

АНАЛІЗ ПОВЕРХНІ СКОЛІВ ВУГІЛЛЯ МЕТОДОМ АТОМНО-СИЛОВОЇ МІКРОСКОПІЇ ДЛЯ ВСТАНОВЛЕННЯ БУДОВИ

Сорокін Є.Л., Камкін В.Ю., Байкіна К.В.

Український державний університет науки і технологій

Вступ. Вугілля має багато структурних особливостей, таких як ароматність, різний вміст кисню, азоту та інші функціональні групи сірки, ковалентні та нековалентні перехресні зв'язки, фізичні асоціації, і кілька особливостей структури поверхні, які визначають фізичні властивості та реактивність. Для вугілля було застосовано багато нових методів визначення характеристик удосконалюються такі методи, як твердотільний ЯМР. Однак на даний момент структура вугілля недостатньо вивчена, і існує кілька невизначених параметрів, які мають мало фізичного та хімічного сенсу.

Виклад основного матеріалу. Як методи, що дозволяють розглянути макромолекулярну і надмалекулярну будову, було проведено аналіз поверхні сколів вугілля методом атомно-силової мікроскопії. Для зазначеного дослідження використовували вугілля марки ДГ (Павлоградської ЦЗФ) та К (Київської ЦЗФ), які попередньо подрібнювалися і поділялися по щільних фракціях г/см^3 : <1,25; 1,25-1,26; 1,26-1,27; 1,27-1,28; 1,28-1,3. У цьому дослідженні фракція $>1,3 \text{ г/см}^3$ не використовувалася, так як мінеральні компоненти, що знаходяться в даній фракції, у великій кількості спотворюють отримані поверхні сколу досліджуваних проб вугілля.

Дослідження поверхні сколу проводили за допомогою атомно-силової мікроскопії. В основі методу атомно-силової мікроскопії лежать силові взаємодії між голкою та зразком у вигляді сил відштовхування, пропорційних розподілу сумарної щільності електронних станів. В результаті були отримані як плоскі поверхні сколів досліджуваних проб, а також 3-мірні топографічні зображення майданчиків поверхні вугілля з лінійним розміром $10 \times 10 \text{ мкм}^2$ і роздільною здатністю. Зміна щільності фракцій призводить до істотної зміни характеру поверхні сколу зразків. Так, поверхня сколу досліджуваної проби вугілля марки ДГ, яка має щільність $<1,25 \text{ г/см}^3$, містить надмалекулярні утворення досить великих розмірів і наноагрегати, що утворилися при руйнуванні, мають складну кулясту форму. Утворення розташовані у зразку хаотично та не структуровано. Отже, поверхня зазначеного сколу, немає якогось упорядкованого характеру і є аморфною, а речовини органічні і органо-мінеральні що у досліджуваній пробі розташовані хаотично, тобто,

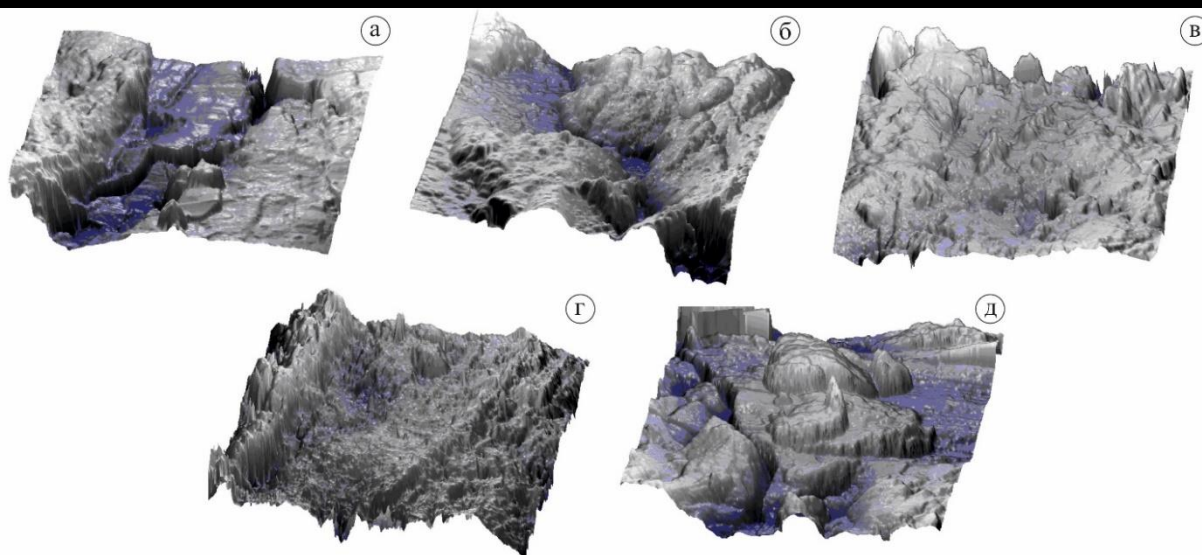
розрізнені.

Збільшення щільності досліджуваних зразків до 1,25-1,26 г/см³ призвело до появи на поверхні сколу розрізнених як великих, так і дрібніших наноструктурних «кристалічних» утворень. «Кристалічні» утворення у зазначеній щільності досліджуваних проб починають набувати не кулясту як у зразка що має щільність <1,25 г/см³, а більш витягнуту форму. Можна припустити, що зміна щільності речовини досліджуваного вугілля призводить до впорядкування та самоорганізації сполук, що входять до масиву вугілля, а також надмолекулярної структури різного характеру. на підставі проведеного дослідження поверхні сколу зразків вугілля марки ДГ, що змінюються за щільністю, а також сучасних уявлень про надмолекулярну будову вугілля можна припустити, що зміна щільності зразків призводить до появи на їх поверхні наноструктурних речовин, які формують певні блоки сполучення, а останні в свою чергу, полісполучені аліфатичні надмолекулярні утворення з трансформацією в полісполучені «дендридоподібні» системи.

Подальше вивчення надмолекулярної будови щільних фракцій вугілля марки ДГ проводилося з допомогою аналізу 3-х мірного топографічного зображення поверхні скола. Топографічні 3-мірні зображення поверхні сколу щільних фракцій досліджуваного низькометаморфізованого вугілля марки ДГ показують, що зміна щільності призводить до зміни таких показників як твердість і крихкість. Характер зміни поверхні досліджуваних зразків дозволяє говорити про те, що при підвищенні щільності збільшується як крихкість, так і твердість, а отже змінюються властивості та будова надмолекулярних утворень проб вугілля, що входять до складу.

На підставі аналізу та зіставлення поверхонь сколу щільних фракцій досліджуваних вугіль марок ДГ і К можна відзначити, що надмолекулярна структура зі зміною щільності змінюється практично ідентично у обох марок. У обох марок при зміні густини можна спостерігати на поверхні появу надмолекулярних наноструктурних утворень, розподіл шарів яких має структурований «дендридоподібний» вигляд. Механічні властивості, такі як твердість та крихкість також збільшуються.

Використовуючи теорію фракталів, була розрахована фрактальна розмірність df ієрархічної структури поверхні для двовимірних зображень структури надмолекулярних утворень досліджуваних проб вугілля, що знаходяться на поверхні сколів. За результатами розрахунку фрактальної розмірності надмолекулярних утворень на поверхні сколів досліджуваних щільнісних фракцій вугілля марок ДГ і К була побудована гістограма.



а – густина фракції $<1,25 \text{ г/см}^3$; б - густина фракції $1,25-1,26 \text{ г/см}^3$;
в – густина фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$; г - густина фракції $1,27-1,28 \text{ г/см}^3$;
д – щільність фракції $1,28-1,3 \text{ г/см}^3$.

Рисунок 1 - Три-мірні топографічні зображення поверхні сколу щільних фракцій вугілля марки К

Беручи до уваги, що фрактальна розмірність поверхні наноструктурних речовин, що вивчаються, знаходиться в прямій залежності від складності вимірюваних утворень, то можна припустити, що збільшення зазначеного показника буде вказувати на більш розвинену структуру надмолекулярних утворень. Отримані результати розрахунку фрактальної розмірності показують, що збільшення щільності зразків низькометаморфізованого вугілля та середньої стадії метаморфізму, призводить до збільшення показника. Отже, зміна щільності досліджуваних проб призводить до організації та рекомбінації наноструктурних утворень з формуванням більш розвиненої конфігурації надмолекулярних сполук, що утворилися. Ступінь складності надмолекулярних утворень низькометаморфізованого вугілля дещо вищий, ніж у вугілля із середньою стадією метаморфізму. Даний факт проявляється практично у всіх фракціях досліджуваних проб за винятком густини фракції $1,26-1,27 \text{ г/см}^3$, після якої зразки за показником фрактальної розмірності відрізняються незначно. Зазначена відмінність, мабуть, пов'язана з присутністю в макромолекулах низькометаморфізованого вугілля різного роду бічних функціональних груп, що ускладнює структуру надмолекулярних утворень, що сформувалися.

Представлені результати атомно-силової мікроскопії свідчать про те, що вугілля, як низької стадії метаморфізму так і зрілі вугілля, мають у своєму складі практично ідентичні органічні сполуки. Аналіз даних з вивчення структури вугілля, що спікається показує, що зі збільшенням ступеня зрілості

вугілля, що спікається, відбувається зсув максимального вмісту від легких до більш важких фракцій. Отже, при отриманні синтезу газу (газифікації) або гідрогенезації отримані продукти не матимуть необхідну калорійність і якість товарної продукції. Дані атомно-силової мікроскопії при зіставленні поверхонь сколу щільних фракцій досліджуваних вугілля марок ДГ і К показують, що надмолекулярна структура зі зміною щільності змінюється практично ідентично в обох марок. Обидві марки при зміні густини містять надмолекулярні наноструктурні утворення, розподіл шарів яких має сруктурований «дендридоподібний» вигляд. Дані дослідження підтверджують можливість отримання з низькометаморфізованого вугілля напівкоксу, що відповідає показникам високоякісного ПУТ.

ANALYSIS OF THE SURFACE OF COAL SHAVINGS USING ATOMIC FORCE MICROSCOPY TO DETERMINE THE STRUCTURE

Sorokin Evgen, Kamkin Volodimir, Baykina Katerina

Abstract. Goal. Determining the structure of coal by the method of chip surface analysis. Research object: properties and structure of coal of different brands. Research methods: using atomic force microscopy to determine the structure of coal by analyzing the chip surface. Scientific novelty. A comparison of the cleavage surfaces of the dense fractions of the examined coal grades DH and K shows that the supramolecular structure changes almost equally in both grades with a change in density. Both brands contain supramolecular nanostructural formations, the distribution of layers of which has a structured "dendrid-like" appearance when the density changes. Research data confirm the possibility of obtaining semi-coke from low-metamorphosed coal, which corresponds to the indicators of high-quality PUT.

Key words: coal, macromolecular and supramolecular structure, chipping method, atomic force microscopy.