

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический

институт

Теплотехники и гидрогазодинамики

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой

\_\_\_\_\_ В.А. Кулагин  
подпись инициалы, фамилия

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 20\_\_г.

**МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ**

Исследования антропогенных выбросов при сжигании водоугольного  
топлива

Тема

13.04.01 Теплоэнергетика и теплотехника

код и наименование направления

13.04.01.01 Энергетика теплотехнологий

код и наименование магистерской программы

Руководитель

\_\_\_\_\_

подпись, дата

доцент каф. ТТиГГД, к.т.н.

\_\_\_\_\_

должность, ученая степень

О.П. Стебелева

\_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Выпускник

\_\_\_\_\_

подпись, дата

М.А. Лозин

\_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Рецензент

\_\_\_\_\_

подпись, дата

М.н.с ФИЦ КНЦ СО РАН,  
к.физ.-мат. наук

\_\_\_\_\_

должность, ученая степень

О.А. Вшивкова

\_\_\_\_\_

инициалы, фамилия

Красноярск 2024

## РЕФЕРАТ

Магистерская диссертация по теме «Исследования антропогенных выбросов при сжигании водоугольного топлива» содержит 108 страницы текстового документа, 135 использованных источников, 7 формула, 4 таблицы, 52 иллюстрации.

### ИССЛЕДОВАНИЯ АНТРОПОГЕННЫХ ВЫБРОСОВ ПРИ СЖИГАНИИ ВОДОУГОЛЬНОГО ТОПЛИВА.

Целью данной работы заключается в определении влияния гидродинамического воздействия высоких скоростей сдвига на процесс получения графеновых материалов для использования в процессах улавливания антропогенных выбросов при сжигании водоугольного.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучение различной литературы, для определены оптимальных параметры обработки образца, с помощью метода высокого скорости сдвига, и концентрации вещества;
- экспериментальное исследование влияния гидродинамической обработки с разными параметрами на итоговые характеристики получившихся образцов;
- исследование взаимосвязи свойств образцов, приготовленного с помощью разных гидродинамических миксеров, и свойств дисперсной фазы.

В результате проведённых исследований выявлены изменения физико-химических свойств графита (размер частиц и частот углерода) в зависимости от добавления поверхностно-активного вещества, установлена оптимальные параметры обработки суспензии и были продемонстрированы результаты проведённой работы.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Водугольное топливо.....	7
1.1 Состав водугольного топлива.....	8
2 Антропогенные выбросы.....	9
2.1 Антропогенные воздействия на атмосферу.....	9
2.2 Способы уменьшения воздействия антропогенных выбросов на атмосферу.....	10
2.3 Антропогенные выбросы ВУТ.....	14
2.4 Способы борьбы с парниковыми газами.....	16
2.5 Мембранный способ удаления газов.....	17
2.6 Углеродные мембраны.....	18
3 Графен.....	21
3.1 Способы получения графена.....	23
3.1.1 Метод скотча.....	23
3.1.2 Ультразвуковая обработка.....	24
3.1.2 Химический метод.....	25
3.1.3 Метод высоких скоростей сдвига.....	26
3.1.3.1 Способ получения с помощью миксера.....	26
3.2 Методы исследования свойств графена.....	27
3.2.1 Рентгенофлуоресцентный анализ.....	28
3.2.2 Электронная микроскопия.....	30
3.2.2.1 Растровая электронная микроскопия.....	31
3.2.2.2 Просвечивающая или трансмиссионная электронная микроскопия.....	32
3.2.2.2 Атомно-силовая микроскопия.....	33
3.2.3 Рамановская спектроскопия.....	36
3.2.4 Лазерный дифракционный анализ.....	38
3.2.5 Дифференциальный термический анализ.....	39
4 Экспериментальная часть.....	40
4.1 Приготовление графитовой суспензии.....	41
4.2 Используемое оборудования.....	43

4.2.1 Принцип работы миксеров ИКА Т25 и JRJ300D-1.....	45
4.3 Седиментационный анализ .....	50
4.4 Спектроскопический анализ .....	63
4.4.1 Метод акустической спектроскопии.....	63
4.4.2 Исследуемые образцы .....	69
4.4.3 Оборудование .....	69
4.4.3.1 Принцип работы акустического и электроакустического спектрометра DT-1202 .....	71
4.4.4 Результат .....	71
4.5 Рентгенофазового анализа .....	79
4.5.1 Результат рентгенофазового анализа.....	80
4.5.2 Вывод по рентгенофазовому анализу образцов .....	86
Заключение .....	90
Список использованных источников .....	93

## ВВЕДЕНИЕ

Согласно мировым тенденциям, развитие угольной энергетики должны идти по пути модернизации и внедрения новых экологически чистых технологий использования угля для уменьшения негативного воздействия отраслей топливно-энергетического комплекса на окружающую среду. К таким технологиям относится использование водоугольного топлива (ВУТ). Это альтернативный вид топлива, представляющий собой суспензию, дисперсной фазой которой является уголь, включая мелкодисперсный низкосортный с массовой долей от 35 до 70 масс.%, а дисперсионной средой – вода разного качества, включая техническую. Одной из важнейших характеристик топлива с точки зрения хранения, транспортировки и сжигания является его динамическая стабильность. В то же время необходимо рассматривать целесообразность использования ВУТ как топлива, учитывая его характеристики при горении.

При глубокой и широкой изученности особенностей реологического поведения суспензии и процессов при горении недостаточное внимание уделено процессам эффективного улавливания вредных газов при использовании ВУТ. Мероприятия, которые позволяют добиться оптимального гранулометрического состава, необходимых седиментационных и реологических показателей, а также экологической безопасности при сжигании, должны быть хорошо изучены и быть прогнозируемы на всех этапах.

Выбросы  $\text{CO}_2$ , возникающие при сжигании ископаемого угольного топлива, считаются основной причиной антропогенного изменения климата и вызывают широкую экологическую озабоченность [1]. Для снижения экологической опасности широко исследуются и внедряются различные технологии улавливания углекислого газа, такие как адсорбция [2], абсорбция [2] и мембранное разделение [3].

В настоящее время существует большой интерес к разработке твердых материалов, способных избирательно адсорбировать газы, включая  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  [4]. За последние десятилетия было изготовлено несколько классов твердых

материалов, таких как цеолиты, кремнеземы, пористые углеродные материалы, пористые органические полимеры, ковалентные органические каркасы и металлоорганические структуры, предназначенные для улавливания и конверсии  $\text{CO}_2$  [5]. В частности, благодаря обилию основных участков, гибкому химическому составу поверхности, высокой пористости с регулируемой структурой пор, низкой плотности, низким энергозатратам на регенерацию, возможностям многоциклового адсорбции/десорбции и достаточной электропроводности углеродные материалы стали исключительно потенциальными кандидатами для снижения экологической напряженности [6]. Кроме того, благодаря присущей им гидрофобной поверхности эти материалы также устойчивы к воздействию влажной среды, что делает их идеальными для использования в процессах очистки газов при сжигании водоугольного топлива. Кроме того, в отличие от обычных твердых адсорбентов, материалы на основе углерода не представляют никакой сложности или экологических проблем при их изготовлении, стоимости или воздействия на окружающую среду [7]. С учетом этих особенностей модификация поверхности углеродных материалов, подбор весовых долей различных встроенных элементов систем очистки газов может повысить селективность  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  и  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  материалов и способность улавливать  $\text{CO}_2$  [4].

В последние годы сообщалось о большом количестве новых разработанных материалах на основе углерода, таких как графен [8], углеродные мембраны [8], углеродные аэрогели [10], углеродные нанотрубки (УНТ) [11] и легированные металлы в углеродных структурах [12], [13]. Среди них выделяется графен.

Графен представляет собой наноматериал, который может быть использован в различных областях, среди них можно выделить мембранные фильтры. Он способен поглощать углекислый газ и при этом менее подвержен разрушению из-за химического воздействия. Так же можно отметить, что для графена уже разрабатываются оптимальные способы производства, среди которых выделяется метод высокого скорости сдвига [14].

Основная цель магистерской диссертации заключается в определении влияния гидродинамического воздействия высоких скоростей сдвига на процесс получения графеновых материалов для использования в процессах улавливания антропогенных выбросов при сжигании ВУТ.

Для достижения поставленной цели были решены задачи:

- изучение различной литературы, для определены оптимальных параметры обработки образца, с помощью метода высокого скорости сдвига, и концентрации вещества;

- экспериментальное исследование влияния гидродинамической обработки с разными параметрами на итоговые характеристики получившихся образцов;

- исследование взаимосвязи свойств образцов, приготовленного с помощью разных гидродинамических миксеров, и свойств дисперсной фазы.

**Объект исследования** – графен, содержащийся в получившейся суспензии.

## 1 Водугольное топливо

Водугольное топливо (ВУТ) представляет собой альтернативный вид топлива, который изготавливается в форме суспензии. В этой суспензии уголь, в том числе мелкодисперсный и низкосортный, выступает в качестве дисперсной фазы. Массовая доля угля в водугольном топливе может варьироваться от 30 до 80 %, что позволяет адаптировать состав топлива в зависимости от конкретных требований и условий использования. Дисперсионной средой в данном топливе является вода разного качества, включая техническую воду, которая может быть использована без необходимости предварительной очистки.

Водугольное топливо классифицируется как жидкое топливо. Это означает, что для его транспортировки и хранения можно использовать оборудование, предназначенное для мазута, что делает процесс его интеграции в существующую инфраструктуру достаточно удобным и экономически эффективным. Такое оборудование включает в себя специализированные насосы, трубопроводы и резервуары, уже используемые в промышленности для жидких видов топлива.

Одним из преимуществ водугольного топлива является его экономическая доступность по сравнению с мазутом. ВУТ обходится дешевле, что может привести к значительной экономии средств при его массовом применении в энергетике и промышленности. Однако, важно учитывать, что присутствие воды в составе водугольного топлива снижает его эффективную теплоту сгорания по сравнению с мазутом. Вода, которая содержится в топливе, оказывает влияние на процесс горения, уменьшая общую теплоту, выделяемую при сжигании единицы массы топлива.

Водугольное топливо относится к гетерогенным системам, так как уголь не растворяется в воде, а остаётся в ней в виде взвешенных частиц или оседает на дно. Это свойство определяет особенности хранения, транспортировки и использования такого топлива, так как необходимо учитывать возможность



расслоения и обеспечивать постоянное перемешивание для поддержания однородности смеси.

### **1.1 Состав водоугольного топлива**

Водоугольная топливо является гетерогенной системой, основными компонентами которой являются вода и уголь. Помимо основных компонентов ВУТ так же может содержать различные добавки стабилизаторов и модификаторов, которые позволяют изменять свойства суспензии. Например, в работе [15] описаны смеси водоугольного топлива, состоящие из низкозольных углей, стабилизация которой достигается добавлением отходов целлюлозно-бумажных производств.

В работе [16] описаны оптимальные концентрации компонентов ВУТ, показано, что эффективные и рациональные свойства могут быть получены при содержании в суспензии массовой доли угля от 35 до 70%. Наличие высокой концентрации воды в ВУТ влияет на такой параметр угля, как эффективная теплота сгорания топлива. В работе [17] показана возможность использования комбинированного топлива – ВУТ и отработанного турбинного масла. При использовании такого вида топлива утилизируются масляные отходы, повышается теплота сгорания и снижается время зажигания водоугольного топлива. При этом можно использовать коксующийся и низкокочсующийся уголь.

В исследованиях [18] говорится о том, что при создании синтетического водоугольного топлива, состоящего из смеси «уголь-масло-вода», в зависимости от концентрации моторного масла в топливе меняется и концентрация угля. При увеличении содержания моторного масла до 15 % масс. содержание угля в суспензии может быть снижена с 60% до 49%. Так же отмечается, что синтетическое топливо проявляется себя как неньютоновская жидкость с псевдопластическим поведением.

## **2 Антропогенные выбросы**

Антропогенные выбросы — это все выбросы, которые наносят вред биосфере Земли в результате деятельности человека. По характеру воздействия такие выбросы можно разделить на:

- Физические;
- Химические;
- Биологические.

К физическим загрязнениям можно отнести следующие типы загрязнения: механическое (пыль, твёрдые частицы), радиационное (радиационное излучение и изотопы), электромагнитное, шумовое, тепловое и т.д. К химическим загрязнениям относятся все химические вещества, которые могут нанести вред, например, тяжёлые металлы, пестициды, пластмассы, синтетические активные вещества и т.д. К биологическим относят все воздействия биогенного и микробиологического характера или генная инженерия.

По объектам загрязнения различают: загрязнение поверхностных и подземных вод, загрязнение атмосферного воздуха, загрязнение почв и т. д. Большая доля загрязнения приходится на атмосферу.

### **2.1 Антропогенные воздействия на атмосферу**

Вопрос о воздействии человека на атмосферу находится в центре внимания специалистов и экологов всего мира. И это не случайно, так как крупные глобальные экологические проблемы современности уже влияют на биосферу Земли, такие как “парниковый эффект”, разрушения озонового слоя, выпадения кислотных дождей связаны именно с антропогенным загрязнением атмосферы. Хотя атмосфера обладает способностью к самоочищению, например, вымывании аэрозолей с помощью осадков, турбулентное перемешивания приземного слоя воздуха, отложения загрязняющих веществ, однако в

современных условиях воздействия данная система не справляется и приводит к нежелательным последствиям, в том числе и глобального характера.

Под антропогенным воздействием на атмосферу следует понимать любое изменение его состава и свойства, которое оказывает негативное воздействие на человека и биосферу Земли.

Основное негативное воздействие оказывают выбросы, образованные при сжигании топлив (угля, нефтепродуктов и др.). Наиболее опасным топливом, с экологической точки зрения, является уголь. В результате горения угля могут образовываться следующие выбросы: оксиды углерода  $CO_x$ , оксиды серы  $SO_x$ , оксиды азота  $NO_x$  и твёрдые частицы. На их долю приходится около 98% в общем объёме выбросов вредных веществ [19]. Помимо вышеперечисленных загрязнителей наблюдаются более 70 наименований других веществ, среди которых отмечены соединения металлов (соединения свинца, ртути), аммиак, сероуглерод и различные органические соединения, например, бензпирен  $C_{20}H_{12}$ , полуароматические углеводороды (ПАУ), фенонд и т.д [19].

## **2.2 Способы уменьшения воздействия антропогенных выбросов на атмосферу**

Для снижения негативного воздействия антропогенных выбросов применяют различные методы: катализаторы, повторное использования отходов производства, различные фильтры и т.д. Самыми распространёнными способами фильтрации дымовых газов от твёрдых частиц, такие как летучая зола, являются циклонные сепараторы и электрофильтры.



Рисунок 1 - Циклонный сепаратор

Циклонный сепаратор представляет собой устройство, принцип действия которого заключается в отделении взвешенных частиц из потока дымовых газов путем применения центробежной силы [3, 20]. Более грубые частицы осаждаются на стенках камеры сепаратора вследствие приложенной центробежной силы, которая противостоит в радиальном направлении аэродинамическому сопротивлению. Эффективность циклонного сепаратора зависит от размера и плотности частицы, топочных скоростей подачи газа и его вязкости, от конструкции устройства [3]. Циклонные сепараторы имеют достаточно низкую эффективность отчистки (до 80%), но при этом они могут выдерживать высокие температуры и давления, достаточно просты в эксплуатации, имеют компактные размеры и не имеют движущихся частей, что делает их дешёвыми в обслуживании и эксплуатации.

Среди всех выделенных газоочистительных устройств наиболее часто применяемыми считаются электрофильтры [21, 22], представленный на рисунке 2.

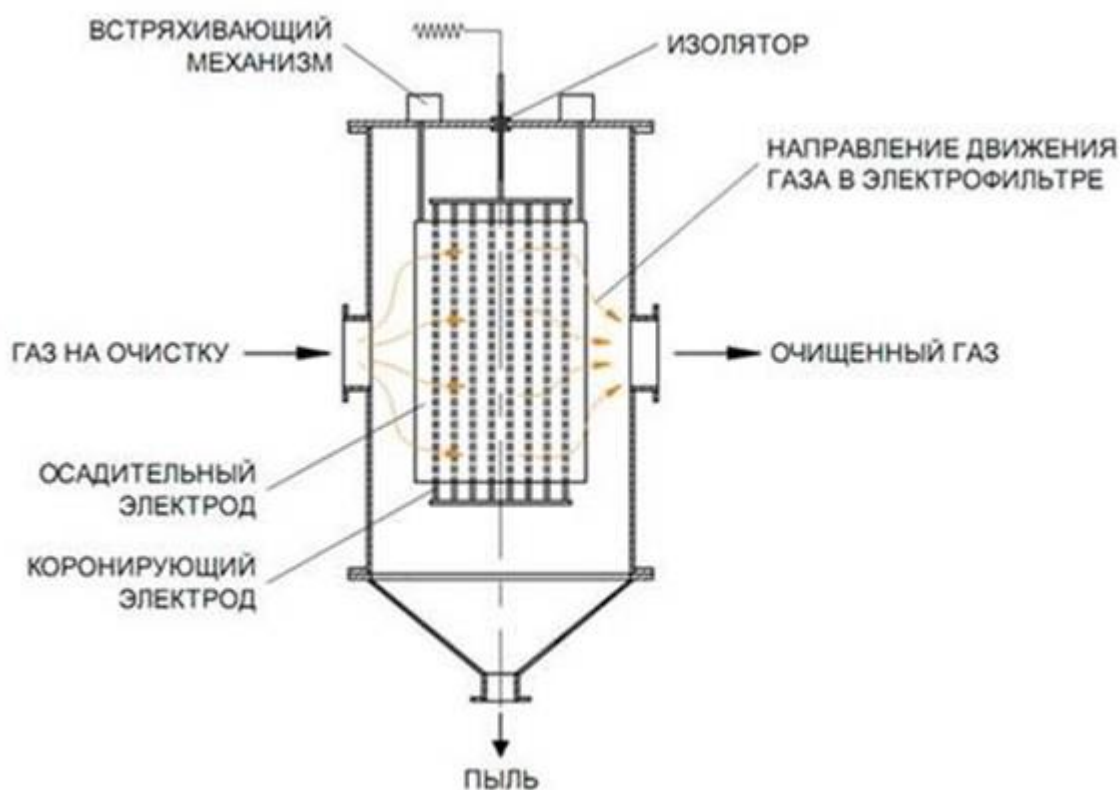


Рисунок 2 - Схема электрофильтра

Электрофильтры используют электрическое поле для разделения содержащихся в дымовых газах взвешенных частиц от пыли. При прохождении пылегазовой среды через активную зону электрофильтра взвешенные частицы (аэрозоли) попадают в зону действия коронного разряда в неоднородном электродном поле [22]. Частицы, находящиеся в потоке, в результате адсорбции на их поверхности ионов, приобретают в межэлектродном промежутке электрический заряд и под влиянием сил электрического поля движутся к электродам, на поверхности которых и осаждаются [20, 21, 22]. Электрофильтры имеют уже более высокую эффективность очистки (до 95%) и могут работать в агрессивной среде. За высокую эффективность следуют и недостатки: большой размерами, высокая стоимость обслуживания и требует устройство по созданию постоянного тока и устройство очистки пластин, от налипших частиц.

Так же есть рукавные фильтры, у которых эффективность стремиться к 100% (от 99 до 99,7%). Принцип работы основан на прохождении дымовых газов через ткань, с последующего осаживания частиц на ней. По мере эксплуатации,

у них увеличивается сопротивление ткани для прохода газа, что снижает пропускную способность [3]. К недостаткам данного способа можно отнести: высокую стоимость обслуживания, значительные размеры [3] и ограничения с рабочей температурой уходящих газов (не должна превышать 290 °С). По этой причине они не распространены на тепловых станциях и металлургических производствах.

Для удаления газо- и парообразных примесей, которые образуются при сжигании топлива, используют следующие методы: абсорбция жидкостями [2] и твёрдыми поглотителями [20]; каталитическая очистка [21]. Абсорбционные методы основаны на избирательной растворимости газообразных примесей в жидкости (физическая абсорбция) или на избирательном извлечении примесей химическими реакциями с активным компонентом поглотителя (хемосорбция). В качестве абсорбентов применяют воду, растворы аммиака, суспензий гидроксида кальция, едких и карбонатных щелочей, оксидов марганца и магния [2]. Степень очистки в комплексных абсорбционных методах удаления  $SO_2$  и  $NO_x$  обычно составляет от 70 до 90 % [2]. Этот метод характеризуется масштабными размерами аппаратуры и значительными капитальными затратами. В качестве промышленных адсорбентов нередко используют активированный уголь, силикагель, алюмогель, природные и синтетические цеолиты [23]. К достоинствам адсорбционных методов можно отнести глубокую очистку газов от токсичных примесей и сравнительную легкость регенерации этих примесей. Недостатками большинства адсорбционных установок принято считать [23] периодичность процесса, высокую стоимость и капиталоемкость.

Существуют также каталитические методы очистки газов, основанные на реакциях в присутствии катализаторов [24]. В результате каталитических реакций примеси, находящиеся в газе, трансформируются в практически безвредные соединения. В качестве эффективных катализаторов, применяемых на практике, используются платина, железо, молибден, хром, родий, палладий, рутений, а также кобальт, никель, цинк и их оксиды [24]. При

сравнительно невысоких температурах и давлениях каталитические методы обеспечивают глубокую очистку газов от токсичных примесей (до 99,9 %) [24].

Общим недостатком всех вышеперечисленных методов является то, что каждый из них должен сопровождаться предварительным процессом пылеочистки дымовых газов, что существенно усложняет и удорожает в целом весь процесс очистки. В таких условиях использование типового технологического оборудования и традиционных методов очистки не всегда позволяет обеспечить удовлетворительный уровень антропогенных выбросов (летучей золы, оксидов серы, азота, углерода и др.) при сжигании угольных топлив. В связи с этим, для решения данных проблем необходимо разрабатывать новые и более эффективные методы очистки газов. Одним из перспективных вариантов может стать использование углеродных мембран на основе графена.

### **2.3 Антропогенные выбросы ВУТ**

Как и любое другое ископаемое топливо, при сжигании водоугольного топлива образует высокотоксичные газы, которые ещё называют техногенными, к которым можно отнести следующие элементы: оксиды углерода  $CO_x$  (монооксид  $CO$  и диоксид углерода  $CO_2$ ), оксиды серы  $SO_x$  ( $SO_2$  и  $SO_3$ ) и оксиды азота  $NO_x$  ( $NO$  и  $NO_2$ ). Оксид  $SO_3$  нестабилен, и его концентрация по сравнению с содержанием  $SO_2$  незначительна.  $NO_x$ ,  $SO_x$  и  $CO$  образуются при высокотемпературном сгорании топлива. Наличие воды, или, точнее, водяного пара, в зоне горения углеводородной суспензии или эмульсионного топлива, было показано с помощью многих авторов [25, 26], стремится уменьшить количество этих соединений. Водяной пар снижает температуру в зоне горения, что влияет на скорость окисления и разложения оксидов серы и азота в топливе. Кислород, образующийся при диссоциации молекул воды на начальной стадии сжигания ВУТ, интенсифицирует процесс сжигания угля.

Образования оксидов азота при высокотемпературном сжигании топлив чаще всего происходит в результате окисления молекул азота, содержащихся в

воздухе, подаваемом в установку. В связи с тем, что вода, содержащийся в суспензии, уменьшает скорость и температуру горения в сравнении с пылеугольным сжиганием, это приводит к снижению образования  $\text{NO}_x$ , что является основной причиной уменьшения недожога. Так же на снижение выбросов оксида азота влияют, образовавшиеся в результате горения суспензии водород и  $\text{CO}$ , которые начинают восстанавливаться с помощью оксидов азота [27] при температуре в реакторе выше  $200^\circ\text{C}$  с последующим образованием  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . При дальнейшем росте температуры интенсифицируется окисления монооксида углерода за счёт оксидов азота с последующим образованием азота и диоксида углерода. Кроме того, водород и  $\text{CO}$  так же влияют на содержания оксидов серы.

Серу, содержащуюся в топливе, можно разделить на горючую и негорючую. К горючей относятся колчеданная ( $\text{Fe}_2\text{S}$ ,  $\text{CuFeS}_2$  и т.д.) и органическая (входящая в состав сложных высокомолекулярных соединений). К негорючим относят соли металлов на основе высших оксидов серы, таких как:  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeSO}_4$  и т.д [28]. Во время горения топлива негорючая часть начинает образовывать золу, а горючая начинает образовывать различные соединения, такие как  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{COS}$  и т.д [29]. При увеличении концентрации воды в топливе, начинает уменьшаться содержания  $\text{SO}_2$  в дымовых газах, но при этом в присутствии водяного пара начинается образовываться серная кислота  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при конденсации которой приводит образованию кислотных дождей в целом или повреждения металлической конструкции оборудования внутри печей или котлов в частности [30].

Монооксид углерода или угарный газ является продуктом неполного окисления углерода. Основной причиной образования  $\text{CO}$  является недостаток кислорода в зоне горения. При обычных условиях, углерод, содержащийся в топливе, в достаточном количестве кислорода окисляется полностью до  $\text{CO}_2$ , однако данные условия не всегда удаётся соблюсти и начинается образования  $\text{CO}$ . Диссоциация воде приводит к образованию свободных молекул кислорода позволяет уменьшить образования  $\text{CO}$ , однако это не сильно влияет на окисления



исходного топлива в дисперсии. Одним из механизмом уменьшить выброс является доокисления монооксида с помощью  $\text{NO}_x$  под действием высокой температуры, о котором было сказано раньше.

В работе [31] сравнивается состав выбросов при сжигании угля и образцов ВУТ с дисперсной фазы из того же угля и подвергшейся кавитационной обработке. Первый образец ВУТ приготовлен с использованием дистиллированной воды, второй из той же воды, но предварительной обработанной кавитацией. В результате были сделаны выводы о том, что выбросы серы  $\text{SO}_2$  в образцах ВУТ снижаются по сравнению с выбросами при сжигании угля в 7,75 раза, выбросы  $\text{NO}_x$  для ВУТ, приготовленного без кавитационного воздействия воды – в 1,4 раза, а для образца ВУТ, приготовленного с использованием предварительно кавитированной воды - в 2,37 раза. При этом выбросы  $\text{CO}$  практически не изменились. Следует отметить, что использование предварительно обработанной кавитацией воды в качестве дисперсионной среды дополнительно снижает выбросы оксидов азота на 38%. Так же благодаря кавитации, в суспензии наблюдается куски угля более тонкой фракции. Однако содержания воды уменьшается температуру горения и скорость горения по сравнению с угольной пылью, что и является причиной уменьшения образования  $\text{NO}_x$ . В связи с тем, что вода не влияет на образования  $\text{CO}$ , требуется использовать другой вариант борьбы с данным элементом.

## **2.4 Способы борьбы с парниковыми газами**

Стремительный рост выбросов парниковых газов привлек внимание всего мира к поиску экологически чистых источников энергии, альтернативных традиционному ископаемому топливу. Существует повышенный спрос в энергетической системе и транспортном секторе на экологически чистые и низкоуглеродистые источники энергии, например, водород и метан [32]. Однако потоки неочищенного газа обычно содержат примеси, такие как  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , которые следует удалять для достижения требований к чистоте для конечных

пользователей. По сравнению с традиционными технологиями улавливания опасных элементов, такими как химическая абсорбция, адсорбция под давлением и криогенная дистилляция, технология мембранного разделения как энергоэффективный и экологически чистый процесс в настоящее время вызывает особый интерес у отдельных компаний.

Современной технологией улавливания углерода после сжигания является абсорбция на основе аминов, которая занимает более 90% рынка [32]. Однако высокие энергозатраты на регенерацию абсорбента заставляют искать альтернативные технологии. Процессы разделения на основе мембран показали многообещающие преимущества, выходящие за рамки абсорбции аминов, благодаря низкому энергопотреблению, компактным размерам и простоте масштабирования [33,34,35]. Были разработаны различные мембранные материалы для применения в улавливание углерода после сжигания, например, в мембранах для стационарного хранения [36,37] и мембранах со смешанной матрицей [38,39].

## **2.5 Мембранный способ удаления газов**

Мембранная технология разделения газов считается экологически чистым процессом с точки зрения снижения производственных затрат, занимаемой площади, энергопотребления и повышения гибкости процесса [40]. Углеродные мембраны с высокой эффективностью разделения в условиях высокого давления и/или высокой температуры обеспечивают значительный экологический прогресс при применении для интеграции улавливания CO<sub>2</sub> с низкоуглеродными или возобновляемыми источниками энергии (например, очистка H<sub>2</sub> от синтез-газа, обогащение биогаза и подслащивание природного газа).

Различные мембранные материалы, такие как полимерные мембраны [41,42], мембраны на неорганической основе, такие как углеродное молекулярное сито (CMS) [43-46], оксид графена (GO) [8], имидазолат цеолита, каркасные системы (ZIF) [47,48] и металлоорганические каркасы (MOF) [49]

были разработаны для разделения, связанного с выбросами CO<sub>2</sub>. Среди них углеродные мембраны обладают большими преимуществами, обеспечивая высокую механическую и химическую стабильность и высокую эффективность разделения, особенно в условиях высоких температур и давления, таких как разделение H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> в процессе паровой конверсии метана и разделение CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> при подслащивании природного газа (ПГ) [50,52].

Среди них углеродные мембраны выделяются своими преимуществами, такими как высокая механическая и химическая стабильность, а также высокая эффективность разделения, особенно в условиях высоких температур и давления.

## **2.6 Углеродные мембраны**

Первые углеродные мембраны были получены путем карбонизации целлюлозных полых волокон [53], и с тех пор углеродные мембраны получили были получены из различных прекурсоров, таких как производные целлюлозы [43,54-58], полиимидные производные [44,59-64], поливинилиденфторид (PVDF) [65] и полиакрилонитрил (PAN) [37]. Углеродные мембраны из полового волокна (CHFМ), полученные из прекурсоров на основе полиимидов, были изготовлены для различных процессов разделения газов (подслащивания NG и разделения олефинов/парафинов [59,67,68]) и продемонстрировали отличные эксплуатационные характеристики. Из всех материалов, оксид графена рассматривается как перспективный мембранный материал для изготовления углеродной мембраны.

Оксид графена привлекает внимание благодаря своей уникальной структуре и свойствам, таким как высокая удельная поверхность, химическая стабильность и механическая прочность. Механизм улавливания оксида графена и графена основан на различных взаимодействиях, которые обеспечивают их эффективность в мембранных технологиях.

Оксид графена содержит множество функциональных групп, таких как гидроксильные, карбоксильные и эпоксидные группы, расположенные по всей его поверхности.

Гидроксильные группы ( $-OH$ ) образуют водородные связи с молекулами воды и другими полярными соединениями, что увеличивает гидрофильность поверхности оксида графена и улучшает его взаимодействие с водными растворами.

Карбоксильные группы ( $-COOH$ ) могут ионизироваться в водных растворах, придавая поверхности отрицательный заряд. Это свойство способствует электростатическому взаимодействию с положительно заряженными ионами и молекулами, улучшая селективность мембран.

Эпоксидные группы ( $-O-$ ) могут участвовать в различных химических реакциях, включая реакции с аминогруппами, что делает оксид графена подходящим для функционализации и дальнейшей химической модификации.

Эти функциональные группы играют ключевую роль в механизме улавливания:

- Физическая адсорбция: высокая удельная поверхность оксида графена позволяет эффективно адсорбировать молекулы различных веществ. Физическая адсорбция происходит благодаря Ван-дер-Ваальсовым силам между молекулами и поверхностью графена.
- Химическая адсорбция: функциональные группы на поверхности оксида графена могут вступать в химические реакции с различными молекулами, обеспечивая прочное связывание. Например, карбоксильные группы могут взаимодействовать с ионами металлов, а гидроксильные группы могут образовывать водородные связи с молекулами воды или органическими соединениями.
- Электростатическое взаимодействие: оксид графена может иметь отрицательный заряд на своей поверхности, что позволяет ему привлекать и удерживать положительно заряженные ионы и молекулы, улучшая селективность мембран.

- Пористая структура: оксид графена и графен обладают пористой структурой, размеры пор которой могут быть регулированы для оптимизации процесса фильтрации. Эта структура обеспечивает механическую прочность и устойчивость мембран, а также позволяет эффективно разделять молекулы на основе их размеров.

Эти взаимодействия обеспечивают высокую эффективность оксида графена в процессах улавливания и фильтрации. Благодаря этим характеристикам, оксид графена является идеальным кандидатом для использования в мембранных технологиях, где требуется высокая селективность и проницаемость.

Таким образом, оксид графена, обладая уникальными физико-химическими свойствами и разнообразными взаимодействиями, способен эффективно улавливать различные вещества, что делает его перспективным материалом для мембранных технологий.

К возможностям и перспективам использования графена в мембранных технологиях можно отнести:

1. Улавливание углекислого газа: графеновые мембраны могут эффективно улавливать углекислый газ из промышленных выбросов, что способствует снижению выбросов парниковых газов;

2. Очистка воды: мембраны на основе графена могут использоваться для фильтрации и очистки воды, обеспечивая удаление загрязняющих веществ и микропримесей;

3. Разделение газов: благодаря своей высокой проницаемости и селективности, графеновые мембраны могут использоваться для разделения различных газовых смесей, таких как водород и метан;

4. Энергетические приложения: графеновые мембраны могут применяться в топливных элементах и аккумуляторах для улучшения их эффективности и долговечности.

### 3 Графен

Графен представляет собой двумерную структуру углерода с гексагональной кристаллической решеткой, что изображено на рисунке 3. Толщина графена равна одному атому, что позволяет отнести его к классу наноматериалов. Атомы углерода в графене находятся в  $sp^2$ -гибридизации и соединены посредством  $\sigma$ - и  $\pi$ -связей, образуя гексагональную двумерную кристаллическую решетку, которая представлена на рисунке 4. Этот материал можно рассматривать как одну плоскость слоистого графита, отделенную от объемного кристалла. Благодаря своим уникальным физико-химическим свойствам, графен находит применение в различных областях промышленности, таких как создание электрохимических сенсоров [69,70,71], полевых транзисторов (FET) [72], химических катализаторов [73], устройств преобразования энергии, накопителей энергии [74].

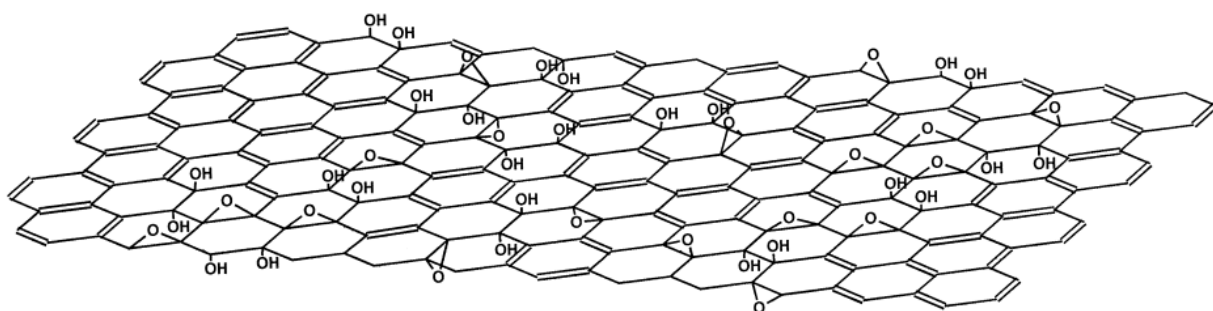


Рисунок 3 – Структура монослоя оксида графена [75]

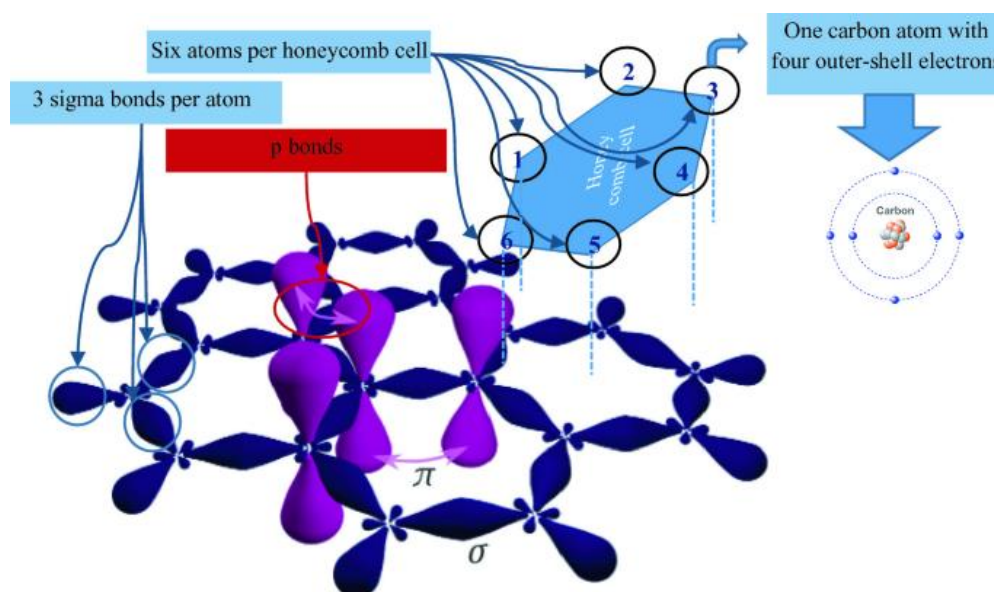


Рисунок 4 – Атомные орбитали оксида графена [76]

В настоящее время тематика графена занимает лидирующие позиции по количеству публикаций в ведущих международных журналах в области физики поверхности и наносистем [77]. Такой интерес обусловлен его необычными свойствами. Существует несколько ключевых факторов, которые делают графен уникальным представителем наноматериалов. Несмотря на то, что его толщина составляет всего один атом, графен является стабильной формой, которая может сохранять свою кристаллическую структуру как в вакууме, так и на самых разнообразных поверхностях. Он не подвержен окислению в обычных условиях, что позволяет использовать его на воздухе и в более агрессивных средах. Бездефектный графен очень эластичен. Благодаря этому появились наноструктуры в виде углеродных нанотрубок, которые представляют собой не что иное, как свернутые листы графена. Графен обладает большой электропроводностью, тогда как никакая другая пленка такой толщины не является хорошим проводником электрического тока.

Стоит так же отметить, что графен не всегда получается изготовить чистым или без повреждения атомной решётки. Поэтому в статьях встречаются такие понятия как бездефектный и дефектный графен. Под дефектами подразумевают вакансии [78], края графена [79], примеси азота [80,81], кислородсодержащие функциональные группы [82].

### 3.1 Способы получения графена

В различных исследованиях представлено множество способов получения графена. Эти методы можно классифицировать по следующим категориям: химическое воздействие, механическое воздействие, ультразвуковое воздействие или комбинация химического метода с одним из перечисленных. В работе [83] утверждается, что получение наночастиц может происходить не только по пути от больших частиц к маленьким, что называется «сверху вниз», но и по схеме «снизу вверх», когда частица формируется из молекулярных компонентов, соединённых с помощью физического или химического воздействия. Широкое распространение получили следующие методы получения графена:

- Метод скотча;
- Метод отслаивания при высоких скоростях сдвига;
- Обработка с помощью ультразвука;
- Химический метод;
- Отшелушивания с помощью микроволновой печи.

Каждый из этих методов позволяет получать графен с различными характеристиками, что даёт возможность подобрать оптимальный способ синтеза в зависимости от требований конкретного применения. Поговорим о некоторых методах подробнее.

#### 3.1.1 Метод скотча

Метод скотча является самым простым, но при этом не самым качественным и непригодным для промышленного производства. Технология, основанная на использовании скотча, предполагает использование кусочка клейкой ленты с высокоориентированным пиролитическим графитом (ВОПГ) [84, 85]. Клейкая лента используется для многократного отслаивания графитовых чешуек для получения более тонких слоев. Сначала свежий кусочек



ВОПГа плотно прижимают к клейкой ленте, называемой также скотчем. Аккуратное отслаивание ленты позволит отделить поверхностные слои ВОПГа, придав им блестящий блеск. Скотч сворачивают еще раз, а первую отколотую часть плотно прижимают к чистому куску скотча и снова отклеивают аккуратно. Повторение процесса расщепления двух блестящих зеркальных поверхностей приведет к образованию тонких графеновых листов от нескольких до одного слоя. Постепенное истончение графитовых чешуек связано с тем, что блеск пленок становится темно-серым [86]. Эти сероватые пленки можно прижимать к желаемой подложке, чтобы обеспечить перенос слоев с ленты на подложку [84, 87]. В дальнейшем подложку можно использовать для анализа графеновых чешуек.

### **3.1.2 Ультразвуковая обработка**

Метод ультразвукового воздействия является одним из наиболее часто используемых для удаления 2D-материалов из объемных кристаллитов. Для создания звуковых волн используется ультразвуковая ванна или источник в виде зонда. После полученную суспензию разделяют с помощью центрифуги.

Есть два фактора, которые оказывают решающее влияние на отслаивание с помощью обработки ультразвуком. Первый фактор — это затраты энергии на отслаивание нанолитов. Это происходит потому, что отслаивание возникает из-за взаимодействия твёрдых частиц с пузырьками, которые сформировались в зонах с появившимися разрывы внутри жидкости из-за воздействия ультразвуковых волн. Образовавшиеся кавитационные пузырьки, которые начинают разрушаться вблизи твёрдой стенки, образуют зону с высокой энергией, которая расходуется на расслаивания графита [88]. Это означает, что при использовании ультразвуковой ванны или ультразвуковых зондов в качестве оборудования будут наблюдаться образования нанолитов графена с размерами от 0.10 до 0.05 нм. Вторым фактором является растворитель, применяемый для отшелушивания. Используемые растворители могут уменьшить потенциальную

энергию между соседними кристаллическими слоями, чтобы преодолеть Ван-дер-Ваальсово взаимодействие для получения стабильной суспензии из наноллистов графена [89]. Могут быть использованы разные растворители, такие как органические, с низкой температурой кипения, системы поверхностно-активное вещество-вода, полимерные суспензии, ионные жидкости и т.д. [90-95].

Y. Hernandez и др. использовали ультразвук в качестве основного метода для отслаивания, при котором графитовые хлопья диспергировались в NMP (N-метил-2-пирролидон) и обрабатывались ультразвуком для получения суспензии, богатой графеном. Здесь суспензия графена с содержанием 0,1 мг/ мл<sub>выход</sub> был получен с выходом монослоя ~ 1%. Выход монослоя был дополнительно увеличен до 5– 7% при увеличении времени обработки [96]. Вышеупомянутый способ стал основным для производства графена с помощью ультразвука.

### 3.1.2 Химический метод

К химическому методу можно отнести окисление графита под действием сильных кислот и органических соединений. В смеси серной и азотной кислоты графит подвергается обработки ультразвуком в течение 2 часов, после дают отстояться в течении 4 дней. Под действиями кислот, графит начинает окисляться и на поверхности частицы образуются карбоксильные группы графена. После его промывают и высушивают. Далее полученный окисленный графит преобразуют в хлориды при помощи тионилхлорида. Затем снова промывают водой и подвергают воздействию октадециламина в растворах тетрагидрофурана, тетрахлорметана и дихлорэтана. Получившуюся суспензию очищают с помощью спирта и высушивают. Итоговые графеновые слои получились с толщиной 0,54 нм [97]. Этот химический метод не единственный, и, меняя органические растворители и химикаты, можно получить нанометровые слои графита [98,99,100].

### **3.1.3 Метод высоких скоростей сдвига**

Переход от лабораторного к промышленному производству графена потребовал разработки масштабируемых и экономичных методов отслаивания. Отслаивание с высокой скоростью сдвига стало одним из возможных кандидатов для решения проблемы масштабируемости.

В своем новаторском исследовании J.N. Coleman и его коллеги показали, что графен можно получать в больших количествах, просто смешивая графит с подходящим растворителем [101]. В своей основополагающей работе K.R. Paton, и др. [102] показали, что при использовании высоких скоростей сдвига можно получать графен высокого качества в больших количествах. Было показано, что отслаивание происходит, как только локальная скорость сдвига превышает  $10^4 \text{ с}^{-1}$ . Было установлено, что скорость получения графена составляет  $1,44 \text{ г} \cdot \text{ч}^{-1}$ , что является высоким показателем по сравнению с методами обработки ультразвуком [103]. Технология перемешивания с высокой скоростью сдвига потока широко доступна, при этом авторы утверждают, что метод отслаивания графена сдвигом может быть легко применен в промышленных процессах, что сделает бездефектный графен широкодоступным для массового применения. В исследованиях [103, 104] было показано, что для получения ультратонких графеновых листов без дефектов достаточно использовать кухонный блендер.

#### **3.1.3.1 Способ получения с помощью миксера**

Применение миксера является достаточно простым и не трудозатратным. Процесс измельчения с помощью лопаток в кухонном блендере описывается следующим образом [103, 104]. Графитовые хлопья находятся в дисперсионной среде (поверхностно-активное вещество или органический растворитель). Затем эта суспензия помещается в емкость для блендера и обрабатывается в режиме от 1500 до 9500 об/мин. Работа на высоких скоростях обеспечивает полное развитие

турбулентного потока; что способствует большей степени расслаивания графита. Локальных скоростей турбулентного сдвига, генерируемых внутри сосуда, достаточно для расслаивания графитовых чешуек в графен. Следует отметить, что любое устройство с вращающимися лопастями, способное работать на скорости сдвига, превышающей  $10^4 \text{ с}^{-1}$ , может быть использовано для изготовления графена. Этот эксперимент также может быть модифицирован; например, концентрация графита и дисперсионная среда могут быть подобраны таким образом, чтобы стало возможным повышение выхода графен.

E. Varrla и соавторы в своем исследовании использовали водный раствор бытового моющего средства в качестве диспергирующей среды для графита [103], тогда как M. Yi и Z. Shen использовали диметилформамид (ДМФА) в качестве дисперсионной среды [104]. Органические растворители, такие как ДМФА, являются опасными веществами и могут повлиять на адекватную интерпретацию результатов эксперимента. С органическими растворителями, как правило, трудно обращаться, и они могут начать разлагаться при долгом или неправильном хранении. Кроме того, органические растворители могут быть несовместимы с деталями простого устройства, такого как кухонный блендер [104].

Анализ научных работ [103,104,105,106] показал, что графен можно получать в промышленных масштабах с помощью реакторов с вращающейся мешалкой, а блендер является примитивным устройством, обеспечивающим высокие скорости сдвига потока [107].

### **3.2 Методы исследования свойств графена**

В связи с тем, что графен представляет собой двумерный кристалл углерода с гексагональной кристаллической решеткой и толщиной, равной одному атому, его достаточно сложно идентифицировать без использования тонких методов исследований. Для определения присутствия графена в суспензии и исследования его свойств используют следующие методы:

- Рентгенофлуоресцентный анализ;
- Электронная микроскопия;
- Рамановская спектроскопия или спектроскопия комбинационного рассеяния;
- Лазерный дифракционный анализ;
- Дифференциальный термический анализ.

Эти методы в совокупности позволяют детально изучить графен, определить его присутствие и оценить его характеристики, что необходимо для дальнейшего использования этого наноматериала в различных научных и промышленных приложениях.

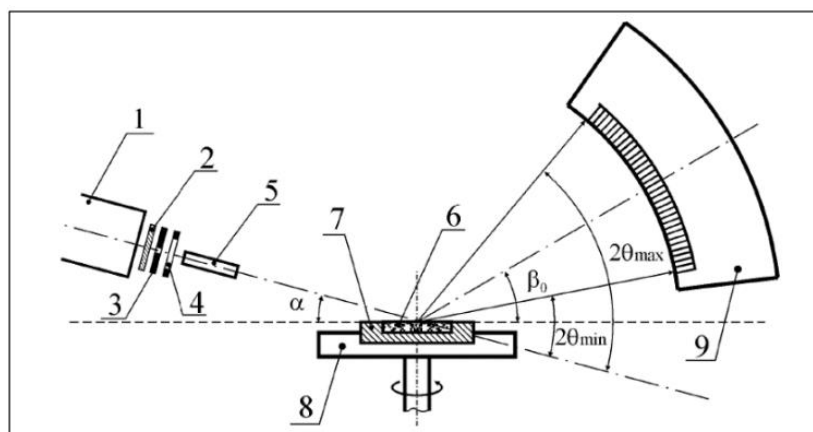
### **3.2.1 Рентгенофлуоресцентный анализ**

Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) — один из современных спектроскопических методов исследования вещества с целью получения его элементного состава. С помощью него могут быть найдены различные элементы от бериллия до урана. Метод рентгенофлуоресцентного анализа основан на зависимости интенсивности рентгеновской флуоресценции от концентрации элемента в образце. При облучении образца мощным потоком излучения рентгеновской трубки возникает характеристическое флуоресцентное излучение атомов, которое пропорционально их концентрации в образце. Облучение атомов образца фотонами с высокой энергией - возбуждающим первичным излучением рентгеновской трубки, вызывает испускание электронов. Электроны покидают атом. Как следствие, в одной или более электронных орбиталях образуются «дырки» - вакансии, благодаря чему атомы переходят в возбужденное состояние, т.е. становятся нестабильны. Через миллионные доли секунды атомы возвращаются к стабильному состоянию, когда вакансии во внутренних орбиталях заполняются электронами из внешних орбиталей. Такой переход сопровождается испусканием энергии в виде вторичного фотона – это явление и называется «флуоресценция». Энергия вторичного фотона находится

в диапазоне энергий рентгеновского излучения, которое располагается в спектре электромагнитных колебаний между ультрафиолетом и гамма-излучением [108].

Одним из вариантов РФА является рентгенофазовый анализ. Рентгенофазовый анализ основан на получении данных о химическом составе пробы на основании порошковой рентгеновской дифракции. Основной задачей рентгенофазового анализа является идентификация различных фаз в их смеси на основе анализа дифракционной картины, даваемой исследуемым образцом. Определение вещества в смеси проводится по набору его межплоскостных расстояний и относительным интенсивностям соответствующих линий на рентгенограмме.

Для проведения рентгенофазового анализа используют рентгеновский дифрактометр, прибор для измерения интенсивности и направления рентгеновского излучения, дифрагированного на кристаллическом объекте. Устройство рентгеновского дифрактометра и спектр графена с различным временем обработки и исходного графита, полученная рентгеновским дифрактометром представлена на рисунке 5 и 6 соответственно.



1 – рентгеновская трубка, 2 –  $\beta$ -фильтр, 3 – горизонтальная щель, 4 - вертикальная щель, 5 – коллиматор, 6 – образец, 7 – кювета, 8 – столик, 9 - детектор

Рисунок 5 – Устройство дифрактометра

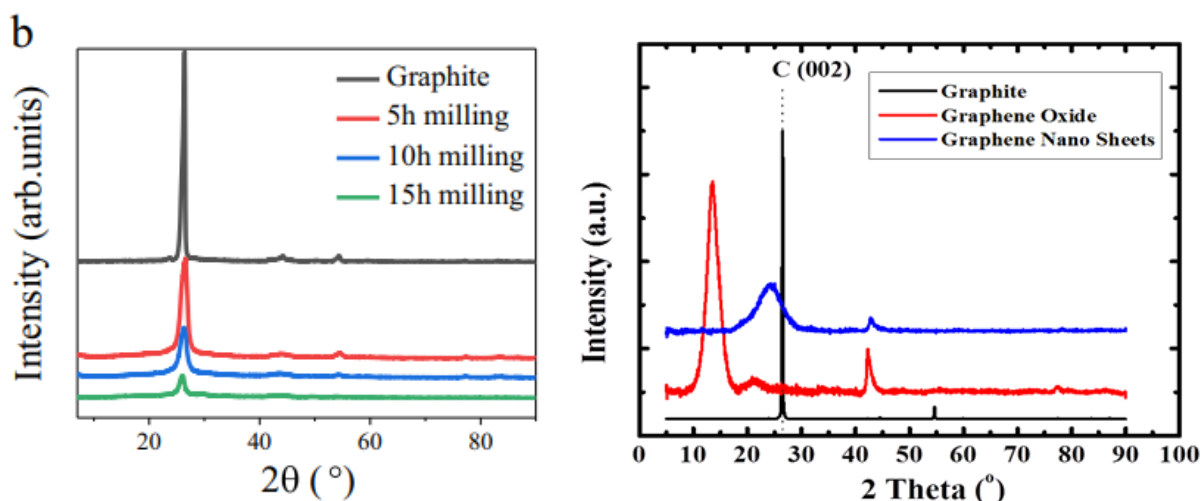


Рисунок 6 – Изображения спектров графена и исходного графита, полученная рентгеновским дифрактометром [109 , 110]

### 3.2.2 Электронная микроскопия

Электронная микроскопия является достаточно распространённым и эффективным методом обнаружения различных веществ в образцах. Существует несколько видов электронной микроскопии, каждый из которых имеет свои особенности и области применения:

- Растровая электронная микроскопия (РЭМ или SEM);
- Просвечивающая или трансмиссионная электронная микроскопия (ПЭМ или ТЕМ);
- Атомно-силовая микроскопия (АСМ или AFM).

Эти методы электронной микроскопии дополняют друг друга и позволяют получать всестороннюю информацию о структуре и свойствах различных веществ. Использование этих методов в комбинации обеспечивает глубокое понимание наноматериалов, таких как графен, и способствует их дальнейшему изучению и применению в различных областях науки и техники.

### 3.2.2.1 Растровая электронная микроскопия

Под растровой электронной микроскопией подразумевается получения изображения с помощью облучения исследуемой области потоком электронов и последующей регистрации сигнала, полученного в результате взаимодействия электронов с образцом. Данный способ является одним из основных методов исследования структур. Это связано с тем, что данный способ имеет достаточно большой диапазон измерений, варьирующийся в пределах от 0,1 нм до 1000 мкм.

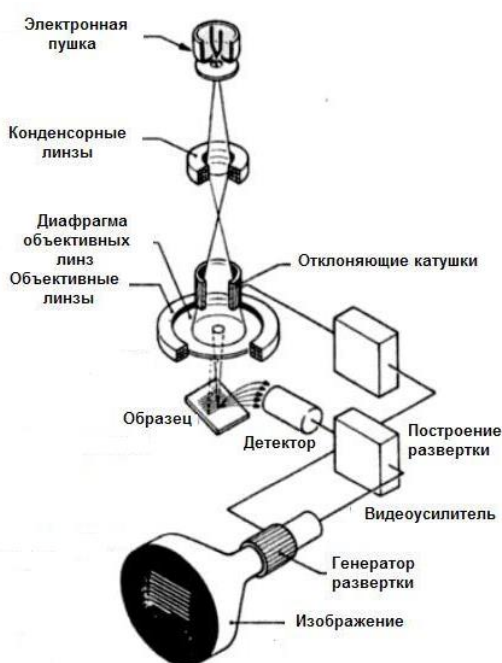


Рисунок 7 - Схема устройства растрового электронного микроскопа

Говоря о возможностях РЭМ, следует отметить, что его применение позволяет получить не только изображения структуры материала, но и информацию о его химической и фазовой структуре, кристаллографическую ориентацию зерна [111]. На рисунке 8 представлено изображение частицы графена, полученное в растровом электронном микроскопе.



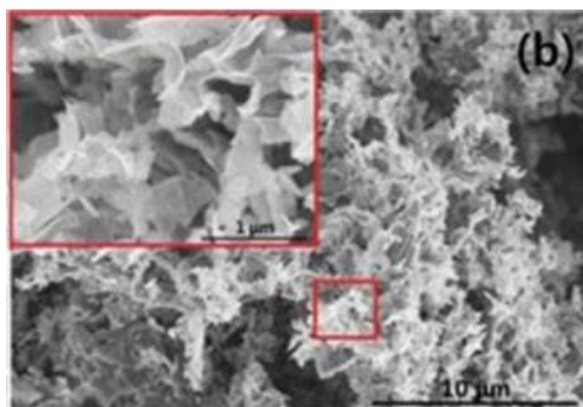


Рисунок 8 – Изображение частицы графена, полученное в растровом электронном микроскопе [112]

### 3.2.2.2 Просвечивающая или трансмиссионная электронная микроскопия

Просвечивающая или трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ) — это метод микроскопии, при котором пучок электронов проходит через ультратонкий образец, взаимодействуя с ним при прохождении через него. Изображение формируется в результате взаимодействия электронов, проходящих через образец. Изображение увеличивается и фокусируется на устройстве визуализации, таком как флуоресцентный экран, на слое фотопленки или обнаруживается датчиком. Отличия данного способа от растрового заключается в том, что пучок электронов ловят детектор, расположенный за образцом. Это требует наносить образец тонким слоем, чтобы была возможность пучку света проходить через образец [116]. На рисунке 9 и 10 представлена схема трансмиссионного электронного микроскопа и изображение графита с разными приближениями, полученные этим микроскопом соответственно.

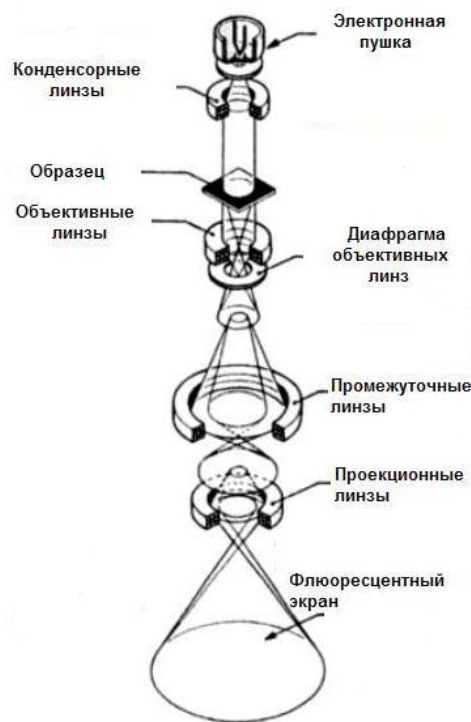


Рисунок 9 - Схема устройства просвечивающего или трансмиссионного электронного микроскопа

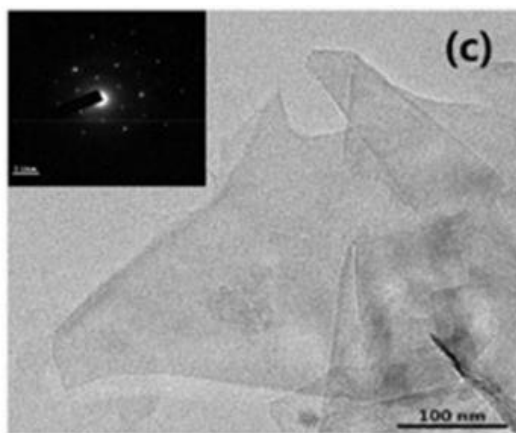


Рисунок 10 – Изображение частицы графена, полученное трансмиссионным электронным микроскопом [112]

### 3.2.2.2 Атомно-силовая микроскопия

Атомно-силовая микроскопия (АСМ) — это весьма распространённый метод, применяемый для анализа поверхности материалов. Этот аналитический метод позволяет создавать изображения поверхностей образцов без применения

химического травления или царапания. Этот метод позволяет исследовать различные механические свойства, которые невозможны при использовании других микроскопических методов, поскольку он не требует применения мощного и разрушающего электронного пучка, как в сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии. Помимо анализа поверхности, атомно-силовой микроскоп позволяет определять механические свойства, адгезионную способность поверхности, химический состав, молекулярную массу, полидисперсность и фотоокислительную деструкцию полимерных образцов, а также различные термические фазовые переходы [117].

АСМ основана на измерении силового взаимодействия между поверхностью исследуемого образца и зондом микроскопа, закрепленного на конце упругой консоли, называемой кантилевером. Сила, действующая на зонд со стороны образца, приводит к изгибу консоли. Регистрируя уровень изгиба, можно контролировать силу взаимодействия зонда с поверхностью. Традиционно, под силами взаимодействия подразумевают дальнедействующие силы Ван-дер-Ваальса. Однако в действительности со стороны поверхности также действуют упругие силы и силы адгезии, магнитные и электростатические силы. В зависимости от характера действующей силы выделяют несколько режимов работы АСМ: контактный, бесконтактный и полуконтактный [118].

В контактном режиме расстояние между зондом и поверхностью составляет примерно единицы ангстрем, что обеспечивает баланс между отталкиванием Паули и силами Ван-дер-Ваальса [119]. Топографическая карта рельефа поверхности формируется следующим образом. Система обратной связи компенсирует уровень изгиба кантилевера, поддерживая силу взаимодействия между зондом и образцом на постоянном уровне, а управляющее напряжение в петле обратной связи пропорционально изменению рельефа поверхности. При сканировании объекта с перепадами высот в несколько ангстрем применяется режим сканирования при постоянном среднем расстоянии. Изгиб консоли, пропорциональный силе взаимодействия между зондом и образцом, регистрируется для каждой точки поверхности. Полученное

таким образом изображение представляет собой картину пространственного распределения силы, действующей на зонд со стороны поверхности.

Для исследования биообъектов и ряда органических материалов, обладающих малой механической жесткостью, используется бесконтактный режим работы АСМ. В данном случае пьезовибратор возбуждает колебания кантилевера с амплитудой порядка сотен ангстрем и частотой несколько сотен килогерц [120]. Наличие градиента силы, действующей на зонд со стороны поверхности, приводит к дополнительному сдвигу резонансной частоты, что в свою очередь вызывает смещение амплитудночастотной и фазочастотной характеристик в область низких частот. Построение изображения в бесконтактном режиме осуществляется методом фиксации локальных изменений амплитуды и фазы колебаний кантилевера, а наличие дополнительного фазового сдвига используется для получения фазового контраста.

Несмотря на очевидные достоинства контактной и бесконтактной методик, на практике чаще применяют полуконтактный режим из-за универсальности этого метода. Как и в бесконтактном режиме, пьезовибратор возбуждает колебания кантилевера на частоте, близкой к резонансной, с амплитудой модуляции порядка десятков милливольт [121]. Расстояние между зондом и образцом соответствует касанию в нижнем полупериоде колебаний кантилевера. Суммарное взаимодействие определяется силой упругости в момент соприкосновения и силами Ван-дер-Ваальса. Локальная жесткость поверхности образца существенно влияет на изменение фазы и амплитуды кантилевера. Во время сканирования система обратной связи регистрирует изменения амплитуды и фазы колебаний кантилевера, которые формируют АСМ-изображение и распределение фазового контраста соответственно. На рисунке 11 представлено изображение частиц графита, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Как можно увидеть, микроскоп помимо 2D изображения показывает и высоту исследуемой частицы.

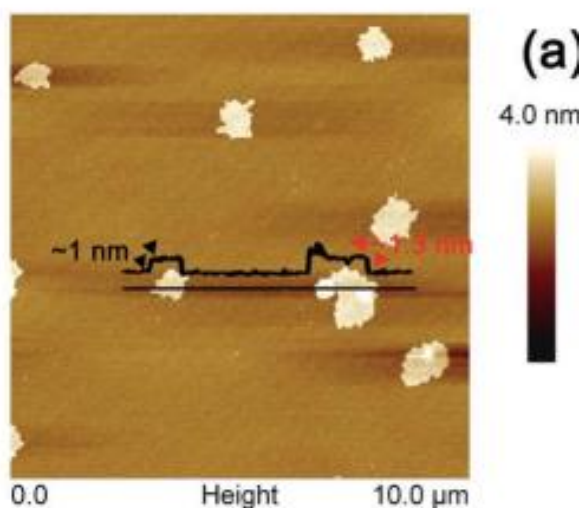


Рисунок 11 – Изображение частиц графена, полученное атомно-силовым микроскопом [122]

### 3.2.3 Рамановская спектроскопия

В основе Рамановской спектроскопии или спектроскопии комбинационного рассеяния (КР) лежит явление неупругого рассеяния: квант света, падающий на образец, начинает сталкиваться с частицами и некоторые из них от удара теряют свою энергию и, следовательно, частоту. Поскольку этот процесс не резонансный, обычно он проявляется очень слабо.

Процесс комбинационного рассеяния можно описать следующим образом: при облучении образца монохроматическим светом наблюдается слабое рассеяние падающего излучения. Рассеяние обусловлено частицами пыли или неоднородностями среды (тиндалевское рассеяние) и в меньшей степени – поляризуемостью среды. Как в том, так и в другом случае рассеянное излучение имеет ту же частоту, что и падающее. Однако помимо этих процессов имеет место ещё и третий вид рассеяния – с частотами, отличающимися от частоты источника. Этот процесс называется неупругим рассеянием или эффектом Рамана. Эффект Рамана позволяет узнать колебательную характеристику молекулы, дающую представление о том, как она устроена и как взаимодействует с другими молекулами [123].

Рамановская спектроскопия даёт информацию о внутримолекулярных и межмолекулярных колебаниях и помогает составить более полное представление о реакции. Так же Рамановская спектроскопия даёт спектральную характеристику колебаний молекул («молекулярный отпечаток») и применяются для идентификации веществ. На рисунке 12 типовая схема работы Рамановского спектроскопии. На рисунке 13 представлен спектр частот и их интенсивность в исследуемых частиц графена и исходного графита. На изображении у графена проявляется увеличение интенсивности в области  $1300\text{ см}^{-1}$  в отличии исходного графита.

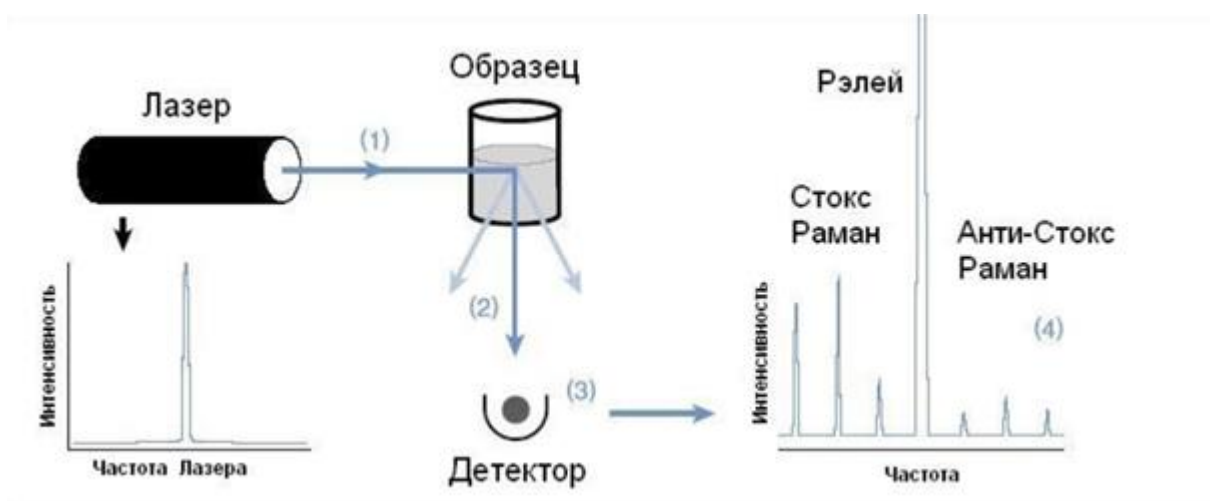


Рисунок 12 - Схема работы Рамановского спектроскопия

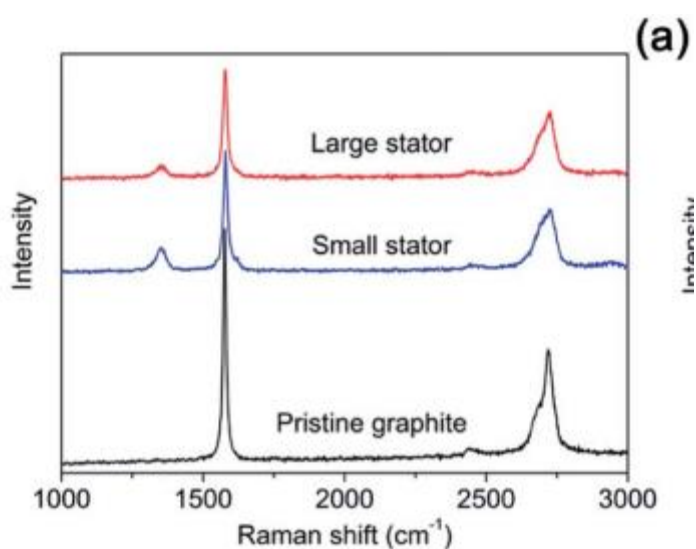


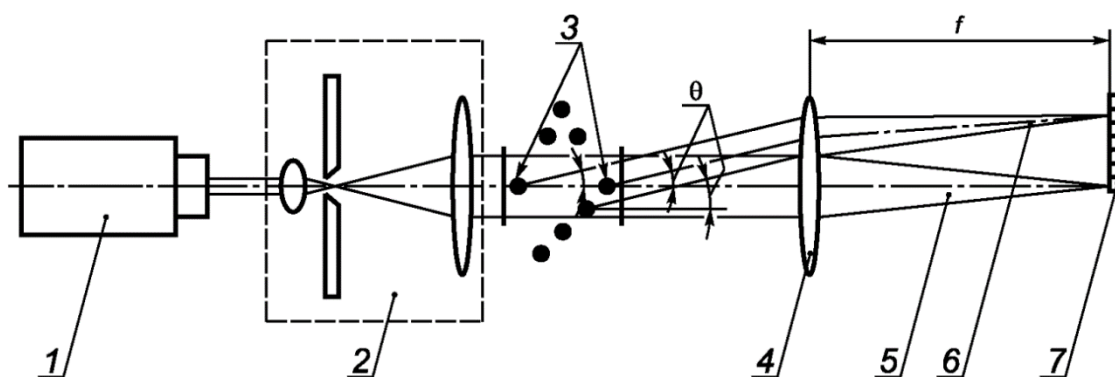
Рисунок 13 – Изображение спектров графена и исходного графита, полученного Рамановской спектроскопией или спектроскопией комбинационного рассеяния

[122]

### 3.2.4 Лазерный дифракционный анализ

Лазерный дифракционный анализ - метод измерений основан на измерении интенсивности углового рассеяния плоской монохроматической электромагнитной волны на частицах аэрозоля или взвеси. Лазерный свет, падающий на частицы порошка суспензии, отклоняется от своего первоначального направления и рассеивается [124]. Условное распределение рассеянного света зависит преимущественно от размера частиц, длины волны лазерного излучения и показателя преломления среды. Для частиц линейные размеры которых меньше, чем 1 мкм, также важны эффекты, связанные с поляризацией лазерного излучения: имеются существенные различия в распределении интенсивности, зависящие от того, перпендикулярна или параллельна плоскость наблюдения плоскости поляризации.

Лазерные дифракционные инструменты измеряют угловое распределение света рассеянного частицами образца. Распределение частиц по размерам может быть вычислено по результатам измерений с использованием специальных алгоритмов [125].



1 — источник электромагнитного излучения (лазер); 2 — блок формирования луча (расширитель); 3 — частицы, взвешенные в образце; 4 — линза; 5 — нерассеянный луч; 6 — рассеянное излучение; 7 — многоэлементное фотоприемное устройство;  $\theta$  — угол рассеяния;  
 $f$  — фокусное расстояние линз

Рисунок 14 - Схема работы лазерного дифракционного анализатора

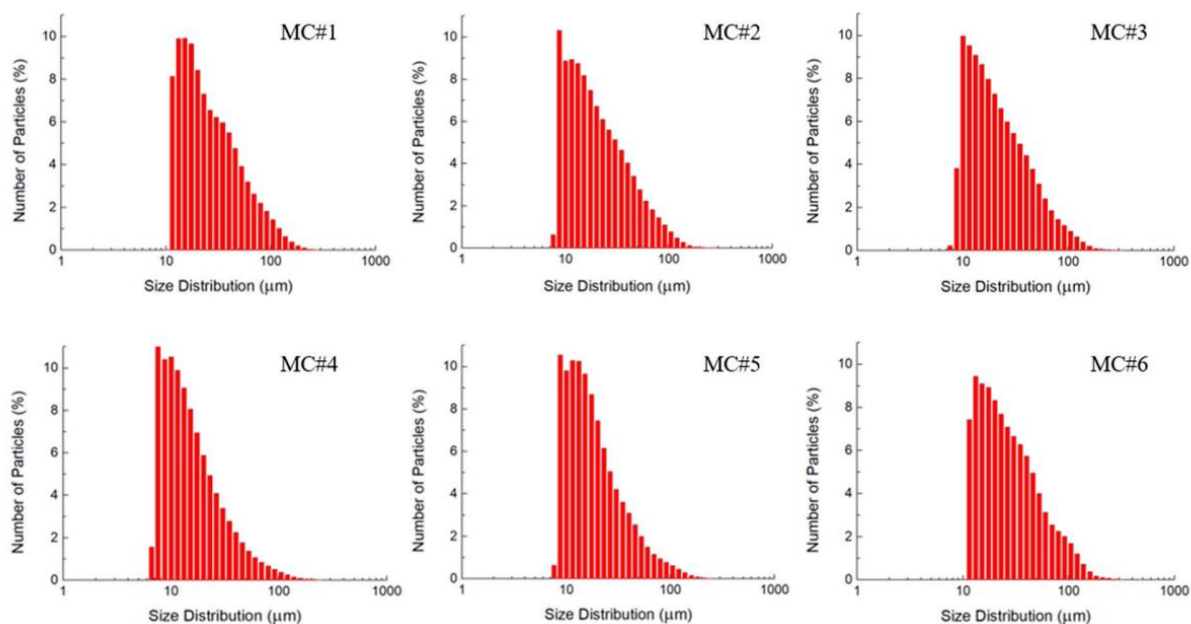


Рисунок 15 - Распределения частиц образцов графена полученных с помощью лазерного дифракционного анализа [113]

На рисунке 15 представлены результаты проведённого лазерного дифракционного анализа различных графенов. По результатам анализа можно увидеть, что размер частиц графена был в районе от 8 до 100 мкм.

### 3.2.5 Дифференциальный термический анализ

Дифференциальный термический анализ (ДТА) – метод измерения разности температур исследуемого и стандартного вещества в зависимости от времени или температуры при нагревании или охлаждении их с заданной скоростью в идентичных температурных условиях.

В качестве эталонного образца используется инертное вещество с близкими к исследуемому веществу значениями теплоемкости и теплопроводности, которое в исследуемом диапазоне температур не испытывает никаких структурных и фазовых изменений. Таким образом возникающая при одновременном нагреве или охлаждении исследуемого и эталонного образцов разность температур между ними обуславливается эндо- или экзотермическими превращениями или реакциями в исследуемом образце.



На рисунке 16 представлен результат дифференциального термического и термогравиметрического анализа графена.

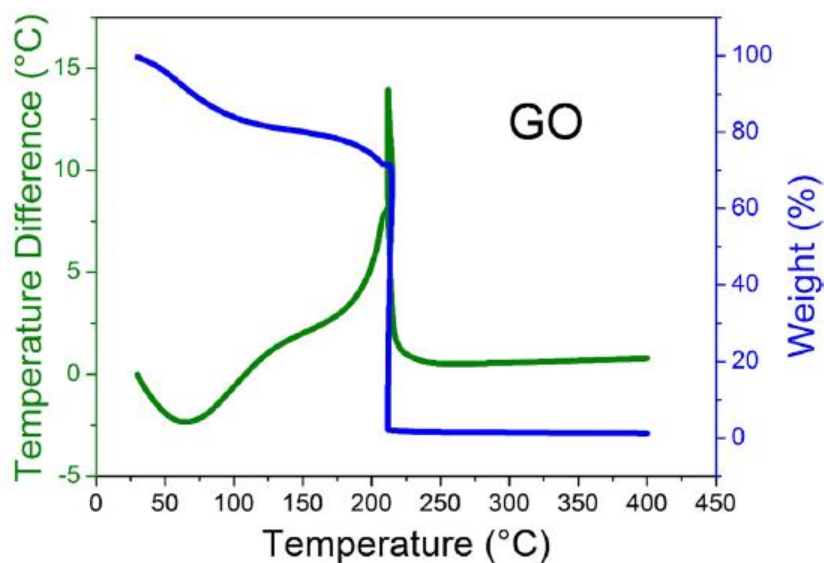


Рисунок 16 – График результата проведённого дифференциального термического и термогравиметрического анализа графена [114]

На рисунке 16 показаны данные термического анализа графена. Четко прослеживаются две стадии снижения веса. При повышении температуры с комнатной до 150°C наблюдалось снижение веса почти на 20%. Это происходит из-за потери молекул  $H_2O$  при нагревании. Наблюдалось термическое разложение нестабильных кислородсодержащих функциональных групп при температуре 215°C. Наибольшее снижение массы произошло за счет пиролиза кислородсодержащих функциональных групп (при котором образуются,  $CO$ ,  $CO_2$ , водяной пар), разложения лабильных кислородсодержащих групп (карбоновых, ангидридных или лактоновых) и исключение стабильных кислородных компонентов (таких как фенол, карбонил, хинон) [115].

#### 4 Экспериментальная часть

Для проведения экспериментальной части магистерской диссертации требуется произвести ряд предварительных исследований: приготовить образцы

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Способы очистки газообразных отходов нефтехимических производств от углекислого газа для использования в твердооксидных топливных элементах / А. А. Филимонова, А. А. Чичиров, А. Ю. Власова, Р. Ф. Камалиева. - Текст : непосредственный // Журнал Сибирского федерального университета. Техника и технологии. - 2023. - Т. 16, № 8. - С. 944-955. - Библиогр.: с. 954-955. - ISSN 1999-494X.
2. Sun, W.-Y. Simultaneous absorption of SO<sub>2</sub> and NO<sub>x</sub> with pyrolusite slurry combined with gas-phase oxidation of NO using ozone: Effect of molar ratio of O<sub>2</sub> / (SO<sub>2</sub> + 0.5NO<sub>x</sub>) in flue gas / W.-Y. Sun, Q.-Y. Wang, S.-L. Ding, S.-J. Su // Chemical Engineering Journal. - 2013. - Vol. 228. - P. 700-707.
3. Shanthakumar, S. Singha D.N., Phadke R.C. Flue gas conditioning for reducing suspended particulate matter from thermal power stations / S. Shanthakumar, D.N. Singha, R.C. Phadke // Progress in Energy and Combustion Science. - 2008. - Vol. 34, Iss. 6. - P. 685-695.
4. Юсубов, Ф. В. Адсорбционное разделение газовых смесей CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> в неподвижном слое адсорбента / Ф. В. Юсубов // Булатовские чтения. – 2019. – Т. 4. – С. 159-162. – EDN MNKAYG.
5. Ахметова, В. Р. Улавливание и хранение диоксида углерода - проблемы и перспективы / В. Р. Ахметова, О. В. Смирнов // Башкирский химический журнал. – 2020. – Т. 27, № 3. – С. 103-115. – DOI 10.17122/bsj-2020-3-103-115. – EDN JOOYZQ.
6. Суздаев И.П. Электрические и магнитные переходы в нанокластерах и наноструктурах : [монография] / И. П. Суздаев. - Москва : URSS : КРАСАНД, 2012. - 474 с. : рис. - Библиогр.: с. 458-474. - ISBN 978-5-396-00416-0 (в пер.)
7. Ахундов, Р. Г. о. Сорбционные и структурные характеристики углеродных адсорбентов / Р. Г. о. Ахундов // Вестник науки и образования. – 2019. – № 22-1(76). – С. 22-27. – EDN GQHSTM.

8. Kim, H.W. Selective Gas Transport Through Few-Layered Graphene and Graphene Oxide Membranes / H.W. Kim, H.W. Yoon, S.-M. Yoon, B.M. Yoo, B.K. Ahn, Y.H. Cho, H.J. Shin, H. Yang, U. Paik, S. Kwon, J.-Y. Choi, H.B. Park. // Science. – 2013. – Vol. 342, Iss. 6154. – P. 91-95.

9. Saufi, S.M. Fabrication of carbon membranes for gas separation - a review / S.M. Saufi, A.F. Ismail // Carbon. – 2004. – Vol. 42, Iss. 2. – P. 241–259.

10. Физико-химические и сорбционные свойства нанокompозитного аэрогеля на основе модифицированных углеродных нанотрубок и графена / Т. С. Кузнецова, А. Е. Бураков, Т. В. Пасько [и др.] // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2023. – Т. 66, № 3. – С. 66-76. – DOI 10.6060/ivkkt.20236603.6726. – EDN RBQPJW.

11. Композиционные мембраны на основе полифениленсульфона и углеродных нанотрубок / Т. В. Плиско, И. В. Силаева, Я. А. Исайчикова [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем : сборник тезисов докладов и сообщений на XXIII Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем", 14-й Школы молодых ученых "Спектроскопия молекулярных систем" и симпозиума "Современные подходы к лечению туберкулеза", Йошкар-Ола, 04–08 июля 2016 года. – Йошкар-Ола: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, 2016. – С. 107. – EDN WOKZNB. Микова, Н.М., Иванов, И.П., Жижаяев, А.М., Кузнецова, С.А., Кузнецов, Б.Н. Строение углеродных гелей, полученных карбонизацией органических ксерогелей на основе таннинов коры лиственницы и целлюлозы сосны. Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(1). С. 96–106. EDN: NtwiCY

12. Получение наноструктурированных металл-углеродных композитов на основе углеродных матриц / Н. В. Павелко, Г. Ю. Сименюк, Т. С. Манина [и др.] // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2013. – № 3-3(55). – С. 100-103. – EDN RBWSID.

13. Получение наночастиц золота и никеля в порах углеродной матрицы с целью создания наноструктурированных металл-углеродных композитов / Ю.

А. Захаров, В. М. Пугачев, Г. Ю. Сименюк [и др.] // Нано 2013 : Сборник материалов, Звенигород, 23–27 сентября 2013 года. – Звенигород: Институт

14. Linfeng, L. Carbon membranes for CO<sub>2</sub> removal: Status and perspectives from materials to processes / L. Linfeng, B. L. Lindbrathen, A. P. Fengjiao, Z. Xiangping, H. Xuezhong // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 401. – Art. 126084.

15. Технология получения и использования топливных водоугольных суспензий из углей различной степени метаморфизма, Баранова М.П., МЭИ, 2014 г.

16. Основные технологические параметры водоугольного топлива. Анализ исследований. В.Г. Самойлик, Донецкий Национальный Технологический Университет, 2012 г.

17. Vershinina, K. Yu. A Comparison of Ignition Characteristics of Slurry Fuels Prepared Using Coal Processing Waste and Finely Divided Coal. *Journal of the Energy Institute* / K. Yu. Vershinina, N. E. Shlegel, P. A. Strizhak // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – Vol. 92, Iss. 4. – P. 1167-1177.

18. He, Q. The Utilization of Sewage Sludge by Blending with Coal Water Slurry / Q. He, D. Xie, R. Xu, T. Wang, B. Hu, // *Fuel*. - 2015. – Vol.159. – P. 40-44.

19. Снижение антропогенных выбросов при сжигании углей и отходов их переработки в качестве компонентов органомоугольных суспензий / Дмитриенко М.А., Няшина Г.С., Шлегель Н.Е., Шевырев С.А. // *Журнал Проблемы энергетики*. – 2017. – Т.19, №3-4.

20. Jiao, J. A multi-region model for determining the cyclone efficiency / J. Jiao, Y. A. Zheng // *Separation and Purification Technology*. – 2007. - Vol. 53, Iss. 1. - P. 266-273.

21. Peukert, W. Industrial separation of fine particles with difficult dust properties / W. Peukert, C. Wadenpohl // *Powder Technology*. – 2001. – Vol. 118, Iss. 1-2. – P. 136-148.

22. Hanne, O. Increase the utilization of fly ash with electrostatic precipitation / O. Hanne, N. Timo, K. Hannu // *Minerals Engineering*. – 2006. – Vol. 19, Iss. 15. – P. 1596-1602.
23. Mathieu, Y. Adsorption of SO<sub>x</sub> by oxide materials: A review / Y. Mathieu, L. Tzanis, M. Souldarda, J. Patarin, M. Vierling, M. Molière // *Fuel Processing Technology*. – 2013. – Vol. 114. – P. 81-100.
24. Thirupathi, B. Nickel-doped Mn/TiO<sub>2</sub> as an efficient catalyst for the lowtemperature SCR of NO with NH<sub>3</sub>: Catalytic evaluation and characterizations / B. Thirupathi, P.G. Smirniotis // *Journal of Catalysis*. – 2012. – Vol. 288. – P. 74-83.
25. Nikitin, A. D. Anthropogenic Emissions from the Combustion of Composite CoalBased Fuels / A. D. Nikitin, G. S. Nyashina, A. F. Ryzhkov, P. A. Strizhak // *Science of The Total Environment*. – 2021. – Vol. 772. – Art. 144909.
26. Zhou, H. Conversions of Fuel-N to NO and N<sub>2</sub>O during Devolatilization and Char Combustion Stages of a Single Coal Particle under Oxy-Fuel Fluidized Bed Conditions / H. Zhou, Y. Li, N. Li, R. Qiu, K. Cen // *Journal of the Energy Institute*. – 2019. – Vol. 92, Iss. 2. – P. 351–363.
27. Guan, Y. Review on the Selective Catalytic Reduction of NO with H<sub>2</sub> by Using Novel Catalysts / Y. Guan, Y. Liu, Q. Lv, B. Wang, D. Che // *Journal of Environmental Chemical Engineering*. – 2021. – Vol. 9, Iss. 9. – Art. 106770.
28. Дюкова, И. Н. Энергетическое топливо : учебное пособие / И. Н. Дюкова. — Санкт-Петербург : СПбГЛТУ, 2019. — 116 с. — ISBN 978-5-9239-1123-7.
29. Yan, J. SH radical: The key intermediate in sulfur transformation during thermal processing of coal / Yan, J.; Yang, J.; Liu, Z. // *Environmental Science and Technology*. – 2005. -Vol. 39, Iss. 13. – P. 5043–5051.
30. Akhmetshin, M. R. Comparative analysis of factors affecting differences in the concentrations of gaseous anthropogenic emissions from coal and slurry fuel combustion / M. R. Akhmetshin, G. S. Nyashina, P. A. Strizhak // *Fuel* - 2020. – Vol. 270. – Art. 117581.

31. Stebeleva, O. P. Impact of Hydrodynamic Cavitation on the Properties of Coal-Water Fuel: An Experimental Study / O. P. Stebeleva, L. V. Kashkina, A. V. Minakov, O. A. Vshivkova // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7, Iss. 42. – P. 37369-37378.
32. Zhao, S. Status and progress of membrane contactors in post-combustion carbon capture: A state-of-the-art review of new developments / S. Zhao, P.H.M. Feron, L. Deng, E. Favre, E. Chabanon, S. Yan, J. Hou, V. Chen, H. Qi. // Journal of Membrane Science, - 2016. – Vol. 511. – P. 180–206.
33. Yang, Z. Surpassing Robeson Upper Limit for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation with Fluorinated Carbon Molecular Sieve Membranes / W. Guo, S.M. Mahurin, S. Wang, H. Chen, L. Cheng, K. Jie, H.M. Meyer, D.-E. Jiang, G. Liu, W. Jin, I. Popovs, S. Dai // Journal Chem. - 2020. - Vol .6, Iss. 3. – P. 631–645.
34. Kárászová, M. Postcombustion carbon capture by membrane separation, Review / M. Kárászová, B. Zach, Z. Petrusová, V. Červenka, M. Bobák, M. Šyc, P. Izák // Journal Separation and Purification Technology. - 2020. - Vol 238, Iss. 1-2. – Art.116448.
35. Roussanally, S. Cost-optimal CO<sub>2</sub> capture ratio for membrane-based capture from different CO<sub>2</sub> sources / S. Roussanally, R. Anantharaman // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol.327. – P. 618–628.
36. Xu, J. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with membrane process: Practical membrane performance and appropriate pressure / Xu, Z. Wang, Z. Qiao, H. Wu, S. Dong, S. Zhao, J. Wang // Journal of Membrane Science. – 2019. – Vol. 581. – P. 195–213.
37. Kim, T.-J. Separation performance of PVAm composite membrane for CO<sub>2</sub> capture at various pH levels / T.-J. Kim, H. Vrålstad, M. Sandru, M.-B. Hägg // Journal of Membrane Science. – 2013. – Vol. 428. – P. 218–224.
38. Keskin, S. Assessment of a Metal–Organic Framework Membrane for Gas Separations Using Atomically Detailed Calculations: CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> Mixtures in MOF-5/ S. Keskin, D.S. Sholl // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2009. – Vol. 48, Iss. 2. – P. 914-922

39. Vinoba, M. Recent progress of fillers in mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub> separation: A review/ M. Vinoba, M. Bhagiyalakshmi, Y. Alqaheem, A.A. Alomair, A. Pérez, M.S. Rana // *Separation and Purification Technology*. – 2017. – Vol. 188. – P. 431–450.
40. Macedonio, F. Membrane Engineering for Green Process Engineering / F. Macedonio, E. Drioli // *Engineering*. – 2017. – Vol. 3, Iss. 3. – P. 290–298.
41. Favvas, E.P. A methodology for the morphological and physicochemical characterisation of asymmetric carbon hollow fiber membranes / E.P. Favvas, G.E. Romanos, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, A.C. Mitropoulos, N.K. Kanellopoulos // *Journal of Membrane Science*. – 2011. – Vol. 375, Iss. 1-2. – P. 113–123.
42. Ning, X. Carbon molecular sieve membranes derived from Matrimid® polyimide for nitrogen/methane separation / X. Ning, W.J. Koros // *Carbon*. – 2014. – Vol. 66. – P. 511–522.
43. Lei, L. Screening Cellulose Spinning Parameters for Fabrication of Novel Carbon Hollow Fiber Membranes for Gas Separation / L. Lei, A. Lindbråthen, M. Hillestad, M. Sandru, E.P. Favvas, X. He // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58, Iss. 29. – P. 13330–13339.
44. Cao, Y. Carbon Molecular Sieve Membrane Preparation by Economical Coating and Pyrolysis of Porous Polymer Hollow Fibers / Y. Cao, K. Zhang, O. Sanyal, W.J. Koros // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58, Iss. 35. – P. 12149–12153.
45. Sazali, N. A comprehensive review of carbon molecular sieve membranes for hydrogen production and purification / N. Sazali // *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2020. – Vol. 107, Iss. 5-6. – P. 2465–2483.
46. Medrano, J.A. Upgrading biogas with novel composite carbon molecular sieve (CCMS) membranes: Experimental and techno-economic assessment / J.A. Medrano, M.A. Llosa-Tanco, V. Cechetto, D.A. Pacheco-Tanaka, F. Gallucci // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol.394. – Art. 124957.
47. Cacho-Bailo, F. On the molecular mechanisms for the H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation performance of zeolite imidazolate framework two-layered membranes / F. Cacho-

Bailo, I. Matito-Martos, J. Perez-Carbajo, M. Etxeberria-Benavides, O. Karvan, V. Sebastián, S. Calero, C. Téllez, J. Coronas // *Chemical Science*. – 2017. – Vol. 8, Iss. 1. – P. 325–333.

48. Huang, A. Steam-Stable Zeolitic Imidazolate Framework ZIF-90 Membrane with Hydrogen Selectivity through Covalent Functionalization / A. Huang, W. Dou, J. Caro // *Journal of the American Chemical Society*. – 2010. – Vol. 132, Iss. 44. – P. 15562–15564.

49. Peng, Y. Metal-organic framework nanosheets as building blocks for molecular sieving membranes / Y. Peng, Y. Li, Y. Ban, H. Jin, W. Jiao, X. Liu, W. Yang // *Science*. – 2014. – Vol. 346, Iss. 6215. – P. 1356-1359.

50. Materials for next-generation molecularly selective synthetic membranes / W.J. Koros, C. Zhang // *Nature Materials*. – 2017. – Vol. 16. – P. 289–297.

51. Saufi, S.M. Fabrication of carbon membranes for gas separation - a review / S.M. Saufi, A.F. Ismail // *Carbon*. – 2004. – Vol. 42, Iss. 2. – P. 241–259.

52. Hagg, M.-B. Carbon Molecular Sieve Membranes. A Promising Alternative for Selected Industrial Applications / M.-B. Hagg, J.A. Lie, A. Lindbrathen // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 2003. – Vol. 984, Iss. 1. – P. 329–345.

53. Koresh, J.E. Molecular sieve carbon membrane Part I: Presentation of a new device for gas mixture separation / J.E. Koresh, A. Soffer // *Separation Science and Technology*. – 1983. – Vol. 18, Iss. 8. – P. 723–734.

54. Lie, J.A. Carbon membranes from cellulose: Synthesis, performance and regeneration / J.A. Lie, M.-B. Hagg // *Journal of Membrane Science*. – 2006. – Vol. 284, Iss. 1-2. – P. 79–86.

55. He, X. Preparation and Characterization of Hollow Fiber Carbon Membranes from Cellulose Acetate Precursors / X. He, J.A. Lie, E. Sheridan, M.-B. Hagg // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 2011. Vol. 50, Iss. 4. – P. 2080–2087.

56. He, X. Structural, kinetic and performance characterization of hollow fiber carbon membranes / X. He, M.-B. Hägg // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 390–391. – P.23–31.



57. He, X. Optimization of Carbonization Process for Preparation of High Performance Hollow Fiber Carbon Membranes / X. He, M.-B. Hagg // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. Vol. 50, Iss. 13. – P. 8065–8072.
58. Rodrigues, S.C. Preparation of carbon molecular sieve membranes from an optimized ionic liquid-regenerated cellulose precursor / S.C. Rodrigues, M. Andrade, J. Moffat, F.D. Magalhães, A. Mendes // *Journal of Membrane Science*. – 2019. – Vol. 572. – P. 390–400.
59. Rungta, M. Carbon molecular sieve dense film membranes derived from Matrimid® for ethylene/ethane separation / M. Rungta, L. Xu, W.J. Koros // *Carbon*. – 2012. – Vol. 50, Iss. 4. – P. 1488–1502.
60. Bhuwania, N. Engineering substructure morphology of asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes / N. Bhuwania, Y. Labreche, C.S.K. Achoundong, J. Baltazar, S.K. Burgess, S. Karwa, L. Xu, C.L. Henderson, P.J. Williams, W.J. Koros // *Carbon*. – 2014. – Vol. 76. – P. 417–434.
61. Fu, Y.-J. Development and characterization of micropores in carbon molecular sieve membrane for gas separation / Y.-J. Fu, K.-S. Liao, C.-C. Hu, K.-R. Lee, J.-Y. Lai // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2011. – Vol. 143, Iss. 3. – P. 78–86.
62. Kamath, M.G. 6FDA-DETDA: DABE polyimide-derived carbon molecular sieve hollow fiber membranes: Circumventing unusual aging phenomena / M.G. Kamath, S. Fu, A.K. Itta, W. Qiu, G. Liu, R. Swaidan, W.J. Koros // *Journal of Membrane Science*. – 2018. – Vol. 546. – P. 197–205.
63. Qiu, W. Hyperaging Tuning of a Carbon Molecular-Sieve Hollow Fiber Membrane with Extraordinary Gas-Separation Performance and Stability / W. Qiu, J. Vaughn, G. Liu, L. Xu, M. Brayden, M. Martinez, T. Fitzgibbons, G. Wenz, W.J. Koros // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2019. – Vol. 58, Iss. 34. – P. 11700–11703.
64. Zhang, C. Ultrasensitive Carbon Molecular Sieve Membranes with Tailored Synergistic Sorption Selective Properties / C. Zhang, W.J. Koros // *Advanced Materials*. – 2017. – Vol. 29, Iss. 33. – Art. 1701631.

65. Koh, D.-Y. Reverse osmosis molecular differentiation of organic liquids using carbon molecular sieve membranes / D.-Y. Koh, B.A. McCool, H.W. Deckman, R.P. Lively // *Science*. – 2016. – Vol. 353, Iss. 6301. – P. 804-807.
66. David, L.I.B. Influence of the thermastabilization process and soak time during pyrolysis process on the polyacrylonitrile carbon membranes for O<sub>2</sub>/ N<sub>2</sub> separation / L.I.B. David, A.F. Ismail // *Journal of Membrane Science*. – 2003. – Vol. 213, Iss. 1-2. – P. 285–291.
67. Rungta, M. Carbon molecular sieve structure development and membrane performance relationships / M. Rungta, G.B. Wenz, C. Zhang, L. Xu, W. Qiu, J.S. Adams, W.J. Koros // *Carbon*. – 2017. – Vol. 115. – P. 237–248.
68. Xu, L. Olefins-selective asymmetric carbon molecular sieve hollow fiber membranes for hybrid membrane-distillation processes for olefin/paraffin separations / L. Xu, M. Rungta, M.K. Brayden, M.V. Martinez, B.A. Stears, G.A. Barbay, W.J. Koros // *Journal of Membrane Science*. – 2012. – Vol. 423–424. – P. 314–323.
69. Nam, Y. Effective hydroquinone detection using a manganese stannate/functionalized carbon black nanocomposite / Y. Nam, B. Muthukutty, A.F. Rosyadi, H. Yoo // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2024. – Vol. 133. - P. 539-546.
70. Evlashin, S.A. Influence of plasma treatment on the oxygen reduction reaction performance of graphene-based materials / S.A. Evlashin, F.S. Fedorov, D.A. Chernodoubov // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2024. -Vol. 956. -Art. 118091.
71. McArdle, S. Defective Carbon for Next-Generation Stationary Energy Storage Systems: Sodium-Ion and Vanadium Flow Batteries / S. McArdle, F. Bauer, S.F. Granieri // *ChemElectroChem*. -2023. -Vol. 11, Iss.4. – Art. e202300512.
72. Bie, Z. Pomegranate-Inspired Cathodes Mitigate the Mismatch Between Carrier Transport and High Loading for Aqueous Zinc-Ion Batteries / Z. Bie, Z. Jiao, X. Cai // *Advanced Energy Materials*. – 2024. – Art. 2401002.

73. Chusuei, C.C. Role of defects and exposed graphene in carbon nanomaterial-based electrocatalysts / C.C. Chusuei, R.C. Nepal // *New Journal of Chemistry*. -2024. – Vol. 48, Iss. 1. – P. 260-267.

74. Alathlawi, H.J. Review—Recent Advancements in Graphene-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries / H.J. Alathlawi, K.F. Hassan // *ECS Journal of Solid State Science and Technology*. -2024.- Vol. 13, Num.1. – Art. 011002

75. He, H. Role of defects and exposed graphene in carbon nanomaterial-based electrocatalysts / H. He, J. Klinowski, M. Forster, A. Lerf // *Springer*. – 1998. – Vol. 287, Iss. 1. – P. 53-56.

76. Praticò, F.G. Impact of Graphene-Based Additives on Bituminous Mixtures: A Preliminary Assessment / F.G. Praticò, E. Zappia, G. Colicchio // *New Metropolitan Perspectives*. – 2022. – Vol. 482. – P. 2289-2289.

77. Liyu, D. A. Modern electronics material- Graphene / Liyu D.A. Scientific supervisor Chagalina O. V. // VIII Всероссийская конференция «Молодёжь и наука», Секция «Нанотехнологии». СФУ.-Красноярск, 2012.

78. Kislenko, V.A. Revision of the oxygen reduction reaction on N-doped graphenes by grand-canonical DFT / V.A. Kislenko, S.V. Pavlov, V.A. Nikitina, S.A. Kislenko // *2023 Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2023. – Vol.26, Iss. 1. – P.1.

79. Kislenko, V.A. Thermodynamics of the Oxygen Reduction Reaction on Surfaces of Nitrogen-Doped Graphene / V.A. Kislenko, S.V. Pavlov, V.A. Nikitina, S.A. Kislenko // *2023 Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2023. -Vol. 97. – P. 2354-2361.

80. Zhang, Z. Atomistic insights into the enhanced Na storage performance of CuP2 anchored on single vacancy graphene / Z. Zhang, G. Zhang, H. Wang // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol.475. – Art. 146180.

81. Hassan, A. Amplifying sensing performance through gold micropatterns-induced modulation of graphene's vertical electron transfer / A. Hassan, R.N.P. Colombo, R.M. Iost, Crespilho, F.N. // *Electrochimica Acta*. – 2023. – Vol. 466. – Art. 143069.

82. Pavlov, S. Mixture of an ionic liquid and organic solvent at graphene: interface structure and ORR mechanism / S. Pavlov, S. Kislenko // *Physical Chemistry Chemical Physics*. -2023. – Vol. 25, Iss. 28. – P. 19245-19253/
83. Rigano, L. Nanobiomaterials in galenic formulations and cosmetics / L. Rigano, N. Lionetti // *Applications of Nanobiomaterials*. – 2016. – Vol. 10. – P. 121-148.
84. Novoselov, K.S. Electric field in atomically thin carbon films / K.S. Novoselov, A.K Geim, S.V. Morozov et al // *Science*. -2004 - Vol.306, Iss. 5696 - P.666–669.
85. Novoselov, K.S. The rise of graphene / K.S. Novoselov, A.K. Geim // *Nature Materials*. – 2007. – Vol. 6. -P.183–191.
86. Randviir, E.P. A decade of graphene research: production, applications and outlook / E.P. Randviir, D.A.C. Brownson, C.E. Banks // *Materials Today*. – 2014. -Vol.17. – P.426–432
87. Novoselov, K.S. Two-dimensional atomic crystals/ K.S. Novoselov, et al. // *Proceedings of the National Academy of Sciences*. – 2005. – Vol.102. - P.10451–10453
88. Han, J. Extremely Efficient Liquid Exfoliation and Dispersion of Layered Materials by Unusual Acoustic Cavitation / J. Han, J. Jang, H. Kim et al.// *Scientific Reports*. -2014. – Vol.4. – Art. 5133.
89. Li, L. Research progress of the liquid-phase exfoliation and stable dispersion mechanism and method of graphene/ L. Li, M. Zhou, L. Jin et al // *Frontiers in Materials*. – 2019. – Vol.6. – Art.325
90. Backes, C. Production of highly monolayer enriched dispersions of liquidexfoliated nanosheets by liquid cascade centrifugation / C. Backes, B.M. Szydłowska, A. Harvey et al// *ACS Nano*. -2016. -Vol.10, Iss.1. – P.1589-1601.
91. Yi, M. Water can stably disperse liquid-exfoliated graphene / M. Yi, Z. Shen, S. Liang et al // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol.49, Iss. 94.
92. Khan, U. Polymer reinforcement using liquid-exfoliated boron nitride nanosheets / U. Khan, P. May, A. O’Neill // *Nanoscale*. – 2012. – Vol.5, Iss.2.

93. Griffin, A. Effect of Surfactant Choice and Concentration on the Dimensions and Yield of Liquid-Phase-Exfoliated Nanosheets / A. Griffin, Nisi K. Nisi, J. Pepper, et al. // *Chemistry of Materials*. – 2020. – Vol. 32, Iss.7. – P. 2852-2862.
94. Manna, K. Toward Understanding the Efficient Exfoliation of Layered Materials by Water-Assisted Cosolvent Liquid-Phase Exfoliation / K. Manna, H.N. Huang, W.T. Li et al. // *Chemistry of Materials*. – 2016. – Vol. 28, Iss.21. – P. 7586-7593.
95. Durge, R. Effect of sonication energy on the yield of graphene nanosheets by liquid-phase exfoliation of graphite / R. Durge, R. V. Kshirsagar, P. Tambe // *Procedia Engineering*. – 2014. -Vol.97. – P. 1457-1465.
96. Hernandez, Y. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya et al // *Nature Nanotechnology*. – 2008. - Vol.3. - P. 563-568.
97. Niyogi, S. Solution Properties of Graphite and Graphene / S. Niyogi, E. Bekyarova, M. E. Itkis, J. L. McWilliams, M. A. Hamon, R. C. Haddon // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, Iss. 24. – P. 7720-7721.
98. Bunch, J. S. Coulomb Oscillations and Hall Effect in Quasi-2D Graphite Quantum Dots / J. S. Bunch, Y. Yaish, M. Brink, K. Bolotin, P. L. McEuen // *Nano Letters*. – 2005. – Vol.5, Iss. 2. – P. 287-290
99. Li, X. Highly conducting graphene sheets and Langmuir–Blodgett films/ X. Li, G. Zhang, X. Bai et al.// *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3. – P. 538–542.
100. Hernandez, Y. High-yield production of graphene by liquid-phase exfoliation of graphite / Y. Hernandez, V. Nicolosi, M. Lotya // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3. - P.563–568.
101. Kaur, H. Liquid-phase exfoliation of nonlayered non-van der waals crystals into nanoplatelets / H. Kaur, J.N. Coleman // *Advanced Material*. – 2022. – Vol. 5. – Art.2202164

102. Paton, K.R. Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids / K.R. Paton, E. Varrla, C. Backes et al // *Nature Materials*. – 2014. – Vol. 13, Iss. 6. – P. 624-630.
103. Varrla, E. Turbulence-assisted shear exfoliation of graphene using household detergent and a kitchen blender / E. Varrla, K.R. Paton, C. Backes et al // *Nanoscale*. – 2014. – Vol. 16, Iss. 20. – P. 11810-11819
104. Yi, M. Kitchen blender for producing highquality few-layer graphene / M. Yi, Z. Shen // *Carbon*. – 2014. – Vol. 78. – P. 622-626.
105. Das, S.K. Serendipitous formation of photoluminescent carbon quantum dots by mere immersion of a polymer in an organic solvent / S.K. Das, S. Chakrabarty, R. Gawas et al // *Carbon Trends*. – 2022. - Vol. 8. – Art. 100183.
106. Das, S.K. An unexpected transformation of organic solvents into 2D fluorescent quantum dots during ultrasonication-assisted liquidphase exfoliation / / S.K. Das, R. Gawas, S. Chakrabarty et al // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, Iss. 41. – P. 25412-25421.
107. Rasyotra, A. A review of low-cost approaches to synthesize graphene and its functional composites / A. Rasyotra, A. Thakur, B. Gaykwad, et al. // *Journal of Materials Science*. – 2023. – Vol. 58, Iss.10. – P. 4359–4383.
108. Соболев В.И. Качественный рентгенофлуоресцентный анализ: методические указания к выполнению лабораторных работ по курсу «Физико-химические методы анализа» для студентов IV курса, обучающихся по направлению 240501 «Химическая технология материалов современной энергетики» / В.И. Соболев ; Томский политехнический университет. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2014. – 18 с.
109. Wang, Z. Scalable high yield exfoliation for monolayer nanosheets / Z. Wang, X. Yan, Q. Hou et al. // *Nature Communications*. – 2023. - Vol.14, Iss. 1. – Art. 236.
110. Siburian, R. New Route to Synthesize of Graphene Nano Sheets / R. Siburian, H. Sihotang, S. Lumban Raja, M. Supeno, C. Simanjuntak // *Oriental Journal Of Chemistry*. – 2018. – Vol. 34, Iss. 1. – P. 182-187.

111. Сахаров, Н. В. Растровая электронная микроскопия : учебное пособие / Н. В. Сахаров, М. А. Фаддеев ; под редакцией В. Н. Чувильдеева. — Нижний Новгород : ННГУ им. Н. И. Лобачевского, 2020. — 96 с.
112. Lin, J. Microwave-assisted rapid exfoliation of graphite into graphene by using ammonium bicarbonate as the intercalation agent / J. Lin, Y. Huang, S. Wang et al // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2017. – Vol. 56, Iss. 33. – P. 9341–9346.
113. Shiyanova, K. A. Graphene Oxide Chemistry Management via the Use of  $KMnO_4/K_2Cr_2O_7$  Oxidizing Agents / K. A. Shiyanova, M. V. Gudkov, M. K. Rabchinskii // *Nanomaterials*. – 2021. – Vol. 11, Iss. 4. – P. 915.
114. Cheruku, R. G. Variable range hopping and relaxation mechanism in graphene oxide sheets containing  $sp^3$  hybridization induced localization / R. Cheruku, D.S. Bhaskaram, G. Govindaraj // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29. – P. 9663–9672.
115. Dimiev, A.M. Mechanism of Graphene Oxide Formation / A.M. Dimiev, J.M. Tour // *ACS Nano*. – 2014. – Vol. 8, Iss. 3. – P. 3060-3068.
116. Трансмиссионная электронная микроскопия в биологии и медицине : монография / М. М. Сальникова, Л. В. Малютина, В. Р. Саитов, А. И. Голубев. — Казань : КФУ, 2016. — ISBN 978-5-00019-601-4.
117. Singh, M.K. Atomic force microscopy / M.K. Singh, A. Singh // *Characterization of Polymers and Fibres. The Textile Institute Book Series*. – 2022. - P. 449-472.
118. Миронов, В. Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии : учеб. пособие для вузов / В. Л. Миронов ; Рос. акад. наук, Ин-т физики микроструктур. - Москва : Техносфера, 2005. - 143 с.
119. Jarvis, M. R. Can Atomic Force Microscopy Achieve Atomic Resolution in Contact Mode / M. R. Jarvis, R. Perez, M. C. Payne // *Physical Review Letters*. – 2001. – Vol. 86, Iss. 7. – P. 1289–1290.

120. Foster, A. Theoretical Modelling of Non-contact Atomic Force Microscopy on Insulators: the PhD Thesis / A. Foster // University College London, Condensed Matter and Materials Physics Group. – 2000.

121. Tapping-mode atomic force microscopy and phase-imaging in higher eigenmodes / R. W. Stark, T. Drobek, W. M. Heckl // Applied Physics Letters. - 1999. - Vol. 74, Iss. 22. - P. 3296–3298.

122. A green, rapid and size-controlled production of high-quality graphene sheets by hydrodynamic forces / L. Liu, Z. Shen, M. Yi, X. Zhang, S. Ma // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, Iss. 69. – P. 36464-36470.

123. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа : учебник для студентов вузов по химико-технологическим направлениям и специальностям : в 2-х т. / ред. А. А. Ищенко. - Москва : Академия. - (Высшее профессиональное образование. Химические технологии). - ISBN 978-5-7695-5817-7.

124. ГОСТ Р 8.777-2011 Государственная система обеспечения единства измерений. Дисперсный состав аэрозолей и взвесей. Определение размеров частиц по дифракции лазерного : введён впервые : дата введения 2013-01-01 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200092232> (дата обращения: 02.05.2024).

125. Домкин К. И. Физические основы гранулометрического анализа частиц методом лазерной дифракции // НиКа. 2011. №. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/fizicheskie-osnovy-granulometricheskogo-analiza-chastits-metodom-lazernoj-difraktsii> (дата обращения: 02.05.2024).

126. ГОСТ 4404-78 Графит для производства карандашных стержней. Технические условия: взамен 4404-73 : дата введения 1980-01-01 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200023996> (дата обращения: 02.05.2024).

127. ГОСТ 10273-79 Графит для изготовления масс щелочных аккумуляторов. Технические условия : взамен ГОСТ 10273-72 : дата введения 1981-01-01 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических



документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200024002> (дата обращения: 02.05.2024).

128. ГОСТ Р 58144-2018: Дистиллированная вода. Технические условия : введён впервые : дата введения 2021-07-01 // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов. – URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200159410> (дата обращения: 02.05.2024).

129. Ultrasonic Propagation in Liquids: I. Application of Pulse Technique to Velocity and Absorption Measurements at 15 Megacycles / J. R. Pellam, J. K. Galt // *Journal of Chemical Physics*. – 1946. – Vol. 14. – P. 608-614.

130. A Pulse Method for the Measurement of Ultrasonic Absorption in Liquids: Results for Water / J.M.M. Pinkerton // *Nature*. – 1947. – Vol. 160. – P. 128-129.

131. Lambert, J.H. *Photometria Sive de Mensura et Gradibus Luminis, Colorum et Umbrae* / Lambert, J.H. Augustae Vindelicorum, 1760 — 391 с.

132. Bestimmung der Absorption des rothen Lichts in farbigen Flüssigkeiten / A. Beer // *Annalen der Physik*. – 1852. – Vol. 162, Iss. 5. – P. 78-88.

133. Dukhin, A.S. P.J. Goetz *Characterization of Liquids, Nano- and Microparticulates, and Porous Bodies using Ultrasound* / A.S. Dukhin, P.J. Goetz — 3rd Edition. — : Elsevier Science, 2017 — 590 с.

134. Rheology in Longitudinal (Ultrasound) Mode. Review / A.S. Dukhin, P.J. Goetz // *Colloid Journal*. – 2019. – Vol. 1-19. – P. 1-19.

135. O'Brien, R. W. Electro-acoustic Effects in a dilute Suspension of Spherical Particles / R. W. O'Brien // *Journal of Fluid Mechanics*. – 1988. – Vol.190. – P. 71–86.

Министерство науки и высшего образования РФ  
Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Политехнический

институт

Теплотехники и гидрогазодинамики

кафедра

УТВЕРЖДАЮ

Заведующий кафедрой



В.А. Кулагин

инициалы, фамилия

«26» июня 2024г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Исследования антропогенных выбросов при сжигании водоугольного

топлива


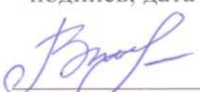
Тема

13.04.01 Теплоэнергетика и теплотехника

код и наименование направления

13.04.01.01 Энергетика теплотехнологий

код и наименование магистерской программы

Руководитель	 подпись, дата	доцент каф. ТТиГГД, канд.техн.наук должность, ученая степень	О.П. Стебелева инициалы, фамилия
Выпускник	 подпись, дата		М.А. Лозин инициалы, фамилия
Рецензент	 подпись, дата	м.н.с ФИЦ КНЦ СО РАН, канд.физ.-мат. наук должность, ученая степень	О.А. Вшивкова инициалы, фамилия

Красноярск 2024