

# Хөө, Үнсэнд Хийсэн Рентген Дифракцийн Фазын Судалгаа

Ж. Ванчинхүү<sup>1</sup>, Э. Баянжаргал<sup>2</sup>, Ж. Даваасамбуу<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Физикийн тэнхим, ШУС, МУИС

<sup>2</sup>Аналитик лаборатори, Материал судлалын салбар, ФТХ-ШУА

Нүүрсний шаталтаас ялгарах хөө, үнсийг инерцийн болон конвекцийн суулт ашиглан цуглуулж гарган авсан дээжүүдэд рентген дифракцийн судалгааны арга ашиглан бүтцийн анализ хийсний дүнд хөө, үнсний доторхи талст болон аморф фазын агуулгыг тогтоов. Хөөнд талст тогтоцтой нүүрстөрөгчийн графит бүтцээс гадна шатаасан нүүрсэнд агуулагдах элементүүд шаталтын явцад бий болсон нэгдэл хэлбэрээр талст бүтэц үүсгэн агуулагдаж байдаг байна.

PACS number: 52.80.Hc, 47.57.-s

## I. Оршил

Шаталтын бүтээгдэхүүний талаар хийсэн судалгааны олон эх үүсвэрт хөө гэсэн нэрнээс гадна хар нүүрстөрөгч (black carbon), анхдагч нүүрстөрөгч (elemental carbon) гэсэн нэрээр орсон байдаг. Хөөний эдгээр нэр томъёо хэрэглэгддэг шалтгаан нь нийтээр хүлээн зөвшөөрөгдсөн нэр томъёо дутмаг байдаг оршино. Эдгээр нэр томъёог өгөхдөө судалж, ажиглаж байгаа аргатайгаа уялдуулсан байдаг. Тухайлбал хар нүүрстөрөгч нэр томъёог түүнийг тодорхойлоход оптик арга ашиглаж байгаа тохиолдолд гэрэл шингээгч гэдэг утгаар нь нэрлэжээ. Харин анхдагч нүүрстөрөгч нэр томъёог химийн болон дулааны тодорхойлолттой уялдуулан хэрэглэ-дэг. Ер нь эдгээр нэр томъёогоор тэмдэглэгдэх дисперслэгдсэн жижиг хэсэг болох тэрхүү «зүйл» нь хөөний үндсэн бүрэлдэхүүн болдог гэдгийг бүх судалгаа хүлээн зөвшөөрдөг. Өөрөөр хэлбэл хөөг эдгээр нэрээр нэрлэгдэх олон тооны дисперсэт буюу жижиг хэсгүүдээс тогтоно гэж үздэг [1]. Шаталтын зайлшгүй нэг үр дагавар буюу дагалдах үзэгдэл бол нүүрстөрөгч агуулсан бөөмцөр үүсэх үзэгдэл юм. Мод, нүүрсний шаталтад ажиглагддаг улаан шаравтар гэрэл нь дөлөн дэх хөөний дулаан цацаргалтаар бий болдог бөгөөд энэ нь хөө шаталтын захын хэсэгт үүсдгийн нэг том баталгаа болж байдаг.

Хөө үүсэх анхдагч үр хөврөл нь полициклийн үнэрт нүүрс устөрөгчийн нэгдэл байдаг. Хөө нь найрлагын хувьд нэгэн төрлийн биш бөгөөд түүний ихэнх хэсэг нь нүүрстөрөгч байх ба 10 хүртэл хувийг устөрөгч эзэлж байдаг байна. Хөөнд байгаа  $C/H$  буюу нүүрстөрөгч ба устөрөгчийн атомын харьцаа 1-8 байна. Энэ харьцаа хөөний бөөмцрийн диаметр  $D$  өсөхөд шугаман хуулиар өсдөг. Энэ нь хөөн дэх нүүрстөрөгчийн атомын тоо  $D^3$ -д, харин устөрөгчийн атомын тоо  $D^2$ -д пропорциональ

байхыг үзүүлж байгаа бөгөөд эндээс устөрөгч зөвхөн хөөний гадаргуу дээр суудаг гэсэн дүгнэлт гардаг [2]. Хөөний дундаж нягт  $2 \text{ г/см}^3$  байна. Хөөний ширхэгүүдийн хэмжээ бага боловч хувийн гадаргуугийн хэмжээ их байдаг учраас өөр агаар бохирдуулагчыг сайн шингээдэг [4]. Хөөнд хийсэн зарим судалгааны ажилд түүнд агуулагдаж байгаа бодисууд зөвхөн аморф төдийгүй талст фаз хэлбэртэйгээр оршдог тухай дурдсан байдаг [3-4]. Энэ ажилд бид хөөн дэх талст хэлбэртэйгээр оршин байгаа эрдсүүд болон аморф фазын хэмжээг тогтоох асуудлыг авч үзлээ..

## II. Дээжийг авсан нөхцөл

Гэрийн зуухны янданд инерциаль суулт болон конденсацын процессийн үр дүнд хөө тортог тогтож суудаг. Янданд тогтох хөөний хэмжээ түлшний төрөл, химийн найрлага болон галлалт ба цаг уур, уур амьсгалын хүчин зүйлүүдээс шалтгаалж байдаг. Хөөг их хэмжээгээр хуримтлуулж авахын тулд удаан хугацааны туршид шатаалт явуулж их хэмжээний түлш зарцуулах шаардлагатай. Энэ ажилд судалсан хөө нь Улаанбаатар хот дахь Монгол гэрүүдийн халаалт, ахуйн хэрэглээнд өргөн хэрэглэгдэж байгаа ХАС зууханд дан Налайхын нүүрсийг шатаахад янданд тогтсон хөө юм.

## III. Хөөг бий болгосон орчин, нөхцөл

Галлалтын давтамж: Хоногт 4-5 удаа

*Нэг удаагийн галлалтанд зарцуулагдсан түлшний хэмжээ ба төрөл:* Тостой нимгэн боодлын цаас 20 г, нарс мод 0.4-0.5кг, Налайхын нүүрс 5-5.5 кг.

*Туршилтын хугацаа:* 12 дүгээр 01-нээс 01 дүгээр сарын 31

*Цаг уурын нөхцөл:* Агаарын дундаж температур  $-26^\circ\text{C}$ , агаарын дундаж даралт 1200 гПа, салхины дундаж хурд 0.6 м/с.

Хөөг авсан хугацаа: 2 сар

#### IV. Хөөний ангилал

Энэ дээжийг гарган авахад хэрэглэсэн яндан тус бүр 0.67 м урттай 5 үеэс тогтох бөгөөд бид хамгийн дээд үеийг 1, дараагийн үеийг 2, гэх мэтээр дугаарлаж эхний 4 үе тус бүр дээр суусан хөөг цэвэрлэн авав (Зураг 1). Энэ туршилтыг гурван удаа хийлээ. Яндангийн үе бүрд суусан хөөний хэмжээг доорхи хүснэгтэд үзүүлэв.

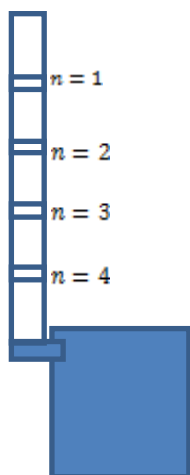
Хүснэгт 1. Үе бүрд тогтсон хөөний хэмжээ

Үеийн дугаар, n	1	2	3	4	Суурь үе
m, г	54.35	95.61	43.17	58.82	90.53

Яндангаас хялбар салах өнгөн үеийн нунтаг хөөг салгаж авсаны дараа нэлээд бэхжсэн хөөний нимгэн үе бас үлддэг. Энэ үед харгалзах хөөг суурь үе гэж нэрлэв. Харин яндангийн 5 дугаартай үе дээр хөө маш бага хэмжээгээр суух ба энд ихэвчлэн дэгдэмхий үнс суусан байдаг. Энэ нь идэвхитэй шаталтын явцад яндангийн доод үе халснаас суусан хөөний үе шатаж дуусдагтай холбоотой юм. Энэ хэсэгт харгалзах үнсний найрлага тунагч үнсний найрлагатай ойролцоо гэж үзээд энэ хэсгийн хөөнд анализ хийгээгүй болно. Харин үүний оронд шаталтын дараа үлдэх тунагч үнсийг авч анализ хийлээ.

#### V. Хөө болон үнсний рентген дифракцийн судалгаа

Бид дээр өгүүлсэн байдлаар гарган авсан 6 нунтаг дээжид рентген дифракцийн судалгааны арга ашиглан бүтцийн анализ хийсний дүнд хөө,



Зураг 1. Зуух ба яндан

үнсний доторхи талст болон аморф фазын агуулга, шинж чанарыг тогтоох судалгааг хийлээ. Судалгаанд MAXima\_X XRD-7000 маркийн рентген дифрактометр багажийг

ашигласан бөгөөд туршлагад зэс анод, Ni фильтертэй (характеристик шугамын долгионы урт нь  $\text{Cu}\alpha_1=1.5406\text{\AA}$ ) рентген хоолойн хүчдэл, гүйдлийн утга 40кВ, 30МА, Брэггийн өнцгийн муж, гониометрийн өнцгийн алхам, нэг өнцөг алхамд детекторын бүртгэх хугацаа, цацрагийг багцлагч болон цуглуулагч завсаруудын хэмжээ, байх хэмжилтийн нөхцөлд бүх урьдчилан бэлтгэсэн дээж бүрийн рентген дифрактограммуудыг бичиж авав. Хэмжилтийн үр дүнг боловсруулахдаа олон улсад зөвшөөрөгдсөн талст нэгдлийн дифрактограммын ICSD болон ICDD-PDF2 өгөгдөлийн сангуудтай X'Pert HighScore Plus v2.0a програм хангамжийг ашиглалаа. Дээжүүдийн талст фазын чанарын анализын үр дүнг хүснэгт 2-д, тунагч үнс болон хөөний суурь үеийн рентген дифрактограммуудыг зураг 2-д тус тус үзүүлэв.

Хөө, үнсэнд агуулагдаж байгаа талст болон аморф фазын агуулгыг тогтоохдоо бодисын талст бүтцийн судалгаанд өргөн хэрэглэгддэг Ритвельдийн аргад суурилсан фазын тоон анализын аргыг ашиглав. Дээж дэх талст болон аморф фазуудын бодит агуулгыг үнэн зөв үнэлэхийн тулд судлах дээжид зориудаар дотоод стандарт талст фазыг тодорхой хувиар нэмж өгөөд түүний дифрактограммд Ритвельдийн аргаар үр дүнгийн боловсруулалтыг хийдэг. Уг судалгааны ажилд дотоод стандарт талст фазаар цахиурын NIST 640c (Si, 99.99%, 320миш) стандартыг ашиглав. Судалж буй нунтаг дээжид  $m$  тооны талст фазаудаас гадна аморф фаз  $A$  хэмжээтэй оршин байгаа үед талст болон аморф фазуудын агуулга хооронд дараах холбогдол байна гэж үздэг:

$$\sum_{i=1}^m X'_i = 1 - A, \quad (1)$$

энд:  $X'_i$ -дээж дэх  $i$ -рталст фазын бодит агуулга.

Харин  $X'_i$  болон  $A$  хэмжигдэхүүн бүр нь харгалзан дараах томьёонуудаар илэрхийлэгдэнэ [5]:

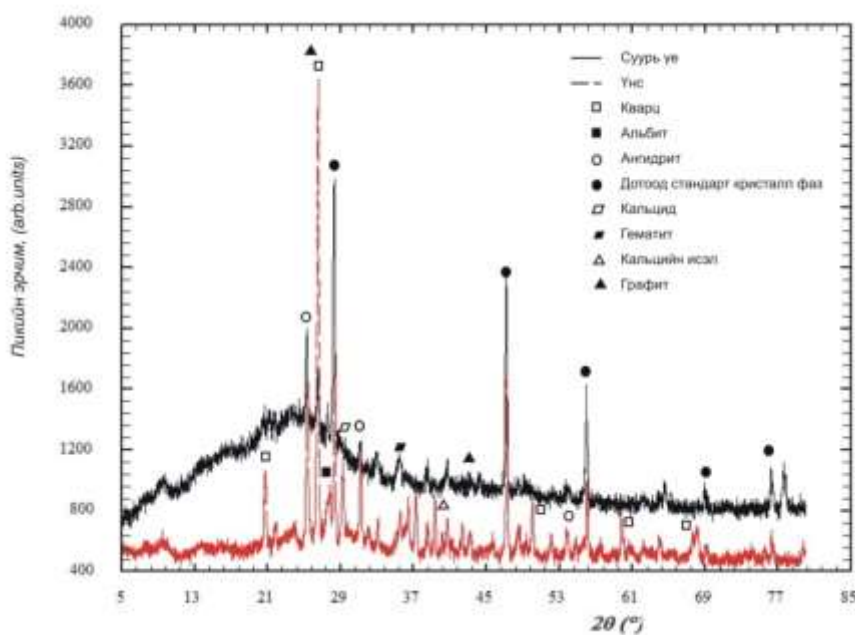
$$X'_i = X_i \cdot \frac{R_s}{X_s} \cdot \left( \frac{1}{1 - R_s} \right), \quad (2)$$

$$A = \left( \frac{1}{1 - R_s} \right) \cdot \left( 1 - \frac{R_s}{X_s} \right), \quad (3)$$

энд:  $R_s$ -судлах дээжид зориудаар нэмж өгсөн дотоод стандарт талст фазын бодит агуулга,

Хүснэгт 2. Хөө, үнсний рентген дифракцийн фазын чанарын анализын дүн

ICDD өгөгдөлийн сан дахь дугаар	Эрдсийн нэр	Химийн томъёо	Талст бүтцийн өгөгдөл
00-037-1496	Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>	Триклин, Bmmb (63), a=6.99Å, b=7.00Å, c=6.24Å, V=305.60Å <sup>3</sup> , Z=4
00-046-1045	Кварц	SiO <sub>2</sub>	Тригональ, P3221 (154), a = 4.91Å, c=5.40Å, V=113.01Å <sup>3</sup> , Z=3
00-076-0603	Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ромбо, R-3c (167), a=5.03Å, c=13.74Å, V=301.75Å <sup>3</sup> , Z=6
00-0741905	Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O)	Моноклин, C12/c1 (15), a=5.68Å, b=15.18Å, c=6.52Å, β=118.38°, V=494.61Å <sup>3</sup> , Z=4
00-024-0719	Гексагидрат	MgSO <sub>4</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)	Моноклин, A2/a (15), a=24.44Å, b=7.21Å, c=10.11Å, β=98.28°, V=1766.12Å <sup>3</sup> , Z=8
00-026-1079	Графит	C	Ромбо, R3 (146), a=2.45Å, c=10.04Å, V=52.47Å <sup>3</sup> , Z=6
00-081-0464	Геотит	FeO(OH)	Триклин, Pbnm (62), a=4.60Å, b=9.95Å, c=3.02Å, V=138.64Å <sup>3</sup> , Z=4
00-086-2339	Кальцит	Ca(CO <sub>3</sub> )	Ромбо, R-3c (167), a=4.98Å, c=17.12Å, V=368.31Å <sup>3</sup> , Z=6
00-009-0466	Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	Моноклин, C12/m1 (12), a=8.14Å, b=12.78Å, c=7.16Å, α=β=90°, γ=87.67°, V=664.84Å <sup>3</sup> , Z=4
00-078-0639	Кальцийн исэл	CaO	Куб, Fm-3m (225), a= 4.80Å, V=110.94Å <sup>3</sup> , Z=4



Зураг 2. Хөөний суурь үе, тунагч үнсний рентген дифрактограмм

Хүснэгт 3. Хөө, үнсний рентген дифракцийн фазын тоон анализын дүн

Эрдсийн нэр	Химийн томъёо	Дээжийн дугаар ба талст болон аморф фазын агуулга, [%]					
		Үнс	Суурь үе	IV-р үе	III-р үе	II-р үе	I-р үе
Ангидрит	CaSO <sub>4</sub>	10.492	3.716	9.307	6.836	6.287	5.418
Кварц	SiO <sub>2</sub>	18.881	0.528	2.489			
Гематит	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.128	2.602				
Гипс	CaSO <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O)			0.444	0.859	2.400	4.835
Гексагидрат	MgSO <sub>4</sub> ·6(H <sub>2</sub> O)			2.566	4.099		
Графит	C		3.855		3.321	2.572	4.782
Геотит	FeO(OH)					5.872	4.565
Кальцит	Ca(CO <sub>3</sub> )	5.380					
Альбит	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	9.828					

Кальцийн исэл	CaO	2.822					
Аморф фаз		50.470	89.297	85.192	84.882	82.865	80.397

$X_5$ -дотоод стандарт талст фазын Ритвельдийн аргаар тооцоологдсон агуулга. Энэ нь  $X_i$ -ийн адил Р. Ж. Голм, К. Ж. Говард, (1987 он) нарын ажилд үзүүлснээр дараах байдлаар тодорхойлогдоно [5, 6]:

$$X_i = \frac{s_i \cdot (ZMV)_i}{\sum_j^m s_j \cdot (ZMV)_j}, \quad (4)$$

энд:  $s_i$  нь  $i$ -р талст фазад хамаарах пикийн эрчмийн масштабын коэффициент.  $(ZMV)_i$  үржвэрт буй  $Z$  нь  $i$ -р талст фазын эгэл үүр дэх атом (молекул)-ын тоо,  $M$  нь атом (молекул)-ын масс бол  $V$  нь эгэл үүрийн эзэлхүүн. Ритвельдийн аргад суурилсан фазын тоон анализын үр дүнг сайжруулахын тулд хэмжилт болон тооцооны систематик алдааг хамгийн бага байлгах хэрэгтэй болдог. Ритвельдийн арга ашиглан хөө, үнсний дээрх дээжүүдэд хийсэн фазын тоон анализын үр дүнг хүснэгт 3-д үзүүлэв.

## VI. Үр дүн ба хэлэлцүүлэг

Хөөнд хийсэн фазын тоон анализын дүнгээс үзэхэд түүнд талст тогтоцтой нүүрстөрөгчийн графит бүтэц (Ромбо, R3 (146),  $a=2.45\text{\AA}$ ,  $c=10.04\text{\AA}$ ,  $V=52.47\text{\AA}^3$ ,  $Z=6$ ) болон шатаасан нүүрсэнд агуулагдах элементүүд (S, Ca, Fe, Na, Si, Al, Mg), шаталтын явцад бий болсон нэгдлүүд ( $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{MgSO}_4 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$ ,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) талст бүтэц үүсгэн агуулагдаж байдаг нь тодорхой харагдаж байна. Энэ нь бусад судалгааны үр дүнтэй сайн тохирч байна [7]. Мөн хөөний суух өндөр өсөхөд кальцийн ангидрид буурч байхад, гипс нь өссөн хандлага ажиглагдаж байна. Харин графит нь яндангийн үе бүхэнд харилцан адилгүй, 3-5%-ын хооронд агуулагдаж байна. Хөөний доторхи аморф фазын хэмжээ үнстэй харьцуулахад маш их бөгөөд харин үеийн өндөр ихсэх тусам илт буурч байгаа нь энэ фазын үүсэлд температурын нөлөө их байдгийг харуулж байна. Шаталтын хамгийн их температур шатаж буй нүүрсний гадаргуу дээр ажиглагддаг бөгөөд  $1200^\circ\text{C}$  байдаг бол яндангийн дөрөв дүгээр үед  $500^\circ\text{C}$ -аас бага болсон байдаг. Ийм учраас идэвхитэй явагдаж байгаа бүсээс гарсан хий яндангаар дамжин гадагшлах явцдаа маш огцом хөрдөгтэй холбоотойгоор ийм аморф бүтэц үүсдэг гэсэн дүгнэлт хийж болох юм.

Анализын дүнд гарч ирж байгаа төмрийн ислүүд нь ихэвчлэн яндангийн материалын зэврэлттэй холбоотой гэж үзэж болох боловч үнс болон яндангийн дээд үеүд дэх хөөнд ажиглагдаж байгаа нь нүүрсэн дэх төмрийн агууламжтай холбоотой гэх дүгнэлтэд хүргэдэг. Иймд үнсэнд агуулагдаж байгаа төмрийн исэл нүүрсний үл шатах хэсэгт агуулагддаг гэдгийг, харин яндангийн дээд үеүдэд илэрч байгаа төмрийн исэл нь шатамхай нэгдэл хэлбэрээр орших хэсэгт орших төмөр агаарын чийг ихтэй хэсэгт очиж конденсацилсанаар үүсдэг болохыг харуулж байна. Фазын тоон анализар үнэлэгдсэн талст фазаудын агуулгын хэмжээнээс үзэхэд нүүрсэнд байгаа төмөр ихэвчлэн шатамхай нэгдэлтэй холбогдсон байдаг байна. Дээж бүрийн рентген дифракто-грамуудад Ритвельдийн аргаар боловсруулалт хийж гарган авсан үр дүнгүүдийн үнэмшил хэр байгааг үзүүлэх шалгуур факторуудын утгуудыг тооцоолоход бүх дээжийн хувьд харгалзан  $R_{exp} = 3.14 \div 5.15$ ,  $R_{wp} = 4.16 \div 6.11$ ,  $R_p = 3.29 \div 4.82$ ,  $GoF = 1.40 \div 2.21$  хязгаарт оршиж байв. Энэ нь бидний хөө, үнсэнд хийсэн фазын тоон анализын үр дүн үнэнд нэлээд ойр болсныг харуулж байна. Энэ анализад хөө болон суурь үеийн рентген дифрактограммууд дахь кварц болон графитийн пикүүдийг ялгаж тогтооход нилээд бэрхшээлтэй байсныг тэмдэглэе. Эдгээр талст фазаудын агуулга харьцангуй бага бөгөөд ойролцоо байгаагийн улмаас хамгийн их эрчимтэй пикээс бусад бага эрчимтэй пикүүд ялгагдахгүй байв. Синтетик графитийн рентген дифрактограмм нь Брэггийн өнцгийн  $2\theta = 5^\circ - 60^\circ$  мужид  $26.8^\circ$ , (002), 100%;  $42.3^\circ$ , (100), 11%;  $44.5^\circ$ , (101), 9%;  $54.9^\circ$ , (102), 6% гэсэн дөрвөн онцлог пикүүдийг үзүүлдэг (энд жагсаасан гурван тооны эхнийх нь тухайн пикэд харгалзах Брэггийн өнцөг бол хоёрдахь нь дифракц өгсөн хавтгайн Миллерийн индекс, гуравдахь нь тухайн талст фазаас өгөх пикийн харьцангуй эрчим болно). Мөн тасалгааны температурт хэмжигдсэн  $\alpha$ -кварцын рентген дифрактограмм нь Брэггийн өнцгийн  $2\theta = 20^\circ \div 60^\circ$  мужид  $20.8^\circ$ , (100), 22%;  $26.6^\circ$ , (101), 100%;  $50.1^\circ$ , (112), 14%;  $59.9^\circ$ , (211), 9% гэсэн дөрвөн онцлог пикийг өгдөг. Бидний судалсан хөөний хувьд

графитын эхний пик, кварцийн хоёр дахь пик давхцаж ажиглагдаж байна. Үүнийг ялгахдаа

бид өөр мужид гарч ирдэг өндөр эрчимтэй пикүүдийг авч үзсэн болно.

- 
- [1] AndrásGelencsér, “Carbonaceous Aerosol”, Springer, (2004)
  - [2] H.Furutani, S.Tsuge, and S.Goto, "The Dependence of Carbon/Hydrogen Ratio on Soot Particle Size," SAE Technical Paper 920689, (1992)
  - [3] C.K.Law, “Combustion physics”, Cambridge University Press, (2006)
  - [4] P.Lu, C.Li, “Research on soot of black smoke from ceramic furnace flue gas: Characterization of soot”, Journal of hazardous material, **272**, 199, (2012)
  - [5] R.Snellings, L.Machiels, G.Mertens and J.Elsen, “Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks”, *Geologica Belgica*, **13/3**, 183, (2010)
  - [6] R.J.Hill, C.J.Howard, “Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method”, *J. Appl. Cryst.* **20**, 467, (1987)
  - [7] A.Minjigmaa, Ts.Zolzaya, E.Bayanjargal, B.Davaabal, J.Temuujin, “Characterization of ash pond ashes from 3rd thermal power plant by SEM/EDX and XRD methods”, *Mongolian Journal of Chemistry* **14** (40), 61, (2013)

