультразвуком, СВЧ–излучением и высоким гидростатическим давлением на свойства пьезокерамики / В сб. Физика и техника высоких давлений. — Донецк: ФТИ, 2002. — Т. 12. — № 2. — С. 46–51.

О Прилипко Ю.С., 2007

УДК 662.7:552.57

Бутузова Л.Ф. (ДонНТУ), **Шевкопляс В.М.** (ІнФОВ НАНУ), **Дедовець Д.І., Дедовець І.Г.** (ДонНТУ)

НОВА МЕТОДИКА ОБРОБКИ РЕНТГЕНОГРАМ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

У роботі розглянуті деякі питання застосування рентгеноструктурного аналізу до вивчення викопного вугілля. Наведені літературні дані про існуючі методики аналізу дифрактограм вугілля. Запропонована нова методика обробки рентгенограм, яка включає оцифрування та комп'ютерну обробку експериментальних кривих з метою виділення фону та рентгенівських профілів. З використанням розробленої програми проведено обробку ряду проб вугілля різної стадії метаморфізму.

Вугілля є складною багатокомпонентною гірською породою органічного походження. Властивості вугілля, способи його видобування та використання визначаються структурою і надмолекулярною організацією, які обумовлені складом і умовами перетворення початкових матеріалів. Застосування прямих методів вивчення структури вугілля обмежувалося нерозчинністю його органічної маси. Значення цих методів, проте, сильно зросло з успішним застосуванням нових фізичних методів аналізу, таких як рентгеноструктурний аналіз, ІЧ-спектроскопія та інші. Метод рентгеноструктурного аналізу (РСА) використовують зазвичай для дослідження кристалічних тіл, у тому числі і графіту. Високий вміст вуглецю і тенденція його підвищення у складі твердих горючих копалин (ТГК) із зростанням ступеню зрілості до концентрацій, які можна співвіднести з його вмістом у графіті, стали передумовою використання РСА для вивчення хімічної структури речовини вугілля. Вивчення структури вугілля за допомогою методу рентгеноструктурного аналізу почалося давно, проте у зв'язку зі складністю структури вугілля в даній області відсутня єдина думка щодо методик побудови експерименту і обробки одержаних результатів. Питанню вивчення дифрактограм вугілля різних пластів і ступеня метаморфізму присвячена дана робота.

Сутність методу рентгеноструктурного аналізу полягає в тому, що при пропусканні рентгенівських промінів через матеріальне середовище вони можуть розсіватися атомами (головним чином електронами) без зміни довжини хвилі (когерентно) і розсіяні проміні піддаються інтерференції. Якщо довжина

хвилі менше або порівняна з міжатомними відстанями, можна спостерігати явище дифракції. Щоб одержати дифракцію, розсіяні на кожному з шарів промені повинні знаходитися «у фазі», тобто повинен виконуватись закон Брегга:

$$2d \cdot \sin \theta = n\lambda, \quad (1)$$

де d — міжшарова відстань, нм;

θ — кут віддзеркалення, градуси;

λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання, нм;

n — ціле число.

Цей закон є базисом рентгеноструктурного аналізу, за яким можливо визначити міжатомну відстань досліджуваної речовини. Для цього потрібно змінювати параметри (кут віддзеркалення та довжину хвилі рентгенівського випромінювання) у рівнянні (1) та фіксувати інтенсивність результуючого випромінювання. При дослідженні структури речовини зазвичай один із вищеназаних параметрів лишають незмінним, а інший варіюють. Якщо фіксованою величиною обрано кут віддзеркалення, то через досліджувану речовину пропускають не відфільтроване рентгенівське випромінювання, що містить хвилі з різною довжиною. У випадку, коли фіксованою величиною є довжина хвилі, через досліджуваний зразок пропускають відфільтрований рентгенівський промінь, що має відому довжину хвилі, а зразок обертають довкола однієї з осей з фіксованою швидкістю (можливий варіант коли зразок лишається нерухомим а навкруги нього обертається лічильник, що фіксує інтенсивність випромінювання). Останній метод є найбільш поширеним у наш час.

Таким чином, знаючи довжину хвилі рентгенівського випромінювання і кут, при якому буде спостерігатися найбільша інтенсивність результуючого випромінювання, можна за законом Брега визначити відстань між впорядкованими шарами структури речовини [5]. Отже для кращого розуміння будови речовини вугілля необхідно, перш за все, розглянути структуру графіту, оскільки графіт є кінцевим продуктом перетворення кам'яного вугілля і антрацитів при метаморфізмі в природних умовах, а також в штучних умовах, коли під впливом високих температур (приблизно 2500°C) вони можуть бути перетворені на термографіт.

При мідному антикатоді різні дослідники постійно знаходили 8 найбільш чітких ліній з інтерференційними максимумами інтенсивності, що мають індекси: (002), (100), (101), (004), (103), (110), (112) і (006). Із цих даних за допомогою відповідних розрахунків був зроблений висновок про тримірну кристалічну структуру графіту. Кристаліт графіту є гексагональною призмою з висотою 6,78 Å (подвоєна відстань між сусідньою парою плоскостей), а ширина основи призми (діаметр кола описаного навколо правильного шестикутника зі стороною 1,42 Å) дорівнює 2,45 Å. Сусідні паралельні площини в кристаліті графіту зсунуті відносно один одного на половину одного шестикутника (перша і третя площини в кристаліті графіту симетричні) [6].

Передумовою для застосування методу рентгеноструктурного аналізу при вивченні структури вугілля є наявність деякої впорядкованості в цій структурі, що виявляється з дифрактограм. Для реєстрації кутів віддзеркалення з паралельних структурних площин застосовний метод Дебая–Шеррера. Інтенсивність дифракційного випромінювання можна записувати за допомогою спектрогонометричних пристроїв. Джерелом інформації є також ширина і деякі інші особливості дифракційних смуг.

Розвинена теорія дифракції рентгенівського проміння в тілах довільної структури. Рентгеноструктурний аналіз знайшов ряд застосувань і для вивчення аморфних тіл. Рентгенографія аморфних тіл може дати деяку інформацію тільки у випадку, якщо інтенсивності вимірюють з великою точністю і визначена функція розподілу атомів. Застосовуючи перетворення Фур'є, цю функцію можна виразити за допомогою інтенсивності розсіяння $I(S)$ (де $S = d \cdot \sin \theta / \lambda$). З цією метою відраховується комптонівське розсіяння на основі порівняння експериментальної кривої з теоретичною.

Рентгенографія вугілля ґрунтується, перш за все, на аналогії між дифракційними картинами вугільних зразків і графіту, яка вказує на наявність деякої впорядкованості в напрямках структури графіту. При цьому треба мати на увазі наступні істотні особливості: впорядкованість часткова; просторова (тривимірна) впорядкованість в цілому слабо виражена; ділянки з елементами кристалічної решітки (кристаліти) в структурі вугілля мають вельми невеликі розміри, кількість паралельних шарів невелика; спостерігається сильне некогерентне (компонівське) розсіяння, яке необхідне враховувати [1].

Загальна теорія дифракції значно спрощується, якщо ввести уявлення про зворотний простір (у разі кристала це — простір оберненої решітки). Тоді половинний кут дифракції θ пов'язаний з вектором зворотного простору таким чином:

$$S = \frac{4\pi \cdot \sin \theta}{\lambda} \quad (2)$$

Розрізняють дифракцію рентгенівського проміння під малими ($S < 0.4 \text{ нм}^{-1}$), середніми і великими кутами ($0.4 \text{ нм}^{-1} < S < 40 \text{ нм}^{-1}$). Дифракційні картини у області малих, середніх і великих кутів різко відрізняються. Область великих і середніх кутів визначає молекулярну структуру вугілля.

У області середніх і великих кутів спостерігаються дифракційні максимуми з індексами (002), (10), (004), (11), (20) і т.д. Для викопного вугілля характерною рисою дифракційних максимумів у всьому діапазоні кутів є їх невелика інтенсивність. У області великих і середніх кутів детальному аналізу піддаються максимуми (002) і (10), що відповідають за розміри молекулярної структури — ядерної частини вугільної речовини.

Розсіяння при великих кутах ($S > 40 \text{ нм}^{-1}$) складається з дифузійних максимумів, аналогічних двовимірним дифракційним лініям (10), (11), (20) і т.д., спостережуваним на чистому аморфному вуглеці. Ці максимуми інтерпретуються як результат розсіяння від невеликих конденсованих ароматичних шарів. Як правило, максимум (002) асиметричний для більшості вугілля за рахунок γ -смуги, що виникає внаслідок впорядкованості в периферійній частині структури вугільної речовини, обумовленої розсіюванням від неароматичних бічних вуглеводневих груп, та груп що містять гетероатоми.

На даний час існує декілька методик обробки дифрактограм. По-перше, це методика виділення профілів рентгеноструктурних фаз, яка запропонована Корольовим із співавторами [4]. За цією методикою теоретичний дифракційний спектр представляється сумою N рефлексів, що є результатом дифракції від N рентгенографічних фаз:

$$A(\theta) = \sum_{i=1}^N A_i(\bar{\theta}_i, \Delta_i), \quad (3)$$

де A_i — інтенсивність віддзеркалення для i -ої фази, що описується колоколоподібною функцією з параметрами $\bar{\theta}$ (положення на кутовій шкалі) та Δ_i (повна ширина на половині висоти піка).

У разі вуглеводневих фаз функції $A_i(\bar{q}_i, \Delta_i)$ представляють собою гаусіани:

$$A_i(\theta) = h_i \exp\left[-\frac{(\theta - \bar{\theta}_i)^2}{2\sigma_i^2}\right], \quad (4)$$

тут h_i — висота піка;

σ_i — середньоквадратичне відхилення.

Вираз $A_i(\theta)$ для графітоподібної фази представлено складеною функцією, що включає гаусіани нижньої частини смуги і верхньої (головної) частини рефлексу. Для нижньої частини:

$$A_{гр.1}(\theta) = h_{гр.1} \exp\left[-\frac{(\theta - \bar{\theta}_{гр.1})^2}{2\sigma_{гр.1}^2}\right], \quad (5)$$

де $\sigma_{гр.1}$ — відноситься до широкої та правої вузької компонентам гаусіана відповідно при $\theta < \bar{\theta}_{гр.1}$ і $\theta > \bar{\theta}_{гр.1}$

Аналогічно для верхньої частини рефлексу:

$$A_{гр.2}(\theta) = h_{гр.2} \exp\left[-\frac{(\theta - \bar{\theta}_{гр.2})^2}{2\sigma_{гр.2}^2}\right]. \quad (6)$$

Відмітимо, що у рівняннях (5) та (6) величина $\bar{\theta}_{гр}$ одна і та ж, і характеризує положення на шкалі θ загального рефлексу графітоподібної фази.

На рис. 1 в якості прикладу наведено розкладення дифракційного максимуму 002 графітоподібної фази вугілля коксової стадії K₄ при $\bar{\theta}_{гр} = 12,55^\circ$. Коефіцієнт асиметрії складених гаусіан для нижньої та верхньої частин рефлексу можна визначити із формули (рис. 1):

$$K_{a.1} = \frac{a}{b}; \quad K_{a.2} = \frac{c}{d}. \quad (7)$$

По-друге, це методика розрахунку параметрів надмолекулярної організації вугілля, яка базується на знанні кута, який відповідає максимуму з індексом (002), що дозволяє розрахувати між'ядерну відстань d_{002} скориставшись формулою Вульфа–Брегга:

$$d_{002} = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta_{002}}, \quad (8)$$

де n — порядок віддзеркалення ($n = 1$);

λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання;

θ — половинний кут дифракції, який відповідає максимуму з індексом (002).

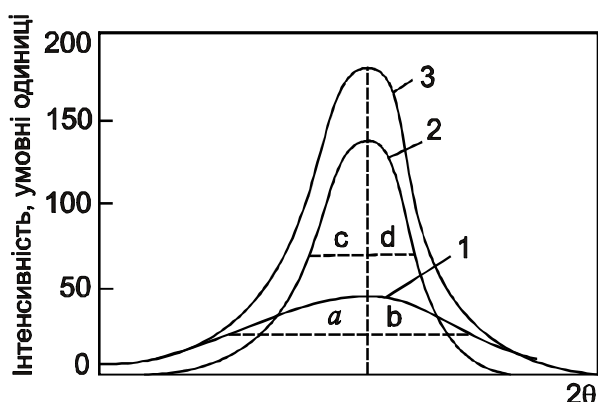


Рис. 1. Побудова рефлексу 002 графітоподібної фази коксівного вугілля на основі складових гаусіанів нижньої — 1 і верхньої — 2 частин рефлексу, складеного гаусіану — 3.

Такий саме розрахунок можна провести і для максимуму з індексом (10) та γ -смуги. Далі проводиться розрахунок розмірів структурних елементів НМО. Розмір ароматичного ядра L_a (нм) розраховується по формулі Уоррена:

$$L_a = \frac{1.84\lambda}{B_{10} \cdot \cos \theta_{10}}, \quad (9)$$

де B_{10} — кутова півширина максимуму (10), градуси;

θ_{10} — кут, що відповідає максимуму (10), градуси.

Товщина пачки шарів L_c (нм) розраховується по формулі:

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{B_{002} \cdot \cos \theta_{002}}, \quad (10)$$

де B_{002} — кутова півширина максимуму (002), градуси;

θ_{002} — кут, що відповідає максимуму (002), градуси.

Кількість впорядкованих шарів у пачці визначають за формулою:

$$n = \frac{L_c}{d_{002}} + 1. \quad (11)$$

Рівень графітизації може бути розрахований як:

$$C_z = \frac{L_c \cdot 10^{-2}}{d_{002} - 0.335}, \quad (12)$$

де 0,335 — міжшарова відстань графіту.

Важливою характеристикою вугілля є відношення висот дифракційного профілю (002) і (10) до їх півширини, тобто ширини піку, узяті на половині його висоти. Значення висоти і півширини виражають в одиницях довжини (зазвичай в см).

Ціллю даної роботи є розробка та випробування нової методики обробки дифрактограм з використанням ЕОМ для вивчення змін надмолекулярної організації вугілля в процесі вуглефікації.

Методика зняття рентгенограм полягала у наступному. Всі проби вугілля зняті у відфільтрованому мідному випромінюванні ($\text{CuK}\alpha=0.154$ нм) на приборі ДРОН-3 при однаковому режимі: прискорююча напруга $U = 30$ кВт; струм на турбіні $I = 23$ мА; інтенсивність лічби — 1000 мм/с; швидкість руху лічильника — $2^\circ/\text{хв.}$; швидкість протягання діагностичної стрічки — 600 мм/год; робочі щілини однакові у всіх дослідах. Сканування всіх проб вугілля велося в однаковому

діапазоні кутів ($2\theta^\circ$) з 6° до 110° . Використана швидкість руху лічильника ($2^\circ/\text{хв.}$) була найбільш оптимальною для аморфних матеріалів.

Методика обробки дифрактограм складалась з декількох етапів.

Табулювання дифрактограми

Всі рентгенограми, отримані при аналізі проб вугілля згідно з методикою переводились в електронний вигляд за допомогою сканеру і корегувались за допомогою стандартних графічних програм ЕОМ. Далі проводилася табуляція графіків за допомогою програми Grafula v 3.0. При цьому шаг табулювання задавався рівним $2\theta = 0.5^\circ$, що приблизно відповідає, а частіше навіть перебільшує точність, з якою проводиться ручна обробка графіку. Отримана таким чином таблиця заносилась у базу даних Microsoft Access 2003. Обробка таблиці проводилась у тому ж Microsoft Access 2003 з використанням спеціально написаної для нього програми на мові Microsoft Visual Basic for Applications.

Послідовність обробки інформації отриманої з дифрактограми була наступною.

Розрахунок значення фону. При пропусканні рентгенівського променя через зразок досліджуваного вугілля зміна інтенсивності випромінювання відбувається не лише за рахунок дифракції променя на надмолекулярних утвореннях зразку, а й в результаті впливу повітря та інших факторів. Отже для отримання правильних результатів розрахунку параметрів надмолекулярної організації вугілля треба врахувати вплив вищеназваних факторів. При ручній обробці дифрактограми лінія фону проводилась за допомогою певного лекала, таким чином, щоб вона торкалася експериментальної лінії якомога повніше на ділянках початку і кінця останньої.

При автоматичній обробці дифрактограми використання цього методу стає неможливим. Отже для автоматизованої побудови лінії фону було використано відоме з літературних джерел рівняння залежності рівня фону від кута дифракції [2]:

$$J(2\theta) = A + B \cdot \exp(-C \cdot 2\theta), \quad (13)$$

де J — рівень фону, відносні одиниці;

2θ — кут дифракції, градуси;

A, B, C — параметри рівняння, що розраховуються за початком і кінцем експериментальної лінії інтенсивності рентгенівського випромінювання.

Розрахунок лінії фону для двох ділянок дифрактограми. За першим методом лінія фону будувалася за рівнянням (13) окремо для області великих та малих кутів. Межею між цими ділянками було обрано крапку $2\theta = 35^\circ$. В області малих кутів параметри рівняння (13) визначалися наступним чином: значення параметру A задавалося довільно. Далі для крапки початку дифрактограми та $2\theta = 35^\circ$ складалися відповідні рівняння на основі рівняння (13), з яких находилися значення невідомих параметрів B і C . За відомими параметрами рівняння (13) проводився розрахунок фону для кожної крапки в області малих кутів. Якщо в якійсь з них значення фону виявляється вищим від значення вихідного сигналу, або лінія фону торкається базової лише в двох точках значення параметру A корегується відповідним чином і розрахунок повторюється.

Для області великих кутів побудова фону відбувалася аналогічним чином. Результатом розрахунку лінії фону за цією методикою є наведений рис. 2, з якого видно, що така методика побудови фону зменшує вплив похибки

побудови крапок початку і кінця дифрактограми на значення фону. Але недоліком цього методу є різний вплив фону на значення вихідного сигналу (експериментальну лінію) на різних ділянках дифрактограми, що порушує фізичний сенс поняття фону.

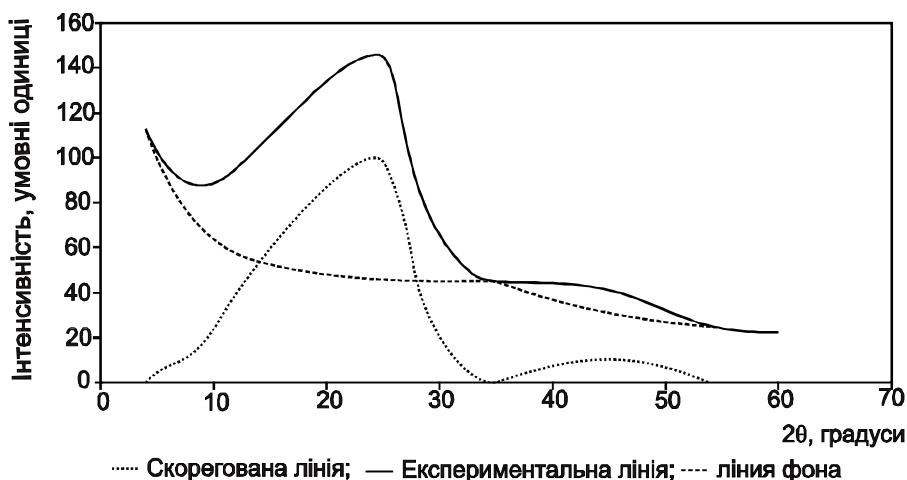


Рис. 2. Результат розрахунку фону для двох ділянок дифрактограми.

Розрахунок лінії фону для всієї дифрактограми. Метод побудови фону аналогічний наведеному вище, але значення параметрів рівняння (13) є постійними для всієї дифрактограми і крапками для визначення невідомих параметрів B і C вибираються відповідно крапки початку і кінця дифрактограми. Результати такого розрахунку наведено на рис. 3.

Видно, що при такому методі розрахунку вплив фону на значення вихідного сигналу буде однаковим для всіх ділянок дифрактограми, однак зростає вплив точності побудови крапок початку і кінця дифрактограми на розраховане значення фону.

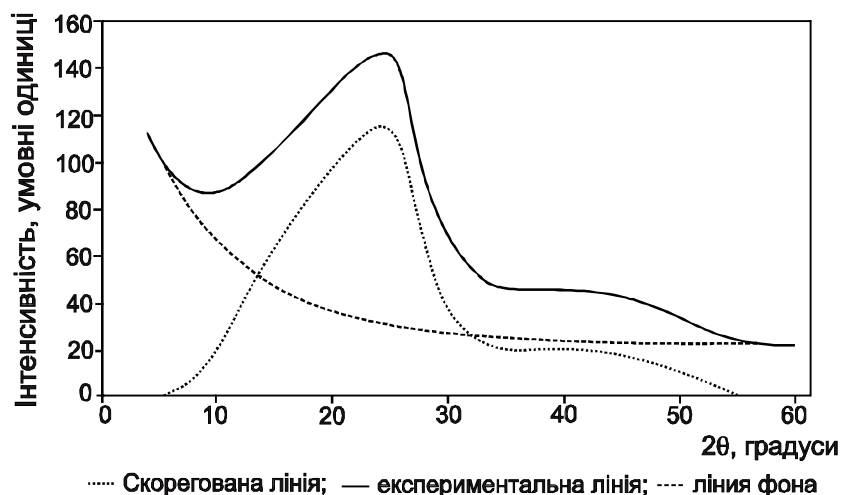


Рис. 3. Результат розрахунку фону для всієї дифрактограми.

Розрахунок лінії фону для всієї дифрактограми з використанням методу найменших квадратів. За цією методикою початкові значення параметрів A , B і C (рівняння 13) обиралися довільно. На основі цих параметрів будувалася лінія фону. Далі знаходилась сума квадратів різниць між значенням фону та вихідним сигналом для двох ділянок: початок дифрактограми — $2\theta = 7^\circ$, та $2\theta = 57^\circ$ —

кінець дифрактограми. Значення цієї суми було прийнято за функцію відклику процесу оптимізації. Далі був використаний метод сканування для побудови лінії фону. Сутність методу зводиться до того, що значення кожного із параметрів A , B і C змінюється на фіксований крок у бік збільшення чи зменшення, або лишається незмінним таким чином, щоб значення функції відклику було меншим від знайденого на попередній ітерації. Якщо при даному значенні шагу по кожному з параметрів не вдається знайти значення функції відклику краще від знайденого на попередній ітерації проводиться зменшення шагу по кожному з параметрів у два рази і розрахунок повторюється. Після певної кількості зменшень шагу розрахунок вважається завершеним, а значення параметрів A , B , C , які знайдені при останній ітерації, вважаються остаточними і на їх основі будується лінія фону (рис. 4).

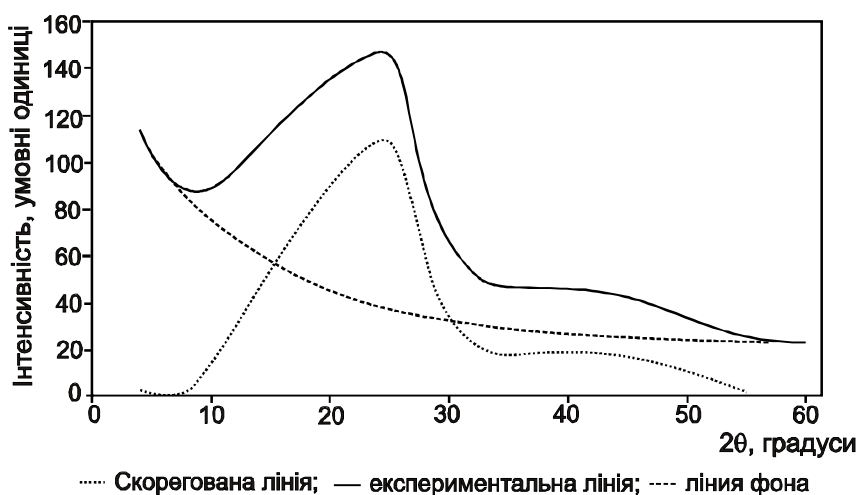


Рис. 4. Результат розрахунку фону для всієї дифрактограми за методом найменших квадратів.

Перевагами цього методу є велика, порівняно із попередніми методами, швидкість роботи, значно зменшений вплив на значення фону точності побудови початку і кінця дифрактограми, оскільки у визначенні параметрів рівняння (13) приймають не лише 2–4 точки, а всі точки від початку до кінця дифрактограми. Для деяких крапок цих ділянок значення фону може виявитись більшим від значення вихідного сигналу (експериментальної лінії), але це не є суттєвим, оскільки ці крапки не приймають участі у подальшому розрахунку параметрів НМО.

Побудова профілів з індексами (002), (10) та γ -смуг. Сутність обробки дифрактограми полягає в описуванні одержаної експериментально функції сумами аналітично виражених функцій. Думка про те, якого виду функції повинні бути використані в розкладанні експериментальної кривої, у різних дослідників розходяться. Так, при класичному розкладанні використовують тригонометричні функції [10], а Корольов із співавторами [4] пропонують використовувати суму, складену з гаусіанів. Причому в останньому випадку не наведено обґрунтування виду функції і кількості доданків, а обмежуються лише фразою, що «аналіз обробленого численного експериментального матеріалу показав, що профілі всіх вуглеводневих фаз описуються симетричними колоколоподібними функціями типу гаусіанів. Виняток становить «графітоподібна фаза»».

Очевидно, що основа всіх методів обробки дифрактограм полягає в широко використовуваному в математиці методі представлення функції, яку важко виразити аналітично у вигляді безкінечної суми елементарних функцій.

Перевагою такого підходу до опису функцій є те, що послідовність часткових сум цього ряду може давати корисні для обчислень наближення вихідної функції. Операції над вихідною функцією можливо описати в термінах простіших операцій над елементарними функціями або над коефіцієнтами ряду. При цьому комбінації елементарних функцій і коефіцієнти ряду можуть мати будь-яке фізичне значення [11].

У математиці доводиться існування безкінечних рядів, в які можуть бути розкладені будь-які аналітичні функції, задані на довільному інтервалі. До таких рядів відносяться ступеневий, Тейлора, Фур'є та ін. Для всіх наведених рядів характерна збіжність до початкової функції, тобто при будь-якій скільки завгодно малій заданій похибці існує такий n -ий член ряду, що часткова сума n членів ряду описує початкову функцію з точністю не нижче заданої.

На наш погляд, задача представлення експериментально одержаної дифрактограми повинна полягати в рішенні наступних задач: вибір виду функцій, з яких складається ряд, а також обґрунтування кількості членів ряду, які необхідно використовувати в розкладанні (довжина часткового ряду).

Обґрунтування виду функції. Як відомо з літературних даних, інтенсивність випромінювання при дифракції на вузькій щілині описується законом [10]:

$$I(\theta) = I_0 \frac{\sin^2\left(\frac{\pi X}{\lambda} \sin \theta\right)}{\left(\frac{\pi X}{\lambda} \sin \theta\right)^2}, \quad (14)$$

де I_0 — інтенсивність первинного променя;

X — ширина щілини;

2θ — кут дифракції;

λ — довжина хвилі рентгенівського випромінювання.

Оскільки впорядковану кристалічну решітку можна розглядати як набір вузьких щілин, очевидно, що дифракція рентгенівського випромінювання на впорядкованих структурах повинна описуватись за рівнянням (14). При рентгеноструктурному аналізі аморфних речовин в дифракції вихідного променя бере участь не тільки впорядкована кристалічна фаза, а й велика кількість частково впорядкованих аліфатичних фрагментів. Окрім того, навіть графітоподібна фаза не має повної тримірної впорядкованості. Таким чином видно, що більшість вихідних сигналів, які в сумі дають картини дифракції на досліджуваному зразку представляють собою шум, який відповідає випадковій похибці.

Як відомо, подібні шуми задовільно описують нормальний розподіл, графік якого є гаусіаном. Умови, за яких в межі справедливий нормальний закон розподілу, встановлює центральна гранична теорема. Вони виконуються всякий раз, коли величина дорівнює сумі великої кількості незалежних випадкових величин, помножених на їх вірогідність, і кожна з цих величин мало впливає на суму в цілому. При цьому необхідно виключити можливість переважання якого-небудь одного доданку [9].

Очевидно, виконанням саме таких умов обумовлено задовільний опис дифрактограм гаусіанами для більшості вугілля використаного в роботах Королева [4]. Цим же можна пояснити і непридатність такого опису для графітної складової, оскільки сигнал, обумовлений графітоподібною фазою, значно перевищує всю решту сигналів. Можливо, що на прикладі вугілля

прийнятним є змішаний опис: у вигляді суми тригонометричних функцій, які описують дифракцію на чистих кристалічних структурах і гаусіанів. Представляється вірогідним, що саме у такому разі є найявнішим вказана вище перевага розкладання, яке полягає у наявності фізичного значення одержаних в результаті розкладання параметрів.

На нашу думку, при виборі виду функції ряду необхідно враховувати наступний критерій: ряд повинен якнайшвидше сходиться до розкладуваної функції, іншими словами для будь-якого заданого числа членів часткового ряду залишкова різниця повинна бути можливо менше.

Розрахунок параметрів надмолекулярної організації. Питання про обґрунтування кількості членів ряду, які необхідно використовувати в розкладанні експериментальної функції (довжина часткового ряду) вирішували після того як, була отримана скорегована експериментальна лінія, опрацьоване питання про вид функцій, якими будуть описуватися члени часткового ряду та обрана довжина останнього. Для власне розрахунку параметрів надмолекулярної організації (НМО) вугілля підбирали параметри членів часткового ряду таким чином, щоб різниця між сумою цих членів і скорегованою експериментальною лінією була якомога меншою. Подальший розрахунок параметрів НМО проводили на основі формул 8–12 і параметрів виділених рентгеноструктурних фаз.

Результати та їх аналіз. Як було сказано вище, вибір функції для опису рентгеноструктурних фаз залежить від співвідношення між кристалічною та аморфною частинами вугілля. Обґрунтування кількості членів часткового функціонального ряду, сумою членів якого буде описуватись експериментальна крива, має бути комплексним. По-перше, кількість членів такого ряду не може бути меншою від кількості фаз, які напевно містяться у досліджуваному зразку вугілля, оскільки у протилежному випадку розраховані параметри НМО не будуть відповідати певним рентгеноструктурним фазам вугілля. По-друге, довжина ряду може бути на один чи кілька членів більша від кількості фаз, з яких складається досліджуваний зразок задля того, щоб врахувати таким чином вплив окремих молекул, які не входять до впорядкованої структури, а лише вносять певний рівень шуму в результуючий сигнал. По-третє, довжина ряду повинна бути такою, щоб сума його членів описувала експериментальну криву із заданим ступенем точності. Нарешті, довжина функціонального ряду має бути якомога меншою задля полегшення підбору коефіцієнтів окремих його членів.

Таким чином виникає питання про те, яка функція буде точніше описувати експериментальну криву при певній кількості членів часткового ряду.

Для вибору такої функції було проведено наступне дослідження. В якості функціонального ряду для опису експериментальної кривої було обрано наступні: а) ряд, члени якого описуються законом нормального розподілу; б) ряд, члени якого, описуються синусоїдальним законом дифракції на вузькій щілині; в) змішаний ряд.

Довжина часткового ряду змінювалась від одного до трьох членів і в кожному з випадків проводився підбір параметрів членів кожного з вищезазваних рядів. Далі розраховувалась сума квадратів відхилень кривої, яка описувалась кожним з рядів від експериментальної кривої.

Експериментальні діфрактограми було одержано з 15 проб вугілля різного ступеня метаморфізму. Їх реєстрацію проводили на приборі “ДРОН-3” за методикою, описаною раніше [2]. Обробку отриманих діфрактограм проводили наступним чином: а) сканування рентгенограм і подальше табулювання від сканованого графіку; б) розрахування рівня фону за запропонованою методикою; в) виділення рентгеноструктурних фаз. В якості функціонального

ряду для опису експериментальної кривої було обрано ряд, який складався з трьох членів, кожен з яких описувався нормальним законом розподілу. Довжина ряду була прийнята рівною кількості напевно відомих рентгеноструктурних фаз вугілля: впорядковані шари вуглецевих кілець, яким на дифрактограмі відповідає максимум з індексом (002), мало впорядкована фаза, якій відповідає γ -смуга та вуглецеві кільці, які частково впорядковані у третьому вимірі; г) розраховувались параметри НМО зразків на основі формул 8–12.

Дані, які використовувались для вибору функції, наведено в таблиці 1.

Таблиця 1. Результат розрахунку суми квадратів відхилень функціональних рядів від експериментальної кривої для різних марок вугілля

Вид профілю	Сума квадратів відхилень вугілля марок:				
	Буре вугілля	Г	ОС	Т	А
Sin	27464	49146	28607	20894	31732
2Sin	15326	37294	12308	9120	20090
3Sin	5052	13392	6779	6899	13225
HP	10439	15507	17711	20939	29009
2HP	6549	13392	4147	4628	6516
3HP	565	8225	1878	1051	4902
1Sin+1HP	8171	11619	4675	4868	8342
1Sin+2HP	1009	5306	3011	3558	5178

Очевидно, що та функція, для якої ця сума буде меншою і скоріше буде змінюватись при збільшенні кількості членів ряду, буде точніше описувати експериментальну криву. Результати розрахунку наведено в таблиці 1 (Sin відповідає члену ряду, який описується законом дифракції на вузькій щілині, а HP — члену ряду, який описується законом нормального розподілу) і на рис. 5.

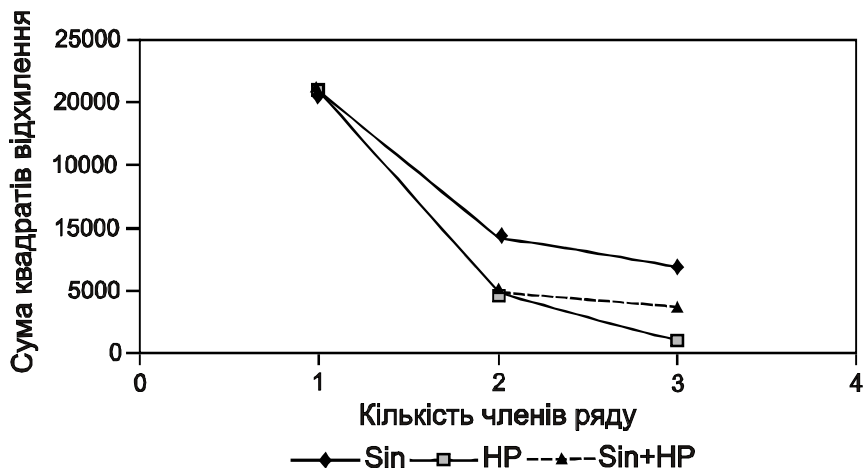


Рис. 5. Графік залежності суми квадратів відхилень між експериментальною кривою і сумою членів певного функціонального ряду від довжини цього ряду для вугілля марки Т.

Результати розрахунку показали, що для всіх марок вугілля нормальний розподіл краще підходить для опису експериментальної кривої. Для вугілля марки Т, як бачимо з рис. 5, при довжині часткового ряду в один член між функціями нормального закону та закону дифракції на вузькій щілині для опису експериментальної кривої різниці майже немає (очевидно, що розрахунок для змішаного ряду у цьому випадку провести неможливо). Але при збільшенні

довжини часткового ряду точність описання дослідної кривої за допомогою гаусіанів росте значно скоріше, ніж у випадку інших рядів.

Таким чином при розрахунку параметрів надмолекулярної організації в якості функціонального ряду має сенс використовувати саме ряд, заснований на законі нормального розподілу.

Результати розрахунку дифрактограм дослідженого вугілля наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Параметри надмолекулярної організації дослідженого вугілля

№	Марка вугілля, шар	C^{daf}	d_{002}	d_{10}	L_c	La	L_c/La	h/l_{002}	n	C_r
1	Б (Новом.)	65.4	0.413	0.223	1.44	5.16	0.28	0.67	4.5	0.18
2	Б (Конст.)	66.8	0.395	0.217	1.55	4.09	0.38	0.57	4.9	0.26
3	Б (Польща)	71.0	0.413	0.217	1.39	5.44	0.26	0.86	4.4	0.18
4	Б (К-А)	74.3	0.395	0.215	1.49	3.66	0.41	0.87	4.8	0.25
5	Д, l_2	76.2	0.413	0.215	1.22	4.46	0.27	0.67	4.0	0.16
6	Д, l_4	79.0	0.404	0.215	1.37	4.21	0.33	0.99	4.4	0.20
7	Г, l_3	82.2	0.395	0.208	1.51	4.12	0.37	1.67	4.8	0.25
8	Г, l_1	82.7	0.363	0.197	2.51	4.14	0.60	3.09	7.9	0.89
9	Ж, m_2	87.4	0.349	0.208	3.55	3.20	1.11	1.44	11.2	2.53
10	К, k_8	88.6	0.349	0.206	3.96	3.47	1.14	4.38	12.3	2.81
11	ОС, l_6	88.9	0.349	0.206	4.05	4.39	0.92	5.73	12.6	2.88
12	Т, h_8	90.3	0.342	0.201	5.75	2.82	2.03	7.14	17.8	7.70
13	А, h_8	93.7	0.349	0.208	3.73	7.58	0.49	6.42	11.7	2.65

Примітки: d_{002} — міжшарова відстань поліаренових фрагментів у пачці, нм; d_{10} - внутрішньо сіткова впорядкованість поліаренових фрагментів в пачці, нм; L_c — товщина пачки ароматичних шарів, нм; La — довжина пачки ароматичних шарів, нм; L_c/La — відношення товщини пачки до її довжини; h/l_{002} — ступінь міжшарової впорядкованості пачки; n — кількість шарів у пачці; C_r — рівень графітизації.

Прикладом обробленої таким чином дифрактограми є дифрактограма вугілля марки А, яка наведена на рис. 6.

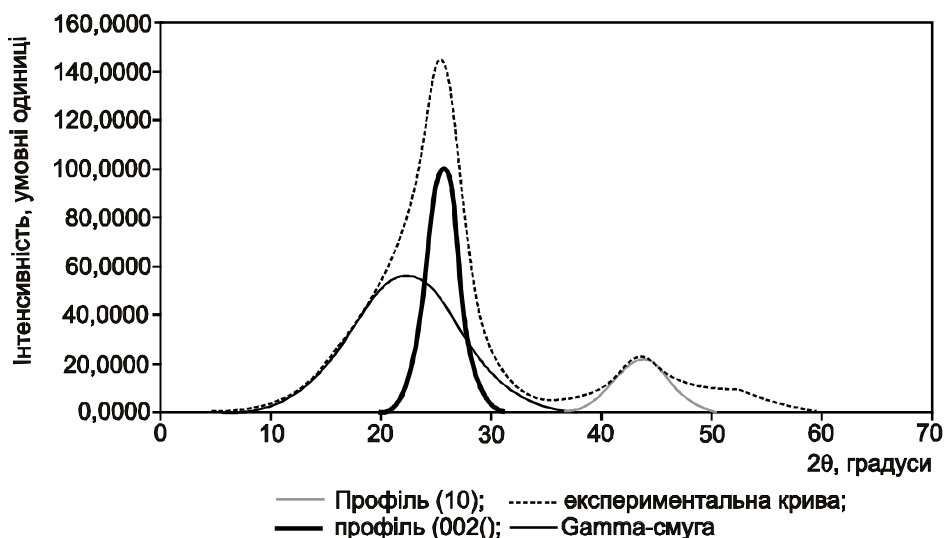


Рис. 6. Оброблена дифрактограма вугілля марки А.

Наступним кроком вивчення надмолекулярної організації вугілля є спроба винайти зв'язок параметрів, якими описується ця організація та іншими

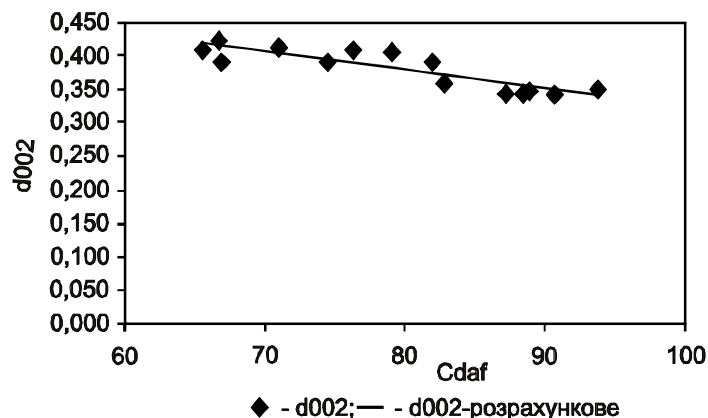


Рис. 7. Графік залежності експериментально знайденого та розрахованого значення параметру d_{002} від ступеню метаморфізму вугілля.

властивостями вугілля, а також прослідити як вони змінюються в процесі метаморфізму. Щоб простежити зміни параметрів надмолекулярної організації в процесі метаморфізму було побудовано графіки залежності кожного з цих параметрів від ступеню метаморфізму вугілля (C^{daf}). Результати такої побудови наведені на рис. 7.

Як видно з рис. 7, в процесі метаморфізму відбувається поступове зменшення між'ядерної відстані d_{002} . Вона найбільша у малометаморфізованого бурого вугілля і найменша у антрацитів. Розраховано коефіцієнти кореляційного рівняння і знайдений коефіцієнт кореляції між між'ядерною відстанню d_{002} і вмістом вуглецю у вугіллі C^{daf} .

$$d_{002} = -0,00279 \cdot C^{daf} + 0,604213. \quad (15)$$

Коефіцієнт кореляції становить $r = -0,89132$, тобто є значимим, адже $r_{\text{табл.}} = 0,661$ (при кількості ступенів свободи $f = 13 - 1 = 12$).

Висновки

Таким чином, в роботі за літературними даними розглянуті існуючі методики обробки рентгенограм. На основі цих даних визначено коло питань, відповідь на які необхідно дати при оптимальній власній методиці обробки дифрактограм. За літературними даними встановлено, що фон на дифрактограмі підкоряється експоненціальному закону. Розглянуті методи використання цього закону при автоматичній обробці рентгенограм, наведені переваги і недоліки методів. Розглянуто підхід щодо описання рентгенівських профілів за допомогою часткових функціональних рядів. Сформульовано вимоги до цих рядів, обґрунтовано вибір функції як основи функціонального ряду. На основі отриманих даних запропонована нова методика обробки дифрактограм, яка включає оцифрування та комп'ютерну обробку експериментальних кривих. Проведено розрахунок параметрів надмолекулярної організації вугілля різних стадій метаморфізму.

Література

1. Лазаров Л., Ангелова Г. Структура и реакции углей. — София: Изд-во Болгарской академии наук, 1990. — 232 с.
2. Саранчук В.И., Айруни А.Т., Ковалев К.Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — Киев: Наукова думка, 1988. — 192 с.
3. Тайц Е.М. Свойства каменных углей и процесс образования кокса. — М.: Гос. науч.-техн. изд-во литер. по черной и цветной металлургии, 1961. — 304 с.

4. Королев Ю.М., Гагарин С.Г. Рентгенографический фазовый анализ органической массы каменных углей // Кокс і хімія, 1996. — № 1. — С. 6–10.
5. Берль-Лунге Химико-технические методы исследования. — Л.: Химтеорет, 1937. — Т. 1. — 736 с.
6. Аронов С.Г., Нестеренко Л.Л. Химия горючих ископаемых — Харьков: Изд-во Харьковского университета, 1960. — 372 с.
7. Штайнер Г. VBA 6.3. — М.: Лаборатория базовых знаний. Справочник, 2002. — 784 с.
8. Новалис С. Access 97. Руководство по макроязыку и VBA. — М.: «ЛОРИ», 1998. — 590 с.
9. Кузин Л.Т. Основы кибернетики. — М.: Энергия, 1973. — Т. 1. — 504 с.
10. Яворский Б.М., Детлаф А.А. Справочник по физике для инженеров и студентов ВУЗов. — М.: Наука, 1965. — 848 с.
11. Корн К., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инженеров. — М.: Наука, 1984. — 832 с.

Ó Бутузова Л.Ф., Шевкопляс В.М., Дедовець Д.І., Дедовець І.Г., 2007

УДК 662.7:552.57

Шевкопляс В.Н. (ИнФОУ НАНУ)

ТЕРМОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕОБРАЗОВАТЕЛЕЙ И ПЕРВИЧНЫХ СМОЛ

Проведены дериватографические исследования углеобразователей ($C^{daf} = 44,3-59,0 \%$). Определены температурные интервалы и температура максимума (T_{max}) их основного разложения, рассчитаны кинетические параметры (Δt , $V_{\Delta t}$, k_1 , k_2 , n) и энергия активации ($E_{акт}$) процесса. Проведен пиролиз углеобразователей при T_{max} (определенной по дериватограмме), подсчитан материальный баланс процесса. Методами ИК- и 1H ЯМР-спектроскопии проведен анализ полученных смол. Показано, что предложенный эксперимент позволяет охарактеризовать состав первичной смолы и получить на ее основе объективную информацию об особенностях состава и структуры изученных углеобразователей.

Использование физико-химических и химических методов исследования позволило получить обширную информацию о наличии тех или иных специфических структурных фрагментов в органической массе сложных высокомолекулярных природных соединений, в том числе углей [1–2]. Для изучения структуры твердых горючих ископаемых (ТГИ) применяют деструктивные методы анализа [3–5], к которым относятся процессы окислительной [6–7], восстановительной деструкции [8–9], химической модификации [10], а также методы термической деструкции, основанные на анализе образующихся продуктов. По выходу и составу продуктов термодеструкции можно охарактеризовать природу химических связей и структурно-групповой состав органических веществ исследуемых материалов [11–12]. Термическая деструкция широко используется в углехимии для оценки технологических характеристик углей, позволяющих прогнозировать их поведение в различных процессах конверсии, а также для описания путей химической трансформации органических веществ растений-углеобразователей (в дальнейшем углеобразователи) в процессах торфо- и углеобразования.