

УДК 550.83

## ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ТВЕРДОГО ТОПЛИВА НЕЙТРОННЫМ МЕТОДОМ

© 2021 г. Ю. Н. Пак<sup>1,\*</sup>, С. Б. Колесова<sup>2,\*\*</sup>, Д. Ю. Пак<sup>1,\*\*\*</sup>, Ж. С. Нугужинов<sup>1,\*\*\*\*</sup>,  
А. Ю. Тебаева<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>, Д. А. Подгорная<sup>1,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup> Карагандинский технический университет, 100027 Караганда, Республика Казахстан

<sup>2</sup> Институт нефти и газа имени М.С. Гуцериева, ФГБОУ ВО “Удмуртский государственный университет”,  
426034 Ижевск, Россия

\*e-mail: pak\_gos@mail.ru

\*\*e-mail: sbk2774@mail.ru

\*\*\*e-mail: pak\_kargtu@mail.ru

\*\*\*\*e-mail: kazmirr@mail.ru

\*\*\*\*\* e-mail: anara.tebaeva@gmail.com

\*\*\*\*\* e-mail: podgornaya1992@mail.ru

Поступила в редакцию 05.03.2021 г.

После доработки 12.04.2021 г.

Принята к публикации 21.07.2021 г.

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

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

DOI: 10.31857/S0023117721060116

### ВВЕДЕНИЕ

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

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

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

**Таблица 1.** Результаты статистической обработки данных экибастузских углей

Показатель	$Q_H \cdot 10^7$ , Дж/кг	$A^d$ , %	$C^d$ , %
Минимальные значения	1.41	19.8	38.2
Максимальные значения	2.63	51.4	67.1
Парные коэффициенты корреляции			
$Q_H$		-0.95	+0.98
$A^d$	-0.95	-	-0.95
$C^d$	+0.98	-0.95	-

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

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

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

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

### ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ НЕЙТРОННОГО КОНТРОЛЯ

На основе анализа современного состояния физических методов для контроля качества углей, в том числе теплотворной способности, сделан вывод о том, что наиболее перспективным для представительного контроля теплоты сгорания

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

На примере экибастузских углей были исследованы корреляционные зависимости между качественными характеристиками углей: теплотой сгорания  $Q_H$ , зольностью  $A^d$  и содержанием углерода  $C^d$  (табл. 1). Выявлена достаточно тесная взаимосвязь между низшей теплотой сгорания и содержанием углерода. Незначительная часть углерода (менее 1%) находится в минеральной части углей в виде сидерита ( $FeCO_3$ ) и кальцита ( $CaCO_3$ ). Таким образом, высокий коэффициент корреляции (0.98) между теплотой сгорания и содержанием углерода позволяет оценивать калорийность топлива по содержанию углерода. Впервые содержание углерода в пробах угля массой 300–400 г определялось методом неупругого рассеяния быстрых нейтронов на ядрах углерода. При использовании в качестве источника генератора нейтронов с выходом  $10^8$  н/с обеспечен анализ углерода с погрешностью около 1%. Возможность оценки теплоты сгорания угля по инструментальному сигналу от углерода реализована на примере анализа частично подготовленных проб [3]. Методике свойственны невысокая чувствительность к теплоте сгорания и восприимчивость к вариации насыпной плотности и составу топлива. Теплотворную способность угля и его зольность можно оценивать с помощью нейтронного метода, использующего наведенную радиоактивность азота-16, возникающего за счет

Таблица 2. Нейтронно-физические характеристики

Элемент	Неупругое рассеяние быстрых нейтронов		Радиационный захват тепловых нейтронов	
	макроскопическое сечение, $10^{-2}$ см <sup>2</sup> /г	энергия, МэВ	макроскопическое сечение, $10^{-2}$ см <sup>2</sup> /г	энергия, МэВ
Органическая (горючая) часть				
C	0.15	4.43	—	—
H	—	—	19.9	2.23
Минеральная (золообразующая) часть				
Al	1.60	2.21	0.12	7.73
Si	1.72	1.78	0.17	4.96
S	1.10	2.24	0.24	5.44
Ca	0.65	3.73	0.11	6.44
Fe	1.55	0.84	0.71	7.64

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

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

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

Радиационный захват тепловых нейтронов ядрами золообразующих элементов сопровождается испусканием гамма-излучения с энергией от 4.93 МэВ (кремний) до 7.72 МэВ (алюминий) (табл. 2). Макроскопическое сечение радиационного захвата тепловых нейтронов ядрами углерода

ничтожно мало. Поэтому спектр гамма-излучения радиационного захвата тепловых нейтронов в энергетическом интервале выше 4.93 МэВ связан преимущественно с золообразующими элементами. Таким образом, прямая зависимость теплоты сгорания от содержания углерода и обратная — от зольности топлива положены в основу спектрометрии нейтронного гамма-излучения для оптимизации инструментальных сигналов от углерода и золообразующих элементов с целью повышения точности и чувствительности определения теплоты сгорания крупнодисперсного угля переменной плотности.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

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

Экспериментальные исследования выполнены с помощью Ро-Ве-источника быстрых нейтронов мощностью  $\sim 10^7$  н/с и гамма-спектрометра на основе сцинтилляционного детектора NaJ(Tl). Между источником нейтронов и детектором гамма-излучения размещается защитный конус, ослабляющий гамма-излучение источника. Для защиты от тепловых нейтронов детектор окружен борсодержащим кожухом. Анализируемое топливо размещается в цилиндрической кювете диаметром 75 см, высотой 45 см с кольцевым зазором. Энергетическое распределение нейтронного гамма-излучения регистрировалось многоканальным амплитудным анализатором АИ-1024. Объектом исследования служил экибастузский уголь крупностью 0–100 мм. Анализ нейтронных гамма-спектров показал, что ввиду сложности

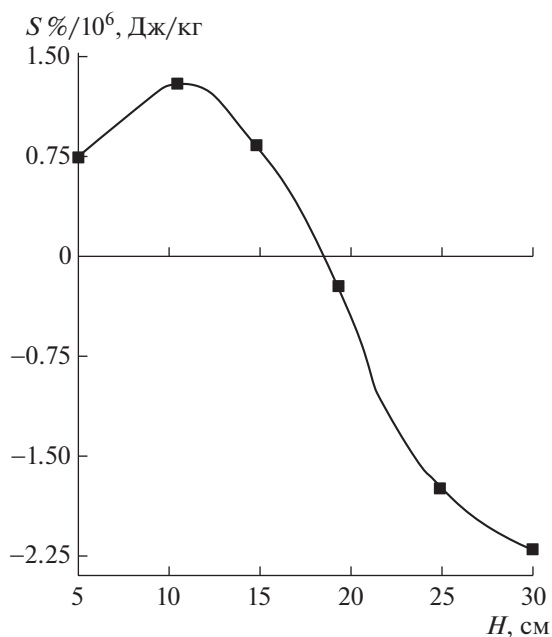


Рис. 1. Зависимость чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя угля.

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

с известными значениями теплоты сгорания измеряли интенсивности гамма-излучения в области аналитической линии углерода ( $\sim 4.43$  МэВ) и оценивали чувствительность как относительное (в %) приращение интенсивности гамма-излучения в энергетическом интервале ( $4.2\text{--}4.6$ ) МэВ при изменении теплоты сгорания на  $10^6$  Дж/кг. Последовательно выполняя такие измерения при разной толщине слоя угля (от 5 до 40 см), находили значение чувствительности к теплоте сгорания. Экспериментально установленная зависимость чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя угля  $H$  носит сложный инверсионно-знакопеременный характер (рис. 1). В диапазоне небольших толщин от 5 до 18 см значение чувствительности имеет положительный знак, означающий, что с повышением теплоты сгорания (увеличением содержания углерода) интенсивность гамма-излучения в области линии углерода МэВ растет. Область инверсии (при  $H \approx 10$  см) обусловлена преобладающей ролью неупругого рассеяния быстрых нейтронов ядрами углерода. С увеличением толщины слоя происходит снижение чувствительности, вызванное ростом вклада захватного гамма-излучения золообразующих элементов в области аналитической линии углерода. Природа возникновения области нулевой чувствительности (при  $H \approx 18$  см) объясняется компенсирующим действием разнонаправленных процессов. Например, с повышением теплоты сгорания топлива (увеличением содержания углерода) увеличение плотности ядер углерода компенсируется снижением плотности потока быстрых нейтронов за счет повышения замедляющей способности топлива, а снижение плотности ядер золообразующих элементов компенсируется ростом плотности потока тепловых нейтронов.

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

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

мает максимальное отрицательное значение, близкое к насыщению  $-H_2$ . Измеренные при  $H_0$  интенсивности гамма-излучения в области аналитической линии углерода слабо дифференцированы от теплоты сгорания, измеренные интенсивности при  $H_1$  дифференцированы с положительной чувствительностью к теплоте сгорания, а измеренные интенсивности при  $H_2$  дифференцированы с отрицательной чувствительностью к теплоте сгорания. Знакопеременный характер зависимости чувствительности к теплоте сгорания от толщины слоя [7] и тесная корреляция между теплотой сгорания и содержанием углерода позволяют оптимизировать параметры способа с точки зрения максимальной чувствительности к теплоте сгорания и минимизации погрешности в условиях переменной насыпной плотности. Оптимизационные исследования выполнены на угольных пробах, где теплота сгорания менялась в диапазоне  $(1.4-2.4) \cdot 10^7$  Дж/кг, а насыпная плотность варьировала в интервале  $0.86-1.11$  г/см<sup>3</sup> за счет вариации гранулометрического состава. Последовательно при найденных граничных значениях толщины  $H_1, H_0, H_2$  измеряли интенсивности гамма-излучения  $N_1, N_0, N_2$  в области углеродного сигнала. Обработкой результатов исследований 16 проб угля с изменяющейся теплотой сгорания и насыпной плотностью найдены оптимальные алгоритмы, связывающие измеренные инструментальные сигналы  $N_1, N_0, N_2$  с теплотой сгорания:  $\Psi_1 = (N_1 - N_0)/(N_2 - N_0)$ ;  $\Psi_2 = (N_1 - N_2)/N_0$ ;  $\Psi_3 = \frac{N_1}{N_0}$ .

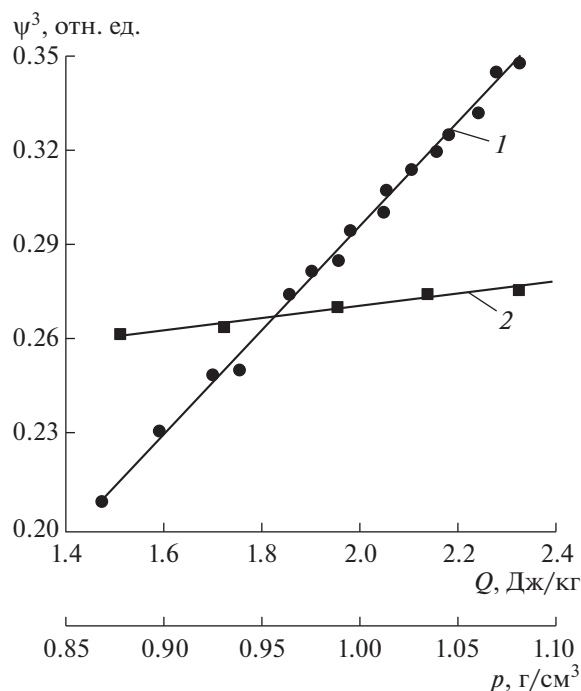
В табл. 3 представлены основные метрологические характеристики указанных модификаций способов:  $S_Q$  – чувствительность способа к теплоте сгорания – относительное приращение аналитического параметра ( $\Psi$ ) при единичном ( $10^6$  Дж/кг) изменении теплоты сгорания;  $S_p$  – чувствительность способа к насыпной плотности топлива – относительное приращение аналитического параметра ( $\Psi$ ) при изменении плотности на 1 отн. %. Нетрудно представить, что величина отношения  $S_p/S_Q$  характеризует погрешность определения теплоты сгорания при вариации насыпной плотности угля на 1 отн. %. Анализ полученных метрологических данных показывает, что оптимизированный выбор модификации способа следует осуществлять с точки зрения максимальной чувствительности к определяемому параметру (теплоте сгорания) и минимальной чувствительности к мешающему параметру (насыпной плотности), обеспечивающих минимальную погрешность определения теплотворной способности угля в условиях переменной насыпной плотности. Модификации  $\Psi_1$  и  $\Psi_2$ , использующие разностно-нормированное отношение измеренных интен-

**Таблица 3.** Метрологические характеристики измерения теплоты сгорания

Модификация	$S_Q, \%/10^6, \text{ Дж/кг}$	$S_p, \%/отн. \%$	$\frac{S_p}{S_Q}, 10^4 \text{ Дж/кг}$
$\Psi_1$	5.21	0.34	6.54
$\Psi_2$	4.91	0.31	6.33
$\Psi_3$	4.53	0.25	5.52

сивностей гамма-излучения, несмотря на несколько повышенные значения чувствительности  $S_Q$  к теплоте сгорания, в большей степени подвержены возмущающему действию переменной плотности. Двойное нормирование измеренных инструментальных сигналов в модификации  $\Psi_3$  позволяет минимизировать влияние переменной плотности, что обеспечивает наилучшую точность оценки калорийности топлива. Это подтверждается минимальным влиянием переменной насыпной плотности на показания способа и удовлетворительной чувствительностью к теплоте сгорания (рис. 2).

В процессе лабораторных испытаний предложенной оптимальной модификации способа  $\Psi_3$  на экибастузских углях переменного гранулометрического состава достигнута удовлетворительная точность измерения теплотворной способности. Среднее квадратическое отклонение резуль-



**Рис. 2.** Зависимости показаний способа  $\Psi_3$  от теплоты сгорания (1) и насыпной плотности (2).

татов инструментального и калориметрического анализов составило  $5.4 \cdot 10^5$  Дж/кг.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

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

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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