СОДЕРЖАНИЕ

Номер 6, 2021

-

Состав и закономерности распределения потенциальных продуктов химической переработки угля Сергеевского месторождения (Приамурье)	
А. П. Сорокин, Л. П. Носкова	3
Конверсия топливных композиций, состоящих из торфа и рапсового масла, в генераторный газ	
М. В. Белоногов, А. С. Зайцев, Р. И. Егоров	14
Синтез никель-углеродных нанокомпозитов с использованием механообработки поливинилхлорида в присутствии нитрата никеля и диэтиламина	
Е. С. Запевалова, М. В. Тренихин, Ю. Г. Кряжев	22
Синтез графеносодержащих наноматериалов на основе кокса методом электродугового разряда	
Б. Т. Ермагамбет, М. К. Казанкапова, Б. К. Касенов, А. Ж. Айтмагамбетова, Е. Е. Куанышбеков	28
Моделирование температурной зависимости удельного электрического сопротивления искусственного графита на основе изотропного кокса	
А. А. Ершов, А. В. Дмитриев, Д. Б. Давлетов	41
Влияние состава твердого топлива на равновесные характеристики процесса газификации в смесях кислорода и диоксида углерода	
И. Г. Донской	50
Элементы-примеси в углях Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн)	
Н. Р. Джумаян, Т. Г. Шумилова, С. А. Светов	59
Инструментальный контроль качества твердого топлива нейтронным методом	
Ю. Н. Пак, С. Б. Колесова, Д. Ю. Пак, Ж. С. Нугужинов, А. Ю. Тебаева, Д. А. Подгорная	67

Уважаемые авторы!

Редакция журнала принимает рукописи через авторский портал редакционно-издательской системы издательства *Pleiades Publishing: https://publish.sciencejournals.ru*. В редакцию по *e-mail: glin-na@mail.ru* отправляется папка с материалами, оформленная в соответствии с редакционными правилами.

По техническим вопросам, возникающим в ходе использования системы, Вы можете обращаться по адресу: *publishingsystem@sciencejournals.ru*.

Редакция

УДК 665.7.032.54:553.96

СОСТАВ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ПРОДУКТОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЯ СЕРГЕЕВСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ПРИАМУРЬЕ)

© 2021 г. А. П. Сорокин^{1,*}, Л. П. Носкова^{1,**}

¹ ФГБУН Институт геологии и природопользования ДВО СО РАН, 675000 Благовещенск, Россия

*e-mail: sorokinap@ignm.ru **e-mail: noskova@ascnet.ru Поступила в редакцию 19.05.2021 г. После доработки 09.06.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Исследована взаимосвязь распределения битумов (сырого горного воска) по разрезу с природой органического вещества Сергеевского буроугольного месторождения. Установлено, что в максимальной концентрации (15%) представлены битумы террагенного генезиса, в минимальной (4%) – битумы аквагенного происхождения. Гуминовые кислоты (70%) распределены по месторождению равномерно. В составе восков идентифицировано четыре группы соединений, главная из которых – эфирно-алифатическая фракция (около 60%). Методами ИК- и ЯМР-спектроскопии, газовой хроматографии и хромато-масс-спектрометрии исследован индивидуальный состав восков, смол и гуминовых кислот. В качестве наиболее вероятных направлений использования химического потенциала Сергеевского буроугольного месторождения рекомендовано извлечение дефицитного горного воска и гуминовых веществ.

Ключевые слова: бурый уголь, генезис, горный воск, битумы, смолы, гуминовые кислоты, функциональные группы

DOI: 10.31857/S002311772106013X

введение

Значительная часть твердых горючих ископаемых, залегающих на территории Приамурья, представлена низкоуглефицированными топливами. Они не отвечают требованиям теплоэнергетики, но могут быть использованы для получения химических продуктов. К таким топливам относятся бурые угли Тыгдинского, Свободного и Сергеевского месторождений, суммарные запасы которых достигают 2.3 млрд т. Наиболее перспективным способом их переработки является экстракционное извлечение дефицитного горного воска, смол, гуминовых кислот (ГК) и получение продуктов на их основе [1-3]. На протяжении 20 лет модельным объектом изучения химического потенциала низкоуглефицированных топлив Приамурья является Сергеевское буроугольное месторождение. Оно расположено в юго-западной части Зейско-Буреинского осадочного бассейна и приурочено к северо-западному борту одноименного прогиба. Месторождение представлено четырьмя горизонтально залегающими пластами угля. Три нижних пласта мощностью 8.9, 1.3 и 1.5 м относятся к раннемеловой поярковской свите. Основной рабочий пласт мощностью до 11.2 м залегает в бузулинской свите ранне-среднемиоцевого возраста. Исследованиями, проведенными в Институте геологии и природопользования ДВО РАН, установлено, что из угля юго-восточной части месторождения можно извлекать различными растворителями от 11 до 15% сырого горного воска (битумов) и 70-74% ГК [4]. Подробно исследован состав обессмоленного горного воска и гуминовых вешеств [5–7]. Показано [8], что около 35% органического материала сергеевского угля представлено алифатическими структурами. Определено [9, 10], что предварительная активация угля методом жидкофазного каталитического алкилирования низкомолекулярными спиртами способствует углублению процесса экстракционной переработки угля, приводит к формированию модифицированного воска и позволяет исключить из производственного цикла многоступенчатую стадию удаления смол. Предложен химический механизм модификации угля, установлены функции катализатора в процессе алкилирования.

Данные о значительном содержании битумов в составе угля были подтверждены геохимическими исследованиями углей Сергеевского место-

СОРОКИН, НОСКОВА

Глубина зале-	Ad or H	una or undaf or		Элем	иентный	состав,	отн. %	Атомное о	тношение
гания угля, м	А, 70	W , 70	V °, 70	С	Н	Ν	O+S	H/C	O/C
2.5	11.9	12.2	61.3	55.0	6.6	0.8	37.6	1.43	0.51
3.0	13.5	11.4	60.5	53.8	6.5	0.9	38.8	1.45	0.54
3.5	13.8	10.1	63.7	54.7	6.4	0.8	38.1	1.40	0.52
4.0	15.9	9.1	67.3	55.3	6.6	0.6	37.5	1.43	0.53
4.5	17.5	9.9	69.1	56.7	6.5	0.8	36.0	1.38	0.48
5.0	10.7	12.4	63.0	63.7	6.4	0.7	29.2	1.20	0.34
5.5	9.6	10.7	63.7	64.5	6.2	0.5	28.8	1.15	0.33
6.0	7.6	12.3	62.9	65.8	6.0	0.7	27.5	1.09	0.31
6.5	18.8	8.5	65.1	65.0	6.4	0.7	28.2	1.18	0.33
9.1	22.1	8.1	69.5	67.3	6.5	0.8	25.4	1.16	0.28

Таблица 1. Характеристика образцов исходного угля

Таблица 2. Петрографический состав исходного угля

Глубина	Группа микрокомпонентов, %			Показатель отражения витринита, %		
залстания угля, м	легания угля, м витринит (<i>Vt</i>)		инертинит (<i>I</i>)	R ^r _{cp}		
Верхний пласт						
2.5-4.5	43	46	11	0.287		
Нижний пласт						
5.0-9.1	44	40	16	0.298		

рождения, проведенными в Институте нефтегазовой геологии и геофизики имени А.А. Трофимука СО РАН [11]. Установлено, что уголь Сергеевского месторождения характеризуется террагенным типом ОВ и низкой степенью зрелости. Определены типы битумоидов, исследован их состав. Изучены химический состав, распределение и соотношение углеводородов-биомаркеров. Показано, что основным источником биомаркеров являются липиды высшей наземной растительности. Участие аквагенного биоматериала свидетельствует о повышении степени обводненности залежи на отдельных этапах угленакопления.

Цель настоящей работы — изучение химического состава и распределения по разрезу органических компонентов угля, отвечающих за химический потенциал углей Сергеевского буроугольного месторождения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Пробы угля отбирали в разрезе угленосных отложений центральной части месторождения. Пласты угля опробовали секциями длиной 0.5 м с весом проб 12—15 кг. Уголь измельчали до размера 0.25 мм и определяли в нем показатели технического анализа и элементного состава (табл. 1). Петрографический анализ угля выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей "*SIAMS-620*" (Россия) в среде масляной иммерсии. Петрографические характеристики приведены в табл. 2.

Извлечение битумов осуществляли экстракционным бензином (фракция, выкипающая до 70°С) по методу Грефе до прекращения окрашивания свежей порции растворителя. Средняя продолжительность экстракции каждого образца составляла 36 ч. Полученные после отгона растворителя битумы разделяли экстракцией диэти-

ловым эфиром на восковую и смоляную фракции при температуре -5°С. Из освобожденного от битумов угля выделяли гуминовые кислоты по ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85), согласно которому уголь заливали щелочным раствором пирофосфорнокислого натрия и выдерживали в течение 1 ч при постоянном встряхивании. Полученную смесь разделяли на твердую и жидкую фазы. Твердый остаток угля обрабатывали 1%-ным раствором едкого натра в течение 2 ч при нагревании на водяной бане. Процесс повторяли многократно, центрифугируя образующуюся суспензию и объединяя основной раствор и промывные воды. Гуминовые кислоты осаждали из раствора гуматов 5%-ным раствором соляной кислоты. Осадок гуминовых кислот отфильтровывали. отмывали на фильтре до нейтрального уровня рН и высушивали. Компонентный состав восковой части битумов определяли методом щелочного гидролиза [5]. Неомыляемые вещества фракционировали на углеводороды (УВ) и спирты методом колоночной хроматографии на силикагеле "Дюрасил Н". Углеводороды элюировали октаном, спирты – четыреххлористым углеродом. Из спиртовой фракции на колонках с оксидом алюминия вымывали октаном остаточное количество УВ, имеющих на хроматограммах времена удерживания, близкие с алифатическими спиртами. Более подробное описание метода подготовки компонентов воска для исследования приведено в [6]. Фракцию кислот подвергали этерификации диазометаном, преобразуя их в доступные для идентификации летучие метиловые эфиры. Полноту метилирования контролировали методом тонкослойной хроматографии на пластинах АТСХ (силикагель марки КСКГ, фракция 5-20 мкм) в системе бензол : уксусная кислота 99 : 1. Свидетелем служил метилстеарат, проявителем - 10%-ный раствор серной кислоты в этиловом спирте.

Анализ индивидуального состава УВ и спиртов осуществляли на хроматографе Agilent 6890N с пламенно-ионизационным детектором на капиллярной колонке *HP*-5 (30 м \times 0.25 мм \times 0.25 мкм) в условиях программирования температуры от 100°С (выдержка в течение 2 мин), далее со скоростью 10°C/ мин до 340°C (выдержка в течение 2 мин). Температура испарителя 320°С. Ввод проб 1 мкл без деления потока. Индивидуальный состав метиловых эфиров жирных кислот анализировали методом хромато-масс-спектрометрии (XMC): прибор Agilent 6890N, область определения 15–500 a. е. м., капиллярная колонка *HP*-5*MS* $(30 \text{ м} \times 0.25 \text{ мм} \times 0.25 \text{ мкм})$. Программирование температуры от 100°С (выдержка 2 мин) до 280°С со скоростью 9°С/мин (выдержка 18 мин). Газноситель – гелий (1 мл/мин). Энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Идентификацию индивидуальных веществ осуществляли по библиотеке масс-спектров NIST-2 (надежность выше 90%).

Элементный анализ угля и экстрагируемых веществ проводили на микроанализаторе *Termo-Flash EA* 2000 CHNS (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН). Инфракрасные спектры снимали на приборе *Perkin-Elmer "Spectrum One"* с приставкой НПВО в таблетках с бромидом калия (Аналитический центр минералого-геохимических исследований ИГиП ДВО РАН). Регистрацию количественных спектров ядерного магнитного резонанса на ядрах ¹Н и ¹³С осуществляли на ЯМР-спектрометре *BrukerDRX*-250 (Аналитический центр Иркутского государственного университета).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Исследуемые пробы сергеевского угля являются среднезольными (7.6-18.9%), малосернистыми (0.38%) и характеризуются высоким содержанием летучих веществ (табл. 1). Высшая теплота сгорания угля составляет 6347 ккал/кг, низшая – 2006 ккал/кг. Показатель отражения витринита (R_{cp}^{r}) близок 0.3%, содержание в угле микрокомпонентов группы инертинита не превышает 16% (табл. 2). Для состава золы характерно высокое содержание оксидов алюминия (20.0-32.5%) и кремния (14.0-48.6%). Их количественное отношение (Al₂O₃/SiO₂ \leq 0.9) свидетельствует об алюмосиликатном типе минеральной части с преобладанием в ней компонентов глинистой природы [11]. Повышенное содержание оксида кальция (7.0-18.5%) указывает на присутствие в углях органоминеральных комплексов в форме гуматов.

По ряду важнейших характеристик изучаемый разрез можно условно разделить на две группы горизонтов. Верхний пласт угля, залегающий на глубине 2.5–4.5 м, по сравнению с нижним (5.5– 9.1 м) содержит меньше углерода, но больше кислорода и наиболее насыщен водородом (показатель Н/С). Распределение битумов (сырого воска) по горизонтам (рис. 1, кривая 2) свидетельствует о том, что они сконцентрированы в угле верхнего пласта в количестве 15% на daf, а уголь нижней части разреза содержит от 8.4 до 9.9% битумов. Исключением является горизонт мощностью 0.5 м, залегающий на глубине 6 м. Его органический материал содержит не более 4% сырого воска. С учетом данного минимума средняя концентрация битумов в угле нижней части разреза составляет 8%. Это почти вдвое меньше, чем в верхнем пласте, и связано с отличиями в генезисе ОВ угля на разных этапах угленакопления. Как показано ранее [11], органический материал верхних участков Сергеевского месторождения принадлежит террагенному типу и содержит битумы аллохтонного происхождения. Уголь нижнего пласта, сформированного в более влажных условиях, занимает промежуточное положение между



Рис. 1. Распределение восков (1) и битумов (2) по глубине залегания угля.

террагенным и аквагенным типом органического вещества. В минимальном количестве присутствуют битумы автохтонного типа аквагенного генезиса.

Согласно экспериментальным данным, в составе битумов верхних участков месторождения преобладает восковая часть. Максимальная концентрация восков (9.6% на *daf*) зафиксирована на глубине 3—4 м (рис. 1, кривая *I*). При переходе к нижней группе горизонтов в битумах возрастает доля смолистых компонентов, а содержание восковой фракции снижается до 3-4%. Среднее процентное отношение воски : смолы по разрезу составляет 55/ 45.

В отличие от количественного распределения по месторождению, индивидуальный состав экстрактивных вешеств мало зависит от принадлежности угля определенным участкам разреза. Восковая часть битумов характеризуется высоким содержанием водорода и показателем H/C, но малым присутствием кислорода (табл. 3). По данным ИК-спектроскопии (рис. 2, кривая 1) в составе восков доминируют насыщенные углеводородные группы: интенсивные полосы при 2920, 2850, 1470, 1380, 720 см⁻¹. Преобладание поглощения при 1460 над полосой 1380 см⁻¹, а также интенсивная полоса при 720 см⁻¹ указывают на то, что главными структурными составляющими восков являются полиметиленовые цепи. По данным ЯМР-спектроскопии (табл. 3, 4, рис. 3) им принадлежит около 85% содержащегося в восках водорода (H_{в2}) и до 90% углерода (CH₂-, CH-группы). На долю коротких алкильных заместителей

 (H_{γ}) приходится не более 6% водорода. Воски практически не содержат олефинов $(H_{C=C})$, в них слабо представлены разветвленные и нафтеновые компоненты (H_{β_1}) . Ароматических углеводородов в восках не обнаружено.

Углеводородные структуры, преимущественно насыщенные, присутствуют в составе восков в виде индивидуальных УВ, а также в форме алкильных радикалов связаны в составе различных функциональных соединений. Главные из них – алифатические сложные эфиры – идентифицированы по ИК-спектральному поглощению при 1740 и 1170 см⁻¹ (рис. 2, кривая *1*) и сигналу СООгрупп в области 180-170 м.д. спектров ЯМР ¹³С (табл. 4, рис. 3). Кроме того, установлено присутствие жирных спиртов (поглощение 3420, 1100, 1030 см⁻¹ и сигналы С_{алк}О-групп в области 75—45 м.д. спектров ЯМР ¹³С (рис. 3) и свободных карбоновых кислот (полосы 1710, 1410, 920 см⁻¹), что подтверждается присутствием водорода, связанного в составе карбоксильных групп (табл. 3).

Из элементного состава следует (табл. 3), что смоляные компоненты отличаются от восковых веществ пониженным содержанием водорода и меньшей степенью восстановленности (H/C). По сравнению с восками на ИК-спектрах смол зафиксированы изменения в области поглощения карбонилсодержащих соединений. Взамен полосы поглощения сложных эфиров (1740 см⁻¹), которые из-за низкой растворимости накапливаются в составе восков (рис. 2, кривая *I*), спектры смол фиксируют поглощение карбоновых кислот

	Глубина залегания угля, м								
Показатель	верхни	й пласт	нижни	нижний пласт		верхний пласт		нижний пласт	
	3.0	4.5	5.5	9.1	3.0	4.5	5.5	9.1	
Элементный состав, мас. %		Boo	ски			Сме	олы		
C ^{daf}	78.64	76.53	82.84	76.94	78.84	83.62	76.35	81.29	
H^{daf}	12.00	13.08	12.85	13.30	10.88	11.36	10.28	11.81	
N ^{daf}	0.19	0.32	0.22	0.23	0.07	< 0.01	0.30	0.12	
\mathbf{S}_t^d	< 0.01	< 0.01	< 0.01	0.44	< 0.01	0.22	0.19	0.25	
О ^{daf} (по разности)	8.09	11.15	4.09	9.09	10.21	4.80	12.88	6.53	
H/C	2.00	1.88	1.86	2.07	1.65	1.63	1.67	1.74	
Р	аспределе	ние водоро	ода, отн. %	(из спект	ров ЯМР ¹	H)			
H _{COOH}	0.28	0.90	0.36	0.31	—	—	—	_	
H _{ap}	—	_	_	_	6.20	5.33	2.82	4.08	
$H_{C=C}$	0.25	0.07	0.08	0.12	0.65	0.10	0.11	0.97	
$H_{\alpha 1}$	2.41	1.90	2.17	0.82	3.09	1.68	3.80	2.33	
$H_{\alpha 2}$	2.80	3.27	2.93	2.49	4.57	5.10	4.40	3.45	
$H_{\beta 1}$	5.74	5.79	6.08	5.91	24.13	22.36	20.53	21.68	
$H_{\beta 2}$	85.11	84.85	84.27	84.10	42.43	46.03	45.71	48.05	
Ηγ	3.42	3.22	4.10	6.24	18.94	18.43	21.64	19.44	

Таблица 3. Характеристика восков и смол

Таблица 4. Фрагментный состав восков из спектров ЯМР ¹³С

Глубина залегания угля, м	C _{COO}	С _{алк} О	CH ₂ , CH	СН _{3-изо}	СН _{3-н}			
Верхний пласт								
3.0	0.0368	0.0315	0.8788	0.0316	0.0212			
4.5	0.0152	0.0213	0.8910	0.0434	0.0293			
Нижний пласт								
5.5	0.0288	0.0172	0.8998	0.0300	0.0241			
9.1	0.0348	0.0329	0.8821	0.0287	0.0215			

(1710 см⁻¹), освободившихся при фракционировании битумов вследствие нарушения межмолекулярных водородных связей (рис. 2, кривая 2). Кроме того, при анализе ИК-спектров в составе смол выявлена более высокая концентрация метильных групп (1380 см⁻¹) по сравнению с восками. Это подтверждается результатами ¹Н ЯМРспектральных исследований (табл. 3), согласно которым смолы содержат значительное количество укороченных алкильных фрагментов (H_{γ}), тогда как воски обогащены полиметиленовыми структурами (H_{β 2}). Наряду с парафинами в составе смол идентифицированы ароматические, нафтеновые, олефиновые структуры (табл. 3, 5, рис. 2, кривая 2). Они находятся в составе индивидуальных УВ, спиртов (1100, 1040 см⁻¹), свободных кислот (1710 см⁻¹) и относительно низкомолекулярных сложных эфиров (1250, 1170 см⁻¹). Таким



Рис. 2. ИК-спектры восков (1) и смол (2).

образом, смолы по сравнению с восками обладают от значительно более широким набором компонентов, в том числе трудно идентифицируемых. Возможно, именно слабая изученность состава смол сдерживает разработку способов их применения.

Изучение принадлежности восковых веществ отдельным классам органических соединений указывает на стабильность их группового состава по глубине залегания угля (табл. 6). Согласно экспериментальным данным, в восках присутствуют четыре основные группы органических веществ.

Спирты — наименьшая по количеству восковая фракция представлена алифатическими соединениями жирного ряда $C_{14}-C_{30}$, преимущественно "четными". Алифатические спирты равномерно распределены по глубине месторождения, но несколько различаются молекулярномассовым составом. Так, в угле верхнего пласта преобладают соединения $C_{20}-C_{26}$, а в нижнем —

Глубина зале- гания угля, м	Олефины, кислород- содержащие соединения	Ароматические углеводороды	Нафтены (циклопарафины)	Парафины				
Верхний пласт								
3.0	5.2	30.5	11.2	53.1				
4.5	8.9	23.3	15.2	52.6				
Нижний пласт								
5.5	9.2	28.4	16.5	45.8				
9.1	8.0	22.6	14.6	54.7				

Таблица 5. Групповой состав смоляной фракции, отн. % (из спектров ¹Н ЯМР)



Рис. 3. ¹³С ЯМР-спектр восков из угля верхнего пласта.

 $C_{22}-C_{28}$ (рис. 4). В максимальной концентрации представлен тетракозановый спирт (C_{24}).

Доля углеводородов в групповом составе восков равна 12–15.5%. Методами ГХ и ХМС среди УВ установлено доминирование насыщенных структур, образующих непрерывный гомологический ряд н-парафинов C_{13} — C_{40} и содержащих преимущественно нечетное число атомов углерода в молекуле (рис. 5). Наибольший коэффициент нечетности (4.6) имеют парафины верхних участков

Таблица	6.	Характеристика	восков
---------	----	----------------	--------

		Показате	Групповой состав, отн. %					
Глубина зале- гания угля, м	Выход воска, % на <i>daf</i>	температура	число, мі	г КОН / г	VR	спирты	кислоты	сложные эфиры
•		каплепадения, °С	кислотное	омыления	50			
Верхний пласт								
3.0	9.6	81	28.1	122.3	11.6	12.1	16.7	59.6
4.5	8.2	80	26.3	107.5	15.7	10.7	16.0	57.6
Нижний пласт								
5.5	4.6	78	33.6	98.1	14.2	9.5	23.4	52.9
9.1	4.1	79	35.3	105.3	12.7	10.1	21.1	56.1

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021



Рис. 4. Молекулярно-массовое распределение восковых жирных спиртов из угля верхнего (*1*) и нижнего (*2*) пласта.

залежи. При углублении профиля данный показатель снижается до 2.9. Молекулярно-массовое распределение углеводородов имеет особенности на отдельных участках разреза. Так, на кривых распределения н-алканов, представляющих нижний пласт месторождения, присутствуют две группы максимумов (рис. 5). Во-первых, – это "нечетные" соединения $C_{29}-C_{33}$ (40.6%), среди них лидирует нонакозан (C_{29}). Во-вторых, – соединения $C_{23}-C_{27}$, доля которых составляет 25%. В отличие от этого распределение восковых алканов верхней части разреза характеризуется одним максимумом в области "нечетных" компонентов $C_{29}-C_{33}$ (60%). При этом пиковая концентрация УВ, равная 26%, смещается на гентриаконтан (C_{31}).

Разветвленные углеводородные структуры (Н_{в1}) представлены изо-парафинами малой сте-

Таблица 7. Распределение карбоновых кислот, отн. %



Рис. 5. Молекулярно-массовое распределение восковых н-алканов из угля верхнего (*1*) и нижнего (*2*) пласта.

пени замещения (табл. 3), а также ациклическими изопреноидами, среди которых преобладают пристан (i-C₁₉) и фитан (i-C₂₀) — производные хлорофилла [11].

Концентрация карбоновых кислот в составе восков незначительно возрастает при переходе от верхних горизонтов к нижним (табл. 6). В составе восковых кислот всех образцов идентифицированы в основном предельные монокарбоновые жирные кислоты (ЖК), которые содержат в молекуле от 14 до 36 атомов углерода при доминировании четных гомологов (табл. 7, рис. 6). Восковые кислоты сохраняют по разрезу свой качественный состав, но отличаются количественным распределением индивидуальных соединений. Так, в составе предельных ЖК верхнего пласта пиковое содержание приходится на компоненты $C_{24}-C_{30}$.

	М	Ликарбоновне				
гания угля, м	насыщенные С ₁₄ -С ₃₆	мононенасыщен- ные C _{16:1} -C _{26:1}	полиненасыщен- ные С _{18:2} , С _{20:2}	кислоты С ₁₄ , С ₁₆		
Верхний пласт						
3.0	92.5	6.7	0.5	0.3		
4.5	94.2	4.8	0.4	0.6		
Нижний пласт						
5.5	88.1	9.5	0.6	1.8		
9.1	92.2	6.3	<0.2	1.3		



Рис. 6. Молекулярно-массовое распределение насыщенных восковых кислот из угля верхнего (*1*) и нижнего (*2*) пласта.

Доля данной фракции равна 59%, а лидирующая позиция в ней принадлежит монтановой кислоте (C_{28}). В отличие от верхних горизонтов, для распределения ЖК в нижней части разреза характерно присутствие двух максимумов. Главный из них, включающий 58% веществ, составляют компоненты $C_{22}-C_{28}$ при доминировании церотиновой кислоты (C_{26}). Вторая группа максимумов – это жирные кислоты $C_{14}-C_{18}$. Их содержание в

нижнем пласте месторождения возрастает более чем в 2 раза по сравнению с верхним, что свидетельствует об увеличении роли аквагенной биопродукции в составе органического материала нижней части разреза. Кроме того, во фракции предельных ЖК C_{14} — C_{18} выявлено заметное содержание нечетных гомологов C_{15} и C_{17} , вероятно, бактериального происхождения.

В составе непредельных карбоновых кислот идентифицированы (табл. 7) мононенасыщенные соединения $C_{16:1}-C_{26:1}$, наибольшая концентрация принадлежит олеиновой кислоте $C_{18:1}$. Главным компонентом полиненасыщенных ЖК является линолевая кислота ($C_{18:2}$).

Дикарбоновых кислот в составе восков мало (табл. 7), несмотря на установленное ранее их значительное представительство в угле Сергеевского месторождения [12]. Это может свидетельствовать об их концентрировании в составе смол.

В отдельную группу восковых веществ были выделены не поддающиеся омылению сложные эфиры, доля которых во всех образцах приближается к 60% (табл. 6). Эфирно-алифатические структуры отличаются высокой молекулярной массой и слабой растворимостью, а идентификация их индивидуального состава составляет отдельную задачу, требующую применения деструктивных методов исследования. Согласно литературным данным [2, 13], высшие восковые эфиры содержат в среднем от 40 до 48 атомов углерода в молекуле и являются продуктами взаи-



Рис. 7. ¹³С ЯМР-спектр гуминовых кислот из угля верхнего пласта.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021

	Верхни	й пласт	Нижний пласт			
Показатель	Гл	убина зале	гания угля	, M		
	3.0	4.5	5.5	9.1		
	Элементн	ый состав,	% на <i>daf</i>			
С	58.78	54.43	55.30	54.61		
Н	5.38	5.30	4.84	4.59		
S	0.67	3.16	1.11	2.85		
N + O	35.17	37.11	38.75	37.95		
	Атомн	ные отношо	ения			
C/H	0.91	0.85	0.95	0.99		
O/C	0.45	0.51	0.53	0.52		
Фрагм	ентный со	став из спе	ектров ЯМ	P ¹³ C		
C=0	1.34	2.91	1.17	2.30		
CO0	7.22	7.21	9.85	8.79		
C _{ap} O	6.89	3.07	5.01	5.96		
$C_{ap} + CH_{ap}$	32.00	31.57	36.92	35.79		
С _{алк} О	12.55	10.73	6.38	11.03		
Салк	40.00	44.51	40.67	36.13		
$f_{\rm a}$	38.89	34.64	41.93	41.75		
ФА	0.37	0.28	0.27	0.36		

Таблица 🛛	 Характери 	стика гуминовых	кислот
-----------	-------------------------------	-----------------	--------

модействия высших предельных жирных кислот и высших одноатомных спиртов. От концентрации и свойств эфирно-алифатической группы веществ во многом зависят важнейшие показатели качества восков.

Результаты исследования химико-технологической пригодности восковых продуктов, извлекаемых из сергеевского угля (табл. 6), указывают на то, что по таким показателям, как температура каплепадения и число омыления, они близки воскам, содержащимся в угле Александрийского месторождения [1, 14]. Это говорит о сырьевых перспективах угля Сергеевского месторождения для извлечения горного воска.

Особое место в структуре ОВ угля Сергеевского месторождения занимают гуминовые кислоты — природные полимеры, образованные из растительных и животных остатков [15, 16]. Гуминовые кислоты распределены по месторождению в интервале от 67 до 73% на *daf*. Лишь горизонт мощностью 0.5 м автохтонного генезиса, сформированный в условиях повышенного увлажнения, содержит не более 31% ГК. В целом гуминовые

кислоты сергеевского угля имеют однородный элементный состав, а результаты исследования их структурно-групповых показателей свидетельствуют о характерном для низкоуглефицированных топлив наборе функциональных групп: карбоксильных, карбонильных, спиртовых, фенольных и др. (табл. 8, рис. 7). Благодаря насышенности функциональными группами, обладающими способностью к адсорбционным, ионионным и донорно-акцепторным взаимодействиям, ГК проявляют биологическую и химическую активность [16-18]. Присутствие фенольных (СарО) и карбоксильных групп (СООН) обеспечивает гуминовым кислотам ионообменные свойства и солеобразующую активность [19, 20]. Как было установлено ранее [4], предпосевная обработка семян гуминовыми удобрениями, полученными из угля Сергеевского месторождения, способствует повышению урожайности сои на 15-20% и сокрашает сроки ее созревания в открытом грунте на 10 дней. Расчет показателя физиологической активности ФА (табл. 8), характеризующего соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств макромолекул ГК [21], указывает на то, что наибольшей реакционной способностью при взаимодействии с клетками растений обладают гуминовые соединения, выделенные из угля верхних горизонтов (2.5-3.5 м) и нижней части месторождения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Органическое вещество Сергеевского буроугольного месторождения практически целиком состоит из битумов (горного воска) и гуминовых веществ - ценного сырья природного происхождения. В зависимости от типа ОВ и концентрации в нем сырого горного воска месторождение можно разделить на два основных пласта. Пласт угля террагенного генезиса содержит максимальное количество битумов (15% на daf). В их составе преобладает восковая часть (около 60%), на долю смол приходится 40%. Переход к органическому веществу смешанного типа (нижний пласт месторождения) сопровождается уменьшением концентрации битумов до 9% и относительного содержания в них восков до 41%. Независимо от количественного распределения по разрезу восковые и смоляные компоненты горного воска сохраняют стабильный качественный состав. Типичная структурная черта восков – доминироваполиметиленовых фрагментовв составе ние основных групп соединений. Наиболее представительная из них – фракция сложных эфиров – является главным носителем ценных физико-химических свойств горного воска. Ароматические и нафтеновые структуры накапливаются в составе смол. Содержание гуминовых кислот (70% на daf) мало зависит от глубины залегания исследуемого угля, но связано с условиями угленакопления. Проведенные исследования свидетельствуют о высоком химико-технологическом потенциале Сергеевского буроугольного месторождения. Полученные результаты могут быть использованы для разработки комплексной технологии экстракционной переработки исследуемого угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Малолетнев А.С.* // ГИАБ (научно-технический журнал). 2018. № 10. С. 58.
- 2. Wei X., Yuan C., Li B., Zhang H. // J. Chem. Pharmaceut. res. 2014. V. 6. № 6. P. 1230.
- 3. *Носкова Л.П.* // Вестн. Иркут. гос. техн. ун-та. 2012. Т. 68. № 9. С. 195.
- 4. *Носкова Л.П., Рохин А.В., Сорокин А.П. //* XTT. 2007. № 3. С. 9.
- 5. Носкова Л.П. // ХТТ. 2008. № 5. С. 70.
- 6. *Носкова Л.П.* // XTT. 2010. № 5. С. 35. [Solid Fuel Chemistry, 2010. V. 44. № 5. P. 319. https://doi.org/10.3103/S0361521910050071].
- 7. *Носкова Л.П.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17. № 1. С. 61.
- 8. *Носкова Л.П.* // XTT. 2014. № 4. С. 12. [Solid Fuel Chemistry, 2014. V. 48. № 4. Р. 224. https://doi.org/10.3103/S0361521914040090]. https://doi.org/10.7868/S0023117714040094
- 9. *Носкова Л.П., Савченко И.Ф.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. Т. 20. № 5. С. 581.
- 10. *Носкова Л.П., Сорокин А.П. //* XTT.2014. № 5. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2014. V. 48. № 5. Р. 275.

https://doi.org/10.3103/S0361521914050097]. https://doi.org/10.7868/S0023117714050090

- 11. *Носкова Л.П., Сорокин А.П. //* XTT. 2020. № 3. С. 3. [Solid Fuel Chemistry, 2020. V. 54. № 3. Р. 125. https://doi.org/10.3103/S036152192003009X]. https://doi.org/10.31857/S0023117720030093
- Носкова Л.П. // Фундаментальные исследования. 2015. № 9-3. С. 497.
- 13. *Li B.C., Sun S.H., Wu Q.H.* // Journal of Yunnan institute of technology. 1988. № 2. P. 8.
- 14. Белькевич П.И., Голованов Н.И. Воск и его технические аналоги. Минск: Наука и техника. 1980. 176 с.
- 15. Савельева А.В., Юдина Н.В., Инишева Л.И. // ХТТ. 2010. № 5. С. 21. [Solid Fuel Chemistry, 2010, V. 44, № 5, Р. 305. https://doi.org/10.3103/S0361521910050046].
- Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. М.: Наука, 1990. 325 с.
- 17. Zech W., Haumaier L., Kogel-Knahner I. // Sci. Total. Environ. 1989. V. 81/82. P. 179.
- Zhao J., Wang Z., Ghosh S., Xing B. // Environ. Pollution. 2014. V. 184. P. 145. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.08.028
- Иванов А.А., Юдина Н.В., Ильина А.А. // Химия растительного сырья. 2010. № 4. С. 145.
- Иванов А.А., Юдина Н.В., Савельева А.В., Сизова Н.В. // XTT. 2013. № 5. С. 36. [Solid Fuel Chemistry, 2013. V. 47. № 5. Р. 288. https://doi.org/10.3103/S0361521913050042]. https://doi.org/10.7868/S0023117713050046
- Калабин Г.А., Каницкая Л.В., Кушнарев Д.Ф. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки. М.: Химия, 2000. 408 с.

УДК 536.7, 544.3

КОНВЕРСИЯ ТОПЛИВНЫХ КОМПОЗИЦИЙ, Состоящих из торфа и рапсового масла, в генераторный газ

© 2021 г. М. В. Белоногов^{1,*}, А. С. Зайцев^{1,**}, Р. И. Егоров^{1,***}

¹ ФГАОУ ВО "Национальный исследовательский Томский политехнический университет", 634028 Томск, Россия

*e-mail: 42maxim@mail.ru ** e-mail: alexzaitsev@tpu.ru *** e-mail: rommel@tpu.ru Поступила в редакцию 09.02.2021 г. После доработки 13.04.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

Рассмотрены особенности аллотермической конверсии топливной смеси, состоящей из торфа и рапсового масла, под действием мощного потока видимого света. Показано, что смесь, содержащая 65 вес. % рапсового масла, может быть сконвертирована при атмосферном давлении в генераторный газ, в котором соотношение парциальных объемов горючих и негорючих компонентов превосходит единицу. Проанализированы температурные режимы конверсии топлива с различным содержанием рапсового масла. Показано, что длительность высокотемпературного (более 700°С) участка конверсии топлива максимальна, когда доля рапсового масла достигает 65 вес. %.

Ключевые слова: смесевые топлива, торф, рапсовое масло, пиролиз, аллотермическая газификация, синтез-газ

DOI: 10.31857/S0023117721060025

введение

Использование в промышленности низкосортных ископаемых топлив (торфа и бурого угля) становится все более популярным в последние десятилетия [1]. С одной стороны, это обусловлено ростом цен на традиционные топлива [2] (каменные угли, продукты нефтепереработки, природный газ) вследствие сокращения легко извлекаемых запасов таких топлив, а с другой – стремлением ряда государств (в том числе и РФ) к созданию в плане энергетики регионов [3] с опорой на местные ресурсы. Огромные залежи торфа на территории России позволяют, при правильной организации процесса, перекрыть потребности объектов промышленности и энергетики в топливе, сэкономив энергетические угли и снизив стоимость единицы производимой тепловой энергии. Стоит отметить, что внедрение торфа как такового в промышленные цепочки теплогенерации потребует существенных переделок топочных агрегатов уже существующих и будущих котельных [4], оптимизированных под сжигание разных типов угля, мазута и природного газа. Оптимальным способом избежать этих весьма существенных капитальных затрат является предварительная конверсия низкосортного топлива в генераторный газ с последующим его сжиганием в унифицированных топках с газовым питанием. Технологии термохимической переработки торфов (пиролиз, а также различные методы газификации) известны уже давно. В ряде работ описываются методики автотермической [5] и аллотермической [6] газификации торфа, методики пиролиза с использованием как нагрева от сторонних источников, так и за счет сжигания самого торфа.

Использование смесевых композиций различных топлив для повышения эффективности процессов термохимической конверсии применяется достаточно давно [7], например подача воды (водяного пара) в нагреваемую угольную шихту позволяет задействовать паро-углеродные реакции для стимуляции выработки СО и подавления избыточного горения топлива. Использование смесей угля и нефтепродуктов позволяет получить необходимый баланс водорода и углерода в составе полученного газа [7, 8]. Однако применительно к газификации торфа добавление чего-то отличного от воды не получило распространения. При этом, с одной стороны, массовая негорючая примесь повышает затраты энергии на конвер-

Влажность на рабочую массу, %	9.9
$A^d, \%$	22.8
<i>V</i> , % на <i>daf</i>	74.8
$Q^a_{s,\mathrm{V}},\mathrm{M}$ Дж/кг	11.8
Элементный состав, % на daf:	
С	52.06
Н	6.31
Ν	3.58
S	0.2
0	37.85
Физические свойства:	
λ, Вт/(м К)	0.26
C_p , кДж/(кг К)	1.88
<i>а</i> , см²/с	0.0036

Таблица 1. Свойства торфа

сию единицы массы смеси, а с другой — повышает стоимость топливной смеси. Определение оптимальной, с точки зрения энергетики генераторного газа, композиции может оказаться удобным путем для массового освоения всех тех залежей торфа, которые ежегодно горят в силу природных и антропогенных причин, нанося вред экологии городских агломераций [9].

Вопрос экологической безопасности используемых компонентов - один из основополагающих при внедрении топливной смеси в промышленный цикл. Нефтепродукты (и отходы нефтяного происхождения) являются достаточно проблемным компонентом при массовом применении топливной смеси как с точки зрения их хранения, так и с точки зрения состава синтез-газа. При термохимической конверсии, как и при тривиальном сжигании, смесей на основе нефтепродуктов [10] производится достаточно большое количество вредных газов (диоксида серы, сероводорода и его производных). Использование горючих жидкостей растительного происхождения (различных смесей эфиров и прочих ароматических соединений) позволяет существенно улучшить экологические показатели топливной смеси и полученных из нее газов, а также получить практически неисчерпаемый источник углеводородного топлива, воспроизводство запасов которого происходит за счет энергии Солнца, с достаточно коротким циклом воспроизводства [11].

В данной работе были рассмотрены особенности аллотермического процесса переработки смеси торфа и рапсового масла (PM), приготовленной в различных соотношениях компонентов, в генераторный газ. Проанализированы зависимости температуры на поверхности слоя топлива, а также состава генераторного газа от количества PM в составе смеси. Использование мощного светового потока в качестве источника тепла позволяет обобщить данные результаты в случае использования солнечного света при проектировании промышленных процессов конверсии топливной смеси в генераторный газ.

Приборы и материалы. Использовался торф месторождения "Суховское" Томской области (см. табл. 1), перемолотый с помощью роторной мельницы для большей однородности. В рассматриваемых смесях средний размер частиц не превышал 120 мкм. В качестве горючего жидкого компонента использовалось нерафинированное РМ [12], произведенное ООО "Агроальянс" (Томская обл.).

Топливная смесь приготавливалась непосредственно перед экспериментом, затем перемешивалась в течение 15 мин с помощью низкоскоростного миксера (100–200 об/мин), что позволяло получать смеси с высокой однородностью даже в случае, когда содержание одного из компонентов было довольно малым. Порция топлива представляла собой квазицилиндрический слой массой порядка 0.5–0.6 г и объемом около 0.5 см³. Готовая смесь представляла собой достаточно густую пасту при концентрациях РМ до 45 вес. %. Рост содержания масла до 60–70 вес. % приводит к превращению смеси в густую жидкость (консистенция сметаны) и дальнейшему разжижению при больших концентрациях масла.

Топливо помещалось в герметичную ячейку с оптическим окном сверху и патрубком для откачки газа сбоку, который подключался к входному тракту газоанализатора (см. рис. 1). Ячейка изначально заполнялась воздухом ($V \sim 6.5 \text{ см}^3$), который расходовался в ходе процесса, а также вытеснялся из камеры продуктами конверсии топлива. Сфокусированный световой поток от галогеновой лампы (450 Вт) заводился в ячейку через окно в верхней грани таким образом, чтобы фокальная плоскость попадала на поверхность топлива. С учетом КПД лампы, в освещенной области радиусом 0.7 мм обеспечивалась интенсивность светового потока порядка 800-810 Вт/см². Такая интенсивность светового потока позволяет очень быстро разогреть поверхность топлива до температур более 600°С. С учетом коэффициента поглощения топливной смеси (~0.5-0.6) интенсивность входящего теплового потока составляла порядка 400-450 Вт/см².



Рис. 1. Схема экспериментального стенда: источник тепловой энергии (лампа, фокусирующая система – Л1 и Л2), ячейка-реактор (Я), газоанализатор (ГА) и термоэлектрический измеритель температуры (900°С).



Рис. 2. Зависимости температур в центре пятна светового нагрева от времени для различных концентраций РМ в смеси.

Использованный газоанализатор позволяет контролировать концентрации только фиксированного набора газов (CO, CO₂, H₂, SO₂, NO_x, CH₄), поэтому процесс испарения эфиров из со-

става РМ в данном исследовании не контролировался. В тракт газоанализатора были установлены сборник конденсата и дополнительный угольный фильтр, который поглощал основную массу не

16

разложившихся летучих компонентов масла, т.е. в работе рассмотрены особенности процессов термохимической конверсии топлива в оксиды углерода в присутствии массированного испарения летучих компонентов масла. Данный эффект по определению приводит к заметному понижению температуры приповерхностных слоев топлива.

Газовая смесь, прошедшая угольный фильтр, дополнительно очищалась PFTE-фильтром (размер пор ~0.45 мкм) и прокачивалась через датчики газоанализатора. На данном этапе она имела температуру порядка 25°С, т.е. ее химический состав был достаточно стабилен.

Температура нагреваемой поверхности топлива контролировалась с помощью тепловизора *Testo* 885—2, предварительно откалиброванного по показаниям малоинерционных термопар для данного материала. При проведении тепловизионных измерений стекло на окне камеры реактора убиралось.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изменение температуры поверхности со временем для различных видов топливной смеси представлено на рис. 2. Видно, что сразу после включения нагрева происходит резкий рост температуры в освещенной области до величин порядка 800°С. В зависимости от состава топливной смеси длительность такого высокотемпературного состояния составляет от 45 с (порошок торфа с влажностью от 9.9 до 16-20 вес. %) до 3.5-4.0 мин (смесь, содержащая 65 вес. % РМ). Таким образом, можно отметить, что добавление РМ приводит к такому изменению теплофизических параметров смеси (а также интегральных термокинетических параметров процессов разложения и окисления компонентов топлива), что продолжительность именно высокотемпературной конверсии увеличивается более чем в 5 раз (при той же интенсивности нагрева). Первоначальный скачок температуры до величин ~700°С можно объяснить вкладом тепловых эффектов окисления компонентов топлива. Выход зависимости в дальнейшем в стационарное состояние отражает уровень температур, обеспечиваемый, собственно, нагревом от внешнего источника.

С ростом содержания РМ происходит небольшое снижение пиковых температур, что очевидно обусловлено как ростом тепловых эффектов испарения летучих компонентов РМ, так и изменениями теплоемкости смеси. Однако малость этого спада показывает, что температурный режим конверсии топлива остается практически неизменным.

Дальнейшее наращивание содержания РМ приводит к быстрому исчезновению высокотемпературной области на зависимости температуры поверхности топлива, т.е. уже при содержании РМ на уровне ~70 вес. % испарение компонентов РМ приводит к существенному снижению концентрации кислорода вблизи поверхности топливной смеси, что практически полностью подавляет процессы окисления топлива.

С учетом того, что РМ довольно прозрачное для видимого света и не может быть нагрето до нужных температур потоком видимого света за указанный временной интервал, можно заключить, что присутствие торфа также обеспечивает высокий коэффициент поглощения света смесью. С другой стороны, тепловой эффект окисления торфа позволяет поддерживать температуру в области конверсии на 200–250°С выше той, что обеспечивается тепловым потоком от внешнего источника. И даже при содержании торфа ~35 вес. % тепловой эффект его окисления достаточен для прогрева большого объема РМ, окружающего частички торфа.

Анализ состава получаемой газовой смеси позволяет оценить динамику процесса термического разложения компонентов топливной смеси, окисления горючего кислородом, изначально содержащимся в ячейке; а также сделать приблизительную оценку масс полученных газов. На рис. 3 показаны нормированные зависимости концентраций базовых продуктов термохимической конверсии углеводородной топливной смеси. Все кривые нормированы на максимальные значения концентраций, что позволяет отобразить на одном графике несколько кривых с сильно различающимися величинами пиковых концентраций. Такой подход позволяет наглядно продемонстрировать различия динамики газогенерации для компонентов смеси.

Стоит отметить, что при добавлении РМ начинает меняться содержание вредных примесей (оксиды серы и азота). Максимальные наблюдаемые концентрации диоксида серы (рис. 3,а,в) снижаются в 2-2.5 раза, что несколько ниже снижения доли торфа в смеси (до 35 вес. %). При этом наблюдается почти 3-кратный рост производства оксидов азота. Это происходит вследствие того, что длительность высокотемпературного участка процесса конверсии значительно увеличилась, а следовательно, увеличился общий выход реакций окисления. При этом форма зависимостей концентраций данных газов от времени практически идентична для чистого торфа и хорошо совпадает для смеси (после 100 с нагрева). С учетом зависимостей, представленных на рис. 2, можно сделать вывод, что эти различия в значительной степени обуславливает более медленный нагрев топливной смеси с большим количеством РМ.



Рис. 3. Динамика производства компонентов синтез-газа, получаемого при газификации сухого торфа (а), (б) и смеси торфа с РМ в соотношении 35 : 65 (в), (г). Нормировочные коэффициенты для концентраций указаны на рисунках.

Динамика производства метана и оксидов углерода демонстрирует существенные различия между процессами конверсии торфа и смеси торфа с РМ. Общая интенсивность газогенерации (без учета испарения летучих компонентов масла) с добавлением РМ падает более чем в 2 раза преимущественно за счет сокращения производства диоксида углерода; меняется динамика образования оксидов углерода, а также соотношение пиковых концентраций СО и $CO_2 - c 1 : 2 \text{ до } 1 : 1$, причем интегральный выход СО начинает превосходить выход CO_2 .

Выработка метана демонстрирует тот же пиковый уровень, но с существенными различиями в деталях динамики процесса. Метан может образовываться двумя путями: при разложении высокомолекулярных летучих компонентов торфа и при разложении компонентов РМ. Причем, судя по росту интегральной выработки метана, производительность второго канала оказывается заметно больше, чем у первого (так как массовая доля торфа падает пропорционально концентрации РМ).

Из рис. 3 можно заключить, что добавление РМ привело к падению общей производительно-

сти реакции полного окисления углерода в 4 раза (преимущественно из-за снижения парциальной концентрации кислорода у поверхности топлива за счет его вытеснения испаряющимися летучими компонентами масла, но также и за счет роста температуры смеси). При этом общий выход СО снизился только в 2.3 раза. Начальный скачок концентрации СО при старте конверсии торфа обусловлен скачком температуры до 800°С, причем последующий спад температуры приводил к быстрому падению выработки СО. Расширение высокотемпературного участка нагрева смеси позволяет повысить эффективность производства моноксида углерода.

Общая длительность процесса газогенерации для фиксированной массы топлива (порядка 0.5 г) увеличивается более чем в 2 раза при добавлении РМ. При этом длительность высокотемпературного участка составляет от четверти до трети всего времени газогенерации.

Оценка масс полученных газов может быть сделана исходя из номинальной производительности насоса газоанализатора (ранее калиброванной с помощью меточного расходомера). Инте-



Рис. 4. Производство компонентов синтез-газа в зависимости от концентрации РМ в смеси.



Рис. 5. Соотношение объемов горючих и негорючих компонентов синтез-газа (а), а также длительность процесса активной газогенерации (б) в зависимости от концентрации PM.

грируя концентрационные зависимости по всей длительности процесса, можно заключить, что из торфа получается порядка 30 мг представленных газов, а из смеси — порядка 25 мг. Полная масса продуктов конверсии, оцененная взвешиванием камеры с образцом до и после процесса, составляла менее 0.1 г. Разница между приведенными числами определяется массами не регистрируемых газоанализатором газов — водяного пара, сложных продуктов пиролиза торфа и РМ, испаренных летучих компонентов РМ (преимущественно эфиров).

На рис. 4 показана зависимость средних объемов ежесекундной выработки рассматриваемых газов от количества РМ в составе смеси. Оценка объемов была получена из соответствующих зависимостей концентраций газов с учетом производительности насоса газоанализатора. С ростом концентрации РМ происходит очевидное снижение концентраций всех газов, кроме метана и оксидов азота. Данный факт, очевидно, демонстрирует вклад процесса разложения сложных углеводородов из состава масла с выделением простейших предельных углеводородов и азотистых соединений.

Одним из важнейших результатов исследования является очевидный рост соотношения CO и CO_2 в составе газообразных продуктов переработки смеси (рис. 4). При конверсии торфа без примеси масла это соотношение равно 4 : 1 в пользу диоксида углерода. С ростом доли PM в составе смеси соотношение меняется — вплоть до равного 1 : 1. Такое соотношение оксидов углерода, с учетом присутствия метана, позволяет при атмосферном давлении получать генераторный газ с достаточно высокой для практического использования теплотворной способностью. На рис. 5,а показано отношение объемов горючих и негорючих компонентов в составе продуктов конверсии топливной смеси. Видно, что, когда массовая доля РМ превосходит 50 вес. %, наблюдается заметный рост производства горючих компонентов газовой смеси. Однако когда доля масла становится более 65 вес. %, резкое снижение температуры топлива приводит к сокращению производства регистрируемых газов.

На рис. 5,6 показана зависимость длительности процесса активной газогенерации (момент начала и окончания отмечались по превышению концентраций оксидов углерода порога в 100 *ppm*). Видно, что при низких концентрациях РМ в составе топливной смеси длительность газогенерации составляла порядка 300 с. Однако при росте доли масла свыше 50 вес. % наблюдался резкий рост длительности процесса (до 800–1000 с) и далее резкий спад длительности газогенерации, когда доля РМ превышает 65 вес. %.

Как было отмечено, процесс газогенерации при разогреве масло-торфяной смеси мощным световым потоком разделяется на два принципиально различных канала — испарение летучих компонентов масла (преимущественно метиловые эфиры жирных кислот) и термохимическая конверсия смеси торфа и масла с производством смеси оксидов углерода, простейших предельных углеводородов и водяного пара с небольшой

примесью газообразных оксидов (SO₂, NO и др.). С ростом доли масла в составе смеси происходит очевидный рост производительности первого канала. Оценки масс произведенных газов (как разница измеренной массы порции топлива до и после процесса) показывают, что из чистого торфа выделяется в среднем на 20% больше газов, чем из смеси торфа и РМ (65 вес. %). При более высоких концентрациях РМ масса газообразных продуктов достигает в 10-12 раз меньших величин. Промежуточные концентрации РМ позволяют получить заметно меньший по массе выход газов. чем для чистого торфа. Данный факт неплохо коррелирует с анализом динамики состава газов (см. рис. 4) – при малых концентрациях РМ наблюдается спад производства продуктов термохимической конверсии топлива, при этом испарение летучих еще достаточно невелико. С ростом концентрации РМ растет испарение, а также меняется режим термохимического разложения топлива (рост выработки метана). Это приводит к тому, что общее изменение массы топливной смеси с 65 вес. % масла практически достигает величин, наблюдавшихся при окислении торфа.

Таким образом, при быстром нагреве топливной смеси в воздушной атмосфере (при давлении в 1 атм.) до температур порядка 800°С образуется смесь оксидов углерода, метана и метиловых эфиров жирных кислот, состав которой сильно зависит от массовой доли РМ в составе смеси. Показано наличие пороговой концентрации (~65 вес. %) РМ, при которой достигается локальный максимум эффективности газогенерации, соответствующий максимуму содержания горючих газов (эфиры, метан и СО).

Тепловой режим процесса конверсии топлива сильно зависит от концентрации РМ. Если при нагреве торфа максимум теплового эффекта его окисления соответствует началу нагрева (свыше 500°С), то при нагреве торфо-масляной смеси тепловой эффект окисления растягивается по времени. Это значит, что общая температура порции топливной смеси будет достигать более высоких температур к концу процесса с соответствующим ростом производительности всех протекающих химических реакций.

Использование мощного светового потока видимого диапазона для нагрева топлива позволяет организовать процесс промышленной конверсии подобных топливных смесей под действием сфокусированного солнечного света, т.е. осуществить процесс пиролиза и газификации топлива за счет возобновляемых источников энергии. Такое применение солнечной энергии выглядит заметно более удобным как с точки зрения накопления и хранения продуктов, так и с точки зрения эффективности использования солнечного света, чем использование фотовольтаических систем прямого преобразования солнечного света в электричество.

При использовании частично возобновляемого топлива (РМ составляет 2/3 массы смеси) процесс конверсии за счет солнечного света выглядит достаточно привлекательным. Использование торфа (огромные и мало востребованные залежи которого имеются в России) позволяет предполагать как низкую стоимость, так и длительный жизненный цикл технологий, основанных на предложенном подходе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Смесь торфа с РМ (65 вес. %) под действием мощного светового потока (800 Вт/см²) может быть преобразована в генераторный газ с высоким содержанием горючих компонентов (более 50% по объему) при атмосферном давлении. Термохимическая конверсия такой топливной смеси происходит с максимальным задействованием теплового эффекта окисления топлива, что выражается в двух-трехкратном увеличении длительности высокотемпературного участка конверсии в сравнении с тем, что наблюдалось для смесей с другим содержанием РМ. Выход газообразных продуктов конверсии такой смеси составляет не менее 80% от массы продуктов переработки сухого торфа, тогда как смеси торфа и РМ в других пропорциях обеспечивают гораздо менее эффективную газогенерацию. Данный процесс потенциально позволяет реализовать промышленную конверсию смесей торфа и быстро возобновляемых ресурсов (горючих растительных масел) за счет энергии сфокусированного солнечного света.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках проекта FSWW-2020-0022 (ГЗ Наука).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Tchapda A.H., Pisupati S.V.* // Energies. 2014. V. 7, P. 1098.
- 2. *Васильева Ю.П.* // Вестн.экономики и менеджмента. 2016. № 1. С. 7.
- 3. Воронцов А.В. // Вестн. университета (Государственный университет управления). 2014. № 14. С. 115.
- Алексеенко С.В., Мальцев Л.И., Богомолов А.Р., Чернецкий М.Ю., Кравченко И.В., Кравченко А.И., Лапин Д.А., Шевырёв С.А., Лырщиков С.Ю. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. № 12. С. 16.

- 5. Дубинин А.М., Тупоногов В.Г., Рыжков А.Ф., Каграманов Ю.А., Лабинцев Е.С. // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2015. № 3. С. 50.
- Zaitsev A.S., Taburchinov R.I., Ozerova I.P., Pereira A.O., Egorov R.I. // Appl. Sci. (Switzerland). 2020. V. 10. № 126665.
- 7. Вершинина К.Ю., Дорохов В.В., Няшина Г.С., Романов Д.С. // XTT. 2019. № 5. С. 44.
- Donald B.A., Jack D.H. // AIChE Journal. 1976. V. 22. P. 625.
- 9. *Пелех М.Т., Крейтор В.П.* // Проблемы управления рисками в техносфере. 2009. № 4. С. 36.
- 10. Зайцев А.С., Ткаченко П.П., Белоногов М.В., Егоров Р. И. // Кокс и химия. 2018. № 7. С. 43.
- 11. *Осьмак А.А., Серёгин А.А.* // Восточно-европейский журнал передовых технологий. 2014. № 8. С. 57.
- 12. ГОСТ Р 53457-2009 Масло рапсовое. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2011. 21 с.

УДК 54.057

СИНТЕЗ НИКЕЛЬ-УГЛЕРОДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕХАНООБРАБОТКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА В ПРИСУТСТВИИ НИТРАТА НИКЕЛЯ И ДИЭТИЛАМИНА

© 2021 г. Е. С. Запевалова^{1,*}, М. В. Тренихин^{1,**}, Ю. Г. Кряжев^{1,***}

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

*e-mail: zapevalova@ihcp.ru **e-mail: kriaghev@ihcp.ru ***e-mail: tremv@ihcp.ru Поступила в редакцию 11.06.2021 г. После доработки 15.07.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Проведено дегидрохлорирование поливинилхлорида диэтиламином в присутствии нитрата никеля при механообработке в высокоэнергетической планетарной мельнице. Последующая термообработка полученного продукта до 400°С привела к образованию металл-углеродного нанокомпозита, в котором наночастицы никеля диаметром 50–100 нм распределены в аморфной углеродной матрице. Полученный Ni-углеродный нанокомпозит проявил каталитическую активность в процессе конверсии метана при 800°С. На металлических частицах наблюдались отложения наноразмерных упорядоченных углеродных структур двух видов: графитоподобной оболочки с межслоевым расстоянием 0.36 нм и числом слоев до 80 и бамбукоподобных нанотрубок диаметром 30–80 нм. Структура полученных продуктов исследована методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

Ключевые слова: наночастицы, нанокомпозиты, "ядро-оболочка", углеродная оболочка, металлическое ядро, хлорполимеры, механическая активация, нанотрубки

DOI: 10.31857/S0023117721060153

введение

Получение нанокомпозиционных материалов со встроенными в углеродную матрицу наноразмерными модифицирующими добавками является перспективной отраслью в области синтеза углеродных материалов (УМ). Введение в состав УМ наноразмерной фазы может придавать углеродной матрице характерные для этой добавки специфические свойства. Кроме того, встроенные в структуру материала наночастицы могут оказывать неаддитивное влияние на физико-механические свойства полученного композита, что объясняется их высокой поверхностной энергией и реакционной способностью. В ряде публикаций отмечено, что УМ, модифицированные наночастицами переходных металлов (никель, медь, железо или кобальт), перспективны для использования в наноэлектронике, катализе, биомедицине, магнитно-резонансной томографии, в качестве электродов суперконденсаторов [1-6].

В частности, подобные металл-углеродсодержащие нанокомпозиты проявили каталитическую активность в процессах риформинга, гидрирования, изомеризации, кросс-сочетания, окисления [2, 7–10], а также при каталитическом разложения метана с образованием водорода и углеродных наноматериалов (углеродные нановолокна, углеродные нанотрубки, нанопластинки графена) [11, 12].

В опубликованных ранее работах [13, 14] приведен синтез металл-углеродных нанокомпозитов (МУНК) путем дегидрохлорирования карбоцепных хлорполимеров (поливинилхлорида, хлорированного поливинилхлорида) под действием органических аминов (диэтиламин, анилин и другие) в растворе в присутствии добавок нитратов переходных металлов (Fe, Ni, Co). Было показано, что при дегидрохлорировании хлорполимеров аминами образуются реакционно-способные полимеры с системой сопряженных двойных связей – поливинилены, которые при дальнейшей термообработке до 400°С трансформируются в углеродные структуры за счет межцепной конденсации макромолекул полимера. При наличии в реакционной среде нитратов переходных металлов в результате термообработки образуются металл-углеродные нанокомпозиты с наночастицами металлов диаметром до 100 нм, встроенными в аморфную углеродную матрицу. Было обнаружено, что полученные указанным способом МУНК проявляют каталитическую активность при конверсии метана. При этом отложение углерода приводило к формированию металл-углеродных структур, в которых металлическое ядро окружено графитоподобной оболочкой, содержащей до 50 слоев, что представляет самостоятельный интерес.

Формирование УМ на основе поливинилхлорида (ПВХ) при температурах, не превышающих 400°С, исключает образование опасных хлорорганических соединений (в частности, хлордиоксинов), выделяющихся при утилизации хлорполимеров традиционным способом (сжигание) [15, 16], поэтому предложенный подход к синтезу УМ может быть положен в основу решения актуальной экологической задачи бездиоксиновой переработки хлорполимеров и их отходов.

В последующих исследованиях была показана возможность механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ с образованием поливиниленов при кратковременной – в течение нескольких минут, механообработке хлорполимеров в присутствии КОН в высокоэнергетической планетарной мельнице типа АГО-2 [17, 18]. Проведение дегидрохлорирования ПВХ посредством механической активации представляет интерес для создания более интенсивной технологии переработки ПВХ и его отходов.

Данная работа посвящена изучению возможности получения МУНК при использовании механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии диэтиламина (ДЭА) и металл-содержащей добавки (Ni(NO₃)₂) с дальнейшей термообработкой Ni-содержащих поливиниленов; а также проведению каталитического разложения метана на полученных Ni-углеродных нанокомпозитах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного полимерного материала использовали поливинилхлорид суспензионный, ПВХ-С-СИ-70, ТУ 2212-012-46696320-2008 (про-изводство САЯНСКХИМПЛАСТ, г. Саянск).

Механообработку ПВХ осуществляли в высокоэнергетической центробежно-планетарной мельнице АГО-2 (ускорение шаров 60 g, мощность вводимая шарами 100 Вт/г). В качестве дегидрохлорирующего агента использовали диэтиламин. В барабан мельницы загружали 5 г ПВХ, нитрат никеля (2% по отношению к ПВХ), растворенный в диметилсульфоксиде, 1 мл ДЭА. Время механообработки составляло 10 мин.

Термообработку выделенного продукта (система "поливинилен – никель") осуществляли в трубчатой печи *SNOL* 7,2/1100 в токе CO_2 в две стадии: карбонизация 200°C – 2 ч и 400°C – 2 ч.

Разложение метана на никель-углеродном нанокомпозите проводилось в проточном кварцевом реакторе диаметром 20 мм и длиной 500 мм, помещенном в трубчатую печь *SNOL* 7.2/1100, в области температур 650-800°С, газ метан подавался со скоростью 1000 мл·ч⁻¹ г⁻¹ в течение 2 ч. Навеска порошка составляла 0.5 г с диаметром частиц 0.5 – 1 мм, длина слоя – 30 мм.

Состав газовой смеси на входе и выходе из реактора анализировали с использованием газового хроматографа "Кристаллюкс – 2000" (колонка – *Porapak Q*, газ-носитель – аргон, детектор по теплопроводности).

Никель, содержащийся в нанокомпозите, перед проведением разложения метана восстанавливали непосредственно в реакторе при температуре 750°С в среде H_2 со скоростью подачи газа 5 л/ч в течение 5 ч.

Содержание никеля в МУНК определялось методом атомно-абсорбционной спектрометрии. Навеску материала прокаливали в муфельном шкафу при температуре 600°С в течение 1 ч, остаток растворяли в смеси концентрированных кислот (HCl и HNO₃). Содержание металла в полученных растворах определялось на атомно-абсорбционном спектрометре AA-6300 "*Shimadzu*": атомизация в пламени воздух-ацетилен, длина волны 240.7 нм, ширина щели 0.2 нм.

Текстурные характеристики образцов рассчитывали из изотерм адсорбции-десорбции азота при 77.4 К, измеренных на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020M "*Micromeritics*".

Структура и морфология полученных композиционных материалов изучались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения на приборе JEM 2100 *"JEOL"* (ускоряющее напряжение 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке 0.14 нм) с энергодисперсионным рентгеновским спектрометром INKA 250 "Oxford Instruments". В качестве эталона для калибровки линейных размеров при анализе образцов методом ПЭМ использовали изображение кристаллической решетки монокристаллов золота с индексами Миллера (111) и межатомным расстоянием 0.235 нм. Компьютерная обработка полученных ЭМ-изображений МУНК проводилась с использованием программы Digital Micrograph "Gatan", а также методики быстрого фурье-преобразования FFT (Fast Fou-



Рис. 1. ПЭМ-изображения структуры Ni-углеродного композита, полученного механоактивацией ПВХ с ДЭА в присутствии Ni(NO₃)₂, карбонизованного при 400°С.

rier Transform), которая представлена в работах [19, 20].

Исследование образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) с использованием микроскопа JSM-6460LV "JEOL", оснащенного спектрометром рентгеновского микроанализа INCA x-Act "Oxford Instruments". Условия измерений: ускоряющее напряжение 20 кВ, рентгеновское разрешение на линии Mn K_{α} 127 эВ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основе результатов предварительных исследований была предложена следующая схема получения Ni-углеродных нанокомпозитов, основанная на механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ диэтиламином в присутствии нитрата никеля:

1) образование обогащенных углеродом поливиниленовых структур в результате дегидрохлорирования полимерных цепей;

2) термообработка (карбонизация) до 400°С поливинилена с распределенной в его объеме дисперсии нитрата никеля с целью формирования металл-содержащего нанокомпозита.

Согласно данным ПЭМ (рис. 1), в выбранных условиях формируется нанокомпозит, в котором наноразмерные металлсодержащие частицы диаметром до 100 нм распределены в аморфной углеродной матрице. Среднее содержание углерода в полученном нанокомпозите, по данным ЭДС, составляет 85–95%.

По-видимому, характерная для поливиниленов как типичных полисопряженных структур склонность к донорно-акцепторному взаимодействию способствует стабилизации наноразмерных металл-содержащих частиц в нанодисперсном состоянии в системе "поливинилен — металл диэтиламин" с последующим их закреплением в углеродной матрице, формирующейся при дальнейших термообработках.

В предыдущих исследованиях [18] методом спектроскопии КРС было показано, что при механоактивированном дегидрохлорировании ПВХ в присутствии основания происходит образование поливиниленовых структур (появляются полосы поглощения при 1104 и 1491 см⁻¹), а после термообработки выделенных после дегидрохлорирования поливиниленов при 400°С формируются углеродные структуры (полосы поглощения 1353 и 1586 см⁻¹).

После восстановления никеля полученные МУНК были исследованы в качестве катализатора разложения метана. Структура композитов была исследована методами ПЭМ и СЭМ (рис. 2, 3). На снимках ПЭМ наблюдается равномерное распределение глобулярных Ni-содержащих частиц размерами до 100 нм в объеме аморфной углеродной матрицы (рис. 2). Видно, что после восстановления металл-содержащие частицы приобретают более шарообразную форму.

Исследование полученных образцов методом СЭМ (рис. 3, а, б) показывает, что на поверхности МУНК равномерно распределены частицы металла. Из данных ЭДС, выполненной в режиме регистрации рентгеновских спектров и карт характеристического излучения элементов (рис. 3, в, г), видно, что частицы содержат только никель. Содержание углерода по результатам ЭДС составляет в среднем 94–96%, никеля – 2–3%.



Рис. 2. ПЭМ-изображения Ni-углеродного нанокомпозита, полученного механоактивацией ПВХ с ДЭА в присутствии Ni(NO₃)₂, карбонизованного при 400°С, восстановленного H₂ при 750°С.



Рис. 3. СЭМ-изображения структуры Ni-углеродного композита после восстановления никеля (а), (б); рентгеновские карты локализации углерода (в) и никеля (г), полученные с изображения (б).

Удельная поверхность полученного Ni-углеродного нанокомпозита, измеренная по методу БЭТ, составила 414 м²/г, что, вероятно, объясняется развитием пористой структуры нанокомпозита в принятых условиях термообработки в среде водорода. При этом емкость нанокомпозита по парам бензола составила 278 мг/г, что свидетельствует о значительном вкладе микропористой составляющей формируемой пористой структуры. Удельная поверхность нанокомпозита до проведения восстановления не превышала 12 м²/г. Методом ААС в полученном после восстановления материале определено содержание Ni - 2.7%.

Выделенный МУНК проявил каталитическую активность в процессе разложения метана при 800°С: согласно данным хроматографического анализа, содержание водорода в отходящих газах достигает 74%, другие газообразные побочные отсутствуют. Наблюдается также увеличение массы МУНК на 33%, свидетельствующее об отложении



Рис. 4. ПЭМ-изображения металл-углеродного материала, полученного механоактивацией ПВХ с ДЭА в присутствии Ni(NO₃)₂, карбонизованного при 400°C, восстановленного H₂ при 750°C, обработанного метаном при 800°C: углеродные нанотрубки бамбукоподобной формы (а); структура "ядро–оболочка" (б), (в); график профиля радиальной интенсивности контраста, полученный от снимка *FFT* (г).

образующегося углерода, что подтверждается методом ПЭМ. Как видно из снимков ПЭМ (рис. 4), реализуются два принципиально различных пути формирования углеродных структур – рост бамбукоподобных нанотрубок (рис. 4, а) и образование графитоподобной оболочки вокруг металлического ядра (рис. 4, б, в). Нанотрубки имеют диаметр от 30 до 80 нм. Структуры типа "ядрооболочка" имеют размер 10-100 нм с плотноупакованными вокруг металлического ядра графеновыми слоями, число которых варьируется от 10 до 80. Определение межслоевых расстояний проводилось из анализа профиля радиальной интенсивности контраста, полученного от снимка *FFT* (рис. 4, г), показанных на рис. 4, в. Положение максимума на графике профиля радиальной интенсивности контраста соответствовало расстоянию между графеновыми слоями и составляло 0.36 нм.

В работе [14] было показано, что при использовании дегидрохлорирования в 1%-ном растворе ПВХ в среде ДМСО в присутствии диэтиламина или анилина и солей переходных металлов при 60°С в течение 6 ч, с дальнейшей карбонизацией выделенного продукта, были получены металлуглеродные структуры, разложение метана на которых приводило к образованию только частиц типа "ядро-оболочка". По-видимому, условия механообработки в высокоэнергетической планетарной мельнице способствуют образованию более дефектной (рыхлой) углеродной матрицы, что делает возможным одномерный рост углеродных структур на металлических частицах в процессе конверсии метана, затрудненный в случае получения УМ при дегидрохлорировании ПВХ в растворе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены условия синтеза МУНК, содержащего наночастицы никеля, встроенные в углеродную матрицу, с использованием механоактивированного дегидрохлорирования ПВХ в присутствии диэтиламина в качестве дегидрохлорирующего агента и Ni(NO₃)₂ и последующей термообработки (карбонизации) до 400°С. Методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии подтверждено образование нанокомпозита с Niсодержащими наночастицами размерами 50– 100 нм, распределенными в аморфной углеродной матрице.

Показано, что разложение метана на полученных МУНК происходит с формированием двух видов углеродных структур: 1) "ядро-оболочка" с отложением вокруг металлического ядра до 50 упорядоченных графеновых слоев с межслоевым расстоянием 0.36 нм и 2) нанотрубок бамбукообразной формы диаметром 30–80 нм.

Представленные в работе результаты могут послужить основой для решения актуальной задачи создания экологически чистой технологии переработки ПВХ и его отходов с получением УМ. Подобные материалы имеют перспективу использования в качестве адсорбентов, катализаторов, электродных материалов и материалов со специфическими электрофизическими свойствами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011490008-3). Физико-химические методы исследования выполнены с использованием приборной базы Омского регионального ЦКП СО РАН. Благодарим Т.И. Гуляеву и Р.Р. Измайлова за помощь при проведении исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Tomaszewski W., Oranska O.I., Borysenko M.V., Skubiszewska-Zieba J., Glin'ko V.M. // Colloids Surf. A. 2017. V. 529. P. 950. https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.06.087
- Carreno N.L.V., Garcia I.T.S., Raubach C.W., Krolow M., Santos C.C.G., Probst L.F.D., Fajardo H.V. // J. Power Sources. 2009. V. 188. P. 527. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.004
- 3. *Avellaneda C.* // Berlin. Springer Publ. 2013. V. 1. 140 p. https://doi.org/10.1007/978-3-642-31960-0
- Kuang D., Hou L., Wang Sh., Yu B., Lianwen D., Lin L., Huang H., He J., Song M. // Mater. Res. Express. 2018.
 V. 5. № 9. Article № 095013. 12 p. https://doi.org/10.1088/2053-1591/aad661

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021

- Li X.L., Tian X.L., Zhang D.W., Chen X.Y., Liu D.J. // Mater. Sci. Eng. B-adv. 2008. V. 151. P. 220. https://doi.org/10.1016/j.mseb.2008.09.016
- Galaburda M.V., Bogatyrov V.M., Oranska O., Skubiszewska-Zieba J., Glin'ko V.M., Sternik D. // Adsorpt. Sci. Technol. 2015. V. 33. P. 6. https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.6-8.523
- Schatz A., Reiser O., Stark W. // Chem. Eur. J. 2010.
 V. 16. P. 8950. https://doi.org/10.1002/chem.200903462
- Stein M., Wieland J., Steurer P., Tolle F. // Adv. Synth. Catal. 2011. V. 353. P. 523. https://doi.org/10.1002/adsc.201000877
- Ramu V.G., Bordoloi A., Nagaiah T.C., Schuhmann W., Muhler M, Cabrele C. // Appl. Catal. A-Gen. 2012. V. 431. № 26. P. 88. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.04.019
- Li H., Zhaoa N., Hea C., Li H., Zhao N., He C., Shi C., Du X., Li J. // J. Alloys and Comp. 2008. V. 458. P. 130. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.03.135
- Ashik U.P.M., Daud W.M.A.W., Abbas H.F. //Ren. Sust. En. Rev. 2015. V. 44. P. 221. https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.12.025
- Zhang J., Li X., Chen H., Qi M., Zhang G., Hu H., Ma X. // Int. J. Hydr. En. 2017. V. 42. P. 19755. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.06.197
- Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Семенова О.Н., Маслаков К.И., Тренихин М.В., Лихолобов В.А. // Рос. Нанотех. 2016. Т. 11. № 7–8. С. 35 [Nanotech. Rus. 2016. V. 11. Р. 414. https://doi.org/10.1134/s1995078016040091]
- Кряжев Ю.Г., Запевалова Е.С., Семенова О.Н., Тренихин М.В., Солодовниченко В.С., Лихолобов В.А. // ФХПЗМ. 2017. Т. 53. № 2. С. 181. [Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2017. V. 53. № 2. Р. 268]. https://doi.org/10.7868/S0044185617020152
- 15. *Lipik V.T., Martsul' V.N., Abadie M.J.* // Polymer sci. Ser. A. 2003. V. 45. P. 1225.
- Buekens A., Cen K. // J. Mater. Cycles Waste Manag. 2011. V. 13. P. 190. https://doi.org/10.1007/s10163-011-0018-9
- Solodovnichenko V.S., Polyboyarov V.A., Zhdanok A.A., Arbuzov A.B., Zapevalova E.S., Kryazhev Yu.G., Likholobov V.A. // Proc. Eng. 2016. V. 152. P. 747. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2016.07.684
- Аникеева И.В., Кряжев Ю.Г., Арбузов А.Б., Талзи В.П., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. // ЖПХ. 2018. Т. 91. Вып. 11. С. 1620. [Russian Journal of Applied Chemistry. 2018. V. 91. № 11. Р. 1830. https://doi.org/10.1134/S1070427218110137] https://doi.org/10.1134/S0044461818110129
- 19. Zhu W., Miser D.E., Chan W.G., Hajaligol M.R. // Carbon. 2004. V. 42. P. 1841.
- Shim H.-Sh., Hurt R.H., Yang N.Y.C. // Carbon. 2000.
 V. 38. P. 29.

УДК 547.022.1./4

СИНТЕЗ ГРАФЕНОСОДЕРЖАЩИХ НАНОМАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КОКСА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОДУГОВОГО РАЗРЯДА

© 2021 г. Б. Т. Ермагамбет^{1,*}, М. К. Казанкапова^{1,**}, Б. К. Касенов^{1,***}, А. Ж. Айтмагамбетова^{1,****}, Е. Е. Куанышбеков^{1,****}

¹ ТОО "Институт химии угля и технологии", 010000 Нур-Султан, Казахстан

* e-mail: bake.yer@mail.ru ** e-mail: maira_1986@mail.ru *** e-mail: kasenov 1946@mail.ru **** e-mail: assemaitmagambetova04@gmail.com ***** e-mail: mr.ero 1986@mail.ru Поступила в редакцию 23.02.2021 г. После доработки 10.03.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Проведен синтез графеносодержащих наноматериалов из угля месторождения "Шубарколь" марки "Д" (Казахстан). Графеносодержащие наноматериалы были получены методом электродугового разряда на основе кокса из угля месторождения "Шубарколь" при 1173 К в среде азота. Несколько слоистых хлопьев графена синтезированы с использованием дугового разряда при постоянном напряжении 75 В и силе тока 150, 300 А в кварцовом реакторе. Изучены физико-химические характеристики и морфология поверхности исследуемых образцов. Определены электросопротивление (R), электроемкость (C) и диэлектрическая проницаемость (ε) графеносодержащего материала в интервале температур 293–483 К.

Ключевые слова: графен, электродуговой разряд, кокс, наноматериалы, углеродные нанотрубки (УНТ) **DOI:** 10.31857/S0023117721060050

В современном мире передовые научные и технологические исследования в области энергетики, а также окружающей среды сталкиваются с проблемами, связанными с производительностью, функциональностью и долговечностью основных материалов. Широко признано, что современные материалы, включая наноматериалы на основе углерода, такие как углеродные нанотрубки, нановолокна, графен, оксид графена, углеродные квантовые точки, привлекли внимание благодаря своим исключительным физическим, химическим, оптическим, механическим и термическим свойствам. Высокий спрос на рынке и высокая цена на разработку углеродных наноматериалов с помощью экологически чистых и недорогих ресурсов, а также конкурентное исследование привели к усилению финансирования со стороны правительственных органов и предпринимателей во всем мире.

На рынке стоимость 1 кг графена в зависимости от чистоты продукта составляет от 100 до 1000 долларов США. Высокая цена формируется из-за использования дорогостоящих углеводородов (ацетилен, ксилол, метан и т.д.) и графита, что приводит к высокой стоимости производства и, следовательно, ограничивает их коммерциализацию. Прекурсоры для синтеза углеродных наноматериалов играют особую роль в развитии технологий наноиндустрии. В этом аспекте уголь является недорогим альтернативным ресурсом для производства углеродных нанотрубок, нановолокна, графена, фуллерена, оксида графена и углеродных квантовых точек.

Графеносодержащие материалы с большой площадью поверхности, хорошими электрическими характеристиками, проводимостью и стабильностью можно использовать для быстрого накопления и высвобождения энергии. Благодаря превосходным свойствам графен и его производные широко применяются в различных областях, таких как высокопроизводительные суперконденсаторы, аккумуляторы, наноэлектроника, композиты и датчики [1–5]. С момента его открытия были предложены десятки потенциальных применений графена: от более быстрых компьютерных микросхем и гибких сенсорных экранов до сверхэффективных солнечных батарей и опреснительных мембран. Одно из свойств,



Рис. 1. Схема установки синтеза графена.

представляющее интерес, – это способность накапливать электрический заряд. Огромная площадь поверхности графена может быть сжата внутри батареи, что позволяет создавать новые устройства хранения энергии, способные хранить огромное количество заряда [6–9]. Многие эксперты предсказывают в недалеком будущем возможную замену кремниевых транзисторов на более экономичные и быстродействующие – графеновые. Известно, что графен обладает прекрасными механическими свойствами. Этот материал прочный и жесткий, благодаря своей гибкости может равномерно покрыть практически любую поверхность. Многие исследователи и технологические лидеры рассматривают графен как полезный материал, который может значительно ускорить появление гибких устройств и дисплеев толщиной с бумагу [10-13].

Графен можно получить с помощью двух разных методов – "сверху вниз" и "снизу вверх". К ним относятся микромеханическое расщепление, электрохимическое расслоение, расслоение соединений интеркаляции графита, расслоение на основе растворителя, расслоение оксида графита, лазерное испарение и дуговый разряд, эпитаксиальный рост на карбиде кремния, деградация SiC при высокой температуре, химическое осаждение из газовой фазы (*CVD*). Среди всех этих методов дуговый разряд имеет множество преимуществ, таких как: низкая стоимость производства, высокая эффективность и возможность синтеза без использования какого-либо катализатора [14—17].

Цель данной работы — синтез графеносодержащих наноматериалов методом электродугового разряда из углепродуктов и исследование физико-химических и электрофизических свойств полученных образцов. В этом исследовании несколько слоев графена и графеносодержащего наноматериала были синтезированы из кокса, полученного на основе угля высокосмолистого каменного длиннопламенного угля месторождения "Шубарколь" марки "Д" с использованием лабораторной камеры дугового разряда, разработанной в ТОО "Институт химии угля и технологии" (г. Нур-Султан). Полученный кокс имеет следующие характеристики (%): W^r – 0.60; A^d – 32.16; V^{daf} – 5.35, удельное сопротивление – 3–10 Ом.

Метод электродугового разряда для получения графена и графеносодержащих материалов имеет много преимуществ, таких как низкая стоимость производства, высокая эффективность и возможность синтеза без использования какого-либо катализатора. Способ может быть легко использован в лаборатории, а также масштабирован до промышленного производства.

Суть метода заключается в термическом напылении электрода из кокса в плазме дугового разряда, горящего в атмосфере инертного газа. Синтезированный графен и графеносодержащие материалы образовывались и на внутренней поверхности реактора и на поверхности электрода. Схема установки синтеза графена приведена на рис. 1.

Для получения графена проводился процесс электродугового разряда кокса месторождения "Шубарколь" в инертной атмосфере азота, сила тока при постоянном напряжении 75 В составила 150 и 300 А. Исследование элементного состава, структуры и размерности графена проводили методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии на приборе *SEM* (*Quanta 3D 200i*) с приставкой для энергодисперсионного анализа от *EDAX*.

Изучение типа модификации углерода проводили с помощью Рамановской спектроскопии с



Рис. 2. Результаты КРС кокса "Шубарколь" (900°С)): $D - 1356 \text{ см}^{-1}, G - 1598 \text{ см}^{-1}, G_f - 18.18\%.$

использованием метода комбинационного рассеивания света (КРС). КРС-спектры образцов записывали на зондовом сканирующем микроскопе *Integra Spectra*, с использованием лазера с длиной волны излучения 473 нм.

Определение электрофизических характеристик (диэлектрической проницаемости ε , электрического сопротивления R) проводились путем измерения электроемкости C образцов на серийном приборе *LCR-800* (измеритель *L*, *C*, *R*) при рабочей частоте 1 кГц с базовой погрешностью 0.05–0.1% непрерывно, в сухом воздухе, в термостатном режиме со временем выдержки 3 мин при каждой фиксированной температуре.

Предварительно изготавливали плоскопараллельные образцы в виде дисков диаметром 10 мм и толщиной 5-6 мм со связующей добавкой (~1.5%). Прессование проводили под давлением 20 кг/см². Полученные диски обжигали в силитовой печи при 473 К в течение 6 ч. Далее проводили их тщательное двухстороннее шлифование.

Диэлектрическую проницаемость определяли из электроемкости образца и электроемкости конденсатора. Для получения зависимости между электрической индукцией D и напряженностью электрического поля Е использовали схему Сойера-Тауэра. Визуальное наблюдение D (Е-петли гистерезиса) проводили на осциллографе С1-83 с делителем напряжения, состоящим из сопротивлений 6 мОм и 700 кОм, и эталонным конденсатором 0.15 мкФ. Частота генератора 300 Гц. Во всех температурных исследованиях образцы помещали в печь, температуру измеряли хромельалюмелевой термопарой, подключенной к вольтметру *В2-34* с погрешностью ±0.1 мВ. Скорость изменения температуры ~5 К/мин. Величину диэлектрической проницаемости при каждой температуре определяли по формуле $\varepsilon = C/C_0$, где C_0 – емкость конденсатора без исследуемого вещества (воздушного).

Результаты КРС- и СЭМ-изображения кокса месторождения "Шубарколь" представляют собой сигналы с характерными пиками D и G (1356 и 1598 см⁻¹). Соотношение интенсивностей D и G пиков показывает количество дефектов рассматриваемого материала, I_D/I_G составляет 0.63, не наблюдается 2D-полоса, характеризующая образования графена и графеносодержащего материала (рис. 2). Степень графитизации (G_f) составляет 18.18%. СЭМ-изображения представлены на рис. 3.

В первом эксперименте электродуговой разряд проводился при силе тока 150 А, при постоянном напряжении 75 В. Реактор заполняли инертным газом (N_2) в течение 2 мин. Время синтеза составило 2—10 мин.



Рис. 3. Результаты СЭМ-изображения кокса "Шубарколь" (900°С): (а) ×5000; (б) ×10000; (в) ×50000.



Рис. 4. Результаты СЭМ-изображения наноматериала (верхняя часть) на основе кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (150 A, 75 B): (a) ×2000; (b) ×5000; (b) ×10000; (г) ×50000.

Результаты анализа на сканирующем электронном микроскопе углеродного материала, образовавшегося в верхней части реактора, показали образование хлопьевидных углеродных частиц, возможно УНТ, с размерами частиц 64.2-69.9 нм (рис. 4). Рамановский спектр образца демонстрирует сигнал с характерными пиками D и G (1364, 1351 и 1582 см⁻¹). Полоса *D* представляет собой неупорядоченную полосу, связанную со структурными дефектами и аморфным углеродом, в то время как полоса G соответствует связи в плоскости колебаний пар *sp*²-атомов углерода. Широкий пик *D*-полосы свидетельствует о том, что образец содержит относительно большое количество неупорядоченной структуры и дефектов. Кроме того, в Рамановском спектре образца 2D-пик, который говорит об образовании УНТ, наблюдается при 2713 см⁻¹.

Соотношение интенсивностей I_D/I_G широко используется для оценки качества углеродных материалов. Соотношение интенсивностей I_{2D}/I_G составляет 0.23, что говорит о многослойности материала. По соотношению интенсивностей *G* и 2D пиков ($I_G/I_{2D} = 4.3$) можно также судить о многослойности УНТ. Соотношение интенсивностей *D* и *G* пиков ($I_D/I_G = 0.38$) утверждает о немалом количестве дефектов рассматриваемого материала. Степень графитизации составляет 25.4% (рис. 5, а) и 40.65% (рис. 5, б).

Из СЭМ-изображения (рис. 6) углеродного материала, полученного из нижней части реактора, можно увидеть сферические частицы с размером от 32 до 241.9 нм, а также хлопья графеносодержащих материалов. В Рамановских спектрах (рис. 7, а и б) наблюдаются два типичных пика



Рис. 5. Результаты КРС наноматериала (верхняя часть) на основе кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (150 A, 75 B): (a) D - 1355 см⁻¹, G - 1585 см⁻¹, $G_f - 25.40\%$; (б) D - 1366 см⁻¹, G - 1584 см⁻¹, 2D - 2716 см⁻¹, $G_f - 40.65\%$.



Рис. 6. Результаты СЭМ-изображения наноматериала (нижняя часть) на основе кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (150 A, 75 B): (a) $\times 2000$; (б) $\times 5000$; (в) $\times 10000$; (г) $\times 50000$.



Рис. 7. Результаты КРС наноматериала (нижняя часть) на основе кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (150 A, 75 B): (a) D - 1353 см⁻¹, G - 1579 см⁻¹, 2D - 2705 см⁻¹, $G_f - 54.40\%$; (б) D - 1361 см⁻¹, G - 1581 см⁻¹, 2D - 2720 см⁻¹, $G_f - 48.74\%$.



Рис. 8. Результаты КРС кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (150 A, 75 B): (a) $D - 1349 \text{ см}^{-1}$, $G - 1587 \text{ см}^{-1}$, $2D - 2686 \text{ см}^{-1}$, $G_f - 38.34\%$; (б) $D - 1366 \text{ см}^{-1}$, $G - 1589 \text{ см}^{-1}$, $G_f - 24.0\%$.

при 1353 и 1361 см⁻¹ и 1579 и 1581 см⁻¹, соответствующих полосам D и G, соответственно.

Известно, что 2D-полоса Рамановских спектров более чувствительна к наложению графеновых листов. Например, положение 2D-полосы однослойного графена составляет ~2679 см⁻¹, в то время как для многослойного графена (содержащего 2–4 слоя) положение 2D-полосы смещается в сторону больших волновых чисел вместе с расширением пика. Кроме того, соотношения интенсивностей I_{2D}/I_G для одно-, двух-, трех- и многослойного (>4) слоя графена обычно составляют > 1.6, ~0.8, ~0.30 и ~0.07 соответственно. В

данном образце 2D-полоса, расположенная в области ~2705—2720 см⁻¹, указывает на присутствие в образце малоослойного графена и графеносодержащих материалов. Соотношение интенсивностей I_{2D}/I_G составляет 0.702 и 0.27, что указывает на образование дву- и трехслойного графена. Соотношение интенсивностей *G* и 2D пиков говорит об образовании одно- и многослойного графена. В данном случае I_G/I_{2D} составляет 2.75 и 3.65, что подверждает образование двух- и трехслойного графена соотношение составляет 0.6—1).



Рис. 9. Результаты СЭМ-изображения кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (150 A, 75 B): (а) ×2000; (б) ×10000; (в) ×30000; (г) ×50000.

Относительное соотношение интенсивностей полосы D к полосе $G(I_D/I_G)$ можно использовать для точной оценки качества современных углеродных материалов. По соотношению интенсивностей полос I_D/I_G , которое составляет 0.46 и 1.49, можно утверждать о немалом количестве дефектов материала. Степень графитизации образца составляет 39.17–48.7% (рис. 7), что намного выше углеродного материала, образовавшегося в верхней части реактора (рис. 5).

После электродугового разряда углеродный материал показал более высокую проводимость (0.7 Ом), чем исходный (3–10 Ом). Результаты КРС и СЭМ-изображения образца кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (150 А, 75 В) представляют собой сигналы УНТ и аморфного углерода с характерными пиками D и G (1349, 1366 см⁻¹ и 1587, 1589 см⁻¹). Соотношение интенсивностей I_G/I_{2D} составляет 3.49 и говорит о трехслойности структуры УНТ, а соотношение интенсивностей I_{2D}/I_G , составляющее 0.29 (рис. 8, а),

еще раз это подтверждает. Сооотношение интенсивностей полос показывает количество дефектов материала ($I_D/I_G - 1.46$ и 0.855). Степень графитизации составляет 38.3 и 24.0% (рис. 8, а и б). Размер сферических частиц варьируется от 39.4 до 466.4 нм (рис. 9, г). Элементный состав кокса после электродуговой обработки составляет (%): С – 90.41; О – 8.17; Na – 0.19; Mg – 0.10; Al – 0.31; Si – 0.23; S – 0.29; Ca – 0.17; Fe – 0.13.

Сравнивая результаты исследований образца, можно предположить, что при силе тока 150 А электродугового разряда графен и графеносодержащие материалы образуются в нижней части реактора. В верхней части реактора, по данным результатов, образуются материалы, которые имеют КРС-спектры, близкие к углеродным нанотрубкам.

Для дальнейшего исследования проводился аналогичный эксперимент, только при силе тока 300 А. Результаты исследования на сканирующем электронном микроскопе образца, образовавше-



Рис. 10. Результаты СЭМ-изображения наноматериала на основе кокса "Шубарколь" после электродуговой обработ-ки (300 A, 75 B): (а) ×2000; (б) ×5000; (в) ×10000; (г) ×30000.



Рис. 11. Результаты КРС образца на основе кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (300 A, 75 B): (a) $D - 1353 \text{ см}^{-1}$, $G - 1582 \text{ см}^{-1}$, $2D - 2707 \text{ см}^{-1}$, $G_f - 50.70\%$; (б) $D - 1355 \text{ см}^{-1}$, $G - 1581 \text{ см}^{-1}$, $2D - 2724 \text{ см}^{-1}$, $G_f - 42.84\%$.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021



Рис. 12. Результаты КРС кокса "Шубарколь" (800°С) после электродуговой обработки (300 A, 75 B): (a) D - 1346 см⁻¹, G - 1568 см⁻¹, 2D - 2691 см⁻¹, $G_f - 54.56\%$; (б) D - 1361 см⁻¹, G - 1579 см⁻¹, 2D - 2725 см⁻¹, $G_f - 85.20\%$.



Рис. 13. Результаты СЭМ – изображения кокса "Шубарколь" после электродуговой обработки (300 A, 75 B): (a) ×2000; (б) ×5000; (в) ×10000; (г) ×50000.
Т, К	С, нФ	<i>R</i> , Ом	ε	lgɛ	lg <i>R</i>
	1	Частота изме	ерений 1 кГц	1	1
293	456.3	16020	3284033	6.52	4.20
303	359.45	20570	2586995	6.41	4.31
313	37.634	107 300	270855	5.43	5.03
323	38.241	101 800	275224	5.44	5.01
333	144.9	26370	1042859	6.02	4.42
343	300.05	11 520	2159488	6.33	4.06
353	291.38	9728	2097089	6.32	3.99
363	309.27	7107	2225845	6.35	3.85
373	258.32	5917	1859153	6.27	3.77
383	227.25	4980	1635539	6.21	3.70
393	249.16	3936	1793228	6.25	3.60
403	318.07	3387	2289179	6.36	3.53
413	366.54	3480	2638022	6.42	3.54
423	636.53	3419	4581165	6.66	3.53
433	986.01	2972	7096405	6.85	3.47
443	1278.6	2515	9202202	6.96	3.40
453	1410.8	2040	10153658	7.01	3.31
463	1777.6	1511	12793551	7.11	3.18
473	2718.8	1091	19567455	7.29	3.04
483	6083.4	801.4	43782792	7.64	2.90
		Частота изме	ерений 5 кГц	r	
293	24.14	16320	173738	5.24	4.21
303	17.695	21 590	127 353	5.11	4.33
313	1.1764	127300	8467	3.93	5.10
323	1.963	106600	14 128	4.15	5.03
333	12.684	18860	91 288	4.96	4.28
343	30.898	10810	222376	5.35	4.03
353	34.305	9011	246896	5.39	3.95
363	43.332	6439	311864	5.49	3.81
373	40.128	5345	288805	5.46	3.73
383	43.326	4178	311821	5.49	3.62
393	56.007	3316	403088	5.61	3.52
403	68.327	2937	491756	5.69	3.47
413	69.387	3127	499385	5.70	3.50
423	102.46	3162	737414	5.87	3.50

Таблица 1. Зависимость электросопротивления (R), электроемкости (C) и диэлектрической проницаемости (ϵ) от температуры

<i>Т</i> , К	С, нФ	<i>R</i> , Ом	ε	lgɛ	lg <i>R</i>						
433	143.46	2753	1032495	6.01	3.44						
443	189.28	2352	1362266	6.13	3.37						
453	221.6	1887	1594876	6.20	3.28						
463	358.4	1301	2579438	6.41	3.11						
473	444.4	1010	3 198 388	6.50	3.00						
483	747.17	739.7	5377452	6.73	2.87						
Частота измерений 10 кГц											
293	6.0884	17 560	43819	4.64	4.24						
303	4.4818	23320	32256	4.51	4.37						
313	0.22448	103400	1616	3.21	5.01						
323	0.82123	74880	5910	3.77	4.87						
333	7.0577	15060	50795	4.71	4.18						
343	11.448	10210	82392	4.92	4.01						
353	13.064	8540	94023	4.97	3.93						
363	18.292	5910	131 649	5.12	3.77						
373	17.598	4920	126654	5.10	3.69						
383	21.276	3803	153125	5.19	3.58						
393	28.628	3050	206038	5.31	3.48						
403	33.349	2784	240016	5.38	3.44						
413	34.595	2970	248983	5.40	3.47						
423	45.167	3024	325071	5.51	3.48						
433	63.719	2591	458592	5.66	3.41						
443	77.797	2258	559912	5.75	3.35						
453	101.89	1783	733312	5.87	3.25						
463	160.85	1239	1157652	6.06	3.09						
473	203.42	970.7	1464033	6.17	2.99						
483	468.43	677.2	3371334	6.53	2.83						

Таблица 1. Окончание

гося на стенках реактора, показали образование хлопьевидных частиц графена (рис. 10) Рамановский спектр образца демонстрирует сигнал малослойного графена с характерными пиками D и G (1353, 1355 см⁻¹ и 1582, 1581 см⁻¹), так же можно наблюдать образование 2D-пика при 2707 и 2724 см⁻¹. Соотношение интенсивностей I_G/I_{2D} составляет 1.39 и 3.45, что говорит об образовании графена как с одно- так и многослойной структурой. Соотношение интенсивностей I_{2D}/I_G составляет 0.44 и 1.15 и говорит о том же (рис. 11, а и б).

По сооотношению интенсивностей полос $I_D/I_G - 0.34$ и 0.78, можно делать выводы о небольшом количестве дефектов материала. Степень графитизации углеродного материала составляет 42.84–50.70%.

Также был приведен анализ электродного материала после электродугового разряда. Рамановский спектр образца показал наличие D- и G-пиков при 1357 и 1598 см⁻¹ соответственно (рис. 12, а и б). После электродугового разряда электроды показывали более высокую проводимость (0.7 Ом) чем

до (7-10 Ом). Результаты КРС- и СЭМ-изображения образца представляют собой сигнал графена и графеносодержащего материала с характерными пиками D и G (1346, 1361 см⁻¹ и 1568, 1579 см⁻¹) (рис. 12, а и б). Можно наблюдать ярко выраженный 2D-пик при 2691 и 2725 см⁻¹, доказывающий образование графена и графеносодержащих материалов, о чем свидетельствуют СЭМ-снимки образца, которые представлены на рис. 13. Соотношение интенсивностей I_G/I_{2D} составляет 1.77 и 3.82 и говорит об образовании одно- и многослой структуры графена. Соотношение интенсивностей I_{2D}/I_G составляет 0.55 и 1.03, что указывает на образование от одного до трех слойного графена. По сооотношению интенсивностей полос І_D/І_G – 0.1 можно утверждать о малом количестве дефектов рассматриваемого образца. Степень графитизации образца составляет 54.56-85.20%.

Сравнивая все результаты образца, можно предположить, что при высокой силе тока (300 A) электродугового разряда графен и графеносодержащие материалы образуются и на стенках реактора, и на самом электроде. Самая высокая степень графитизации $G_f = 85.20\%$ соответствует графеносодержащему материалу, который образовался на поверхности электрода при 300 A, в связи с чем электрод (кокс) после электродуговой обработки был изучен на электрофизические свойства.

В табл. 1 приведены результаты измерения электрофизических характеристик графеносодержащего материала, полученного при 300 А.

Результаты исследований, представленные в табл. 1, показывают, что при исследуемом интервале температур (293–483 K) образец имеет большие значения частот, которые затем убывают от 1 до 5 кГц и 10 кГц: при температуре 293 K – $3.28 \cdot 10^6$ (1 кГц), $1.74 \cdot 10^5$ (5 кГц), $4.38 \cdot 10^4$ (10 кГц); а при температуре 483 K – $4.38 \cdot 10^7$ (1 кГц), $5.38 \cdot 10^6$ (5 кГц), $3.37 \cdot 10^6$ (10 кГц). Материал представляет интерес для микроконденсаторной технологии.

Исследование температурной зависимости электросопротивления (R) от температуры показывает, что данный материал в интервале 293—313 К проявляет металлическую проводимость, а при температурах 313—483 К — полупроводниковую (частота 10 кГц).

Результаты исследований показывают, что ширина запрещенной зоны данного материала в интервале 313–483 К равна 0.51 эВ и его можно отнести к узкозондовым полупроводникам.

Таким образом, в результате экспериментов на основе кокса из угля месторождений "Шубар-коль" марки "Д" (Казахстан) получены графено-содержащие материалы методом электродугового

разряда, который является наиболее перспективным способом получения наноматериалов и обеспечивает получение продукта с относительно высокой чистотой с малым дефектом. Выход графеносодержащего наноматериала составляет 3%.

Использование графена в качестве электродов для аккумуляторов, конденсаторов для замены литий-ионных батарей, а также для получения высокопрочных композитных материалов путем добавления небольшого количества графена, в электронной и строительной промышленности позволит решит экологические проблемы.

Экологический эффект предлагаемого способа заключается в создании экологически чистой технологии, основанной на переработке угля и углепродуктов, для получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Предложенный способ уникален тем, что сырьем, которое используется для синтеза графена и графеносодержащих материалов, является углепродукт (кокс), запасов которого достаточно в Казахстане, по сравнению с технологией получения графена и графеноподобных материалов из множества других прекурсоров (HNO₃, HCl, H_2SO_4 и др.) и с использованием других методов (метод Хаммерса, микромеханическое расщепление, термическое разложение SiC). Перспективность данных исследований заключается в возможности масштабного производства графена из углепродуктов, что приведет к появлению на рынке Казахстана материалов и композитов на их основе отечественного производства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Novoselov K.S., Fal'ko V.I., Colombo L., Gellert P.R., Schwab M.G., Kim K. // Nature. 2012. V. 490. P. 192. https://doi.org/10.1038/nature11458.
- He X., Li H., Ma J., Han H., Zhang C., Yu N., Xiao J. Qiu // Power Sources. 2017. V. 340. P. 183–191. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.11.073
- Chen Sh., Oyadiji S.O. // Mater. Today Phys. 2020.
 V. 15. P. 100257. https://doi.org/10.1016/j.mtphys.2020.100257
- Mattevi C., Kim H., Chhowalla M. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 3324–3334. https://doi.org/10.1039/c0jm02126a
- Neto A.H.C., Guinea F., Peres N.M.R., Novoselov K.S., Geim A.K. // Rev. Mod. Phys. 2009. V. 81. P. 109. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109
- Chen J.H., Jang C., Xiao S., Ishigami M., Fuhrer M.S. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 206–209. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.58
- Du X., Skachko I., Barker A., Andrei E.Y. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 491. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.199

- Qiu L., Liu J.Z., Chang S.L. // Nat. Commun. 2012. V. 3. P. 1–7. https://doi.org/10.1038/ncomms2251
- Worsley M.A., Pauzauskie P.J., Olson T.Y., Biener J., Satcher J.J., Baumann T.F. // J Amer. Chem. Soc. 2010.
 V. 132. P. 14067. https://doi.org/10.1021/ja1072299
- Olabi A.G., Abdelkareem M.A., Wilberforce T., Sayed E.T. // Renewable and Sustainable Energy Rev. 2020. V. 135. https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110026
- Ren X., Zhang S.S., Tran D.T., Read J. // J. Mater. Chem. 2011. V. 21. P. 10118. https://doi.org/10.1039/c0jm04170j
- Wang X., Zhi L., Müllen K. // Nano Lett. 2008. V. 8. P. 323.

https://doi.org/10.1021/nl072838r

- Ramanathan T., Abdala A., Stankovich S., Dikin D. // Nat. Nanotechnol. 2008. V. 3. P. 327. https://doi.org/10.1038/nnano.2008.96
- Cotul U., Parmak D.S., Kaykilarli C., Saray O., Uzunsoy D., Colak O. // Acta Physica Polonica A. 2018. V. 134. P. 288.
- Qin B., Zhang T., Chen H., Ma Y. // Carbon. 2016.
 V. 102. P. 494. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.02.074
- Zhang Y.H., Chen Z.Y., Ge X.M., Liang Y.J., Hu S.K., Sui Y.P., Yu G.H. // Materials Letters. 2018. V. 211. P. 258. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.09.100
- 17. John U., Michael U. // Vacuum. 2020. V. 182. P. 109767. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109767

УДК 537.311.322

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УДЕЛЬНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ИСКУССТВЕННОГО ГРАФИТА НА ОСНОВЕ ИЗОТРОПНОГО КОКСА

© 2021 г. А. А. Ершов^{1,*}, А. В. Дмитриев^{2,**}, Д. Б. Давлетов^{3,***}

¹ ФГБУН Институт математики и механики УрО РАН, 620108 Екатеринбург, Россия
 ² Челябинский государственный университет, 454001 Челябинск, Россия
 ³ Уфимский государственный авиационный технический университет, 450008 Уфа, Россия
 *e-mail: ale 10919@yandex.ru

e-mail: avdm@yandex.ru *e-mail: davletovdb@mail.ru Поступила в редакцию 19.06.2021 г. После доработки 01.07.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Приведены результаты численного расчета при известной определенной экспериментально температурной зависимости удельного электрического сопротивления искусственного графита на основе изотропного кокса с учетом формы и особенностей электрического подключения пластинчатых кристалликов в поликристалле. Для расчетов использовали цепочечную модель, в которой графитовые чешуйки были представлены как унимодальные пластинчатые кристаллы, имеющие электрические контакты между собой. Согласно этой модели, линии тока идут не только параллельно графитовой плоскости, но и перпендикулярно ей. Для оценки параметров микроструктуры искусственного графита использовали положение минимума на экспериментальной зависимости удельного электрического сопротивления от температуры. И, наоборот, проведена оценка влияния параметров цепочечной модели, включая анизометрию и анизотропию проводимости чешуек, сечение пятен контактов и их расположение на поверхности чешуек, на вычисляемое удельное электрическое сопротивление искусственного графита.

Ключевые слова: цепочечная модель, поликристаллический графит, удельное электрическое сопротивление, изотропный кокс

DOI: 10.31857/S0023117721060062

введение

Искусственные графиты широко используются как высокотемпературный конструкционный материал, с близкой к металлам проводимостью, в электротермических промышленных агрегатах. Для расчетов работы электротермических аппаратов используется температурная зависимость УЭС – важнейшее свойство искусственного графита. Ее анализ является актуальным объектом исследования с середины XX века [1, 2] и по настоящее время [3, 4]. Искусственный графит – это поликристалл, который получают с помощью нагрева заготовок на основе кокса до температур, обеспечивающих трехмерное упорядочение или графитацию. Упаковка кристалликов в искусственном графите определяется структурой исходного кокса. Кристаллики (структурные элементы) в поликристалле представляют собой подобные чешуйкам природного графита ламели, но в дальнейшем будем называть их графитовыми чешуйками.

Особенностью температурной зависимости УЭС искусственного графита является наличие характерного минимума при температуре около 700 К. Величина УЭС и ее температурная зависимость зависят от проводимостей чешуек графита параллельно и перпендикулярно графитовой плоскости, размеров и характера подключения чешуек в поликристалле [5, 6]. Особенности подключения чешуек включают сечения пятен контактов между чешуйками, расположение контактов на чешуйках и ориентацию чешуек. Для расчета величины УЭС предложена цепочечная модель, основанная на учете электрических подключений чешуек вдоль линий электрического тока в поликристалле.



Рис. 1. Схематичное изображение чешуйки графита.

В настоящей работе рассмотрены особенности математического расчета величины и температурной зависимости УЭС в приближении цепочечной модели с двухмерным распределением тока и унимодальностью чешуек для возможности оценки коэффициентов. Сравнение результатов математического моделирования проведено в виде численного расчета применительно к конструкционному графиту марки ГМЗ на основе изотропного кокса КНПС. Коэффициенты цепочечной модели связаны с такими параметрами кристаллической структуры, как размеры блоков мозаики, а также сечения пятен контактов и анизометрия чешуек. Эти параметры характеризуют структуру искусственного графита и ее изменение под действием внешних факторов, таких как нагрев, действие химически активной среды или радиация [7, 8], поэтому важно получение математической формулы для точного численного расчета величины и температурной зависимости УЭС на основе учитывающей пластинчатую структуру искусственного графита цепочечной модели.

Цепочечная модель. В работе [9] была получена следующая теоретическая формула для УЭС поликристаллического графита:

$$\rho^* = \frac{\rho_a}{(D-\varepsilon)H \cdot p} \cdot \cdot \left(1 + \nu^{-1}\eta^{-0.5} \cdot \frac{1}{\pi}(7-3P_3)\ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) + \nu^{-2}\eta^{-1} \cdot P_3\right),$$

где $\rho^* - Y \Theta C$ поликристаллического графита, $\rho_a - Y \Theta C$ чешуек параллельно графитовой плоскости, $\rho_c - Y \Theta C$ чешуек перпендикулярно графитовой плоскости, $D - \varphi \varphi$ фективный средний размер чешуек, $H - \varphi \varphi$ фективная средняя толщина чешуек, $\varepsilon - \varphi \varphi$ фективный линейный размер электрических контактов между чешуйками, $\nu = D/H$ – анизометрия чешуек, $\eta = \rho_a/\rho_c$ – анизотропия чешуек, P_3 – доля чешуек, подключенных по противоположным сторонам оснований, *p* – количество цепочек, проходящих через единицу площади сечения.

Однако данная формула является грубой. Результаты физического моделирования [5] свидетельствуют о том, что слагаемое $\frac{\rho_a}{(D-\varepsilon)H\cdot p} \cdot 1$ при температурах, меньших 300 К, должно отсутствовать, иначе теоретическое магнетосопротивление получается слишком большим, поэтому в работе [10] с помощью более аккуратных аппроксимаций была получена новая формула

$$\rho^* = K \cdot S(\varepsilon) \cdot \rho_a \left(\chi(\nu^{-1} \eta^{-0.5}) + \nu^{-1} \eta^{-0.5} \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) + \nu^{-2} \eta^{-1} \cdot P_3 \right), \quad (1)$$

где $\chi(\mu) = \frac{1}{2} \left(1 + \tanh\left(\frac{1}{2.6\mu} - 1.1\mu^2\right) \right) -$ срезающая функция, K – коэффициент на текстуру, $S(\varepsilon)$ – коэффициент на плотность.

Здесь произведение коэффициентов $K \cdot S(\varepsilon)$ на текстуру и плотность формально равно $\frac{1}{(D-\varepsilon)H \cdot p}$. Однако на самом деле значение ко-

эффициентов K и $S(\varepsilon)$ гораздо сложнее оценить, поскольку зачастую имеются сложные дефекты, связанные с растрескиванием в области контактов чешуек, их неправильной формой, наложением проводящих цепочек друг на друга. Также трехмерное растекание тока около пятна контакта заменяется двумерным, что также требует своего поправочного коэффициента. Однако для дальнейших целей достаточно заменить влияние всех перечисленных факторов одним коэффициентом.

В следующих разделах исследована применимость формулы (6) для моделирования УЭС конструкционного графита марки ГМЗ. Опишем поликристаллический графит с помощью цепочечной модели.

Представим пластинчатый поликристалл графита в виде множества проводящих цепочек. Звеньями этих цепочек будем считать графитовые чешуйки в форме параллелепипедов (рис. 1).

Соотношение ε/D (ε — длина контакта, D — длина всей чешуйки) может быть различным. Размер двух контактов на одной грани менее половины ее площади, в двумерном случае $\varepsilon/D < 1/2$, но с учетом неправильной формы чешуек верхней границей ε/D фактически является 1/3.

Выделим два основных вида подключения: подключение контактов по одну сторону основания 1–2 и подключение по противоположным сторонам оснований 1–3 (рис. 2).

6 2



Рис. 2. Схема расположения пятен контактов в двухмерном моделировании растекания тока при подключении кристаллов в поликристалле.

Пусть $P_{3.}$ — вероятность того, что случайно взятая чешуйка имеет подключения по противоположным сторонам оснований. Иначе говоря, это доля чешуек в материале, подключенных с протеканием электрического тока наискосок от направления слоев. Будем считать, что в пластинчатом поликристалле их доля достаточно мала, порядка 10—30%.

Для того чтобы теоретически оценить удельное электрическое сопротивление такого материала, брали образец длины l и поперечным сечением площади S, который в разрезе изображен на рис. 3.

Тогда его электрическое сопротивление

$$R \approx \frac{\overline{R}_{l}}{N} = \frac{\overline{r}_{_{3B}} \cdot \overline{n}_{_{3B}}}{p \cdot S} = \frac{\overline{r}_{_{3B}} \cdot \frac{l}{D - \varepsilon}}{p \cdot S},$$
 (2)

где \overline{R}_1 — эффективное среднее сопротивление одной цепочки, N — количество цепочек, $\overline{r}_{_{3B}}$ — среднее сопротивление одной чешуйки, $\overline{n}_{_{3B}}$ — среднее количество графитовых чешуек в одной цепочке, p — количество цепочек, проходящих через единицу площади сечения.

Из формул (2) и $R = l \cdot \rho^* / S$ следует формула для УЭС поликристалла графита вдоль оси *x*:

$$\rho^* = \frac{\overline{r}_{_{3B}}}{(D-\varepsilon) \cdot p} = K \cdot S(\varepsilon) \cdot H \cdot \overline{r}_{_{3B}}.$$
 (3)

Здесь среднее сопротивление одной чешуйки $\overline{r}_{_{3B}} = (1 - P_3) \cdot r_{_{3B1}} + P_3 \cdot r_{_{3B2}}$, где $r_{_{3B1}} - электрическое сопротивление чешуйки при подключении с одной стороны, <math>r_{_{3B2}} - электрическое сопротивление чешуйки при подключении наискосок.$

Для того чтобы вычислить сопротивление чешуйки, подключенной с одной стороны (см. рис. 2), электрический потенциал $\phi(x, y)$ можно прибли-

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021



Рис. 3. Цепочечная модель.

женно смоделировать с помощью решения следующей краевой задачи:

$$\begin{aligned} \left| \frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\sigma_c}{\sigma_a} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} &= 0, \ 0 < x < D, \ 0 < y < H, \\ \left| \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right|_{x=0,D} &= 0, \qquad y \in (0,H), \\ \left| \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right|_{y=H} &= 0, \qquad x \in (0,D), \\ \left| \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right|_{y=H} &= 0, \qquad x \in (0,E), \\ \left| \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right|_{y=0} &= \begin{cases} -\frac{1}{\varepsilon \sigma_c D}, \ x \in (0,\varepsilon), \\ 0, \qquad x \in (\varepsilon, D - \varepsilon), \\ \frac{1}{\varepsilon \sigma_c D}, \qquad x \in (D - \varepsilon, D), \end{cases} \end{aligned}$$
(4)

где $\sigma_a = 1/\rho_a -$ проводимость чешуйки параллельно графитовой плоскости, $\sigma_c = 1/\rho_c$ – проводимость чешуйки перпендикулярно графитовой плоскости, H – толщина чешуйки, D – длина и ширина чешуйки (рис. 1, 2).

Отметим, что допущение того, что нормальная составляющая плотности тока на поверхности контактов постоянна, нередко успешно применяется в моделировании, например в [11].

Аналогично, в случае подключения контактов наискосок, потенциал моделируется следующим образом:

$$\begin{split} \left[\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\sigma_c}{\sigma_a} \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} &= 0, \ 0 < x < D, \ 0 < y < H, \\ \frac{\partial \varphi}{\partial x} \Big|_{x=0,D} &= 0, \qquad y \in (0,H), \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} \Big|_{y=H} &= \begin{cases} -\frac{1}{\epsilon \sigma_c D}, \ x \in (0,\epsilon), \\ 0, \qquad x \in (\epsilon,D), \\ 0, \qquad x \in (\epsilon,D), \end{cases} \\ \frac{\partial \varphi}{\partial y} \Big|_{y=0} &= \begin{cases} 0, \qquad x \in (0,D-\epsilon), \\ -\frac{1}{\epsilon \sigma_c D}, \qquad x \in (D-\epsilon,D). \end{cases} \end{split}$$
(5)

<i>Т</i> , К	Параллельно оси текстуры	Перпендикулярно оси текстуры			
100	16.1	19.5			
150	12.3	15.2			
200	11.2	13.6			
250	10.4	12.2			
300	9.6	11.3			
400	8.4	10.2			
500	7.8	9.7			
600	7.5	9.3			
700	7.4	9.1			
800	7.5	9.2			
900	7.6	9.3			
1000	7.8	9.5			
1500	9.2	11.0			
2000	10.7	12.5			
2500	12.3	14.0			

Таблица 1. Удельное электрическое сопротивление графита ГМЗ

С использованием метода Фурье в [10] было вычислено электрическое сопротивление r_{381} одной чешуйки, с контактами 1 и 2, электрический потенциал которой описывается краевой задачей (4). В той же работе было вычислено электрическое сопротивление r_{382} для чешуйки с контактами 1 и 3, электрический потенциал которой описывается задачей (5). После подстановки выражения $\overline{r}_{38} = (1 - P_3) \cdot r_{381} + P_3 \cdot r_{382}$ в (2) и математической аппроксимации рядов [10] получаем формулу (1). Тем самым, закончено описание цепочечной модели.

Проверка формулы (1). Сравнение с УЭС ГМЗ. Для проверки формулы (1) использовали данные (табл. 1) удельного электрического сопротивления для искусственного графита марки ГМЗ параллельно оси текстуры [12].

Теоретическую зависимость удельного электрического сопротивления построили с помощью формулы (1). В качестве значений УЭС чешуек графита параллельно и перпендикулярно графитовой плоскости использовали величины сопротивлений, данных для отоженного пирографита (табл. 2) с пересчетом на размер блоков мозаики, полученный из температуры минимума УЭС.

Таблица 2. Удельное электрическое сопротивление отожженного пирографита (квазимонокристалла) УПВ-1Т параллельно и перпендикулярно графитовой плоскости и вычисленное для чешуек ГМЗ параллельно графитовой плоскости (с поправкой на размер блоков мозаики)

	УЭС	УЭС	УЭС
	параллельно	параллельно	перпендикуляр-
тк	графитовой	графитовой	но графитовой
<i>1</i> , K	плоскости для	плоскости для	плоскости для
	УП В -1Т,	чешуек ГМЗ,	УП В -1Т,
	10 ⁻⁶ Ом м	10 ⁻⁶ Ом м	10 ⁻⁶ Ом м
300	0.6	0.85	2100
400	0.7	0.95	1650
500	0.8	1.05	1300
600	0.9	1.15	1050
700	1.0	1.25	850
800	1.1	1.35	700
900	1.2	1.45	570
1000	1.3	1.55	470
1500	1.8	2.05	180
2000	2.3	2.55	120
2500	2.8	3.05	80

Поправку на размер блоков вычислили с помощью формулы Маттисена [13, 14]. Клейн [15] это правило использует в виде

$$\rho_a = C \cdot (l_p^{-1} + l_b^{-1}), \tag{6}$$

где l_p и l_b — длина свободного пробега при рассеянии носителей заряда на фононах и на границах мозаики, а C — некоторый коэффициент пропорциональности.

Для отожженного пирографита (квазимонокристалла) считали, что l_b равно 2 мкм. В то же время известно (см. [16, 17]), что при температуре 300 К для графита длина свободного пробега электронов при рассеянии на фононах составляет $l_p = 0.07$ мкм. Согласно табл. 2, $\rho_a = 0.6$ Ом мкм при 300 К, поэтому $C(0.07^{-1} + 2^{-1}) = 0.6$, откуда C = 0.04 Ом мкм².

Длина свободного пробега при рассеянии носителей заряда на фононах l_p является величиной, зависящей от температуры. На основании данных табл. 2 можно считать, что для УЭС вдоль слоев $l_p^{-1} = kT$, где k – некоторый коэффициент. Поскольку на каждые 100 К УЭС увеличивается на 0.1 Ом мкм, то $k \cdot C = 0.001$ Ом мкм K⁻¹. Следовательно, k = 0.025 мкм⁻¹ K⁻¹. Итак,

$$\rho_a = 0.04 \cdot (0.025 \cdot T + l_b^{-1}) \cdot 10^{-6} =$$

= (0.001 \cdot T + 0.04 \cdot l_b^{-1}) \cdot 10^{-6} [Om m].

Для графита ГМЗ можно с помощью формулы Кинчина [1] оценить l_b по температуре минимума УЭС, равной (согласно табл. 1) $T_{\min} = 700$ К. Таким образом, для графита ГМЗ $l_b = \frac{a}{T_{\min}^2} \approx 150$ нм = = 0.15 мкм, где $a = 7 \cdot 10^7$ нм K² [18, 6 (с. 143)]. Данная величина вполне соответствует материалу на основе кокса КНПС, величина l_b для которого

составляет 127 нм (данные работы [5]). Таким образом, для кристалликов ГМЗ полу-

чаем

$$\rho_a = 0.001 \cdot 10^{-6} \cdot T + 0.04 \cdot 10^{-6} \cdot 0.15^{-1} = 0.001 \cdot 10^{-6} \cdot T + 0.27 \cdot 10^{-6} \text{ [Omm]},$$

т.е. величина поправки равна

$$\Delta = 0.04 \cdot 10^{-6} \cdot 0.15^{-1} - 0.04 \cdot 10^{-6} \cdot 2^{-1} \approx 0.25 \cdot 10^{-6} \text{ [Om m]}.$$

Выберем параметры, используемые в теоретической формуле (1). На рис. 4 изображен график температурной зависимости УЭС графита марки ГМЗ и теоретической температурной зависимости УЭС поликристалла графита при $P_3 = 0.25$, v = 26.2, $\varepsilon/D = 1/4$.

Заметим, что данные значения являются не единственными, другие подходящие значения приведены в табл. 3.



Рис. 4. Соответствие теоретической и экспериментальной температурных зависимостей УЭС: 1 - табличные значения УЭС графита марки ГМЗ, 2 - теоретическая температурная зависимость УЭС поликристалла графита при $P_3 = 0.25$, v = 26.2, $\varepsilon/D = 1/4$.

Таким образом, при увеличении P_3 от 0 до 1 подходящая анизометрия v возрастает от 21 до 36.5, а относительная площадь пятна контакта ε/D снижается от 1/4.7 до 1/2.7.

Из этих результатов можно сделать вывод о том, что теоретическая температурная зависимость УЭС поликристалла графита, вычисленная по формуле (1), при таких параметрах может быть согласована с экспериментальными значениями (табл. 1). На абсолютную величину УЭС также влияет пористость искусственного графита, входящая в коэффициент $K \cdot S(\varepsilon)$, и которая легко может быть изменена операцией уплотнения. Однако пористость не меняет положения минимума, поэтому использованы относительные величины УЭС.

Таким образом, формула (1) позволяет добиться прямого соответствия вычисленных значений УЭС экспериментальным результатам. Заметим, что максимальная относительная погрешность теоретического описания формулой (1) таблич-

Номер	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>P</i> ₃	0	0.05	0.1	0.15	0.2	0.25	0.3	0.4	0.6	1
ν	21	22.8	23.8	25	26	26.2	27.5	29	32	36.5
ϵ/D	1/5	1/4.7	1/4.7	1/4.5	1/4.5	1/4	1/4	1/3.8	1/3.5	1/2.7
$K \cdot S(\varepsilon)$	3	3.1	3.1	3.15	3.2	3.2	3.2	3.3	3.3	3.5

Таблица 3. Параметры микроструктуры графита, при которых теоретическая УЭС близка к УЭС конструкционного графита марки ГМЗ

ных данных ГМЗ не превосходит 2.9%. Отметим также, что для соответствия экспериментальной кривой подходят целые серии теоретических параметров микроструктуры.

Оценка параметров микроструктуры по температурной зависимости УЭС поликристалла графита. Используя табл. 1 температурной зависимости УЭС графита, можно приближенно определить значения поправочного коэффициента $K \cdot S(\varepsilon)$, произведений $v^{-1} \ln \frac{D}{\varepsilon}$ и $v^{-2}P_3$. Для этого составим систему уравнений из четырех уравнений, используя формулу (1):

$$\rho^*(T_j) = K \cdot S(\varepsilon) \cdot (\rho_a(T_j) \cdot \chi(\nu^{-1} \eta^{-0.5}(T_j)) + \sqrt{\rho_a(T_j)\rho_c(T_j)} \cdot \nu^{-1} \ln \frac{D}{\varepsilon} + \rho_c(T_j) \cdot \nu^{-2} P_3, \quad j = \overline{1.4}.$$
(7)

Здесь с помощью $\rho_a(T)$, $\rho_c(T)$, $\rho^*(T)$ обозначаются УЭС чешуек параллельно графитовой плоскости, УЭС чешуек перпендикулярно графитовой плоскости и УЭС поликристалла графита при некоторой температуре T, $\eta^{-0.5}(T) = \sqrt{\frac{\rho_c(T)}{\rho_a(T)}}$, $\chi(\mu) = \frac{1}{2} \left(1 + \text{th} \left(\frac{1}{2.6} - 1.1 \mu^2 \right) \right)$. Отметим, что срезающая функция $\chi = 0$ при T = 300 К и $\chi = 1$ при

Используя значения $\rho^*(300) = 9.6$, $\rho^*(700) =$ = 7.4, *р** (1500) = 9.2 из табл. 1 и значения $\rho_a(300) = 0.85, \quad \rho_a(700) = 1.25, \quad \rho_a(1500) = 2.05,$ $\rho_c(300) = 2100, \ \rho_c(700) = 850, \ \rho_c(1500) = 180$ из табл. 2, из системы (7) можно определить значения $K \cdot S(\varepsilon)$, v^{-1} , $\ln \frac{D}{\varepsilon}$ и P_3 . Однако система (7) в силу нелинейности и слабой определенности сложна для решения даже численными методами, поэтому ее желательно упростить. Например, выше методом подбора было установлено, что при v = 26.2 наблюдается хорошее соответствие между теоретической температурной зависимостью УЭС поликристалла и значениями УЭС искусственного графита марки ГМЗ вдоль оси текстуры. Подставив в систему (7) значение анизометрии v = 26.2 и используя первые три ее уравнения, можно вычислить

$$K \cdot S(\varepsilon) = 3.17, \quad \varepsilon/D = 0.23, \quad P_3 = 0.22.$$

Вычислим также оценку поправочного коэффициента *К* на текстуру по аналогии с работой Рейнольдса [19]. Пусть $0 \le \theta \le \pi/2$ — угол между плоскостью чешуйки и основным направлением протеканию тока через поликристалл. Тогда $\rho^* = \frac{\rho_{3\phi}}{\sin \theta}, \text{ где } \rho_{3\phi} - \text{УЭС поликристалла в случае идеальной ориентации чешуек вдоль направления тока. Поправочный коэффициент$ *K*на текстуру можно определить как математическое ожидание

$$K = M\left(\frac{1}{\sin\theta}\right) = \iint_{\Gamma} \frac{1}{\sin\theta} I(\alpha,\theta) dS,$$

где Γ – поверхность верхней полусферы единичного радиуса, $I(\alpha, \theta)$ – плотность вероятности распределения положения чешуйки, определяемого с помощью углов $0 \le \alpha \le 2\pi$ и $0 \le \theta \le \pi/2$. В случае разориентации чешуек плотность распределения можно считать равномерной и рав-

ной
$$\frac{1}{S_{\Gamma}} = \frac{1}{2\pi}$$
, тогда

$$K = \frac{1}{2\pi} \iint_{\Gamma} \frac{1}{\sin \theta} dS =$$
$$= \frac{1}{2\pi} \int_{0}^{2\pi} \int_{0}^{\pi/2} \frac{1}{\sin \theta} \sin \theta d\theta d\alpha = \frac{\pi}{2} \approx 1.57$$

Поправка на плотность возникает из-за того, что проводящие чешуйки заполняют не весь объем поликристалла, а только его часть. При расчете поправки на плотность (пористость) будем считать, что

$$S(\varepsilon) = \frac{d_0}{d_k},$$

где d_0 – плотность чешуек, d_k – плотность поликристалла графита. Плотность поликристалла графита ГМЗ d_k , согласно [12], составляет 1.6– 1.72 г/см³. У монокристалла графита плотность $d_0 = 2.24$ г/см³. Соответственно, поправка только на плотность $S(\varepsilon)$ составляет 1.3–1.4.

В результате получаем, что оценкой коэффициента $K \cdot S(\varepsilon)$ является значение, равное 2.04—2.2. Эта оценка совпадает по порядку с величиной коэф-

фициента
$$K \cdot S(\varepsilon) = \frac{\rho^*}{\rho_a \left(\chi(\alpha) + \alpha \cdot \ln\left(\frac{D}{\varepsilon}\right) + \alpha^2 \cdot P_3 \right)}$$

где $\alpha = v^{-1} \eta^{-0.5}$ при некоторой температуре *T*, значение ρ^* взято из табл. 3 при температуре *T*, которая составляет 3–3.5. Расхождение этих оценок, возможно, объясняется грубостью модели и требует дополнительного рассмотрения.

Исследование влияния параметров микроструктуры на температурную зависимость УЭС поликристалла графита. Возъмем за основу значения

T = 1500 K.



Рис. 5. Зависимость УЭС от эффективного значения сечения контактов: $1 - \epsilon/D = 0.1$, $2 - \epsilon/D = 0.2$, $3 - \epsilon/D = 0.25$, $4 - \epsilon/D = 0.33$.

параметров $\varepsilon/D = 0.25$, $P_3 = 0.25$ и v = 26.2 и рассмотрим влияние каждого из них на УЭС по отдельности. Варьируя эти параметры, можно оценить возможные интервалы их изменения.

Как показано в [6, 20], значительной частью УЭС является контактное сопротивление. Непосредственное влияние на него оказывает эффективная ширина электрических контактов между чешуйками графита. На рис. 5 изображена теоретическая относительная температурная зависимость УЭС по отношению к УЭС графита при T = = 2500 К при изменении параметра ε/D . Отметим, что отношение ε/D слабо влияет на положение минимума УЭС: минимумы всех линий 1–4 на рис. 5 примерно соответствуют экспериментальному значению минимума УЭС графита ГМЗ при 700 К.

Как было замечено выше, в силу геометрии чешуек верхней границей параметра ε/D можно считать 1/3. Нижняя граница может приближаться к нулю, однако можно заметить, что при $\varepsilon/D < 0.1$ характерный минимум УЭС поликристалла графита начинает сглаживаться и уходить в зону высоких температур.

Кроме сечения пятна контакта на УЭС оказывают влияние вероятность подключения чешуек и их эффективная анизометрия. На рис. 6 и 7 изображены относительные температурные зависимости УЭС при изменении этих параметров.

Как видно на рис. 6, изменение вероятности подключения изменяет наклон графита, сдвигает положение минимума, однако при любом его значении график УЭС имеет форму, характерную для УЭС поликристалла графита. Таким образом, с математической точки зрения вероятность P_3 может изменяться от 0 до 1, однако с физической точки зрения 0 < P_3 < 0.33.



Рис. 6. Влияние вероятности подключения чешуек на УЭС поликристалла графита: $1 - P_3 = 0, 2 - P_3 = 0.25, 3 - P_3 = 0.5, 4 - P_3 = 0.75, 5 - P_3 = 1.$



Рис. 7. Зависимость УЭС от анизометрии: 1 - v = 20, 2 - v = 23, 3 - v = 26.2, 4 - v = 30, 5 - v 35.

Заметим, что относительно небольшое увеличение анизометрии значительно уменьшает УЭС и сдвигает температуру минимума в сторону более низких температур. По наблюдаемым характерным температурам минимума можно заключить, что анизометрия v составляет величину порядка 16—40.

Наконец, в абсолютное значение УЭС свой вклад вносит коэффициент на текстуру и плотность $K \cdot S(\varepsilon)$, однако его изменение не приводит к изменению характера температурной зависимости УЭС и положения его минимума.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Температурная зависимость УЭС монокристалла графита в настоящее время хорошо изучена [21]. Однако УЭС поликристалла графита имеет более сложное поведение, а именно: УЭС имеет характерный минимум при температуре около 700 К. Интерпретация температурной зависимости УЭС поликристалла графита обычно дается с использованием качественной характеристики ее vчастков. При низкой температуре вид зависимости подобен наблюдаемой у полупроводников, и определяется энергией активации. При высокой температуре считается, что электрон-фононное взаимодействие определяет металлоподобный характер температурной зависимости. Положение минимума относят к переходной области.

Результаты использования цепочечной модели хорошо согласуются с экспериментальными ланными несмотря на то. что вычисления проведены без учета температурного растрескивания [22-24]. Однако, по-видимому, растрескивание в искусственных графитах на основе порошка имеет меньшее влияние на УЭС, чем в модельной композиции на основе природного чешуйчатого графита [10]. Возможно, критическое значение для необходимости учета температурного растрескивания имеет средний размер чешуек.

В качестве направления дальнейших исследований цепочечной модели можно предложить теоретическое обоснование эмпирической формулы Кинчина $l_b = \frac{a}{T_{\min}^2}$ [1], так как l_b влияет на

УЭС в виде поправки к ρ_a (12).

выводы

Проведено исследование по соответствию УЭС графита ГМЗ и УЭС, рассчитанного по цепочечной модели. Показано, что ее четырех параметров ($K \cdot S(\varepsilon), \varepsilon/D, P_3$ и v) достаточно для моделирования УЭС графита ГМЗ на интервале температур 300-2500 К с относительной погрешностью, не превосходящей 2.9%. Улучшив оценку параметра $K \cdot S(\varepsilon)$, можно исключить его из "свободно изменяемых" параметров. Срезающая функция х не является "параметром", так как она была получена только из соображений математической аппроксимации сумм рядов и без изменений использована для другого материала [10].

Введение в цепочечную модель поправки на размер блоков мозаики по правилу Маттисена не только увеличило ее точность, но и может позволить теоретически обосновать зависимость среднего размера блоков и температуры минимума УЭС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kinchin G.H. // Pros. Roy. Soc. London. 1953. V. 217. № 1128. P. 9. https://doi.org/10.1098/rspa.1953.0043

- 2. Wagner P., O'rourke J., Armstrong P. // J. Amer. Ceramic Society. 1972. V. 55. P. 214. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11262.x
- 3. Pedraza D.F., Klements P.G. // Carbon. 1993. V. 31. № 6. P. 951. https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90197-I
- 4. Iwashita N., Imagawa H., Nishiumi W. // Carbon. 2013. V. 61. P. 602. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.05.042

5. Веселовский В.С. Угольные и графитовые кон-

- струкционные материалы. М.: Наука, 1966. 228 с.
- 6. Дмитриев А.В. Научные основы разработки способов снижения удельного электрического сопротивления графитированных электродов: монография. Челябинск: ЧГПУ, 2005. 198 с.
- 7. Kvaw S.T., Tanner D.W.J., Becker A.A., Sun W., Tsang D.K.L. // Proc. Mater. Sci. 2014. V. 3. P. 39. https://doi.org/10.1016/j.mspro.2014.06.009
- 8. Freeman H., Jones A., Ward M., Hage F., Tzelepi N., Ramasse Q., Scott A., Brydson R. // Carbon. 2016. V. 103. P. 45.

https://doi.org/10.1016/j.carbon.2016.03.011

9. Дмитриев А.В., Ершов А.А. // Математическое моделирование. 2016. Т. 26. № 10. С. 125. [Mathematical Models and Computer Simulations, 2017. V. 9. P. 318.

https://doi.org/10.1134/S2070048217030061]

- 10. Дмитриев А.В., Ершов А.А. Растрескивание при уплотнении модельной композиции на основе природного чешуйчатого графита и пека связующего // XTT. 2018. № 4. С. 52. [Solid Fuel Chemistry, 2018. V. 52. Nº 4. P. 260. https://doi.org/10.3103/S036152191804002X] https://doi.org/10.1134/S0023117718040023
- 11. Филиппов В.В., Заворотний А.А., Тигров В.П. // Изв. вузов. Физика. 2019. Т. 62. № 1 (733). С. 92. [Russian Physics Journal. 2019. V. 62. № 1. P. 1051. https://doi.org/10.1007/s11182-019-01689-w
- 12. Соседов В.П. Свойства конструкционных материалов на основе углерода (справочник). М.: Металлургия, 1975. 336 с.
- 13. Matthiessen A., Vogt C. // Philos. Trans. R. Soc. London. 1864. V. 154. P. 167. https://doi.org/10.1098/rstl.1864.0004
- 14. Reif-Acherman S. // Proc. IEEE. 2015. V. 103. № 4. P. 713. https://doi.org/10.1109/JPROC.2015.2414487
- 15. Klein C.A. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 11. P. 3338. https://doi.org/10.1063/1.1931167
- 16. Klein C.A. // Rev. Mod. Phys. 1962. V. 34. № 1. P. 56. https://doi.org/10.1103/RevModPhys.34.56
- 17. Spain I.L. // Chemistry and Physics of Carbon. 1973. V. 8. P. 1. URL: https://www.google.ru/books/edition/Chemistry Physics of Carbon/YLVP50Lxv3gC?hl=ru&gbpv=1&dg= isbn:0824717554&printsec=frontcover

- 18. Лутков А.И., Волга В.И., Дымов Б.К. // Заводск. лаборатория. 1973. № 10. С. 1201.
- 19. *Reynolds W.N.* // Carbon. 1968. V. 6. № 2. P. 277. https://doi.org/10.1016/0008-6223(68)90023-7
- 20. Дмитриев А.В., Ершов А.А. // XTT. 2011. № 6. С. 53. [Solid Fuel Chemistry, 2011. V. 45. P. 411. https://doi.org/10.3103/S0361521911060036] https://doi.org/10.3103/S0361521911060036
- 21. *Hridis K.P.* Some aspects of electronic transport in graphite and other materials: Ph.D. thesis. Gainesville: University of Florida, 2012. 112 p. URL:

https://ufdcimages.uflib.ufl.edu/UF/E0/04/44/51/00001/ PAL_H.pdf

- Mrosovski S. // Proc. of the 1 and 2 Conference on Carbon. 1956. P. 31. URL: https://personal.ems.psu.edu/~radovic/1953/papers/1953_31.pdf
- 23. *Slage O.D.* // Carbon. 1969. V. 7. № 3. P. 337. https://doi.org/10.1016/0008-6223(69)90120-1
- 24. Shen K., Cao X., Huang Z., Shen W., Kang F. // Carbon. 2021. V. 177. P. 90. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2021.02.055

УДК 662.7

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НА РАВНОВЕСНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ГАЗИФИКАЦИИ В СМЕСЯХ КИСЛОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

© 2021 г. И. Г. Донской^{1,*}

1 ФГБУН Институт систем энергетики имени Л.А. Мелентьева СО РАН, 664033 Иркутск, Россия

*e-mail: donskoy.chem@mail.ru Поступила в редакцию 05.02.2021 г. После доработки 17.03.2021 г. Принята к публикации 06.04.2021 г.

С помощью равновесного термодинамического моделирования исследован процесс газификации твердых топлив разного элементного состава в смесях O_2/N_2 и O_2/CO_2 . Получены расчетные зависимости характеристик процесса (температура, выход углеродного остатка) от состава дутья и стехиометрического соотношения. Добавление углекислого газа, с одной стороны, способствует конверсии углерода за счет увеличения концентрации газифицирующих агентов, с другой – снижает температуру процесса из-за увеличения теплоемкости и эндотермического эффекта реакции газификации. Эффективность применения смесей O_2/CO_2 для газификации топлив растет с увеличением содержания углерода. Наибольший химический к.п.д. газификации кокса и каменного угля достигается при начальной концентрации CO_2 порядка 40–60 об. %.

Ключевые слова: *газификация*, *диоксид углерода*, *уголь*, *биомасса*, *термодинамическое моделирование* **DOI:** 10.31857/S0023117721040022

Повышение экологической эффективности использования твердого топлива требует развития новых технологий его термохимической конверсии. Одной из основных проблем использования твердого топлива является неизбежное образование значительных количеств углекислого газа [1]. Перспективы снижения выбросов СО₂ (carbon capture and storage, CCS) открываются с использованием новых угольных технологий, таких как ТЭС с внутрицикловой газификацией (*IGCC*) и переход на обогащенное кислородом дутье (охуfuel) [2, 3]. При этом CO_2 может быть извлечен двумя возможными способами. Первый – удаление углерода до камеры сгорания (pre-combustion), когда генераторный газ проходит конверсию водяным паром, что позволяет использовать СО для получения дополнительного H₂, а продукты конверсии разделяются (абсорбционными, мембранными и химическими методами [4, 5]. После этого обогащенный водородом газ сжигается, а СО₂ концентрируется и отправляется на захоронение. Второй способ – удаление углерода из продуктов сгорания (post-combustion), аналогичен таковому для традиционных систем CCS: газовая смесь охлаждается и компримируется до условий конденсации, после чего СО2 отделяется от других газов и захоранивается. Упростить выделение СО₂ в варианте post-combustion можно с помощью oxvfuel-сжигания, когда концентрация кислорода в дутье обычно выше, чем в воздухе, а роль балласта вместо азота играет смесь продуктов сгорания -СО₂ и H₂O. Сжигание в смеси кислорода и продуктов сгорания имеет лучшие экологические характеристики по сравнению с традиционным сжиганием в воздухе: во-первых, очевидно, что при этом образуется меньше оксидов азота (только топливные); во-вторых, полученные дымовые газы могут быть очищены до высоких концентраций СО₂, допускающих его простую утилизацию. Технологии сжигания в смесях с продуктами сгорания считаются самым технически эффективным, но при этом одним из наиболее дорогих вариантов систем *CCS* [6, 7]. Среди других проблем, помимо дороговизны, можно отметить требования к очистке дымовых газов от оксидов серы и азота [8]. Исследуются комбинированные технологии, например сжигание топлив с разбавлением горячими продуктами сгорания [9], использование СО2 в качестве дутьевого агента при пылеугольной газификации [10, 11].

В работах [12, 13] рассматривается сжигание генераторного газа с рециркуляцией СО₂ из про-

дуктов сгорания. В [14, 15] показано, что избыток CO_2 в составе рабочего тела снижает к.п.д. газотурбинной установки. Предлагается также использование CO_2 в качестве рабочего тела в комбинированных циклах [16, 17].

При кислородной газификации угля использование СО₂ в качестве транспортной среды для угольных частиц повышает среднюю степень конверсии топлива [18, 19], но при этом сужается область устойчивости факела [20]. В атмосфере углекислого газа диффузия кислорода к области горения замедляется, концентрация активных частиц снижается. Интенсивность тепловыделения на фронте горения может уменьшиться на 20-25% [21]. Для описания выгорания одиночных частиц, как правило, применяются широко используемые диффузионно-кинетические модели с разными поправками на структуру приповерхностного слоя, однако при высокой концентрации диоксида углерода вклад отдельных реакций может существенно изменяться [22, 23]. Изменение состава среды приводит к изменению условий тепломассопереноса, которые также влияют на поведение топливных частиц [24, 25]. В работе [26] рассматривается задача о воспламенении угольной частицы с более подробной детализацией химической кинетики разложения органической массы в одномерной. Влияние концентрации кислорода на профиль температуры в реакторе исследовалось в [27].

Для упрощения субмоделей термохимических превращений часто применяют равновесные термодинамические модели и их сочетания с моделями гетерогенной кинетики [28, 29]. В работе [30] один из вариантов кинетико-термодинамических моделей применялся для исследования эффективности высокотемпературной газификации угольной пыли в смесях O_2/CO_2 : расчеты показали, что высокая концентрация CO_2 позволяет эффективнее использовать теплоту сгорания топлива даже при снижении температуры реакции (из-за высокой теплоемкости CO_2). В публикуемой работе рассматривается процесс газификации без нагрева дутья.

МОДЕЛЬ ТЕРМОХИМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ И ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ

Для исследования границ термохимической эффективности углекислотной конверсии твердых топлив было проведено термодинамическое моделирование. Подобная модель была применена в работе [31] для оценки влияния избытка водяных паров на эффективность процесса газификации угля. При газификации твердого топлива определяющее значение имеют следующие брутто-реакции:

$$CH_aO_bN_cS_d = \beta_1C + \beta_2H_2 + \beta_3N_2 + \beta_4H_2S + \beta_5NH_3 + \beta_6CO + \beta_7CO_2 + \beta_8H_2O,$$
(1)

$$2C + O_2 = 2CO,$$
 (2)

51

$$C + CO_2 = 2CO, (3)$$

$$C + H_2 O = CO + H_2, \tag{4}$$

$$2\mathrm{CO} + \mathrm{O}_2 = \mathrm{CO}_2,\tag{5}$$

$$2H_2 + O_2 = 2H_2O,$$
 (6)

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2.$$
 (7)

Реакция (1) моделирует процесс пиролиза: состав пролуктов и тепловой эффект этой реакции неоднозначно определяются исходным составом, а зависят от условий протекания (в том числе и от динамических характеристик, но при равновесном моделировании эти параметры не учитываются). Реакции (2), (3) и (5) в сумме дают полное сгорание углерода до диоксида углерода. При высокой концентрации диоксида углерода в начальном состоянии равновесие в реакции (3) смещается в сторону продуктов, а в реакциях (5) и (7), наоборот, - в сторону реагентов, поэтому в режимах газификации с разбавлением кислорода диоксидом углерода можно ожидать повышения полноты конверсии топлива и уменьшения выхода водорода.

Для газовой фазы принимается уравнение состояния идеального газа, конденсированные вещества образуют идеальные однокомпонентные фазы. Тогда задача расчета химического состояния газовой фазы выглядит следующим образом [32]:

Найти

$$\mathbf{n}^{eq} = \arg\max S(\mathbf{n})$$

при условиях:

$$S(\mathbf{n},T) = \sum_{j=1}^{N_g} n_j^g \left(s_j^g \left(T \right) + R \ln \frac{n_j^g}{\sigma^g} \right) + \sum_{k=1}^{N_c} n_j^c s_j^c (T),$$

$$\mathbf{A}(\mathbf{n} - \mathbf{n}^{\text{in}}) = 0,$$

$$\sum_{j}^{N_g + N_c} h_j(T) n_j = \sum_{j}^{N_g + N_c} h_j(T^{\text{in}}) n_j^{\text{in}},$$

$$\mathbf{n} \ge 0.$$

Здесь S — термохимическая энтропия системы, Дж K^{-1} ; **n** — вектор состава системы, моль (**n**ⁱⁿ вектор начального состава, **n**^{eq} — равновесный состав), индексы g и c относятся к газовой фазе и конденсированным фазам соответственно; s_i —

Таблица 1. Состав топлив

Характеристика топлива	Обозначение	Кокс	Каменный уголь	Бурый уголь	Биомасса
Влажность на рабочую массу	W ^r , %	5	9	12	10
Зольность на сухую массу	$A^d, \%$	10	20	9	1
Выход летучих веществ на сухую беззольную массу	V ^{daf} , %	9	30	48	85
Содержание углерода на сухую беззольную массу	C ^{daf} , %	92	81	69.4	49.5
Содержание водорода на сухую беззольную массу	H ^{daf} , %	2.5	3.5	4.9	6.3
Содержание кислорода на сухую беззольную массу	O ^{daf} , %	4.99	13.2	24.3	44.15
Содержание азота на сухую беззольную массу	N ^{daf} , %	0.01	2.0	0.9	0.05
Содержание серы на сухую беззольную массу	S ^{daf} , %	0.5	0.3	0.5	0

удельная мольная энтропия *j*-го компонента, Дж моль⁻¹ K⁻¹; h_j – удельная мольная энтальпия *j*-го компонента, Дж моль⁻¹; R – универсальная газовая постоянная; σ^g – общее количество молей газовой фазы, моль; **А** — матрица материального баланса (матрица элементного состава компонентов). Термохимические данные веществ взяты из таблиц работы [33]. Энтальпия твердых топлив



Рис. 1. Расчетные характеристики процесса газификации кокса в смесях O₂/N₂ (a)–(в) и O₂/CO₂ (г)–(е): адиабатическая температура, K (a), (г); химический к.п.д., % (б), (д); выход углерода, моль/кг (в), (е).



Рис. 2. Расчетные характеристики процесса газификации каменного угля в смесях O_2/N_2 (a)–(в) и O_2/CO_2 (г)–(е): адиабатическая температура, K (a), (г); химический к.п.д., % (б), (д); выход углерода, моль/кг (в), (е).

определяется через теплотворную способность и энтальпии продуктов сгорания. Поскольку интересуют, в первую очередь, режимы газификации, то исходное топливо отсутствует в состоянии равновесия и недожог моделируется чистым углеродом. В связи с этим решение не чувствительно к удельным энтропиям исходного топлива: их значения могут быть приняты с большой степенью произвола.

Решение задачи равновесия в принятых приближениях существует и единственно, что следует из выпуклости энтропии для таких систем [34, 35]. Для численного решения используется один из вариантов метода оптимального спуска [34].

Индикаторами эффективности режимов являются адиабатическая температура процесса, выход твердого остатка и химический к.п.д. газификации, равный отношению теплот сгорания гене-

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021

раторного газа и топлива, из которого он был получен:

$$\eta = \frac{q_{\rm CO} n_{\rm CO} + q_{\rm H_2} n_{\rm H_2} + q_{\rm CH_4} n_{\rm CH_4}}{Q_f} \cdot 100\%.$$

Здесь Q_f — удельная теплотворная способность топлива, q_j — теплотворная способность *j*-го газообразного продукта, n_j — равновесный выход *j*-го газообразного продукта в расчете на 1 кг исходного топлива. Теплотворная способность газа рассчитывается по основным горючим компонентам: СО, H₂ и CH₄. Равновесный химический к.п.д. газификации определяется стехиометрическими и температурными факторами [36]. В работе исследуются только влияние состава топлива и отношение топливо/окислитель. Начальная температура газифицирующего агента во всех случаях равна 300 K, давление — 1 атм.

ДОНСКОЙ



Рис. 3. Расчетные характеристики процесса газификации бурого угля в смесях O_2/N_2 (а)–(в) и O_2/CO_2 (г)–(е): адиабатическая температура, K (а), (г); химический к.п.д., % (б), (д); выход углерода, моль/кг (в), (е).

Для оценки влияния сорта топлива расчеты проведены для четырех топлив с разным составом. Кокс — пример "идеального" топлива с высоким содержанием углерода, биомасса — низкокалорийного топлива. Для расчетов взяты кузнецкий каменный уголь и бурый уголь Березовского месторождения [37]. Состав топлив приведен в табл. 1.

Помимо состава топлива переменными параметрами в расчетах являются относительный расход окислителя α (рассчитанный по отношению к стехиометрическому расходу кислорода), концентрация кислорода в дутье (от 21 до 90 об. %); разбавители — азот (традиционные режимы) и углекислый газ (перспективные режимы).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ РАСЧЕТОВ

Равновесные характеристики процесса газификации кокса (рис. 1) в смесях O₂/N₂ слабо зависят от концентрации кислорода: изолинии химического к.п.д. параллельны оси абсцисс до значений α порядка 0.5. При высоких температурах ход изолиний меняется, что связано с термической диссоциацией продуктов сгорания (смещение изолиний наблюдается для всех топлив). Отметим, что термохимические данные для температур выше 3000 К определялись экстраполяцией данных [33], однако эта область параметров практически нереализуема из-за требований к материалам. Максимальный химический в смесях O_2/N_2 к.п.д. равен 72% и почти не зависит от концентрации кислорода. В смесях О2/СО2 максимальный химический к.п.д. резко возрастает до 89% благодаря полезному использованию теплоты в эндотермических реакциях газификации за счет СО₂, который в избытке присутствует в газовой фазе. Область полной конверсии также смещается в область меньших расходов окислителя.



Рис. 4. Расчетные характеристики процесса газификации биомассы в смесях O_2/N_2 (а)–(в) и O_2/CO_2 (г)–(е): адиабатическая температура, K (а), (г); химический к.п.д., % (б), (д); выход углерода, моль/кг (в), (е).

Из-за того, что удельная молярная теплоемкость CO_2 выше, чем у N_2 , а реакция газификации имеет эндотермический эффект, адиабатическая температура газификации кокса в условиях разбавления кислорода продуктами сгорания оказывается намного ниже. С увеличением концентрации кислорода влияние разбавителя уменьшается, поэтому поведение характеристик в верхней части диаграмм практически совпадает.

Похожие закономерности наблюдаются при газификации каменного угля (рис. 2), однако из-за меньшего содержания углерода в составе максимальный химический к.п.д. в смесях O_2/N_2 оказывается порядка 83%. Из-за меньшей теплотворной способности по сравнению с коксом температура газификации оказывается меньше. При газификации в смесях O_2/CO_2 максимальный химический к.п.д. составляет 88% — почти на том же уровне, что и в случае кокса.

Для бурого угля (рис. 3) максимальные значения к.п.д. в смесях О₂/N₂ и О₂/СО₂ оказываются близки: примерно 88% для обоих разбавителей. Топология химического к.п.д. для обоих типов смесей довольно близка (в т.ч. максимальные значения достигаются при одних и тех же параметрах), хотя отличие температур в этой же области параметров ($\alpha = 0.4 - 0.6$), наоборот, оказывается наибольшим. Бурый уголь как топливо с высоким выходом летучих можно газифицировать при меньших значениях α по сравнению с каменным углем в смесях О2/N2. Однако из-за его меньшей калорийности температура реакции недостаточна для эффективной утилизации теплоты в реакции углерода топлива с углекислым газом, поэтому газификация бурого угля в смесях О₂/СО₂ требует немного больших значений α и образование горючих компонентов за счет добавления СО₂ нивелируется добавлением окислителя.



Рис. 5. Сравнение максимального химического к.п.д. газификации разных топлив в смесях O₂/N₂ и O₂/CO₂: кокс (а), каменный уголь (б), бурый уголь (в), биомасса (г).

Для газификации биомассы (рис. 4) наблюдаются те же закономерности, что и для бурого угля. Биомасса — это топливо с самым высоким выходом летучих веществ (из рассмотренных в данной работе), поэтому изменение состава смеси с O_2/N_2 на O_2/CO_2 приводит к ухудшению характеристик газа при низких концентрациях кислорода и почти не меняет их при высоких концентрациях кислорода.

Максимальные значения равновесного химического к.п.д. для разных концентраций окислителя приведены на рис. 5. С увеличением выхода летучих и уменьшением массового содержания углерода в топливе различия между зависимостями химического к.п.д. в O_2/N_2 и O_2/CO_2 становятся все менее и менее заметными (хотя и не исчезают). Чем выше содержание углерода в топливе, тем больше положительный эффект от использования CO_2 в качестве разбавителя: при окислении летучих веществ бурого угля и биомассы образуется достаточно газообразных окислителей для регенерации выделяющейся при окислении теплоты. Таким образом, высокоуглеродистые топлива, такие как каменный уголь и кокс, оказываются наиболее подходящим топливом для газификации в смесях O₂/CO₂.

выводы

С помощью равновесного термодинамического моделирования исследована предельная эффективность процессов газификации разных сортов твердого топлива в смесях O_2/CO_2 . В отличие от процессов газификации в смесях O_2/N_2 , при использовании смесей O_2/CO_2 стехиометрические ограничения на конверсию углерода ослабляются. Присутствующий в избытке CO_2 вступает в реакцию с углеродом, повышая выход горючих газов, но существенно снижая температуру (на 100–200 K). Эффект от использования CO_2 зависит также от концентрации кислорода: при низких концентрациях кислорода температура процесса оказывается недостаточно высокой из-за разбавления (при этом использование CO_2 , наоборот, снижает химический к.п.д. газификации бурого угля и биомассы); при высоких концентрациях кислорода концентрация CO_2 оказывается недостаточно высокой для эффективной конверсии углерода. В таких условиях использование смесей O_2/CO_2 в качестве газифицирующего агента оказывается благоприятным только для высокоуглеродистых топлив. Наибольший эффект наблюдается при концентрации кислорода 50– 60 об. %. Углекислый газ может также выступать в качестве добавки для управления температурой процесса, например при использовании комбинированного дутья.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых кандидатов наук (МК-157.2020.8).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Зайченко В.М., Штеренберг В.Я. // Теплоэнергетика. 2019. № 6. С. 75. [Thermal Engineering. 2019. V. 66. P. 440]

https://doi.org/10.1134/S0040601519060107

- Thattai A.T., Oldenbroek V., Schoenmakers L., Woudstra T., Aravind P.V. // Appl. Thermal Eng. 2017. V. 114. P. 170.
 - https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.167
- Chen L., Yong S.Z., Ghoniem A.F. // Progr. Energy Combust. Sci. 2012. V. 38. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2011.09.003
- 4. *Kunze C., Spliethoff H.* // Appl. Energy. 2012. V. 94. P. 109.
 - https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.01.013
- Shi B., Xu W., Wu W., Kuo P.-C. // Energy Conv. Manag. 2019. V. 195. P. 290. https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.05.006
- Cau G., Tola V., Ferrara F., Porcu A., Pettinau A. // Fuel. 2018. V. 214. P. 423. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.023
- Zhou C., Shah K., Song H., Zanganeh J., Doroodchi E., Moghtaderi B. // Energy Fuels. 2016. V. 30. № 3. P. 1741. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02209
- Toftegaard M.B., Brix J., Jensen P.A., Glarborg P., Jensen A.D. // Progr. Energy Combust. Sci. 2010. V. 36. P. 581. https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.02.001
- Zhang Z., Li X., Zhang L., Luo C., Lu B., Xu Y., Liu J., Chen A., Zheng C. // Fuel Proc. Tech. 2019. V. 184. P. 27.

https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.11.011

 Kidoguchi K., Hara S., Oki Y., Kajitani S., Umemoto S., Inumaru J. // Proc. ASME 2011 Power Conference (Denver, USA, July 12–14 2011). 2011. V. 2. P. 485.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021

- Ishi H., Hayashi T., Tada H., Yokohama K., Takashima R., Hayashi J. // Appl. Energy. 2019. V. 233–234. P. 156. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2018.10.021
- Romano M.C., Lozza G.G. // Int. J. Greenhouse Gas Control. 2010. V. 4. P. 469. https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2009.11.010
- Oki Y., Hara S., Umemoto S., Kidoguchi K., Hamada H., Kobayashi M., Nakao Y. // Energy Proc. 2014. V. 63. P. 471. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.11.050
- Prawobo B., Aziz M., Umeki K., Susanto H., Yan M., Yoshikawa K. // Appl. Energy. 2015. V. 158. P. 97. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.060
- Filippov P.S., Lazebniy I.P., Ryzhkov A.F. // J. Phys. Conf. Ser. 2020. V. 1565. P. 012096. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1565/1/012096
- Allam R., Martin S., Forrest B., Fetvedt J., Lu X., Freed D., Brown G.W.Jr., Sasaki T., Itoh M., Manning J. // Energy Proc. 2017. V. 114. P. 5948. https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.03.1731
- 17. Weiland N.T., White C.W. // Fuel. 2018. V. 212. P. 613. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.10.022
- Botero C., Field R.P., Herzog H.J., Ghoniem A.F. // Appl. Energy. 2013. V. 104. P. 408–417. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.11.028
- Tupsakhare S., Dooher J., Modroukas D., Castaldi M. // Fuel. 2019. V. 256. P. 115848. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.115848
- Watanabe H., Ahn S., Tanno K. // Energy. 2017. V. 118.
 P. 181. https://doi.org/10.1016/j.energy.2016.12.031
- 21. *Jimenez S., Gonzalo-Tirado C. //* Combust. Flame. 2017. V. 176. P. 94. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.09.024
- 22. *Yin C., Yan J.* // Appl. Energy. 2016. V. 162. P. 742. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.10.149
- 23. Yu J., Ou W., Zhou K. // Fuel. 2014. V. 124. P. 173. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.101
- 24. Senneca O., Scala F., Chirone R., Salatino P. // Fuel. 2017. V. 201. P. 65. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.034
- Kriebitzsch S., Richter A. // Combust. Flame. 2020. V. 211. P. 185. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.08.028
- 26. *Maffei T., Khatami R., Perucci S., Faravelli T., Ranzi E., Levendis Y.A.* // Combust. Flame. 2013. V. 160. P. 2559. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.06.002
- Ralnikov P.A., Abaimov N.A., Ryzhkov A.F. // J. Phys. Conf. Ser. 2018. V. 1128. P. 012007. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1128/1/012007
- 28. *Valero A., Uson S.* // Energy. 2006. V. 31. P. 1643. https://doi.org/10.1016/j.energy.2006.01.005
- 29. Донской И.Г. // XTT. 2016. № 3. С. 54. [Solid Fuel Chem. 2016. V. 50. P. 191] https://doi.org/10.3103/S0361521916030034
- 30. *Donskoy I.* // E3S Web Conf. 2020. V. 209. P. 03011. https://doi.org/10.1051/e3sconf/202020903011

- Свищев Д.А., Кейко А.В. // Теплоэнергетика. 2010. № 6. С. 33.
- 32. Каганович Б.М., Филиппов С.П., Кейко А.В., Шаманский В.А. // Теплоэнергетика. 2011. № 2. С. 51. [Thermal Engineering. 2011. V. 58. Р. 143] https://doi.org/10.1134/S0040601511020054
- Глушко В.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания. Т. 1. М.: ВИНИТИ АН СССР, 1971.
- Каганович Б.М., Кейко А.В., Шаманский В.А., Ширкалин И.А., Зароднюк М.С. Технология термодинамического моделирования. Редукция моделей дви-

жения к моделям покоя. Новосибирск: Наука, 2010. 236 с.

- Rossi C.C.R.S., Berezuk M.E., Cardozo-Filho L., Guirardello R. // Comp. Chem. Eng. 2011. V. 35. P. 1226. https://doi.org/10.1016/j.compchemeng.2010.07.019
- 36. Асланян Г.С., Гиневская И.Ю., Шпильрайн Э.Э. // XTT. 1984. № 1. С. 90.
- Вдовенко В.С., Мартынова М.И., Новицкий Н.В., Юшина Г.Д. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угля, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ). М.: Энергоатомиздат, 1991. 184 с.

УДК 553.96:550.4

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В УГЛЯХ МУГУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ (ИРКУТСКИЙ УГОЛЬНЫЙ БАССЕЙН)

© 2021 г. Н. Р. Джумаян^{1,*}, Т. Г. Шумилова^{2,**}, С. А. Светов^{3,***}

¹ АО "ВНИГРИуголь", 344090 Ростов-на-Дону, Россия ² Институт геологии Коми УРО РАН, 167000 Сыктывкар, Россия ³ Институт геологии КарНЦ РАН, 185910 Петрозаводск, Россия * e-mail: narinedzhumayan@mail.ru **e-mail: shumilova@geo.komisc.ru *** e-mail: ssvetov@krc.karelia.ru Поступила в редакцию 02.04.2021 г. После доработки 25.05.2021 г. Принята к публикации 02.06.2021 г.

Представлены данные о содержании элементов-примесей в углях и золах углей I и II продуктивных пластов Мугунского месторождения (Иркутский угольный бассейн). Приведен минеральный состав изученных проб. Установлено, что концентрации Sc, Ti и Sr достигают минимальных промышленных содержаний. Предложены минералы-носители микроэлементов.

Ключевые слова: уголь, Иркутский угольный бассейн, Мугунское месторождение, элементы-примеси, минеральные включения в углях

DOI: 10.31857/S0023117721060049

ВВЕДЕНИЕ

В "Энергетической стратегии России на период до 2030 года", утвержденной распоряжением Правительства РФ от 13 ноября 2009 г. № 1715-Р, основными задачами развития угольной отрасли являются комплексное использование угля, отходов переработки и сопутствующих ресурсов. Ключевыми требованиями в стратегии являются ограничение нагрузки топливно-энергетического комплекса на окружающую среду, а также переход от продажи первичных энергетических ресурсов к продаже продукции их глубокой переработки. Актуальность данной работы обусловлена необходимостью поиска новых источников ценных микроэлементов. оценкой влияния токсичных элементов на окружающую среду при разработке Иркутского угольного бассейна. В данной работе рассматриваются результаты изучения вещественного состава углей Мугунского месторождения.

Мугунское месторождение, разрабатываемое с 1990 г. в качестве источника твердого топлива, до сих пор недостаточно исследовано в отношении содержания и формы нахождения ценных и токсичных элементов-примесей (за исключением редких случаев [1, 2]). Поиски попутных компонентов в углях Мугунского месторождения проводили в период детальной разведки 1960–1965 гг. В единичных пробах методом полуколичественного спектрального анализа были обнаружены повышенные содержания галлия, скандия, титана, кобальта и бериллия. Другие элементы, отмеченные в золе углей, практического интереса не представляли.

В период доразведки площади первоочередной отработки разреза "Мугунский" Мугунского месторождения в 1983—1991 гг. сотрудниками "ВНИГРИуголь" методом полуколичественного спектрального анализа были изучены содержания марганца, никеля, кобальта, хрома, ванадия, свинца, кадмия, бериллия и фосфора, химическими анализами определены содержания мышьяка (ГОСТ 10478-75) и серы (ГОСТ 8606-72) в 17 пробах. В результате проведенных работ было установлено, что изученные токсичные элементы характеризуются очень низкими содержаниями и не будут представлять опасности для окружающей среды при энергетическом использовании углей.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе проанализированы содержания микроэлементов в пробах углей пласта I, 1-й и 2-й пачек пласта II Мугунского месторождения, в образцах зольных отходов мугунских углей с ТЭЦ с. Алгатуй (Тулунский район Иркутской области). Опробование угольных пластов проводили в карьерах бороздовым методом вкрест простирания пород по макроскопически выделяемым слоям — угольным литотипам согласно ГОСТ 9815-75. Критериями для пробоотбора были блеск, текстурные и структурные особенности, излом и трещиноватость углей. Мощность пластово-дифференциальных проб варьировала от 0.1 до 0.3 м. Содержания элементов-примесей изучены в 30 пробах угля и 22 пробах зольных отходов, микрозондовые исследования проведены по восьми штуфам-брикетам.

Содержания редких и редкоземельных элементов в углях и в золах углей определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) в ЦКП "Аналитический центр" ИГ КарНЦ РАН (аналитик А.С. Парамонов) на квадрупольном масс-спектрометре (*X-SERIES 2 ThermoScientific*) по методике [3]. Концентрации изученных элементов-примесей были сопоставлены с угольными и зольными кларками для бурых углей, вычисленными М.П. Кетрис и Я.Э. Юдовичем [4], и фоновыми содержаниями микроэлементов в углях [7].

Морфологические и химические особенности минералов-включений в углях изучались в аншлиф-брикетах, изготовленных по ГОСТ Р 55662-2-2013 (ИСО 7404-3:2009). Микроскопические исследования проводились с использованием сканирующего электронного микроскопа *VEGA Tescan LMU* II с системами энергодисперсионного микроанализа *INCA ENERGY 450/XT* с безазотным детектором *X-Act ADD* и волнодисперсионного микроанализа *INCA WAVE 700 OXFORD InstrumetntsAnalytical* (ЦКП "Геонаука", Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, аналитик Е.М. Тропников). Зольность угольных проб определяли по ГОСТ Р 55661-2013.

Геологическая характеристика района и месторождения. Район Мугунского месторождения угля находится в пределах северо-западной части Иркутского угленосного бассейна, занимает южную часть Тулунского бассейна. Основная площадь месторождения (центральная и западная части) приурочена к крупной неправильной эрозионно-тектонической котловине в палеозойских осадочных породах, вытянутой в северо-восточном направлении (рис. 1). Месторождение характеризуется весьма простым геологическим строением, пологим залеганием угольных слоев [2].

Наряду с осадочными породами доюрского возраста в районе Мугунского месторождения широко распространены изверженные породы триасового возраста, представленные траппами долеритов, залегающими в виде силлов. Мощность трапповых тел достигает 250 м [6].

Промышленная угленосность Мугунского месторождения связана с "горизонтом рабочих пластов" черемховской свиты нижней-средней юры, которая включает все пласты, имеющие промышленное значение [2]. Наиболее перспективным и отрабатываемым на данный момент является пласт I — самый мощный и выдержанный рабочий пласт Мугунского месторождения. Глубина его залегания колеблется от 1.0 до 78.4 м, средняя мощность составляет 16.0 м. Пласт II — второй по выдержанности, его средняя мощность достигает 2.8 м. Угли месторождения сложены преимущественно мацералами группы витринита, по вещественно-петрографической классификации, относятся к гелитам [7].

Угли низкосернистые, содержания общей серы варьируют от 0.54 до 1.30%, сравнительно небольшие площади содержат угли с повышенной сернистостью (более 3%). По своим генетическим и технологическим параметрам угли месторождения относятся к бурым, подгруппы 3БВ [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Зольность изученных образцов в сухом состоянии топлива (A^d) изменяется от 2.9 до 43.0 вес. %.

Состав минеральной компоненты углей пласта I представлен карбонатными минералами, сульфатами Са, редко встречаются циркон, халькопирит, барит (рис. 2). Барит в качестве примесей содержит до 2.16% Sr.

Для минеральной составляющей углей 1-й пачки пласта II характерно преобладание каолинита. слюды. Акцессорные минералы представлены апатитом, монацитом, цирконом, пиритом, сфалеритом и рутилом. Монацит является концентратором РЗЭ и содержит (%): La – от 0.39 до 7.32; Се – от 0.62 до 12.72; Nd – от 0.23 до 3.54 (по данным четырех изученных проб). Кристаллы циркона имеют размеры до 20 мкм, характеризуются хорошо выраженными гранями, содержат в качестве примеси Hf (от 0.24 до 1.18%). Аналогичный по форме и составу циркон обнаружен в тонштейне и в золе углей Азейского месторождения (Иркутский угольный бассейн) [8]. Достаточная распространенность цирконов в природно-окисленном угле ранее была отмечена Z. Yan, G. Liu и др. [9].

Помимо широко распространенного пирита сульфидная минерализация углей Мугунского месторождения представлена также халькопиритом и сфалеритом, присутствие которых явно указывает на эпигенетический гидротермальный тип минерализации [10]. Пирит представлен разнообразной, чаще неправильной, формой, имеет размеры от 5 до 100 мкм, иногда замещает зерна кварца, содержит до 3.84% примеси Сu. В составе сфалерита (по данным семи включений) в качестве примесей присутствует Fe, содержания кото-



Рис. 1. Схематическая геологическая карта Мугунского месторождения [2]: *I* – присаянская свита (J_{2ps}) – сложена аркозовыми песчаниками, конгломератами, алевролитами; *2* – черемховская свита (J_{1-2cr}) – доминируют песчаники, в меньшей мере алевролиты, аргиллиты и угли; *3* – заларинская свита (J_{1zl}) – сложена комплексом делювиально-пролювиальных отложений (глинами, песчаниками, брекчиями, редко конгломератами); *4* – угольные пласты; *5* – траппы (vβT₁k) – долериты; *6* – ордовикские отложения (O_{is}) – песчаники, алевролиты, аргиллиты; *7* – граница карьерных полей; звездочкой обозначено местоположение района.

рого лежат в пределах от 0.66 до 1.32%, для единичных зерен характерно до 0.5% Pb и 0.6% Cd.

Состав минеральной компоненты углей пласта II пачки 2 представлен преимущественно карбонатами, редко преобладает кварц, в меньшей степени присутствуют пирит, оксигидроксиды Fe, Al. Встречены ильменит (одно включение) и рутил (четыре включения), размеры минералов достигают 5 мкм, зерна их обычно округлой, угловатой формы. В виде изоморфных примесей в рутиле присутствуют Mn – 0.37% и Fe – 0.35%.

Содержания элементов-примесей в изученных образцах углей и золы приведены в сравнении с угольными и зольными кларками для бурых углей [4] и фоновыми содержаниями элементов-примесей в углях [5] (табл. 1).

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2021

Катионогенные элементы-литофилы представлены Li, Rb, Cs, Tl, Sr, Ba. Средние содержания Li в углях более чем в 4 раза превосходят угольный кларк. Угли Мугунского месторождения обеднены Rb, Cs, Ba, Tl. Содержания Sr колеблются от 77 до 172 г/т, при средних значениях 112 г/т. Среднее содержание стронция в золе составляет 966 г/т, что в 1.4 раза превышает предложенное в [11] минимальное промышленное содержание элемента в золе.

Катионо- и анионообразующие литофилы с постоянной валентностью представлены Ве, Sc, R3Э, Ga. Содержания Ве и Ga незначительно превышают угольный кларк, что подтверждает данные, полученные в период детальной развед-ки в 1960–1965 гг. Однако содержания скандия в

ДЖУМАЯН и др.



Рис. 2. Минеральные включения в углях Мугунского месторождения, изображения в режиме упруго-отраженных электронов (BSE): а - барит (пласт I); б – зерна монацита в глинистом веществе (1 пачка пласта II); *в* – ильменит, рутил (2 пачка пласта II); г – циркон (пласт I), д – циркон, плагиоклаз (1 пачка пласта II); е – халькопирит с включением кварца (пласт I); ж – "фрамбоиды" пирита (1 пачка пласта II); з – сфалерит (1 пачка пласта II). Условные обозначения: ba – барит; mz – монацит; kl – каолинит; q – кварц; il – ильменит; r – рутил; ог – ортоклаз; ар – апатит; zr – циркон; pl – плагиоклаз; chp – халькопирит, py – пирит, spl – сфалерит.

углях сопоставимы со средними содержаниями этого элемента в коренных месторождениях и достигают минимальных промышленных содержаний [11]. Концентрация Be, Sc и Ga в золах углей на околокларковом уровне.

Тяжелые лантаноиды представлены Y, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Средние содержания Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, Yb, Lu не превышают угольный кларк. Исключение составляют угли 1-й пачки II пласта, в которых содержания тяжелых лантаноидов в 2–3 раза превосходят угольный кларк.

Легкие лантаноиды представлены La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu. Средние содержания легких лантаноидов в углях пласта I близки, либо незначительно превышают угольный кларк. Для углей 1-й и 2-й пачек II пласта характерны повышенные концентрации La, Ce и Nd. Схожие результаты приведены И.М. Щадовым [1], который сообщает о содержании La в количестве 5 г/т в угольных разрезах "Азейский" и "Мугунский". Наиболее обогащены РЗЭ элементами угли 1 пачки II пласта, а также высокозольная проба ($A^d = 43.0\%$) I пласта. Концентрации La и Y в золе незначительно превосходят зольный кларк.

Катионо- и анионообразующие элементы-литофилы с переменной валентностью представлены Ti, Zr, Hf, Th, Sn, V, Nb, Ta, Mo, W, U. Околокларковые содержания характерны для W, U, V, Mo, Nb. Концентрации Ti в углях и золах углей достигают минимальных промышленных содержаний, предложенных [11]. Установлены повышенные средние содержания Zr, Hf, Th, Sn и Ta в исследуемых углях. В углях I пласта содержания Zr достигают 145 г/т (при угольном кларке 35 г/т), Hf – 3.9 г/т (при угольном кларке 1.2 г/т), Th – 25.7 г/т (при угольном кларке 3.3 г/т), Sn содержится до 8.70 г/т (при угольном кларке 0.79 г/т), Ta – 1.71 г/т (при угольном кларке 0.26 г/т).

Неметаллы-сульфофилы представлены As, Sb, Te. Содержания перечисленных элементов в углях и золе угля ниже кларка.

Элементы-сидерофилы представлены Cr, Mn, Co, Ni. Для Cr и Mn характерны околокларковые содержания в углях. Концентрации Co в углях пласта II более чем в 2 раза превышающие угольный кларк. Концентрации Mn в золах углей превышают зольный кларк более чем в 2 раза.

Значимый линейный коэффициент корреляции Пирсона – r (при P = 0.95, n = 30), выявлен между содержанием W, Cs, Мо в углях и зольностью (r составляет 0.78, 0.78 и 0.80 соответственно).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что образование ценных компонентов, связанных с угленосными формациями, может быть сингенетическим или эпигенетическим. Во время образования Иркутской угленосной формации основными сингенетическими источ-

угольными и	Фоновые содержания в углях [5], г/т	6	Ы	1600	50	I	I	1	30	1.2	0.2	1.5	I	2			
тавленные с	Зольный кларк в золах бурых углей [4], г/т	5	нты-литофил ю	4000	190	7.5	19	4.7	140	18	1.4	6.0	16	14	1 J 1bI	1200	
углей, сопос	Угольный кларк в бурых углях [4], г/т	4	ющие элемен валентность	720	35	1.2	3.3	0.79	22	3.3	0.26	1.2	2.9	2.1	ощие литофи	200	
углях и золах	Содержание в золе, г/т мин.–макс. ср.	3	нионообразу с переменной	<u>1994–2059</u> 2019	<u>235–268</u> 249	<u>6.6–7.1</u> 6.8	$\frac{30.3-34.7}{33.3}$	<u>4.23–4.56</u> 4.40	<u>103—108</u> 105	<u>17.7-18.8</u> 18.3	$\frac{1.44-1.54}{1.50}$	<u>4.7–4.8</u> 4.7	$\frac{9.3 - 10.2}{9.8}$	<u>7.3–7.8</u> 7.5	нионообразул	<u>302–309</u> 306	
в изученных	Содержание в угле, г/т минмакс. ср.	2	Катионо- и а	<u>27—1708</u> 499	$\frac{2-145}{45}$	0.1-3.9 1.3	<u>0.1–25.7</u> 7.0	<u>0.40–8.70</u> 2.02	<u>1—44</u> 23	0.1 - 15.6 5.5	$\frac{0.02 - 1.71}{0.42}$	<u>0.6–2.0</u> 1.3	$\frac{0.1-6.2}{1.9}$	<u>0.6–2.1</u> 1.4	A	< <u>PO-102</u> 30	ульфофилы
-примесей x [5]	Элемент	1		Ti	Zr	Ηf	Th	Sn	Λ	Νb	Та	M	Ŋ	Мо		d	Металлы-с
ия элементов ниями в угля	Фоновые содержания в углях [5], г/т	9		9	17	1.5	0.5	80	150	Ibi	2.5	1.8	10		1.5	I	1
ые содержані ыми содержа	Зольный кларк в золах бурых углей [4], г/т	5	офилы	49	50	5.7	5.1	740	890	нты-литофил ью	6.7	23	29		61	120	13
максимальні і [4] и фонов	Угольный кларк в бурых углях [4], г/т	4	лементы-лиг	10	10	0.98	0.68	120	120	ующие элеме 4 валентност	1.2	4.1	5.5	антаноиды	10	22	3.5
инимальные, я бурых углеі	Содержание в золе, г/т <u>от–ло</u> cp.	3	тоногенные э	<u>147—152</u> 149	$\frac{9-11}{10}$	<u>0.79–1.01</u> 0.91	<u>0.14–0.18</u> 0.16	<u>880–1015</u> 966	<u>160–201</u> 185	анионообраз с постоянної	<u>6.0–6.4</u> 6.2	<u>21.2–25.2</u> 23.8	<u>12.4–13.7</u> 13.2	Легкие л	$\frac{77-90}{84}$	<u>160–185</u> 175	<u>16.8–19.6</u> 18.2
. Средние, мі кларками дл	Содержание в угле, г/т от-до cp.	2	Катı	$\frac{5-169}{44}$	$\frac{<1-4}{2}$	$\frac{0.02 - 0.26}{0.16}$	<u>0.09–0.56</u> 0.17	<u>77–172</u> 112	<u>17—57</u> 37	Катионо- и	<u>0.8–6.8</u> 2.2	<u>3.8–9.5</u> 6.7	<u>1.4–16.6</u> 6.7		$\frac{2-19}{11}$	<u>4–35</u> 23	<u>0.4–3.8</u> 2.5
Таблица 1 . зольными	Элемент	1		Li	Rb	Cs	IL	Sr	Ba		Be	Sc	Ga		La	Ce	Pr

ЭЛЕМЕНТЫ-ПРИМЕСИ В УГЛЯХ МУГУНСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

63

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6

6 2021

Фоновые содержания в углях [5], г/т	9	10	35	0.1	10	0.2	15		25	2	I		18	150	5	10	
Зольный кларк в золах бурых углей [4], г/т	5	92	110	0.59	1.10	4.3	38		48	5.0	I		82	550	26	53	
Угольный кларк в бурых углях [4], г/т	4	15	18	0.09	0.24	0.84	6.6	сульфофилы	7.6	0.84	0.01	ниифодация	15	100	4.2	9.0	
Содержание в золе, г/т мин.—макс. ср.	3	<u>89–94</u> 91	<u>29–30</u> 29	<po*< td=""><td>$\frac{0.25-0.29}{0.27}$</td><td>$0.07 - 0.08 \\ 0.07$</td><td>$\frac{4.1-4.9}{4.6}$</td><td>Неметаллы-</td><td><<u>PO* -2. 8</u> 2.6</td><td>$\frac{0.47-0.58}{0.54}$</td><td><<u> <po* -0.31<="" u=""> 0.31</po*></u></td><td>Элементы-</td><td><u>74–78</u> 76</td><td><u>955–1062</u> 1019</td><td>$\frac{31.2-32.9}{32.3}$</td><td><u>66-67</u> 67</td><td></td></po*<>	$\frac{0.25-0.29}{0.27}$	$0.07 - 0.08 \\ 0.07$	$\frac{4.1-4.9}{4.6}$	Неметаллы-	< <u>PO* -2. 8</u> 2.6	$\frac{0.47-0.58}{0.54}$	< <u> <po* -0.31<="" u=""> 0.31</po*></u>	Элементы-	<u>74–78</u> 76	<u>955–1062</u> 1019	$\frac{31.2-32.9}{32.3}$	<u>66-67</u> 67	
Содержание в угле, г/т мин.—макс. ср.	2	<u>11–21</u> 17	<u>8-78</u> 37	< <u>PO* -0.04</u> 0.03	$0.01 - 0.19 \\ 0.12$	0.06-0.92 0.24	$\frac{0.8-31.6}{9.5}$		< <u>PO*-2.4</u> 1.8	$\frac{0.15-2.22}{0.54}$	< <u>PO* -0.10</u> 0.07		<u>4–24</u> 15	<u>29–171</u> 81	<u>1.1–14.6</u> 8. 5	$\frac{9-27}{19}$	
Элемент	1	Cu	Zn	Ag	Cd	Bi	Pb		As	Sb	Te		Cr	Mn	Co	Ni	
Фоновые содержания в углях [5], г/т	9	I	I	I		I	I	1	I	I	I	I	0.9		I		
Зольный кларк в золах бурых углей [4], г/т	5	58	11	2.3		44	16	2.0	12	3.1	4.6	1.8	5.5		1.1		
Угольный кларк в бурых углях [4], г/т	4	11	1.9	0.50	іантаноиды	8.6	2.6	0.32	2.0	0.50	0.85	0.31	1.00		0.19		ия элемента.
Содержание в золе, г/т от-ло ср.	3	<u>67–80</u> 75	<u>14.7–17.8</u> 16.5	<u>2.4–2.9</u> 2.7	Тяжелые ј	73.7–87.9 81.9	<u>13.5–16.3</u> 15.1	<u>2.14–2.55</u> 2.38	<u>12.8–15.1</u> 14.1	<u>2.55–3.09</u> 2.85	<u>7.69–9.17</u> 8.51	<u>1.10–1.32</u> 1.22	<u>7.43–8.80</u> 8.21		<u>1.12–1.33</u> 1.24		слов обнаружен
Содержание в угле, г/т <u>от-ло</u> cp.	2	$\frac{2-17}{11}$	0.7 - 3.7 2.4	$\frac{0.1-0.6}{0.4}$		$\frac{4.5-21.6}{14.8}$	$\frac{1.1-3.7}{2.3}$	$\frac{0.15-0.63}{0.37}$	$\frac{0.9-3.9}{2.3}$	$\frac{0.18-0.85}{0.49}$	0.50-2.54 1.49	$\frac{0.07 - 0.39}{0.21}$	0.48-2.67 0.42		0.07 - 0.42 0.22		эдэдп эжин виг
Элемент	1	ΡN	Sm	Eu		Y	Gd	Tb	Dy	Но	Er	Tm	Yb		Lu		* Содержан

64

Таблица 1. Окончание

ДЖУМАЯН и др.

ХИМИЯ ТВЕРДОГО ТОПЛИВА № 6 2

²⁰²¹

никами поступления материала выступали Восточный Саян, Верхоленская древняя возвышенность и Прибалтийское нагорье [12]. Эпигенетическое накопление элементов-примесей в углях происходит за счет концентрации элементов на восстановительных, окислительных и сорбционных барьерах, а также за счет гидротермальной деятельности [5].

Носителем лития, скорее всего, выступали глинистые минералы, также вероятными источниками элемента могли служить литийсодержащие рассолы Иркутского артезианского бассейна [13]. Y. Sun, J. Yang, C. Zhao [14] предложили в качестве минимально промышленного содержания Li в угле принять 80 г/т, экономически рентабельного — 120 г/т. В изученном высокозольном образце концентрации Li достигают 169 г/т.

Наиболее обогащены Tl, Sr, Ва угли пласта I, что, вероятно, связано с преобладающим карбонатным и сульфатным составом их минеральной части. Кроме того, в составе барита (пласта I) отмечено 2.56% оксида стронция. Согласно [15], минеральной формой скандия в углях, концентрации которого в изученных пробах значительно превышают угольный кларк, могут выступать циркон, фосфаты, карбонаты и глинистое вещество, а также элемент может концентрироваться в OB угля.

Вероятными носителями лантаноидов в углях выступают акцессорные минералы (монацит, циркон), глинистые минералы и органическое вещество [15]. Для углей Мугунского месторождения характерны минеральные включения циркона, апатита. В образцах 1-й пачки II пласта обнаружен монацит, который содержит до 12.72% Се, 7.32% La, 3.54% Nd. Можно предположить, что он выступает вероятным источником легких РЗЭ. В углях Азейского месторождения (Иркутский угольный бассейн), согласно С.С. Ильенок и С.И. Арбузову [16], РЗЭ склонны концентрироваться в пирокластическом материале.

Титан, вероятнее всего, концентрируется в ильмените и рутиле. В единичных пробах концентрации U в 3 раза превышают угольный кларк; локальные промышленно значимые концентрации урана ранее были отмечены в Черемховском месторождении Иркутского угольного бассейна [17]. Повышенные содержания Zr, Hf, Th, Sn и Ta в углях явно связаны с минеральным вешеством в углях. Так. в углях I и II пластов обнаружили в качестве акцессорных минералов циркон и апатит. Кроме того, в Иркутской области находится ряд перспективных месторождений редких металлов [13]. Согласно карте геохимического районирования Иркутской области, изучаемая область относится к Восточно-сибирской литофильно-халькофильной геохимической провинции, Предсаянской литофильной области [18].

Минералами-концентраторами Cu, Zn, Pb выступают сульфиды, причем помимо широко распространенного в углях пирита присутствуют халькопирит и сфалерит.

К токсичным при сжигании твердого топлива элементам для атмосферы, воды и почвы относятся сера, ртуть, мышьяк, бериллий и фтор при концентрациях 1—0.5; 300; 50 и 500 г/т в угле соответственно [19]. D.J. Swaine [20] предлагает к токсичным также относить селен и кадмий. Потенциально опасными считаются свинец, ванадий, никель, хром и марганец при концентрациях 50; 100; 100 и 1000 г/т в угле соответственно [19]. Согласно полученным данным исследованных интервалов промышленных пластов углей, ни в одной из проанализированных проб количество определенных токсичных и потенциально токсичных элементов не достигает опасных концентраций.

На основании изложенных данных можно сделать выводы относительно концентраций и некоторых генетических особенностей элементовпримесей в углях Мугунского месторождения: минимально промышленных содержаний, предложенных в [11], достигают Sr, Sc и Ti в углях и Sr, Ті в золах углей; литий аккумулируется в неорганическом веществе углей; его источником, вероятно, выступают глинистые минералы, содержания Li в углях и золе достигают минимально промышленных содержаний, предложенных в [14]. Угли 1-й пачки пласта II обогащены РЗЭ, но сумма La, Y, Yb, Ce и Sc не превышает 80.7 г/т. РЗЭ концентрируются в минералах-фосфатах (апатит, монацит) и силикатах. Высокие концентрации элементов-литофилов с переменной валентностью (Zr до 144 г/т, Th до 25 г/т, Ta до 2 г/т,) вероятнее всего, связаны с циркониевой минерализацией. Содержания Zn, Ag и Pb до 6 раз превышают кларковые значения; перечисленные металлы-сульфофилы концентрируются в сульфидах.

Таким образом, в связи с низкими содержаниями токсичных элементов угли не представляют экологической опасности для окружающей среды.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования проведены в рамках государственного задания ИГ ФИЦКомиНЦУрО РАН и КарНЦ РАН.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность А.В. Наставкину за ценные советы, Е.М. Тропникову, А.С. Парамонову, С.И. Исаенко за помощь в проведении аналитических работ, H.C. Ковальчук за консультации по статистической обработке геохимических данных, Г.А. Панфиловой за трудоемкое изготовление аншлифов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Щадов И.М.* // Изв. вузов. Горный журнал. 2010. № 5. С. 14.
- Угольная база России. Том III. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири (южная часть) / Под ред. В.Ф. Череповского. М.: ООО "Геоинформцентр", 2002. 488 с.
- Светов С.А., Степанова А.В., Чаженгина С.Ю., Светова Е.Н., Михайлова А.И., Рыбникова З.П., Парамонов А.С., Утицина В.Л., Колодей В.С., Эхова М.В. // Тр. КарНЦ РАН. 2015. № 7. С. 54. https://doi.org/10.17076/geo140
- Ketris M.P., Yudovich Y.E. // Intern. J. Coal Geology. 2009. V. 78. P. 135. https://doi.org/10.1016/j.coal.2009.01.002
- Инструкция по изучению и оценке попутных твердых полезных ископаемых и компонентов при разведке месторождений угля и горючих сланцев. М.: Наука, 1987. 136 с.
- Объяснительная записка к Государственной геологической карте Российской Федерации масштаба 1:1000000, Серия Ангаро-Енисейская, Лист N-48. СПб.: ВСЕГЕИ, 2009. 574 с.
- 7. Джумаян Н.Р., Наставкин А.В. // ХТТ. 2019. № 4. C. 3. [SolidFuelChemistry, 2019. V. 53. № 4. Р. 197. https://doi.org/10.3103/S0361521919040050]. https://doi.org/10.1134/S0023117718040035
- 8. *Ильенок С.С., Арбузов С.И.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2016. Т. 327. № 2. С. 6.

- Yan Z., Liu G., Sun R., Wu D., Wu B., Zhou C., Tang Q., Chen J. // Geochem. J. 2014. V. 48. P. 331. https://doi.org/10.2343/geochemj.2.0309
- 10. *Кизильштейн Л.Я.* Генезис серы в углях. Ростов н/Д: Изд-во Рост. гос. ун-та, 1975. 200 с.
- 11. Вялов В.И., Наставкин А.В. // ХТТ. 2019. № 5. С. 63. [Solid Fuel Chemistry, 2019. V. 53. № 5. Р. 314. https://doi.org/10.3103/S0361521919050112]. https://doi.org/10.1134/S0023117719050116
- 12. *Тимофеев П.П.* Юрская угленосная формация Южной Сибири и условия ее образования. М.: Наука, 1970. 207 с.
- 13. *Быховский Л.З., Потанин Д.С., Чеботарева О.С. //* Минеральные ресурсы России. 2017. № 4. С. 28.
- 14. *Sun Y., Yang J., Zhao C.* // Energy exploration & Exploitation. 2012. V. 30. № 2. P. 167. https://doi.org/10.1260/0144-5987.30.2.167
- Юдович Я.Э., Кетрис М.П. Ценные элементы-примеси в углях. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 538 с.
- 16. *Ильенок С.С., Арбузов С.И.* // Изв. Томск. политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2018. Т. 329. № 8. С. 132.
- 17. Арбузов С.И., Рихванов Л.П., Ершов В.В. // Изв. Томск. политехн. ун-та. 2001. Т. 304. Вып 1. С. 130.
- Нечаева Е.Г. Эколого-ландшафтно-геохимическое районирование // Атлас Иркутской области / Гл. ред. А.Н. Антипов. Иркутск: Ин-т географии СО РАН: Роскартография, 2004. С. 53.
- Инструкция по изучению токсичных компонентов при разведке угольных и сланцевых месторождений. М.: 1982 г. 84 с.
- 20. Swaine D.J. // Fuel Proc. Technol. 2000. V. 65–66. P. 21. https://doi.org/10.1016/S0378-3820(99)00073-9

УДК 550.83

ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НЕЙТРОННЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Ю. Н. Пак^{1,*}, С. Б. Колесова^{2,**}, Д. Ю. Пак^{1,***}, Ж. С. Нугужинов^{1,****}, А. Ю. Тебаева^{1,****}, Д. А. Подгорная^{1,*****}

¹ Карагандинский технический университет, 100027 Караганда, Республика Казахстан ² Институт нефти и газа имени М.С. Гуцериева, ФГБОУ ВО "Удмуртский государственный университет",

> 426034 Ижевск, Россия *e-mail: pak_gos@mail.ru **e-mail: sbk2774@mail.ru ***e-mail: pak_kargtu@mail.ru ****e-mail: kazmirr@mail.ru ***** e-mail: anara.tebaeva@gmail.com ***** e-mail: podgornaya 1992@mail.ru Поступила в редакцию 05.03.2021 г. После доработки 12.04.2021 г. Принята к публикации 21.07.2021 г.

Представлены результаты исследований контроля качества твердого топлива по спектрометрии нейтронного гамма-излучения неупругого рассеяния быстрых нейтронов на углероде и радиационного захвата тепловых нейтронов золообразующими элементами. Установлены тесные корреляционные связи между различными качественными характеристиками (теплота сгорания, содержание углерода, зольность). Выявлен инверсионный знакопеременный характер зависимости чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя угля. Определены граничные значения толщины слоя, при которых обеспечиваются максимальная и минимальная чувствительности. Оптимизированы результаты измерений интенсивности гамма-излучения в области аналитической линии углерода (~4.43 МэВ), обеспечивающие удовлетворительную чувствительность к теплоте сгорания и минимальное возмущающее влияние переменной насыпной плотности угля.

Ключевые слова: контроль теплоты сгорания, нейтронное гамма-излучение, содержание углерода, зольность угля, чувствительность, неупругое рассеяние нейтронов

DOI: 10.31857/S0023117721060116

введение

Важнейшей качественной характеристикой твердого топлива является теплотворная способность, определяющая его потребительские свойства. Известны химические способы определения теплоты сгорания топлива, основанные на ее расчете по данным элементарного анализа. Эти расчетные способы (формулы Дюлонга, Шустера, Менделеева) предусматривают наличие информационных знаний не только о содержании основных тепловыделяющих элементов, но и природы химических соединений, в которых эти элементы присутствуют. Наиболее универсальной и точной признается расчет теплоты сгорания по формуле Менделеева с учетом данных о содержании в топливе углерода, водорода, кислорода и серы [1]. Однако этот расчетный способ, предусматривающий поэлементный анализ исследуемого топлива, весьма трудоемок и малопроизводителен.

Наибольшую распространенность для оценки теплотворной способности топлива получил стандартный калориметрический способ, заключающийся в сжигании аналитической навески топлива в калориметрической бомбе в атмосфере сжатого кислорода и определении калорийности топлива по изменению температуры воды в калометрическом сосуде. Способ характеризуется высокой трудоемкостью, низкой представительностью и деструктивностью, что ограничивает его применение для массового и оперативного контроля калорийности твердого топлива в процессе его добычи и переработки.

В этой связи актуальность приобретает разработка инструментальных методов, позволяющих оценивать теплоту сгорания в неподготовленной массе твердого топлива. Широкое распространение в практике инструментального контроля качества твердого топлива получили радиоизотопные ядерно-физические методы, основанные на ис-

Показатель	$Q_{ m H} \cdot 10^7$, Дж/кг	A^d , %	$\mathrm{C}^{d},$ %						
Минимальные значения	1.41	19.8	38.2						
Максимальные значения	2.63	51.4	67.1						
Парные коэффициенты корреляции									
$Q_{\rm H}$		-0.95	+0.98						
A^d	-0.95	—	-0.95						
\mathbf{C}^d	+0.98	-0.95	_						

Таблица 1. Результаты статистической обработки данных экибастузских углей

пользовании различных эффектов взаимодействия гамма- и нейтронного излучений с веществом [2, 3].

Калорийность твердого топлива можно косвенно оценивать с помощью радиоизотопных гамма-методов, позволяющих получать информацию о сумме минеральных компонентов (зольности), полагая при этом, что между зольностью угля и его теплотворной способностью сушествует достаточная взаимосвязь [3]. Точность оценки калорийности углей в целом зависит не только от тесноты взаимосвязи между теплотой сгорания и зольностью, но и от степени корреляции между зольностью угля и измеряемыми интегральными характеристиками анализируемого вещества (эффективным атомным номером и насыпной плотностью). Имеющееся разнообразие модификаций гамма-методов методически связано с энергией первичного гамма-излучения, природой регистрируемого вторичного излучения (рассеянного, рентгеновского флуоресцентного, ослабленного) и геометрией измерения (расположение источник – детектор – объект контроля).

В целом оценивая возможности инструментальных гамма-методов для определения теплотворной способности твердого топлива, можно утверждать, что существующие модификации гамма-методов являются косвенными методами, показания которых зависят не только от теплоты сгорания, но и от вариаций химического состава топлива и его плотности.

К более прямым способам следует отнести те, которые используют инструментальные сигналы об элементах, непосредственно влияющих на теплоту сгорания твердого топлива. Такими индикаторными элементами служат углерод и водород, являющиеся основными тепловыделяющими элементами в углях.

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ НЕЙТРОННОГО КОНТРОЛЯ

На основе анализа современного состояния физических методов для контроля качества углей, в том числе теплотворной способности, сделан вывод о том, что наиболее перспективным для представительного контроля теплоты сгорания угля в больших массах являются способы, основанные на использовании инструментальных сигналов, несущих информацию о содержании углерода и золообразующих элементов. Расчетные оценки теплоты сгорания по формуле Менделеева с учетом данных калориметрического анализа показывают, что водород в сравнении с углеродом вносит меньший вклад в теплоту сгорания топлива [4]. Отношение долевых вкладов водорода и углерода в теплоту сгорания углей различных месторождений (Донбасс, Караганда, Кузбасс) варьирует в пределах 0.21-0.26. Таким образом, сравнительно невысокий вклад водорода в теплоту сгорания угля и наличие водорода не только в горючей массе, но и минеральной части угля не способствуют устойчивой связи между содержанием водорода и теплотой сгорания топлива, а следовательно, затрудняет получение однозначного инструментального сигнала о водороде как носителя калорийности топлива. Приведенные доводы актуализируют задачу – исследовать аппаратурно-методические возможности спектрометрии нейтронного гамма-излучения неупругого рассеяния быстрых нейтронов ядрами углерода и радиационного захвата тепловых нейтронов ядрами золообразующих элементов для представительного контроля теплоты сгорания угля с удовлетворительной чувствительностью и точностью.

На примере экибастузских углей были исследованы корреляционные зависимости между качественными характеристиками углей: теплотой сгорания $Q_{\rm H}$, зольностью A^d и содержанием углерода C^d (табл. 1). Выявлена достаточно тесная взаимосвязь между низшей теплотой сгорания и содержанием углерода. Незначительная часть углерода (менее 1%) находится в минеральной части углей в виде сидерита (FeCO₃) и кальцита (CaCO₃). Таким образом, высокий коэффициент корреляции (0.98) между теплотой сгорания и содержанием углерода позволяет оценивать калорийность топлива по содержанию углерода. Впервые содержание углерода в пробах угля массой 300-400 г определялось методом неупругого рассеяния быстрых нейтронов на ядрах углерода. При использовании в качестве источника генератора нейтронов с выходом 10⁸ н/с обеспечен анализ углерода с погрешностью около 1%. Возможность оценки теплоты сгорания угля по инструментальному сигналу от углерода реализована на примере анализа частично подготовленных проб [3]. Методике свойственны невысокая чувствительность к теплоте сгорания и восприимчивость к вариации насыпной плотности и вещественного состава топлива. Теплотворную способность угля и его зольность можно оценивать с помощью нейтронного метода, использующего наведенную радиоактивность азота-16, возникающего за счет

	Неупругое рассеяние	е быстрых нейтронов	Радиационный захват тепловых нейтронов						
Элемент	макроскопическое сечение, 10 ⁻² см ² /г	энергия, МэВ	макроскопическое сечение, 10 ⁻² см ² /г	энергия, МэВ					
Органическая (горючая) часть									
С	0.15	4.43	—	_					
Н	—	—	19.9	2.23					
	Μ	инеральная (золообразу	ющая) часть						
Al	1.60	2.21	0.12	7.73					
Si	1.72	1.78	0.17	4.96					
S	1.10	2.24	0.24	5.44					
Ca	0.65	3.73	0.11	6.44					
Fe	1.55	0.84	0.71	7.64					

Таблица 2. Нейтронно-физические характеристики

кислорода по реакции $O^{16}(n, p) N^{16}$ [5]. Способ характеризуется низкой точностью в силу слабой зависимости между содержанием кислорода в угле и его теплотворной способностью.

В настоящей статье предложен новый научнометодический подход, заключающийся в комплексном использовании инструментальных сигналов не только от углерода, но и от золообразующих элементов. Золообразующая масса угля снижает теплоту сгорания топлива за счет уменьшения доли горючих компонентов и увеличения расхода тепла на нагрев и плавление минеральной массы топлива. Тесная обратная зависимость между теплотой сгорания топлива и его зольностью подтверждает вышесказанное (табл. 1).

Основные элементы, слагающие органическую (углерод, водород) и минеральную (алюминий, кремний, сера, кальций, железо) части угля, имеют различные нейтронно-физические характеристики (табл. 2). Неупругое рассеяние быстрых нейтронов на ядрах углерода сопровождается испусканием гамма-излучения с энергией 4.43 МэВ. При неупругом рассеянии нейтронов на ядрах золообразующих элементов возникает гамма-излучение в энергетическом диапазоне (0.84–3.73) МэВ. Различие составных компонентов угля в энергии гамма-излучения неупругого рассеяния быстрых нейтронов позволяет дифференцировать углерод и золообразующие элементы по энергии нейтронного гамма-излучения. Такой дифференцированный подход использован для определения зольности угля по соотношению углерод/кислород с инструментальной поправкой на концентрацию углерода в минеральной массе [6].

Радиационный захват тепловых нейтронов ядрами золообразующих элементов сопровождается испусканием гамма-излучения с энергией от 4.93 МэВ (кремний) до 7.72 МэВ (алюминий) (табл. 2). Макроскопическое сечение радиационного захвата тепловы нейтронов ядрами углерода ничтожно мало. Поэтому спектр гамма-излучения радиационного захвата тепловых нейтронов в энергетическом интервале выше 4.93 МэВ связан преимущественно с золообразующими элементами. Таким образом, прямая зависимость теплоты сгорания от содержания углерода и обратная — от зольности топлива положены в основу спектрометрии нейтронного гамма-излучения для оптимизации инструментальных сигналов от углерода и золообразующих элементов с целью повышения точности и чувствительности определения теплоты сгорания крупнодисперсного угля переменной плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Рассмотрен методический подход комплексного учета разнонаправленных нейтронных взаимодействий с углеродом и золообразующими элементами и оптимизации параметров контроля, обеспечивающих возможность оценки теплоты сгорания крупнодисперсного угля в условиях переменной насыпной плотности.

Экспериментальные исследования выполнены с помощью Ро-Ве-источника быстрых нейтронов мощностью ~107 н/с и гамма-спектрометра на основе сцинтилляционного детектора NaJ(Tl). Между источником нейтронов и детектором гамма-излучения размещается защитный конус, ослабляющий гамма-излучение источника. Для защиты от тепловых нейтронов детектор окружен борсодержащим кожухом. Анализируемое топливо размешается в шилиндрической кювете диаметром 75 см, высотой 45 см с кольцевым зазором. Энергетическое распределение нейтронного гамма-излучения регистрировалось многоканальным амплитудным анализатором АИ-1024. Объектом исследования служил экибастузский уголь крупностью 0–100 мм. Анализ нейтронных гамма-спектров показал, что ввиду сложности



Рис. 1. Зависимость чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя угля.

аппаратурной функции применяемого гаммаспектрометра аналитическая линия неупругого рассеяния быстрых нейтронов ядрами углерода (-4.43 МэВ) выделяется на фоне непрерывного комптоновского распределения высокоэнергетического гамма-излучения радиационного захвата тепловых нейтронов ядрами золообразующих элементов. Из этого следует, что в области аналитической линии углерода (~4.43 МэВ) – инструментального сигнала от углерода присутствует определенная часть гамма-квантов, обусловленных комптоновским рассеянием захватного гамма-излучения золообразующих элементов с энергией 4.96-7.73 МэВ, которая зависит не только от зольности угля, но и от насыпной плотности. Установлено, что в зависимости от размеров пробы угля (в данном случае толщины слоя) энергетическое распределение нейтронного гамма-излучения деформируется. Деформация происходит в силу того, что на процессы замедления быстрых нейтронов и поглощения тепловых нейтронов заметное влияние оказывают размеры объекта контроля. Неупругое рассеяние быстрых нейтронов и радиационный захват тепловых нейтронов, имеющие разнонаправленный характер, находятся в конкуренции в зависимости от размеров исследуемого объекта. Каким образом учесть вклад захватного гамма-излучения золообразующих элементов в области аналитической линии углерода и добиться достаточной чувствительности к теплоте сгорания? Как минимизировать дестабилизирующее влияние переменной насыпной плотности? Для решения поставленных задач экспериментально на образцах топлива

с известными значениями теплоты сгорания измеряли интенсивности гамма-излучения в области аналитической линии углерода (~4.43 МэВ) и оценивали чувствительность как относительное (в %) приращение интенсивности гамма-излучения в энергетическом интервале (4.2-4.6) МэВ при изменении теплоты сгорания на 10⁶ Дж/кг. Последовательно выполняя такие измерения при разной толщине слоя угля (от 5 до 40 см), находили значение чувствительности к теплоте сгорания. Экспериментально установленная зависимость чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя угля Н носит сложный инверсионно-знакопеременный характер (рис. 1). В диапазоне небольших толщин от 5 до 18 см значение чувствительности имеет положительный знак, означающий, что с повышением теплоты сгорания (увеличением содержания углерода) интенсивность гамма-излучения в области линии углерода МэВ растет. Область инверсии (при $H \approx 10$ см) обусловлена преобладающей ролью неупругого рассеяния быстрых нейтронов ядрами углерода. С увеличением толщины слоя происходит снижение чувствительности, вызванное ростом вклада захватного гамма-излучения золообразующих элементов в области аналитической линии углерода. Природа возникновения области нулевой чувствительности (при Н ≈ 18 см) объясняется компенсирующим действием разнонаправленных процессов. Например, с повышением теплоты сгорания топлива (увеличением содержания углерода) увеличение плотности ядер углерода компенсируется снижением плотности потока быстрых нейтронов за счет повышения замедляющей способности топлива, а снижение плотности ядер золообразующих элементов компенсируется ростом плотности потока тепловых нейтронов.

Область отрицательной чувствительности к теплоте сгорания топлива свидетельствует о том, что при повышенной толщине слоя (H > 18 см), что больше длины замедления быстрых нейтронов в угле (~16 см), плотность потока тепловых нейтронов значительно выше плотности потока быстрых нейтронов с энергией, превышающей порог неупругого рассеяния на углероде (~4.8 МэВ). Такая трансформация плотности потока нейтронов усиливает вклад захватного гамма-излучения в углеродной части спектра. Это приводит к закономерному росту общей интенсивности регистрируемого гамма-излучения в углеродном канале (4.2–4.6 МэВ) с повышением зольности (снижением теплоты сгорания).

Граничные значения толщины слоя, вытекающие из зависимости чувствительности к теплоте сгорания, приняты следующими: толщина слоя, при которой чувствительность S к теплоте сгорания близка к нулю – H_0 ; толщина слоя, при которой S имеет максимальное положительное значение – H_1 ; толщина слоя, при которой S прини-

мает максимальное отрицательное значение, близкое к насыщению — H_2 . Измеренные при H_0 интенсивности гамма-излучения в области аналитической линии углерода слабо дифференцированы от теплоты сгорания, измеренные интенсивности при Н1 дифференцированы с положительной чувствительностью к теплоте сгорания, а измеренные интенсивности при Н₂ дифференцированы с отрицательной чувствительностью к теплоте сгорания. Знакопеременный характер зависимости чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя [7] и тесная корреляция между теплотой сгорания и содержанием углерода позволяют оптимизировать параметры способа с точки зрения максимальной чувствительности к теплоте сгорания и минимизации погрешности в условиях переменной насыпной плотности. Оптимизационные исследования выполнены на угольных пробах, где теплота сгорания менялась в диапазоне (1.4–2.4) · 10⁷ Дж/кг, а насыпная плотность варьировала в интервале 0.86-1.11 г/см³ за счет вариации гранулометрического состава. Последовательно при найденных граничных значениях толщины H_1 , H_0 , H_2 измеряли интенсивности гамма-излучения N1, N0, N2 в области углеродного сигнала. Обработкой результатов исследований 16 проб угля с изменяющейся теплотой сгорания и насыпной плотностью найдены оптимальные алгоритмы, связывающие измеренные инструментальные сигналы N_1 , N_0 , N_2 с теплотой сгорания: $\Psi_1 = (N_1 - N_0)/(N_2 - N_0); \Psi_2 =$

$$= (N_1 - N_2)/N_0; \Psi_3 = \frac{N_1}{N_2}/N_0.$$

В табл. 3 представлены основные метрологические характеристики указанных модификаций способов: S₀ – чувствительность способа к теплоте сгорания – относительное приращение аналитического параметра (Ψ) при единичном (106 Дж/кг) изменении теплоты сгорания; S_р – чувствительность способа к насыпной плотности топлива – относительное приращение аналитического параметра (Ψ) при изменении плотности на 1 отн. %. Нетрудно представить, что величина отношения $S_{
ho}/S_Q$ характеризует погрешность определения теплоты сгорания при вариации насыпной плотности угля на 1 отн. %. Анализ полученных метрологических данных показывает, что оптимизированный выбор модификации способа следует осуществлять с точки зрения максимальной чувствительности к определяемому параметру (теплоте сгорания) и минимальной чувствительности к мешающему параметру (насыпной плотности), обеспечивающих минимальную погрешность определения теплотворной способности угля в условиях переменной насыпной плотности. Модификации Ψ_1 и Ψ_2 , использующие разностнонормированное отношение измеренных интен-

Таблица 3. Метрологические характеристики измерения теплоты сгорания

Модифи- кация	<i>S_Q, %/10⁶,</i> Дж/кг	<i>S</i> _р , %/отн. %	$\frac{S_{ ho}}{S_Q}, 10^4 { m Д}$ ж/кг
Ψ_1	5.21	0.34	6.54
Ψ_2	4.91	0.31	6.33
Ψ_3	4.53	0.25	5.52

сивностей гамма-излучения, несмотря на несколько повышенные значения чувствительности S_Q к теплоте сгорания, в большей степени подвержены возмущающему действию переменной плотности. Двойное нормирование измеренных инструментальных сигналов в модификации Ψ_3 позволяет минимизировать влияние переменной плотности, что обеспечивает наилучшую точность оценки калорийности топлива. Это подтверждается минимальным влиянием переменной насыпной плотности на показания способа и удовлетворительной чувствительностью к теплоте сгорания (рис. 2).

В процессе лабораторных испытаний предложенной оптимальной модификации способа Ψ_3 на экибастузских углях переменного гранулометрического состава достигнута удовлетворительная точность измерения теплотворной способности. Среднее квадратическое отклонение резуль-



Рис. 2. Зависимости показаний способа Ψ_3 от теплоты сгорания (1) и насыпной плотности (2).

татов инструментального и калориметрического анализов составило 5.4 · 10⁵ Дж/кг.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика инструментального контроля теплоты сгорания твердого топлива, основанная на спектрометрии нейтронного гаммаизлучения неупругого рассеяния быстрых нейтронов углеродом и радиационного захвата тепловых нейтронов золообразующими элементами. Установлен инверсионный знакопеременный характер зависимости чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя угля. Найдены граничные значения толшины. при которых обеспечивается резко дифференцированная по величине и знаку чувствительность способа к теплоте сгорания. Оптимизированный выбор инструментальных сигналов при выбранных граничных значениях толшины слоя топлива позволил добиться удовлетворительной точности определения теплоты сгорания крупнодисперсного угля.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке МОН РК в рамках научно-технической программы № АР 08052608 для молодых ученых.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Справочник химика 21-го века (https://chem21.info/info/634546/).
- 2. Клемпнер К.С., Васильев А.Г. Физические методы контроля зольности угля. М.: Недра, 1978. 174 с.
- 3. *Старчик Л.П., Пак Ю.Н.* Ядерно-физические методы контроля качества твердого топлива. М.: Недра, 1985. 224 с.
- https://studiofiring.ru/fuel/table-calorific-value-ofdifferent-types-of-fuel-calorific-value-of-fuels-andfood/ (дата обращения 02.02.2020).
- Кучурин Е.С. Способ определения зольности и теплотворной способности ископаемых углей. Пат. 2075099 РФ // Б.И. 1997. 8 с.
- 6. *Πακ Ю.Η., Πακ Д.Ю.* // XTT. 2017. № 3. C.58. [Solid Fuel Chemistry, 2017, V. 51, № 3, P. 183. https://doi.org/10.3103/S0361521917030089]. https://doi.org/10.7868/S0023117717030094
- 7. *Пак Д.Ю*. Способ контроля теплотворной способности угля. Пат. 33268 РК // Б.И. 2018. № 43. 4 с.