



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **123654** (13) **U**  
(51) МПК

**G01N 33/22** (2006.01)

**G01N 23/20** (2018.01)

**G01N 23/201** (2018.01)

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: <b>u 2017 06022</b>	(72) Винахідник(и): <b>Михайлов Ігор Федорович (UA), Батурін Олексій Анатолійович (UA), Михайлов Антон Ігорович (UA)</b>
(22) Дата подання заявки: <b>15.06.2017</b>	
(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: <b>12.03.2018</b>	(73) Власник(и): <b>НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", вул. Кирпичова, 21, м. Харків, 61002 (UA)</b>
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: <b>12.03.2018, Бюл.№ 5</b>	

## (54) СПОСІБ ВИЗНАЧЕННЯ ВМІСТУ МІНЕРАЛЬНОЇ СКЛАДОВОЇ У ТВЕРДОМУ ПАЛИВІ

### (57) Реферат:

Спосіб визначення вмісту мінеральної складової у твердому паливі включає опромінювання проби потоком рентгенівського випромінювання. Використовують монохроматичне випромінювання з енергією фотонів  $E$  та реєструють розсіяне випромінювання під кутом  $2\beta$ , які вибирають згідно з критерієм:

$$\frac{\pi}{2} > \beta \geq \arcsin \sqrt{5,35 \left( \frac{1}{E} + \frac{7,28}{E^2} \right)},$$

де  $\frac{\pi}{2}$  - величина кута у радіанах.

Вимірюють інтенсивність лінії флуоресценції заліза та співвідношення інтенсивностей піків когерентного і некогерентного розсіювання. Визначення масової частки  $A_d$  мінеральної складової проводять згідно із співвідношенням:

$$A_d = \frac{b + a - y - W_{Fe_2O_3} (yn - bn - aq)}{(ym - bm - ap)},$$

де  $y$  - співвідношення інтенсивностей піків когерентного і некогерентного розсіювання, яке визначено експериментально;  $W_{Fe_2O_3}$  - масова частка заліза;  $a, b$  - коефіцієнти градувальної функції;  $n, q, m, p$  - розрахункові коефіцієнти.

UA 123654 U



Корисна модель належить до області аналітичної хімії і технічної фізики, а також до різних галузей науки, техніки і технології, де потрібна інформація про склад об'єктів, що досліджуються. Вона може бути використана для експресного визначення якості, зокрема зольності, вугілля в гірничорудній, енергетичній і металургійній промисловості.

5 Відомий спосіб визначення зольності вугілля [1], який вибраний як аналог. Він полягає у спалюванні проби палива (озоленні) при вільному доступі повітря і прожаренні зольного залишку до постійної маси. Зольність проби розраховують, виходячи з маси золи, що утворилася. Недоліком цього способу є суттєві витрати часу на проведення аналізу.

10 Відомий також спосіб аналізу вугілля [2-4], який є найбільш близьким до запропонованого способу і вибраний як прототип. Він полягає в опромінюванні досліджуваного зразка рентгенівським випромінюванням і визначенні кількості мінеральних складових палива:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  і т.д., за інтенсивністю відповідної лінії вторинного (флуоресцентного) випромінювання. Недоліками цього методу є трудомісткість підготовки проб та брак стандартних зразків (СЗ). Значно ускладнює кількісні вимірювання відсутність СЗ, що атестовані по всіх мінеральних домішках. При цьому визначення вмісту кожної домішки окремо рідко

15 потрібно на практиці, оскільки зазвичай викликає інтерес лише сумарна частка мінеральних складових (Ad).

Задачею корисної моделі є підвищення експресності аналізу.

20 Поставлена задача вирішується завдяки тому, що визначення вмісту мінеральної складової Ad у твердому паливі, що включає опромінювання проби потоком монохроматизованого рентгенівського випромінювання з певною енергією фотонів і реєстрацію вторинного рентгенівського спектра під певним кутом до напрямку розповсюдження первинного пучка. Вимірюється інтегральна інтенсивність флуоресцентного випромінювання заліза та інтегральні інтенсивності когерентного  $I_R$  і некогерентного  $I_C$  розсіювання первинного випромінювання на

25 пробі. Енергія зондуєчого випромінювання та кут реєстрації спектра визначають коректність визначення  $I_R$  і  $I_C$  за рахунок уникнення взаємного накладання цих ліній. Когерентне розсіювання є потоком фотонів з однією енергією і її ширина визначається енергорозподільчою

здатністю детектора:  $\Delta\lambda_1(\text{Å}) = -12.39\Delta E/E^2$ . Відстань між піками, згідно з [5], залежить лише від

30 кута розсіювання  $\beta$ :  $\Delta\lambda_2(\text{Å}) = 0.0243(1 - \cos 2\beta)$ . Таким чином, критерієм впевненого розподілу є:

$$\frac{|\Delta\lambda_2|}{|\Delta\lambda_1|} = \frac{0,0243}{12,39} \frac{E^2}{\Delta E} (1 - \cos 2\beta) \geq 2$$

або із заміною  $\Delta E \text{ кеВ} = 0,0105 E \text{ кэВ} + 0,0764 \text{ кеВ}$  згідно з [6]:

$$\frac{\pi}{2} > \beta \geq \arcsin \sqrt{5,35 \left( \frac{1}{E} + \frac{7,28}{E^2} \right)}$$

35 Основою розрахунку є різке зростання величини співвідношення  $I_C/I_R$  із зменшенням атомного номера  $Z_a$  хімічного елемента. Зольність визначають завдяки значному розходженню трьох основних складових вугілля за середнім атомним номером: вуглець (С); легкі мінеральні складові ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  та ін.); важкі мінеральні складові ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Алгоритм обробки результатів

40 По набору стандартних зразків будується градувальна функція  $y(x)=b+ax$ . Функція  $y(x)$  - це сигнал, що реєструється  $(I_C/I_R)_{\text{exp}}$ . Теоретично [7] аргумент  $x$  залежить від вмісту у пробі золи Ad та заліза  $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$ :

$$x = \frac{1 + pAd + qW_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{1 + mAd + nW_{\text{Fe}_2\text{O}_3}} = \frac{y - b}{a},$$

45 де  $p$ ,  $q$ ,  $m$  та  $n$  - постійні коефіцієнти, які залежать від атомного номера  $Z$  та атомного множника  $f$  хімічних елементів, які входять до складу проби. За градувальною функцією визначають  $b$  і  $a$ . За значенням  $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  та  $y$  визначають Ad

$$A_d = \frac{b + a - y - W_{\text{Fe}_2\text{O}_3} (yn - bn - aq)}{(ym - bm - ap)}$$

Нижче наведено приклад, що пояснює застосування моделі, що пропонується.

Рентгенооптична схема виконана на основі двошарової вторинної мішені Тi/Мо [8]. Аналітична лінія молібдену служить для селективного збудження флуоресценції важких хімічних елементів проби і для отримання ліній розсіювання. Аналітична лінія титану служить для селективного збудження флуоресценції легких елементів проби. Реєстрація спектрів виконується від плоскої поверхні підпресованої проби аналогічно схемі дослідження рідких зразків. Кут падіння пучка на поверхню проби становить 24°, а кут, під яким реєструється аналітичний сигнал - 80". Час накопичення спектра 300 с.

Підготовка проб полягає у подрібненні вугілля до стану порошкоподібних проб з розміром частинок близько 60 мкм. Завдяки великій глибині проникнення жорсткого ( $E \geq 25$  кеВ) рентгенівського випромінювання у зразок (0,1-Н мм) різко знижується вплив поверхневих шарів проби на результати аналізу легких елементів.

Експериментальні спектри, що отримані згідно з методологією, яка наведена вище, містять інтенсивні лінії флуоресценції заліза і кремнію, а також лінії супутніх домішок: калію, кальцію, сірки алюмінію, магнію та ін. (креслення). Реєстрацію спектра проведено за допомогою енергодисперсійного спектрометра "Спрут" (АТ "Укррентген"). Кількісне визначення домішок методом градувальної функції показало, що вміст  $SiO_2$  у СЗ становить від 5 до 25 % мас., а  $Fe_2O_3$  від 2 до 6 % мас. Сумарний вміст супутніх домішок у вугіллі не перевищує 1+2 %, що цілком обґрунтовує адекватність прийнятої моделі квазіпотрійної системи C- $SiO_2$ - $Fe_2O_3$ . Крім ліній флуоресценції спостерігаються інтенсивні піки некогерентного і когерентного розсіювання (на кресленні поз. 1, 2) випромінювання вторинної мішені з енергією  $E_R=16,5$  кеВ та  $E_C=17,5$  кеВ відповідно. Ці піки добре розділяються і допускають визначення інтегральної інтенсивності з високою точністю.

Таблиця 1 показує залежність експериментального співвідношення  $I_C/I_R$  від часток компонентів квазіпотрійної системи C- $SiO_2$ - $Fe_2O_3$ . Крім цього,  $SiO_2$  і  $Al_2O_3$  по значенню  $I_C/I_R$  дуже близькі, так що внесок малої кількості  $Al_2O_3$  на фоні великого  $SiO_2$  практично не виявляється і вони можуть бути розглянуті як одна фаза  $SiO_2$ .

Розрахунок величини Ad з використанням експериментальних даних по співвідношенню інтенсивності піків некогерентного і когерентного розсіювання і значенням масової частки  $Fe_2O_3$ , дає задовільний збіг з паспортними даними стандартних зразків (Таблиця 2).

Дану корисну модель можна застосовувати для аналізу будь-яких багатофазних систем при значному розходженні фаз за середнім атомним номером.

Джерела інформації:

1. ISO 1928:2009 Solid mineral fuels-Determination of ash.
2. EDXRF Analysis of Coal by FP Method /Application Notebook. - 2013. - Feb 01, By Applied Rigaku Technologies, Inc.,
3. Wissmann D. Journal o/ASTM International, 2, 9,125 (2005).
4. Chassapis K., Roulia M. International Journal of Coal Geology, 75, 3, 185(2008).
5. Compton A.M. A Quantum Theory of the Scattering of X-rays by Light Elements / A.I I. Compton // Phys. Rev.- 1923,- Vol. 21.- P. 483-502.
6. Михайлов И. Ф. Рентгеновские методы анализа состава материалов / И. Ф. Михайлов, А. А. Батурин, А. И. Михайлов. - Харьков: "Підручник МТУ "ХГИ", 2015. - 204 с.
7. Mikhailov I.F. X-ray method for determination of mineral constituent in solid fuel / I.F. Mikhailov, A.A. Baturin, A.I. Mikhailov /Functional Materials. - 2014. - Vol. 21, № 3. - С. 356-359.
8. Mikhailov I.F., Baturin A.A., Mikhailov A.1., Borisova S.S. Functional Materials, 18, 2, 150 (2011).

Таблиця 1

Залежність експериментального співвідношення  $I_C/I_R$   
від часток компонентів квазіпотрійної системи C- $SiO_2$ - $Fe_2O_3$

Фаза	C	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$
$I_C/I_R$	4,932±0,007	2,5455	2,7162	≈0,48

Таблиця 2

Співвідношення інтенсивності піків некогерентного і когерентного розсіювання  $(I_C/I_R)_{\text{exp}}$ , масова частка  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , і значення масової частки мінеральних складових  $A_d$  в стандартних зразках

№ проби	$(I_C/I_R)_{\text{exp}}$	$W(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ , % мас.	$A_{\text{dcalc}}$ , % мас.	$A_{\text{dser}}$ , % мас.
1	3,482	2,57	39,4	37,3
2	3,173	3,70	46,1	44,9
3	3,169	4,40	42,4	42,0
4	3,728	3,70	25,8	27,1
5	3,404	4,90	31,1	32,8
6	3,296	5,9	30,5	31,6
7	3,403	5,5	28,2	31,1
8	3,340	5,5	30,5	30,2

#### ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

5

Спосіб визначення вмісту мінеральної складової у твердому паливі, що включає опромінювання проби потоком рентгенівського випромінювання, який **відрізняється** тим, що використовують монохроматичне випромінювання з енергією фотонів  $E$  та реєструють розсіяне випромінювання під кутом  $2\beta$ , які вибирають згідно з критерієм:

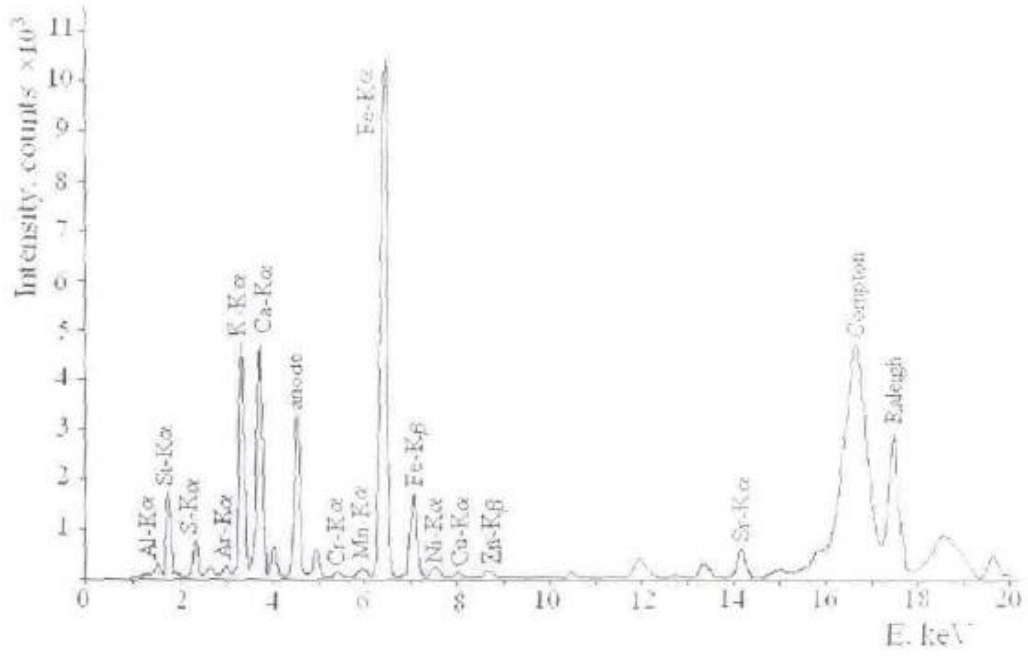
$$10 \quad \frac{\pi}{2} > \beta \geq \arcsin \sqrt{5,35 \left( \frac{1}{E} + \frac{7,28}{E^2} \right)},$$

де  $\frac{\pi}{2}$  - величина кута у радіанах;

вимірюють інтенсивність лінії флуоресценції заліза та співвідношення інтенсивностей піків когерентного і некогерентного розсіювання, а визначення масової частки  $A_d$  мінеральної складової проводять згідно із співвідношенням:

$$15 \quad A_d = \frac{b+a-y-W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}(yn-bn-aq)}{(ym-bm-ap)},$$

де  $y$  - співвідношення інтенсивностей піків когерентного і некогерентного розсіювання, яке визначено експериментально;  $W_{\text{Fe}_2\text{O}_3}$  - масова частка заліза;  $a, b$  - коефіцієнти градувальної функції;  $n, q, m, p$  - розрахункові коефіцієнти.




---

Комп'ютерна верстка М. Мацело

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601