

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**  
**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования**  
**«Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачева»**

**Кафедра химической технологии твердого топлива**

**Составители**  
**А. Г. Ушаков,**  
**Е. С. Ушакова**

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ**

### **Методические материалы**

**Рекомендованы учебно-методической комиссией**  
**направления подготовки**  
**18.04.01 Химическая технология**  
**в качестве электронного издания**  
**для использования в образовательном процессе**

**Кемерово 2019**

Рецензент

Папин А. В. – кандидат технических наук, доцент кафедры химической технологии твердого топлива

**Ушаков Андрей Геннадьевич**

**Ушакова Елена Сергеевна**

**Физико-химические методы исследования твердых горючих ископаемых:** методические материалы [Электронный ресурс] для обучающихся направления подготовки 18.04.01 Химическая технология, профиль Химическая технология природных энергоносителей и углеродных материалов, всех форм обучения / сост.: А. Г. Ушаков, Е. С. Ушакова; КузГТУ. – Электрон. издан. – Кемерово, 2019.

Приведено содержание лабораторных и самостоятельных работ, материал, необходимый для успешного изучения дисциплины.

Назначение издания – помощь студентам в получении знаний по дисциплине «Физико-химические методы исследования твердых горючих ископаемых» и организация лабораторных и самостоятельных работ.

© КузГТУ, 2019,  
© А. Г. Ушаков,  
Е. С. Ушакова,  
составление, 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА.....	3
1. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ.....	4
Лабораторная работа №1. Технический анализ углей...	4
Лабораторная работа №2. Рентгеноструктурный анализ углей и коксов .....	26
Лабораторная работа №3. Термический анализ углеродсодержащих веществ.....	48
Лабораторная работа №4. ИК-спектроскопия углей и коксов.....	74
Лабораторная работа №5. Определение теплоты сгорания углей.....	95
2. Методические указания к самостоятельным работам.....	100
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	100

## ПОЯСНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА

Методические указания разработаны в соответствии с рабочей программой по дисциплине «Физико-химические методы исследования твердых горючих ископаемых».

На занятии обучающиеся должны иметь при себе линейку, карандаш, калькулятор, тетради для лабораторных и самостоятельных работ.

Отчеты по лабораторным работам аккуратно оформляются в письменном виде.

При подготовке к защите лабораторных работ, необходимо ответить на предложенные контрольные вопросы.

Самостоятельная работа студентов представляет собой теоретические задания, вошедшие в программу по дисциплине «Физико-химические методы исследования твердых горючих ископаемых», выполняется в виде конспекта по предлагаемой тематике. Выполнение заданий по самостоятельной работе является обязательным, производится в отдельных тетрадях, которые проверяются как отчетный материал студента.

# 1. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К ЛАБОРАТОРНЫМ РАБОТАМ

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1. ТЕХНИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Полный технический анализ включает в себя определение влажности, зольности, двуокиси углерода, карбонатов, общей серы, выхода летучих веществ и характеристику нелетучего остатка, а также теплоты сгорания. Он служит для первичной характеристики ТГИ (твердых горючих ископаемых) с целью определения их качества как товарного продукта.

С другой стороны, получаемые показатели закономерно связаны с природой, зрелостью и составом различных ТГИ и поэтому имеют не только практическое, но и теоретическое (научное) значение.

Объем и содержание технического анализа зависят от целей исследования и в большинстве случаев включает определение влажности зольности и выхода летучих веществ.

### Термины и определения

*Рабочее состояние топлива* (верхний индекс  $r$ ) – состояние топлива с таким содержанием влаги и зольностью, с которыми оно добывается, отгружается или используется.

*Аналитическое состояние топлива* (верхний индекс  $a$ ) – состояние топлива, характеризующееся подготовкой пробы, в которую включается размол до крупности зерен менее 0,2 мм (или до крупности, предусмотренной специальными методами анализа), и доведением влажности топлива до равновесного состояния с влажностью лабораторного помещения.

*Сухое состояние топлива* (верхний индекс  $d$ ) – состояние топлива, не содержащего общей влаги (кроме гидратной).

*Сухое беззольное состояние топлива* (верхний индекс  $daf$ ) – условное состояние топлива, не содержащей общей влаги и золы.

*Органическая масса топлива* (верхний индекс  $o$ ) – условное состояние топлива, не содержащего влаги и минеральной массы.

## Формулы пересчета результатов анализа твердых топлив для различных его состояний

Результаты анализа топлива пересчитывают на различные его состояния по таблице 1.

Таблица 1

Пересчет результатов анализа топлива на различные  
его состояния

Состоя- ние топлива	r	a	d	daf	o
r	1	$\frac{(100-W^a)}{(100-W^r_t)}$	$\frac{100}{100-W^r_t}$	$\frac{100}{100-(W^r_t+A^r)}$	$\frac{100}{100-(W^r_t-M^r)}$
a	$\frac{100-W^r_t}{100-W^a}$	1	$\frac{100}{100-W^a}$	$\frac{100}{100-(W^a+A^a)}$	$\frac{100}{100-(W^a+M^a)}$
d	$\frac{100-W^r_t}{100}$	$\frac{100-W^a}{100}$	1	$\frac{100}{100-A^d}$	$\frac{100}{100-M^d}$
daf	$\frac{100-(W^r_t+A^r)}{100}$	$\frac{100-(W^a+A^a)}{100}$	$\frac{100-A^d}{100}$	1	$\frac{100-A^d}{100-M^d}$
o	$\frac{100-(W^r_t+M^r)}{100}$	$\frac{100-(W^a+M^a)}{100}$	$\frac{100-M^d}{100}$	$\frac{100-M^d}{100-A^d}$	1

### 1. Определение влажности

Количество воды, содержащейся в ТГИ в естественных условиях залегания, называются влагой естественной  $W_{ест}$ , а в уже добытых товарных ТГИ – общей влагой  $W_t$ . Выделяющаяся при выдерживании ТГИ на воздухе влага называется внешней  $W_{ex}$ , а оставшаяся – связанной  $W_h$  ТГИ, содержащие только связанную влагу, называются воздушно-сухими. Если из их массы удалить всю влагу, то ТГИ называют сухими:  $W_t = W_{ex} + W_h$ .

Гигроскопическая влага зависит от влажности воздуха. Для аналитического анализа углей используют аналитическую пробу массой 125 г, измельченную до крупности  $< 0,2$  мм и доведенную до воздушно-сухого состояния при постоянной относительной влажности  $(60 \pm 2\%)$  и температуре воздуха  $20 \pm 5$  °С. Влагу такой

пробы обозначают  $W^a$ , поэтому общую влагу рабочей массы ТГИ  $W_t^r$  определяют как  $W_t^r = W_{ex} + W^a$ .

Аналитическая (гигроскопическая) влага зависит от гигроскопичности топлива, его пористости, капиллярности и свойств поверхности. Поскольку молекулы воды полярные, то они удерживаются на внутренней поверхности ТГИ водородными связями и ван-дер-ваальсовыми силами. Влага ТГИ в значительной мере определяется их составом и степенью химической зрелости.

Методы определения влаги ТГИ подразделяются на прямые (весовые, объемные) и косвенные (нагрев, сушка в термостате, концентрированной  $H_2SO_4$ , токами высокой частоты, инфракрасными лучами и др.). Наибольшее распространение получили методы: прямого объемного определения содержания влаги путем кипячения ТГИ с толуолом и измерения объема выделившейся воды с помощью прибора Дина и Старка, а также косвенный метод путем испарения влаги в сушильном шкафу при 105–110 °С (ГОСТ 27314-91, ИСО 589-81) и вычисления ее количества по разности массы ТГИ до и после высушивания.

Влага является важной технической характеристикой товарных масс ТГИ, в частности углей, так как она регламентирует возможность их использования для различных целей и определяет их качество.

Влага влияет на процесс окисления топлив при хранении, является причиной смерзаемости углей, сказывается на сыпучести угольных масс, их слеживаемости, определяет угол естественного откоса, от нее зависит насыпной вес угля и работа грохотов при классификации их крупности.

Влажность углей строго регламентируется при коксовании. Влага является балластом при их энергетическом использовании, т.к. значительно снижает теплоту сгорания.

В углях генетическое и, следовательно, научное значение имеет гигроскопическая влажность, приближенно определяемая как влага аналитической пробы ( $W^a$ ). Последняя зависит от материнского вещества углей и степени их зрелости.

### ***Общие требования***

Приведенные ниже методы определения влаги распространяются на каменные и бурые угли, лигниты, антрациты и горю-

чие сланцы (далее – топливо). Отбор и подготовка проб – по ГОСТ 10742. Все определения за исключением внешней влаги, проводят в двух параллельных пробах.

При проведении отдельных испытаний необходимо соблюдать следующие правила:

- перед каждым определением пробу тщательно перемешивают, лучше всего переворачиванием сосуда с пробой. Пробу отбирают из разных мест сосуда. Допускается предварительно подсушивать переувлажненные пробы до воздушно-сухого состояния;

- навески проб взвешивают с точностью до:
  - 0,05% навески – при крупности зерен менее 20 мм;
  - 0,002 г – при крупности менее 3 мм;
  - 0,0002 г – при крупности менее 0,2 мм;

- бюксы вместе с крышками должны быть пронумерованы и взвешены. Бюксы следует сохранять в эксикаторе, наполненном свежепросушенным осушающим веществом. Массу бюксы уточняют перед каждым взятием пробы;

- если стенки сосуда, в котором проба доставлена в лабораторию, мокрые, то при определении внешней влаги необходимо просушить сосуд вместе с пробой и потерю массы учесть в дальнейших расчетах.

### ***Аппаратура***

- Шкафы сушильные электрические с терморегулятором, обеспечивающие устойчивую температуру нагрева от 105 до 110 °С с отверстиями для естественной вентиляции или установкой для обмена воздуха или азота.

- Шкафы сушильные для подсушивания проб с электрическим или газовым обогревом, с регулированием температуры от 40 до (50±5) °С с естественной или искусственной вентиляцией или с обменом нагретого азота.

- Термометр ртутный до 120 °С с ценой деления шкалы 1 °С.

- Бюксы стеклянные или алюминиевые с крышками для определения влаги в лабораторной или аналитической пробе. Диаметры бюкс должны быть такими, чтобы на 1 см<sup>2</sup> поверхно-



сти приходилось не более 0,15 г топлива для аналитической пробы массой около 1 г или 0,30 г для 10 г лабораторной пробы крупностью менее 3 мм.

- Противни из неокисляющегося металла для подсушивания проб.
- Эксикаторы, наполненные свежепросушенным силикагелем или другими высушивающими веществами.

### ***1.1. Определение внешней влаги***

*Сущность метода* заключается в высушивании пробы при комнатной температуре или в сушильном шкафу с температурой не более 40 °С для бурых углей и не более 50 °С для каменных углей и горючих сланцев и вычислении массовой доли влаги по потере в массе.

*Подготовка пробы.* Максимальный размер зерна пробы для определения внешней влаги не должен превышать 20 мм. Масса пробы в килограммах должна быть не менее 0,1 максимального размера куска в миллиметрах, но не менее 0,5 кг

*Проведение испытания.* Пробу разравнивают на взвешенном противне так, чтобы на 1 дм<sup>2</sup> поверхности приходилось не более 100 г пробы. Противень с пробой взвешивают с точностью до 0,05% массы навески и ставят для свободной сушки в помещении с хорошей вентиляцией или в сушильный шкаф. Длительность сушки в сушильном шкафу не должна превышать 8 ч. Для бурых углей и лигнитов с содержанием общей влаги более 35% время сушки может быть увеличено. После окончания сушки в сушильном шкафу противни с пробами вынимают и оставляют для свободной сушки при комнатной температуре до тех пор, пока разность масс за последний час между двумя последними взвешиваниями не будет превышать 0,3% первичной массы навески для бурых углей и 0,1% – для каменных углей и горючих сланцев. В течение сушки, а также после каждого отдельного взвешивания пробу перемешивают так, чтобы не возникали потери пробы.

### ***1.2. Определение влаги воздушно-сухого топлива***

*Сущность метода.* Влагу воздушно-сухого топлива определяют по лабораторной пробе (крупностью не более 3 мм и массой не менее 500 г) после определения внешней влаги сушкой при температуре от 105 до 110 °С или методом дистилляции.

*Проведение испытания.* Из лабораторной пробы отбирают в бюксы навеску массой около 10 г. Открытые бюксы помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры от 105 до 110 °С, и выдерживают при этой температуре не менее:

60 мин – угли каменные и горючие сланцы;

90 мин – угли бурые и лигниты;

120 мин – антрацит.

Вынимают бюксы из сушильного шкафа, накрывают крышкой, охлаждают на металлической подставке 2–3 мин, затем в эксикаторе до комнатной температуры и взвешивают. Проводят контрольные сушки в течение 30 мин до тех пор, пока расхождение между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,001 г. За результат принимают самую низкую массу.

### ***1.3. Определение влаги аналитической пробы***

*Сущность метода.* Сущность метода заключается в высушивании навески аналитической пробы топлива (максимальный размер зерен не более 0,2 мм) в сушильном шкафу при температуре 105–110 °С и вычислении массовой доли влаги по потере в массе.

*Проведение испытания.* Из аналитической пробы топлива во взвешенную бюксу отбирают около 1 г топлива. Бюксу с навеской топлива помещают в сушильный шкаф, предварительно нагретый до температуры 105–110 °С и при этой температуре сушат не менее:

30 мин – каменные угли, антрацит и горючие сланцы;

60 мин – бурые угли и лигниты.

После окончания сушки бюксы вынимают из сушильного шкафа, закрывают крышками и охлаждают 2–3 мин на металлической подставке, затем в эксикаторе до комнатной температуры, после чего взвешивают. Проводят контрольные сушки в течение 30 мин каждая до тех пор, пока расхождение между двумя взве-

шиваниями будет не более 0,001 г. За результат принимают самую низкую массу.

Все данные заносят в таблицу 2.

Таблица 2

### Определение влажности

Дата	Наименование объекта	№бюкса	Вес бюкса, г.	Вес бюкса с навеской, г	Навеска, г.	Вес после высушивания, г.	Контр. высушивание, г.	Потеря влаги, г.	$W^a, \%$	$W^{a}_{cp}, \%$

### *Обработка результатов*

Массовую долю внешней влаги ( $W_{ex}$ ), влаги воздушно-сухого топлива ( $W_h$ ) и аналитической пробы ( $W^a$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$W = \frac{m_2 - m_3}{m_2 - m_1} \times 100$$

где  $m_1$ — масса бюкса, г;

$m_2$  — масса бюкса с навеской, г;

$m_3$  — масса бюкса после высушивания, г.

Результаты вычисляют с точностью до 0,1%.

Допускаемые расхождения результатов двух параллельных определений в одной лаборатории не должны превышать значений, указанных в таблице 3.

## 2. Минеральные примеси и зольность

Наряду с органической частью ТГИ и водой в них присутствуют минеральные примеси. Непосредственное определение

минеральных примесей, хотя и возможно (ГОСТ 29086-91), но связано со значительными материальными и временными затратами и поэтому проводится достаточно редко. О содержании минеральных примесей в ТГИ судят по количеству золы.

Таблица 3

## Точность определения влажности

Виды влаги	Допускаемые расхождения при массовой доле влаги в топливе, %	
	до 10	свыше 10
Влага воздушно-сухого топлива ( $W_h$ )	0,3% абс.	3% отн.
Влага аналитической пробы ( $W^a$ )	0,2% абс.	2% отн.

Золой (А) называется твердый остаток, остающийся после полного сжигания навески ТГИ при свободном доступе кислорода, представляющий собой продукт полного окисления и термического превращения минеральных компонентов углей. При этом преобладают реакции окисления, разложения, дегидратации.

Минеральные компоненты или зола ТГИ по происхождению делятся на внутреннюю или растительную золу, которая образовалась минеральной части материалов, служивших материнским веществом для данного вида ТГИ.

Внешняя зола делится на:

- первичную золу – привнесенную в ТГИ извне в момент образования;
- вторичную – образовавшуюся от инфильтрации растворенных в подземных водах неорганических солей, проникающих в трещины, поры и между слоями сформировавшегося пласта ТГИ;
- случайную – попавшую в ТГИ в момент добычи из почвы, кровли, породных прослоек или при погрузке и транспортировке.

Последний вид золы наиболее легко удаляется при обогащении.

Минеральные вещества при сжигании ТГИ не только снижают теплоту сгорания последних, но и вызывают необходимость расхода тепла на нагрев, разложение и ошлакование этих примесей. При использовании углей для получения кокса прак-

тически вся зола переходит в кокс. Большое значение имеет каталитическое или тормозящее влияние минеральных примесей на процесс термолиза углей, а также их дезактивирующее действие при каталитических процессах переработки ТГИ.

Определение зольности проводится по ГОСТ 11022-95 (ИСО 1171-81). Обычно применяют метод медленного озоления, но в ряде случаев используют методы ускоренного озоления при естественной вентиляции и с подачей кислорода.

### ***2.1. Метод медленного озоления***

Описанная ниже методика устанавливает метод определения зольности всех видов твердого минерального топлива.

#### *Сущность метода*

Пробу нагревают на воздухе с определенной скоростью до температуры  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре до постоянной массы. Для каменного угля и кокса, в отличие от бурого угля и лигнита, допускаются более высокие скорости нагревания.

Зольность в процентах рассчитывают по массе остатка после прокаливания.

#### *Аппаратура*

Весы с точностью до 0,1 мг.

Муфельная печь, создающая зону фактически одинаковой температуры на уровнях, требуемых методикой и обеспечивающая достижение этих уровней в определенные промежутки времени. Вентиляция муфельной печи должна обеспечивать смену воздуха около пяти раз в минуту.

Чашка из кварца, фарфора или платины глубиной 10–15 мм, с крышкой. Диаметр чашки должен быть таким, чтобы поверхностная (массовая) плотность слоя пробы не превышала  $0,15 \text{ г/см}^2$  для угля или  $0,10 \text{ г/см}^2$  – для кокса.

Изоляционная пластинка из кварца толщиной 6 мм или аналогичное приспособление, размер которого позволяет легко вводить его в муфельную печь.

### *Подготовка пробы*

Для определения зольности угля или кокса используют аналитическую пробу, измельченную до размера частиц, проходящих через сито с размером ячеек 0,2 мм. При необходимости пробу доводят до воздушно-сухого состояния, разложив тонким слоем на минимальное время, необходимое для приведения содержания влаги в приблизительное равновесие с атмосферой лаборатории.

Перед началом определения аналитическую пробу тщательно перемешивают в течение, по крайней мере, 1 мин., предпочтительно механическим способом.

### *Проведение испытания*

Чистую сухую чашку и крышку взвешивают с точностью до 0,1 мг, равномерно распределяют 1–2 г пробы в чашке и снова взвешивают.

Примечание. При использовании кварцевой чашки перед определением исходной массы ее нагревают до  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$ , выдерживают при этой температуре в течение 15 мин и затем охлаждают в условиях, предусмотренных данным определением.

*Для бурых углей, лигнитов и горючих сланцев.* Открытую чашку с навеской помещают в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 30 мин повышают температуру до  $250^\circ\text{C}$ , в течение следующих 30 мин повышают температуру с  $250$  до  $500^\circ\text{C}$ , затем в течение 60 мин с  $500$  до  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 60 мин.

*Для каменных углей.* Открытую чашку с навеской помещают в муфельную печь при комнатной температуре. В течение 30 мин повышают температуру до  $500^\circ\text{C}$ , в течение следующих 30–60 мин повышают температуру от  $500$  до  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 60 мин.

В случае угля неизвестного происхождения или угля с высоким содержанием серы и двуокиси углерода (более 2 каждого) нагревание проводят со скоростью, предусмотренной для бурых углей и лигнитов.

*Для кокса.* Открытую чашку с навеской ставят на изоляционную пластинку, помещают в муфельную печь при температуре  $(815 \pm 10)^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 75 мин.

Чашку с коксом можно поместить и в холодную муфельную печь, нагревая до 815 °С настолько быстро, насколько это возможно. Продолжительность прокаливания вычисляют с момента достижения температуры печи (815±10) °С. В этом случае можно обойтись без изоляционной пластинки.

После прокаливания чашку вынимают из печи, накрывают крышкой и охлаждают на толстой металлической плите в течение 10 мин, а затем помещают в эксикатор без осушителя. Для всех проб бурых углей и лигнитов или в случае легкой и рыхлой золы чашку накрывают крышкой до удаления ее из печи.

После охлаждения накрытую крышкой чашку с золой взвешивают с точностью до 0,1 мг. Вновь прокаливают при (815±10) °С в течение нескольких 15-минутных периодов до тех пор, пока любое последующее изменение массы не превысит 1 мг.

#### *Обработка результатов*

Зольность (А) аналитической пробы в процентах по массе вычисляют по формуле

$$A^a = \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \times 100,$$

где  $m_1$  – масса чашки с крышкой, г;

$m_2$  – масса чашки с крышкой и пробой, г;

$m_3$  – масса чашки с крышкой и золой, г.

Результаты (предпочтительно среднее значение двух параллельных определений) записывают с точностью до 0,1%.

Полученный средний результат пересчитывают на сухое топливо по формуле (таблица 1)

$$A^d = A^a \times \frac{100}{100 - W^a}.$$

Точность метода приведена в таблице 4.

	Дата
	Наимен. объекта
	№чашечки, тигля
	Вес тигля, г
	Вес тигля с навеской, г
	Навеска, г
	Вес после прокаливания, г
	Контрольное прокаливания, г
	Вес зольного остатка, г
	$A^a$ , %
	$A^a_{cp}$
	$W^a_{cp}$
	$A^d_{cp}$



### **3. Выход летучих веществ и характеристика твердых нелетучих остатков**

Важнейшей характеристикой всех видов ТГИ является способность их претерпевать термические превращения при нагреве без доступа воздуха. Термическая неустойчивость веществ, входящих в состав органической массы ТГИ, является основным и наиболее общим их свойством, на котором основано их практическое использование для энергетических и технологических целей. Термическая устойчивость определяется величиной энергии связи между атомами в молекулах. При нагревании энергия колебательных движений молекул и атомов увеличивается и при определенных условиях они отщепляются.

Под летучими веществами ТГИ принято понимать смесь газообразных и парообразных продуктов, образующихся при нагревании их без доступа воздуха. Получаемый при этом твердый остаток представляет собой продукт термических превращений органических и минеральных веществ ТГИ, который в случае спекшегося продукта называют тигельным коксом или корольком. Выход летучих веществ и характеристика твердого остатка входят в различные научные и технологические классификации ТГИ. Эти показатели зависят от степени метаморфизма и материнского вещества ТГИ. Так как выход летучих веществ в значительной степени зависит от условий проведения анализа, то все параметры последнего строго стандартизированы. В настоящее время используется ГОСТ 6382-2001, соответствующий ИСО562-98 и ИСО5041-1-97.

#### ***Область применения***

Приведенные ниже методы распространяются на лигниты, бурые и каменные угли, антрациты, горючие сланцы, продукты обогащения, брикеты и коксы (далее – топливо) и устанавливает гравиметрические методы определения выхода летучих веществ:

- в каменных углях, антрацитах, горючих сланцах, брикетах, продуктах обогащения и коксах (далее – в каменных углях и коксах);
- в лигнитах, бурых углях, брикетах и продуктах перера-

ботки (далее – в бурых углях).

Для определения выхода летучих веществ в бурых углях настоящий стандарт устанавливает два альтернативных метода, отличающихся способом, снижающим до минимума вероятность выброса твердого вещества из тигля в процессе нагрева: с предварительным брикетированием навески и нагрев в двух печах.

### ***3.1. Метод определения выхода летучих веществ в каменных углях и коксах***

*Сущность метода.* Навеску пробы нагревают без доступа воздуха при температуре 900 °С в течение 7 мин. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по потере массы навески за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы.

#### *Аппаратура.*

Муфельная печь с электрообогревом и зоной постоянной температуры (900±5) °С. Используют муфель с глухой задней стенкой или отводной трубкой на задней стенке диаметром 25 мм и длиной 150 мм.

Тепловая мощность муфельной печи должна быть такой, чтобы после внесения в печь холодной подставки с тиглями температура в печи, равная 900 °С, восстанавливалась не более чем за 4 мин. Температуру измеряют с помощью термопары.

В муфельной печи обычной конструкции при проведении одновременно нескольких определений на одной подставке зона постоянной температуры должна быть не менее 160×100 мм. Для одного определения на индивидуальной подставке диаметр зоны с постоянной температурой составляет 40 мм.

Температуру 900 °С в печи следует поддерживать как можно точнее. Допускаемое отклонение ±5 °С включает возможные ошибки измерения температуры и неоднородность ее распределения.

Подставку с тиглями помещают в зону постоянной температуры печи, и это положение используют при проведении всех определений.

Цилиндрический тигель с хорошо подогнанной крышкой изготовлен из плавленого кварцевого стекла. Масса тигля с крышкой должна быть от 10 до 14 г. Крышка должна плотно прилегать к тиглю, горизонтальный зазор между ними должен

быть не более 0,5 мм. Подобранную крышку пришлифовывают к тиглю, делая соприкасающиеся поверхности гладкими.

Допускается использовать тигли из другого огнеупорного материала или платины, если получаемые при этом результаты совпадают с результатами, полученными при использовании кварцевых тиглей в пределах допускаемых расхождений.

Допускается использовать фарфоровые тигли №3 высокой формы с крышками по ГОСТ 9147. Крышки должны быть подогнаны и тщательно притерты, причем притирку крышек к фарфоровым тиглям производят механически вращением до образования желобка на внутренней поверхности крышки.

Тигли с подобранной и притертой крышкой должны быть одинаково маркированы, прокалены при температуре  $(900 \pm 5)^\circ\text{C}$  до постоянной массы и храниться в эксикаторе с осушающим веществом.

Подставка, на которой тигли помещают в муфельную печь, позволяет соблюдать установленную скорость нагрева. Допускается применять следующие подставки:

- для единичного определения – кольцо из термостойкой стальной проволоки с керамическим или асбестовым диском диаметром 25 мм и толщиной от 1,5 до 2 мм, помещенным на внутренние выступы опор;
- для проведения одновременно нескольких определений (двух, четырех или шести) – каркас из термостойкой стальной проволоки с керамическими пластинами толщиной 2 мм, на которые ставят тигли, или подставка из листовой жаропрочной стали по ГОСТ 5582, обычно на шесть тиглей.

Размеры подставки должны обеспечивать возможность размещения тиглей в зоне устойчивой температуры печи, а также расстояние 20 мм между дном тигля и подом печи.

Весы с погрешностью взвешивания не более 0,1 мг. Допускается применять весы с погрешностью взвешивания не более 0,2 мг.

Секундомер.

Эксикатор по ГОСТ 25336 с осушающим веществом

*Подготовка пробы.* Отбор и подготовка проб – по ГОСТ 10742 и ГОСТ 23083.

Для определения выхода летучих веществ используют аналитическую пробу, измельченную до прохождения частиц через сито размером отверстий 212 мкм. Пробу доводят до воздушно-сухого состояния, разложив тонким слоем на время, необходимое для установления приблизительного равновесия между влажностью угля и окружающей атмосферы.

Одновременно с определением выхода летучих веществ из другой навески пробы определяют массовую долю влаги по ГОСТ 27314, ГОСТ 11014 или ГОСТ 27589.

Перед началом определения воздушно-сухую пробу тщательно перемешивают.

Если определение выхода летучих веществ в каменных углях и антрацитах проводят с целью классификации, зольность их должна быть не более 10%. Если зольность пробы превышает 10%, пробу обогащают в органических или неорганических жидкостях в соответствии с ГОСТ 1186 и ГОСТ 4790.

Каменные угли обогащают в жидкостях плотностью от 1500 до 1600 кг/м<sup>3</sup>, а антрациты – 1800 кг/м<sup>3</sup> (хлорид цинка). Если после обогащения проб каменных углей и антрацитов их зольность превышает 10%, определение выхода летучих веществ всплывшей фракции определяют при фактической зольности.

*Проведение испытания.* Пустые тигли закрывают крышками, устанавливают на подставку, заполняя все гнезда, и быстро помещают в зону устойчивой температуры муфельной печи, нагретой до  $(900 \pm 5)$  °С.

Тигли выдерживают в закрытой печи в течение 7 мин. Температура, понизившаяся при установке тиглей в печь, снова должна достичь  $(900 \pm 5)$  °С не более чем за 4 мин.

Вынимают подставку с тиглями из печи, охлаждают на металлической или асбестовой пластине в течение 5 мин, не снимая крышек, после чего тигли помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры вблизи весов.

После охлаждения пустые тигли с крышками взвешивают.

В тигель помещают пробу массой  $(1 \pm 0,01)$  г, закрывают тигель крышкой и взвешивают с точностью до 0,1 или 0,2 мг. Навеску распределяют по дну тигля ровным слоем, слегка постукивая тиглем о чистую сухую поверхность.

При анализе кокса снимают крышку с тигля, добавляют к

навеске 2–4 капли циклогексана и снова закрывают тигель крышкой. Допускается вместо циклогексана использовать бензол.

Примечание – Добавление циклогексана препятствует окислению кокса.

#### Определение выхода летучих веществ

Тигли с навесками, закрытые крышками, помещают в гнезда холодной подставки, переносят в муфельную печь, закрывают дверцу печи и оставляют на  $7 \text{ мин} \pm 5 \text{ с}$ .

Температура, понизившаяся при установке тиглей в печь, снова должна достичь  $(900 \pm 5) ^\circ\text{C}$  не более чем за 4 мин. В противном случае испытание повторяют.

Вынимают подставку с тиглями из печи и охлаждают на металлической или асбестовой пластине в течение 5 мин. После этого тигли, закрытые крышками, помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры вблизи весов.

После охлаждения тигли с нелетучим остатком взвешивают.

После испытания тигли освобождают от нелетучего остатка. Открытые тигли с крышками прокаливают в муфельной печи, охлаждают, освобождают от зольного остатка и хранят в эксикаторе с осушающим веществом.

Допускается исключить обязательное прокаливание пустых тиглей непосредственно перед каждым взятием навески. Хранение предварительно прокаленных тиглей в эксикаторе с осушающим веществом и уточнение массы тигля непосредственно перед взятием навески являются достаточными условиями для получения результатов в пределах допускаемых расхождений.

Выход летучих веществ пробы определяют параллельно в двух навесках. Навески одной и той же пробы не рекомендуется испытывать на одной подставке.

Характеристика нелетучего остатка Нелетучие остатки, полученные после определения выхода летучих веществ (кроме кокса), характеризуют в зависимости от внешнего вида и прочности:

- порошкообразный;
- слипшийся – при легком нажиме пальцем рассыпается в порошок;
- слабоспекшийся – при легком нажиме пальцем раскалы-

вается на отдельные кусочки;

- спекшийся, не сплавленный – для раскалывания на отдельные кусочки необходимо приложить усилие;
- сплавленный, не вспученный – плоская лепешка с серебристым металлическим блеском поверхности;
- сплавленный, вспученный – вспученный нелетучий остаток с серебристым металлическим блеском поверхности высотой менее 15 мм;
- сплавленный, сильно вспученный – вспученный нелетучий остаток с серебристым металлическим блеском поверхности высотой более 15 мм.

*Обработка результатов.* Выход летучих веществ из аналитической пробы испытуемого топлива  $V^a$ , %, вычисляют по формуле

$$V^a = \frac{100 \times m_2 - m_3}{m_2 - m_1} - W^a,$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;

$m_2$  – масса тигля с крышкой и пробой до испытания, г;

$m_3$  – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г;

$W^a$  – массовая доля влаги в аналитической пробе, %, определяемая по ГОСТ 27314, ГОСТ 11014, ГОСТ 27589.

Выход нелетучего остатка из аналитической пробы испытуемого топлива  $(NV)^a$ , %, вычисляют по формуле

$$(NV)^a = \frac{100 \times (m_3 - m_1)}{m_2 - m_1}$$

или  $(NV)^a = 100 - V^a - W^a$ .

Если массовая доля диоксида углерода из карбонатов в пробе топлива составляет более 2%, выход летучих веществ с поправкой на диоксид углерода из карбонатов  $V_{co_2}^a$ , %, вычисляют по формуле:

$$V_{co_2}^a = V^a - \left[ (CO_2)^a - (CO_2)_{NV}^a \times \frac{(NV)^a}{100} \right],$$

где  $(\text{CO}_2)^a$  – массовая доля диоксида углерода из карбонатов в аналитической пробе, определяемая по ГОСТ 13455, %;

$(\text{CO}_2)_{\text{NV}}^a$  – массовая доля диоксида углерода из карбонатов в нелетучем остатке, определяемая по ГОСТ 13455, %.

Результаты испытания вычисляют с точностью до второго десятичного знака, а окончательный результат округляют до первого десятичного знака.

Перерасчет результатов анализа на другие состояния топлива производят по ГОСТ 27313 по формуле

$$V^{\text{daf}} = V^a \times \frac{100}{100 - (W^a + A^a)}.$$

#### *Точность метода*

Точность метода приведена в таблице 6.

Таблица 6

#### Точность метода определения выхода летучих веществ

Наименование угля	Максимально допустимое расхождение между результатами (пересчитанными на одинаковую массовую долю влаги)	
	Сходимость	Воспроизводимость
Каменные угли, антрациты, сланцы горючие с выходом летучих веществ не менее 10%	0,3% абс.	0,5% абс.
Каменные угли, антрациты, сланцы горючие с выходом летучих веществ более 10%	3% среднего результата	0,5% абс. или 4% большего результата
Кокс	0,2% абс.	0,3% абс.

#### *Сходимость*

Разность результатов двух определений (проведенных в течение короткого промежутка времени, но не одновременно), выполненных в одной лаборатории одним исполнителем с использованием одной и той же аппаратуры из представительных навесок одной и той же аналитической пробы, не должна превышать указанную в таблице 6.

### *Воспроизводимость*

Разность средних значений результатов двух определений, выполненных в двух разных лабораториях из представительных порций, отобранных из одной и той же пробы для общего анализа, не должна превышать указанную в таблице 6.

Если расхождение между результатами двух определений больше значения, приведенного в таблице 6, проводят третье определение. За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов двух определений, находящихся в пределах допускаемых расхождений.

Если результат третьего определения находится в пределах допускаемых расхождений по отношению к каждому из двух предыдущих результатов, за результат испытаний принимают среднее арифметическое результатов трех определений.

Все данные заносятся в таблицу 7.

Таблица 7

Определение выхода летучих веществ

Дата	Наименование объекта	№ тигля	Вес тигля, г	Вес тигля с навеской, г	Навеска, г	Вес после нагрева, г	Убыль веса, г	$V^a$ , %	$V^a_{cp}$	$W^a_{cp}$	$A^a_{cp}$	$V^{daf}_{cp}$

### **3.2. Методы определения выхода летучих веществ бурых углей**

Определение выхода летучих веществ с предварительным брикетированием навески

*Сущность метода:* навеску воздушно-сухой пробы брикетируют. Брикет нагревают без доступа воздуха при 900 °С в течение 7 мин. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по потере массы брикета за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы.

Пробу, доведенную до воздушно-сухого состояния, брике-



тируют. Для этого навеску угля массой 1 г помещают в матрицу, лабораторного пресса, поворотом рукоятки опускают пуансон и нажимают на уголь до образования брикета. Полученный брикет вынимают из пресса.

Дальнейшее определение выхода летучих веществ проводят как для каменного угля.

Определение выхода летучих веществ в двух печах

*Сущность метода:* навеску пробы нагревают без доступа воздуха при температуре 400 °С в течение 7 мин, затем быстро переносят в другую печь, нагретую до температуры 900 °С, где выдерживают в течение следующих 7 мин. Выход летучих веществ в процентах рассчитывают по потере массы сухой навески или по потере массы навески воздушно-сухой пробы за вычетом влаги.

Испытание с предварительным высушиванием пробы в сушильном шкафу

Тигель с навеской и сдвинутой крышкой помещают в сушильный шкаф, в котором поддерживают температуру от 105 до 110 °С. Высушивают навеску до постоянной массы, как при определении влаги по ГОСТ 27313. Массу тигля с крышкой и высушенной пробой записывают с точностью до 0,1 или 0,2 мг.

Тигель (тигли) с сухой пробой, закрытый крышкой, помещают на подставку, переносят в муфельную печь, нагретую до 400 °С, и оставляют на 7 мин. После этого сразу же переносят подставку с тиглем (тиглями) в муфельную печь, нагретую до 900 °С, на следующие 7 мин. Вынимают подставку с тиглем (тиглями) из печи и охлаждают на металлической или асбестовой пластине в течение 5 мин. После этого тигли, не снимая крышек, помещают в эксикатор и охлаждают до комнатной температуры вблизи весов. Остывшие тигли с нелетучим остатком взвешивают.

После испытания тигли освобождают от нелетучего остатка.

Выход летучих веществ из сухой пробы испытуемого топлива  $V^d$ , %, вычисляют по формуле

$$V^d = \frac{100 \times (m_4 - m_5)}{(m_4 - m_1)},$$

где  $m_1$  – масса пустого тигля с крышкой, г;

$m_4$  – масса тигля с крышкой и сухой пробой до испытания, г;

$m_5$  – масса тигля с крышкой и нелетучим остатком после испытания, г.

Точность метода приведена в таблице 8.

Таблица 8

Точность метода определения выхода летучих веществ  
для бурых углей

Наименование угля	Максимально допустимое расхождение между результатами (пересчитанными на одинаковую массовую долю влаги)	
	Сходимость	Воспроизводимость
Бурые угли	1,0% абс.	3,0% абс.

### **3.3. Определение выхода летучих веществ из антрацита**

Определение проводится по ГОСТ 7303-90.

*Сущность метода* заключается в нагревании навески антрацита без доступа воздуха и определении объема выделившегося газа

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2.** **РЕНТГЕНОСТРУКТУРНЫЙ АНАЛИЗ УГЛЕЙ И КОКСОВ**

В последние годы заметно возрос интерес к работам по утилизации отходов добычи и обогащения углей, а также к исследованию состава шлаков и золы – твердого нелетучего остатка процессов сжигания и газификации углей. Минеральная часть углей представлена в основном глинистыми минералами, пиритом, карбонатами и кварцем. Собственно в состав глин входят следующие основные группы минералов: группа каолинита, группа монтмориллонита, группа слюд и группа хлорита. Таким образом, углеотходы представляют собой поликомпонентные системы. Среди имеющихся методов изучения минерального сырья особое место занимает рентгенофазовый анализ, который по полноте и надежности результатов не имеет себе равных среди других методов идентификации минералов. Это связано с тем обстоятельством, что, выявляя специфику дифракционной картины исследуемого образца, рентгенографический метод улавливает его кристаллохимические особенности и надежно устанавливает не только наличие тех или иных кристаллических фаз, но и их структурные особенности, изоморфные замещения и полиморфные модификации.

Однако при такой многокомпонентности системы и ряде особенностей самих минералов: тонкодисперсности, непостоянства химического состава, а также различной степени кристалличности – применение непосредственно качественного и количественного рентгеновского анализа часто оказывается затруднительным и прежде всего ввиду наложения рентгеновских отражений от различных минералов. Следовательно, для получения наиболее полной информации о вещественном составе исследуемого объекта требуется упрощение (дифференцирование) его состава путем разделения на отдельные группы минералов.

Известно, что при изучении глинистых минералов существует ряд специфических приемов дифференцирования отдельных групп минералов. Среди них наиболее общими являются следующие четыре метода: отмучивания, структурного разбухания, химической и термической обработки.

Во всех случаях, прежде чем приступить к исследованию объекта, необходимо знать его химический состав, который может облегчить выбор методов подготовки образца.

В случае исследования зол или зольных компонентов задача упрощается, но не остается в достаточной степени простой.

Цель работы – практическое освоение приемов расчета и идентификации рентгенограмм компонентов, присущих золам и минеральным составляющим углей. Рентгенограммы записывает преподаватель.

### **Теоретические положения**

В 1912 г. М. Ф. Т. Лауэ и его сотрудники открыли, что кристаллы могут служить дифракционной решеткой для рентгеновских лучей. В результате этого открытия возник новый метод исследования кристаллов. Хотя использование кристаллических агрегатов приводит к потере или снижению ценности многих данных, этот метод исследования кристаллов оказался исключительно полезным в тех случаях, когда желательно исследовать кристаллический материал, но не в виде отдельных монокристаллов. Для применения этого метода обычно необходимо, чтобы отдельные кристаллы в агрегатах соответствовали по размерам частицам тонкой пыли. Если исследуемый материал еще не находится в таком состоянии, его обычно растирают в порошок. На этом основании такой способ исследования кристаллов называют методом порошка. Он известен также как метод Дебая-Шерера.

Метод порошка применяется во многих областях исследования. Из них наиболее существенны две. По своему существу метод порошка в определенных пределах представляет собой способ изучения кристаллографии порошкообразных кристаллических тел. Кроме того, поскольку порошковая рентгенограмма кристаллического вещества является характерной для данного вещества, метод порошка можно использовать для идентификации кристаллов. Порошковая рентгенограмма может рассматриваться как своего рода дактилоскопический отпечаток, который не обязательно пытаться понять. Если имеется серия стандартных рентгенограмм известных веществ или таблица, представляющая эти рентгенограммы, то, применяя ряд правил для нахождения

неизвестной рентгенограммы из ряда стандартных, обычно удастся идентифицировать чистое вещество.

При исследовании смеси кристаллических соединений принято использовать то обстоятельство, что порошковая рентгенограмма смеси является наложением рентгенограмм отдельных веществ.

### Общая природа кристаллов

Расположение атомов вещества в кристаллическом состоянии характеризуется периодическим повторением в трех измерениях. Двумерный аналог мотива кристалла представлен на рисунке 1.

Мотив состоит из кружков различного диаметра, которые изображают различные атомы действительного кристалла. °С геометрической точки зрения картину в целом можно рассматривать как повторение мотива через интервал  $t_1$  в одном направлении и  $t_2$  в другом. Геометрическое движение повторения представляет собой собственно трансляцию, поэтому  $t_1$  и  $t_2$  называют единичными трансляциями.

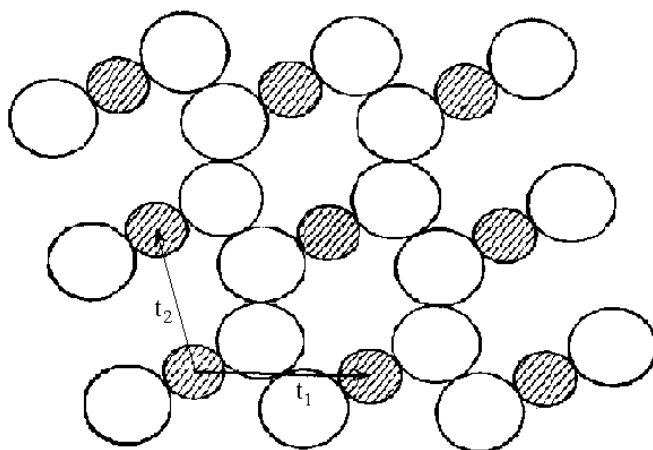


Рис. 1. Двумерная структурная единица (мотив) кристалла

Эти представления относятся также к повторению в трех измерениях. Повторение геометрической точки порождает пространственную решетку (или просто решетку), а повторение более сложного мотива – пространственную структуру. Если мотив представляет собой группу атомов, как в кристалле, то матери-

альное тело, порожденное повторением мотива, характеризуемым тремя единичными трансляциями, называется кристаллической структурой.

Область, определяемая тремя единичными трансляциями  $t_1$ ,  $t_2$  и  $t_3$  представляет собой параллелепипед, называемый примитивной ячейкой. Эта ячейка не всегда обладает высокой симметрией, как структура кристалла. В таких случаях для описания большинства особенностей структуры выбирают бóльший по размеру и более удобный элементарный параллелепипед. Этот элементарный параллелепипед, который по объему соответствует одной, двум, трем или четырем примитивным ячейкам, называют элементарной ячейкой.

Периодическое повторение структурной единицы (мотива), имеющего один атом, тремя трансляциями дает структуру, состоящую из одинаковых атомов во всех узлах решетки. Такую простую структуру называют атомной решеткой. Тогда более сложный кристалл можно рассматривать как совокупность нескольких атомных решеток, смещенных одна относительно другой (рис. 2). Таким путем всякую кристаллическую структуру можно разложить на несколько параллельных атомных решеток.

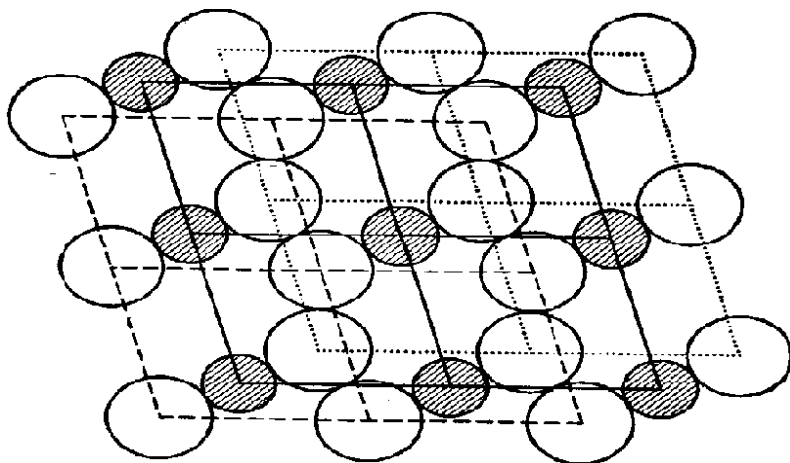


Рис. 2. Структура кристалла

## Дифракция рентгеновских лучей атомной решеткой

Атом представляет собой электрическую систему, способную подвергаться воздействию внешнего электрического поля. Колебания электрического поля падающей электромагнитной волны вызывают смещения электронов атома. По этой причине электроны испытывают колебания, частота которых равна частоте колебаний электромагнитной волны, т.е. в данном случае рентгеновского излучения. Такие движущиеся с ускорением заряженные частицы сами служат источником излучения той же частоты. Следовательно, электроны атомов поглощают и снова испускают рентгеновские лучи, на основании чего говорят, что атомы рассеивают рентгеновское излучение.

Когда фронт рентгеновской волны падает на совокупность атомов, каждый атом рассеивает рентгеновские лучи. Если атомы расположены в узлах плоскости атомной решетки, соответствующей кристаллографической плоскости ( $hkl$ ), то возникают два направления рассеяния, обладающие особыми свойствами (рис. 3). В обоих этих направлениях расстояние от фронта падающей волны до атома и далее до фронта новой (рассеянной) волны одинаково для всех атомов, расположенных на плоскости. Одно из этих направлений соответствует продолжению первичного луча, другое – отражению луча от плоскости, в которой находятся атомы. Следовательно, рассеяние атомами, расположенными на плоскости, равносильно отражению от плоскости.

Атомную решетку можно рассматривать как бесконечное наложение параллельных равноотстоящих плоскостей. В качестве рассматриваемой плоскости можно выбрать любую рациональную (где все индексы  $h$ ,  $k$  и  $l$  являются целыми числами) плоскость решетки; тогда всю решетку можно представить как совокупность параллельных ей плоскостей.

Если рассматривать две плоскости или большее их число (рис. 4), то длина пути фронта падающей волны до плоскости и от плоскости до фронта рассеянной волны, очевидно, будет для нижней плоскости больше.

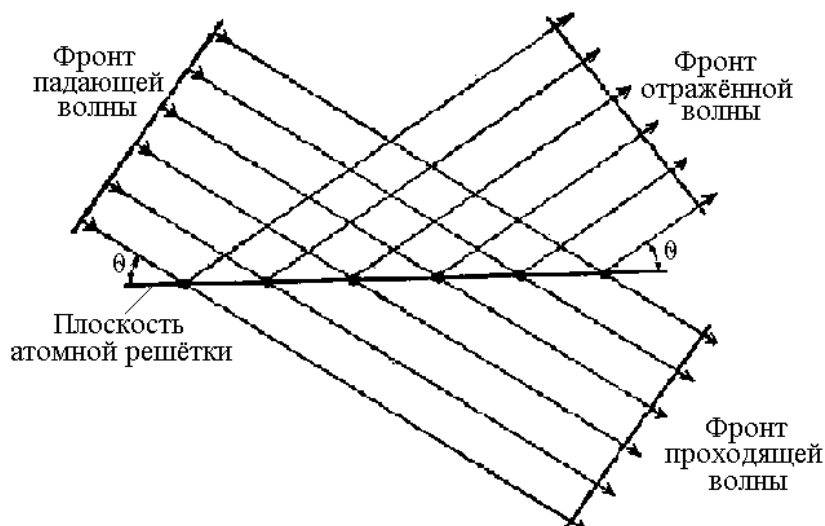


Рис. 3. Направления рассеяния рентгеновских лучей от кристаллографической плоскости

Разность хода составляет:

$$\Delta = AB + BC = 2AB, \quad (1)$$

то общая разность хода составит

$$\Delta = 2AB = d_{hkl} \sin \theta. \quad (2)$$

Если обе эти плоскости должны рассеивать в одной фазе, то разность хода  $\Delta$  должна составлять целое число длин волн, т.е.  $n\lambda$ , где  $n$  – целое число. Следовательно, условие рассеяния в одной фазе таково:

$$n\lambda = \Delta = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (3)$$

Это условие известно, как закон Вульфа-Брэгга.

В закон входят межплоскостное расстояние решетки  $d_{hkl}$  и угол скольжения  $\theta$ . С точки зрения геометрической оптики угол скольжения является дополнительным углом падения  $i$  (рис. 4).

Когда кристалл дифрагирует рентгеновские лучи в соответствии с законом Вульфа-Брэгга, говорят, что рассеянные рентгеновские лучи образуют отражение. Так как отражение относится к плоскости  $(hkl)$ , то и оно само обозначается символом  $hkl$ , написанным без скобок.



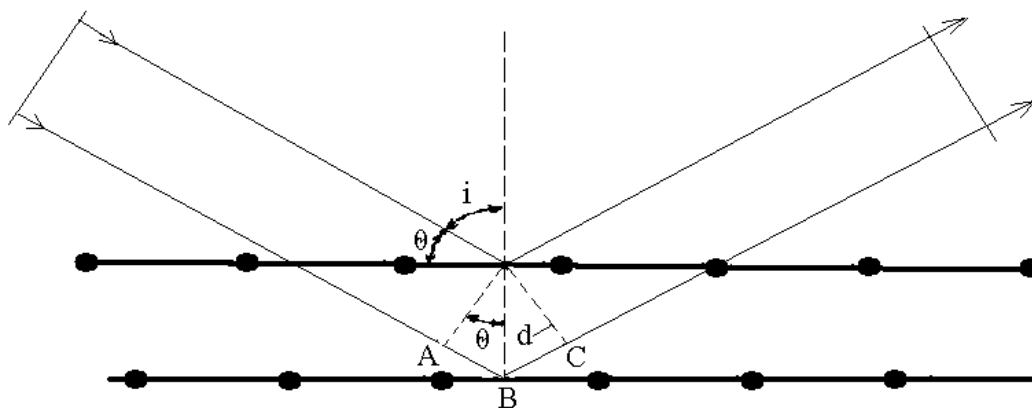


Рис. 4. Ход рентгеновских лучей при прохождении через атомную решетку

Решая уравнение относительно  $\theta$ , получают

$$\theta = \arcsin \left( \frac{\lambda}{2} \frac{n}{d_{hkl}} \right) \quad (4)$$

Величина  $\lambda/2$  в условиях эксперимента постоянна. Величина  $n$  может иметь только дискретные целочисленные значения, а величина  $d_{hkl}$  может принимать только дискретные значения межплоскостных расстояний для плоскостей  $(hkl)$ . Следовательно, и  $\theta$  может иметь только определенные дискретные значения. Число возможных дискретных значений угла  $\theta$  ограничено тем, выражение в скобках не может превышать единицы.

### Дифракция рентгеновских лучей всей кристаллической структурой

Любую кристаллическую структуру можно рассматривать как несколько взаимно смещенных атомных решеток (рис. 2). Каждая решетка может дифрагировать рентгеновские лучи, как бы отражая их от плоскости  $(hkl)$ , при условии, что выбран такой угол скольжения  $\theta$ , который соответствует одному из дискретных решений уравнения (2).

Пусть кристаллическая структура состоит только из двух атомных решеток, обозначаемых цифрами 1 и 2. Уравнение (2) будет удовлетворено, если все атомы решетки 1 рассеивают в фазе друг с другом и все атомы решетки 2 также рассеивают в фазе друг с другом. Но путь от фронта падающей волны от решетки 2

больше, чем до решетки 1. Это означает, что в результирующую волну, рассеянную всем кристаллом, решетка 2 вносит волну, отстающую по фазе от волны, рассеянной решеткой 1. Результирующая рассеянная волна не уничтожается, за исключением случая, когда разность фаз составляет  $\pi$ , а амплитуды обеих рассеянных волн одинаковы.

Это позволяет сделать следующие выводы.

1. Структура в целом рассеивает рентгеновские лучи под теми же углами скольжения, что и составляющие ее атомные решетки.

2. Смещение составляющих решеток друг относительно друга обуславливает разности фаз между их вкладами в результирующую рассеянную волну.

3. Эти разности фаз способствуют уменьшению их вкладов в интенсивность по сравнению с величиной, которая была бы получена, если бы все атомы структуры рассеивали лучи в одной фазе.

### **Направления и интенсивности рентгеновских отражений**

Углы скольжения  $\theta$ , под которыми кристалл может отражать рентгеновские лучи, определяются межплоскостными расстояниями  $d_{hkl}$  решетки. Эти значения  $d$  в свою очередь зависят только от размеров ячейки и, ни в какой мере, не связаны с расположением атомов в повторяющемся мотиве. Рентгеновское отражение обуславливается только углом  $\theta$ . Это означает, что направления всех рентгеновских отражений от кристалла зависят только от пространственных характеристик решетки, но не от расположения атомов, образующих кристалл. Вследствие этого два кристалла, имеющие элементарные ячейки одинакового типа и размера, дают совершенно одинаковые по расположению отражений рентгенограммы, даже если они обладают различным химическим составом.

Относительные интенсивности различных отражений  $hkl$  от кристалла зависят от того, каким образом составляющие отражения от различных атомных решеток, из которых складываются эти суммарные отражения, интерферируют друг с другом. Следо-

вательно, набор интенсивностей отражений  $hkl$  зависит исключительно от расположения атомов в мотиве. Направления отражений от кристалла зависят от размеров и типа элементарной ячейки; относительные интенсивности этих отражений зависят от расположения атомов в элементарной ячейке.

Сама кристаллическая структура определяется элементарной ячейкой и расположением атомов в ней. Следовательно, направления и относительные интенсивности отражений от кристалла характеризуют его кристаллическую структуру. Независимо от того, удастся или нет интерпретировать порошковую рентгенограмму неизвестного кристаллического вещества, она является характеристикой кристалла и может быть использована в качестве эталона, позволяющего отличить его от кристаллов других веществ и, следовательно, идентифицировать кристаллическое вещество. Это обстоятельство является научной основой применения метода порошка для идентификации кристаллических веществ.

### Выбор излучения

Рентгеновское излучение, испускаемое рентгеновской трубкой, является характеристическим для химических элементов, из которых состоит анод.

В табл. 1 приведены некоторые важные данные о характеристическом излучении элементов.

При соответствующем возбуждении каждый элемент испускает лучи нескольких характеристических длин волн  $K_{\alpha 1}$ -,  $K_{\alpha 2}$ -,  $K_{\beta}$ -излучения. Длины волн первых двух излучений настолько близки, что их отражения образуют тесный дублет, который обычно разрешается только при больших значениях  $\theta$ . Когда такой дублет не разрешается, то эти отражения принимают за одно и приписывают ему длину волны, представляющую среднее взвешенное (по интенсивности) обеих длин волн, а именно

$$\lambda_a = \frac{1}{3} (\lambda_{K_{\alpha 2}} + 2\lambda_{K_{\alpha 1}}). \quad (5)$$

Длина волны  $K_{\beta}$ -излучения заметно меньше длины волны  $K_{\alpha}$ -излучения, поэтому их отражения всегда отчетливо разрешены. Рентгеновские трубки испускают и непрерывное излучение с

любыми длинами волн, которое накладывается на характеристическое излучение.

Таблица 1

Длины волн наиболее часто применяемых рентгеновских их излучений и элементы, сильно поглощающие эти излучения

Элемент	$K_{\alpha} = 1/3$ ( $K_{\alpha 1} + K_{\alpha 2}$ )	$K_{\alpha 2}$	$K_{\alpha 1}$	$K_{\beta}$	Элементы, сильно поглощающие и плохо рассеивающие излучение	
					$K_{\alpha}$	$K_{\beta}$
Co	1,7902	1,79279	1,78890	1,62073	Mn, Cr, V	Fe
Ni	1,6591	1,66168	1,65783	1,50008	Fe, Mn, Cr	Co
Cu	1,5418	1,54434	1,54050	1,39217	Co, Fe, Mn	Ni
Mo	0,7107	0,71354	0,70926	0,63225	Y, Sr, Ru	Nb, Zr

$K_{\beta}$ -излучение ничего не добавляет к данным, получаемым при использовании  $K_{\alpha}$ -излучения; поэтому на практике обычно применяют фильтры, позволяющие получать приблизительно монохроматические рентгеновские лучи за счет поглощения  $K_{\beta}$ -излучения.

Если применяемая длина волны очень мала, то все наблюдаемые линии расположатся на рентгенограмме очень тесно в области малых углов  $\theta$ . И наоборот, слишком большая длина волны приведет к столь редкому расположению линий, что их будет зарегистрировано недостаточно. Для кристаллов неорганических соединений с элементарными ячейками средних размеров идеальным оказывается характеристическое  $\alpha$ -излучение меди.

## Порядок работы

### *1. Идентификация неизвестного вещества при помощи «Указателя»*

Определив межплоскостные расстояния и относительные интенсивности линий рентгенограммы исследуемого порошка, составляют таблицу, содержащую все наблюдаемые отражения. Отражения располагают в порядке уменьшения значений  $d$ , а ин-

тенсивности выражают в процентах по отношению к интенсивности самого сильного отражения, условно принятой за 100.

Из-за большого числа карточек в «Картотеке» целесообразно вначале обратиться к «Указателю». Для определения группы Ханавальта в «Указателе» используют значение  $d$  наиболее интенсивного отражения. Затем по значению  $d$  следующей по интенсивности линии находят соответствующий набор значений  $d$ , табулированный в этой группе. По различным причинам совпадения экспериментальных данных с указателем может не быть. Наиболее очевидная причина этого – отсутствие исследуемого вещества в «Указателе». Если такая возможность исключена, причина может быть в том, что соответствующая карточка «Указателя» содержит значения  $d$ , несколько отличающиеся от найденных. Это вынуждает проводить поиски этой карточки в двух смежных группах Ханавальта. Если же относительные интенсивности нескольких линий близки к 100, следует попытаться проверить различные последовательности трех значений  $d$ . За исключением случаев, когда исследуемый образец представляет собой смесь нескольких компонентов, такие расхождения редко вызывают затруднения. Чаще встречаются с обратным положением, когда полученному набору значений  $d$  соответствуют два или несколько наборов  $d$  в «Указателе». В этом случае нужно обращаться к соответствующим карточкам «Картотеки». Сравнение полученного набора межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с данными, перечисленными на каждой карточке, обычно приводит к точной идентификации. Данная идентификация подтверждается, когда значения в карточке соответствуют значениям, найденным по рентгенограмме. Эта методика поясняется примерами в следующих двух подразделах.

## ***2. Исследуемый образец содержит только один компонент***

Описанная выше в общих чертах методика идентификации проста, если исследуемый порошок состоит только из одного сорта кристаллов. В первом столбце таблицы 2 приведены экспериментальные значения межплоскостных расстояний и относительные интенсивности однородного порошка, рентгенограмма

которого получена на излучении  $\text{CuK}_\alpha$ . Три наиболее сильных отражения таблице 2 имеют следующие значения  $d$ , Å:

$$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100 \text{ d.}$$

100	3,58	(5)
80	2,20	
50	1,87	

Значение  $d$  самого сильного отражения помещено в «Указателе» в группе Ханавальта 3,59–3,50 Å. Теперь следует использовать второе значение  $d = 2,20$  Å для нахождения в этой группе набора из трех  $d$ , совпадающих с набором (5). Наиболее близкие наборы приведены в таблице 3.

Как следует из таблицы 3, ближе всего соответствуют экспериментальным значениям относительные интенсивности  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{LiZn}$  и  $\text{LiI}$ . Полные данные из карточек этих трех веществ приведены в таблице 2. Сравнение с данными для исследуемого вещества указывает, что лучшее совпадение имеется между данными  $\text{BaF}_2$  и исследуемого вещества. Когда это, возможно, такую идентификацию следует проверять другим независимым методом.

Таблица 2

Данные рентгенограммы порошка исследуемого образца и сравнение с табличными данными некоторых известных веществ

Исследуемый образец ( $\text{CuK}_\alpha$ )		$\text{BaF}_2$ ( $\text{MoK}_\alpha$ )		$\text{LiZn}$ ( $\text{CuK}_\alpha$ )		$\text{LiI}$ (излучение не указано)	
$d$ , Å	$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100$	$d$ , Å	$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100$	$d$ , Å	$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100$	$d$ , Å	$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100$
3,58	100	3,59	100	3,59	90	3,50	100
3,10	30	3,10	25	-	-	-	-
2,20	80	2,19	100	2,20	100	2,14	60
1,87	50	1,86	80	1,88	80	-	-
1,80	5	1,78	15	-	-	1,80	60
1,55	5	1,55	15	1,56	60	1,52	10
1,423	15	1,423	32	1,43	60	-	-
1,385	7	1,385	18	-	-	1,37	30
1,266	17	1,265	32	1,27	80	1,23	20

Исследуемый образец (CuK <sub>α</sub> )		BaF <sub>2</sub> (MoK <sub>α</sub> )		LiZn (CuK <sub>α</sub> )		LiI (излучение не указано)	
d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$	d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$	d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$	d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$
1,194	5	1,192	20	1,20	60		
1,096	2	1,097	5	1,10	60		
1,048	7	1,047	15	1,05	60		
1,033	1	1,033	3	-	-		
0,980	2	0,980	6	0,984	70		
0,946	1	0,946	3	0,949	40		
0,935	3	0,935	2	-	-		
0,895	1	-	-	0,898	40		
0,868	3	0,868	3	0,871	60		
0,860	4	0,861	2	-	-		
0,829	4	0,829	5	0,832	80		
0,807	4	-	-	-	-		

### 3. Исследуемый образец представляет собой смесь компонентов

Если присутствуют два или несколько компонентов, необходимо для каждого из них правильно выбрать три наиболее интенсивных отражения. Время анализа резко сокращается, если возможный или даже вероятный состав образца известен заранее. Для этого необходимо знать происхождение образца, способ получения или предысторию образца, а затем использовать алфавитный раздел «Указателя». Такой способ позволяет идентифицировать один или несколько компонентов и исключить их значения d из дальнейшего рассмотрения.

Таблица 3

Данные для трех основных линий исследуемого вещества и сравнение их с наиболее подходящими наборами данных

d, Å			$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$			Вещество
3,58	2,20	1,87	100	80	50	Исследуемый образец
3,51	2,23	1,83	75	100	80	5PbS·Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>
3,59	2,20	1,88	90	100	80	LiZn
3,58	2,19	1,86	100	100	80	BaF <sub>2</sub>
3,53	2,16	1,84	100	50	33	SnI <sub>4</sub>
3,52	2,15	1,84	100	100	90	Cu <sub>2</sub> HgI <sub>4</sub>
3,52	2,15	1,84	100	90	80	CuI
3,50	2,14	1,80	100	60	60	LiI

Методику идентификации компонентов двухкомпонентной смеси по порошковой рентгенограмме иллюстрирует таблице 4.

Шесть наиболее интенсивных отражений, перечисленных в этой таблице, имеют следующие значения  $d$ :

$$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100 \quad d, \text{ \AA}$$

100	2,97	
90	2,45	
85	3,43	(6)
54	2,10	
50	1,510	
39	1,284	

Значения  $d$  наиболее интенсивных отражений лежат в группе Ханавальта 2,99–2,95. При выборе второго наиболее интенсивного отражения того же набора (6) возможны различные варианты. Действуя систематически, выбирают в качестве второго наиболее интенсивного отражения того же компонента последовательно следующие три наиболее сильного отражения и в каждом случае сравнивают с группой Ханавальта аналогично тому, как это было показано в предыдущем подразделе. Следует всегда помнить, что третьим отражением набора одного компонента может быть или одно из шести, входящих в набор (6), или же одно из других перечисленных в таблице 4 отражений. Вероятные совпадения, найденные при помощи «Указателя», приведены в таблице 5.

Как видно из таблицы 5, если за второе наиболее интенсивное отражение одного компонента взять отражение с  $d = 2,45 \text{ \AA}$ , в «Указателе» нельзя найти набор трех  $d$ , согласующийся с экспериментальными данными. Это указывает, что отражение с  $d = 2,45 \text{ \AA}$  по-видимому, представляет собой наиболее интенсивное отражение второго компонента. Выбор следующего отражения с  $d = 3,43 \text{ \AA}$  в качестве второго значения  $d$  искомого набора приводит к удовлетворительному совпадению с данными для  $\text{CH}_4$ ,  $\text{PbS}$  и  $\text{TeO}_2$ . Так как заранее было известно, что исследуемый



образец представляет собой смесь неорганических соединений,  $\text{CN}_4$  может быть исключено из дальнейшего рассмотрения.

Таблица 4

Данные рентгенограммы порошка исследуемого образца, содержащего смесь компонентов, и сравнение их с табличными данными для веществ, предполагаемых в качестве компонентов

Исследуемый образец ( $\text{CuK}_\alpha$ )		PbS ( $\text{MoK}_\alpha$ )		TeO <sub>2</sub> ( $\text{MoK}_\alpha$ )	
d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$	d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$	d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$
3,43	85	3,43	80	3,40	80
3,01	2	-	-	-	-
2,97	100	-	100	2,99	100
2,45	90	2,97	-	2,41	16
2,12	28	-	-	-	-
2,10	54	-	60	-	-
1,80	29	2,09	32	1,869	56
1,70	15	1,79	16	1,699	8
		1,71		1,658	32
1,510	50	-	-	1,520	8
1,485	10	1,484	8	1,485	25
1,360	9	1,361	8	-	-
1,327	15	1,327	16	-	-
1,284	39	-	-	1,260	14
1,229	4	-	-	1,224	10
1,210	12	1,212	8	1,184	14
1,142	5	1,144	8	1,144	4
1,065	3	-	-	1,091	6
1,050	2	1,050	4	-	-
1,004	4	1,004	4	-	-
0,989	6	-	-	-	-

Таблица 5

Возможные комбинации трех сильных линий исследуемого образца и сравнение их с несколькими наиболее подходящими наборами линий, взятых в «Указателе»

Комбинации	d, Å			$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$			Вещество
Комбинация 1	2,97	2,45	?	100	90	?	Исследуемый образец
	В «Указателе» отсутствует набор, имеющий указанные относительные интенсивности первых двух линий						
Комбинация 2	2,97	3,43	?	100	85	?	Исследуемый образец
	2,95	3,43	2,09	90	100	60	CH <sub>4</sub>
	2,97	3,43	2,09	100	80	60	PbS
	2,95	3,40	2,02	100	80	80	Pb <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> S <sub>5</sub>
	2,99	3,40	1,87	100	80	56	TeO <sub>2</sub>
	2,96	3,40	1,73	80	100	80	Ca <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·H <sub>2</sub> O
Комбинация 3	2,97	2,10	?	100	54	?	Исследуемый образец
	2,99	2,12	3,47	100	100	67	C <sub>3</sub> F
	2,99	2,11	1,72	100	32	22	SrCeO <sub>3</sub>
	2,98	2,10	1,79	80	100	30	NaBr
	2,96	2,09	3,42	100	80	60	CaC <sub>2</sub>
	2,96	2,08	1,79	100	90	90	PbS
Комбинация 4	2,97	1,51	?	100	50	?	Исследуемый образец
	В «Указателе» отсутствует набор, имеющий указанные относительные интенсивности первых двух линий						

Можно в качестве второго d взять другое значение  $d = 2,10 \text{ Å}$ . В этом случае оказывается, что подходят только данные для SrCeO<sub>3</sub>. Однако на основании предварительных данных присутствие оксида редкоземельного элемента в качестве компонента смеси можно исключить из рассмотрения. Отметим, что в данном случае снова фигурирует PbS, однако относительные интенсивности на карточке для PbS не соответствуют экспериментальным значениям; поэтому эту карточку не следует принимать во внимание. Если, наконец, за второе значение взять  $d = 1,51 \text{ Å}$ , получить совпадение невозможно. Отсюда можно заключить, что один компонент, по-видимому, представляет собой или PbS или

TeO<sub>2</sub>. Сравнение всех экспериментальных значений  $d$  со значениями, приведенными в карточках «Картотеки» для PbS и TeO<sub>2</sub> (табл. 5), показывает удовлетворительное совпадение для PbS, и исходя из этого можно сделать вывод, что одним из компонентов исследуемого образца является сульфид свинца.

Произведя идентификацию одного из компонентов, не относящиеся к нему отражения таблицы 5 используют для идентификации второго компонента. На этой стадии целесообразно пересчитать относительные интенсивности отражений, приняв интенсивность самого сильного из них за 100. Список оставшихся отражений с перечисленными таким образом относительными интенсивностями приводят в таблице 6.

Три наиболее интенсивных отражений второго компонента имеют следующие значения  $d$ :

$$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100 \text{ d, } \overset{\circ}{\text{\AA}}$$

100	2,45	
55	1,510	(7)
43	1,284	

Подходящую пару для этого набора линий следует искать в группах Ханавальта 2,49–2,45 и 2,44–2,40.

Возможные случаи идентификации при помощи второго и третьего значений  $d$  из (7) приведены в таблице 7.

Таблица 6

Данные таблицы 5, оставшиеся после идентификации первого компонента, и сравнение их с табличными данными веществ, предполагаемых в качестве второго компонента смеси

Исследуемый образец (CuK <sub>α</sub> )		Cu <sub>2</sub> O (CuK <sub>α</sub> )	
d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$	d, Å	$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$
3,01	2	3,04	20
2,45	100	2,46	100
2,12	31	2,13	50
		1,67	20
1,510	55	1,51	90
		1,42	5
		1,35	3
1,284	43	1,28	80
1,229	4	1,23	50
		1,16	3
1,065	3	1,07	4
0,989	7	1,00	5
0,979	7	0,978	60
0,956	2	0,955	50
0,936	4		
0,905	1		
0,895	4		
0,871	2	0,872	60
0,831	3	0,846	3
0,823	2	0,824	3
0,821			

Таблица 7

Данные для трех основных линий, оставшихся в таблице 4 после идентификации первого компонента, и сравнение их с несколькими наборами линий, взятыми из «Указателя»

d, Å			$\frac{I}{I_{\text{макс}}} \times 100$			Вещество
2,45	1,510	1,284	100	55	43	Исследуемый образец Cu <sub>2</sub> O
2,46	1,51	1,28	100	90	80	

Как видно из таблицы 7, с экспериментальными данными совпадают только значения для Cu<sub>2</sub>O. Межплоскостные расстояния Cu<sub>2</sub>O, приведенные в «Картотеке», сравниваются в таблице 6

с экспериментальными значениями. Совпадение удовлетворительное.

Если неизвестный порошок идентифицировать как смесь PbS и Cu<sub>2</sub>O, останутся необъясненными следующие линии (табл. 6):

$d, \text{Å}$	$\frac{I}{I_{\text{макс.}}} \times 100$
0,989	7
0,936	4
0,905	1
0,895	4
0,831	3
0,823	2

Эти оставшиеся линии можно интерпретировать двумя способами. Во-первых, возможно, что по каким-либо причинам эти отражения не были включены в данные «Картотеки». Во-вторых, возможно, что исследуемый образец был идентифицирован неверно.

В любом случае целесообразно индцировать все возможные отражения на рентгенограмме. Может оказаться, что дополнительные линии обусловлены небольшими количествами других компонентов.

#### **4. Количественный анализ**

Наиболее просто выполнить количественный анализ смеси, состоящей из двух компонентов. Для этого достаточно определить процентную долю объема любого из них. В этом случае необходимо использовать интенсивность наибольшего отражения одного из компонентов. Например, при исследовании смеси полиморфных модификаций CaCO<sub>3</sub> (кальцита и арагонита) используют интенсивность отражения 014 ( $d = 3,04 \text{ Å}$ ).

Готовят три смеси, содержащие, например, 10, 60 и 100% кальцита. Практически удобнее измерять не объем, а массу порошка. Пользуясь соотношением  $\text{Масса} = \text{объем} \cdot \text{плотность}$ , при анализе можно использовать любую из этих величин. Далее из смесей готовят одинаковые препараты и проводят съемку ди-

фракционной картины. Интенсивности отражений 014 обеих смесей выражают относительно интенсивности отражения образца, содержащего 100% кальцита. Полученные значения можно использовать для построения графика в координатах « $I_{\text{исслед.}}/I_{100\%}$  — содержание кальцита, %» (рис. 5).



Рис. 5. Калибровочный график

Смесь неизвестного состава подвергают тем же операциям. Пользуясь графиком, определяют относительную долю объема кальцита в смеси.

Аналогичную методику применяют для анализа смеси, содержащей несколько компонентов. Для каждого компонента, объемное содержание которого определяют, строят отдельные графики. Для построения таких графиков к одинаковым количествам различных смесей с известным содержанием определяемых компонентов добавляют постоянное количество стандартного порошка и любой разбавитель. Важно, чтобы отражения стандарта и разбавителя не накладывались на отражения образца.

При помощи этих методов можно определить содержание компонентов с относительно высокой точностью. Точность зависит от природы смесей и от того, насколько тщательно соблюдено постоянство условий на каждом этапе анализа.

### **5. Расшифровка неизвестного соединения с помощью программы «Ирис-4»**

Для расшифровки фазового состава неизвестного вещества можно воспользоваться компьютерной программой «Ирис-4». С этой целью:

- включить компьютер;
- открыть программу «Буревестник»;
- открыть «IDENT 4 exe»;
- выбрать функциональную клавишу «G»;
- сдвинуть курсор на G;
- открыть «Базы»;
- перейти в «Базы»;
- выбрать «mineralp.inf»;
- выбрать «Manual input X-ray Pattern»;
- открыть «Positions of peaks in d»;
- ввести значения d и I (вручную);
- продолжить, нажав клавишу «C»;
- ввести имя (только буквы);
- продолжить «C»;
- продолжить «C».

Выход из программы осуществляется многократным нажатием «ESC». Если полученная информация не соответствует фазовому составу, предложенной рентгенограммы, то введение данных необходимо повторить.

### **Техника безопасности**

К эксплуатации рентгеновских аппаратов допускается только персонал, знающий правила их эксплуатации. Студенты к работе на рентгеновских аппаратах не допускаются.

### **Контрольные вопросы**

1. Назначение рентгенофазового анализа; его преимущества и недостатки перед другими методами идентификации компонентного состава минеральных веществ.
2. Общая природа кристаллов.

3. Основной закон рентгенофазового анализа.
4. Порядок проведения расчета рентгенограмм.
5. Порядок поиска состава неизвестного соединения в случае одного компонента.
6. Порядок поиска состава неизвестных соединений в случае анализа смеси компонентов.



### **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ВЕЩЕСТВ**

Работа предназначена для знакомства студентов с основами термического анализа и последующим расчетом кинетических констант термической деструкции и других процессов, протекающих в твердых горючих ископаемых и других углеродсодержащих веществах при нагревании.

#### **1. Термические методы анализа**

Сущность термографии заключается в изучении фазовых превращений, совершающихся в системах или индивидуальных веществах, по сопровождающим эти превращения тепловым эффектам. Исследуемый образец подвергается постепенному нагреванию или охлаждению.

Под термическим анализом подразумеваются методы, в которых исследуется какой-либо физический параметр системы в зависимости от температуры, причем этот физический параметр регистрируется как динамическая функция температуры.

В исследовательской практике, а также для контроля технологических процессов методы термического анализа (табл. 1) применяют самостоятельно или в сочетании с другими наиболее эффективными для конкретных целей физико-химическими методами анализа.

Основными методами термического анализа являются динамическая термогравиметрия (ТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Менее распространенные методы: обнаружение выделенного газа (ОВГ), анализ выделенного газа (АВГ), термомеханический анализ (ТМА), динамическая спектроскопия отражения (ДСО), метод электропроводности (ЭП), фототермический анализ (ФТА), криоскопический анализ (КА), эманационный термический анализ (ЭТА).

Этот перечень не является исчерпывающим, поскольку почти любой аналитический метод измерений можно считать методом термического анализа, если измеряемый параметр определения определяется как функция температуры.

Таблица 1

## Классификация термических методов анализа

<b>Вид анализа</b>	<b>Физический параметр, изменяющийся в зависимости от температуры</b>	<b>Используемый прибор</b>
Термический анализ	Энтальпия	Калориметры, аппараты для ДТА
Дифференциальный термический	Разность температур между образцом и эталоном	Аппараты для ДТА
Производный дифференциальный термический	Первая производная от разности температур	
Термогравиметрический	Масса	Термовесы
Дифференциальный термогравиметрический	Первая производная от изменения массы	Термовесы или дифференциальные термовесы
Дифференциальная сканирующая калориметрия	Теплота, подводимая к образцу	Дифференциальный калориметр
Газовольнометрия	Объем газа	Газовый волюмометр
Дифференциальная газовольнометрия	Скорость газовыделения	Дифференциальный газовый волюмометр
Изменение удельной теплоемкости	Удельная теплоемкость	Дифференциальный калориметр
Динамическая отражательная спектроскопия	Отражение образца	Спектрорефлектометры
Термолюминесцентный	Эмиссия света	Термолюминесцентные аппараты
Дилатометрический (термомеханический)	Линейные размеры или объем	Дилатометр
Термооптический	Оптические константы	Световой микроскоп с нагревом

Следует отметить, что во многих случаях какой-то один метод термического анализа может не обеспечить достаточной информацией об исследуемой системе.

Процессы, сопровождающиеся поглощением или выделением тепла, фиксируются на кривой нагревания в виде эндотермических или экзотермических эффектов (табл. 2). При отсутствии эффектов дифференциальная кривая записывается в виде прямой линии, которую называют *нулевой линией*.

Таблица 2

## Физические процессы и методы исследования

Физический процесс	ТГ-метод		ДТА-метод		Скорость термического разложения
	увеличение массы	уменьшение массы	эндо-эффект	экзо-эффект	
Плавление	—		+		
Возгонка		+	+		+
Кипение		+	+		+
Фазовое превращение	—		+	+	+
Десорбция		+	+		+
Адсорбция	+			+	+
Реакция в твердой фазе	—		+	+	—
Разложение		+	+	+	+
Взрыв		+		+	+
Окисление, восстановление	+	+	+	+	+

+ исследуется; — не исследуется

Для изучения процессов термической деструкции твердых топлив разработана комплексная установка, объединяющая следующие методы анализов: дифференциально-термический, электрофизический и хроматографический. Совмещение данных методов анализов в единой схеме исследования позволяет одновременно на одной пробе определять тепловые эффекты, изменение потенциала твердой фазы и химический состав отходящих летучих веществ. Получаемые данные анализов позволяют более глубоко изучать кинетику процессов термической деструкции топлив в различных газовых средах, оценивать энергию активации реакции, склонность углей к окислению и температуру воспламенения топлив.

Метод ДТА был предложен Ле Шателье и основан на сравнении термических свойств (энтальпии) исследуемого вещества с тем же свойством эталонного вещества. За эталон принимаются вещества, которые являются инертными в данном диапазоне измерения температур. В этом методе регистрируемым параметром является разность температур между эталоном и образцом при нагревании их одинаковым способом (с постоянной скоростью). Разность температур фиксируется также и при охлаждении образца и эталона. Эта разность может быть представлена как функция температуры самого образца либо инертного материала (эталона). Чаще всего принято относить  $\Delta t$  к температуре эталона.

В методе ДТА эта разность измеряется с помощью термопар по следующей схеме (рис. 1).

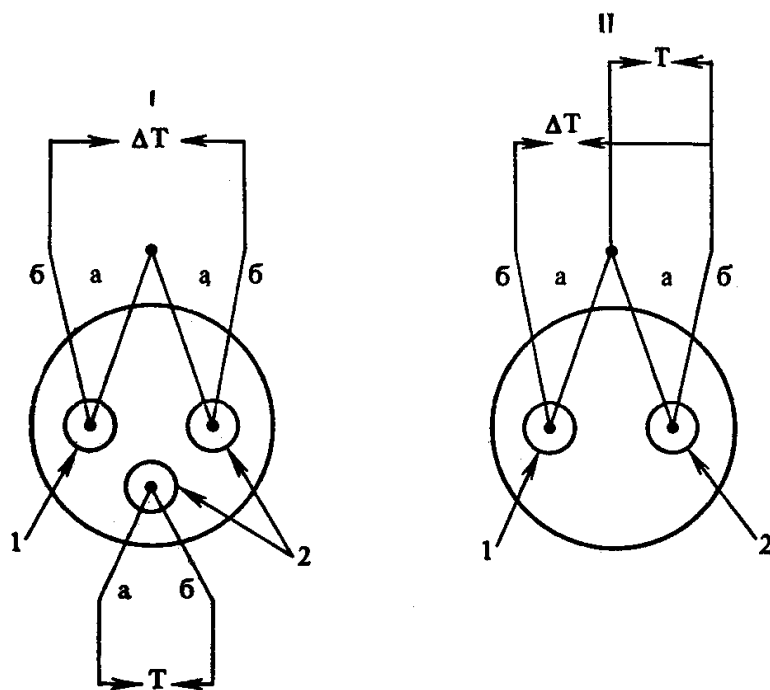


Рис. 1. Схема дифференциальной термопары: I – с отдельной термопарой для замера температуры ( $T$ ) инертного вещества (эталона); II – одна из ветвей дифференциальной термопары, используется для замера температуры ( $T$ ) эталона: 1 – образец; 2 – эталонное вещество

Для измерения энтальпии термопары, измеряющие эти температуры, включаются навстречу друг другу. В этом случае при равенстве температур ЭДС термопар компенсируются и на галь-

ванометр не подается сигнал, а на самопишущем приборе вычерчивается нулевая линия.

ЭДС будет отличаться от нуля только в том случае, если температуры эталона и образца будут отличаться. Одновременно с этим фиксируется изменение температуры эталона с помощью другой термопары.

Если равномерно нагревать вещество, то его температура будет увеличиваться с увеличением времени нагрева. В случае, когда в образце происходит процесс с изменением энтальпии, то на кривой «Т–Δt» наблюдается излом. Например, если при какой-либо температуре начинается процесс плавления (поглощение тепла), то температура задерживается на некоторое время (пока все вещество не расплавится). Если реакция экзотермическая, то кривая будет иметь другой вид, связанный с увеличением температуры образца.

## 2. Факторы, влияющие на характер кривых

### 2.1. Скорость нагревания печи

Экспериментально показано, что для температуры начала ( $T_i$ ) и конца теплового эффекта ( $T_f$ ) (рис. 2) при медленном (м) и быстром (б) нагревании справедливы следующие соотношения:

$$\begin{aligned} T_{i(b)} &> T_{i(m)}; \\ T_{f(b)} &> T_{f(m)}; \\ (T_f - T_i)_{(b)} &> (T_f - T_i)_{(m)}. \end{aligned}$$

Для любого заданного интервала температур степень разложения одного и того же образца при медленном нагревании больше, чем при быстром.

При увеличении скорости повышения температуры угля количество жидких и газообразных продуктов, выделившихся при определенной температуре, уменьшается. В принципе процесс термической деструкции можно выразить кинетическим уравнением первого порядка для скорости

$$w = w_0 e^{-E/RT}.$$

Скорость растет с увеличением температуры тем быстрее, чем больше энергия активации. Поскольку тепловой эффект термической деструкции угля зависит от соотношения скоростей протекающих реакций, то следует ожидать, что увеличение скорости нагрева угля приведет также к сдвигу эндотермического процесса в область более высоких температур. Изменение скорости нагрева при исследовании угля в пределах 5–50 град/мин существенно не изменяет положения эндотермических эффектов, и лишь повышение скорости нагрева от 50 до 100 град/мин приводит к смещению тепловых эффектов в область более высоких температур.

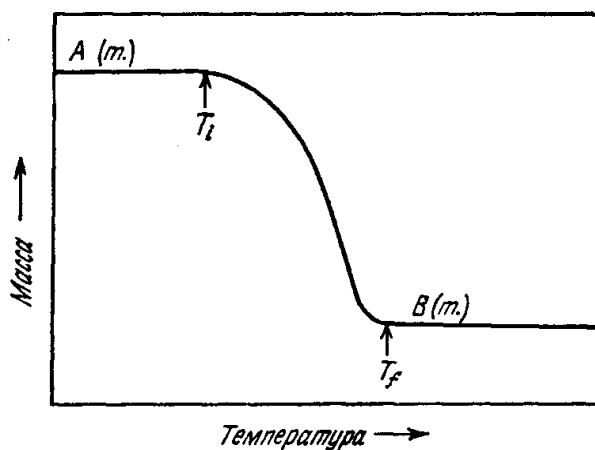


Рис. 2. Характеристики ТГ-кривой в случае одностадийной реакции  $A_{(т.)} = B_{(т.)} + {}^{\circ}C_{(г.)}$

Изменение скорости нагрева влияет на характер термограмм двояко: происходит изменение скоростей различных реакций; изменяются термические константы угля и, следовательно, условия теплопередачи внутри загрузки. За счет этого многие эффекты будут выражены нечетко. Повышение скорости нагревания ухудшает разрешение двух соседних пиков, вследствие чего один из них становится неразличимым. При очень низких скоростях нагревания площади пиков становятся настолько малыми, что на некоторых приборах эти пики просто не удастся обнаружить.

Необходимо использовать высокие скорости нагревания для выявления слабовыраженных переходов, которые трудно обнаружить при низких скоростях.

Оптимальная скорость нагрева угля 15 град/мин.

Высокие скорости нагревания всегда оказывают отрицательное влияние на характер ТГ-кривых; очень сложно зафиксировать перегибы, соответствующие образованию промежуточных соединений.

## 2.2. Скорость записи

Как при быстром, так и при медленном нагревании скорость записи кривых уменьшения массы может заметно влиять на форму ТГ-кривых. С увеличением скорости записи кривая реакции медленного термического разложения становится более полой. В том случае, когда за медленной реакцией следует быстрая реакция, при меньшей скорости записи они разделены менее четко.

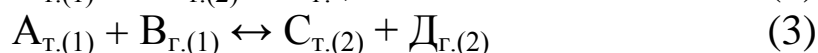
При очень высокой скорости записи наблюдается тенденция к уменьшению до минимума различия в скоростях потери массы.

Для скорости нагревания 1–6 град/мин рекомендуется скорость протяжки ленты 15–30 см/ч.

## 2.3. Атмосфера печи

Влияние атмосферы печи на кривую изменения массы зависит от типа реакции, природы продуктов разложения и состава используемой атмосферы.

Известно три типа обратимых и необратимых реакций:



Если используется инертный газ, он служит для удаления газообразных продуктов разложения в реакциях (1) и (2) и предотвращения реакции (3).

Если атмосфера печи содержит тот же газ, что и выделяющийся во время реакции, то его влияние скажется только на обратной (1) и не отразится на (2) реакции. В (3) влияние газа на реакцию зависит от природы введенного газа.

Проведение анализа в той или иной среде определяется его целью. Изучение термической деструкции, имеющей место при коксовании, проводят в инертной атмосфере. Восстановительная среда может быть создана летучими продуктами пиролиза, если

печь хорошо герметизирована. Исследование склонности топлив к самовозгоранию, либо процесса горения, проводят в окислительной среде (рис. 3).

Сильновспучивающиеся угли следует разбавлять инертным материалом с известными термическими константами, но это существенно влияет на интенсивность физико-химических процессов, особенно на стадии спекания угольных зерен.

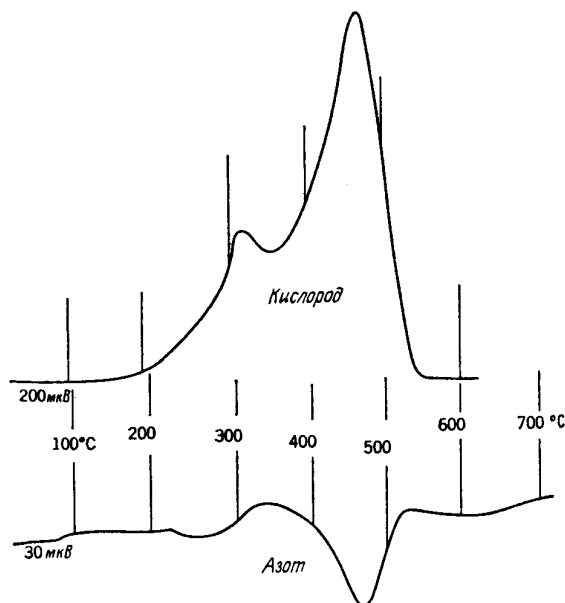


Рис. 3. Влияние среды кислорода и азота на кривые ДТА для смеси 2,5% лигнита с  $\text{Al}_2\text{O}_3$

При исследовании процессов пиролиза необходимо следить за предохранением термопар от науглероживания.

Применение статической атмосферы не рекомендуется.

#### **2.4. Степень дисперсности исследуемого вещества**

Влияние степени дисперсности топлива следует ожидать из-за различий свободной энергии частичек топлива. Частишки твердого вещества, расположенные на поверхности или близ нее, характеризуются большей свободной энергией, чем частишки внутри вещества.

При постоянных скорости нагрева и величине навески и прочих равных условиях уменьшение степени дисперсности угля приводит к сдвигу теплового эффекта его термической деструкции в область более высоких температур.



Различие в размерах частиц приводит к изменению условий диффузии. Крупные образцы могут растрескиваться, наблюдаются резкие спады на ТГ-кривой. Чем меньше размер частиц, тем быстрее достигается равновесие и тем больше для любой заданной температуры степень разложения.

Площадь пика кривой ДТА обратно пропорциональна коэффициенту теплопроводности образца, который, в свою очередь, зависит от распределения частиц по размерам и плотности их упаковки.

Необходимо образец укладывать вокруг термопары и уплотнять нагружаемым пуансоном или интенсивным встряхиванием. Показано, что чем тоньше измельчен образец, тем идеальнее кривая ДТА, однако возможно смещение пика в сторону высоких температур.

Для термического анализа можно применять пробы угля, измельченные до 1 мм.

### ***2.5. Величина массы топлива***

Массу топлива выбирают лишь с точки зрения удобства работы, конструктивных особенностей установок. Показано, что при увеличении массы исследуемого топлива тепловые эффекты сдвигаются в область более высоких температур.

Величина массы топлива влияет не только на температурные границы тепловых эффектов, но и на их интенсивность, т.е. на величину пика на термограмме.

Масса образца может влиять на ход ТГ-кривой:

- вследствие отклонений изменения температуры образца от линейного закона (чем больше масса, тем больше отклонение);
- вследствие различий в скорости диффузии образующегося газа через пустоты между твердыми частицами;
- вследствие существования больших градиентов температуры внутри образца, особенно если его теплопроводность низкая.

Для обнаружения промежуточных веществ предпочтительно использовать небольшие массы образца.

Чем больше масса, тем больше  $T_f$ . Если реакция экзотермическая, то  $T_f$  не меняется.

В качестве стандартной предлагается масса угля в 1 г. Однако небольшие массы (1 г) не характеризуют всех свойств углей, и поэтому не стоит уменьшать массу загружаемой в тигель пробы.

### ***2.6. Минеральные компоненты топлива***

Минеральные компоненты играют двоякую роль. Во-первых, инертность большинства из них на определенных этапах нагревания топлива способствует снижению интенсивности тепловых эффектов термической деструкции. В результате этого термограмма обедняется термическими пиками. Установлено, что при зольности топлива 20–30 мас. % тепловые эффекты снижаются в несколько раз и могут вообще не проявляться. Во-вторых, некоторые минеральные компоненты топлив сами разлагаются с выделением или поглощением тепла. Поэтому на термограммах имеются их собственные эффекты. Такие эффекты могут проявляться при зольности больше 6–10 мас. %. Для точных исследований целесообразно применять малозольные или предварительно обработанные слабым раствором соляной кислоты топлива (при этом многие минералы разлагаются).

### ***2.7. Форма держателя образца (тигля)***

Применяют держатели различной формы: от ровных пластинок до глубоких тиглей различной емкости. Держатели изготавливают из разных материалов, которые не взаимодействуют с образцом, не оказывают каталитического действия и имеют хорошую теплопроводность.

Поскольку стенки тигля нагреваются сильнее, чем его центр, в качестве держателя образца лучше использовать платину с нанесенным на нее тонким слоем образца, чем глубокий тигель. Однако некоторые образцы при нагревании разбухают или разбрызгиваются, тогда необходим глубокий тигель. Закрывать крышками тигель не рекомендуется, поскольку при этом удлиняются горизонтальные участки ТГ-кривой.

## **3. Определение характеристик термических эффектов**

В зависимости от формы пика существуют различные методы определения температуры его начала и конца. При резких пе-

регибах кривой температура находится по точке перегиба 1 (рис. 4), при плавном перегибе кривой ДТА начало или конец эффекта устанавливаются пересечением прямой ветви пика с базисной линией (в точке 2) или по точке касания прямой, проведенной к базисной линии под углом  $45^\circ$  (точка 3).

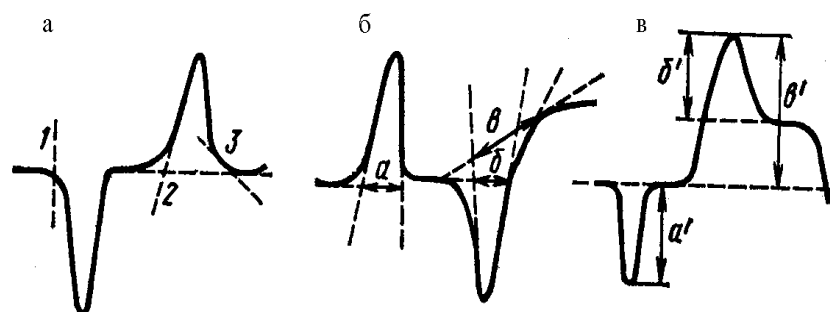


Рис. 4. Определение температуры начала и конца пика (а), ширины пика (б), глубины пика (в)

Ширина пика – расстояние между его началом и концом. Если начало и конец пика находятся на уровне базисной линии, то ширина пика соответствует расстоянию между точками пересечения прямых ветвей пика с базисной линией (расстояние а, рис. 4). Если же начало и конец пика расположены выше или ниже базисной линии, то ширина пика равна расстоянию между точками пересечения прямой ветви кривой ДТА с базисной линией (отрезок б, рис. 4) или расстоянию между точками пересечения прямой ветви кривой ДТА с линией, проведенной из точки касания кривой пика с базисной линией (отрезок в, рис. 4).

Величина глубины пика необходима при количественной оценке термограммы. Острый пик прямо пропорционален количеству теплоты, выделившейся или поглощенной при реакции. Глубина пика равна расстоянию от наивысшей точки его до базисной линии. В случае отсутствия базисной линии глубина пика соответствует расстоянию  $a'$  (рис. 4). При наличии у основания пика базисной линии глубина устанавливается двояко – расстояниями  $b'$  и  $v'$  (рис. 4)

Вычисление площади пика, так же как и определение его глубины, необходимо при количественном термоанализе. В зависимости от формы кривой ДТА площадь пика находится графич-

чески так, чтобы наиболее точно была установлена величина экзо- или эндотермического эффекта. Площадь пика можно находить с помощью планиметра или методом взвешивания.

#### 4. Методы расчета кинетических параметров

До настоящего времени нет метода комплексного использования всей информации дериватограмм, т.е. кривых ТГ, ДТГ и ДТА одновременно, для количественного определения кинетических параметров пиролиза различных соединений.

Наиболее часто используется кривая ТГ с привлечением кривой ДТА для качественной характеристики отдельных процессов, реже ДТГ и ТГ в сочетании с ДТА, а также ТГ и ДТГ.

При изучении термодеструкции различных органических соединений (углей, полимеров и др.) полагают, что реакция типа



подчиняется кинетическому уравнению Аррениуса:

$$k = k_0 e^{-E/RT},$$

где  $k$  – константа скорости реакции;

$E$  – энергия активации;

$T$  – абсолютная температура;

$k_0$  – предэкспоненциальный множитель.

Скорость изменения массы (уменьшения числа молей, изменения концентрации) описывают уравнением

$$\frac{dm}{d\tau} = kf(m),$$

где  $m$  – масса;

$\tau$  – время.

Вид функции  $f(m)$  определяет третий кинетический параметр – порядок реакции, показатель степени  $n$  в случае

$$f(m) = (1 - m)^n.$$

Величины  $E$ ,  $k_0$  и  $n$  в этих уравнениях полностью описывают реакцию изотермического режима. Необходимым условием выполнения уравнения Аррениуса в динамическом режиме является малое отличие температуры вещества в процессе реакции от заданного закона повышения температуры.

Объединяя уравнения, получим исходное уравнение описания процесса пиролиза:

$$\frac{dm}{d\tau} = k_0 e^{-E/RT} (1 - m)^n.$$

Все существующие количественные методы расчета кинетических параметров реакций пиролиза по данным термогравиметрии и термографии основаны на применении этих уравнений.

В случае динамического режима (нагрев с постоянной скоростью  $q$  [°/мин]) последнее уравнение можно представить в виде

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} (1 - m)^n. \quad (1)$$

Это уравнение используется для определения параметров  $E$ ,  $k_0$ ,  $n$  как в дифференциальной, так и в интегральной форме.

В случае постоянства скорости нагрева  $q$  уравнение (1) интегрируется, степень разложения (текущая концентрация) может быть представлена в виде функции температуры:

$$-\int_{m_0}^m \frac{dm}{(1-m)^n} = \frac{k_0}{q} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT. \quad (2)$$

Результирующий интеграл является экспоненциальным и не может быть получен простым выражением.

Удовлетворительное приближение дает последовательное интегрирование по частям, при этом получается быстросходящийся ряд, и интегрирование по этому методу приводит к выражению:

$$\frac{1}{n-1} \left[ \frac{1}{(1-m)^{n-1}} \right] = \frac{k_0 RT^2}{Eq} e^{-E/RT} \left( 1 - \frac{2RT}{E} \right). \quad (3)$$

Для случая  $n=0$  интегрирование дает

$$m = \frac{k_0 RT^2}{E q} e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right)$$

и для случая  $n=1$

$$\ln \frac{1}{1-m} = \frac{k_0 RT^2}{E q} e^{-E/RT} \left(1 - \frac{2RT}{E}\right).$$

Дифференцируя уравнение (1) по времени и приравнявая  $\frac{d}{d\tau} \left( \frac{dm}{d\tau} \right) = 0$  (максимальная скорость реакции), комбинируя полученное уравнение с уравнением (3), получим выражение

$$\frac{d(\ln q / T^2 m)}{d(1/T)} = -\frac{E}{R},$$

где  $T_m$  – температура, соответствующая максимальной скорости реакции.

Из этого выражения определяется энергия активации независимо от ее порядка.

Порядок реакции определяется с помощью так называемого коэффициента формы пика ДТА. Предполагается, что температура максимума отклонения ДТА является температурой максимальной скорости реакции. Показано, что кривые ДТА по мере уменьшения порядка реакции  $n$  становятся все более асимметричными. С этой целью для их описания вводят понятие коэффициента формы  $S$ , определяющего асимметричность кривой ДТА и равного отношению тангенсов углов наклона ветвей кривой ДТА.

Установлена связь:

$$S = 0,63n^2,$$

откуда

$$n = 1,26S^{1/2}.$$

Недостатком этого метода определения порядка реакции является неопределенность при проведении касательных.

Если  $m$  – текущая масса (концентрация, число молей), то  $X=1-m$  – оставшаяся масса (концентрация, число молей). Получим выражение

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} = \left[ \frac{k_0}{q} \right] \left[ \frac{RT^2}{E} \right] e^{-E/RT}.$$

Используя две термогравиметрические кривые, снятые при разных скоростях  $q_1$  и  $q_2$ , можно написать для одного и того же значения остаточной массы

$$\ln \left[ \left( \frac{q_2}{q_1} \right) \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^2 \right] = \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

Из этого выражения можно определить энергию активации, а порядок реакции остается неопределенным.

В условиях линейного подъема температуры, т.е.  $T=qt$  при  $q=\text{const}$ , и начальных условиях  $t=0$ ,  $m=0$  интегрирование по времени уравнения (1) дает выражение

$$-\ln(1 - m) = k_0 \int_0^t e^{-E/Rqt} d\tau.$$

Окончательно будем иметь:

$$\ln(1 - m) = k_0 \left\{ -\text{texp} \left[ \frac{-E}{Rqt} + \frac{E}{Rq} \ln \left( \frac{E}{Rqt} \right) + \frac{E}{Rq} \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k \left( \frac{E}{Rqt} \right)^k \times \frac{1}{k \times k!} + C \right] \right\}$$

где  $^\circ\text{C}$  – постоянная Эйлера.

Используя два значения величин  $m$  и  $t$ , составляем два уравнения для определения неизвестных  $E$  и  $k_0$ .

Для описания кинетики термической деструкции угольного вещества, где фактически газовыделение происходит в узком температурном интервале:

$$0,9T_m < T < 1,1T_m,$$

было введено допущение, отражающее это обстоятельство в виде

$$e^{-E/RT} = \left(\frac{T}{eT_m}\right)^{E/RT_m}, \quad (4)$$

где  $T_m$  – температура максимальной скорости газовыделения;  
 $e$  – основание натурального логарифма.

Подстановка выражения (4) в правую часть уравнения (2) позволяет произвести интегрирование в простых выражениях и получить

$$-\int_{m_0}^m \frac{dm}{(1-m)^n} = \frac{k}{q} \left(\frac{1}{eT_m}\right)^{E/RT_m} \left(\frac{1}{\frac{E}{RT_m}+1}\right) \times T^{E/RT_m+1}. \quad (5)$$

Интеграл  $J = \int_{m_0}^m dm / (1-m)^n$  легко вычисляется при подстановке определенных значений величины  $n$ . Логарифмирование выражения (5) позволяет установить прямую линейную связь между  $\ln J$  и  $\ln T$ :

$$\ln J = \ln \left[ \frac{k_0}{q} \left(\frac{1}{eT_m}\right)^{E/RT_m} \left(\frac{1}{\frac{E}{RT_m}+1}\right) \right] + \left(\frac{E}{RT_m} + 1\right) \ln T.$$

Если предполагаемый порядок реакции верен, то графически зависимость  $\ln J = f(\ln T)$  выражается прямой линией, угол наклона которой позволяет вычислить энергию активации процесса. Затем по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат, определяется величина  $k_0$ .

Согласно другому предположению о том, что реакция протекает в узком температурном интервале, выбирают так называемую опорную температуру  $T_s$ , при которой

$$(1-m) = (1-m_s) = \frac{1}{e},$$

где  $e$  – основание натурального логарифма.

Вместо переменной  $T$  вводят другую переменную  $\theta$ , которая определяется как  $T = T_s + \theta T$ .



При этом выполняется приближенно условие

$$\frac{1}{T} = \frac{1 - \left(\frac{\theta}{T}\right)}{T_s}.$$

Используя это приближение, можно проинтегрировать уравнение (1) и для  $n=1$  получить

$$\ln(1 - m) = -\frac{k_0}{q} \frac{Rt_s^2}{E} \exp \left[ -\frac{E}{RT_s} \left( 1 - \frac{\theta}{T_s} \right) \right]. \quad (6)$$

При  $\Theta=0$ ,  $T=T_s$ ,  $(1-m)=(1-m_s)=\frac{1}{e}$ ,  $\ln(1-m)=-1$ , а уравнение (6) принимает вид

$$-1 = -\left(\frac{k_0}{q}\right) \left(\frac{Rt_s^2}{E}\right) \exp \left( -\frac{E}{RT_s} \right). \quad (7)$$

Подставляя (7) в (6) получаем  $\ln(1 - m) = \exp \left( \frac{E\theta}{Rt_s^2} \right)$ , или еще раз логарифмируя

$$\ln \ln \frac{1}{1-m} = \frac{E\theta}{Rt_s^2}.$$

Линейная зависимость  $\ln \ln \frac{1}{1-m}$  от  $\Theta$  дает возможность из наклона прямой рассчитать энергию активации  $E$ .

Представленные методики расчета кинетических параметров свидетельствуют о наличии упрощений и допущений. При этом порядок реакции или заведомо полагается равным 1 или подбирается так, чтобы спрямить ту или иную зависимость от температуры.

К наиболее часто используемым уравнениям топохимической кинетики относят:

уравнение первого порядка

$$-\frac{dm}{dt} = k(1 - m); -\ln(1 - m) = kt + \text{const};$$

уравнение Рогинского-Шульц-Тодеса-Мампела

$$-\frac{dm}{dt} = k(1 - m)^{1/3}; 1 - (1 - m)^{1/3} = kt;$$

уравнение Проута-Томпкинса

$$-\frac{dm}{dt} = km(1 - m); \ln \frac{m}{1-m} = k \ln t + \text{const}$$

уравнение Колмогорова-Ерофеева-Аврами

$$-\frac{dm}{dt} = km^a(1-m); \quad m = 1 - e^{k_1 t^n}.$$

Эти уравнения с помощью преобразований можно представить в виде, удобном для обработки кинетических данных:

$$\begin{aligned} - \ln \left[ \frac{1}{1-m} \times \frac{dm}{dT} \right] &= \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}; \\ - \ln \left[ \frac{1}{(1-m)^{2/3}} \times \frac{dm}{dT} \right] &= \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}; \\ - \ln \left[ \frac{1}{m(1-m)} \times \frac{dm}{dT} \right] &= \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}; \\ - \ln \left[ \frac{1}{m^a(1-m)} \times \frac{dm}{dT} \right] &= \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT}. \end{aligned}$$

Построив графики в координатах  $\ln[x] - \frac{1}{T}$  где  $x = \frac{1}{1-m} \times \frac{dm}{dT}$ ;  $\frac{1}{(1-m)^{2/3}} \times \frac{dm}{dT}$ ;  $\frac{1}{m(1-m)} \times \frac{dm}{dT}$ ;  $\frac{1}{m^a(1-m)} \times \frac{dm}{dT}$ , можно из наклона прямой линии определить энергию активации, а из отрезка, отсекаемого на оси ординат, значение  $\ln \frac{k_0}{q}$  и соответственно  $k_0$ .

При прямом логарифмировании уравнения (1) получили

$$\Delta \log_{R_T} = n \Delta \log(1-m) - \frac{E}{2,3R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right),$$

где  $R_T = -\frac{dm}{d\tau}$  – скорость реакции.

Применение этого приема при двух различных температурах и вычитание одного результирующего выражения из другого приводят к выражению:

$$\Delta \log_{R_T} = n \Delta \log(1-m) - \frac{E}{2,3R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right).$$

Отсюда следует, что величины  $n$  и  $E$  могут быть рассчитаны из одной кривой ТГ, при этом величина  $\Delta \log_{R_T}$  должна быть линейно связана с  $\Delta \log(1-m)$  при условии  $\Delta \left( \frac{1}{T} \right) = \text{const}$ , тогда наклон равен величине  $n$ , а значение, отсекаемое на оси ординат, характеризует величину  $E$ .

Было предложено оценивать кинетические параметры с использованием дифференцирования уравнения (1) в точке перегиба кривой ТГ, где  $\frac{dR_T}{d\tau} = 0$ .

Находим

$$n = \frac{E}{R} \times \frac{(1-m_s)}{R_s \times T^2},$$

где  $W_s$ ,  $R_s$ ,  $T_s$  – параметры, соответствующие точке перегиба кривой ТГ; глубина превращения, скорость и температура соответственно.

Если уравнение (1) прологарифмировать и подставить в него выражение для  $n$ , то получим уравнение

$$\log_{RT} = \log k_0 + \frac{E}{R} \times \left( \frac{(1-m_s)}{R_s \times T^2} \times \log(1-m) - \frac{1}{2,3RT} \right).$$

Графическое представление уравнения позволяет определить  $E$  из угла наклона прямой и  $k_0$  по точке пересечения прямой с осью ординат. После определения  $E$  находим величину  $n$ .

Недостаток метода при наличии одной кривой ТГ состоит в отыскании точки перегиба (что легко устраняется при использовании кривой ДТГ на дериватограмме) и графическом определении величины  $R_s$  на круглом участке кривой ТГ.

Как показал Скляр М.Г. [1], при постоянной скорости нагрева  $\beta = \frac{dT}{d\tau}$ ,  $d\tau = \frac{dT}{\beta}$ , скорость термических превращений

$$-\frac{dC}{d\tau} = \frac{k_0}{\beta} e^{-E/RT} C^n.$$

Определяют координаты точки перегиба по экспериментальной кривой, затем рассчитывают концентрацию в точке перегиба в безразмерных единицах:

$$C_{\text{пер}} = \frac{m-m_k}{m_0-m_k},$$

где  $C_{\text{пер}}$  – доля неразложившегося вещества;

$m$  – масса образца в данный момент (может быть выражена как  $(100 - V_{T_{\text{пер}}})$ , где  $V_{T_{\text{пер}}}$  – потеря летучих);

$m_k$  – конечная масса твердого остатка, равная  $(100 - V_k)$ , где  $V_k$  – потеря летучих при 850 °С;

$m_0$  – начальная масса образца.

$$C_{\text{пер}} = 1 - \frac{V_{\text{Тпер}}}{V_k}. \quad (8)$$

По экспериментальным данным определяют скорость разложения в точке перегиба (потеря массы на  $1^\circ\text{C}$ ). Для этого:

- по формуле (8) определяют  $C_1$  (при  $T_1$  на  $10^\circ$  ниже точки перегиба и  $C_2$  при  $T_2$  на  $10^\circ$  выше точки перегиба);

- т.к. для точки перегиба должно выполняться условие  $\left(\frac{d^2C}{dT^2}\right)_{T=T_{\text{пер}}} = 0$ , то правильность определения координат точки перегиба, а отсюда и  $C_{\text{пер}}$ ,  $C_1$  и  $C_2$  проверяют по равенству

$$\frac{2C_{\text{пер}}}{C_1 + C_2} = 1.$$

При несоблюдении этого равенства более чем на 0,2% необходимо уточнить координаты точки перегиба и весь расчет повторить;

- по рассчитанным значениям  $C_{\text{пер}}$ ,  $C_1$  и  $C_2$  определяют приближенно скорость разложения в точке перегиба

$$\left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{пер}}} \approx \frac{C_2 - C_1}{T_2 - T_1} = -\frac{C_1 - C_2}{20}.$$

Определяют  $E$  (энергию активации) при условии  $n=1$ :

$$E = -\frac{nRT_{\text{пер}}^2}{C_{\text{пер}}} \left(\frac{dC}{dT}\right)_{T=T_{\text{пер}}}, \quad (9)$$

где  $E$  – кал/моль;

$R$  – 1,98 кал/град?моль;  $T$  – К,  $C_{\text{пер}}$  по (8).

По  $E$  определяем  $x$

$$x = \frac{E}{RT_{\text{пер}}}.$$

По значениям  $x$  из таблицы 4 находим значения функции  $\Pi(x)$ .

Если процесс относится к реакциям первого порядка, то должно соблюдаться равенство

$$2,3 \log C_{\text{пер}} = -1 + \Pi(x). \quad (10)$$

Если (10) не выполняется, то  $n \neq 1$ , тогда  $n$  определяется из уравнения

$$n \times C_{\text{пер}}^{n-1} = 1 + (\tau - 1)\Pi(x).$$

После преобразования получаем

$$n = \frac{1 - \Pi(x)}{C_{\text{пер}}^{n-1} - \Pi(x)}. \quad (11)$$

Принимая значения  $n$  равными 2, 3, 4 и т.д., находим для этих значений  $E_n = E \cdot n$  и  $x_n = \frac{E \times n}{RT_{\text{пер}}}$ , а по значению  $x_n$  получаем значения  $\Pi(x)$ .

Полученные значения правой части уравнения (11) наносим на график  $\frac{1 - \Pi(x)}{C_{\text{пер}}^{n-1} - \Pi(x)} = f(n)$ . Точка пересечения полученной кривой с биссектрисой угла и будет искомое значение  $n$ .

Таким образом, если выполняется равенство (10), то  $E$  принимается равным значению, определенному из (9) при  $n=1$ . В противном случае  $E$  рассчитывается при значении  $n$ , найденном из (11), т.е.  $E_n = E \cdot n$ .

По найденному значению  $E_n$  определяется  $x$  и  $\Pi(x)$ .

Предэкспоненциальный множитель  $k_0$  ( $\text{с}^{-1}$ ) находят по уравнению

$$\frac{e^{-x}}{x^2} = \frac{R\beta}{E \times n \times k_0 \times C_{\text{пер}}^{n-1}} \text{ или } k_0 = \frac{x^2 \beta R}{e^{-x} E} \times \frac{1}{n C_{\text{пер}}^{n-1}}.$$

Таблица 4

Значения функции  $\Pi(x)$ 

X	$\Pi(x)$	x	$\Pi(x)$	x	$\Pi(x)$	x	$\Pi(x)$	x	$\Pi(x)$	x	$\Pi(x)$
1	0,596	4,0	0,302	7,0	0,206					19,0	0,091
2	0,445	4,1	0,297							20,0	0,088
2,1	0,435	4,2	0,292			10,0	0,157				
2,2	0,426	4,3	0,287								
2,3	0,417	4,4	0,282								
2,4	0,409	4,5	0,278	8,0	0,187						
2,5	0,401	4,6	0,274					13,0	0,124		
2,6	0,394	4,7	0,270								
2,7	0,385	4,8	0,266							30,0	0,061
2,8	0,376	4,9	0,262								
2,9	0,367	5,0	0,259			11,0	0,145				
3,0	0,358							14,0	0,116		
3,1	0,351										
3,2	0,344										
3,3	0,338			9,0	0,171					40,0	0,046
3,4	0,332									50,0	0,038
3,5	0,326	6,0	0,229					15,0	0,107	60,0	0,035
3,6	0,320					12,0	0,134			70,0	0,033
3,7	0,314							16,0	0,103	80,0	0,032
3,8	0,310							17,0	0,099		
3,9	0,307							18,0	0,095		

## 5. Определение скорости выделения летучих веществ

Термическая деструкция твердых горючих ископаемых сопровождается образованием летучих продуктов, обуславливающих потерю массы образца. Для определения скорости образования летучих продуктов используют кривые потери массы (ТГ) и скорости потери массы (ДТГ). Масштаб кривой ДТГ находят графическим дифференцированием кривой ТГ в точках перегиба либо через чувствительность гальванометра ДТГ.

Скорость выделения летучих веществ при определенной температуре вычисляют по формуле

$$W = M \cdot \Delta h$$

где  $M$  – масштаб ординаты кривой ДТГ, %/К,

$\Delta h$  – отклонение кривой ДТГ от нулевой линии, мм.

При графическом дифференцировании кривой ТГ масштаб  $M$  находят из выражения

$$M = \frac{\Delta m}{m^{\text{daf}} \Delta T h_{\text{max}}} \times 100\%$$

или

$$M = \frac{\Delta m}{m^{\text{daf}} \Delta \tau h_{\text{max}} q} \times 100\%,$$

где  $\Delta m$  – потеря массы в интервале  $\Delta T$  или за время  $\Delta \tau$ , мг;

$m^{\text{daf}}$  – горючая масса образца, мг;

$q$  – скорость нагрева, К/мин;

$h_{\text{max}}$  – отклонение кривой ДТГ от нулевой линии при температуре, соответствующей максимальной скорости.

При определении масштаба чувствительности гальванометра используют формулу

$$M = \frac{K_b}{m^{\text{daf}} q} \times 100\% ,$$

где  $K$  – коэффициент, учитывающий характеристики индукционной катушки гальванометра ДТГ при чувствительности 1:1, мг/(мин·мм);

$b$  – чувствительность ДТГ.

Экспериментально масштаб скорости определяют следующим образом:

- точку любого максимума на кривой ДТГ относят вертикально на кривую ТГ;
- вычисляют тангенс угла наклона касательной к горизонтальной линии (размерность мг/мм);
- значение тангенса делят на глубину пика ДТГ (размерность мг/(мин·мм);
- полученную величину делят на массу образца без влажности и зольности.

Полученная величина и будет масштабом скорости.

Можно определить масштаб скорости и по формуле

$$M = \frac{\Delta m l}{S \Delta T m^{daf}} \times 100\%,$$

где  $S$  – площадь под кривой ДТГ (определяют планиметром либо взвешиванием);

$\Delta m$  – убыль массы за время  $\Delta t$ ;

$\Delta T$  – изменение температуры за время  $\Delta t$ ;

$l$  – расстояние между точками.

Для нахождения  $m^{daf}$  значение аналитической влажности  $W^a$  определяют по дериватограмме ( $W^a = 2m_{max}$ ), а зольность по результатам технического анализа.

По полученным данным строят график « $W - T$ », затем можно определить константу скорости реакции по формуле

$$K_{T_i} = \frac{W_{T_i}}{C_{T_i}},$$

где  $C_{T_i}$  – количество разложившегося вещества, определяемое по термограмме.

На основании полученных данных по графику « $\lg K - \frac{1}{T}$ » можно найти энергию активации и предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса.



## 6. Определение теплоты реакции

Методом ДТА можно определить теплоты перехода или реакции по площади пика кривой. Связывающая их зависимость очень проста:

$$m = HKS,$$

где  $H$  – теплота превращения реакции;  
 $m$  – масса реагирующего образца;  
 $K$  – калибровочный коэффициент;  
 $S$  – площадь пика.

Калибровочный коэффициент зависит от формы и теплопроводности держателя образца и обычно определяется при калибровке системы с помощью соединений, для которых теплота реакции (или перехода) известна. Чаще всего используются эталоны с известной теплотой плавления. Эталоны должны быть химически стабильными во время превращения, должны иметь низкое давление паров.

Выражение для расчета  $K$  зависит от типа используемого прибора и метода регистрации кривых ДТА. Если в это выражение входят такие переменные, как чувствительность  $\Delta T$  и скорость ленты регистрирующего устройства, то оно имеет вид

$$K = \frac{\Delta H m C}{S \Delta T_s},$$

где  $\Delta H$  – теплота перехода, кал/г;

$m$  – масса образца, мг;

$C$  – скорость ленты, мм/мин;

$S$  – площадь пика, мм<sup>2</sup>;

$\Delta T_s$  – чувствительность измерения дифференциальной температуры, град/мм. В этом случае  $K$  выражается в мкал/(мин·град).

## 7. Порядок работы на дериватографе q-1500 d

### 7.1. Взятие навески

Включаем прибор в сеть, повернув выключатель «**Main switch**» в положение «**On**». Поворотом переключателя «**Up-Down**» в положение «**Up**» поднимаем печь, повернув ее на 90 градусов. Арретируем весы, поворачивая рукоятку весов налево до упора, затем в зависимости от способа измерения на термостержни установим 1 или 2 пустых тигля. В случае измерения сигнала ДТА в тигель 1 помещаем инертное вещество (например  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , MgO, кокс) в количестве, приблизительно равном навеске. В случае работы без использования сигнала ДТА устанавливается только тигель 2. С помощью переключателя «**Sensitive**» устанавливаем чувствительность весов 20 мг и после деарретирования весов поворотом арретира направо до упора, дробью и ручкой тонкой установки весов добиваемся нулевого деления на шкале весов (эти операции проводит преподаватель).

В соответствии с предполагаемой потерей массы, выбираем чувствительность весов и с пустым тиглем вновь устанавливаем шкалу весов на ноль. Весы арретируем и массу, соответствующую желаемой навеске, накладываем на весы. В тигле должно быть столько вещества, чтобы весы после арретации вновь устанавливались на ноль.

Переключателем «**Up-Down**» (положение «**Down**») опускаем печь, при этом следим за установкой кварцевого стакана строго по центру печи.

### 7.2. Измерение в динамическом режиме

В этом режиме, выбираемом переключением ручки «**Q-D**» в положение «**D**», нагрев происходит с предварительно выбранной скоростью, во времени равномерно. Выбор желаемой скорости и установка максимальной температуры производят вращением в соответствующее положение ручки «**Speed**». Выбранная максимальная температура программы должна быть в синхронизации с типом печи. При любой процентной величине выбранной температуры (конечной), в зависимости от положения переключателя «**%**», система автоматически поддерживает температуру. Перед началом программы переключатель «**Forward-Zero-Back**» уста-

навливаем в положение «**Zero**», а ручку «**Program Zero**» вращаем до упора в сторону уменьшения показаний стрелки. После этого ручку «**Forward-Zero-Back**» устанавливаем против надписи «**Forward**», при начальном положении пучки «**Program Zero**». Установку проводят после нескольких минут прогрева прибора и мигания (включение — выключение) лампочки «**Heating**» (это свидетельствует о готовности к работе регулятора температуры).

Скорость регулирования температуры устанавливаем с помощью ручки «**Reverse Couple**» (лучше в положение 4).

Включаем шестиканальный регистратор в сеть (кнопка «**On**» находится на задней стенке). Последовательно включаем блоки регистрации «**T, ДТА, ТГ, ДТГ**», при этом начинают работать игольчатые бойки. Выбираем скорость движения диаграммной ленты и включаем ее движение переключателем «**Forward-Back**» с переводом его в положение «**Forward**».

После проделанных манипуляций производим пуск программы с помощью кнопки «**On**» на блоке управления, при этом загорается лампочка «**Program**». При применении печи до 1000 °С после включения переключателя «**On-Off**» по показаниям вольтметра можно зафиксировать подаваемое на печь напряжение. Остановка программы производится кнопкой «**Off**».

При работе с инертным или другим газом тигель с навеской устанавливаем обычным образом, закрываем его колпаком. Затем со скоростью до 25 л/ч через подводящую трубку подаем газ, а через отсасывающую трубку со скоростью до 8 л/ч отсасываем транспортирующий газ, смешанный с продуктами распада.

### **7.3. Оценка диаграммы**

Обработку результатов облегчает оценочная таблица, изготовленная в виде планшета, где производят закрепление полученной диаграммы с помощью магнитов.

У кривых, снятых в зависимости от температуры, горизонтальную ось намечают масштабной линейкой, выбранной для используемого интервала температур. Начало диаграммы устанавливаем на значение фиксированной комнатной температуры на линейке и отсюда начинаем деление кривой **T**, подписывая при этом интересующие исследователя эффекты на кривых **ДТА**,

ДТГ и ТГ. Вертикальную ось делим на  $\text{мг}$  более короткой масштабной линейкой и фиксируем наблюдаемые эффекты, связанные с изменением массы образца в процессе нагревания.

## 8. Пример расчета энергии активации

На рисунке 5 приведена дериватограмма, отражающая процесс диссоциации. Расчет проведен в интервале температур 760–920 °С. Последовательность расчета показана в таблице 5.

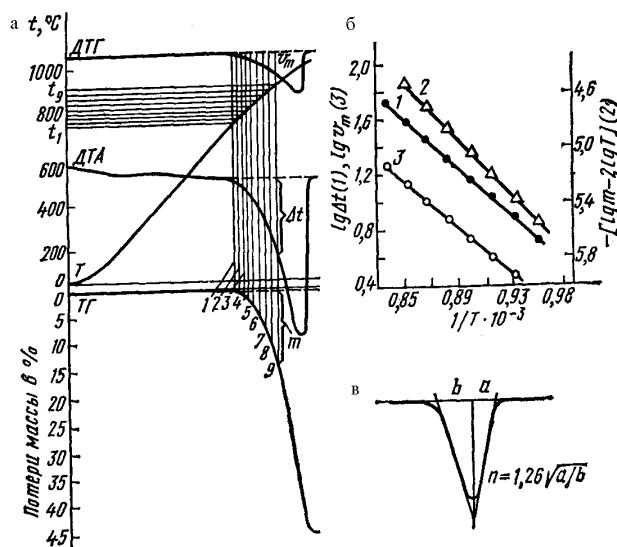


Рис. 5. Дериватограмма диссоциирующего вещества (а); график расчета энергии активации процесса диссоциации (б); схема определения порядка химической реакции по Киссингеру (в):  
1 – по ДТА; 2 – по ТГ; 3 – по ДТГ

1. Из дериватограммы следует, что диссоциация вещества начинается при 760 °С (определяется по кривой ДТГ). Эта температуру берут в качестве исходной точки. Далее через определенные интервалы температуры (в частности в данном случае через 20 °С) на кривой ТГ отмечают ряд точек. В данном примере отмечено 9 точек. Последняя точка соответствует произвольно взятой температуре 920 °С. С температурной кривой точки переносят на кривые: ДТА, ТГ и ДТГ.

2. Далее переводят градусы Цельсия в Кельвины ( $T = t^{\circ}\text{C} + 273$ ) и определяют для каждой точки величина  $1/T \cdot 10^{-3}$ .

Таблица 5

## Расчет энергии активации

Расчетные величины	1	2	3	4	5	6	7	8	9
t, °C	760	780	800	820	840	860	880	900	920
T, К	1033	1053	1073	1093	1113	1133	1153	1173	1193
$1/T \cdot 10^{-3}$	0,9680	0,9486	0,9319	0,9149	0,89847	0,8826	0,8673	0,8525	0,8382
$\Delta T_A \left\{ \begin{array}{l} \Delta t \\ \lg \Delta t \end{array} \right\}$	3,0 0,4771	5,5 0,7404	8,0 0,9031	11,0 1,0414	14,5 1,1614	21,0 1,3222	29,0 1,424	40,0 1,6021	55,0 1,7404
$\Delta T_{\Gamma} \left\{ \begin{array}{l} \nu_m \\ \lg \nu_m \end{array} \right\}$	– –	2,0 0,3010	3,0 0,4771	4,0 0,6021	5,5 0,7404	7,5 0,8751	10,5 1,0212	14,0 1,1461	19,0 1,2788
$T_{\Gamma} \left\{ \begin{array}{l} m \\ \lg m \\ 2 \lg T \\ \lg m - 2 \lg T \end{array} \right\}$	1,2 0,0792 6,0282 –5,9490	3,0 0,4771 6,0448 –5,5677	4,5 0,6532 6,0612 –5,5677	7,0 0,8451 6,0772 –5,2321	11,0 1,0414 6,0828 –5,0414	17,5 1,2430 6,1062 –4,8632	26,0 1,4150 6,1214 –4,7064	41,0 1,6128 6,1364 –4,5236	53,0 1,7243 6,1510 –4,4267

3. Находят величины, необходимые для расчета энергии активации по кривой ДТА: а)  $\Delta t$  измеряют с помощью циркуля и линейки (выражают в миллиметрах); б) находят  $\lg \Delta t$  и по этим данным строят график в координатах  $\lg \Delta t - 1/T \cdot 10^{-3}$ .

График представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона показывает величину энергии активации процесса диссоциации.

Для расчета энергии активации по дифференциальной термогравиметрической кривой (ДТГ) определяют величины: а)  $v_m$  – измеряют с помощью циркуля и линейки (выражают в миллиметрах); б) определяют  $\lg v_m$ ; в) по полученным данным строят график в координатах  $\lg v_m$  (ось ординат) –  $1/T \cdot 10^{-3}$  (ось абсцисс).

Полученный график представляет собой прямую линию, тангенс угла наклона которой показывает величину энергии активации.

По термогравиметрической кривой (ТГ) энергию активации определяют из следующих величин: а)  $m$  – измеряют с помощью циркуля и линейки (выражают в миллиметрах); б) находят  $\lg m$ ; в) определяют  $2\lg T$ ; г) находят разность ( $\lg m - 2\lg T$ ).

По расчетным данным строят график в координатах  $(\lg m - 2\lg T) - 1/T \cdot 10^{-3}$ .

Тангенс угла наклона полученной линии отвечает величине энергии активации.

Экспериментально получены следующие величины энергии активации процесса диссоциации: 168,98 кДж/моль (по кривой ДТА), 165,38 кДж/моль (по кривой ДТГ) и 198,87 кДж/моль (по кривой ТГ).

### **Техника безопасности**

Работа на дериватографах связана с электрическим током напряжением 220 В, электронагревательными печами с температурой наружных стенок порядка 100 °С, поэтому необходимо соблюдать правила безопасной работы, изложенные в соответствующих инструкциях, утвержденных в КузГТУ, а также изложенных в технических описаниях к приборам.

## **Контрольные вопросы**

1. Сущность термического анализа.
2. Назначение термического анализа.
3. Информация, получаемая из термограмм.
4. Термический анализ твердого топлива.
5. Методы расчета энергии активации и порядка реакции по данным термического анализа.
6. Влияние на характер термограмм различных экспериментальных факторов.
7. Порядок включения приборов в работу.
8. Обработка термограмм.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4. ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ УГЛЕЙ И КОКСОВ**

Работа предназначена для ознакомления студентов с основами инфракрасной спектроскопии и последующим расчетом основных технологических и классификационных показателей твердых горючих ископаемых и высококипящих углеродсодержащих веществ.

### **Теоретические положения**

Колебательные спектры молекул, наблюдаемые в инфракрасных спектрах, являются такой же специфической характеристикой вещества, как отпечатки пальцев человека. По этим спектрам вещество может быть идентифицировано, если его колебательный спектр уже известен. Измерение интенсивности полос в спектрах позволяет проводить количественный анализ, контролировать ход технологических процессов.

Колебательные спектры молекул экспериментально изучаются методами инфракрасной (ИК) спектроскопии. Этот метод связан с переходами между колебательными энергетическими состояниями или, в классической интерпретации, с колебаниями атомных ядер относительно равновесных положений и определяются строением молекулы. Число и частоты полос зависят, во-первых, от числа образующих молекулу атомов, масс атомных ядер, геометрии и симметрии равновесной ядерной конфигурации и, во-вторых, от потенциального поля внутримолекулярных сил. Распределение интенсивности в спектре определяется электрическими свойствами молекулы: электрическим дипольным моментом  $\mu$  и поляризуемостью  $\alpha$ , а также их изменением в процессе колебаний.

Колебательные спектры являются чрезвычайно специфическими и чувствительными характеристиками молекул, чем объясняется широкое применение их в химических исследованиях. В силу исключительно высокой специфичности ИК-спектров, они служат незаменимым средством идентификации соединений и используются в аналитических целях. По колебательным спектрам проводят структурные исследования,



определяют симметрию молекул, наличие тех или иных функциональных групп. На основании этих данных с помощью корреляционного анализа определяются технологические и классификационные показатели твердых горючих ископаемых.

Достоинством методов колебательной спектроскопии является то, что они допускают исследование практически любого неорганического или органического вещества в любом агрегатном состоянии. Для получения спектра требуются миллиграммовые образцы, причем вещество, обычно полностью сохраняется в неизменном состоянии. По нижнему пределу количественного определения ИК-спектроскопия в обычном аппаратном исполнении уступает некоторым другим физическим методам, но использование новейших фурье-спектрометров позволяет повысить концентрационную чувствительность во много раз.

Применение методов колебательной спектроскопии в химии требует разной глубины знания теории колебательных спектров, которая разработана достаточно хорошо. Современная вычислительная техника позволяет проводить теоретический расчет колебательного спектра и ряда молекулярных параметров даже до сложных молекул. Владение теорией важно в структурных исследованиях и для строгой интерпретации спектров, но при использовании методов колебательной спектроскопии в прикладных целях, как чисто аналитических, также необходимо понимание их теоретических основ.

Многоатомные молекулы имеют набор колебательных состояний с определенной энергией, зависящей от  $n$  колебательных квантовых чисел  $\nu_k$ , характеризуемых колебательной волновой функцией, зависящей от всех  $3N - 6$  (для линейных  $3N - 5$ ) колебательных координат;  $N$  – число атомов в молекуле.

Большая сложность такой системы не должна пугать. Во-первых, не все мыслимые уровни, например, с высокими квантовыми числами реально существуют, т.е. отвечают недиссоциированной молекуле. Во-вторых, интерес представляют только уровни, лежащие в энергетическом диапазоне, переходы в которых попадают в исследуемую область спектра. В-третьих, не все существующие в этом диапазоне уровни и переходы оказываются одинаково важными для практического рассмотрения и исполь-

зования колебательных спектров, так что возможна определенная классификация на главные и второстепенные переходы.

Уровни, характеризуемые набором квантовых чисел, из которых только одно имеет значение 1, а остальные равны 0, называются главными или фундаментальными. Если какое-то одно квантовое число  $\nu_k$  имеет значение  $> 1$ , а остальные равны 0, то уровень называется обертоном. Когда два или более квантовых чисел, характеризующих уровень, отличны от нуля, уровень называют составным.

Колебательный спектр вещества наблюдается при поглощении им ИК-излучения, когда в результате взаимодействия молекул с фотонами  $h\nu$  ( $h$  – постоянная Планка,  $\nu$  – частота поглощаемого излучения) происходят на другие уровни энергии. Разность энергий состояний, между которыми происходит переход, равна согласно отношению Бора.

В принципе, не обязательно возможны все мыслимые переходы между различными уровнями. Правила отбора разрешенных переходов, как и интенсивность соответствующих им полос в спектре, определяются свойствами волновых функций, характеризующих состояния, между которыми происходит переход, и квантово-механическими операторами собственного или наведенного дипольного момента, которые совпадают с классическими выражениями этих электрических моментов.

В ИК-спектре поглощения интенсивность пропорциональна вероятности, т.е. и квадрату момента перехода. Чтобы переход между состояниями был возможен, по крайней мере, одна из составляющих момента должна быть отлична от нуля.

Правило отбора дипольных переходов с учетом симметрии волновых функций

Для реальных молекул из-за ангармоничности колебаний возможны также другие переходы: при  $X_k = 2, 3, \dots$  или одновременном изменении сразу нескольких квантовых чисел, однако их интенсивность обычно много слабее основных переходов.

Колебания, сопровождающиеся растяжением связей, называются валентными колебаниями. Колебания, сопровождающиеся изменением валентного угла, называются деформационными.

В химии, особенно органической, широко вошел в практику структурно-групповой анализ по колебательным спектрам. Он

базируется на концепции так называемых групповых или характеристических частот с обращением внимания и на интенсивность полос (табл. 1).

Таблица 1

Характеристические частоты валентных колебаний  
для некоторых кратных связей

Тип связи	$\nu$ , см <sup>-1</sup>
C = C	
Алкены	1680...1620
Циклические	1650...1550
Сопряженные	1660...1580
- C = C = C	
Аллены	1070...1060
- C = C -	
Алкины	2270...2190
> C=O	
Кетоны циклические	1780...1700
Альдегиды ароматические	1715...1685
Ароматические карбоновые кислоты	1700...1680
Сложные ароматические эфиры	1800...1770

По определению, каждое нормальное колебание – это колебание всей молекулы в целом, некоторые из колебаний могут быть в большей или меньшей степени локализованы на каких-то отдельных связях, структурных фрагментах или группах атомов.

При этом оказывается, что для некоторых фрагментов или связей, в каких бы молекулах они не находились, характерны свои более или менее узкие интервалы групповых частот, а часто и относительные интенсивности полос. Так, например, при наличии в молекуле карбонильной >C=O группы в ИК-спектре всегда наблюдается очень сильная полоса поглощения в области 1700 см<sup>-1</sup>.

Пользуясь концепцией групповых и характеристических частот, необходимо помнить о ее ограничениях. Отсутствие в молекуле какой-то связи или ее фрагмента доказывается на основании отсутствия в ИК-спектрах соответствующих характеристических частот более надежно, чем наличие в молекулах тех или

иных связей или фрагментов по наблюдаемым в спектрах полосам, предположительно принимаемым за характеристические.

Дело в том, что полоса может быть обусловлена какими-то совсем другими колебаниями молекулы. При использовании характеристических или групповых частот надо рассматривать достаточно широкий интервал возможных для данной группы частот и учитывать относительную интенсивность полос.

Обнаружение в каком-то интервале частот полосы, которую можно отнести к определенной структурной группе, само по себе не доказывает наличия данной группы в молекуле, так как, вообще говоря, наблюдаемая полоса может не иметь к ней никакого отношения. Нужно искать несколько характерных для этой группы полос.

Иногда для идентификации соединения или, по крайней мере, какого-то фрагмента определенного строения, или типа замещения используют не только характерные полосы, а целые участки спектра, имеющие характерный вид с учетом всех полос и распределения интенсивности в данной области.

Чем меньше различаются массы атомов в молекуле, тем сильнее происходит смещение колебаний и труднее выделить какие-то групповые частоты.

Идентификация вещества по ИК-спектру является полностью достоверной только при точном совпадении со спектром эталона по положению (частоте), форме и относительной интенсивности всех полос, т.е. всей спектральной кривой. Наличие в спектре идентифицируемого вещества большего числа полос по сравнению со спектром эталона может быть вызвано как различием веществ, спектры которых сравниваются, так и загрязнениями, отсутствие же каких-то полос в спектре указывает на то, что это различные соединения. При сравнении спектров с целью идентификации нужно быть достаточно уверенным в чистоте образца. Кроме того, следует иметь в виду, что спектры, снятые на различных спектрометрах или при разных условиях регистрации, могут отличаться; они могут также зависеть от температуры, концентрации, растворителя и особенно от агрегатного состояния вещества. Таким образом, даже отождествление по колебательному спектру индивидуального вещества, которое ранее уже было известно и исследовано, является задачей непростой и трудо-

емкой. Используя только ИК-спектры, далеко не всегда удастся полностью идентифицировать неизвестное вещество.

Кроме каталогов спектров и информационно-поисковых систем, которые заведомо не могут узнать новые, отсутствующие в памяти соединения, для идентификации служат известные структурно-спектральные корреляции. Весьма перспективно объединение этого метода с информационно-поисковой системой и создание автоматизированных спектрально-аналитических комплексов, сочетающих современное оборудование и ЭВМ.

В ИК-спектроскопии, как и в абсорбционной спектроскопии, количественный анализ по спектрам основывается на законах светопоглощения. Объединенный закон Бугера–Ламберта–Бера имеет вид:

$$I = I_{0\lambda} \times e^{-a_{\lambda} \times CL},$$

где  $I$  – интенсивность излучения с длиной волны  $\lambda$ , прошедшего через вещество;

$I_{0\lambda}$  – интенсивность излучения с той же длиной волны  $\lambda$ , входящего в исследуемое вещество;

$a_{\lambda}$  – коэффициент поглощения для данной длины волны, л·моль<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>;

$C$  – концентрация вещества, моль·л<sup>-1</sup>;

$L$  – толщина поглощающего слоя, см.

В логарифмической форме, переходя к десятичным логарифмам и опуская подстрочный индекс  $\lambda$ , получаем:

$$A = \log I_0/I \log 1/T = C\epsilon l,$$

где  $A$  – оптическая плотность или погашение (absorbance);

$T = I_0/I$  – пропускание или прозрачность;

$\epsilon = 0,434a$  – коэффициент погашения или экстинкции (иногда называют молекулярный или молярный коэффициент поглощения).

Величину  $(I-T) \cdot 100\%$  называют процент поглощения. Интегральная интенсивность (коэффициент поглощения) равна площади полосы, и, если в качестве координат выбраны  $\bar{\nu}$  и  $\nu$ , она выражается интегралом:

$$E = 2,304 \int_{\nu_1}^{\nu_2} \epsilon d\bar{\nu}.$$

На многих спектрометрах спектральные кривые представляют зависимость поглощения или пропускания (в процентах) от длины волны, а на некоторых может регистрироваться непосредственно и зависимость оптической плотности от длины волны (волнового числа).

Логарифмическая форма закона светопоглощения практически более удобна, так как представляет линейную зависимость оптической плотности от величин, входящих в правую часть уравнения Бугера–Ламберта–Бера. Коэффициент  $\epsilon$  является молекулярной характеристикой, не зависящей от концентрации и толщины поглощающего слоя. Интегральная интенсивность полосы поглощения  $E$ , приближенно и величина  $a_1$  в максимуме полосы, непосредственно связывается с вероятностями соответствующих квантовых переходов.

Если закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется, что бывает далеко не всегда, то при фиксированной толщине слоя оптическая плотность линейно зависит от концентрации вещества, что и позволяет легко проводить количественный анализ. Отклонения от линейной зависимости бывают связаны или с межмолекулярными взаимодействиями компонентов смеси (раствор), включая специфические (ассоциация, водородная связь) и химические взаимодействия, или с инструментальными причинами. Последние возникают, например, когда щель монохроматора из-за низкой интенсивности ИК-излучения или малой чувствительности приемника должна быть шире собственной ширины колебательной полосы поглощения. Поэтому всегда проводится проверка выполнения закона светопоглощения, и чаще всего для проведения количественного анализа строятся градуировочные графики по эталонам.

Интегральная интенсивность меньше зависит от разрешающей силы прибора, чем интенсивность в максимуме, поэтому она воспроизводится лучше. Часто для описания зависимости оптической плотности от частоты по контуру полосы в предположении, что полоса симметрична относительно максимума и не перекрывается с другими полосами, используют функцию Лоренца.

Обычно чем шире полоса, тем лучше она описывается этой функцией. Если это приближение удовлетворительно, то пло-

щадь, ограниченную кривой и горизонтальной нулевой линией ( $A = 0$ ), можно вычислить по формуле

$$S = \frac{\pi}{2} \Delta \bar{v}_{1/2} A_{\max},$$

где  $\Delta \bar{v}_{1/2}$  – так называемая полуширина полосы, определяемая между точками кривой, в которых оптическая плотность равна половине максимальной.

Для снижения ошибок количественных измерений рекомендуется работать с пропусканием в пределах 20...60% (оптическая плотность в пределах 0,1...1,0) или, по крайней мере, не выходить за пределы 10...80% пропускания, когда ошибки резко возрастают. При большом поглощении необходимо уменьшать либо толщину слоя, либо концентрацию.

Для измерения интенсивности фона ( $I_0$ ) при длине волны пика полосы ( $I$ ) простейшим является так называемый метод базовой линии. Прямая базовая линия проводится для аналитической полосы через ее крайние точки, где уже нет поглощения, или как касательная к спектральной кривой по краям полосы, если она попадает на плечо другой, как показано на рисунке 1. Хотя выбор точек, через которые проводят прямую линию, в известной степени произволен, это не имеет большого значения, если в спектрах эталонов для построения калибровочного графика и при выполнении анализов эти точки всегда выбираются одинаково, и нет наложения новых мешающих полос. Систематические ошибки компенсируются при этом калибровочным графиком.

Для повышения точности анализа очень важен правильный выбор аналитических полос. Желательно, чтобы эти полосы были изолированными или с минимальным перекрытием, и они не должны быть самыми сильными в спектре. Важны также воспроизводимая установка нуля и линии фона. Регулировка спектрометра должна оставаться неизменной. Достаточно медленно должна вестись также запись полосы поглощения. Скорость сканирования подбирается так, чтобы не происходило занижения оптической плотности в максимуме полосы.

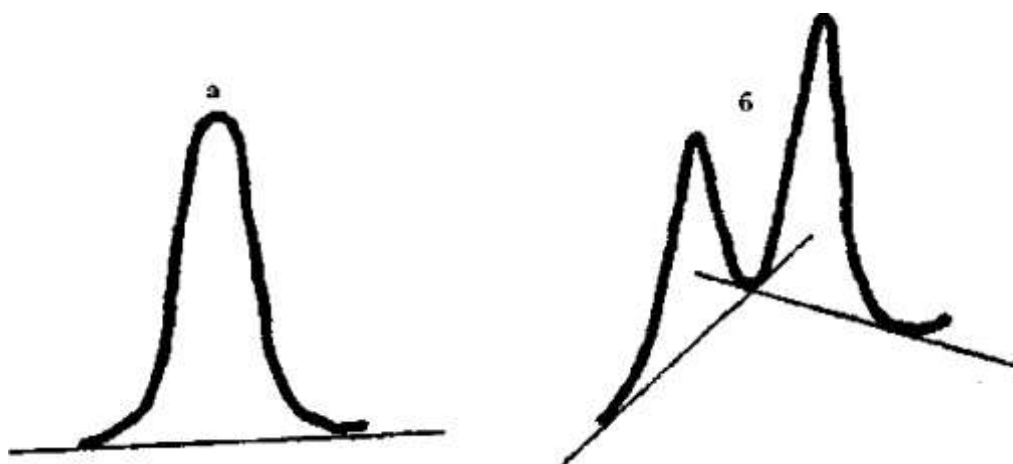


Рис. 1. Проведение базовой линии: а – для изолированной полосы; б – в случае перекрывания с другими полосами

Если в смеси есть компонент, концентрация которого остается постоянной, то можно пользоваться при анализе отношением оптических плотностей пар полос вместо обычных калибровочных кривых.

Как и в любых аналитических методах, результаты измерений должны подвергаться обычной статистической обработке с оценкой стандартного отклонения и других величин статистического анализа.

### 3. ИК-спектры углей

В спектрах углей марок Д, Г, Ж, К, ОС, А имеется более десяти полос пропускания: 475–525, 525–600, 700–800, 800–900, 1000–1100, 1100–1400, 1400–1550, 1550–1700, 2850–3050, 3050–3150  $\text{см}^{-1}$ . Эти полосы характеризуют наличие минералов (460–640  $\text{см}^{-1}$ ), валентные и деформационные колебания СН-ароматических групп с различным числом соседних незамененных атомов (720–750, 750–850, 850–950, 3050–3150  $\text{см}^{-1}$ ), колебания С-О групп ароматических эфиров и тиоэфиров (1000–1100  $\text{см}^{-1}$ ), колебания С-О связей в фенокси- и алифатических структурах (1180–1300  $\text{см}^{-1}$ ), валентные и деформационные колебания С-Н связей в  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  алифатических группах боковых цепей (1300–1500, 2850–3000  $\text{см}^{-1}$ ), колебания ароматических С-С валентных и С=О связей (1550–1700  $\text{см}^{-1}$ ) и др.



Расшифровка основных полос пропускания в ИК-спектрах углей проводится на основании сопоставления их с известными спектрами органических молекул.

В ИК-спектрах углей наблюдается ряд общих закономерностей. Так, в спектрах всех углей ярко выражены полосы пропускания  $2850\text{--}3300\text{ см}^{-1}$ . Они обусловлены валентными колебаниями сопряженных связей СН-групп ароматических ( $3090\text{ см}^{-1}$ ), симметричными и асимметричными колебаниями СН связей в  $\text{CH}_3$  ( $2930\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ ) и  $\text{CH}_2$  ( $2850\text{ см}^{-1}$ ) алифатических группах.

Полосы пропускания при  $\nu = 2850\text{ см}^{-1}$  более отчетливо проявляются в спектре угля марки Ж, при  $\nu = 2900\text{--}3000\text{ см}^{-1}$  — практически у всех исследуемых углей, что объясняется высокой степенью восстановленности витринизированной массы угольного вещества.

В спектрах всех углей в области  $1550\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  обнаружена интенсивная полоса пропускания, обусловленная наложением полос, характеризующих валентные колебания карбонильных групп хинонов, карбонильных групп  $\text{C=O}$  кетонов насыщенных и ненасыщенных, колебания сопряженных  $\text{-C-C-}$  связей ароматического ядра, хиноидов, содержащих две карбонильные группы в двух циклах, и  $\text{C=O}$  хиноидных связей со смещенными Н-мостиками, полученными в результате образования семихинонов. Кроме того, полоса пропускания в области  $1550\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  указывает на наличие многих других соединений и связей, содержащихся в углях, например, на деформационные колебания кислородной связи. Однако из-за многократного наложения полос пропускания в области  $1550\text{--}1720\text{ см}^{-1}$  трудно идентифицировать по интенсивности полос спектров вышеперечисленные функциональные группы, которые могут быть выявлены, например, в результате химического анализа.

Характерными для спектров углей являются ярко выраженные полосы пропускания в области  $1400\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ , обусловленные деформационными ножничными колебаниями  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  алифатических групп. Наиболее интенсивна эта полоса в спектрах угля марки Ж, что объясняется большим содержанием в них концевых метальных групп. Наименее интенсивна эта полоса у угля марки А.

Полосы пропускания в области  $1000\text{--}1280\text{ см}^{-1}$  вызваны наличием в исследуемых углях эфирных, тиоэфирных и фенольных карбоксильных групп  $\text{C-O-C}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $\text{C-O}$ , а также других кислородсодержащих групп. Так, полоса пропускания при  $\nu = 1050\text{ см}^{-1}$  обусловлена колебаниями ароматических эфиров типа  $\text{PhOPh}$  и  $\text{PhOCH}_2\text{Ph}$ , а малоинтенсивная полоса пропускания при  $\nu = 1150\text{ см}^{-1}$  – валентными колебаниями простых эфирных и тиоэфирных групп и спиртов.

На всех спектрах исследуемых углей имеются полосы пропускания в области  $700\text{--}920\text{ см}^{-1}$ , обусловленные деформационными колебаниями  $\text{CH}$ -ароматических групп с различными типами замещения водорода боковыми радикалами. Замещают водород в  $\text{CH}$ -группах ароматических систем алифатические группы  $(\text{CH})_n$  и  $\text{OH}$ -группы. В зависимости от характера замещения и количества замещенных атомов водорода в спектрах углей наблюдаются различные полосы пропускания. Так, полосы пропускания в области  $715\text{--}720\text{ см}^{-1}$  (угли марок Г, Ж, К, ОС),  $720\text{--}850\text{ см}^{-1}$  (угли марок Д, Г, ОС, А) и  $850\text{--}880\text{ см}^{-1}$  (угли марок Г, К, ОС) обусловлены деформационными колебаниями  $^{\circ}\text{C-H}$  ароматических связей конденсированных систем соответственно с 4-мя, 3-мя и 2-мя незамещенными смежными атомами водорода. Малоинтенсивная полоса в области  $890\text{--}900\text{ см}^{-1}$  (угли марок Г, ОС) вызвана колебаниями одним изолированным атомом водорода  $\text{CH}$  ароматических связей.

В спектрах углей наблюдаются полосы пропускания, характерные для минералов. По этим полосам из атласа ИК-спектров чистых минералов выбирают те из них, которые имеют в своих ИК-спектрах аналогичные полосы. На основании этого сделан вывод о наличии в углях минеральных примесей – гематита, лимонита, пирита, кальцита. Железосодержащие включения: пирит  $\text{FeS}_2$  ( $\nu = 450, 1050\text{ см}^{-1}$ ), гематит  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\nu = 450, 600\text{--}700, 1050\text{ см}^{-1}$ ), лимонит  $\text{FeOOH}\cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $\nu = 450, 1050, 3100\text{ см}^{-1}$ ). Полосы пропускания при  $\nu = 850, 1050, 3400\text{ см}^{-1}$  свидетельствуют о наличии кальцита.

#### 4. Структурно-групповой состав каменноугольных продуктов

По данным ИК-спектрального анализа имеется возможность вычислить ряд структурных параметров.

Содержание водорода ароматического (% H<sub>2</sub>) и водорода в CH<sub>3</sub> группах (% CH<sub>3</sub>) определяется следующим способом:

$$\%H_2 = b_{650-910} \times 1,14 \times 10^{-4},$$

где  $b_{650-910}$  – интегральная интенсивность полосы поглощения в ИК-спектре в области 650–910 см<sup>-1</sup>.

$$\frac{1}{CL} = \frac{\pi r^2}{m}$$

где  $m$  – масса вещества, взятого на анализ;

$r$  – радиус таблетки бромистого калия.

Можно рассчитать размеры ароматического углеродного слоя в средней структурной единице. Для этого предложена эмпирическая формула, позволяющая рассчитать число колец в конденсированном ароматическом слое  $R_{ар}$ . Принимается, что масса средней структурной единицы для бурых углей и гуминовых кислот равна 300.

Зная молярную массу и содержание конденсированного ароматического углерода  $C_{a(конд)}$  можно рассчитать число ароматических углеродных атомов, связанных в конденсированные структуры.

В таблице 2 приведен спектрохимический состав Ирша-Бородинского бурого угля.

При исследовании асфальтенов каменноугольного происхождения используют следующие формулы:

- количество атомов °C в алифатических фрагментах

-  $C_{алиф} = 42,65 \times 10^{-3} \times a_{2920} - 2,8$

$C_{алиф} = 75,21 \times 10^{-3} \times a_{2848} - 2,8$

- фактор ароматичности

-  $f_a = 8,162 \times 10^{-3} \times a_{3060} + 0,227$

- доля водорода в ароматических соединениях;

$$H_a = 685,01 \times 10^{-3} \times a_{3060} - 4,6;$$

$$H_a = 8,47 \times 10^{-3} \times b_{920-680} - 82,1.$$

Таблица 2

Спектрохимическая характеристика  
Ирша-Бородинского бурого угля

$C_{эл}$	$H_{эл}$	COOH	ОН <sub>ф</sub>	$H_a$	НСН <sub>3</sub>	НСН <sub>2</sub>	НОН <sub>ф</sub>	ССН <sub>а</sub>	НСООН
70,69	4,79	0,31	0,15	0,17	3,56	1,01	0,02	2,9	0,03

$C_{CH2}$	$C_{CH3}$	$C_{C=O}$	$C_{C-OH}$	$C_{алиф}^{COOH}$	$C_a^{конд}$	$f_a$	$\sigma$	$C_{ат}$	$R_{ар}$
30,2	5,7	8,0	0,3	0,5	52,4	0,64	0,75	9,3	5,5

$O_{эл}$	$O_{CO}$	$O_{OH}$	ОСООН	$O_x$	$C_{Ha}$	$C_{CH1a}$	$C_{CH2a}$	$C_{CH4a}$
24,52	10,0	0,32	0,96	13,24	2,9	0,1	1,6	1,2

#### 4. Оценка компонентов угольных шихт. Метод ИКАП (ИК-альтернативных параметров)

Для более рационального использования углей в коксохимическом производстве, оперативного корректирования состава шихты для коксования необходимо иметь скорый и достаточно полный метод анализа углей. Традиционно применяемый технический анализ не дает такой информации. Определения толщины пластического слоя и петрографического состава компонентов достаточно сложны и длительны.

ИК-спектроскопия сочетает в себе ряд методических достоинств: простоту подготовки образца, экспрессность и объективность анализа с высокой информативностью. Из ИК-спектров можно получить количественные данные о структурно-групповом составе, что является предпосылкой для определения химико-технологических показателей.

Разработка экспресс-анализа углей с использованием ИК-спектроскопии основывается на представлениях об их структуре. Он может быть реализован с применением двух подходов: путем совершенствования модели строения и, выявления общих для всех углей связей структуры со свойствами; выявлением и обос-

нованием связей структурных химико-технологических параметров для определенной группы углей.

Сопоставление спектральных и химико-технологических данных проводится для выявления ИК-спектральных параметров, альтернативных таким показателям качества углей как зольность  $A^d$ , выход летучих веществ  $V^{daf}$ , толщина пластического слоя  $u$ , показатель отражения витринита  $R_{o,n}$ , содержание витринита  $Vt$  и сумма фюзенизированных компонентов  $\Sigma OK$ .

В качестве спектральных параметров рассматриваются отношения оптических плотностей полос поглощения ИК-спектров углей, главным образом в области валентных колебаний. Предполагается, что при использовании отношений оптических полос поглощения может быть достигнута более высокая воспроизводимость спектральных данных, и эти отношения более чувствительны к изменению химико-технологических свойств.

Отношение оптических плотностей  $A_{3040}/A_{2920}$  может быть использовано в качестве параметра, альтернативного выходу летучих веществ из угля. Это объясняется следующим. Количество СН-связей в ненасыщенных фрагментах, определяющих интенсивность поглощения при  $3040\text{ см}^{-1}$ , выступает как мера содержания в углях полисопряженных структур, обуславливающих значение показателя отражения в видимой области спектра. Число же  $\text{CH}_2$ -групп, регистрируемое по наиболее интенсивной из полос алифатических фрагментов – полосе  $2920\text{ см}^{-1}$ , характеризует участки структуры, составляющие, по-видимому, основной источник летучих продуктов. Отношения оптических плотностей этих полос дают более высокие коэффициенты корреляции с показателем отражения витринита и выходом летучих веществ на петрографически однородных образцах.

При поиске спектрального параметра, альтернативного толщине пластического слоя угля, учитывается, что на переход углей в пластическое состояние существенное влияние оказывает характер надмолекулярной структуры и реакционная способность органической массы. Это в значительной мере зависит от присутствия кислородсодержащих групп, участия их в образовании водородных связей и оптимального соотношения алифатических и кислородсодержащих групп, вследствие чего в качестве спек-

трального параметра выбирается отношение оптических плотностей полос при 2920 и  $1260\text{ см}^{-1}$ .

Для спектрального параметра, характеризующего зольность углей, было выбрано отношение  $A_{1090}/A_{3040}$ . Первый показатель связан с поглощением минеральных компонентов углей, представляющих исходный материал для образования золы, второй принят в качестве меры органической части углей.

Корреляционный анализ обнаружил достаточно тесную связь между исследованными технологическими показателями и выбранными спектральными параметрами (табл. 3).

Таблица 3

## Корреляционный анализ

Химико-технологические показатели	Отношений оптических плотностей	Коэффициенты парной корреляции
$R_{o,n}$	3040/2920	0,954
$\Sigma OK$	2920/750	-0,971
$V^{daf}$	2920/3040	0,943
$y$	2920/1260	0,910
$A^d$	1090/3040	0,850
$V_t$	2920/750	0,930

Экспериментальные точки располагаются вблизи прямых, в пределах относительно узкой полосы (рис. 2), что позволяет графическим или аналитическим способами оценивать технологические показатели по значению отношений оптических плотностей полос поглощения, полученных непосредственно из ИК-спектров. Точность определения химико-технологических характеристик по предлагаемой методике близка точности определения их по соответствующим ГОСТам.

Таким образом, от одной пробы можно получить информацию о различных параметрах материала. К преимуществам этого способа экспресс-оценки качества углей следует отнести также простоту подготовки образца, быстроту анализа и вследствие использования отношений оптических плотностей полос поглощения – отсутствие дополнительных требований к размерам образца и точности определения массы. Все это позволяет считать предлагаемый способ удобным для практического использования при

оперативном контроле качества углей, поступающих на коксование.

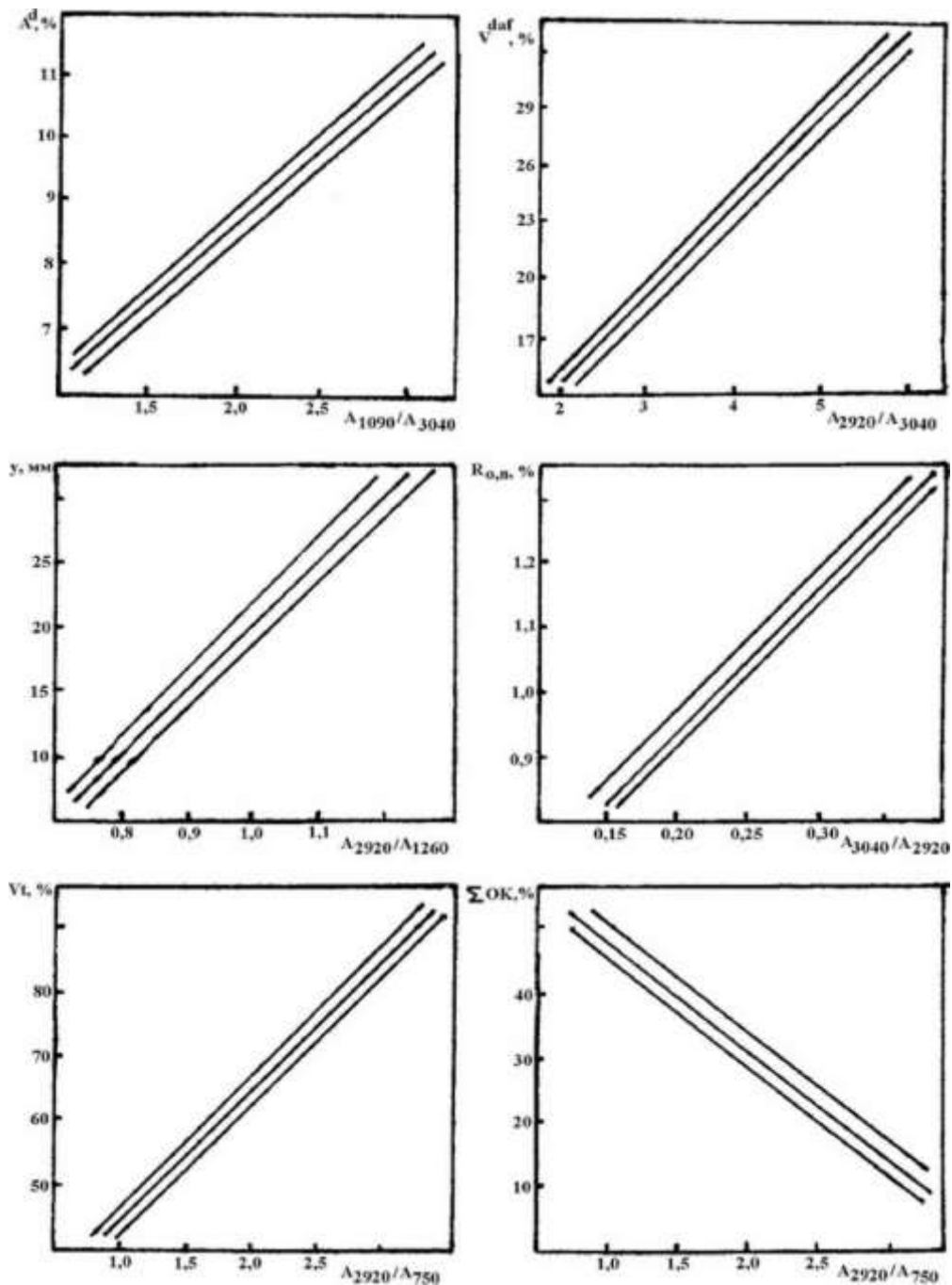


Рис. 2. Градуировочные кривые

Данная методика позволяет определять: показатель отражения витринита ( $R_{o,n}$ ) в диапазоне от 0,7 до 2%; суммы фюзенизированных компонентов ( $\Sigma OK$ ) в диапазоне от 5 до 60%; выход летучих веществ ( $V^{daf}$ ) в диапазоне от 15 до 35%; толщины пласти-

ческого слоя ( $y$ ) в диапазоне от 6 до 40 мм; зольности ( $A^d$ ) в диапазоне от 5 до 15%.

## **6. Оборудование, посуда, реактивы**

Для проведения испытаний используется ИК-спектрометр «Specord IR-75».

Весы лабораторные общего назначения по ГОСТ 24104-80 2 класса точности с наибольшим пределом взвешивания 20 г. Допускается применение других весов с метрологическими характеристиками не ниже указанных.

Виброизмельчитель.

Пресс с усилием не менее 15000 кг с пресс-формой.

Сушильный шкаф, поддерживающий температуру до  $200 \pm 5$  °С.

Нагревательный блок, позволяющий поддерживать температуру  $250 \pm 5$  °С.

Термометр с пределом измерения до 300 °С с ценой деления 0,5 °С для контроля температуры в нагревательном блоке.

Держатель таблеток, лопаточка с длинной ручкой. Секундомер по ГОСТ 5072-79.

Приборы для измерения влажности воздуха в рабочем помещении в интервале от 30 до 80% – психрометр типа ПБУ-1М или иной.

Пинцет, скальпель, разравниватель.

Монокристаллы бромиды калия. Этиловый спирт ректифицированный технический ГОСТ 18300-72.

## **7. Порядок работы**

Подготовка пробы для анализа проводится по ГОСТ 1074271 до аналитического измельчения  $\leq 0,2$  мм. Включают сушильный шкаф, поддерживающий температуру  $140 \pm 5$  °С. Включают нагревательный блок установки для сушки таблеток. Промывают сферу водопроводной водой, затем дистиллированной, насухо протирают и прокаливают в сушильном шкафу. Тщательно протирают рабочие поверхности деталей пресс-формы тампоном, смоченным этиловым спиртом, затем сухим тампоном.



Устанавливают режим работы спектрометра (щель 3; усиление, подобранное по индикатору; время записи 11; постоянная времени 1; замедление 0,3; масштаб 7,5).

Определяют влажность воздуха в рабочем помещении по показанию психрометра. Целесообразная влажность в рабочем помещении 37–43%.

Готовят бромид калия путем неполного растирания кусочков монокристалла в агатовой ступке. Готовят смесь угля с бромистым калием с массовой долей угля 2%. Для этого берут навеску бромистого калия (247 мг) и навеску угля (3 мг) и помещают их в сферу. Сферу закрепляют в обойме вибратора, который включают с одновременным пуском секундомера. Дробление и перемешивание угля с бромидом калия осуществляют в течение 30 мин.

Открывают сферу и смесь переносят с помощью скальпеля в лодочку.

При влажности воздуха 37–40% берут навеску приготовленной смеси угля с бромидом калия (200 мг) и помещают ее в пресс-форму.

Если влажность воздуха соответствует интервалу 40–43%, то навеску смеси угля с бромидом калия (200 г) помещают в пресс-форму, предварительно подогретую в сушильном шкафу при 140 °С в течение 3–6 мин.

В случае повышенной влажности воздуха (> 43%) приготовленную смесь угля с бромидом калия предварительно сушат в сушильном шкафу в течение 2–3 мин при 140 °С, а затем помещают в предварительно нагретую до 80–100 °С пресс-форму. При пониженной влажности (< 37%) необходимо повысить влажность рабочего помещения.

Производят разравнивание смеси в пресс-форме, затем смесь накрывают, вторым пуансоном, слегка встряхивают пресс-форму, собирают полностью и помещают в пресс.

Поднимают давление до 235 атм. энергичным движением рукоятки пресса в течение 20–25 с. Затем сбрасывают давление до нуля открытием вентиля.

Разбирают пресс-форму, таблетку перемещают в держатель путем осторожного подталкивания ее сбоку скальпелем.

Таблетку в держателе помещают с помощью пинцета в нагревательный блок установки для сушки. Сушку таблетки производят в две стадии: сначала помещают таблетку в печь недалеко от входа и прогревают при 150 °С в течение 10 мин, затем таблетку перемещают в центр печи и при температуре 250 °С прогревают в течение 20 мин.

Таблетку в горячем состоянии помещают в герметичную кювету, рабочее окно которой предварительно прогрето в течение 1 мин при 150 °С, затем кювету с таблеткой устанавливают в спектрометр для регистрации ИК-спектра.

Если программы расчета спектра нет, то расчет производится по градуировочным графикам (рис. 2).

За окончательный результат принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных измерений. Расхождение между результатами параллельных измерений не должно превышать значений, указанных в таблицах 4–8 (при доверительной вероятности  $P = 0,95$ ).

Если расхождение между результатами двух параллельных измерений для каждого из 6 показателей превышает допускаемые, то проводят повторное измерение; если при повторных измерениях расхождение превысит допустимую величину, результат анализа признают неверным, измерения пробы прекращают до выявления и устранения причин, вызывающих повышенный разброс результатов параллельных измерений. При выполнении повторных измерений результаты анализа выдаются как среднее арифметическое из всех выполненных измерений (если не было установлено нарушений в условиях анализа при первичных измерениях).

Таблица 4

Допускаемые расхождения между результатами двух

Интервал величин $R_{0,n}$ , %	$d_2$ , % ( $P = 0,95$ )	ГОСТ и ИК
от 0,70 до 1,00	0,04 0,06 0,08	0,06 0,08 0,10
от 1,00 до 1,50		
от 1,50 до 2,00		

Таблица 5

Допускаемые расхождения между результатами двух  
параллельных измерений ( $d_2$ ) для  $V^{daf}$

Интервал величин $V$ , %	$d_2$ , % ( $P = 0,95$ )	ГОСТ и ИК
от 15 до 35	1	1,5

Таблица 6

Допускаемые расхождения между результатами двух  
параллельных измерений ( $d_2$ ) для  $y$

Интервал величин $y$ , мм	$d_2$ , мм ( $P = 0,95$ )	ГОСТ и ИК
от 6 до 18	1	2
> 18 до 30	2	3
> 30	3	4

Таблица 7

Допускаемые расхождения между результатами двух  
параллельных измерений ( $d_2$ ) для  $\Sigma OK$

Интервал величин $\Sigma OK$ , %	$d_2$ , мм ( $P=0,95$ )	ГОСТ и ИК
от 5 мм до 12	5	7
> 12 до 25	7	10
> 25 до 60	10	14

Таблица 8

Допускаемые расхождения между результатами двух  
параллельных измерений ( $d_2$ ) для  $A^d$

Интервал величин $A$ , %	$d_2$ , % ( $P = 0,95$ )	ГОСТ и ИК
от 5 до 15	0,5	0,7

### Техника безопасности

Работа на спектрометре IR-75 связана с электрическим током 220 В, электронагревательным оборудованием, прессом, поэтому необходимо соблюдать правила безопасной работы, изложенные в соответствующих инструкциях, утвержденных в университете, а также изложенных в техническом описании прибора.

## **Контрольные вопросы**

1. Колебательная спектроскопия. Причины возникновения спектров. Области применения.
2. Групповые частоты, их использование для расшифровки структуры.
3. Количественный анализ в ИК-спектроскопии. ИК-спектроскопия углей.
4. Основы структурно-группового анализа состава каменно-угольных продуктов.
5. Метод ИКАП.
6. Порядок проведения анализа и расчета полученных спектров.

## **ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕПЛОТЫ СГОРАНИЯ УГЛЕЙ**

Работа направлена на освоение студентами методики выполнения одного из главных способов определения характеристики качества твердого топлива – теплоты сгорания при помощи быстродействующего калориметра сжигания БКС-2Х и изучение закономерностей изменения теплоты сгорания в зависимости от состава топливных брикетов и гранул, а также влияния вводимых модифицирующих добавок.

### **1. Общие положения**

Основным экспериментальным методом термохимии является калориметрия. Чрезвычайно большое количество различных типов калориметров может быть отнесено к двум видам: калориметры с переменной температурой и калориметры с постоянной температурой. Все калориметры состоят из двух основных частей – калориметрической системы и калориметрической оболочки. Калориметрическая оболочка представляет собой элемент устройства, обеспечивающий заданные условия теплообмена с калориметрической системой. Калориметрическая оболочка может иметь постоянную или переменную температуру. В соответствии с этим обычно различают диатермический и адиабатный методы измерения тепла. В первом методе из-за различия в температурах калориметрических систем и оболочки всегда имеет место теплообмен между ними. Во втором, адиабатном, методе температура оболочки настолько точно следует за изменением температуры калориметрической системы, что теплообменом между калориметрической системой и оболочкой можно пренебречь.

Наряду с измерением собственно теплового эффекта прошедшей в калориметре реакции, калориметрия предполагает строгую химическую определенность системы до и после опыта, что достигается либо анализом продуктов реакции, либо гарантированным протеканием ее в одну сторону до конца. Последнему условию вполне удовлетворяют процессы сгорания органических

соединений в избытке кислорода, которые приводят к высшим окислам элементов  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и т.п.

Экспериментально полученные теплоты сгорания веществ наиболее широко применяются для определения теплоты образования.

## 2. Методика измерений

Определение теплоты сгорания производят в калориметре переменной температуры с изотермической оболочкой. Теплота сгорания – это количество тепла, которое выделяется при полном сгорании 1 г или 1 моль вещества. Сгорание будет полным, когда углерод органического вещества превращается в диоксид углерода; водород – в жидкую воду; сера – в диоксид серы, а другие элементы, например азот, выделяется в свободном состоянии. Навеску вещества сжигают в избытке кислорода в калориметрической бомбе.

БКС-2х – калориметр теплопроводящего типа. Количество теплоты, выделяющейся в калориметрической бомбе, измеряется путем интегрирования во времени электрического сигнала резистивного моста, пропорционального тепловому потоку, протекающему от «горячей» калориметрической бомбы к «холодному» массивному калориметрическому блоку.

Предварительный нагрев калориметрической бомбы с исследуемым образцом до температуры около  $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ , составляющий часть процедуры измерения, производится в печи, входящей в состав блока управления. После переноса нагретой бомбы в калориметрический блок и установления регулярного режима охлаждения производится «поджиг» образца в атмосфере кислорода и начинается интегрирование сигнала.

Интегрирование заканчивается в момент времени, когда вновь достигается регулярный режим охлаждения. Величина измеренного интеграла теплового потока является мерой количества теплоты сгорания образца. Калибровка измерительного тракта прибора проводится при сжигании навески стандартного образца удельной энергии сгорания ГСО 5504-90 «Бензойная кислота К-3».

Калориметр состоит из двух блоков настольного исполнения. Измерение полностью автоматизировано и выполняется под управлением программы персонального компьютера, подключенного к блоку управления по интерфейсу RS232.

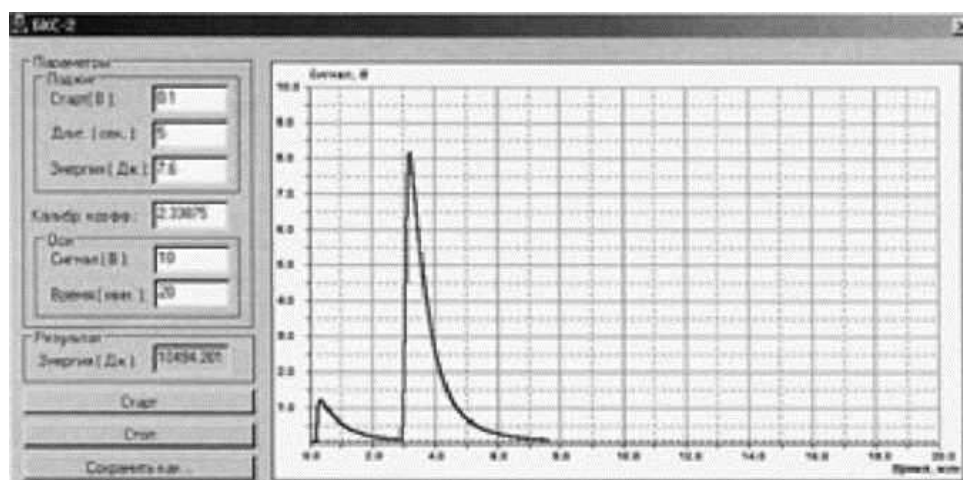
Для реализации алгоритма процесса измерения используют программу для персонального компьютера (работает в операционной системе Windows XP). Аналоговый сигнал, пропорциональный тепловому потоку, преобразуется в цифровой и вводится в компьютер при помощи 14-разрядного АЦП, работающего с частотой 10 Гц и имеющего TTL-выход, который управляет работой устройства поджига вещества. На рис. 1 изображен ход процесса измерения интеграла теплового потока на мониторе компьютера.

Заряженную веществом и кислородом бомбу предварительно подогревают в печи (расположена в блоке управления прибора) до температуры, на 2–3 °С превышающей рабочую температуру калориметра (31 °С). Затем бомбу вставляют в измерительную ячейку калориметра, после чего начинается процесс измерения. При этом после спада теплового потока от нагретой в печи калориметрической бомбы до заданного уровня, при котором спад принимает регулярный характер, автоматически поджигается вещество посредством подачи тока в спираль поджига, находящуюся в контакте с веществом внутри бомбы. Одновременно начинается интегрирование сигнала, пропорционального тепловому потоку от сгорания вещества. Сигнал сначала возрастает до своей максимальной величины, затем спадает до ранее упомянутого заданного уровня. При этом интегрирование заканчивается и на мониторе отображается численное значение измеренной теплоты (рис.).

Калибровочный коэффициент находят в серии из шести измерений при сжигании навесок эталонного химического вещества – бензойной кислоты марки К-3 и вводят в соответствующую строку меню программы. Для повышения точности измерений из общей величины энергии сжигания автоматически вычитается энергия сгорания спирали поджига, величина которой заранее вносится в меню программы измерения. В конце измерения на экране дисплея компьютера отображается не только численное значение количества теплоты (Дж), выделившееся при сжигании

навески вещества, но и амплитуда импульса теплового потока, которая также пропорциональна (с меньшей точностью) теплоте сгорания вещества.

Зная величину амплитуды импульса при первом пробном сжигании, легко подобрать массу навески исследуемого вещества такой, чтобы при ее сжигании не происходило «зашкаливания» АЦП.



Пример записи процесса измерения количества тепла

## Техника безопасности

1. При заправке калориметрической бомбы кислородом или другим газом под высоким давлением не следует вывинчивать пробки клапанов более чем наполовину и наклоняться над ними.
2. Не использовать масляную смазку в резьбовых соединениях бомбы.
3. Не превышать указанную в паспорте максимальную величину внутреннего давления в бомбе.
4. Не допускать утечек кислорода в трубопроводах и редукторах.
5. Корпус калориметрического блока и блока управления должны иметь клеммы защитного заземления по ГОСТ 21130-75.
6. Не разбирать калориметрический блок и блок управления при включенном электропитании.
7. При наличии импульсных помех в электросети компьютер и блок управления следует подключать к сети через сетевой фильтр.



8. При проведении испытаний и при эксплуатации калориметра необходимо соблюдать Правила технической эксплуатации электроустановок потребителей и Правила техники безопасности при эксплуатации электроустановок потребителей утвержденные Госэнергонадзором.

9. Токоведущие цепи должны быть изолированы от корпуса и доступ к ним во время эксплуатации должен быть ограничен.

10. К работе, обслуживанию и эксплуатации калориметра допускаются лица, имеющие необходимую квалификацию и обученные правилам техники эксплуатации.

11. По способу защиты человека от поражения электрическим током калориметр изготовлен по классу I ГОСТ 12.2.007.0-75.

### **Контрольные вопросы**

1. Что такое теплота сгорания угля?
2. Как рассчитать теплоту сгорания по элементному составу угля?
3. Методы определения теплоты сгорания угля.
4. Как рассчитывается высшая теплота сгорания угля?
5. Как рассчитывается низшая теплота сгорания угля?
6. Как зависит теплота сгорания угля от содержания в нем углерода?
7. Как зависит теплота сгорания угля от содержания в нем водорода?
8. Как зависит теплота сгорания угля от содержания в нем общей и аналитической влаги?
9. Для каких углей теплота сгорания является основным показателем в промышленной классификации?

## **2. МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ К САМОСТОЯТЕЛЬНЫМ РАБОТАМ**

- 1.1. Подготовка к Лабораторной работе 1
- 1.2. Самостоятельное изучение темы «Технический анализ углей: определение влажности, зольности и выхода летучих веществ».
- 2.1. Подготовка к Лабораторной работе 2.
- 2.2. Самостоятельное изучение темы «Рентгеноструктурный анализ углей и коксов».
- 3.1. Подготовка к Лабораторной работе 3.
- 3.2. Самостоятельное изучение темы «Термический анализ углеродсодержащих веществ».
- 4.1. Подготовка к Лабораторной работе 4.
- 4.2. Самостоятельное изучение темы «ИК-спектроскопия углей и углеродсодержащих веществ».
- 5.1. Подготовка к Лабораторной работе 5.
- 5.2. Самостоятельное изучение темы «Определение теплоты сгорания углей».

## **СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аналитическая химия [Электронный ресурс]. – Казань: Издательство КНИТУ, 2013. – 236 с. – Режим доступа: [http://biblioclub.ru/index.php?page=book\\_red&id=259010](http://biblioclub.ru/index.php?page=book_red&id=259010). – Загл. с экрана.
2. Егоров, В. В. Неорганическая и аналитическая химия. Аналитическая химия. – Санкт-Петербург: Лань, 2014. – 144 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/45926>. – Загл. с экрана.
3. Мовчан, Н. И. Аналитическая химия: физико-химические и физические методы анализа: учебное пособие. – Санкт-Петербург: КНИТУ, 2013. – 236 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/73219>. – Загл. с экрана.
4. Кудерская, О. О. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа: качественный анализ [Электронный ресурс]: учебное пособие по дисциплине «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» / О. О. Кудерская, Е. В. Остапова; ФГБОУ ВПО «Кузбас. гос. техн. ун-т им.

Т. Ф. Горбачева», Каф. хим. технологии твердого топлива. – Кемерово, 2013. – 139 с. Режим доступа:

<http://library.kuzstu.ru/meto.php?n=91002&type=utchnposob:common>

5. Иоффе, Б. В. Физические методы определения строения органических соединений [Текст]: учебное пособие для вузов / Б. В. Иоффе, Р. Р. Костиков, В. В. Разин. – Москва: Высшая школа, 1984. – 336 с.

6. Аронов, С. Г. Химия твердых горючих ископаемых [Текст]: учебное пособие для вузов СССР по специальности «Химическая технология топлива» / С. Г. Аронов, Л. Л. Нестеренко; под ред. А. С. Брука. – Харьков: Издательство Харьковского университета, 1960. – 371 с.