Министерство науки и высшего образования Российской федерации

### ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ТЕХНОЛОГИЙ» (ФГБНУ «НИИ ПМТ»)

УДК 621.385.6.6 Рег. № НИОКТР № АААА-А20-120070890032-2 Рег. № ИКРБС №

УТВЕРЖДАЮ Врио директора ФГБНУ «НИИ ПМТ» к.т.н. А.В. Мамонтов «30» декабря 2020 г.

## ОТЧЕТ О НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЕ

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ВЛИЯНИЯ ВЫСОКОИНТЕНСИВНОГО СВЧ ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ ПИРОЛИЗНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(заключительный)

Руководитель НИР, врио директора, к.т.н. \_\_\_\_\_ А.В. Мамонтов

# СПИСОК ИСПОЛНИТЕЛЕЙ

Руководитель темы, Врио директора, канд. техн. наук	подпись, дата	Мамонтов А.В. (реферат, раздел 3, введение, заключение)	
Исполнители темы:			
Ведущий научный сотрудник, докт. техн. наук	подпись, дата	Нефедов В.Н. (раздел 3)	
Старший научный сотрудник, канд. техн. наук	подпись, дата	Хриткин С.А. (раздел 3)	
Главный научный сотрудник, докт. техн. наук	подпись, дата	Суворинов А.В. (введение, заключение)	
Ведущий научный сотрудник, канд. физмат. наук	подпись, дата	Гайдар А.И. (раздел 6)	
Ведущий научный сотрудник, канд. хим. наук	подпись, дата	Молчанова Н.В. (раздел 1)	
Старший научный сотрудник, канд. техн. наук	подпись, дата	Матвеев Е.В. (раздел 5)	
Старший научный сотрудник, канд. техн. наук	подпись, дата	Лапшинов Б.А. (раздел 4)	
Младший научный сотрудник	подпись, дата	Берестов В.В. (раздел 2)	
Нормоконтролер	полпись, лата	Смирнова Е.В.	

подпись, дата

#### ΡΕΦΕΡΑΤ

Отчет содержит: <u>126</u> с., <u>49</u> рис., <u>2</u> табл., <u>95</u> источников.

МИКРОВОЛНОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ, ЭЛЕКТРОДИНАМИЧЕСКАЯ СИСТЕМА, АКТИВИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПИРОЛИЗ, СУПЕРКОНДЕНСАТОРЫ, АДСОРБЕНТЫ, АДСОРБЦИОННАЯ ЁМКОСТЬ, НАНОКОМПОЗИТЫ, НАНОПОРИСТЫЙ УГЛЕРОД, КАРБОНИЗАЦИЯ.

В данной работе объектом исследований явились перспективные углеродные материалы, получаемые методом микроволнового пиролиза в газовой среде. В качестве исходного сырья для получения углематериала использовались образцы волокон высокомолекулярного органического вещества - целлюлозы.

Основной целью исследования является выявление и изучение эффектов влияния микроволнового воздействия как на ход процессов пиролизной карбонизации высокомолекулярных органических соединений, так и на свойства получаемого таким способом продукта.

Для лабораторного изготовления образцов использовалось как предварительно химически обработанное, так и необработанное сырьё (целлюлозный пух) с его последующей карбонизацией пиролитическим методом в инертной газовой среде. Карбонизация проводилась в реакторе из кварцевого стекла, помещённого в камеру микроволнового нагрева лучевого типа. В ходе отработки оптимальности режимов микроволновой карбонизации в СВЧ камеру помещались отражающие элементы, создающие необходимое распределение электромагнитного поля для наиболее эффективного воздействия микроволн на карбонизируемый образец.

Приведён сравнительная анализ свойств полученного углематериала - химический состав, доля чистого углерода в готовом продукте по отношению к максимально возможному, наличие, состав и характер происхождения

примесей. Оценка производилась с помощью электронно-зондового рентгеновского микроанализа, ЯМР анализа, электронно-микроскопических изображений карбонизированного материала. Проведена сравнительная оценка аналогичных характеристик образцов углематериала, полученного СВЧ методом и методами традиционной тепловой обработки.

Проанализировано влияние режимов СВЧ карбонизации (напряжённость электрической составляющей поля, удельная мощность) на скорость прохождения пиролиза. На основе полученных данных сделаны выводы 0 необходимости применения специализированных электродинамических систем, создающих оптимальную напряжённость электрической составляющей электромагнитного поля (например, волноведущих структур) в области воздействия электромагнитной волны на карбонизируемое вещество.

Результаты работы включают в себя новые данные о влияния микроволнового воздействия как на ход процесса пиролизной карбонизации высокомолекулярных органических соединений, так и на свойства получаемого таким способом углематериала и могут служить основой для дальнейших исследований в области изучения эффектов взаимодействия микроволн с веществом.

## ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

В настоящем отчете о НИР применены следующие сокращения и обозначения:

СВЧ нагрев – нагрев с применением волн сверхвысокой частоты;

АУ – активированный уголь;

ХП – хлопковый пух;

ЭЗМА – электроннозондовый рентгеновский микроанализ;

- Q-количество энергии [Дж];
- c теплоёмкость [Дж/кг·°C]
- ρ плотность материала образца [кг/м<sup>3</sup>];

*m* – масса образца [г];

- *V* полный объем образца [мм<sup>3</sup>];
- *f* частота колебаний электромагнитного поля [Гц];
- Е напряженность электромагнитного поля [В/см];
- $P_{y\partial}$  удельная мощность тепловых потерь [Bт/см<sup>3</sup>];
- $tg\delta$  тангенс угла диэлектрических потерь;
- *є*' относительная диэлектрическая проницаемость;
- $\varepsilon''$  фактор потерь;
- λ длина электромагнитной волны [см];
- k коэффициент температуропроводности [см<sup>2</sup>/с];

*I* - спектральная интенсивность теплового излучения черного тела [ $Bt/(cm^2 \cdot mkm)$ ];

- $T_r$  яркостная температуру нагретого тела [К];
- *Т*<sub>*∂*</sub> действительная температура нагретого тела [К];
- Р мощность СВЧ генератора [Вт];

*α* – доверительная вероятность;

 $\delta$  – относительная ошибка;

## СОДЕРЖАНИЕ

РЕФЕРАТ	. 3
ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	. 5
ВВЕДЕНИЕ	.9
1 Физико-химические процессы получения углеродных материалов для электрохимических суперконденсаторов 1	13
1.1 Применение активированных углематериалов в перспективных накопителях энергии	13
1.2 Виды и типы углеродных материалов как сырья для электродов суперконденсаторов	15
1.2.1 Активированные угли 1	15
1.2.2 Углеродные материалы из растительного сырья 1	16
1.2.3 Углеродные материалы из полимерных синтетических волокон 1	17
1.2.4 Углеродные аэрогели и ксерогели 1	17
1.2.5 Углеродные нанотрубки и нановолокна 1	18
1.3 Условия пиролитической карбонизации различного углеродосодержащее сырья	го 19
1.4 Выводы по разделу	21
2 Механизмы подготовка (химической активации) лигноцеллюлозных материалов для их карбонизации	23
2.1 Активация с использованием КОН 2	23
2.2 Активация с использованием ZnCl <sub>2</sub>	24
2.3 Активация с использованием H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	24
2.4 Выводы по разделу	25
3 Выбор электродинамической системы для исследования процессов воздействия микроволнового излучения на образцы целлюлозы в инертной газовой среде	26
3.1 Конструкция исследовательской СВЧ камеры лучевого типа 2	26
3.2 Распределение значений поглощенной мощности по высоте рабочей камеры	28
3.3 Расчёт значений мощности, падающей на реактор в СВЧ камере	31
3.4 Численный расчёт энергетических характеристик микроволнового воздействия на образец целлюлозы	37
3.5 Компьютерное моделирование распределения СВЧ мощности в камере микроволнового нагрева	39

3.6 Выводы по разделу	47
4 Метрологическое обеспечение измерения температуры в условиях высокоинтенсивных СВЧ полей	48
4.1 Контактные методы измерения температуры в условиях	
высокоинтенсивных электромагнитных полей	. 49
4.1.1 Термопарный метод	. 49
4.1.2 Термоиндикаторы	. 53
4.2 Бесконтактные оптические методы измерения температуры	. 54
4.2.1 Калибровка оптических средств	. 55
4.2.2 Влияние газов на излучательную способность и обнаружение горячих	X
точек	. 58
4.2.3 Методы пирометрии	. 60
4.2.4 Спектральная пирометрия	. 64
4.3 Практическая реализация метода спектральной пирометрии в условиях интенсивного СВЧ электромагнитного поля	: 70
4.4 Выводы по разделу	72
5 Экспериментальные исследования	74
5.1 Исследование восприимчивости образцов из целлюлозного волокна к тепловому возлействию микроволнового излучения	74
5.1.1 Исследование распределения электромагнитного поля в СВЧ камере малого объема	74
5.1.2. Карбонизация образцов из целлюлозного волокна (хлопкового пуха) СВЧ камере малого объема	в 77
5.1.3 Исследование распределения электромагнитного поля в СВЧ камере большого объема	83
5.1.4. Карбонизация образцов из целлюлозного волокна (хлопковой ваты и пуха) в СВЧ камере большого объема	ı 86
5.1.5 Разработка схемы распределения потока газов для СВЧ пиролиза в Скамере большого объема	ВЧ 91
5.1.6 СВЧ карбонизация образцов из хлопкового пуха в среде Ar/CO2	. 93
5.2 Выводы по разделу	94
6 Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский микроана хлопкового волокна	лиз 96
6.1 Структура хлопкового волокна	96
6.2 Исследования микроструктуры и элементного состава волокон хлопкового пуха	99
6.2.1 Хлопковый пух исходный	100

6.2.2 Хлопковый пух, пропитанный ортофосфорной кислотой	102
6.3 Хлопковый пух (непропитанный) после термической обработки в СЕ	8Ч
камере	107
6.4 Хлопковый пух (пропитанный) после обработки в СВЧ камере	110
6.5 Выводы по разделу	112
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	114
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	117

#### **ВВЕДЕНИЕ**

На сегодняшний день спрос на активированный уголь растет в связи с увеличением применения углеродных материалов в различных отраслях промышленности. Активированные угли с высокоразвитой поверхностью широко используются в разделении и очистке жидкостей и газов, защите от токсичных веществ, в качестве катализаторов и носителей катализаторов [1-7], а также в производстве суперконденсаторов и электродов [8-10].

Поскольку область применения активированного угля огромна, разрыв между спросом и предложением постоянно увеличивается. Это может со временем привести к дефициту материала и увеличению его стоимости.

Такая ситуация обуславливает необходимость поиска новых источников углеродных материалов с целью получения конечного продукта с требуемыми физико-химическими свойствами, а именно, с высокой удельной поверхностью, заданной микро-мезопористостью, функциональностью поверхности, чистотой продукта, высокой адсорбционной способностью.

Одним из самых перспективных на сегодня прекурсоров для получения углеродных материалов с высокоразвитой поверхностью являются доступные и распространённые по всему земному шару лигноцеллюлозные материалы, возможность получения углеродных материалов из которых изучается многими исследователями в мире. При этом, учитывая большое разнообразие видов исходного сырья (скорлупа кокосового ореха, листья кокосового дерева, борщевика, косточки миндаля и т.д.), получаются углеродные материалы различной морфологии с разными размерами и структурами пор

Обобщённо технология изготовления активированного угля состоит из следующих основных операций - подготовки исходного сырья (при необходимости), карбонизации и активации поверхности углематериала.

В процессе карбонизации под воздействием высокой температуры (500-1000°С) происходит термическая деструкция высокомолекулярных органических соединений на углеводороды с меньшей молекулярной массой

и образованием неорганических соединений – окиси и двуокиси углерода, воды, аммиака и др., в зависимости от состава исходного вещества. Как правило, эта термическая обработка проводится при относительно высоких температурах (>800°C) в среде инертного или восстановительного газа (например, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>) в течение, по меньшей мере, одного или двух часов. Протекающие процессы приводят к удалению летучих неорганических соединений и обогащению карбонизируемого вещества углеродом. В активированном угле содержание углерода составляет 87-97% по массе.

Операция активации проводится для образования внутренних пор и окончательного формирования пористой структуры материала. Она может проводиться химическим или физическим способом при повышенных (около 1000°С и выше) температурах. По стандартной технологии обе термические операции проводятся в электрических или газовых печах.

Высокие температуры неизменно достигаются конвективным и/или проводящим нагревом образца, который помещается в обычную систему нагрева, такую как муфельная печь. Однако традиционные источники нагрева при проведении карбонизации и активации потребляют достаточно большое количество электроэнергии при неизменно большом времени обработки.

Между тем, недавние научные публикации показали, что использование СВЧ излучения может являться перспективной альтернативой при получении углеродных материалов как способа эффективного и экономного проведения процесса карбонизации и активации [16-22].

В настоящее время СВЧ нагрев благодаря свойственным ему преимуществам становится одной из самых привлекательных альтернативных технологий, используемых ДЛЯ проведения пиролиза. Во-первых, обрабатываемый материал фактически сам становится источником тепла с максимумом температуры внутри материала. Кроме того, обеспечивается высокая скорость нагрева, благодаря возможности использования больших плотностей мощности. Основное преимущество использования микроволнового нагрева заключается в том, что время обработки может быть

значительно сокращено с сопутствующим сокращением энергозатрат и себестоимости конечного продукта.

Хотя использование микроволновой энергии в определённой мере меняет свойства углеродсодержащих материалов, существует относительно немного публикаций, описывающих использование микроволн для получения активированных углематериалов. Это говорит о малоизученности процесса и необходимости проведения дальнейших научных изысканий в данной области.

Анализ научных публикаций, посвящённых получению активированных углематериалов микроволновым способом, позволил выявить ряд общих преимуществ применения СВЧ энергии при обработке различных видов сырья - высокая скорость нагрева при пиролизе, улучшение качества конечных продуктов пиролиза, обеспечение более равномерного распределения тепла и лучшего контроля процесса нагрева.

Обобщая изученные материалы научных публикаций [16, 24-28], можно сделать следующие выводы об эффектах применения микроволн для получения активированных углематериалов:

 – микроволновый нагрев является эффективным средством модификации пористости и, что особенно важно, химического состава поверхности активированных углеродных волокон;

– при микроволновом нагреве углематериал может быть произведен за гораздо более короткое время, при этом необходимая продолжительность термической активации составляет, как правило, несколько минут, тогда как обычный режим термообработки требует несколько часов [29-30];

 не только скорость нагрева, но и скорость охлаждения микроволновой печи идет очень быстро с одновременным резким сокращением расхода продувочных газов, поддерживающих инертную атмосферу;

 повышение общего качества продукта из-за объёмно более однородной термической обработки [30-31];

активированные угли, полученные СВЧ методом, демонстрируют
сходные и даже превосходящие удельные площади поверхности;

 микроволновая химическая активация усиливает развитие микромезопористости АУ.

Вместе с тем отмечаются некоторые эксплуатационные особенности использования микроволнового нагрева:

 высокая скорость нагрева может вызвать определённые трудности контроля процесса, что может негативно отразиться на качестве материала;

 возможно образование "горячих точек" из-за более высокой локальной интенсивности электромагнитного поля, приводящих к неравномерности распределения тепла в материале [32];

 существование возможности выхода из строя генератора СВЧ из-за недостаточного поглощения микроволновой энергии нагреваемым материалом;

 необходимость соблюдения определённых мер безопасности при работе с СВЧ оборудованием;

Таким образом, обобщая указанные выше замечания, существует необходимость решения следующих задач:

разработка специализированного СВЧ оборудования;

 выявление факторов, влияющих на процесс получения углеродных материалов требуемого качества при микроволновой обработке;

 разработка методов надёжного и точного контроля температурных режимов процесса пиролиза;

 обеспечение надлежащих технических и организационных мер безопасности эксплуатации микроволнового оборудования, специфичного для получения углематериала.

1 Физико-химические процессы получения углеродных материалов для электрохимических суперконденсаторов

# 1.1 Применение активированных углематериалов в перспективных накопителях энергии

В силу изменения климата, а также сокращения запасов ископаемых углеводородов в мире происходит глобальный сдвиг в сторону поиска альтернативных источников электрической энергии. Параллельно с этими работами ведутся также исследования по созданию высокоэффективных накопителей энергии, одними ИЗ которых являются высокоемкие электрохимические конденсаторы - суперконденсаторы (СК), являющиеся наиболее перспективными устройствами для хранения энергии в силу их высокой плотности мощности (> 10 кВт/кг), быстрой зарядки-разрядки и длительной стабильности емкости в процессе эксплуатации (>105 циклов). Эти особенности привлекли огромное внимание к электрохимическим конденсаторам и возможностям их применения в постоянно расширяющемся списке областей, в частности, потребительской электронике, гибридных электромобилях, промышленной электроэнергетике [33-36].

Исследования с целью повышения энергоемкости и мощности СК ведутся в двух направлениях: 1) разработка многокомпонентных органических электролитов для расширения диапазона рабочего напряжения, в том числе электролитов на основе ионных жидкостей; 2) увеличение мощностных характеристик суперконденсатора в первую очередь за счет выбора оптимального электродного материала.

Поскольку электрическая емкость СК сильно зависит от удельной площади поверхности, формы и размера пор электродных материалов, в настоящее время в качестве электродов суперконденсаторов применяются, как правило, высокопористые и наноструктурированные углеродные материалы с большой площадью поверхности: углеродные волокна и нанотрубки [37, 38],

производные оксида графита и графены [39, 40], активированные угли и продукты пиролиза растительного сырья [41, 42]. Активированные угли, с учетом большой удельной адсорбционной поверхности и небольшой стоимости по сравнению с другими материалами, являются наиболее распространенным материалом для создания электродов для СК. В то же время с целью увеличения энергоемкости СК ведутся разработки по внедрению новых синтетических материалов, которые могли бы заменить традиционные активированные угли. С другой стороны, для увеличения мощностных свойств СК используются волокнистые структуры, такие как полимерные углеродные волокна и нанотрубки.

Также следует отметить, что технологии получения, функционирования, обеспечения высокой удельной емкости и повышения мощности тока суперконденсаторов активно разрабатываются крупными иностранными компаниями (Nesscap, Maxwell), а сами суперконденсаторы и их электроды являются популярной темой для научных публикаций у ведущих мировых ученых (Rodney S. Ruoff – более 650 публикаций и более 118000 цитирований, Yuri Gogotsi – более 450 публикаций и более 54000 цитирований). В Российской Федерации, несмотря разработки на существующие суперконденсаторов, к сожалению, до сих пор отсутствует промышленная основа для выпуска этих устройств: не налажено производство компонентов электродов специальных высокопористых углеродных материалов. Наилучшие опытные образцы суперконденсаторов получены на основе зарубежных активированных углей. Ликвидация зависимости от зарубежных поставщиков при разработке стратегической продукции, к которой относятся электрохимические накопители энергии, является сегодня весьма актуальной задачей. В этой связи работы по созданию технологий получения углеродных компонентов высокоэффективных отечественных суперконденсаторов приобретают важное значение.

# 1.2 Виды и типы углеродных материалов как сырья для электродов суперконденсаторов

Существует несколько основных типов материалов, которые используются для изготовления электродов электрохимических суперконденсаторов. Это:

- различные активированные угли;
- углеродные материалы из растительного сырья;
- ткани, войлоки, ленты на основе углеродного волокна;
- углеродные аэрогели и ксерогели;
- электроды на основе углеродных нанотрубок и нановолокон.

#### 1.2.1 Активированные угли

Классические активированные угли, как уже отмечалось выше, обладают высокой удельной адсорбционной поверхностью, что позволяет электроды с высокой получать удельной ёмкостью. Также к ИХ преимуществам на данный момент относится их невысокая стоимость. Однако в последнее время в связи с увеличением применения углеродных материалов в различных промышленных отраслях, спрос на активированный уголь неуклонно растет, в результате чего увеличивается и его стоимость. Кроме того, большинство коммерческих активированных углей на основе угля [43, 44] или на основе нефтяного пека [45], склонны к истощению. А поскольку область применения активированного угля огромна, разрыв между спросом и предложением постоянно расширяется, что со временем может привести к дефициту материала в дополнение к увеличению его стоимости. Такая ситуация обуславливает необходимость поиска новых источников углеродных материалов с целью получения конечного продукта с требуемыми физикохимическими свойствами, а именно: высокая удельная поверхность, заданная

микро- и мезопористость, функциональность поверхности, обусловленная чистотой углерода, адсорбционной способностью и химическим составом.

#### 1.2.2 Углеродные материалы из растительного сырья

Поиск дешевого высококачественного сырья для синтеза активного углерода как материала для электродов СК заставил исследователей обратить свое внимание на использование растительного сырья и биологических отходов (лигноцеллюлозные материалы), а также отходов полимерных производств (вискозные и целлюлозные волокна).

Главными отличительными особенностями растительного сырья являются: отсутствие вредных примесей, отрицательно влияющих на конечного продукта; коммерчески характеристики доступная низкая себестоимость; экологическая приемлемость; простота переработки и подготовки к процессу пиролиза; природная обновляемость сырьевой базы. Кроме того, в отличие от угля и нефти, они более равномерно распространены по всему земному шару. Таким образом, лигноцеллюлозные материалы, регенерируемый природный ресурс, являются весьма перспективными для промышленного применения.

Разными исследователями получено большое количество активированных углеродных материалов из обрезков миндального дерева [46], скорлупы миндаля, фундука, фисташек и грецкого ореха [47], косточек миндаля, вишни и другого сырья [48, 49, 54], которые были успешно применены в качестве электродного материала СК. Авторы этих работ отмечают, что в зависимости от типа исходного сырья и способа его переработки получаются углеродные материалы различной морфологии с разными размерами и структурами пор, что оказывает существенное влияние на характеристики суперконденсатора.

# 1.2.3 Углеродные материалы из полимерных синтетических волокон

Еще одной из перспективных форм углеродных материалов являются активированные углеродные волокна (вискозные и целлюлозные), обычно имеющие диаметр поперечного сечения около 10 мкм. Ввиду специфической формы волокон, пористость активированных образцов сосредоточена на поверхности волокон, чем обеспечивается хороший доступ к активным центрам. В отличие от других форм активированных углеродных материалов, диаметр и длину пор в активированных углеродных волокнах легче контролировать, что делает их перспективными материалами с высокими значениями адсорбционной емкости. Внешняя поверхность углеродных волокон более подвержена окислению в процессе активации в отличие от других форм углерода, а внутренние ее части образуют в основном узкие микропоры.

Активированные углеродные материалы из углеродного волокна позволяют достичь значений ёмкости, сравнимой или даже превышающей ёмкости электродов на основе активированных углей. Еще одним преимуществом этих материалов является непрерывный характер волокон, что обеспечивает хорошую электропроводность вдоль их направления. В свою очередь высокая электропроводность вдоль направления осей волокон позволяет достичь высоких значений удельных мощностных характеристик СК. Интерес к активированным углеродным волокнам и тканям обусловлен еще и тем, что они имеют ряд технологических преимуществ по сравнению с традиционными формами углерода (гранулы, порошки).

#### 1.2.4 Углеродные аэрогели и ксерогели

Углеродные аэрогели и ксерогели обладают высокой удельной поверхностью (до 500–900 м<sup>2</sup>/г), низкой плотностью, высокой электропроводностью и объёмной пористостью. В зависимости от условий

получения, в таких материалах можно добиться распределения пор в диапазоне от 3 до 13 нм, что позволяет добиться максимальной доступности поверхности материала для электролита [52]. Однако получение аэрогелей и ксерогелей связано со сложными процессами формирования органических аэрогелей с дальнейшим их пиролизом с целью графитизации.

#### 1.2.5 Углеродные нанотрубки и нановолокна

Углеродные нанотрубки (УНТ) и нановолокна (УНВ), в силу их уникальной структуры и довольно высокой электропроводности могли бы универсальными СК. быть материалами для электродов Согласно теоретическим расчетам одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) обладают очень большой удельной поверхностью, порядка 1300 м<sup>2</sup>/г [52]. Но на практике получение ОУНТ весьма сложно. При попытке их синтеза в основном удается синтезировать углеродные нановолокна, многостенные углеродные нанотрубки, площадь поверхности которых значительно меньше и составляет 20-200 м<sup>2</sup>/г. Для увеличения площади удельной поверхности используют различные методы активации [53], которые приводят к 3-4 кратному ее увеличению.

Электроды на основе углеродных наноматериалов с протяженной структурой демонстрируют высокие удельные мощностные характеристики, однако для их достижения требуются особые условия получения УНТ, позволяющие получать нанотрубки, определённым образом упорядоченные на поверхности электрода, что усложняет и удорожает и без того достаточно сложные и дорогие процедуры получения УНТ. На данный момент применение углеродных нанотрубок и нановолокон более целесообразно в качестве добавок при изготовлении электродов из другого углеродного материала.

## 1.3 Условия пиролитической карбонизации различного углеродосодержащего сырья

Процесс получения активированного угля из углеродсодержащего сырья (например, из древесного или коксового угля) заключается в увеличении количества пор в материале. Это достигается либо обработкой углеродного сырья после пиролиза перегретым водяным паром [50] или смеси пара с углекислым газом [51], либо пропиткой сырья растворами солей и последующим пиролизом. Пиролиз необходим для получения продукта с высоким содержанием углерода (90% и выше).

Технологический процесс синтеза активированных углеродных материалов из растительного сырья и органических полимерных волокон включает в себя пиролитическую карбонизацию и активацию, направленную на удаление смолистых пленок и образование новых пор в углеродном материале. Это происходит в процессе реакций органических остаточных включений с реагентами, содержащими свободный или химически связанный кислород. В традиционных способах активации используют водяной пар, углекислый газ, воздух, а также вещества с каталитическими и реакционными свойствами (например, растворы щелочей, мочевина). В результате этого требуемыми получают углеродный продукт с физико-химическими свойствами, а именно: высокая удельная площадь поверхности И адсорбционная способность, заданная геометрия пор и распределение их по размерам, хорошая проводимость.

В литературе описаны различные условия карбонизации и активации растительного сырья и полимерных волокон. Так, в работе [47] методом карбонизации в инертной атмосфере при 1073 К в течение 60-90 мин с последующей активацией парами воды при той же температуре были получены углеродные материалы из скорлупы миндаля, фундука, фисташек и абрикосовых косточек, которые были применены для очистки промышленных сточных вод и в качестве электродных материалов. А в работе [54] методом карбонизации в инертной среде при 540-550<sup>0</sup>С в течение 40-90 мин (в

зависимости от вида сырья) с последующей активацией парами воды в воднощелочной среде получены углеродные материалы из кукурузных рылец и листа, хлопка, хвои карпатской ели. В составе полученного биоуглерода показано наличие углеродных нанотрубок, которые можно эффективно использовать в качестве электродной компоненты в СК.

Авторы работы [55] карбонизировали волокна бамбука при 600°С, 800°С и 1000°С в течение 60-90 мин с последующей активацией NaOH при 720°С, что позволило им получить углеродные волокна с высокой удельной площадью поверхности ( $2366 M^2/r$ ,  $1709 M^2/r$ ) и высокой удельной электроемкостью ( $23 \Phi/c M^3$ ). В работе [56] вискозное волокно было карбонизировано при температуре от 400 до 600°С, затем пропитано КОН в соотношении углеродное волокно:КОН от 1:3,5 до 1:5 и активировано при температуре от 700 до 800°С. В результате чего также получены углеродные волокна с высокой удельной электроемкостью.

В работах [57, 58] вискозное волокно подвергали карбонизации и далее активировали паром в течение 40 мин при температурах от 800 до 1000°С, а авторы работы [58] образцы, карбонизированные при 1000°С, еще дополнительно нагревали до температуры 1500°С и выдерживали на протяжении часа в потоке азота. В результате были получены мезопористые углеродные материалы с большой удельной площадью поверхности и электроемкостью.

Интересные результаты получены в работе [59], где в качестве сырья для получения углеродного материала использовали стебли борщевика, который, как известно, является ядовитым сорняком, с которым в настоящее время ведется активная борьба. Карбонизацию проводили при температуре от 400 до 900°C, для активации полученного углеродного материала использовали углекислый газ (40 мин при 900°C) и КОН (температура 700-900°C в атмосфере аргона). В результате были получены мезопористые углеродные материалы с большой удельной площадью поверхности (до 1919 м<sup>2</sup>/г),

которые были успешно применены для изготовления электродов суперконденсаторов.

Как видно из приведенного обзора литературы, традиционные методы пиролитической карбонизации и активации углеродосодержащего сырья являются весьма энергозатратными и дорогостоящими, так как проводятся при высокой температуре и требуют наличие инертной среды или вакуума. Поэтому, чтобы снизить энергетические И временные затраты производственного цикла, весьма перспективно для термохимической обработки и активации углеродосодержащего сырья использовать СВЧизлучение, в силу его быстрого, селективного, равномерного и объемного нагрева. Зарубежными авторами [60] проведено сравнение характеристик активированных углей, полученных при обычной тепловой активации и при микроволновом облучении, и подчеркнуты преимущества последних. Отмечено, что удельная площадь поверхности, йодное число, адсорбция метиленового синего и выход активного углерода при микроволновом облучении возрастают, соответственно, до 2500-3000 м<sup>2</sup>/г, 1800-2200 мг/г, 500-700 мг/г и 13-90 мас.%, что показывает абсолютную конкурентноспособность преимущества СВЧ-излучения И экономические по отношению К традиционным методам получения активированных углей.

Кроме того, в заключение, необходимо отметить, что разработка методов получения углеродных материалов для электродов СК ИЗ разнообразного растительного сырья биоотходов И является очень перспективным направлением, поскольку, как уже было сказано, они являются дешевыми, нетоксичными и возобновляемыми источниками сырья.

#### 1.4 Выводы по разделу

Процесс активированных углеродных материалов из растительного сырья и органических полимерных волокон включает в себя этапы пиролитической карбонизации и активации. Для получения активированных

углей с большой удельной поверхностью широко используются природные растительные материалы. В настоящее время традиционные методы пиролитической карбонизации и активации углеродосодержащего сырья являются весьма энергозатратными и дорогостоящими. Для снижения энергетических и временных затрат производственного цикла, весьма перспективно для термохимической обработки и активации углеродосодержащего сырья использовать СВЧ-излучение, в силу его быстрого, селективного, равномерного и объемного нагрева.

## 2 Механизмы подготовка (химической активации) лигноцеллюлозных материалов для их карбонизации

Присутствие химических реагентов во время пиролиза ускоряет процесс разложения/дегидратации биополимеров, присутствующих в биомассе, за которым следуют перегруппировки и рекомбинация промежуточных продуктов с образованием углеродной структуры. Из многих реагентов, предлагаемых для химической активации (хлорид цинка, фосфорная кислота, хлорид алюминия, хлорид магния, гидроксид калия, гидроксид натрия и т.д.), в практическом применении наиболее широко используются KOH, ZnCl<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### 2.1 Активация с использованием КОН

Активация биомассы с использованием КОН – распространенный и эффективный метод синтеза активированных пористых углеродных материалов с высокой степенью пористости. При активации с использованием КОН происходит преобразование лигноцеллюлозной массы, приводящее к образованию основных продуктов, таких как уголь, H<sub>2</sub>O (ж), H<sub>2</sub>O (г), H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O и металлический калий [61].

Все проходящие реакции представлены ниже:

2КОН 
$$\rightarrow$$
 K<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O (ж)  
Биомасса + H<sub>2</sub>O  $\rightarrow$  C + H<sub>2</sub>O + смолы  
C + H<sub>2</sub>O (г)  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + CO  
CO + H<sub>2</sub>O (г)  $\rightarrow$  H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub>  
2K<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub> + CO<sub>2</sub> + C  $\rightarrow$  C + K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2K + H<sub>2</sub>O

Образование больших количеств CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в процессе химической активации потенциально может привести к физической активации биомассы. Газообразные продукты, образующиеся во время активации, имеют тенденцию выходить через углеродную матрицу, тем самым создавая поры в структуре. Металлический калий расширяет углеродные решетки в процессе

интеркаляции, и его удаление кислотой создает дополнительную пористость в полученной углеродной структуре [62].

#### 2.2 Активация с использованием ZnCl<sub>2</sub>

ZnCl<sub>2</sub> ведет себя как сильный дегидратирующий агент во время карбонизации/активации биомассы и влияет на разложение биополимеров. Гемицеллюлоза и целлюлоза разлагаются в интервале температур 180–240°С, а лигнин – в более широком диапазоне температур, 150–750°С. Присутствие хлорида цинка может резко снизить температуру, необходимую для разложения, тем самым изменяя путь, по которому будет проходить разложение и подавляя образование смол [63].

Механизм активации  $ZnCl_2$  представляет собой трехэтапный процесс, включающий: а) разложение органического вещества до промежуточных продуктов с более низкой массой вместе с выделением летучих веществ, б)  $ZnCl_2$  расплавляется и вступает в реакцию с промежуточными продуктами реакции, образованными на первом этапе, с образованием других летучих веществ, смол и угля; в)  $ZnCl_2$  реагирует с углём, создавая пористость.  $ZnCl_2$ остается в расплавленном состоянии в диапазоне температур 263–732°C, поэтому вполне вероятно, что он равномерно проникает внутрь компонентов биомассы и имеет тенденцию создавать иерархическую пористость.

#### 2.3 Активация с использованием Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>

Фосфорная кислота – еще один активирующий агент, используемый для создания пористости в угле. Во время активации H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> влияет на путь, по которому будет происходить пиролиз биополимеров, присутствующих в биомассе, что приводит к созданию пористости в углеродной структуре и образованию функциональных групп, богатых фосфором [64]. Добавление (или внедрение) фосфатных групп запускает процесс расширения, который

после удаления кислоты оставляет матрицу в расширенном состоянии с доступной структурой пор.

В ходе пиролиза  $H_3PO_4$  полимеризуется в полифосфорные кислоты [65]. Мономер  $H_3PO_4$  дегидратируется до  $P_2O_5$ , в то время как полифосфорные кислоты разлагаются на газообразные P, O и  $H_2O$ . Затем  $P_2O_5$  вступает в реакцию с углеродом с выделением газообразных P и CO<sub>2</sub>.

$$5C (TB) + 2P_2O_5 (\mathfrak{K}) \rightarrow P_4 (\Gamma) + 5CO_2 (\Gamma)$$
$$2H_2P_2O_7^{2-} \rightarrow P_4 (\Gamma) + 6O_2 (\Gamma) + 2H_2O$$

Все эти выходящие газы создают пористость в конечном карбонизированном веществе.

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> во время активации биомассы ускоряет реакции разрыва связей и затем способствует прохождению реакций сшивания фосфатов [66]. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> разрывает гликозидную связь в гемицеллюлозе и целлюлозе и связь арилового эфира в лигнине. В ходе дальнейших реакций дегидратации, конденсации и разложения образуются такие газы, как CO, CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>.

#### 2.4 Выводы по разделу

Химические реагенты ускоряют процесс пиролитического разложения/дегидратации биополимеров, которым за следуют перегруппировки и рекомбинация промежуточных продуктов с образованием углеродной структуры. В практическом применении В качестве активирующих агентов наиболее широко используются КОН, ZnCl<sub>2</sub> и H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

# 3 Выбор электродинамической системы для исследования процессов воздействия микроволнового излучения на образцы целлюлозы в инертной газовой среде

Выбор электродинамической системы для целей настоящей работы обусловлен рядом требований: 1) необходимостью размещения внутри системы реактора из кварцевого стекла; 2) возможностью подвода инертных газов и отвода газо- и парообразных продуктов пиролитического разложения; 3) необходимостью контроля температуры нагреваемого образца и динамики её изменения; 4) заранее известным распределением электромагнитного поля в области пространства реактора; 5) возможностью модификации системы для коррекции распределения поля в системе; 6) безопасностью эксплуатации.

По совокупности требований, предъявляемых на данном этапе исследований, наиболее подходящей следует считать электродинамическую систему, выполненную в виде камеры лучевого типа.

## 3.1 Конструкция исследовательской СВЧ камеры лучевого типа

На рисунке 3.1 представлена фотография микроволновой установки лучевого типа с источником микроволнового излучения, кварцевым реактором, запредельными волноводами для ввода и вывода инертных газов и продуктов пиролиза, а также для измерения температуры нагреваемого образца.

Камера микроволновой установки выполнена из металла и имеет внутренние размеры: 600x600x600 мм.



Рисунок 3.1 - Исследовательская СВЧ камера лучевого типа

На верхней крышке рабочей камеры расположен источник микроволнового излучения. Вывод энергии от СВЧ источника выполнен в виде раскрыва прямоугольного волновода и расположен в центре верхней крышки рабочей камеры. Прямоугольный волновод имеет поперечное сечение 72х34 мм. Источник микроволнового излучения магнетронного типа с инверторным питанием работает на частоте колебаний электромагнитного поля 2450 МГц и обеспечивает выходную мощность, изменяемую от 0 до 0,8 кВт. В прямоугольном волноводе распространяется основной вид колебаний электромагнитной волны H<sub>10</sub>.

В центре объёма рабочей камеры микроволновой установки, параллельно широкой стенке волноводного излучателя, расположен реактор цилиндрической формы, выполненный из кварцевого стекла, диаметром 70 мм и длиной 300 мм, в котором располагается обрабатываемый образец.

От реактора отходят две трубки диаметром 25 мм, выполненные также из кварцевого стекла, входящие в запредельные волноводы круглого поперечного сечения, расположенные посередине обеих боковых стенок рабочей камеры. Запредельные круглые волноводы предназначены для предотвращения выхода микроволнового излучения из рабочей камеры во внешнее пространство и обеспечения безопасной работы обслуживающего персонала.

Расположенный на левой боковой стенке камеры запредельный волновод предназначен для ввода через гибкие шланги инертных газов в реактор от баллонов, размещённых в непосредственной близости от камеры. Одновременно этот же волновод служит опорой для одной из трубок кварцевого реактора.

Один из запредельных волноводов, расположенных на правой боковой стенке СВЧ камеры, служит для вывода из реактора как инертных газов, так и газо- и парообразных продуктов пиролитического разложения обрабатываемого образца. Этот же волновод является опорой для второй газоотводной кварцевой трубки реактора. Второй запредельный волновод, расположенный напротив торца кварцевого реактора, обеспечивает доступ бесконтактных оптических средств измерения температуры обрабатываемого образца.

Место прилегания загрузочной двери к камере уплотнено контактной пружинистой прокладкой для обеспечения плотного соединения, для предотвращения выхода микроволнового излучения за пределы рабочей камеры микроволновой установки и обеспечивает безопасную работу персонала.

## 3.2 Распределение значений поглощенной мощности по высоте рабочей камеры

Определение значений поглощённой мощности возможно с использованием пробного тела (ёмкость с водой), центр которого расположен вдоль оси вертикально излучающего прямоугольного волновода на разных расстояниях от верха рабочей камеры, то есть от плоскости излучения микроволновой энергии.

Емкость для воды выполнена из радиопрозрачного материала и имеет следующие размеры: длина 15,5 см; ширина 14 см, высота уровня налитой воды в ёмкости составляет 1,5 см. Таким образом, объём воды в ёмкости можно определить по формуле:

$$V = 15,5c_{M} \times 14,0c_{M} \times 1,5c_{M} = 325,5c_{M}^{3}.$$

Определим массу воды в ёмкости, учитывая, что плотность воды составляет 1 г/см<sup>3</sup>:

$$m = V \cdot \rho$$
,

где: m – масса воды, гр; V – объём воды, см<sup>3</sup>;  $\rho$  – плотность воды, г/см<sup>3</sup>.

$$m = 325,5cm^3 \times 1\frac{2}{cm^3} = 325,52$$
.

Экспериментальным путём определяется значение температуры воды в указанной ёмкости, которая расположена на разных расстояниях от источника излучения, а именно: 100 мм; 200 мм; 300 мм; 400 мм; 500 мм при условии, что значение начальной температуры воды составляло 26°С, а время нагрева составляло 120 секунд.

Значение выходной мощности источника микроволнового излучения составляло 0,8 кВт на частоте колебаний электромагнитного поля 2450 МГц.

Экспериментальные значения температуры воды на разных расстояниях от источника микроволнового излучения показаны в таблице 3.1.

Таблица 3.1 - Экспериментальные значения температуры воды и поглощённой мощности на разных высотах рабочей камеры

Н, мм	$T_{KOH}^{\circ}C$	Т <sub>нач</sub> °С	t <sub>нагрева,</sub> сек	Q,	Рпогл, Вт	Е, В/см
			_	Дж/кг·°К		
100	72	26	120	64254	535,5	15,5
200	51	26	120	35545	296,2	11,5
300	62	26	120	49216	410,13	13,6
400	56	26	120	41013	341,8	12,4
500	55	26	120	39646	330,4	12,2

Количество энергии, необходимое для нагрева массы воды до заданной температуры определяется из соотношения:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T^{\circ} C,$$

где Q – количество энергии, Дж; c – теплоёмкость воды, Дж/кг·°С;  $\Delta T$  - разность начальной и конечной температуры воды, °С; m – масса воды, кг.

Результаты расчёта для различных расстояний от плоскости микроволнового излучения приведены в таблице 3.1.

Значение мощности, поглощённой пробным телом на разных расстояниях от верха рабочей камеры, на которой расположен источник микроволнового излучения, при условии, что время излучения источника микроволнового излучения составляло 120 секунд.

$$P = \frac{Q}{t}$$

где *Q* – количество энергии, Дж; *t* – время нагрева воды, сек.

Рассчитанные значения мощности для разных расстояний от источника микроволнового излучения приведены также в таблице 3.1.

Рассчитаем среднюю амплитуду напряженности электрического поля при нагреве воды на разных расстояниях от источника микроволнового излучения.

Удельная мощность тепловых потерь, которая выделяется в диэлектрической среде, определяется соотношением [67]:

$$P_{\nu\partial} = 0,278 \cdot 10^{-12} \cdot f \cdot \varepsilon'' \cdot E^2,$$

где: *f* - частота колебаний электромагнитного поля, Гц; *E* - напряженность электромагнитного поля, В/см; *P*<sub>y∂</sub> - удельная мощность тепловых потерь, Вт/см<sup>3</sup>.

Предположим, что фактор потерь воды составляет  $\varepsilon'' = 10$ , тогда

$$E = \sqrt{\frac{P_{y\partial}}{0,278 \cdot 10^{-12} \cdot f \cdot \varepsilon''}};$$

$$P_{y\partial} = \frac{P_{nOZN}}{V}$$

Подставляя значения для частоты ( $f = 2450 \cdot 10^6$  Гц), для фактора потерь ( $\varepsilon'' = 10$ ), рассчитанные значения поглощённой мощности на разных высотах и объём нагреваемой воды, получим

$$E = 0,67 \cdot \sqrt{P_{norn}} .$$

Результаты рассчитанных значений амплитуд напряжённости электрического поля по высоте СВЧ камеры также представлены в таблице 3.1.

Представленные данные в таблице 3.1 показывают, что ёмкость с обрабатываемым материалом целесообразно помещать в центре рабочей камеры, вдоль её горизонтальной оси.

#### 3.3 Расчёт значений мощности, падающей на реактор в СВЧ камере

Рассчитаем значение мощности, излучаемой источником микроволнового излучения из прямоугольного падающей на цилиндрическую ёмкость, длиной 300 мм и расположенной на расстоянии 300 от раскрыва прямоугольного волновода.

В данном случае, волновод прямоугольного поперечного сечения работает на основной волне типа  $H_{10}$  и раскрыв волновода можно рассматривать как излучающую антенну.

На рисунке 3.2 представлено схематическое изображение процесса микроволнового излучения из раскрыва прямоугольного волновода, где: *a* – размер широкой стенки волновода; *b* – размер узкой стенки волновода.



Рисунок 3.2 - Схематическое изображение излучения из раскрыва прямоугольного волновода

Микроволновое излучение из раскрыва прямоугольного волновода падает на обрабатываемый диэлектрический материал, а изотермы представляют собой эллипсы. Эллипс вытянут по широкой стенке прямоугольного волновода, в *H* – плоскости.

Решить задачу об излучении из раскрыва прямоугольного волновода можно с использованием метода Гюйгенса – Кирхгофа. Этот метод основан на предположении, что электромагнитное поле в раскрыве прямоугольного волновода на основном типе волны остаётся невозмущенным, отсутствуют затекающие на наружную поверхность прямоугольного волновода токи и отсутствует отраженная волна от раскрыва волновода.

При перечисленных выше предположениях, электромагнитное поле рассчитывается на основе понятия об элементе Гюйгенса, а диаграммы направленности выражаются следующими функциями соответственно [68]:

в Е – плоскости:

$$F_E = \left[1 + \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2 \cdot a}\right)^2} \cdot \cos\theta\right] \cdot \frac{\sin\left(\frac{k \cdot b}{2} \cdot \sin\theta\right)}{\frac{k \cdot b}{2} \cdot \sin\theta}$$

в *H* – плоскости:

$$F_{H} = \left[\cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2 \cdot a}\right)^{2}}\right] \cdot \frac{\cos\left(\frac{k \cdot a}{2} \cdot \sin\theta\right)}{1 - \left(\frac{2 \cdot a \cdot \sin\theta}{\lambda}\right)^{2}}$$

Зависимость мощности излучения из раскрыва прямоугольного волновода на волне типа  $H_{10}$  от величины угла ( $\theta$ ), который составляет интересующее нас направление относительно направления распространения энергии в волноводе, описывается функциями [2] (формулы 3.1 и 3.2):

в Е – плоскости:

$$|F_E|^2 = \left[1 + \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2 \cdot a}\right)^2} \cdot \cos\theta\right] \cdot \frac{\sin\left(\frac{k \cdot b}{2} \cdot \sin\theta\right)}{\frac{k \cdot b}{2} \cdot \sin\theta} \right]^2$$
(3.1)

в *H* – плоскости:

$$\left|F_{H}\right|^{2} = \left[\cos\theta + \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2 \cdot a}\right)^{2}}\right] \cdot \frac{\cos\left(\frac{k \cdot a}{2} \cdot \sin\theta\right)}{1 - \left(\frac{2 \cdot a}{\lambda} \cdot \sin\theta\right)^{2}}\right]^{2}$$
(3.2)

Диаграммы направленности по мощности, рассчитанные по формулам (3) и (4) для *a*=72 *мм*, *b*=34 *мм* показаны на рисунке 3.3 и рисунке 3.4.



Рисунок 3.3 - Диаграмма направленности излучения по мощности в *E*-плоскости из раскрыва прямоугольного волновода сечением 72х34 мм



Рисунок 3.4 - Диаграмма направленности излучения по мощности в Hплоскости из раскрыва прямоугольного волновода сечением 72х34 мм

Метод распределения мощности по длине реактора длиной 300 мм, расположенного по центру раскрыва прямоугольного волновода, вдоль его широкой стенки, и на расстоянии 300 мм от верхней крышки рабочей камеры, проиллюстрирован на рисунке 3.5.



Рисунок 3.5 - Метод распределения мощности вдоль реактора с обрабатываемым материалом

Из диаграммы направленности излучения следует, что мощность в нагреваемом объекте на длине 300 мм и на расстоянии от источника микроволнового излучения 300 мм изменяется в пропорции от 1,0 в центре объекта и до 0,75 на концах нагреваемого объекта (при условии, что нагреваемый материал расположен по всей длине реактора). Распределение мощности по длине реактора из кварцевого стекла, показано на рисунке 3.6.



Рисунок 3.6 - Распределение мощности по длине реактора из кварцевого стекла 300 мм и на расстоянии от источника микроволнового излучения 300 мм

Из диаграммы направленности излучения следует, что амплитуда напряженности электрического поля в нагреваемом объекте длиной 300 мм и на расстоянии от источника микроволнового излучения 300 мм изменяется в пропорции от 1,0 в центре объекта и до 0,86 на концах нагреваемого объекта. Распределение амплитуды напряжённости электрического поля по длине реактора из кварцевого стекла, показано на рисунке 3.7.


Рисунок 3.7 - Распределение амплитуды напряжённости электрического поля по длине реактора из кварцевого стекла длиной 300мм и на расстоянии 300мм от источника микроволнового излучения

# 3.4 Численный расчёт энергетических характеристик микроволнового воздействия на образец целлюлозы

Произвести оценку энергетического воздействия микроволн на образец целлюлозы возможно, исходя из известных характеристик материала.

Основные характеристики целлюлозы:

- относительная диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon' = 6,5-7,0;$
- тангенс угла диэлектрических потерь tg  $\delta$  = 0,005- 0,01;
- удельная теплоёмкость целлюлозы с = 1500 Дж/(кг.°C);
- относительная плотность целлюлозы  $\rho = (1,51 1,52)$  г/см<sup>3</sup>

Объём целлюлозы, помещённой в цилиндрический реактор длиной 300 мм и диаметром 70 мм составляет: длина - 50 мм и высота 35 мм. Этот объём расположен по центру реактора из кварцевого стекла.

$$V = \pi \cdot r^2 \cdot \ell \,/\, 2$$

$$V = 3,14 \cdot 12,24cm^2 \cdot 5cm/2 = 96cm^3$$

Значение энергии, которая необходима для нагрева образца целлюлозы от комнатной температуры, например, 20 °C, до 600 °C можно определить из:

$$Q = m \cdot c \cdot \Delta T$$

$$Q = \rho \cdot V \cdot c \cdot \Delta T$$

$$Q = 1.5 \frac{2}{cM^3} \cdot 96cM^3 \cdot 1500 \frac{\beta m}{\kappa \epsilon \cdot \epsilon pad} \cdot 580\epsilon pad = 125280\beta m$$

При этом значение времени, которое необходимо затратить на нагрев целлюлозы при мощности источника микроволнового излучения 0,8 кВт.

$$P = \frac{Q}{t}$$
$$t = \frac{Q}{P} = \frac{125280 \, \text{Дж} \cdot ce\kappa}{800 \, \text{Дж}} = 157 ce\kappa = 2,6 \text{мин}$$

Исходя из известности мощности микроволнового излучения, частоты колебаний электромагнитного поля, фактора потерь целлюлозы (є'' = 0,035), и объёма образца материала, можно рассчитать напряженность электрического поля в области размещения образца.

Удельная мощность тепловых потерь, которая выделяется в диэлектрической среде, определяется соотношением [61]:

$$P_{y\partial} = 0,278 \cdot 10^{-12} \cdot f \cdot \varepsilon'' \cdot E^2,$$
$$\frac{800}{96} = 0,278 \cdot 10^{-12} \cdot 2450 \cdot 10^6 \cdot 0,035 \cdot E^2$$

ИЛИ

$$8,3 = 23,7 \cdot 10^{-6} E^2$$
$$E = \sqrt{\frac{8,3 \cdot 10^6}{23,7}} = 10^3 \cdot \sqrt{0,35} = 590 \frac{B}{cM}$$

Если материал занимает длину 50 мм, то распределения амплитуды напряжённости электрического поля и поглощённой мощности по длине можно считать постоянными величинами.

Если в процессе проведения эксперимента, будет необходимо увеличить амплитуду напряжённости электрического поля, то можно будет использовать специальные металлические экраны (отражатели), размещаемые внутри камеры СВЧ, для создания необходимой концентрации электромагнитного поля непосредственно в объёме обрабатываемого материала.

# 3.5 Компьютерное моделирование распределения СВЧ мощности в камере микроволнового нагрева

Резонаторные камеры лучевого типа в настоящее время находят широкое применение для термической обработки различных диэлектрических материалов. По своей конструкции они представляют собой объемные резонаторы и должны обеспечивать равномерный нагрев любой части достаточно большого внутреннего объема, занимаемого значительным количеством обрабатываемого материала.

Параметры объемных резонаторов, исходя из числа и расположения источников СВЧ излучения, могут быть рассчитаны и оптимизированы при помощи средств вычислительной техники.

Расчет распределения электромагнитного поля в СВЧ камере лучевого типа первоначально предполагалось проводить в CST Studio Suite, хорошо зарекомендовавшей себя при анализе СВЧ структур. Разработанная модель

лучевого устройства для микроволновой карбонизации в указанной системе электродинамического моделирования приведена на рисунке 3.8.



Рисунок 3.8 - Модель резонаторной СВЧ камеры

Стенки камеры и волновода источника СВЧ энергии рассматриваются как идеальные проводящие поверхности. Для этого фоновый материал модели установлен как PEC (Perfect Electric Conductor). Граничные условия заданы для напряженности электрического поля на металлических стенках: E=0 В/м. Моделирование параметров такой электродинамической структуры проводится методом конечного интегрирования в диапазоне частот от 2,4 до 2,5 ГГц с адаптивной расчетной сеткой.

Нагреваемый объект из целлюлозы с относительной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$ =6,7 и тангенсом угла диэлектрических потерь tg $\delta$  = 0,005 размещен в кварцевой трубке, расположенной в центре камеры, и занимает цилиндрическую область длиной 300 м с внутренним диаметром 70 мм (рисунок 3.8).

Размеры моделируемой СВЧ камеры существенно превосходят значение рабочей длины волны, что приводит к необходимости обеспечения значительных вычислительных ресурсов для достижения адекватных результатов с приемлемой точностью. Поскольку имеющихся ресурсов оказалось недостаточно, было решено воспользоваться упрощенной моделью для расчета распределения электромагнитного поля в резонаторной камере лучевого типа с произвольным числом источников СВЧ энергии, основу которой составляет приближенный метод Гюйгенса-Кирхгофа и принцип суперпозиции полей.

Возбуждение электромагнитного поля в резонаторной камере осуществляется через открытый конец прямоугольного волновода, располагаемый в одной из ее стенок. Таких возбуждающих устройств может быть несколько и располагаться они могут как по одной стенке, так и на нескольких стенках камеры.

Считаем, что сам нагреваемый объект заполняет всю полость цилиндрической кварцевой трубки, расположенной в центре камеры и ориентированной вдоль оси *х*. Влиянием кварцевой трубки, обеспечивающей удержание нагреваемого объекта и необходимого газового заполнения, на структуру формируемого электромагнитного поля пренебрегаем.

Задача об излучении из раскрыва прямоугольного волновода решается приближенным методом Гюйгенса-Кирхгофа. Предполагая, что поле в раскрыве остается невозмущенным, отсутствуют затекающие на наружную поверхность волновода токи и отсутствует отраженная волна, поступающая обратно внутрь волновода, поле излучения может быть рассчитано на основе понятия об элементе Гюйгенса. В этом случае составляющие поля излучения в  $E(\phi=0)$  и  $H(\phi=\pi/2)$  плоскостях ( $E_{\vartheta}$  и  $E_{\phi}$ ) в сферических координатах, полагая, что полярная ось направлена по оси Z вдоль волновода, можно определить следующими аналитическими выражениями [68] (формула 3.3):

$$E_{E}(\vartheta) = E_{\vartheta}(\vartheta) = \frac{ikE_{0}e^{-ikr_{0}}}{4\pi r_{0}} \left[ \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^{2}}\cos\vartheta + 1 \right] \frac{e^{ikb\sin\vartheta} - 1}{ik\sin\vartheta} \frac{2a}{\pi},$$

$$E_{H}(\vartheta) = E_{\varphi}(\vartheta) = -\frac{ikE_{0}e^{-ikr_{0}}}{4\pi r_{0}} \left[ \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^{2}} + \cos\vartheta \right] ba\pi \frac{e^{ika\sin\vartheta} + 1}{\pi^{2} - (ka\sin\vartheta)^{2}},$$
(3.3)

где  $k=2\pi/\lambda$  – волновое число,  $\lambda$  – длина волны, *a* и *b* – размеры широкой и узкой стенок прямоугольного волновода, соответственно.

Выражения (3.3) позволяют рассчитать диаграмму направленности излучения элемента возбуждения в виде раскрыва прямоугольного волновода, а также определить распределение электромагнитного поля в рассматриваемом объеме, используя принцип суперпозиции полей излучения в каждой точке пространства. Влияние металлических стенок проводится на основе метода зеркальных отображений введением фиктивных источников излучения [69]. Данная методика расчета использовалась в работе [70].

Рассмотрим результаты расчета распределения поля излучения в резонаторной камере с одним источником. В качестве излучателя был выбран прямоугольный волновод сечением  $72 \times 34$  мм. Длина волны возбуждения волновода выбрана стандартной и составляет  $\lambda$ =12,24 см, что соответствует частоте *f*=2450 МГц. Диаграммы направленности излучения для случаев горизонтального (рисунок 3.9а) или вертикального (рисунок 3.9б) положения широкой стенки волновода (т.е. ориентации в *E* или *H* плоскости), рассчитанные в соответствии с выражениями (3.1), приведены на рисунке 2а и б, соответственно.



Рисунок 3.9 - Диаграммы направленности излучения из раскрыва прямоугольного волновода сечением 72×34 мм, ориентированного в *E* (*a*) и *H* (б) плоскостях

Рассмотрим модели СВЧ камеры (рисунок 3.10) с волноводным выводом источника излучения СВЧ энергии, ориентированным широкой стенкой вдоль (рисунок 3.10а) или поперек (рисунок 3.10б) нагреваемого объекта. В обоих случаях размеры камеры выбраны одинаковыми: 600×600×600 мм.



Рисунок 3.10 - Модели исследуемой системы с продольной (*a*) и поперечной (*б*) ориентацией широкой стенки волновода источника СВЧ энергии относительно продольного расположения нагреваемого образца

Результаты расчета распределения высокочастотного поля в виде изолиний уровней мощности электромагнитного поля в плоскостях *XOY* (z=300 мм), *XOZ* (y=300 мм) и *YOZ* (x=300 мм) в камере без учета влияния металлических стенок приведены на рисунке 3.11. Аналогичные зависимости, полученные с учетом влияния металлических стенок на структуру поля в резонаторной камере, приведены на рисунке 3.12.



Рисунок 3.11 - Уровни мощности электромагнитного поля в плоскостях XOY (z=300 мм) (a), XOZ (y=300 мм) (б) и YOZ (x=300 мм) (в). Зависимости получены для системы с продольной (слева) и поперечной (справа) ориентацией широкой стенки волновода источника относительно продольного расположения нагреваемого образца без учета влияния металлических стенок СВЧ камеры

![](_page_44_Figure_0.jpeg)

Рисунок 3.12 - Уровни мощности электромагнитного поля в плоскостях *XOY* (*z*=300 мм) (a), *XOZ* (*y*=300 мм) (б) и *YOZ* (*x*=300 мм) (в). Зависимости получены для системы с продольной (слева) и поперечной (справа) ориентацией широкой стенки волновода источника относительно продольного расположения нагреваемого образца с учетом влияния металлических стенок СВЧ камеры

Из представленных на рисунке 3.11 распределений высокочастотного поля видно, что в отсутствие учета металлических стенок камеры структура поля в ней является достаточно простой и целиком определяется диаграммой направленности излучения из раскрыва волновода. Более сложный характер распределения электромагнитного поля наблюдается при учете влияния металлических стенок резонаторной камеры (рисунок 3.12), обусловленный интерференцией излучаемых и отраженных волн.

Сопоставление результатов расчета, представленных на рисунке 3.12, показывает, что более равномерное распределение высокочастотного поля наблюдается при расположении источника микроволнового излучения с перпендикулярной ориентацией широкой стенки возбуждающего волновода относительно продольного расположения нагреваемого образца.

С целью повышения равномерности нагрева обрабатываемого образца, с учетом возможной модернизации имеющейся СВЧ камеры, было проведено моделирование структуры электромагнитного поля в лучевом устройстве уменьшенных размеров. На рисунке 3.13 представлены результаты расчета микроволновой резонаторной камеры со следующими геометрическими размерами: 310×310×205 мм.

Модель исследуемой СВЧ камеры приведена на рисунке 3.13а. Поскольку размеры камеры уменьшены, то и длина цилиндрической трубки сокращена до 155 мм при ее неизменном диаметре. Полученные результаты (рисунок 3.13б-г) показывают, что предложенный вариант конструкции лучевого устройства позволяет обеспечить более равномерный нагрев не только в продольном направлении кварцевой трубки, содержащей нагреваемый материал, но и по всему ее радиусу.

![](_page_46_Figure_0.jpeg)

Рисунок 3.13 - Модель исследуемой СВЧ камеры (*a*). Уровни мощности электромагнитного поля в плоскостях *XOY* (*z*=102 мм) (*б*), *XOZ* (*y*=155 мм) (*в*) и *YOZ* (*x*=155 мм) (*г*)

## 3.6 Выводы по разделу

По совокупности требований наиболее подходящей для данных исследований следует считать электродинамическую систему, выполненную в виде камеры лучевого типа. Для ввода и вывода инертных газов и продуктов пиролиза, а также для измерения температуры нагреваемого образца камера должна быть снабжена дополнительными элементами в виде запредельных волноводов, расположенных на боковых стенках. Наиболее рационально с точки зрения обеспечения эффективности воздействия СВЧ излучения на нагреваемый в кварцевом реакторе объект располагать реактор на расстоянии 350 мм от верха камеры вдоль её горизонтальной оси. Возможно распределение поля в камере необходимо корректировать введением в неё дополнительных отражающих элементов.

# 4 Метрологическое обеспечение измерения температуры в условиях высокоинтенсивных СВЧ полей

В областях техники с воздействием сильных электромагнитных полей, например, в силовой энергетике, в системах с СВЧ-излучением (мощная радиопередающая аппаратура, СВЧ-печи, медицинские устройства СВЧтерапии) и др., осуществление измерения температуры затруднительно и порой невозможно в связи с отсутствием нужных измерительных устройств. Традиционные температурные измерения, как правило, характеризуются хорошо известными объектами и процессами, и отработанными методиками измерений для вполне определенных условий проведения исследований. В специальные температурные отличие OT этого, измерения можно охарактеризовать многочисленными сочетаниями самых разнообразных особенностей. Одна из существенных проблем заключается в том, что, несмотря на большое количество физических явлений, применяемых для термометрии, существует разрыв между возможностями создания методов для решения конкретных задач и реальным уровнем термометрии в исследованиях и технологическом контроле.

Согласно [71] идеальный метод термометрии, предназначенный для измерений в сложных экспериментальных условиях, должен обладать следующими свойствами:

 отсутствием необходимости в тепловом равновесии чувствительного элемента (датчика) с объектом, т. е. не нужен тепловой контакт датчика с поверхностью;

 отсутствием гальванической связи датчика с регистрирующим прибором, что устраняет электромагнитные помехи при измерениях;

 результат измерения не зависит от наличия или отсутствия фонового излучения любой интенсивности в реакторе и от состояния оптических окон;

 температурная чувствительность не ниже, чем у традиционных методов;

– величина измеряемого сигнала достаточна для надежной регистрации и не изменяется существенно в широком диапазоне температур;

 высокое быстродействие позволяет проводить измерения нестационарных температур поверхности в импульсных процессах;

 возможны как локальные измерения, так и термография поверхностей;

 возможна термометрия любых материалов (металлов, полупроводников, диэлектриков) независимо от состояния поверхности (шероховатость, тонкие пленки и т. д.); возможно применение как для единичных, так и для рутинных измерений;

 метод может применяться для термометрии как неподвижных, так и движущихся объектов.

На сегодняшний день существует целый ряд методов измерения температуры объектов, помещенных в электромагнитные поля, которые можно разделить на контактные и бесконтактные. Это экранированные термопары, волоконно-оптические датчики, инфракрасная (ИК) термография, индикаторы температуры, а также пирометрические методы.

# 4.1 Контактные методы измерения температуры в условиях высокоинтенсивных электромагнитных полей

### 4.1.1 Термопарный метод

Термопары достаточно часто используются для измерения температуры в СВЧ процессах. При этом используются термопары, подходящие для рабочего диапазона температур исследуемого вещества. Причем в ходе экспериментов разных авторов было установлено, что для корректного применения термопары необходимо ориентировать ее проводники строго перпендикулярно вектору электрического поля СВЧ волны и защищать ее заземленным экраном, чтобы избежать токов вдоль проводников и

вызываемых СВЧ полем разрядов. Это требование фактически ограничивает область применимости термопар одномодовыми системами, в которых направление электрического поля известно заранее. Будучи проводниками, термопары искажают распределение электрического поля, а также из-за эффективно высокой теплопроводности могут выносить тепло ИЗ нагреваемого образца. По этой причине термопары пригодны для измерения температуры в достаточно крупных образцах массой более 1 г. Кроме того, для измерения температуры требуется хороший тепловой контакт термопары с исследуемым веществом, что бывает затруднительно при нагревании порошков, керамик других материалов низкой плотностью. И С Перечисленные факторы могут вносить погрешности в результаты измерений и приводить к противоречиям в интерпретации этих данных. Методом термопар можно измерять температуры до 2000°С [72, 73].

В [74] для измерения температуры с помощью термопары используется ее быстрый ввод в область нагрева после отключения СВЧ излучения для предотвращения ее взаимодействия с полем. Некоторые исследователи используют термопару при СВЧ нагреве, помещая ее в кварцевую трубку толщиной 1 мм. Однако в этом случае теоретически нельзя ожидать, что кварц экранирует микроволновое поле, поскольку относительная его диэлектрическая ослабления проницаемость недостаточна ДЛЯ микроволнового поля на расстоянии 1 мм [75].

В целом, прямое использование термопары внутри микроволнового реактора рискованно, но его размещение в месте, где он не вступит в контакт с микроволнами, является лучшим экспериментальным подходом. Тем не менее, обнаружение горячих точек и измерение температурных градиентов внутри реакторов затруднены при таком подходе. Ряд исследований по моделированию показывают, что локальное изменение геометрического и / или рабочего параметра в одной точке влияет на микроволновое поле по всему объему в системе с микроволновой связью. Измерение температуры в одной точке внутри реактора недостаточно, например, для гетерогенных

каталитических процессов. Следовательно, для высокотемпературных реакторов с микроволновым нагревом необходимо разработать подход для одновременных измерений температуры внутри реактора и на его стенке.

В [72] для измерения температуры была предложена и реализована контактная диагностика, а именно, зонд из керамики BeO (оксид бериллия), приводимый в контакт с нагреваемым образцом и передающий тепло за счет теплопроводности за пределы волновода, где электрическое CBЧ поле пренебрежимо мало, благодаря чему там можно использовать термопары. Суть метода состоит в использовании благоприятного сочетания свойств этой керамики, отличающейся высокой теплопроводностью (270 Вт/м·°С) и слабым поглощением CBЧ волн. Такая керамика, помещенная в волновод, почти не нагревается под действием микроволнового излучения, но эффективно передает тепло от нагреваемого образца, что позволяет судить о его температуре внутри волновода в процессе нагрева.

Процесс передачи тепла вдоль тонкого керамического зонда можно описать одномерным уравнением теплопроводности. То есть передача тепла и распределения температуры установление В стержне определяются коэффициентом температуропроводности  $k = K/c\rho$ , (*K* – теплопроводность, *c* – теплоемкость, ρ – плотность), который в случае керамики ВеО равен 0.95 см<sup>2</sup>/с. Для сравнения: температуропроводность кварцевого стекла равна  $0.008 \text{ см}^2/\text{с}$ , меди –  $1.2 \text{ см}^2/\text{с}$ . Это означает, что кварц в данных экспериментах является хорошим теплоизолятором, а керамика ВеО передает тепло почти как медь. Из уравнения теплопроводности можно оценить характерное время установления профиля температуры вдоль стержня,  $\tau \sim L^2/k$ , где L – расстояние между выбранными точками стержня. При расстоянии от нагреваемого образца до термопары, вынесенной за пределы волновода,  $L \sim 5$  см, получаем, что изменение температуры образца будет корректно оцениваться по показаниям термопары через  $\tau \sim 30$  секунд (рисунок 4.1). Таким образом, если процессы, происходящие с образцом при нагреве, имеют характерные времена

больше *т*, то применение описываемого керамического зонда для измерения температуры образца правомерно.

![](_page_51_Figure_1.jpeg)

Рисунок 4.1 - Схема стенда для изучения СВЧ нагрева материалов

Таким образом, можно утверждать, что в условиях присутствия сильных электромагнитных полей, в том числе и полей СВЧ диапазона, В традиционных устройствах для измерения температуры на основе термопар, термисторов, терморезисторов и других элементов используются сложные экранирования. Основными причинами необходимости системы экранирования являются следующие: нагревание металлических компонентов В высокочастотных электромагнитных полях, опасность появления кратковременных высоковольтных разрядов, а также опасность попадания металлические провода на искры через легковоспламеняющиеся И взрывоопасные среды. Кроме того, металлические провода сами влияют на нагрев среды. При СВЧ нагревании поля могут переотражаться проводами, что вызывает перераспределение теплового поля. Кроме того, вследствие высокой теплопроводности, металлические провода в точках измерения создают значительное изменение температуры, что приводит к искажению данных измерения.

## 4.1.2 Термоиндикаторы

*Термоиндикатор* – вещество (смесь веществ), изменяющее свой внешний вид (цвет, яркость свечения, форму) при определённой температуре.

Термоиндикатор плавления – это термоиндикатор, у которого цвет изменяется при критической температуре в связи с плавлением одного или составляющих компонентов. Термоиндикаторы нескольких плавления необратимы, т.е. изменяют свой цвет при достижении критической температуры, а затем после снижения температуры, например, до нормальной, свой цвет не восстанавливают. Это свойство позволяет применять термоиндикаторы плавления для измерений объектов в труднодоступных местах. По своим электрическим свойствам термоиндикаторы плавления удельное объёмное являются диэлектриками, ИХ электрическое сопротивление, как правило, имеет значения  $10^{14} - 10^{15}$  Ом<sup>.</sup> см, а тангенс угла потерь не превышает значения 10<sup>-3</sup>. Это позволяет применять их в условиях СВЧ-поля и высоких электрических напряжений.

*Термоиндикаторные краски* позволяют производить анализ наибольших воздействующих температур и температурных переходов на нагреваемых объектах. Термическая краска создана на основе продуктов, которые чувствительны к температуре. Благодаря этому нанесенная краска на твердую поверхность затвердевает при высыхании и при изменении температуры способна менять свой цвет на поверхности испытываемого образца. Термоиндикаторные краски обеспечивают точные измерения в диапазоне температур от 30°C до 1280°C. Цветовой переход термоиндикаторных красок составляет от  $\pm 2^{\circ}$ C.

Жидкокристаллический термоиндикатор – это вещество, содержащий жидкокристаллическое вещество, которое в определённом интервале температур изменяет свою структуру так, что падающий на него свет белого источника отражается с изменением цвета, резко зависящим от температуры. Однако эти индикаторы подвержены влиянию СВЧ полей и их применение весьма ограничено [76].

Трудоемкость исследования применением термоиндекаторов С увеличивается из-за того, что необходимо наносить слой термочувствительного материала на изучаемую поверхность. Поэтому метод термометрии с применением термочувствительного слоя не слишком удобен для проведения систематических исследований и совсем не годится для технологического контроля (из-за наличия дополнительной операции). Однако этот метод ясно указывает на перспективное направление дальнейших исследований и разработок при создании методов термометрии: необходимо избавиться от любых промежуточных термопреобразователей, сам изучаемый объект должен выполнять роль термочувствительного элемента, показания которого считываются световым пучком.

#### 4.2 Бесконтактные оптические методы измерения температуры

Анализ отечественных и зарубежных публикаций о методах измерения температуры в устройствах в присутствии сильных электромагнитных полей показал, что существующие неоптические методы не позволяют проводить измерение температуры непосредственно сред, подвергаемых нагреву при воздействии сильных электромагнитных полей.

Решением проблем, связанных с возникновением помех и наводок из-за присутствия металлических компонентов в традиционных температурных датчиках при нагревании в сильных электромагнитных полях, может стать применение измерительных устройств на основе оптических методов измерения температуры. Требования проведения дистанционных измерений могут быть выполнены при построении методов измерения с использованием волоконно-оптических линий.

На сегодняшний день разработано большое количество оптических устройств для измерения температуры на основе различных физических эффектов. По принципу действия все оптические методы измерений делятся на четыре класса в соответствии с тем, какой из параметров распространяющейся световой волны ( $E_0 \sim exp[\omega t + \varphi]$ ) используется для

информации о регистрируемом физическом воздействии: получения амплитуда электрического поля (*E*), фаза ( $\phi$ ), состояние и направление поляризации электрического вектора Р или частота ( $\omega$ ). Наиболее распространенными оптическими методами измерения температуры являются амплитудные и фазовые. К амплитудным методам измерения температуры относятся: оптическая пирометрия, поглощение света полупроводниками, температурное тушение флуоресценции, изменение оптических потерь. К фазовым методам измерения температуры относится оптическая интерферометрия.

## 4.2.1 Калибровка оптических средств

Используемые экспериментальные СВЧ установки могут иметь несколько ограничений. Одним из них является то, что в них могут использоваться кварцевые трубки или реакторы. Низкая теплопроводность кварца может задерживать обнаружение тепловых эффектов в облучаемых образцах. Второе и наиболее важное ограничение исходит из того факта, что окружающий образец, остается воздух, холодным при комнатной температуре, что вызывает снижение температуры поверхности образца. Таким образом, измерение температуры поверхности кварцевого реактора оптическими приборами, не может рассматриваться как температура самого образца, и для ее определения требуется процедура калибровки для определенного диапазона температур.

Чтобы минимизировать ошибки и неопределенности, которые могут возникнуть в результате одного метода калибровки, в [77] предлагаются четыре различных независимых метода калибровки: с обычным нагревателем, волоконно-оптическими датчиками, спектрометром комбинационного рассеяния и чистыми солями (рисунок 4.2).

![](_page_55_Figure_0.jpeg)

Рисунок 4.2 - Схематическое изображение различных методов калибровки: а) с использованием обычного нагревания (1 - нагреватель с картриджем, 2 - термопары, 3 –образцы, 4-кварцевый объем); б) с оптоволоконным датчиком; в) с использованием калибровочных солей и г) с помощью рамановского спектрометра

#### Калибровка с помощью обычного нагрева

Калибровка температуры с помощью обычного нагревателя состоит в том, что нагреватель закрытого типа с регулируемой температурой внутри помещался в кварцевую трубку, размещенную в микроволновой камере, а затем сравнивали ее температуру с температурой поверхности трубки, измеренной ИК-термометром. Поскольку микроволны были отключены во время процедуры калибровки, для определения температуры используется металлическая термопара, рассчитанная на соответствующий диапазон температур. На рисунке 4.3 показана средняя температура двух экстремальных материалов с различной проводимостью, определенная термопарой в зависимости от температуры поверхности, измеренной снаружи ИКтермометром. Скорость нагрева 1°С/мин была фиксированной для всех экспериментов по нагреванию.

![](_page_56_Figure_0.jpeg)

Рисунок 4.3 - Температурная калибровочная кривая, полученная двумя методами калибровки: с использованием обычного нагрева (калибровочные материалы: глинозем, дистиллированная вода, карбид кремния и алюминий) и с помощью оптоволоконного (FO) датчика соответственно

## Калибровка с помощью оптоволоконного датчика

Волоконно-оптические датчики (ВОД) представляют собой точную альтернативу термопарам определения температуры ДЛЯ тел при микроволновом нагреве, приводя их в прямой контакт с нагреваемым материалом. В отличие от термопар измерительные ВОД не подвержены электромагнитным помехам и не требуют экранирования. Однако датчики ВОД чрезвычайно хрупкие, и их основное ограничение по сравнению с ИКтермометрами заключается в том, что их узкий диапазон измерения температуры обычно достигает только 300°С. Процедура калибровки ВОД заключается в нагревании образца в микроволновой области, и сравнении температуры, измеренной ВОД, с температурой поверхности, измеренной ИКпирометром (рисунок 4.2б).

#### Калибровка с чистыми солями

Процедура калибровки температуры, описанная в этом разделе, состояла в использовании информации, получаемой при непрерывном измерении

диэлектрических свойств как функции температуры поверхности во время микроволнового нагрева, для идентификации тепловых явлений в некоторых стандартных материалах с известными объемными переходными температурами. Для этой процедуры используются чистые соли, например, сульфат серебра (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), которые обычно используются для калибровки температуры в устройствах термического анализа (например, DTA). Это вещество претерпевает изменение своей кристаллической структуры от ромбической конфигурации к гексагональной при 425  $\pm$  4,8°C.

#### Калибровка с помощью спектрометра комбинационного рассеяния.

Для идентификации тепловых эффектов можно использовать эталонные материалы с хорошо известными комбинационными сдвигами. Например, титанат висмута ( $Bi_4Ti_3O_{12}$ ), который принадлежит к золотосодержащему семейству и проявляет сегнетоэлектрические и пьезоэлектрические свойства вплоть до высоких температур. Его рамановский отклик отражает орторомбический фазовый переход в тетрагональную при объемной температуре 677,5° C ± 2,5°C.

# 4.2.2 Влияние газов на излучательную способность и обнаружение горячих точек

Достаточно большое количество процессов, использующих CBЧ нагрев, проводятся в присутствии или протоке различных технологических газов (химические процессы, нагрев материалов в защитной среде, карбонизация различных материалов и пр.). В [78] сообщается, что присутствие различных газов в реакторе влияет на испускаемое инфракрасное излучение и в конечном итоге влияет на кажущуюся излучательную способность объекта. Газы, такие как CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и другие углеводороды, имеют значительные полосы поглощения из-за их колебательных и вращательных движений в инфракрасном диапазоне. Было изучено влияние отдельных реагентов и их

возможных комбинаций на излучательную способность в реальных условиях реакции до 1000°С.

На рисунке 4.4а показана кажущаяся излучающая способность в потоке газа СО<sub>2</sub>. Коэффициент излучения составляет 0,55 при 300°С и постепенно уменьшается с ростом температуры. Рисунок 4.46 показывает более низкое значение коэффициента излучения 0,42 в потоке CH<sub>4</sub> по сравнению с потоком СО<sub>2</sub> при 300°С. Излучательная способность в потоке СН<sub>4</sub> показывает некоторые колебания до 562 °C, а затем она немного уменьшается и остается при 0,42 до 946°C. Рисунок 4.4в показывает коэффициент излучения для комбинации CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в соотношении 1:1 в общем потоке. Коэффициент излучения составляет 0,55 при 300 °C; затем он уменьшается до 0,44 при 571 °C с некоторыми колебаниями и в конечном итоге достигает, по-видимому, значения плато 0,42 при 1000°С. Это сравнение показывает, что нет больших различий в видимой излучательной способности в потоке CO<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub>. Однако излучательная способность в потоке CO<sub>2</sub> имеет более высокие значения до 690,35°С. Непрерывное колебание видимой излучающей способности наблюдается из-за непрерывной динамики горячих точек во время экспериментов. Помимо различных теплоотводящих свойств различных газов, другой возможной причиной различных значений коэффициента излучения в условиях чистого и комбинированного газа может быть изменение общих диэлектрических свойств обрабатываемого материала вследствие образования пиролитического углерода или прямых структурных изменений в материалах.

![](_page_59_Figure_0.jpeg)

Рисунок 4.4 - Влияние различных газов на излучательную способность: a) - CO<sub>2</sub>; б) - CH<sub>4</sub>; в) - CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> при соотношении потоков 1:1

## 4.2.3 Методы пирометрии

Наиболее распространенным методом измерения температуры является пирометрический, суть которого состоит в определении эффективной температуры поверхности нагретого тела по его тепловому излучению в ближнем инфракрасном и видимом диапазонах длин волн. Очевидным достоинством этого метода является отсутствие прямого контакта диагностики с образцом, т.е. процесс измерения не возмущает картину электрического поля и не влияет на температуру образца.

Спектральная интенсивность *I* (Вт/(см<sup>2</sup> · мкм)) теплового излучения черного тела описывается формулой Планка (формула 4.1):

$$I = C_1 \lambda^{-5} / [exp \left( C_2 / \lambda T \right) - 1]$$

$$(4.1)$$

где  $C_1$ =37418 Вт·мкм<sup>4</sup>/см<sup>2</sup>,  $C_2$ =14388 мкм·К,  $\lambda$  — длина волны (в микрометрах).

Определение температуры по тепловому излучению чаще всего проводят в инфракрасном диапазоне на длинах волн 8-14 мкм и 3-5 мкм (в окнах прозрачности атмосферы), а также в области видимого света на длине волны 0,65 мкм, иногда используется дополнительная длина волны (например, 0,55 или 0,48 мкм, этот выбор зависит от особенностей объекта).

**Излучательная способность.** Спектры теплового излучения реальных объектов отличаются от спектра излучения черного тела, эти отличия описываются вспомогательной функцией  $0 \le \varepsilon$  ( $\lambda$ , T)  $\le 1$ , зависящей, в общем случае от длины волны и температуры и называемой коэффициентом излучения (или излучательной способностью, или коэффициентом черноты). В некоторых случаях зависимость  $\varepsilon(\lambda, T)$  удается рассчитать, но чаще ее измеряют экспериментально, при этом для измерения коэффициента излучения требуется независимый метод измерения температуры объекта.

Основных методов в пирометрии два:

- радиационный метод;

- оптический метод.

1. Радиационный метод пирометрии – основан на зависимости яркости и интенсивности энергетического излучения от температуры материального тела в некотором ограниченном волновом диапазоне – обычно, в инфракрасном. Именно поэтому, приборы, использующие такой метод, называются инфракрасными пирометрами (или инфракрасными радиометрами или термометрами).

Принцип действия инфракрасного (ИК) пирометра достаточно прост: поскольку существует пропорциональная зависимость между яркостью излучения предмета и его температурой, то, измерив яркость и пересчитав её, можно получить достоверное значение температуры. Основным и главным элементом пирометра, работающего радиационным методом, является специальный датчик, который преобразует яркость тепловой энергии ИКдиапазона в электрический сигнал. Здесь яркость теплового луча фиксируется

оптической системой и обрабатывается датчиком. Электрический сигнал с датчика поступает в блок обработки информации, после чего, результат измерения выводится на дисплей.

2. Оптический метод пирометрии – основан на зависимости спектра излучения от температуры минимум в двух диапазонах: диапазоне инфракрасного излучения и диапазоне видимого спектра. Т.е. для данного метода, использован принцип зависимости цвета излучения от температуры объекта.

Существуют два основных типа оптической пирометрии:

Яркостная пирометрия. Яркостная пирометрия основана на том, что черного тела на выбранной интенсивность излучения длине волны Метод определяется только температурой. состоит В измерении интенсивности излучения I в одном узком спектральном интервале  $\Delta \lambda$ , практически на одной длине волны  $\lambda_1$ . Для черного тела через полученную точку  $I(\lambda_1)$  проходит только одна планковская кривая. Для определения температуры нечерного тела необходимо знать коэффициент его излучения на выбранной длине волны  $\varepsilon(\lambda_1)$ . Яростный пирометр определяет температуру тела при помощи визуального сравнения излучения предмета с излучением эталонной нити. Т.е. оператор смотрит в окуляр на измеряемый объект, регулируя при этом величину излучения нити путем пропускания через эту нить электрического тока. Нить в окуляре должна быть совмещена с изображением объекта. Необходимо подобрать такое значение электрического тока, при котором цвет излучения нити совпадёт с цветом объекта и как бы «растворится» в нём. По такому значению тока и определяют т.н. яркостную  $(T_r)$  температуру нагретого тела, которая всегда меньше его действительной  $(T_{\partial})$ температуры. Действительная температура определяется предварительным делением соответственно на  $\varepsilon_{\lambda}$  ( $\lambda$ , T) результата измерения сигнала  $(T_r)$ , вырабатываемого приемником излучения пирометра.

<u>Цветовая пирометрия (метод спектрального отношения).</u> Цветовая пирометрия основана на том, что отношение интенсивностей излучения

черного тела на двух длинах волн однозначно определяет температуру. Метод состоит в измерении и сравнении интенсивностей излучения на двух длинах волн ( $\lambda_1$  и  $\lambda_2$ ). Используемый пирометр сравнивает энергетические яркости объекта в разных областях спектра. Т.е. в пирометре этого типа используется несколько датчиков (минимум два), которые и измеряют яркость свечения объекта в двух и более частях спектра, после чего, оценивается их соотношение  $\varepsilon_1/\varepsilon_2 = (\varepsilon \lambda_1)/(\varepsilon \lambda_2)$ .

Процедура определения температуры методом цветовой пирометрии заключается в измерении интенсивностей  $I_1$  и  $I_2$  на двух длинах волн, проведении коррекции отношения  $I_1/I_2$  с помощью вычисленного или измеренного отношения  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  и нахождении температуры для планковской функции с той же самой величиной  $Z=(I_2 \varepsilon_1)/(I_1 \varepsilon_2)$ , которая характеризует отношение интенсивностей излучения черного тела на выбранных длинах волн. Если отношение  $\varepsilon_1/\varepsilon_2$  неизвестно, вычисленная цветовая температура может существенно отличаться от действительной температуры.

Мультиспектральные пирометры обладают максимальной точностью в определении температуры объекта, именно поэтому, на сегодняшний день, профессионалы выбирают именно эти оптические пирометры.

Следует заметить, что данные об излучательной способности отсутствуют для значительной части материалов, применяемых в технике и технологии. При этом класс новых объектов и материалов с неизученными свойствами оптическими быстро Для увеличивается. определения излучательной способности объекта требуется проведение сложных высокотемпературных измерений применением с специального оборудования. Таким образом, для методов оптической пирометрии информационной характерно отсутствие самодостаточности нет достоверных данных об излучательной способности исследуемого объекта и неясно, носит ли излучение равновесный (температурный) характер. Отсутствие таких данных может привести к значительным ошибкам при

измерении температуры и полученные данные носят скорее качественный характер.

#### 4.2.4 Спектральная пирометрия

В последние десятилетия оптическая пирометрия получила новые измерительные возможности. Это связано с разработкой и внедрением малогабаритных дифракционных спектрометров, работа которых основана на использовании многоэлементных детекторов излучения – ПЗС-линеек. Такие спектрометры за время порядка единиц миллисекунд регистрируют широкий спектр излучения в определенном диапазоне длин волн – ближнем УФ, видимом и ближнем ИК. Это дает возможность при каждой фиксации спектра излучения сравнивать его со спектром абсолютно черного тела и находить участки, где эти спектры подобны, т.е. считать, что объект является серым телом. Переход от измерений интенсивностей излучения на одной или двух длинах волн к измерению на 1000 – 2000 длин волн (сплошной спектр), позволяет определять температуру объектов, об излучательной способности которых нет никаких данных [79].

В соответствии с формулой Планка спектральная интенсивность теплового излучения реального объекта  $I(\lambda, T)$  с учетом коэффициента его излучения  $\varepsilon$ <10 пределяется как (формула 4.2)

$$I_{(\lambda,T)} = \varepsilon C_1 \lambda^{-5} / [\exp(C_2 / \lambda T) - 1]$$
(4.2)

где  $C_1 = 2\pi hc^2 = 37418$  Вт·мкм<sup>4</sup>/см<sup>2</sup> и  $C_2 = hc/k = 14388$  мкм·К – первая и вторая пирометрические константы соответственно, *h*- постоянная Планка, *k*- постоянная Больцмана, *c* - скорость света в вакууме,  $\lambda$ - длина волны излучения.

Согласно формуле Планка для каждой данной длины волны λ с ростом температуры возрастает и лучеиспускательная способность во всех участках

спектра, но в различной степени. Закон смещения Вина определяет нахождение максимума спектральной интенсивности  $\lambda_{max} = 2898/T$  (K).

![](_page_64_Figure_1.jpeg)

Рисунок 4.5 - Спектры излучения абсолютно черного тела

При C<sub>2</sub>/ $\lambda$ T>> 1 (область Вина) формула (4.1) преобразуется в

$$\ln(\varepsilon C_1) - C_2/(\lambda T) = \ln(\lambda^5 I).$$
(4.3)

Значение  $\varepsilon$  ( $\lambda$ , *T*) реальных объектов имеет более сильную зависимость от длины волны, чем от температуры. Для твердых тел эта зависимость носит сравнительно плавный характер, а для газообразных – характер резких колебаний.

В случае серого тела, когда  $\varepsilon$  ( $\lambda$ , T) = const, выражение (4.3) описывает прямую в координатах  $x = C_2/\lambda$  и  $y = ln(\lambda^5 I)$ . Наклон прямой определяется температурой. Построив экспериментальный спектр или его часть (где наблюдается совпадение спектра объекта со спектром абсолютно черного тела) в координатах (x,y), можно определить температуру объекта без привлечения каких-либо данных о величине коэффициента излучения.

Преимущество метода спектральной пирометрии в том, что он позволяет получать существенно больше первичной информации об объекте, чем это

доступно традиционным методам. Вместо одного или двух значений интенсивности света регистрируется несколько сотен или тысяч значений (сплошной спектр) с помощью спектрометров с полупроводниковой ПЗСлинейкой. Это позволяет компенсировать недостаток исходных знаний об объекте, без которых традиционные методы работать не могут.

В спектральной пирометрии регистрируется абсолютный спектр излучения объекта (мкВт/см<sup>2</sup>/нм) в определенном интервале длин волн (УФ, видимом или ближнем ИК), т.е. количество световой энергии, падающей в единицу времени на единицу площади поверхности. Такой поверхностью является торец оптического волокна (зонда), воспринимающего излучение объекта и передающего его в спектрометр.

Для определения температуры по абсолютному спектру объекта используется спектральный пирометр, который функционально состоит их двух блоков – блока сбора информации и блока ее обработки [80, 81]. Блок сбора информации содержит малогабаритный спектрометр и оптическое волокно для доставки излучения объекта в спектрометр. Блок работает под управлением программного обеспечения, соответствующего используемому спектрометру. Блок обработки спектральной информации построен на использовании специализированной программы вычисления температуры по спектру. Разработанная в ФГБНУ «НИИ ПМТ» программа «Spectral Pyrometry» для спектральных пирометров HR2000<sup>+</sup> ультрафиолетового (200-420 нм), видимого (350-800 нм), ближнего ИК (650-1080 нм) диапазонов и спектрометра NIR Qwest (900-2500 нм) (производство Ocean Optics, США) [82] позволяет:

 производить сравнение экспериментального спектра с рассчитанным спектром абсолютно черного тела (а.ч.т.) и выявлять области спектра, где они максимально совпадают;

удалять участки спектра с линиями и полосами;

производить расчет температур по абсолютному спектру излучателя
 в указанном диапазоне длин волн (по методу наименьших квадратов

вычисляется уравнение прямой y = ax+b, откуда температура находится как T = 1/a).

Программа позволяет оперативно в интерактивном режиме обработать огромные массивы данных спектров в интересующих исследователя диапазонах длин волн. Время накопления спектров данными спектрометрами лежит в пределах от единиц миллисекунд до 20 с, что позволяет регистрировать тепловые спектры объектов малой интенсивности и следить за динамикой температурного процесса. При этом количество зафиксированных спектров ограничивается только объемом памяти компьютера. Применение данного спектрального пирометра позволяет вычислять температуру излучающих объектов от ~ 600 К до (8-10)·10<sup>3</sup> К.

Блок схема спектрального пирометра и алгоритм вычисления температуры представлена на рисунке 4.6.

![](_page_66_Figure_3.jpeg)

Рисунок 4.6 - Блок-схема спектрального пирометра

Перед регистрацией абсолютного спектра исследуемого объекта необходимо компенсировать искажения информационного сигнала, которые возникают в процессе его преобразования в оптоэлектронном тракте спектрометра, связанные с падением чувствительности фотоприемника (ПЗСлинейки) как в области коротковолнового, так и в области длинноволнового края. Эта процедура заключается в калибровке спектрометра по температурному эталону с известным тепловым спектром, например, а.ч.т. с заданной температурой и вычислении откорректированного сигнала.

Использование на практике преимуществ метода спектральной пирометрии в условиях высокоинтенсивных СВЧ-полей сопряжено с рядом особенностей.

Во-первых, высококачественные волоконнооптические кабели производства Ocean Optics, используемые для работы с соответствующими спектрометрами, имеют стандартные металлические разъёмы SMA905: диаметр разъёма – 8 мм, длина 32 мм (рисунок 4.7).

Размещение такого металлического объекта в СВЧ-камере (в непосредственной близости от нагреваемого объекта) неизбежно вызовет его нагрев, в самом крайнем случае сопровождающийся искрением. Кроме того, предварительно проведённые эксперименты показали, что и материал оболочки оптоволоконного кабеля обладает высокими диэлектрическими потерями, вызывающими его интенсивный нагрев до температур, выходящих за разрешённый эксплуатационный диапазон.

![](_page_67_Picture_4.jpeg)

Рисунок 4.7 - Разъём оптического кабеля Ocean Optics

Во-вторых, для получения данных о температуре с максимальной периодичностью и в минимально возможные промежутки времени необходимо размещать торец оптоволоконного кабеля как можно ближе к нагреваемому объекту, в зоне его максимальной яркости свечения. Весь спектр в ПЗС-спектрометре регистрируется одновременно, время накопления единичного спектра составляет от  $1 \cdot 10^{-3}$  с до 20 с. Спектрометры при минимальном времени накопления позволяют зарегистрировать за 1 с до 1000 спектров излучения, что необходимо при изучении температурной динамики

объекта. Однако из-за недостаточной яркости объекта и низкой светосилы спектрометров с волоконно-оптическим входом не всегда можно использовать максимальное быстродействие спектрометров (обычно 1 мс), поскольку за это время не удаётся накопить спектр достаточной интенсивности. Как следствие, приходится увеличивать время накопления сигнала (время интеграции), что может отрицательно сказаться на оперативности получения данных о температуре и, что иногда важнее, о её динамике.

В-третьих, в реальных условиях нагреваемый в СВЧ-камере объект находится, как правило, не в открытом пространстве, а заключён в оболочку (реактор) из термостойкого материала с низкими диэлектрическими потерями. Реакторы в СВЧ-камерах служат для выполнения двух задач: изоляции объекта нагреваемого ОТ окружающего пространства; подвода технологических газов, например инертных, и отвода газообразных продуктов реакций. Материалы, из которых изготавливаются реакторы (в большинстве случаев используется кварцевое стекло), имеют ограниченное пропускание излучения в области ближнего ультрафиолета, а в видимой и ближней инфракрасной областях спектра (до 2500–3000 нм) являются практически полностью прозрачными, поэтому не могут внести существенных изменений в спектры, регистрируемые спектрометрами.

Для определения пропускающей способности стенок реактора были проведены экспериментальные исследования, показавшие реальную картину пропускания излучения кварцевым стеклом в исследуемом диапазоне длин волн. В эксперименте регистрировались спектры теплового излучения объекта (автомобильная лампа накаливания, подключенная К регулируемому стабилизированному источнику питания), находящегося вне и внутри кварцевой трубы с толщиной стенки 4 мм. Измерения показали, что значительного различия в зафиксированных спектрах нет. Температуры, определённые методом спектральной пирометрии по этим спектрам, составляли 1488 К для объекта вне реактора и 1467 К внутри реактора. Результаты проведённых измерений представлены на рисунке 4.8.

![](_page_69_Figure_0.jpeg)

Рисунок 4.8 - Спектры излучения объекта, находящегося вне кварцевой трубы (1) и внутри нее (2)

Таким образом установлено, что в диапазоне длин волн 60 – 1100 нм теплового излучения объекта, нагреваемого в СВЧ-поле, кварцевое стекло не вносит каких-либо существенных изменений в спектр излучения.

# 4.3 Практическая реализация метода спектральной пирометрии в условиях интенсивного СВЧ электромагнитного поля

Практическое и одновременное решение указанных выше задач изоляции металлического наконечника оптического кабеля от интенсивных электромагнитных СВЧ-полей и задачи размещения этого наконечника в непосредственной близости от нагреваемого объекта возможно с применением запредельного волновода. Особенности применения такого технического решения для задач измерения температуры нагреваемого в СВЧустройствах объекта обычными пирометрическими средствами подробно описаны в [83].

Традиционно запредельные волноводы выводятся за пределы стенок камер СВЧ-нагрева во избежание искажений распределения электромагнитного СВЧ-поля, вносимых металлической трубкой волновода.

Это вполне приемлемо при использовании средств яркостной или цветовой пирометрии. При использовании же спектральной пирометрии такое решение нельзя считать удачным, так как в этом случае приёмник оптического сигнала в виде торца оптического кабеля вынужденно располагается на максимально возможном расстоянии от нагреваемого объекта, что самым отрицательным образом сказывается на быстроте получения данных о температуре.

Реальным выходом из такой ситуации является нетрадиционное размещение запредельного волновода по направлению внутрь камеры, а не наружу. Такое решение можно считать вполне оправданным, учитывая небольшой внешний диаметр металлического наконечника оптического кабеля (8 мм) и, соответственно, диаметр трубки запредельного волновода, в которую и помещается кабель. Для расчёта длины запредельного волновода его внутренний диаметр был принят равным 10 мм при необходимом затухании, вносимым волноводом, в 50 дБ (100000 раз по ослаблению мощности электромагнитной волны). Расчёт, приведённый в [84], показал, что требуемое затухание достигается при длине запредельной трубки в 20 мм.

Рассчитанная длина волновода является минимально необходимой для получения требуемого затухания электромагнитной волны на частоте колебаний 2450 МГц. Именно на таком расстоянии от открытого конца трубки запредельного волновода следует располагать торец оптического кабеля с гарантированной его изоляцией от электромагнитного поля. Общая же длина запредельного волновода может быть в разы больше. Это позволит в небольших пределах корректировать угол обзора оптического приёмника, изгибая трубку в нужном направлении.

Практическая реализация предлагаемого конструкторского решения представлена на рисунке 4.9. Запредельные волноводы монтируются на стенку СВЧ-камеры с помощью фланцевой пластины, на которой они закреплены сваркой либо с помощью резьбового соединения; фланец на стенке камеры фиксируется болтами. Конструкция имеет два разнонаправленных запредельных волновода: внутренний изолирует оптоволоконный кабель от

СВЧ-поля, внешний служит для вывода газообразных продуктов из реактора за пределы СВЧ-камеры через кварцевую трубку. Практическое использование такого решения показало его полную функциональность, обеспечивающую требуемые характеристики.

![](_page_71_Figure_1.jpeg)

Рисунок 4.9 - Расположение запредельных волноводов на стенке камеры СВЧ-нагрева: 1 – нагреваемый объект; 2 – реактор из кварцевого стекла; 3 – газоотводящая трубка; 4 – наконечник оптоволоконного кабеля; 5 – внутренний запредельный волновод; 6 – оптоволоконный кабель; 7 – внешний запредельный волновод; 8 – фланец; 9 – боковая стенка СВЧкамеры; 10 – крепёжные элементы

Использование данного конструктивного решения позволяет максимально воспользоваться всеми преимуществами метода спектральной пирометрии при измерении, как стационарной температуры обрабатываемого объекта, так и динамики ее изменения в условиях воздействия СВЧ излучения.

#### 4.4 Выводы по разделу

Рассмотрены вопросы применимости различных методов измерения температуры объекта в условиях высокоинтенсивных электромагнитных СВЧ полей – радиационный и оптический методы пирометрии, термопарный и термоиндикаторный методы, метод спектральной пирометрии. Установлено,
что для целей и задач данного исследования наиболее применимым является метод спектральной пирометрии. При этом для повышения точности и быстроты измерений возможно расположение принимающего торца оптоволоконного кабеля на минимальном расстоянии от нагреваемого объекта при размещении кабеля внутри круглого запредельного волновода малого диаметра. Запредельный волновод при этом не вызывает сколь-нибудь заметных изменений в структуру электромагнитного поля внутри СВЧ камеры.

#### 5 Экспериментальные исследования

## 5.1 Исследование восприимчивости образцов из целлюлозного волокна к тепловому воздействию микроволнового излучения

# 5.1.1 Исследование распределения электромагнитного поля в СВЧ камере малого объема

Цель данного исследования заключалась в определении степени восприимчивости исследуемого материала – целлюлозного волокна (хлопкового пуха) к СВЧ воздействию на частоте 2450 МГц и его способности преобразовывать энергию СВЧ поля в тепловую энергию за счет диэлектрического нагрева.

Поскольку исследуемые в рамках настоящей работы образцы из целлюлозного волокна (хлопкового пуха) имеют малые габариты и массу, точное определение оптимальных мест размещения подобных образцов в камере играет важнейшую роль для процесса СВЧ обработки.

В данной работе для определения распределения СВЧ поля в камере был использован наиболее простой и доступный метод, основанный на изменении цвета листового термочувствительного материала в зонах, наиболее подверженных нагреву. В качестве термочувствительного материала использована термобумага Комус Fax Стандарт 210 мм, плотностью 55 г/м<sup>2</sup>, толщиной 40 мкм.

Для проведения экспериментальных исследований было использовано камерное СВЧ устройство лучевого типа (далее – СВЧ камера малого объема) мощностью 700 Вт с горизонтально ориентированным волноводом, выход которого расположен в центре боковой стенки камеры. Камера печи имеет прямоугольную форму и габариты 355(Ш)х205(В)х365(Г) мм. Внутренний объем камеры составляет 0,027 м<sup>3</sup>.

Для получения термограмм (на основе распределения поглощенной материалом СВЧ мощности) листы термобумаги закреплялись на листе

гофрокартона (толщиной 4,5 мм) и помещались горизонтально внутрь СВЧ камеры на подставки, также выполненные из гофрокартона. Время экспозиции – от 30 до 50 секунд. Ввиду малого времени включения генератора СВЧ нагрузка (вода) в эксперименте не использовалась.

Подставки имели различную высоту, что позволило оценить распределение СВЧ мощности с фиксированным шагом по высоте. Получившиеся в ходе измерения термограммы представлены на рисунке 5.1.

На рисунках 5.1а–и обозначены: *H* - расстояние от нижней поверхности камеры до плоскости термобумаги; *P* - мощность СВЧ печи (в процентах от максимального значения); *t* - время экспозиции.

Для количественной оценки степени нагрева в СВЧ поле была введена градация из четырех уровней, определяющих плотность черного цвета при потемнении термобумаги. Введенная градуировка устроена так, что по границе между зонами 75% и 100% происходит обесцвечивание термобумаги (около 90-95°С). Согласно справочным данным [85], для известного аналога (термобумаги фирмы *Brother*) температуре 74°С соответствует светлый тон (начало потемнения); 79°С – средний тон; 85°С – темный тон и 91°С соответствует самый темный (близкий к черному) цвет. При температурах выше 92–95°С наблюдается обесцвечивание термобумаги.

Как видно из термограмм, представленных рисунке 5.1, в СВЧ камере существует несколько областей, где на высотах от 10 до 50 мм, а также от 80 до 160 мм наблюдаются наибольшие по площади и интенсивности зоны СВЧ воздействия.



Рисунок 5.1 – Общий вид термограмм на различных высотах от нижней поверхности СВЧ камеры малого объема: а) – 5 мм; б) – 25 мм; в) – 40 мм; г) – 50 мм; д) – 60 мм; е) – 65 мм; ж) – 80 мм; з) – 90 мм; и) – 160 мм.

## 5.1.2. Карбонизация образцов из целлюлозного волокна (хлопкового пуха) в СВЧ камере малого объема

После определения оптимальной зоны размещения образцов в СВЧ камере малого объема были проведены испытания двух видов образцов хлопкового пуха.

Для проведения испытаний было использовано следующее оборудование: камерное СВЧ устройство лучевого типа; весы ВМЗ13М-II ОКБ Веста (дискретность 1 мг, макс. вес 310 г.); подставки для нагревания ХП (керамический низкий тигель ГОСТ 9147-80) и фторопластовые пластины.

В качестве исходного материала для нагрева использованы отходы текстильного производства – хлопковый пух (ХП), скатанный вручную в шарики диаметром около 15-20 мм. Использовалось 2 варианта ХП: пропитанные 5% раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и без пропитки. Образцы после пропитки 5%-ной фосфорной кислотой полностью высушивались. Оба вида образцов имеют молочно-белый цвет (пропитанные образцы имеют более грязный, сероватый оттенок) (см. рисунок 5.2).





#### Описание эксперимента

Образцы помещались на низком тигле, который затем помещался в СВЧ камеру малого объема на расстоянии 170 мм от передней стенки (дверцы) и на расстоянии 60 мм от левой стенки камеры. Высота размещения образцов составляла 90 мм от дна СВЧ камеры и набиралась за счет использования фторопластовых подставок. Нагрев образцов происходил при стандартных атмосферных условиях, на воздухе (температура +21°C, влажность около 40%). Мощность генератора камеры максимальна. Ниже представлены описания процессов нагрева для 11 образцов из хлопкового пуха.

*Образец* № 1. Исходный образец пропитан 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, имеет массу  $m_u = 160 \text{ мг}$  и Ø15 мм. Спустя 7 секунд после запуска генератора СВЧ началось резкое потемнение образца с практически одновременным воспламенением. Образец обгорел более чем на 60%. Верхняя часть образца ярко-черного цвета. В нижней части образца наблюдается резкий переход от черного цвета с белому (не карбонизированная часть образца) через тонкий слой светло-коричневого цвета. Масса образца после обгорания составляет  $m_n = 100 \text{ мг}$ .

*Образец* № 2. Исходный образец без пропитки, имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. На 30 секунде воздействия СВЧ волны начинается потемнение образца, а на 42 секунде происходит его воспламенение. Воспламенение началось с нижней части образца, верхняя часть коричневого цвета, а не черного, как в первом случае. Масса образца после сгорания составляет  $m_n = 28$  мг.

*Образец № 3*. Исходный образец пропитан 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. На 7 секунде нагрева началось резкое потемнение образца со стороны, ближней к левой стенке камеры, а на 9 секунде произошло его возгорание. Образец сгорел практически полностью, верхняя часть яркочерного цвета, небольшая часть внизу образца – коричневого цвета. Масса образца после сгорания составляет  $m_n = 37$  мг.

*Образец № 4*. Исходный образец без пропитки, имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. Потемнение образца началось через 17 секунд после начала нагрева.

До возгорания образец не был доведен, питание СВЧ генератора было отключено сразу после начала потемнения образца. Внутренние области образца темно-коричневого цвета, поверхность – светло-коричневого и желтого. Масса образца после начала потемнения составляет  $m_n = 147$  мг.

*Образец* № 5. Исходный образец без пропитки, имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. Потемнение образца началось через 21 секунду после начала нагрева. Потемнение начиналось с мест стыка скатанных слоев хлопкового пуха. Через 40 секунд после запуска произошло воспламенение. Образец полностью сгорел, остался небольшой фрагмент, массой около  $m_n = 2$  мг.

*Образец* № 6. Исходный образец пропитан 5%  $H_3PO_4$ , имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. Потемнение образца началось через 5 секунд после начала нагрева, стремительно распространилось по всей правой половине образца, затем, спустя 2 секунды (7 секунд после запуска) произошло воспламенение. Образец обгорел примерно на 50%. Правая и верхняя часть образца ярко-черного цвета. В левой части образца наблюдается резкий переход от черного цвета с белому (не карбонизированная часть образца) через тонкий слой светло-коричневого цвета. Масса образца после обгорания составляет  $m_n = 115$  мг.

*Образец №* 7. Исходный образец без пропитки, имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. Потемнение образца началось через 16,5 секунд после начала нагрева с мест стыка скатанных слоев хлопкового пуха. Возгорание началось спустя 30 секунд после запуска из центра, образец прогорел изнутри, снаружи полностью карбонизированных (черных) частей практически не наблюдается, поверхность равномерно-коричневого цвета. Масса образца после сгорания составляет  $m_n = 30$  мг.

*Образец* № 8. Исходный образец пропитан 5%  $H_3PO_4$ , имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15мм. Потемнение образца началось через 5 секунд после включения СВЧ генератора, начало горения образца наблюдалось через 6 секунд после старта (до воспламенения образца не доведено). Поверхность образца покрыта черными пятнами, образовавшимися в результате

воспламенения с резко очерченными границами на фоне белой не обгоревшей поверхности. Масса образца после обгорания составляет  $m_n = 134$  мг.

*Образец №* 9. Исходный образец без пропитки, имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. Потемнение образца началось через 15 секунд после включения генератора СВЧ со стыков скатанных слоев хлопкового пуха в нижней части образца. Через 35 секунд после запуска произошло резкое воспламенение. Образец полностью сгорел, остался небольшой фрагмент, массой около  $m_n = 2$  мг.

*Образец № 10.* Исходный образец пропитан 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, имеет массу  $m_u = 160$  мг и Ø15 мм. Потемнение образца началось через 4 секунды после запуска СВЧ генератора, а спустя 1 секунду (через 5 секунд после запуска) произошло резкое воспламенение образца. Поверхность образца покрыта черными пятнами, образовавшимися в результате воспламенения, с резко очерченными границами на фоне белой не обгоревшей поверхности. Масса образца после обгорания составляет  $m_n = 100$  мг.

*Образец № 11.* Исходный образец без пропитки, имеет массу  $m_u = 153$  мг и Ø15 мм. Потемнение образца началось через 18 секунд после запуска СВЧ генератора с мест стыка скатанных слоев хлопкового пуха. Возгорание началось спустя 35 секунд после запуска из центра образца. Поверхность в целом равномерно-коричневого цвета, однако в центральной части наблюдаются черные (угольные) пятна. Масса образца после сгорания составляет  $m_n = 47$  мг.

Свойства образцов, определенные в ходе проведения испытаний сведены в таблицу 5.1.

№ обр.	Пропитка	<i>т</i> и, мг	<i>т</i> <sub>n</sub> , мг	<i>t</i> <sub>1</sub> , c	<i>t</i> <sub>2</sub> , c	Фото образца (после СВЧ)
1	5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	160	100	7	7	
2		160	28	30	42	
3	5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	160	37	7	9	•
4		160	147	17	_	X
5		160	2	21	40	-
6	5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	160	115	5	7	
7		160	160	16,5	30	-
8	5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	160	134	5	6	
9		160	2	15	35	
10	5% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	160	100	4	5	
11		153	47	18	35	

Таблица 5.1 – Свойства образцов из хлопкового пуха до и после СВЧ нагрева

В таблице 5.1 приняты обозначения:  $m_u$ , мг – масса образцов до проведения испытаний;  $m_n$ , мг – масса образцов после проведения испытаний;  $t_1$ , с – время от начала испытания (запуска СВЧ воздействия) до видимого потемнения образца;  $t_2$ , с – время от начала испытания (запуска СВЧ воздействия) до воспламенения (открытого горения) образца.

#### Выводы:

По результатам испытаний 11 образцов установлено, что время от запуска СВЧ генератора до воспламенения образцов из хлопкового пуха пропитанных 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> составляет 6,6 ± 2,1 секунд при  $\alpha$  = 95% с  $\delta$  = 0,31, а для образцов без пропитки время до воспламенения составляет 36,4 ± 5,9 секунд при  $\alpha$  = 95% с  $\delta$  = 0,16.

Кроме того, для образцов, пропитанных 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, после нагрева наблюдается резкий переход от черного цвета (карбонизированная часть) к белому (не карбонизированная часть образца) через тонкий слой светлокоричневого цвета. Для образцов без пропитки потемнение происходит более равномерно, поверхность после возгорания имеет равномерный коричневый оттенок с небольшими полностью карбонизированными участками черного цвета в центральной зоне.

Важно отметить, что метод высокотемпературной СВЧ карбонизации материалов из целлюлозных волокон по критерию энергоэффективности значительно превосходит классические методы обработки в термической печи. В работе [86] указано, что для полной СВЧ обработки (карбонизации и активации) углеродсодержащих материалов на основе хлопка весом несколько грамм необходимо примерно 10 минут (0,17 часа) при мощности 700 Вт (0,7 кВт). Потребленное количество электрической энергии в этом случае составляет 0,17\*0,7 = 0,119 кВт.ч. В данном исследовании возгорание обработанных образцов хлопкового пуха происходило примерно за 7 секунд (0,0019 ч), а необработанных – за 36 секунд (0,01 ч), что соответствует энергопотреблению 0,0013 кВт·ч и 0,0070 кВт·ч. В то же время, полная обработка (карбонизация и активация) углеродсодержащих образцов на основе хлопкового пуха в термической печи происходит минимум 1,5 часа при средней мощности печи во время работы 2,5 кВт. Потребленное количество электрическое энергии в этом случае составляет 1,5·2,5 = 3,750 кВт·ч, что примерно в 30 раз больше, чем для метода СВЧ обработки, обладающего объемным и адресным характером нагрева.

В то же время, данная оценка носит лишь качественный характер и окончательный вывод об энергоэффективности процесса СВЧ карбонизации образцов можно будет сделать лишь после завершения всех необходимых исследований и получения готового продукта.

# 5.1.3 Исследование распределения электромагнитного поля в СВЧ камере большого объема

Аналогичным указанному в п.5.1.1 способом было определено распределение поля в СВЧ камере большого объема. В рамках исследований в указанной СВЧ камере планируется разместить горизонтальный кварцевый реактор для карбонизации и активации образцов из хлопкового пуха в среде аргона и углекислого газа соответственно.

Специализированная СВЧ камера большого объема имеет вертикально расположенный ввод СВЧ излучения (прямоугольный волновод 72х34 мм), в центре верхней стенки камеры. Камера имеет форму, близкую к кубической, ее габариты 595(Ш)х600(В)х620(Г) мм, паспортная мощность СВЧ генератора 950 Вт. Внутренний объем камеры составляет 0,220 м<sup>3</sup>.

Определение распределения СВЧ мощности производилось аналогично Лист гофрированного предыдущему случаю. картона выполнен ПО горизонтальным размерам камеры (около 590х590 мм), на него закреплялись листы термобумаги. Затем сверху размещался еще один лист гофрокартона. Далее указанный пакет помещался горизонтально в СВЧ камеру на подставки, выполненные «уголком» из гофрокартона так, чтобы расстояние от верхней поверхности СВЧ камеры (выхода волновода) до поверхности термобумаги составляло соответственно 80, 200, 320, 350, 450 и 580 мм. Время экспозиции - 180 с. Водяная СВЧ нагрузка не использовалась. В одном случае измерение осуществлялось с введенным в камеру кварцевым реактором для оценки его распределение поля. Получившиеся в ходе влияния на измерения термограммы сведены на общий график и представлены на рисунках 5.3а) –

e). На рисунках обозначены: *H* - расстояние от нижней поверхности камеры до плоскости термобумаги; *h* - расстояние от верхней поверхности камеры (выхода волновода) до плоскости термобумаги; *P* – мощность CBЧ генератора в процентах от максимального значения; *t* - время экспозиции. Градация по цвету введена аналогично п.5.1.1 за исключением самого темного участка, соответствующего области потемнения термобумаги вследствие прогорания основы, происходящего после обесцвечивания.

Как видно на рисунке 5.3, зоны максимального воздействия СВЧ поля на термобумагу имеют в целом нерегулярный характер. Тем не менее, на расстоянии 80 мм от выхода волновода в центре листа наблюдается пятно эллиптической формы, что примерно соответствует теоретическим данным. Однако за счет переотражений от стенок камеры возникает суперпозиция СВЧ волн и картина распределения приобретает достаточно сложный характер.

Важно отметить, что на высоте предполагаемого размещения реактора (350 мм от выхода волновода) в области размещения образцов не наблюдается достаточной интенсивности поля, что требует применения дополнительных мер для фокусировки излучения, обладающего достаточными для проведения процесса карбонизации стабильностью, плотностью и интенсивностью. Примером таких мер является использование отражателей СВЧ излучения, устанавливаемых вокруг образца или использование специальных способов обработки исходного материала, повышающих диэлектрические потери в образцах.



Рисунок 5.3 – Общий вид термограмм на различных расстояниях от верхней поверхности СВЧ камеры большого объема: а) – 80 мм; б) – 200 мм; в) – 320 мм; г) – 350 мм (измерение с кварцевым реактором в камере); д) – 450 мм; е) – 580 мм

# 5.1.4. Карбонизация образцов из целлюлозного волокна (хлопковой ваты и пуха) в СВЧ камере большого объема

Следующим этапом после определения оптимальной зоны размещения образцов в большой СВЧ камере были проведены испытания образцов из целлюлозного волокна (хлопковой ваты и пуха).

Как показали предварительные испытания, образцы из хлопкового пуха, находящиеся в сухом состоянии (обработанные 5% Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub> и необработанные), даже при использовании специальных мер, ускоряющих процесс (затравки, отражатели СВЧ излучения) в СВЧ камере большого объема испытывают лишь частичную карбонизацию. При этом время экспозиции не имеет существенного значения. Одной из возможных причин данного затруднения является сравнительно низкая (по сравнению с СВЧ камерой малого объема) СВЧ воздействия энергии совокупности плотность В с низкими диэлектрическими потерями в испытуемом материале.

Для исследования причин затруднений, возникающих при карбонизации сухого хлопкового пуха, в качестве дополнительного материала была предложена хлопковая медицинская вата в рулонах (ГОСТ 5556-81). Повышенная средняя плотность формованной хлопковой ваты при сходном с хлопковым пухом химическим составом, являлась важным фактором, ускоряющим процесс карбонизации.

Однако СВЧ нагрев образцов из сухой хлопковой ваты (в форме дисков толщиной 10 мм), даже при использовании отражателей СВЧ излучения, приводил лишь к ограниченной карбонизации образцов, как и в случае с хлопковым пухом.

Тем не менее, экспериментально были установлены следующие условия, необходимые для обеспечения полной карбонизации образцов из целлюлозного волокна:

1. Образцы непосредственно перед СВЧ обработкой должны находиться во влажном состоянии (влажность более 30-40%), с пропиткой 5% раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

2. Образцы должны быть размещены в области с максимально возможной интенсивностью СВЧ воздействия.

При соблюдении указанных условий удалось достичь полной карбонизации образцов из хлопковой ваты и хлопкового пуха.

На рисунке 5.4 показан образец из хлопковой ваты (№ 1118-3) до и после карбонизации в СВЧ камере. Образец смочен в 5% растворе H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и карбонизирован в среде аргона в запечатанной лабораторной колбе из стекла. Масштаб левого и правого изображений одинаковый.



Рисунок 5.4 – Образец № 1118-3 из хлопковой ваты: а) – вид до СВЧ карбонизации (влажная вата, 5% Н<sub>3</sub>РО<sub>4</sub>, *m* = 11,96 г); б) – вид после СВЧ карбонизации (уголь, *m* = 0,726 г)

Как видно на рисунке 5.4, размеры образца до и после СВЧ карбонизации различаются незначительно, в то время как массы – более чем на порядок. Это может быть связано с образованием пористой структуры в образце при удалении продуктов пиролиза, вызванного СВЧ воздействием. Кроме того, образец был экспонирован во влажном состоянии, что необходимо учитывать при оценке процента выхода готового продукта.

Фрагменты СВЧ карбонизированного образца из хлопковой ваты № 1118-3 были исследованы на растровом электронном микроскопе EVO 40

фирмы ZEISS (Германия) в режиме вторичных электронов для получения растровых электронных (РЭМ) изображений его структуры.

На рисунке 5.5 представлены волокна со множественными вздутиями, которые могут свидетельствовать о взрывном характере образования газов внутри указанных образований.



Рисунок 5.5 – Множественные вздутия волокон образца из хлопковой ваты

При исследовании чешуек, взятых со стенок колбы, обнаружены микрочастицы (рисунок 5.6), по размерам и форме близкие к описанным в статье [3] сферическим образованиям из лигнина и углеродных частиц, образующихся при формировании углеродных волокон из лигнинсодержащего материала.







б)

Рисунок 5.6 – Сферические образования, предположительно из лигнина и углеродных частиц, образующиеся при карбонизации: а) – изображения из статьи [3]; б)– изображения, полученные в данной работе в ходе РЭМ исследования чешуек со стенок колбы

Для определения температуры и спектров излучения нагретых образцов из хлопковой ваты были проведены спектроскопические исследования с использованием спектрометра ближнего ИК-диапазона NIRQuest (Ocean Optics, США).



Рисунок 5.7 – Спектр излучения нагретого до свечения образца из хлопковой ваты в диапазоне длин волн λ = 0,9...2,5 мкм

Образец (№ 201119-1305) из смоченной 5% раствором  $H_3PO_4$  хлопковой ваты был разогрет в СВЧ камере до свечения, а затем быстро извлечен и исследован методом спектральной пирометрии в диапазоне длин волн  $\lambda = 0,9...2,5$  мкм. Определенная по спектру излучения температура наиболее нагретых областей образца составила 968 К (695 °C), что подтверждается измерениями, произведенными термопарным термометром Fluke 54IIB.

Как показали дальнейшие исследования, приведенные выводы относительно обработки целлюлозных волокон оказались применимы и для исходных образцов хлопкового пуха. При этом достаточно высокая интенсивность карбонизации влажных образцов пуха позволила в дальнейшем ограничить использование отражателей, упростив тем самым конструкцию установки.

# 5.1.5 Разработка схемы распределения потока газов для СВЧ пиролиза в СВЧ камере большого объема

Для карбонизации и активации образцов из хлопкового пуха была разработана и реализована схема распределения газовых потоков, создающих среду в области воздействия микроволн на образцы. На рисунке 5.8а представлен общий вид установки с системой распределения газов для СВЧ обработки образцов из целлюлозы, схема газораспределения представлена на рисунке 5.86.

Установка для пиролиза состоит из СВЧ камеры с генератором микроволн и системы газового снабжения, включающей баллоны с газом, кварцевый реактор, регуляторы, ротаметр, подводящие и отводящие трубки, склянку Дрекселя и другие элементы.

На схеме газовой системы (рисунок 5.86) обозначены: 1 – газовый баллон с CO<sub>2</sub> (10 л); 2 – баллон с аргоном (10 л); 3 – регулятор комбинированный УЗ0/АР40-КР1П-Р1; 4 - тройник пластиковый Т-образный, 10 мм; 5 – ротаметр *LZM*-6*T*; 6 – адаптер на кран быстрого соединения *Geolia*, 3/4"; 7 – экспериментальная СВЧ камера; 8 – кварцевый реактор (Ø75,5 мм, длина 495 мм); 9 – пробка резиновая конусная 50 мм; 10 – склянка Дрекселя 500 мл, стекло XC-1.





б)

Рисунок 5.8 – Газовая установка для СВЧ пиролиза образцов из целлюлозного волокна: а) – общий вид (без дверцы камеры); б) – принципиальная схема (затененной областью показана СВЧ камера большого объема)

### 5.1.6 СВЧ карбонизация образцов из хлопкового пуха в среде Ar/CO2

В разработанной установке проведена карбонизация серии образцов из хлопкового пуха (обработанных 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и необработанных) в среде Ar/CO<sub>2</sub>.

Ниже приведен пример (рисунок 5.9) исследования микроструктуры одного из образцов (№ 201127-2) хлопкового пуха с помощью электронной микроскопии. Образец был получен из хлопкового пуха, обработанного 5% раствором H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, а затем смоченного непосредственно перед испытанием раствором того же состава и карбонизированного в реакторе в среде аргона в течение 9 минут, а затем в среде CO<sub>2</sub> в течение 8 минут.



Рисунок 5.9 – РЭМ изображение морфологии карбонизированного образца № 201127-2: 1 – исходное волокно хлопкового пуха; 2 – нитевидные структуры бисерного типа, вероятно, из лигнина и фосфорсодержащих соединений

Помимо образования пористой структуры при СВЧ карбонизации, наблюдается формирование нитевидных структур бисерного типа, вероятно, связанных с осаждением лигнина и фосфорсодержащих продуктов. Как описано в работе [87], данное явление может происходить из-за преобладания поверхностного натяжения над вязкоупругостью при застывании ниточных микропотоков жидких продуктов пиролиза. Для определения химического состава указанных структурных элементов было получено два спектра (в точке 1 и точке 2) методом рентгеновского электронно-зондового микроанализа с помощью энергодисперсионного *SDD* кремниевого дрейфового детектора *X Flash* 1106.

По спектрам видно, что в ходе СВЧ нагрева образцов, помимо исходных углерода и кислорода, в нем образуется значительное количество фосфорсодержащих соединений, полученных из раствора ортофосфорной кислоты и подлежащих удалению при проведении дальнейшей активации.



Рисунок 5.10 – Спектр рентгеновского элементного микроэлементного микроанализа поверхности карбонизированного образца № 201127-2 в двух точках: 1 –на поверхности образца; 2 – на поверхности нитевидных структур бисерного типа

### 5.2 Выводы по разделу

1. Ha разработанной основе методики с использованием термочувствительных материалов определено распределение энергии поля в СВЧ камерах малого и большого объема с определением мест оптимального расположения образцов целлюлозного волокна проведения ИЗ для высокотемпературной СВЧ карбонизации.

2. Установлено, что при обработке в СВЧ камере малого объема образцов хлопкового пуха двух видов (обработанных 5%  $H_3PO_4$  и необработанных), время до воспламенения обработанных образцов, составляет 6,6 ± 2,1 с, а для образцов без пропитки время до воспламенения составляет 36,4 ± 5,9 с. При этом для обработанных образцов наблюдается резкая граница между карбонизированной и некарбонизированной областями. Необработанные образцы такой резкой границы не имеют, что может свидетельствовать о значительном влиянии обработки ортофосфорной кислотой на стойкость к возгоранию материала при нагреве СВЧ методом.

3. Выполнена оценка энергоэффективности процесса СВЧ карбонизации образцов из целлюлозного волокна (хлопкового пуха) по сравнению со стандартной технологией.

4. Отработана технология подготовки образцов из целлюлозных волокон для карбонизации в СВЧ камере большого объема. Исследованы структурные, температурные и спектральных характеристики образцов из хлопковой ваты, пропитанных 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> и карбонизированных СВЧ методом.

5. На основе СВЧ камеры большого объема разработана и собрана установка для карбонизации и активации образцов внутри кварцевого реактора в среде аргона и углекислого газов. В потоке газов Ar и CO<sub>2</sub> проведена высокотемпературная СВЧ карбонизация образцов хлопкового пуха во влажном (пропитка 5% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) состоянии до образования углей однородного черного цвета. Элементный микроанализ показал высокое содержание фосфора в образцах, карбонизированных методом СВЧ нагрева.

В дальнейших исследованиях планируется провести оптимизацию установки, выполнить активацию полученных образцов и произвести измерения адсорбционной емкости готового материала.

### 6 Электронно-микроскопические исследования и рентгеновский микроанализ хлопкового волокна

#### 6.1 Структура хлопкового волокна

В качестве высокомолекулярного органического соединения, подвергающегося процессу пиролизной карбонизации, в работе используется хлопковый пух или линт. Данный материал является побочным продуктом текстильного производства и представляет собой короткие (5-20 мм) хлопковые волокна, которые остаются на семенах хлопчатника после отделения основной массы более длинных волокон. Хлопковые волокна являются натуральными целлюлозными волокнами растительного происхождения, которые стоят на первом месте по содержанию наиболее чистой природной целлюлозы – до 96% от массы волокна.

Целлюлоза – один из наиболее распространённых биополимеров, входящих в состав клеточных стенок растений и микроорганизмов, обладает сложной надмолекулярной организацией [88]. Первичными элементам надмолекулярной структуры являются микрофибриллы, целлюлозы образующиеся за счет поперечной агрегации макромолекул целлюлозы. Микрофибриллы – это главные структурные компоненты клеточных стенок растений. Средний поперечный размер микрофибрилл составляет 6-8 нм, в то время как их длина может доходить до нескольких микрометров [89]. Группы параллельно расположенных микрофибрилл формируют более крупные структурные элементы волокна – фибриллы. В настоящее время большинство исследователей относят целлюлозу к аморфно-кристаллическим полимерам со Структура 65-75%. степенью кристалличности микрофибрилл характеризуется чередованием областей, имеющих высокую упорядоченность (кристаллитов) и слабо упорядоченных аморфных областей. В менее плотных аморфных областях энергия межмолекулярного взаимодействия значительно слабее, чем в плотноупакованных кристаллических, что делает их более

реакционноспособными и доступными для проникновения химических реагентов.

Отдельное хлопковое волокно - это тонкая (диаметр ~10-25 мкм), но очень длинная (до 60 мм) клетка, вырастающая на семенах хлопчатника и имеющая форму спирально закрученной сплющенной трубочки, сужающейся и закрытой со свободного конца и открытой со стороны семени. Внутри волокна проходит продольный канал, диаметр которого уменьшается в процессе созревания хлопчатника из-за увеличения толщины стенки клетки, которое происходит вовнутрь, в направлении к оси волокна. Традиционным представлением о строении клеточной стенки является выделение двух основных структурных частей – первичной Р и вторичной S стенок, которые сильно различаются по структуре и химическому составу [90]. Тонкая первичная стенка клетки – кутикула – имеет толщину порядка 0,2 мкм, а ее масса составляет 2,5-5% от массы волокна. Она на 10-50% состоит из целлюлозы, гемицеллюлоз, а также содержит жиры, воски, пектин, лигнин, азот и белковые вещества. Следует отметить, что содержание различных веществ в стеночной клетке, также как и параметры структурных элементов, имеют большой разброс в зависимости от сорта хлопка, места произрастания, погодных условий и прочих факторов. Жиро-восковые вещества находятся, в основном, на внешней стороне первичной стенки, что приводит к плохой смачиваемости волокон.

Вторичная стенка клетки образуется после завершения формирования первичной стенки в процессе созревания хлопка, ее толщина составляет 6-8 мкм. Вторичная клеточная стенка многослойна, она состоит из большого числа тончайших суточных отложений целлюлозы (в зрелом хлопке 25-30 слоев) на внутренней стороне первичной стенки (рисунок 6.1).



Рисунок 6.1 – Схема поперечного среза хлопкового волокна

Первичная И вторичная клеточные стенки имеют различную надмолекулярную структуру. В первичной стенке микрофибриллы имеют неупорядоченную ориентацию, переплетаются, образуя сетку, заполненную гемицеллюлозами, лигнином, белковыми примесями. Внешний слой вторичной стенки также имеет перекрестную фибриллярную структуру и состоит ИЗ 2-3 слоев фибрилл, противоположных ПО направлению закручивания. При этом фибриллы в каждом слое лежат параллельно друг другу под углом порядка 50° к оси волокна. Этот слой является переходным неупорядоченной фибриллярной структуры первичной OT стенки к упорядоченной структуре вторичной стенки. В следующих суточных слоях микрофибриллы наиболее упорядочены вторичной стенки И имеют наименьшее отклонение от оси волокна (не более 10-20°). В последнем внутреннем слое вторичной стенки, прилегающем к каналу волокна, микрофибриллы расположены менее плотно, под большим углом наклона и менее упорядоченно, чем в основном слое вторичной стенки. В этом слое присутствует значительное количество нецеллюлозных веществ. Канал волокна заполнен остатками протоплазмы в виде белковых веществ, содержит различные минеральные соли и комплекс микроэлементов [91].

Структура хлопкового волокна обуславливает его высокую пористость – порядка 30% и более – которая является важной характеристикой материала. По мнению одних авторов в основной толще вторичной стенки содержание микропор незначительно, т.к. фибриллы этого слоя ориентированы строго

параллельно и плотно упакованы. Однако, по утверждению других авторов, как в отдельных суточных слоях, так и между ними имеются несплошности, поры, микрощели – именно они оказывают большое влияние на поведение хлопковых волокон при различных процессах обработки [92]. Наиболее рыхлыми местами, содержащими значительное количество микро- и мезопор, является слой, непосредственно прилегающий к каналу волокна, а также переходная область между первичной и вторичной клеточными стенками.

В процессе пиролизной карбонизации надмолекулярная фибриллярная структура исходного хлопкового волокна сохраняется, предопределяя структуру и свойства получаемого углеродного материала [93]. В частности, сохраняется непрерывный характер активированных волокон, что обеспечивает хорошую электропроводность вдоль направления осей волокон, а это, в свою очередь, позволяет достичь высоких значений удельных мощностных характеристик электрохимических суперконденсаторов. Кроме того, ввиду специфической формы волокон, пористость активированных образцов сосредоточена на поверхности волокон, что обеспечивает хороший доступ к активным центрам и облегчает контроль диаметра и длины пор.

### 6.2 Исследования микроструктуры и элементного состава волокон хлопкового пуха

Исследования морфологии и особенностей структуры хлопковых волокон проводили методом растровой электронной микроскопии на аналитическом микроскопе РЭМ EVO 40 фирмы Zeiss (Германия), позволяющем получать качественные изображения с высоким разрешением для широкого спектра образцов. Исследования проводили в режиме вторичных электронов, при ускоряющем напряжении 5-15 кВ.

Исследования элементного состава проводили методом рентгеновского электронно-зондового микроанализа с помощью энергодисперсионного SDD

кремниевого дрейфового детектора X Flash 1106, имеющего высокое пространственное разрешение и локальную чувствительность.

Напыление тонкого (~5 нм) токопроводящего слоя алюминия на поверхность образцов проводили методом высоковакуумного испарения на установке Vacuum Evaporators JEE 420 Jeol.

Образцы хлопкового пуха фиксировали на стандартных столикахдержателях с помощью двустороннего токопроводящего скотча.

### 6.2.1 Хлопковый пух исходный

Для обеспечения стока заряда электронного зонда при электронномикроскопических исследованиях на образец исходного хлопкового пуха был напылен тонкий слой алюминия.

На рисунке 6.2 представлена микрофотография исходного хлопкового пуха. На изображении видно, что волокна имеют вид извитой сильно сплюснутой трубочки. Толщина основной массы волокон, которая определяется диаметром (шириной) сплюснутых волокон, лежит в диапазоне 15-20 мкм. Встречаются и более тонкие волокна с толщиной 4-6 мкм.



Рисунок 6.2 – Хлопковый пух исходный

На поверхности многих волокон хорошо просматривается фибриллярная надмолекулярная структура. На рисунке 6.3а фибриллы пересекаются, а на рисунке 6.3б они расположены достаточно параллельно. Поперечный размер фибрилл составляет порядка 100 нм. В некоторых местах можно увидеть межфибриллярные щели и прослойки.



Рисунок 6.3 – Фибриллярная структура волокна: a – x10000; б – x50000

Следует отметить большое количество загрязнений в виде компактных микрочастиц, находящихся на поверхности волокон (рисунок 6.4). Как известно, хлопковое волокно содержит до 95% целлюлозы и, соответственно, не менее 5% различных минеральных примесей.



Рисунок 6.4 – Загрязнения на поверхности хлопкового волокон

Спектры характеристического рентгеновского излучения были сняты как с сильно загрязненных областей поверхности, так и с областей без видимых загрязнений.



Рисунок 6.5 – а – поверхность волокна; б – спектр с загрязненной области 1; (пик Al дает напыленный токопроводящий слой)

На рентгеновском спектре (рисунок 6.56) с сильно загрязненной области 1 (рисунок 6.5а) присутствуют пики: C, O, Ca, Si, Mg, K, S, Fe, Na (пик Al дает напыленный токопроводящий слой). Наиболее часто в компактном виде встречаются частицы Ca и Si.

Для сырого хлопка характерно наличие таких минеральных веществ и микроэлементов. Сопутствующие целлюлозе вещества располагаются между пачками макромолекул и фибриллами [91]. На спектрах с «чистой» поверхности – без видимых частиц – также присутствуют характеристические пики вышеприведенных элементов в различных сочетаниях, но в значительно меньших количествах.

#### 6.2.2 Хлопковый пух, пропитанный ортофосфорной кислотой

Для получения углеродного материала из хлопкового пуха (линта) используются разные методы его предварительной обработки. Наиболее распространенный метод – это поверхностная активация ортофосфорной

кислотой (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>). При проведении стандартной процедуры пиролитической карбонизации (температура выше 500°С и инертная среда) ортофосфорная кислота действует как антипирен, регулируя скорость и очерёдность протекания реакций пиролиза хлопкового волокна. Более того, предварительная пропитка в ортофосфорной кислоте приводит к сдвигу температуры пиролиза в область более низких температур, что способствует протеканию преимущественно реакции дегидратации пиранозных звеньев целлюлозы, тем самым повышая выход углерода в конечном продукте [94].

Обработку хлопкового пуха проводили следующим образом: образцы исходного волокна пропитывали 5% раствором ортофосфорной кислоты в течение 1 часа при комнатной температуре, затем извлекали из раствора, отжимали и сушили на воздухе в течение 24 часов.

Пропитанный пух исследовали как без напыления токопроводящего слоя, так и с напылённым слоем Al. Возможность получать электронномикроскопические изображения пропитанных волокон без напылённого токопроводящего слоя свидетельствует о том, что после пропитки в ортофосфорной кислоте их поверхностная проводимость увеличивается. Это, вероятно, происходит вследствие поверхностной активации целлюлозных волокон под действием фосфорной кислоты [95].

Однако получить качественные изображения с высоким разрешением без напыления токопроводящей пленки не удалось.

На рисунке 6.6 представлена микрофотография хлопкового пуха, пропитанного ортофосфорной кислотой.

На изображении можно видеть, что поверхность волокон после пропитки стала значительно чище. Вероятно, отчасти это произошло за счет механической смывки микрочастиц загрязнений раствором кислоты.



Рисунок 6.6 – хлопковый пух, пропитанный ортофосфорной кислотой

Также следует отметить появление ровных изломов волокон (рисунок 6.7), которые проходят по местам стыков фибрилл (отмеченных на рисунках (а) и (б) стрелками) – наиболее вероятных участков для поперечного расщепления волокна, что свидетельствует о начале гидролиза макромолекул целлюлозы.

На изломе волокна (рисунок 6.7в) можно видеть узкий канал, а также просматриваются торцы фибрилл, образующих вторичную клеточную стенку.



а

б



В

Рисунок 6.7 – Поперечный изломы пропитанного волокна: а – излом, б – трещина по месту стыка фибрилл, в – поверхность излома

В некоторых местах на поверхности волокон наблюдаются некие «вздутия», которые, вероятно, образовались вследствие деструкции (гидролиза) вторичной клеточной стенки в результате пропитки хлопкового волокна раствором ортофосфорной кислоты (рисунок 6.8).



Рисунок 6.8 – Вздутие на поверхности волокна

На рисунке 6.9 представлен рентгеновский спектр с поверхности волокна, пропитанного ортофосфорной кислотой.



Рисунок 6.9 – Рентгеновский спектр с поверхности пропитанного волокна

Как видно, практически отсутствуют пики S, Ca, K, Fe, Al, Mg и Si, идентифицированные на спектре исходного хлопкового волокна. Это свидетельствует о том, что фосфорная кислота действует не только как

антипирен при пиролитической карбонизации целлюлозного волокна, но и удаляет минеральные примеси в результате химического взаимодействия.

Значимый ПИК характеристического излучения фосфора на рентгеновском спектре (помимо пиков углерода и кислорода) можно объяснить химическим взаимодействием ортофосфорной кислоты С функциональными группами глюкозных звеньев макромолекул целлюлозы. С одной стороны, фосфорная кислота действует как катализатор, способствуя разрыву гликозидной связи, а с другой стороны, облегчает сшивание образующихся олигосахаридов через циклизацию, конденсацию И возможность сочетания органических веществ, образующих фосфатные связи, таких как фосфаты и полифосфатные эфиры [95].

## 6.3 Хлопковый пух (непропитанный) после термической обработки в СВЧ камере

После термической обработки образцов исходного хлопкового пуха были проведены электронно-микроскопические исследования волокон.

На электронных микрофотографиях (рисунок 6.10а) видно, что на поверхности непропитанных волокон после термической обработки в СВЧ камере наблюдаются многочисленные микрочастицы, повышение извитости волокон, а также их расщепление на макрофибриллярные структуры.







Рисунок 6.10 – Поверхность волокна: а- общий вид; б – частицы на волокнах; в – расщепление волокна

На рисунке 6.11а представлена микрофотография частицы, спектр с которой приведен на рисунке 6.11б. Элементный анализ показал, что состав частиц на поверхности волокон совпадает с составом частиц в исходном материале (рисунок 6.5).




Рисунок 6.11 – а- частицы на поверхности; б – спектр с частицы, указанной стрелкой

После нагрева частицы примеси как бы обособились, уплотнились, появились многочисленные мелкие частички. Вероятно, происходит разложение минеральных примесей (в том числе загрязнений) и частичная карбонизация.

## 6.4 Хлопковый пух (пропитанный) после обработки в СВЧ камере

После термической обработки в СВЧ камере поверхность пропитанных волокон более чистая, заметного повышения извитости и расщеплений волокон, как при СВЧ обработке непропитанных образцов, не наблюдается (рисунок 6.12). Как ранее было отмечено, значительное повышение чистоты волокон наблюдалось уже после обработки хлопкового пуха в растворе ортофосфорной кислоты.



Рисунок 6.12 – Хлопковый пух, пропитанный, после термической обработки в СВЧ камере

Однако при больших увеличениях на части волокон можно видеть значительное изменение рельефа поверхности (Рисунок 6.13).



Рисунок 6.13 – Поверхность пропитанных волокон после СВЧ обработки: а- x3000; б - x10000

Так на рисунке 6.13б на левом волокне видна фибриллярная структура, а поверхность правого волокна сплошь покрыта микрочастицами, размеры которых не превосходят 1,5 мкм. На рисунке 6.14а представлен фрагмент поверхности волокна, покрытого частицами, образовавшимися при термической обработке в СВЧ камере. Спектр, снятый с данной области, представлен на рисунке 6.14б.



Рисунок 6.14 – а - частицы на поверхности; б – рентгеновский спектр

В рентгеновском спектре (рисунок 6.14б), помимо пиков углерода, кислорода и алюминия присутствует только пик фосфора. Вероятно, в

процессе термической обработки образовались фосфаты и полифосфатные эфиры органических веществ (в данном случае, например, с участием олигосахаридов целлюлозы).

## 6.5 Выводы по разделу

Хлопковый пух состоит из волокон длиной порядка 5-15 мм и толщиной 15-20 мкм. На поверхности волокон просматривается надмолекулярная фибриллярная структура. При электронно-микроскопических исследованиях и рентгеновском микроанализе было выявлено сильное загрязнение исходного материала минеральными веществами и микроэлементами. Данные загрязнения находятся на поверхности волокон в виде компактных микрочастиц разнообразной формы и различного элементного состава (С, О, Са, Si, Mg, K, S, Fe, Na), а также располагаются в щелях между макрофибриллами, в порах, трещинах, и других дефектах поверхности волокна.

Пропитка хлопкового пуха в ортофосфорной кислоте приводит к значительному снижению загрязнения поверхности волокон частицами нецеллюлозных веществ, растворению внешних жиро-восковых слоев кутикулы. Отмечено повышение электрической проводимости целлюлозных волокон вследствие их поверхностной активации под действием фосфорной кислоты. Появление поперечных изломов волокон и «вздутий» на поверхности свидетельствуют о начале деструкции (гидролиза) макромолекул целлюлозы в результате пропитки раствором ортофосфорной кислоты.

Термическая обработка непропитанных волокон в СВЧ камере приводит к продольному расщеплению волокон и повышению их извитости, происходит разложение и частичная карбонизация минеральных примесей и загрязнений, находившихся на поверхности исходных волокон.

После термической обработки пропитанных образцов хлопкового пуха в СВЧ камере на поверхности части волокон отмечено появление

многочисленных микрочастиц с размерами менее 1,5 мкм, и элементным составом – С, О, Р. Вероятно, эти частицы представляют собой фосфаты и полифосфатные эфиры органических веществ. Других заметных изменений морфологии волокон не отмечено.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основной целью исследования являлось выявление и изучение эффектов влияния микроволнового воздействия на процессы пиролизной карбонизации высокомолекулярных органических соединений и на свойства получаемого таким способом продукта.

Проведён анализ материалов научных публикаций, касающихся выбора и свойств исходного сырья для получения углематериала и вариантов его предварительной обработки для последующей карбонизации. На основе этого анализа в качестве исходного сырья для карбонизации выбрано целлюлозное волокно в виде хлопкового пуха, предварительно пропитанного 5% водным раствором ортофосфорной кислоты.

Разработано оптимизированное по своим характеристикам исследовательское СВЧ нагревающее устройство для проведения процессов микроволновой карбонизации целлюлозного волокна и активации уже карбонизированного продукта. По совокупности решаемых на данном этапе исследований задач выбрана электродинамическая система, выполненная в виде камеры лучевого типа.

Произведён расчет распределения поля излучения в СВЧ нагревающей камере с одним источником и излучателем в виде прямоугольного волновода сечением 72 34 мм, работающего на основном типе волны H10. Длина волны возбуждения волновода выбрана стандартной и составляет l=12,24 см

Экспериментально определено распределение энергии поля для СВЧ камер малого и большого объема с определением места оптимального расположения кварцевого реактора с образцами из целлюлозного волокна для проведения высокотемпературной СВЧ карбонизации.

Сделаны выводы о возможности применения специализированных отражающих элементов в СВЧ камере, создающих оптимальную напряжённость электрической составляющей электромагнитного поля в области воздействия электромагнитной волны на карбонизируемое вещество.

На основе СВЧ камеры большого объема разработана и собрана установка для карбонизации и активации образцов внутри кварцевого реактора в среде аргона и углекислого газа.

На основе аналитического обзора контактных и бесконтактных методов объектов измерения температуры В условиях высокоинтенсивных электромагнитных полей обоснование сделано применения метода спектральной пирометрии ДЛЯ задач измерения температуры карбонизируемого в выбранной СВЧ установке вещества.

Разработано конструктивное решение применения метода спектральной пирометрии с использованием запредельного волновода. Использование данного конструктивного решения позволяет максимально воспользоваться всеми преимуществами метода спектральной пирометрии при измерении как стационарной температуры обрабатываемого объекта, так и динамики ее изменения в условиях воздействия СВЧ излучения.

Проведено экспериментальное исследование карбонизации образцов целлюлозного волокна в СВЧ камере лучевого типа. Карбонизации подвергались как предварительно обработанные активирующим агентом образцы, так и необработанные. Выявлены минимально необходимые условия для полной карбонизации с точки зрения распределения электромагнитного поля в камере, произведена энергетическая оценка процесса СВЧ карбонизации.

Исследованы структурные, температурные и спектральные характеристики образцов из хлопковой ваты, пропитанных 5% H3PO4 и карбонизированных СВЧ методом.

Проведены исследования элементного состава, морфологии и особенностей структуры хлопковых волокон.

Выявлено сильное загрязнение исходного материала минеральными веществами и микроэлементами. Данные загрязнения находятся на поверхности волокон в виде компактных микрочастиц разнообразной формы и различного элементного состава (С, О, Са, Si, Mg, K, S, Fe, Na), а также

располагаются в щелях между макрофибриллами, в порах, трещинах, и других дефектах поверхности волокна.

Установлено значительное снижение загрязнения поверхности волокон частицами не целлюлозных веществ, растворение внешних жиро-восковых слоев кутикулы после пропитки хлопкового пуха в ортофосфорной кислоте.

Отмечено повышение электрической проводимости целлюлозных волокон вследствие их поверхностной активации под действием фосфорной кислоты. Появление поперечных изломов волокон и «вздутий» на поверхности свидетельствуют о начале деструкции (гидролиза) макромолекул целлюлозы в результате пропитки раствором ортофосфорной кислоты.

Установлено, что термическая обработка непропитанных волокон в СВЧ камере приводит к продольному расщеплению волокон и повышению их извитости, разложению и частичной карбонизации минеральных примесей и загрязнений, находившихся на поверхности исходных волокон.

Отмечено появление многочисленных микрочастиц с размерами менее 1,5 мкм и элементным составом – С, О, Р на поверхности части волокон после термической обработки пропитанных образцов хлопкового пуха в СВЧ камере. Других заметных изменений морфологии волокон не отмечено.

Установлено, что метод высокотемпературной СВЧ карбонизации материалов из целлюлозных волокон по критерию энергоэффективности значительно превосходит классические методы обработки в термической печи.

В целом, задачи, поставленные перед проектом, выполнены в полном объёме, цель достигнута.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. S.-H. Moon, J.-W. Shim, A novel process for  $CO_2/CH_4$  gas separation on activated carbon fibers-electric swing adsorption, J. Colloid Interface Sci. 298 (2006) 523–528.

2. E. Ayranci, O. Duman, Adsorption of aromatic organic acids onto high area activated carbon cloth in relation to wastewater purification, J. Hazard. Mater. 136 (2006) 542–552.

3. M. Toyoda, Y. Nanbu, T. Kito, M. Hiranob, M. Inagaki, Preparation and performance of anatase-loaded porous carbons for water purification, Desalination 159(2003) 273–282.

4. S.E. Iyuke, W.R.W. Daud, A.B. Mohamad, A.A.H. Kadhum, Z. Fisal, A.M. Shariff, Application of Sn-activated carbon in pressure swing adsorption for purification of H2, Chem. Eng. Sci. 55 (2000) 4745–4755.

5. A.M. Ribeiro, J.M. Loureiro, Simulation of toxic gases and vapours removal by activated carbon filters. Chem. Eng. Sci. 57 (2002) 1621–1626.

6. X. Quan, Y. Zhang, S. Chen, Y. Zhao, F. Yang, Enhanced production of methane from waste activated sludge by the combination of high-solid anaerobic digestion and microbial electrolysis cell with iron–graphite electrode, J. Mol. Catal. A: Chem. 263(2007) 216–222.

7. A.M. Fuente, G. Pulgar, F. Gonza<sup>'</sup>lez, C. Pesquera, C. Blanco, Activated carbon supported Pt catalysts: Effect of support texture and metal precursor on activity of acetone hydrogenation, Appl. Catal.A Gen. 208 (2001) 35–46.

8. Anbao Yuan, Qinglin Zhang, Electrochem. Commun, A novel hybrid manganese dioxide/activated carbon supercapacitor using lithium hydroxide electrolyte, 8 (2006) 1173–1178.

9. H. Oda, Y. Nakagawa, Removal of ionic substances from dilute solution using activated carbon electrodes, Carbon 41 (2003) 1037–1047.

10. S. Biloe, V. Goetz, A. Guillot, Optimal Design of an Activated Carbon for an Adsorbed Natural Gas Storage System, Carbon 40 (2002) 1295–1308.

11. Yongbin Ji, Tiehu Li, Li Zhu, Xiaoxian Wang, Qilang Lin. Preparation of activated carbons by microwave heating KOH activation. Applied Surface Science 254 (2007) 506–512.

 A.-H. Lu, J.-T. Zheng, Study of Microstructure of High-Surface-Area Polyacrylonitrile Activated Carbon Fibers, Journal of Colloid and Interface Science, 236 (2001) 369-374.

13. M. Kruk, B. Dufour, E.B. Celer, T. Kowalewski, M. Jaroniec, K. Matyjaszewski, Synthesis of Mesoporous Carbons Using Ordered and Disordered Mesoporous Silica Templates and Polyacrylonitrile as Carbon Precursor, The Journal of Physical Chemistry B, 109 (2005) 9216-9225.

14. J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A.P. Watkinson, Preparation of activated carbon from lignin by chemical activation, Carbon, 38 (2000) 1873-1878.

15. M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl2, Applied Surface Science, 252 (2006) 5967-5971.

16. Nabais, Joao & Carrott, Peter & Ribeiro Carrott, M. M. & Menéndez, J. Angel. (2004). Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. Carbon. 42. 1315-1320. 10.1016/j.carbon.2004.01.033.

17. Holland KM. Production active using microwave discharge. USPatent #5,364,821, 1994.

18. Norman M, Cha CY. Production of activated carbon from coalchars using microwave energy. Chem Eng Commun 1996;140: 87–110.

19. Haque KE, Kondos PD, MacDonal RJC, Laforest DE.Microwave activation of carbon. Canada Patent CA 200824, 1991.

20. Holland KM. Regeneration of carbons. UK Patent GB 942666, 994.

21. Kong Y, Cha CY. Microwave-induced regeneration of NOx satured char. Energy Fuels 1996;61, 245–9.

22. J.M. Valente Nabaisa, P.J.M. Carrotta, M.M.L. Ribeiro Carrotta, J.A. Menendez. Preparation and modification of activated carbon fibresby microwave heating. Carbon 42 (2004) 1315–1320.

23. Hui Deng, Genlin Zhang, Xiaolin Xu, Guanghui Tao, Jiulei Dai. Optimization of preparation of activated carbon from cotton stalk by microwaveassisted phosphoric acid-chemical activation, Journal of Hazardous Materials182 (2010) 217–224.

24. K.Y. Foo, B.H. Hameed, Microwave-assisted preparation of oil palm fiber activated carbon for methylene blue adsorption, Chemical Engineering Journal166 (2011) 792–795.

25. Nabais JMV, Carrott PJM, Carrott MMLR, Menendez JA. Preparation and modification of activated carbon fibres by microwave heating. Carbon 2004;42 (7):1315–20.

26. Qixia Liu, Tao Ji, Lifen He and Qiang Gao, Preparation and Pore Structure of Jute-Based Activated Carbon Fibers by Microwave Assisted H3PO4 Activation, Applied Mech. and Mater., v. 184-185, 2012, pp. 1428-1432.

27. Крапивницкая Т.О., Богдашов А.А., Денисенко А.Н., Глявин М.Ю., Песков Н.Ю., Семенычева Л.Л., Ворожцов Д.Л. Экспериментальное исследование СВЧ-пиролиза торфа. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология, 2019, т.9, №4, с. 750-758.

28. Motasemi F, Afzal MT. A review on the microwave-assisted pyrolysis technique. Renew Sustain Energy Rev 2013;28:317–30.

29. Li Y, Zhang D, Han M, He J, Wang Y, Wang K, et al. Fabrication of the phosphorus doped mesoporous carbon with superior capacitive performance by microwave irradiation under ambient atmosphere: an ultra-facile and energy-efficient method. Appl Surf Sci 2018;458:119–28.

30. Xin-Hui D, Srinivasakannan C, Jin-Hui P, Li-Bo Z, Zheng-Yong Z. Comparison of activated carbon prepared from Jatropha hull by conventional heating and microwave heating. Biomass Bioenergy 2011;35:3920–6.

31. Hesas RH, Daud WMAW, Sahu JN, Arami-Niya A. The effects of a microwave heating method on the production of activated carbon from agricultural waste: a review. J Anal Appl Pyrolysis 2013;100:1–11.

32. Guo Q, Sun D-W, Cheng J-H, Han Z. Microwave processing techniques and their recent applications in the food industry. Trends Food Sci Technol 2017;67: 236–47.

33. Шурыгина В. Суперконденсаторы: размеры меньше, мощность выше // Электроника: НТБ. 2009. № 7. С. 10–20.

34. Carbons for electrochemical energy storage and conversion systems // Eds. F. Beguin, E. Frackowiak. Boca Raton: CRC Press, 2010. 517 p.

35. Вараксин А. Ю., Деньщиков К. К. Гибридный накопитель энергии с использованием статических компенсаторов реактивной мощности и суперконденсаторов для обеспечения качества электроснабжения потребителей нефтегазовой индустрии // Евразийское научное объединение. 2017. Т. 1, № 12 (34). С. 40–42.

36. Атаманюк И. Н., Вервикишко Д. Е., Саметов А. А. [и др.]. Исследование перспективных электродных материалов суперконденсаторов для применения в энергетических установках на основе возобновляемых источников энергии // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». 2013. № 11 (133). С. 92–98.

37. Cai J. High–Performance Supercapacitor Electrode Materials from cellulose–Derived Carbon Nanofibers. // J. Cai, H. Niu, Zh. Li et al. // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – P. 14946–14953

38. Izadi–Najafabadi A. High–Power Supercapacitor Electrodes from Single–Walled Carbon Nanohorn/Nanotube Composite./ A. Izadi–Najafabadi, T. Yamada, D.N. Futaba et al. // ACS Nano. – 2011. – Vol. 5. – No. 2. – P. 811–819.

39. Zhu Y. Exfoliation of Graphite Oxide in Propylene Carbonate and Thermal Reduction of the Resulting Graphene Oxide Platelets. / Y. Zhu, M.D. Stoller, W. Cai et al.// ACS Nano. – 2010. – Vol. 4. – No. 2. – P. 1227–1233.

40. Tan Y.B. Graphene for supercapacitor applications. / Y.B. Tan, J.-M. Lee // Journal of Materials Chemistry A. – 2013. – Vol. 1. – P. 14814 – 14843.

41. Li J. Water bamboo–derived porous carbons as electrode materials for supercapacitors./ J. Li, Q. Wu // New Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 39. – P. 3859–3864.

42. Adinaveen T. Surface and porous characterization of activated carbon prepared from pyrolysis of biomass (rice straw) by two–stage procedure and its applications in supercapacitor electrodes. / T. Adinaveen, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya et al.// J. Mater. Cycles Waste Manag. – 2015. – Vol. 17. – P. 736–747.

43. F. Adib, A. Bagreev, T.J. Bandosz, Analysis of the Relationship between H2S Removal Capacity and Surface Properties of Unimpregnated Activated Carbons, Environmental Science & Technology, 34 (2000) 686-692.

44. Y.-R. Nian, H. Teng, Nitric Acid Modification of Activated Carbon Electrodes for Improvement of Electrochemical Capacitance, Journal of The Electrochemical Society, 149 (2002) A1008-A1014.

45. H.A. Andreas, B.E. Conway, Examination of the double-layer capacitance of an high specific-area C-cloth electrode as titrated from acidic to alkaline pHs, Electrochimica Acta, 51 (2006) 6510-6520.

46. Y. Önal, C. Akmil-Başar, Ç. Sarıcı-Özdemir, Elucidation of the naproxen sodium adsorption onto activated carbon prepared from waste apricot: Kinetic, equilibrium and thermodynamic characterization, Journal of Hazardous Materials, 148 (2007) 727-734.

47. M. Kazemipour, M. Ansari, S. Tajrobehkar, M. Majdzadeh, H.R. Kermani, Removal of lead, cadmium, zinc, and copper from industrial wastewater by carbon developed from walnut, hazelnut, almond, pistachio shell, and apricot stone, Journal of Hazardous Materials, 150 (2008) 322-327.

48. M. Olivares-Marín, C. Fernández-González, A. Macías-García, V. Gómez-Serrano, Preparation of activated carbon from cherry stones by chemical activation with ZnCl2, Applied Surface Science, 252 (2006) 5967-5971.

49. Ç.d. Şentorun-Shalaby, M.G. Uçak-Astarlıog'lu, L. Artok, Ç. Sarıcı, Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam

pyrolysis/activation from apricot stones, Microporous and Mesoporous Materials, 88 (2006) 126-134.

50. Савельева Ю. Р. Получение активного угля из скорлупы кедрового ореха /Ю. Р. Савельева, А. Н. Кряжов, М. С. Богомолов и др. // Химия растительного сырья. – 2003. – Т. 4.– С. 61 – 64.

51. Касьянов Г. И. Производство активного угля из скорлупы косточек плодовых культур и его регенерация / Г. И. Касьянов, И. Нематуллаев, И.А. Палагина, С. В. Золотокопова // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 1996. – Т. 5-6. – 1996. – С. 87.

52. G. Wang, L. Zhang, J. Zhang, A review of electrode materials for electrochemical supercapacitors, Chemical Society Reviews, 41 (2012) 797-828.

53. M. Vangari, T. Pryor, L. Jiang, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, Journal of Energy Engineering, 139 (2013) 72-79.

54. З.Д. Ковалюк, С.П. Юрценюк, В.М. Боднарашек и др. Электродный материал суперконденсаторов из пиролизного углерода, полученного из органического сырья растительного происхождения // Электрохимическая энергетика. 2010. Т.10, №4. С. 208-213.

55. M. Fujishige, I. Yoshida, Y. Toya, Y. Banba, K.-i. Oshida, Y.-s. Tanaka, P. Dulyaseree, W. Wongwiriyapan, K. Takeuchi, Preparation of activated carbon from bamboo-cellulose fiber and its use for EDLC electrode material, Journal of Environmental Chemical Engineering, 5 (2017) 1801-1808.

56. K. Babel, K. Jurewicz, KOH activated carbon fabrics as supercapacitor material, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 65 (2004) 275-280.

57. C.-I. Su, C.-M. Wang, K.-W. Lu, W.-C. Shih, Evaluation of activated carbon fiber applied in supercapacitor electrodes, Fibers and Polymers, 15 (2014) 1708-1714.

58. C.-I. Su, W.-C. Shih, C.-M. Wang, Y.-S. Liu, S.-P. Wu, Effect of high temperature treatment on electrochemical properties of activated carbon fabric in supercapacitor application, Fibers Polymers, 14 (2013) 1808-1816.

59. Табаров Ф.С. Получение и свойства волокнистых углеродных материалов для электродов суперконденсаторов // Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук // ФГАОУВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

60. Wenya Aoa, Jie Fua, Xiao Maoa, Qinhao Kanga, Chunmei Rana, Yang Liua, Hedong Zhanga, Zuopeng Gaoa, Jing Lia,b, Guangqing Liua, Jianjun Daia, Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review //Renewable and Sustainable Energy Reviews, 92 (2018) 958-979.

61. El-Hendawy A. N. A. An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb2+ cations //Applied Surface Science.  $-2009. - V. 255. - N_{\odot}. 6. - P. 3723-3730.$ 

62. Azargohar R., Dalai A. K. Steam and KOH activation of biochar: Experimental and modeling studies //Microporous and Mesoporous Materials. – 2008. – V. 110. – №. 2-3. – P. 413-421.

63. Zeriouh A., Belkbir L. Thermal decomposition of a Moroccan wood under a nitrogen atmosphere //Thermochimica acta. – 1995. – V. 258. – P. 243-248.

64. Hulicova-Jurcakova D. et al. Highly stable performance of supercapacitors from phosphorus-enriched carbons //Journal of the American Chemical Society.  $-2009. - V. 131. - N_{\odot}. 14. - P. 5026-5027.$ 

65. Olivares-Marín M. et al. Thermal behaviour of lignocellulosic material in the presence of phosphoric acid. Influence of the acid content in the initial solution //Carbon (New York, NY).  $-2006. - V.44. - N_{\odot}.11. - P.2347-2350.$ 

66. Jagtoyen M., Derbyshire F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H3PO4 activation //Carbon. – 1998. – V. 36. –  $N_{2}$ . 7-8. – P. 1085-1097.

67. Архангельский Ю.С., Девяткин И.И. Сверхвысокочастотные нагревательные установки для интенсификации технологических процессов. Издательство Саратовского университета, 1983, 140 с.

68. Фрадин А.З. Антенно-фидерные устройства. / А.З. Фрадин. М.: «Связь», 1977. 440 с.

69. Никольский В.В. Электродинамика и распространение радиоволн. / В.В. Никольский, Т.И. Никольская. М.: Наука, 1989. 543 с.

70. Mozgovoi Y.D., Khritkin S.A., Mamontov A.V. Electromagnetic fields modeling in the beam-type microwave cavities // 2018 International Conference on Actual Problems of Electron Devices Engineering (APEDE). Saratov, 2018. P. 120-125.

71. Магунов А.Н. Лазерная термометрия твердых тел. – М.: Физматлит, 2001. – 224 с.

72. Аржанников А.В, Ахметов Т.Д., Калинин П.В. Стенд для исследований по СВЧ нагреву и превращению веществ. ИЯФ, 2004, 19 с.

73. Kappe Oliver C. How to measure reaction temperature in microwaveheated transformation. Chemical Sos. Rev. 2013. 42, p. 4977-4990.

74. Will H, Scholz P, Ondruschka B. Heterogeneous gas-phase catalysis under microwave irradiation – a new multi-mode microwave applicator. Topics in catalysis. 2004, v. 29, p. 175-182.

75. Xiaowei J., Huigang W., Jianwei W. Methane dry and mixed reforming on the mixture of bio-char and nickel-based catalyst with microwave assistance. J. of Analytical and Applied Pyrolysis. 2017, v. 25, p. 318-327.

76. Дивин А.Г., Пономарев С.В. Методы и средства измерений, испытаний и контроля. Ч.З. Издательство ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2013. 116 с.

77. Garcia-Banos B., Reinosa J., et.al. Temperature Assessment of Microwave-Enhanced Heating Processes. Scientific Reports | (2019) 9:10809 | https://doi.org/10.1038/s41598-019-47296-0

78. Ramirez A., Hueso J., Mallada R. In situ temperature measurements in microwave-heated gas-solid catalytic systems. Detection of hot spots and solid-fluid temperature gradients in the ethylene epoxidation reaction. Chemical Engineering Journal, 2017, v.316, №15. p. 50-60. <u>https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.077</u>

79. Магунов А.Н. Спектральная пирометрия. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2012.

80. Магунов А.Н., Лапшинов Б.А., Суворинов А.В. Разработка приборов для измерения температуры объектов с неизвестной излучательной способностью. Инновации. 2015, № 4 (198), с. 13 – 16.

81. Лапшинов Б.А, Суворинов А.В., Тимченко Н.И. Определение температуры излучающего объекта методом спектральной пирометрии. Электроника НТБ. 2018, №6 с. 116-119.

82. Тимченко Н.И. Программа для ЭВМ "SPECTRAL PYROMETRY" v.3.1. Номер гос. регистрации 2016661057от 28.09.2016.

83. Мамонтов А.В., Нефедов В.Н., Хриткин С.А. Применение запредельных волноводов для пирометрических измерений. Измерительная техника, 2018, № 7, с. 55-57.

84. Лебедев И. В. Техника и приборы СВЧ. Т. 1. М.: Высшая школа, 1970.

85. White Paper. Guide To Thermal Paper. Selection, Usage & Archiving // Brother Mobile Solutions, Inc. – Электронный ресурс. – Режим доступа: <u>https://www.anixter.com/content/dam/Suppliers/Brother/White%20Papers/Therma</u> <u>IPaperWhitePaper%20(WP1).pdf</u>

86. Ao W. et al. Microwave assisted preparation of activated carbon from biomass: A review //Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2018. – T. 92. – C. 958-979.

87. García-Mateos F. J. et al. Controlling the composition, morphology, porosity, and surface chemistry of lignin-based electrospun carbon materials //Frontiers in Materials. -2019. - T. 6. - C. 114.

88. Грунин Ю.Б., Модели надмолекулярной структуры целлюлозы / Грунин Ю.Б., Грунин Л.Ю. Никольская Е.А., и др. // Бутлеровские сообщения , Казань: 2010.– Т.20, №6, С. 35-51

89. Терентьева Э.П. Химия древесины, целлюлозы и синтетических полимеров: учебное пособие / Терентьева Э.П., Удовенко Н.К., Павлова Е.А. // СПбГТУРП, С.ПБ., 2014, Ч.1 53 с.

90. Болотова К.С. Морфологические особенности фибриллярной структуры растительной и бактериальной целлюлозы / К.С. Болотова, Д.Г.Чухчин, Л.В.Майер и др. // ИВУЗ. «Лесной журнал». 2016. № 6, с. 153-165

91. Пехташева Е.Л. Биостойкость натуральных и синтетических текстильных волокон / Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков и др. // Все материалы. Энциклопедический справочник, М: 2011, №11, с.21-30.

92. Одинцова О.И. Основы текстильного материаловедения: учебное пособие / О.И. Одинцова, М.Н. Кротова, С.В. Смирнова // ИГХТУ, Иваново 2008, 63 с.

93. Основы переработки пластмасс / Гуль В.Е., Акутин М.С.//М.; Химия, 1985.–400 с.

94. Табаров Ф.С. Получение и свойства волокнистых углеродных материалов для электродов суперконденсаторов: дис. канд.тех.наук: 05.16.09 / Ф.С. Табаров. – М., 2019. – 115 с.

95. M.J. Antal Jr., Biomass pyrolysis: A review of the literature Part 2 – Lignocellulose pyrolysis, 1985