

# **Nanostruktura i mikrotekstura antracytów**

*mojej Żonie*



NR 2861

Stanisław Duber

# Nanostruktura i mikrotekstura antracytów

Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego



Katowice 2011

Redaktor serii: Nauki o Ziemi  
Andrzej T. Jankowski

Recenzenci  
Barbara Kwiecińska, Andrzej B. Więckowski

Publikacja będzie dostępna — po wyczerpaniu nakładu — w wersji internetowej:

Śląska Biblioteka Cyfrowa  
[www.sbc.org.pl](http://www.sbc.org.pl)

Na okładce: Utleniony metaantracyt LIS (obrazy SEM)

Redaktor: Barbara Todos-Burny  
Projektant okładki: Paulina Tomaszewska-Ciepły  
Redaktor techniczny: Barbara Arenhövel  
Korektor: Lidia Szumigala

Copyright © 2011 by  
Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego  
Wszelkie prawa zastrzeżone

**ISSN 0208-6336**  
**ISBN 978-83-226-2038-0**

Wydawca  
**Wydawnictwo Uniwersytetu Śląskiego**  
**ul. Bankowa 12B, 40-007 Katowice**  
[www.wydawnictwo.us.edu.pl](http://www.wydawnictwo.us.edu.pl)  
e-mail: [wydawus@us.edu.pl](mailto:wydawus@us.edu.pl)

---

Wydanie I. Ark. druk. 5,0 + wklejka. Ark. wyd. 6,0.  
Papier offset. kl. III, 90 g                      Cena 8 zł (+ VAT)

---

Lamanie: Pracownia Składu Komputerowego  
Wydawnictwa Uniwersytetu Śląskiego  
Druk i oprawa: PPHU TOTEM s.c. M. Rejnowski, J. Zamiara  
ul. Jacewska 89, 88-100 Inowrocław

# Spis treści

<b>1. Wstęp</b>	7
<b>2. Cel pracy</b>	9
<b>3. Struktura węgla</b>	11
3.1. Struktura chemiczna węgla kamiennego	12
3.2. Struktura fizyczna węgla kamiennego	15
<b>4. Metody badań</b>	19
4.1. Pomiary refleksyjności	19
4.2. Dyfrakcja promieni X (XRD)	24
4.3. Transmisyjna mikroskopia elektronowa	26
4.4. Spektroskopia Ramana	31
<b>5. Wyniki badań</b>	33
5.1. Pochodzenie antracytów	33
5.2. Skład chemiczny i klasyfikacja	34
5.3. Analiza petrograficzna	35
5.4. Analiza fazowa części mineralnej	36
5.5. Wyniki badań dyfrakcji promieni X	37
5.6. Wyniki pomiarów współczynnika odbicia światła	41
5.7. Obserwacje nanostruktury i mikrotekstury metodą TEM	46
5.8. Wyniki pomiarów rozpraszania Ramana	49
<b>6. Nanostruktura i mikrotekstura antracytów</b>	53
6.1. Nanostruktura antracytów	53
6.2. Mikrotekstura antracytów	57
6.3. Niejednorodność nanostruktury i mikrotekstury	61
<b>7. Podsumowanie</b>	65
<b>Literatura</b>	69
Summary	75
Резюме	77
<b>Załącznik</b>	(po s. 80)

# 1. Wstęp

Metamorfizm substancji organicznej jest procesem nieodwracalnym (VAN KREVELEN, SCHUYER, 1959; TEICHMÜLLER, 1987b; STACH et al., 1982; GABZDYŁ, 1988). Warunki geologiczne podczas metamorfizmu substancji organicznej zostały „zapisane” w składzie chemicznym i strukturze przeobrażonej substancji węglowej. W przypadku antracytów substancja organiczna przeszła przez wszystkie stadia przeobrażeń — od diagenety do końcowego etapu metamorfizmu, czyli antracytyzacji. Każdy z tych etapów miał wpływ na strukturę i teksturę antracytu. Anomalie w procesie przeobrażeń substancji węglowej zachodzące na jednym z pośrednich etapów, w jednym lub obu czynnikach (temperatura i ciśnienie), powodują ukształtowanie się różnic w strukturze badanych antracytów.

W metamorfizmie substancji organicznej antracytyzacja jest etapem poprzedzającym przejście substancji węglowej w stan krystaliczny grafitu (KWIECIŃSKA, 1978, 1980). Z punktu widzenia fizyki, badając strukturę i teksturę antracytu, badamy strukturę substancji węglowej w pobliżu przejścia fazowego nieporządek — porządek (SHULEPOV, 1972). W warunkach laboratoryjnych takie przejście fazowe (grafityzacja) zachodzi powyżej 2 000°C przy ciśnieniu normalnym (MAIRE, MERING, 1960, 1970; EDSTROM, LEWIS, 1969; JASIEŃKO, 1981; OBERLIN, OBERLIN, 1983; OBERLIN, 1984; ŚWIETLIK et al., 1993). Jednak wiele substancji węglowych pochodzenia naturalnego lub syntetycznego po ogrzaniu do temperatury 3 000°C nie wykazuje trójwymiarowego uporządkowania grafitu (HONDA et al., 1968; MARCHAND, AMIELL, 1970; ERGUN, SCHEHL, 1973; SZCZYGIELSKA et al., 2001). Ostatnie badania nad procesem grafityzacji przy ciśnieniu osiowym 1 GPa pokazały, że współdziałanie temperatury i ciśnienia doprowadza do przemiany antracytu w grafit w temperaturze ok. 1 000°C (BUSTIN i in., 1986, 1995a, 1995b).

Badanie struktury i tekstury antracytów ma duże znaczenie praktyczne. Antracyty nie tylko znajdują zastosowanie jako nośniki energii pierwotnej, ale także są stosowane w przemyśle do produkcji elektrod, w celu otrzymywania

aluminium (bloki katodowe), stanowią również surowiec do produkcji wykładzin wielkopieczowych i elektrod węglowych (LEBIEDZIEJEWSKI, SZUDEK, 1970; LEBIEDZIEJEWSKI, 1984; SKOCZKOWSKI, 1995, 1998, 2001). Przemysł elektrodowy wykorzystujący antracyty ma szczególne wymagania co do ich struktury i tekstury. Właściwości antracytów i możliwości przemiany w grafit decydują o ich zastosowaniu i właściwościach końcowych tworzywa kompozytowego węgiel-węgiel, jakim są elektrody i inne wyroby węglowo-grafitowe.

Antracyty znalazły również szerokie zastosowanie jako wypełnienie filtrów w instalacjach przemysłowego uzdatniania wody pitnej. Wykorzystuje się w tym przypadku ich specyficzne właściwości jonowymienne, uwarunkowane strukturą i teksturą (właściwości powierzchni i mikroporowatości) (RAZVIGOROVA et al., 1998; TRUSSELL et al., 1999a, b).

*Chciałbym w tym miejscu serdecznie podziękować Recenzentom pracy Pani prof. dr hab. Barbarze Kwiecińskiej i Panu prof. dr. hab. Andrzejowi B. Więckowskiemu za wnikliwe uwagi i krytykę, które sprawiły, że praca przybrała ostateczny kształt.*

*Szczególne podziękowania kieruję do Pani Profesor Barbary Kwiecińskiej, której zainteresowanie tematyką mojej pracy i ciągła zachęta do tego, by to, co w głowie, przelać na papier, zmotywowały mnie do napisania tej monografii.*

*Wdzięczny jestem także moim Współpracownikom Panu dr. Henrykowi Wiśtubie i Panu mgr. Bronisławowi Ptakowi z Międzywydziałowej Pracowni Badań Strukturalnych Uniwersytetu Śląskiego za techniczną pomoc podczas przygotowywania rysunków i fotografii do niniejszej publikacji.*

Praca została częściowo sfinansowana ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach projektu badawczego nr N N307 463334.

## 2. Cel pracy

Celem ogólnym prezentowanej pracy jest opis nanostruktury i mikrotekstury antracytów oraz zmiany ich struktury podczas metamorfizmu od semi- do metaantracytów.

W tak postawionym zadaniu kryje się założenie, że zachodzi związek między strukturą i teksturą metamorfizowanej substancji węglowej a ogólnymi, niezależnymi od lokalnych anomalii geologicznych, cechami procesu przemiany materii węglowej.

Ogólnie sformułowany cel pracy można podzielić na bardziej szczegółowe cele cząstkowe:

- zdefiniowanie podstawowej jednostki struktury antracytów (Basic Structural Units — BSU),
- opis organizacji BSU w większe jednostki strukturalne (mikrotekstura antracytów),
- opis mikrotekstury antracytów (uporządkowanie na poziomie mikrometrów),
- poszukiwanie ilościowej charakterystyki niejednorodności struktury i tekstury.

Przedstawiono opis nanostruktury antracytów od skali atomowej (wielkości rzędu nanometrów) do wielkości strukturalnych rzędu dziesiątek mikrometrów (mikrotekstura).

Obiektem badań była grupa węgla silnie zmetamorfizowanych, od semiantracytów do metaantracytów (Norma Polska PN-68/G-97002). W szeregu uwęglenia od torfu do antracytu jest to grupa węgla kamiennych reprezentująca ostatni etap metamorfizmu, nazywany często antracytyzacją węgla kamiennych (TEICHMÜLLER, 1987a).



Stanisław Duber

## Nanostructure and microtexture of anthracites

### S u m m a r y

Anthracites originated in Europe, Asia, Africa and North America were investigated in the presented work. Anthracites cover a whole range of metamorphism from semi-anthracites to meta-anthracites, that is the last stage of metamorphism before transformation from carbon matter to semi-graphites. Nanostructure and microtexture research concentrated on finding common characteristics for that group of metamorphosed carbon matter, apart from the local geological conditions of metamorphism for particular anthracites.

Anthracite nanostructure was investigated by means of high-resolution transmission electron microscopy (HR TEM), X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Three basic structure elements were distinguished in investigated anthracites:

- a) individual, single, isolated layers (not always flat) of condensed aromatic rings,
- b) layers arranged in stacks/packets (on average between 3 and 7 layers),
- c) atoms of “amorphous carbon”.

Three structure elements coexisted in all anthracites. The amount of atoms of “amorphous carbon” decreased, whereas an average number of layers in stacks increased from 3 to 7 with the increase of metamorphism, as well as the diameter of the layers changed from 1.8 nm for semi-anthracites to 4.8 nm for meta-anthracites.

Anthracite microtexture was investigated by means of transmission electron microscopy (dark field DF TEM) and measurement of reflection coefficient for polarized light. In the whole group of anthracites four types of microtextures were distinguished:

- A) grains or areas without any texture, i.e. with a lack of the arrangement of the layers and stacks,
- B) areas where statistically distinguished direction of the orientation of layers and stacks is present,
- C) areas where statistically distinguished plane of the orientation of layers and stacks is present (defected lamellas),
- D) grains with perfect arrangement of the layers and stacks in respect to the distinguished plane (perfect lamellas).

In semi-anthracites (A) and (B) types of microtexture dominated and very seldom grains with (C) type microtexture were found. In meta-anthracites (B) and (C) types of microtexture predominated with increasing participation of (D) type microtexture. Volume, penetration of different nanostructures and microtextures and a lack of distinct

boundaries between them are changing depending not only on the investigated anthracite, but also within any particular anthracite. The research proved that nanostructure and microstructure heterogeneity is an inherent feature to all investigated anthracites. That feature is not connected with the degree of metamorphism of the investigated substance.

Станислав Дубер

## Наноструктура и микротекстура антрацитов

### Резюме

В работе обсуждаются результаты исследований антрацитов из Европы, Азии, Африки и Северной Америки. Исследованные антрациты отражали все стадии метаморфизма — от семи-антрацитов до мета-антрацитов, последние отвечают последней стадии метаморфизма перед преобразованием углистого вещества в семи-графит. Исследования наноструктуры и микротекстуры концентрировались на поисках общих свойств строения этой группы метаморфизованного органического вещества без учета локальных геологических условий метаморфизма.

Наноструктура антрацита была исследована с помощью высокоразрешающего просвечивающего электронного микроскопа (HR TEM), рентгеновского диффрактометра и рамановского спектрометра. В исследованных антрацитах были установлены три основные элементы структуры:

- а) одиночные, изолированные слои (не всегда плоские) из сконденсированных ароматических колец,
- б) слои, сгруппированные в пакеты/штабеля (в среднем от 3 до 7 слоев),
- с) атомы „аморфного угля”.

Во всех исследованных антрацитах сосуществуют все три элемента структуры. Количество атомов „аморфного угля” уменьшалось, а среднее количество слоев в пакетах возрастало от 3 до 7 вместе с ростом степени метаморфизма. Кроме того, толщина слоев изменялась от 1.8 нм для семи-антрацитов до 4.8 нм для мета-антрацитов.

Микротекстура антрацитов была исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа (наблюдения в темном поле — DF TEM) и измерения коэффициента отражения поляризованного света. Во всей выборке антрацитов было выделено четыре типа микротекстур:

- А) зерна или области, характеризующиеся отсутствием какой-либо текстуры, то есть отсутствием упорядочивания слоев и пакетов,
- В) области, в которых существует, статистически выделенное, преимущественное направление ориентации слоев и пакетов,
- С) области, в которых существует, статистически выделенная плоскость преимущественной ориентации слоев и пакетов (дефектные ламели),
- Д) зерна с идеальным, параллельным расположением слоев и пакетов относительно выделенной плоскости (идеальные ламели).

В семи-антрацитах доминирующими были микротекстуры типа (А) и (В) и очень редко наблюдались зерна с микротекстурой типа (С), а мета-антрацитах преобладали микротекстуры типа (В) и (С) с повышением доли микротекстуры типа (D).

Объемная доля, проникновение разных наноструктур и микротекстур, а также отсутствие четких границ между ними, изменяются не только в разных пробах исследуемого антрацита, но также в пределах одной пробы антрацита. Исследования показали, что неоднородность наноструктур и микротекстур является неотъемлемой чертой всех исследуемых антрацитов. Это свойство не связано со степенью метаморфизма исследуемого вещества.