

ISSN 2782-6724

# Глобальная энергия

Санкт-Петербург

### ГЛОБАЛЬНАЯ ЭНЕРГИЯ

### РЕДАКЦИОННЫЙ СОВЕТ ЖУРНАЛА

Васильев Ю.С., главный редактор, академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Александров М.Л., член-корр. РАН, Отделение нанотехнологий и информационных технологий РАН, Москва, Российская Федерация; Згуровский М.З., ин. Член РАН, академик НАН Украины, Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского», Киев, Украина;

*Клименко А.В.*, академик РАН, Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», НИТУ «МИСиС», Москва, Российская Федерация;

Костнок В.В., академик РАН, Российская академия наук, Москва, Российская Федерация;

Лагарьков А.Н., академик РАН, Институт теоретической и прикладной электродинамики ОИВТ РАН, Москва, Российская Федерация; Окрепилов В.В., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Рудской А.И., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Саркисов А.А., академик РАН, Институт проблем безопасного развития атомной энергетики РАН, Москва, Российская Федерация; Федоров М.П., академик РАН, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ ЖУРНАЛА

Васильев Ю.С., главный редактор, д-р техн. наук, академик РАН, научный руководитель Санкт-Петербургского политехнического университета Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Кондратьев С.Ю., зам. главного редактора, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Аксёнов Л.Б., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Башкарёв А.Я., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Россииская Федерация; Боровков А.И., к.т.н., проректор по цифровой трансформации, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

*Гордеев С.К.*, д-р техн. наук, ст. научн. сотр. Центральный научно-исследовательский институт материалов, Санкт-Петербург,

Российская Федерация;

Забоин В.Н., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Каляев И.А., д-р техн. наук, академик РАН, Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Российская Федерация;

Колсун Михал, профессор, Технический университет, Кошице, Словакия;

Коровкин Н.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Куколев М.И., д-р техн. наук, проф., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Митяков А.В., д-р техн. наук, профессор, Университет Турку, Турку, Финляндия;

Михайлов В.Г., д-р техн. наук, профессор, Бранденбургский технический университет, Бранденбург, Германия;

Райчик Ярослав, д-р техн. наук, профессор, Ченстоховский политехнический университет, Ченстохова, Польша;

Рамасуббу С., PhD, Директор по исследованиям BISS Division, ITW-India (P) Ltd, Бангалор, Индия;

Сергееев В.В., д-р техн. наук, профессор, чл-корр РАН, проректор по организационно-правовым вопросам, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

Тендлер М.Б., PhD, ин. член РАН, KTH Royal Institute of Technology, Стокгольм, Швеция;

Титков В.В., д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация;

*Толочко О.В.*, д-р техн. наук, профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Фелерация:

Фокин Г.А., д-р техн. наук, генеральный директор ООО «Газпром трансгаз Санкт-Петербург», Санкт-Петербург, Российская Федерация; *Цеменко В.Н.*, д-р техн. наук, зав. каф., Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

Журнал «Глобальная Энергия» (ранее «Материаловедение. Энергетика») с 1995 года издается под научно-методическим руководством Российской академии наук.

Журнал с 2002 года входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, в которых должны быть опубликованы основные результаты диссертаций на соискание ученой степени доктора и кандидата наук.

Сетевое издание открытого доступа публикует статьи высокого научного уровня, освещающие передовой опыт, результаты НИР, теоретические и практические проблемы энергетики, электротехники, материаловедения и металлургии.

Сведения о публикациях представлены в Реферативном журнале ВИНИТИ РАН, в международной справочной системе «Ulrich`s Periodical Directory», в базах данных «Российский индекс научного цитирования» (РИНЦ), Google Scholar, EBSCO, ProQuest, ROAD, Index Copernicus, CNKI, RSCI (WoS), DOAJ, в научной электронной библиотеке КиберЛенинка.

Журнал зарегистрирован в Федеральной службе по надзору за соблюдением законодательства в сфере массовых коммуникаций и охране культурного наследия (свидетельство ЭЛ № ФС 77-78004 от 27.03.2020 г.)

Учредитель и издатель: Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Российская Федерация.

Редакция журнала

О.А. Матенев – ответственный секретарь;

А.А. Кононова – компьютерная вёрстка; Д.Ю. Алексеева – перевод на английский язык.

Адрес редакции: Россия, 195251, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 29.

Тел. редакции +7 (812) 294-22-86, e-mail: ntv-nauka@spbstu.ru

Дата выхода: 30.06.2023

© Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 2023



ISSN 2782-6724

# Global Energy

St. Petersburg

Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation St. Petersburg Polytechnic University of Peter the Great

#### GLOBAL ENERGY

#### EDITORIAL COUNCIL

Vasiliev Yu.S. — head of the editorial council, full member of the Russian Academy of Sciences, Scientific director of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Aleksandrov M.L. — corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Zgurovskiy M.Z. — foreign member of the Russian Academy of Sciences, full member of the National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine;

Klimenko A.V. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Kostiuk V.V. - full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Lagar'kov A.N. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Okrepilov V.A. - full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Rudskoy A.I. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Sarkisov A.A. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Fedorov M.P. — full member of the Russian Academy of Sciences, Russia.

#### EDITORIAL BOARD

Vasiliev Yu.S. — editor-in-chief, full member of the Russian Academy of Sciences, Scientific director of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kondrat'ev S. Yu. — deputy editor-in-chief, Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Aksenov L.B. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Bashkarev A. Ya. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Borovkov A.I. — PhD in Technical Sciences, Vice Rector for Digital Transformation of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia:

Gordeev S.K. — Doctor of Technical Sciences, prof. CNIIM, Russia;

Zaboin B.N. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kayaev I.A. - full member of the Russian Academy of Sciences, Russia;

Kolcun Michal — Ph.D., Technical University of Kosice, Slovak Republic;

Korovkin N.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Kukolev M.I. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Mityakov A.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the University of Turku, Turku, Finland;

Michailov V.G. — Doctor of Technical Sciences, prof. BTU, Germany;

Raychik Ya. - Doctor of Technical Sciences, prof. Czestochova Polytecnic University, Poland;

Ramasubbu S. - PhD, Lifetime Fellow, Indian Academy of Science, Research Director BISS, ITW-India (P) Ltd, India;

Sergeev V.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, corresponding member of the RAS, Russia;

Tendler M.B. - foreign member of the Russian Academy of Sciences, KTH Royal Institute of Technology, Sweden;

Titkov V.V. — Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Tolochko O.V. - Doctor of Technical Sciences, prof. of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia;

Fokin G.A. — Doctor of Technical Sciences, General Director of LLC «Gazprom Transgaz St. Petersburg», Russia;

Tsemenko V.N. — Doctor of Technical Sciences, Head of Chair of the Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, Russia.

Global Energy (formerly Materials Science. Power Engineering) has been published since 1995 under the scientific and methodical guidance of RAS since 1995.

Since 2002, the journal has been included in the List of leading peer-reviewed scientific journals compiled by the Higher Attestation Commission

The online fully open-access journal focuses on the latest research in theoretical and practical aspects of power engineering, electrical engineering, materials science and metallurgy, striving to publish high-quality studies in these fields.

The journal is indexed by the following databases: VINITI Database RAS, Ulrich's Periodicals Directory, Russian Science Citation Index (RSCI), Google Scholar, EBSCO, ProQuest, ROAD, Index Copernicus, CNKI, RSCI (WoS), DOAJ, CyberLeninka.

The journal is registered with the Federal Service for Supervision of Communications, Information Technology and Mass Media (ROSKOMNADZOR), Certificate  $3\pi$  Nº  $\Phi$ C 77-78004 issued March 27, 2020.

Editorial office

O.A. Matenev - editorial manager;

A.A. Kononova – computer layout; D.Yu. Alekseeva – English translation Address: 195251 Polytekhnicheskaya Str. 29, St. Petersburg, Russia.

+7 (812) 294-22-86, e-mail: ntv-nauka@spbstu.ru

Release date: 30.06.2023

© Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 2023

### Содержание

### Энергетика. Электротехника

<b>Титков В.В., Волошин К.В., Тукеев П.Д.</b> Расчет температур для группы параллельно проложенных подземных силовых кабельных линий	
Федюхин А.В. Особенности разработки воздухо-аккумулирующих электростанций большой мощности	19
Маннанов Э.Р., Степанов А.А., Костельов А.М., Андреев А.М. Исследование повреждений пазовых полупроводящих покрытий статорных обмоток турбогенераторов в условиях эксплутационных воздействий	
<b>Исмагилов З.Р., Матус Е.В., Исмагилов И.З.</b> Получение водорода из шахтного метана	44
Сахно Л.И., Сахно О.И., Кобзарь Е.Н., Парамонов Е.Д. Методика расчета токов и потерь в секциях первичной обмотки трансформаторов для точечной контактной сварки	
Иванов И.О., Гливенко Д.Ю., Печников А.В., Ходжамов А.А. Параметрический и катастрофический отказ современных металлопленочных конденсаторов в условиях предельных эксплуатационных нагрузок	
Белько В.О., Печников А.В., Плотников А.П., Феклистов Е.Г., Ходжамов А.А. Развитие подхода к выбору оптимальных параметров электродов металлопленочных конденсаторов для силовой электроники	
Металлургия. Материаловедение	
<b>Блинов Л.Н., Крылов Н.И., Полякова В.В.</b> Исследование ряда электрофизических свойств полупроводниковых накопителей видеоинформации на основе селена и оксида свинца	
<b>Добош Л.Ю., Голод В.М.</b> Мезомасштабный анализ структурной неоднородности при затвердевании многокомпонентных литейных сплавов эвтектического типа	
Репнин А.В., Борисов Е.В., Попович А.А., Шамшурин А.И. Создание мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ методом селективного лазерного плавления	

### Contents

### **Energetics. Electrical engineering**

<b>Titkov V.V., Voloshin K.V., Tukeev P.D.</b> Temperature calculation for a group of underground parallel power cable lines	7
Fedyukhin A.V. Features of large-scale compressed air energy storages development	19
Mannanov E.R., Stepanov A.A., Kostelov A.M., Andreev A.M. Damage analysis for slot semi-conducting coatings in turbogenerator stator windings under operating stresses	32
Ismagilov Z.R., Matus E.V., Ismagilov I.Z. Hydrogen production from coalmine methane	74
Sakhno L.I., Sakhno O.I., Kobzar E.N., Paramonov P.D. Method for calculating currents and losses in the sections of the primary winding of transformers for spot resistance welding	102
Ivanov I.O., Glivenko D.Y., Pechnikov A.V., Hojamov A.A. Parametric and catastrophic failure of metallized film capacitors in ultimate load operation conditions	117
Belko V.O., Pechnikov A.V., Plotnikov A.P., Feklistov E.G., Hojamov A.A. Optimum parameters of metal-film capacitors electrodes for power electronics	129
Metallurgy. Material Science	
<b>Blynov L.N., Krylov N.I, Polyakova V.V.</b> Investigation of some electrophysical properties of semiconductor video information storage based on selenium and lead oxide	150
<b>Dobosh L.Yu., Golod V.M.</b> Mesoscale analysis of structural heterogeneity during solidification of multicomponent cast alloys of eutectic type	162
Repnin A.V., Borisov E.V., Popovich A.A., Shamshurin A.I. Selective laser melting of multimaterial VZh159-CuCr1Zr samples	175

### Энергетика. Электротехника Energetics. Electrical engineering

Научная статья УДК 621.315.2

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29201



В.В. Титков □ , К.В. Волошин, П.Д. Тукеев

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

□ titkovprof@vandex.ru

## РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУР ДЛЯ ГРУППЫ ПАРАЛЛЕЛЬНО ПРОЛОЖЕННЫХ ПОДЗЕМНЫХ СИЛОВЫХ КАБЕЛЬНЫХ ЛИНИЙ

Аннотация. На основе теории потенциала разработана аналитическая методика расчета температур группы параллельно проложенных в земле силовых кабелей, которая применима, в частности, для случая трубно-блочной прокладки трехфазных кабельных линий высокого напряжения. Для реализации методики применимы простейшие средства вычислений настольных компьютеров. Для условий трубно-блочной прокладки приведены аналитические выражения эффективных коэффициентов теплопроводности структурных ячеек трубного блока с учетом твердотельной теплопередачи, конвекции и излучения. Предложено два алгоритма вычисления температур жил кабелей по найденной средней температуре структурной ячейки кабельного блока. Разработанная методика обеспечивает относительную ошибку оценки температур жил кабелей в блоке не хуже 3% при сравнении с результатами расчетов по методу конечных элементов. Методика допускает реализацию с помощью стандартных электронных таблиц.

*Ключевые слова*: кабель силовой, подземная кабельная линия, нагрев жил группы кабелей, трубно-блочная прокладка, аналитический расчет температур жил группы параллельных кабелей, тепловой режим кабелей в трубах, конвективный, радиационный и твердотельный теплообмен.

*Благодарности:* Работа профинансирована ПАО Ленэнерго Россети в рамках договора от «26» октября 2021 № 21-18080 Разработка стандарта организации «Методика расчета длительно-допустимых нагрузок кабельных линий 6-20 кВ проложенных в трубно-блочной канализации»

### Для цитирования:

Титков В.В., Волошин К.В., Тукеев П.Д. Расчет температур для группы параллельно проложенных подземных силовых кабельных линий // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 7—18. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29201

### Research article

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29201



V.V. Titkov , K.V. Voloshin, P.D. Tukeev

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

□ titkovprof@yandex.ru

### TEMPERATURE CALCULATION FOR A GROUP OF UNDERGROUND PARALLEL POWER CABLE LINES

Abstract. Based on the potential theory, an analytical method for calculating the temperatures of a group of power cables laid underground in parallel was developed. The technique is applicable in particular for the case of three-phase high-voltage cable lines laid in ducts. The analytical expressions are presented for effective thermal conductivity coefficients for elements of the duct taking into account conductive heat transfer, convection and radiation. Two algorithms are proposed for calculating the temperatures of cable cores based on the found average temperature of the element building duct. The developed technique provides a relative error of no more than 3% in estimating the temperature of the cable cores in the block when compared with the results of the FEM calculations. The method allows using standard spreadsheet software.

*Keywords:* power cable, underground power transmission cable line, heating of underground cable, cable duct, analytical calculation of parallel cable group temperature, heating mode of cables in tubes, convective, radiated and conductive heat exchange.

*Acknowledgements*: The research was financed by PJSC Lenenergo Rosseti under the agreement dated October 26, 2021 No. 21-18080 Development of the organization's standard "Methodology for calculating the long-term permissible loads of 6–20 kV cable lines laid in ducts"

### Citation:

V.V. Titkov, K.V. Voloshin, P.D. Tukeev, Temperature calculation for a group of underground parallel power cable lines, Global Energy, 29 (02) (2023) 7–18, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29201

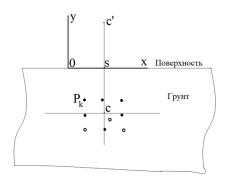
Введение. Развитие кабельных систем гражданского и индустриального электроснабжения зачастую связано с компактной параллельной укладкой в грунте до нескольких десятков кабельных линий<sup>1</sup>. В этих условиях нагрев индивидуальных кабелей существенно отличается в большую сторону от случая уединенной прокладки кабеля [1, 2]. Конструктивно параллельная прокладка может быть реализована в виде бетонного блока с отверстиями подходящего диаметра для протяжки кабеля [2] или пакета из размещаемых в грунте полимерных или асбестоцементных труб с кабелями, образующими трубный блок, как правило, прямоугольного сечения<sup>2</sup>.

Несмотря на то, что детальные расчеты тепловых полей таких блоков достаточно сложны, современное программное обеспечение, реализующее метод конечных элементов, позволяет их проводить с использованием как настольных компьютеров, так и больших кластерных вычислительных систем. Последние применяются в случае точных расчетов процессов конвективного и лучистого теплообмена в трубных ячейках больших блоков [3—7].

Вместе с тем персонал, занятый эксплуатацией и проектированием силовых кабельных линий, как правило, не обладает необходимыми для качественного и успешного применения конечно-элементного программного обеспечения компетенциями и не имеет доступа к мощным

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Правила устройства электроустановок 6-7 издание. Глава 1.2 Электроснабжение и электрические сети. Утверждено Министерством энергетики Российской Федерации Приказ от 8 июля 2002 г. № 204 Введено в действиес 1 января 2003 г.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Альбом проектных решений ТП-101-2016, ООО Энерготек, Санкт-Петербург 2018, 83 с. Официальное издание



Puc. 1. K расчету температуры от совокупности линейных источников Fig. 1. Temperature calculation from linear sources group

компьютерным средствам. При этом задачи, связанные с выбором нагрузочного тока в процессе эксплуатации кабельных линий или выбора сечений кабеля при проектировании, возникают постоянно.

В данной работе предлагается простой алгоритм расчета температур кабелей, составляющих блочную структуру, который легко реализуется с помощью стандартного программного обеспечения настольных компьютеров, такого как, например, табличный процессор свободно распространяемого ПО LibreOffice [8].

Вначале проанализируем нагрев совокупности кабелей, размещаемых непосредственно в грунте. Рассмотрим размещаемую в однородном грунте произвольную совокупность параллельных линейных источников нагрева, каждый из которых будем ассоциировать с однофазным кабелем, линейной мощностью тепловыделения Р [Вт/м] (рис. 1).

Единичный линейный источник  $P_k$  в произвольной точке бесконечного пространства x, y создает нагрев с приращением температуры:

$$T_{k}\left(x,y\right) = \frac{P_{k}}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{\sqrt{\left(x-x_{k}\right)^{2} + \left(y-y_{k}\right)^{2}}},\tag{1}$$

где  $H_{\infty}$  — расстояние до удаленных от источника нагрева точек в среде,  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности грунта<sup>3</sup>. Значение параметра  $H_{\infty}$  можно принять равным 10-20 м, полагая, что на таком расстоянии от источника влияние последнего на температуру грунта пренебрежимо мало. При действии произвольной совокупности линейных источников  $P_k$  с координатами следов в плоскости x,y:  $x_k,y_k,k=1...M$  (рис. 1) нагрев произвольной точки в бесконечном пространстве рассчитывается суммированием действия всех источников. Применительно к системе кабелей, расположенных в грунте на некоторой конечной глубине, расчетное пространство не является бесконечным, а ограничено поверхностью грунта, где задана температура окружающей среды  $T_s$ . Для учета этого обстоятельства разместим в точке c ', расположенной относительно поверхности грунта симметрично центру тепловыделения совокупности источников с (рис. 1), фиктивный источник (сток)  $P_c$  ', действие которого в неограниченной среде совместно со всеми источниками  $P_k$ , будет создавать заданную температуру на поверхности  $T_s$ :

$$\sum_{i=1}^{M} \frac{P_i}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{r_{si}} + \frac{P_{c'}}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{r_{c's}} = T_s,$$
(2)

где 
$$r_{si} = \sqrt{(x_s - x_i)^2 + (y_s - y_i)^2}$$
,  $r_{c's} = \sqrt{(x_s - x_{c'})^2 + (y_s - y_{c'})^2}$ .

$$y_c = \frac{\sum_{k=1}^{M} y_k P_k}{\sum_{k=1}^{M} P_k}, \quad x_c = \frac{\sum_{k=1}^{M} x_k P_k}{\sum_{k=1}^{M} P_k}, \quad x_s = x_c, \quad y_s = 0, \quad x_c' = x_c, \quad y_c' = -y_c.$$

Откуда нетрудно найти:

$$P_{c'} = \frac{T_s - \sum_{i=1}^{M} \frac{P_i}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{r_{si}}}{\frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{r_{c's}}}.$$

Средняя температура в сечении кабеля k (или трубы при трубной прокладке) блока с произвольной конфигурацией, создаваемая, как собственным током с линейной мощностью нагрева  $P_{_k}$ , так и всеми остальными кабелями блока  $P_{_i}$ , а также фиктивным источником  $P_{_c}$  ' находится по формуле:

$$T_k = \sum_{i=1}^{M} a_{k,i} P_i + b_k, \quad k = 1...M,$$
 (3)

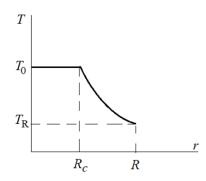
где 
$$a_{k,i} = \frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{r_{ki}} - \frac{1}{2\pi\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{r_{si}} \frac{\ln \frac{H_{\infty}}{r_{c'k}}}{\ln \frac{H_{\infty}}{r_{c's}}}, \quad b_k = T_s \frac{\ln \frac{H_{\infty}}{r_{c'k}}}{\ln \frac{H_{\infty}}{r_{c's}}}, \quad r_{ki} = \begin{cases} \sqrt{\left(x_k - x_i\right)^2 + \left(y_k - y_i\right)^2} & k \neq i, \\ R_k & k = i, \end{cases}$$

 $R_k$  — радиус сечения кабеля k (или трубы при трубной прокладке),  $P_k = n_k R_{ek}' I_k^2$ ,  $R_{ek}'$  — погонное электрическое сопротивление жилы кабеля,  $I_k$  — действующее значение тока по жиле,  $n_k = 1$  для однофазного кабеля и  $n_k = 3$  для трехфазной линии.

Формулы (3) позволяют найти среднюю температуру в сечении каждого бесструктурного линейного источника радиусом сечения  $R_k$ . Вместе с тем, непосредственный интерес представляет температура жилы кабеля, являющаяся критерием допустимости того или иного нагрузочного режима кабельного блока. Для вычисления температуры жилы при известных средней температуре в сечении кабеля и линейной мощности тепловыделения воспользуемся следующим подходом. Хорошо известно, что, в силу весьма высокой по сравнению с изоляционными материалами теплопроводности медных или алюминиевых жил силовых кабелей, незначительные изменения в пределах сечения жил можно не принимать во внимание, полагая температуру жилы в пределах ее сечения постоянной  $T_0$  (рис. 2).

При расстояниях между отдельными кабельными линиями, превосходящими линейные размеры их поперечного сечения, температурное поле в пределах сечения кабеля можно принять осесимметричным. В этом случае закон изменения температуры по радиусу в изоляционном слое нетрудно найти путем решения стационарного уравнения теплопроводности в цилиндрических координатах при отсутствии источника нагрева:

$$\frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left(\lambda_{ins}r\frac{dT}{dr}\right) = 0. \tag{4}$$



Puc. 2. Модельное распределение температуры в сечении однофазного кабеля Fig. 2. A model of temperature distribution in the one phase section cable

При заданных значениях температуры на границах интервала ( $R_c \dots R$ ):  $T_0$  и  $T_R$  соответственно и теплопроводности изоляции  $\lambda_{ins}$  имеем

$$T(r) = T_R + (T_0 - T_R) \frac{\ln(R/r)}{\ln(R/R_c)}.$$

Зная закон изменения температуры по радиусу (рис. 2) в сечении кабеля, нетрудно найти среднюю по сечению температуру

$$T = \frac{1}{\pi R^2} \left\{ \pi R_c^2 T_0 + \pi R^2 T_R + \frac{T_0 - T_R}{\ln(R/R_c)} 2\pi \int_{R_c}^{R} \ln \frac{R}{r} dr \right\}.$$

Откуда имеем:

$$T = fT_0 + (1 - f)T_R, \tag{5}$$

где 
$$f = \frac{1 - R_c^2 / R^2}{2 \ln (R/R_c)}$$
.

Вновь обратимся к уравнению (4) и решим его, задав на левой границе интервала ( $R_c \dots R$ ) тепловой поток, создаваемый резистивными потерями в жиле  $nR_e'I^2$ . При этом получим:

$$T_0 = T_R + nR_e' I^2 \frac{\ln(R/R_c)}{2\pi\lambda_{ins}}.$$

Исключая с помощью последнего выражения  $T_{\scriptscriptstyle R}$  из (5), найдем простую формулу, связывающую среднюю температуру T в сечении кабеля с температурой жилы  $T_{\scriptscriptstyle 0}$ :

$$T_0 = T + \frac{nR_e'I^2}{4\pi\lambda_{ins}} \left[ 2\ln\frac{R}{R_c} - 1 + \frac{R_c^2}{R^2} \right],\tag{6}$$

Таким образом, с помощью (3) и (6) находим температуры жил каждого кабеля блока:

$$T_{k} = T_{\infty} + \frac{nR'_{ek}I^{2}}{4\pi\lambda_{ins}} \left[ 2\ln\frac{R_{k}}{R_{ck}} - 1 + \frac{R_{ck}^{2}}{R_{k}^{2}} \right] + \sum_{i=1}^{M} a_{k,i}R'_{ei}I_{i}^{2} + b_{k}, \quad k = 1...M,$$
 (7)

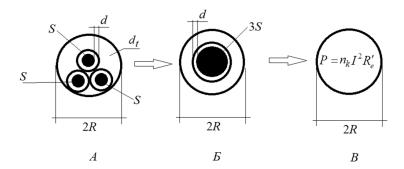


Рис. 3. Преобразование трубной ячейки кабельного блока (A) к коаксиальной структуре (Б) и к линейному бесструктурному источнику нагрева (B)

Fig. 3. A transformation of duct tube cell (A) to coaxial structure (Β) and homogeny heat source (Β)

где выражения для  $a_{{}_{k,i}}$  и  $b_{{}_{k}}$  представлены формулами (3),  $T_{{}_{\infty}}$  — температура удаленного грунта (при  $H_{{}_{\infty}}$   $\approx$  10 м,  $T_{{}_{\infty}}$   $\approx$  4—6 °C).

При трубной прокладке кабеля описанная выше модель может быть применена, если в качестве бесструктурного линейного источника нагрева рассматривать саму трубу с размещенными внутри нее кабелями (рис. 3). Для расчета температуры жил кабелей (рис. 3A) можно использовать вышеприведенные формулы, если заместить исходную конфигурацию коаксиальной структурой (рис. 3Б) с радиусом проводящей жилы, равным  $R_c = \sqrt{3S/\pi}$ , где S — сечение фазных жил в исходной конфигурации. Однако, входящий в (7) коэффициент теплопроводности изоляции  $\lambda_{ins}$  следует оценить с учетом конвективного и лучистого теплообмена в воздушной области при  $R > r > R_c + d$ , где d — толщина фазной изоляции. При этом эквивалентная теплопроводность среды между жилой и внешней поверхностью стенки трубы (рис. 3Б) согласно<sup>4</sup> составит:

$$\lambda_{ins e} = \frac{\ln \frac{R}{R_c}}{\left(\frac{1}{\lambda_{ins}} \ln \frac{R_c + d}{R_c} + \frac{1}{\lambda_{air}} \ln \frac{R - d_t}{R_c + d} + \frac{1}{\lambda_t} \ln \frac{R}{R - d_t}\right)},$$
(8)

где  $\lambda_{ins}$  — теплопроводность твердой изоляции кабеля,  $\lambda_{air}$  — теплопроводность воздушной области,  $\lambda_{i}$ ,  $d_{i}$  — теплопроводность и толщина стенки трубы.

Если теплопроводность твердотельных компонент является табличным значением, то эффективный коэффициент теплопроводности воздушной области определяется такими процессами, как конвекция и излучение, зависящими от температуры и размера воздушной области. Можно использовать приближенную формулу для теплопроводности коаксиала с газовой изоляцией [9, 10]

$$\lambda_{air} = \varepsilon \lambda_0 + \chi R_c \ln \frac{R - d_t}{R_c + d},\tag{9}$$

где  $\varepsilon$  — поправочный множитель к теплопроводности неподвижного воздуха при рабочей температуре кабеля  $\lambda_0 \approx 0.03~{\rm BT/m\cdot K},\,d$  — толщина твердой изоляции,  $d_t$  — толщина стенки трубы.

Расчетные формулы для конвективной поправки є приведены в различных работах и руководствах [13—16]. Здесь будем использовать данные работы [16], в которой получены расчетные формулы для оценки поправочного коэффициента для теплопроводности в коаксиале на основе тщательно выполненного эксперимента.

При этом 
$$\varepsilon = Nu/Nu_{cond}$$
 , где  $Nu = \left[ \left( Nu_{cond} \right)^{15} + \left( Nu_{conv} \right)^{15} \right]^{1/15}$  ,  $Nu_{cond} = 2/\ln\left( R/R_c \right)$  ,  $Nu_{conv} = 2$  
$$= \left[ 1/Nu_i' + 1/Nu_0' \right]^{-1}$$
 ,  $Nu_i' = \frac{2}{\ln\left[ 1 + \frac{2}{\left[ \left( 0.5Ra_{Dc}^{1/4} \right)^{15} + \left( 0.12Ra_{Dc}^{1/3} \right)^{15} \right]^{1/15}} \right]}$ 

$$Nu_{0}' = \frac{-2}{\ln \left[1 - \frac{2}{\left[\left(0.5Ra_{D}^{1/4}\right)^{15} + \left(0.12Ra_{D}^{1/3}\right)^{15}\right]^{1/15}}\right]}, \quad Ra_{Dc} = 9.8 \,\beta \Delta \theta D_{c}^{3} / \nu a, \quad Ra_{D} = 9.8 \,\beta \Delta \theta D_{c}^{3} / \nu a,$$

 $D_c = 2R_c$ , D = 2R,  $v = 20 \cdot 10^{-6}$  м<sup>2</sup>/с – кинематическая вязкость воздуха

Второе слагаемое в (9) описывает радиационную составляющую коэффициента теплопроводности [10]. При этом

$$\chi = 5.67 \cdot 10^{-8} g \left[ \left( T_0 + 273 \right)^2 + \left( T_0 - \Delta \theta + 273 \right)^2 \right] \cdot \left[ 2 \left( T_0 + 273 \right) - \Delta \theta \right],$$

 $T_0$  — предполагаемая температура жилы °C,  $\Delta\theta=10-20$  °C — перепад температуры между жилой и оболочкой, g=0.8-0.9 — степень черноты поверхности полимерных материалов, применяемых в кабельной изоляции и трубах. Для допустимой температуры жил бумажно-пропитанных (65 °C) и сшито-полиэтиленовых (90 °C) кабелей коэффициент  $\chi$  составляет 7.2 BT/м²-К и 9 BT/м²-К соответственно. Допустимость приближенной формулы (9) обоснована, в частности, сравнением с результатами экспериментов и конечно-элементными расчетами, учитывающими конвективный и лучистый теплообмен в случае трехфазной кабельной линии с изоляцией из сшитого полиэтилена, проложенной в трубах диаметром 140 мм и 280 мм [11, 12].

При плотной укладке труб в блоке в расчетных формулах (3) целесообразно использовать эффективную теплопроводность грунта  $\lambda_e$ , учитывающую то обстоятельство, что средняя теплопроводность в сечении блока  $\lambda_b$ , отличается от грунтовой  $\lambda$ . При этом

$$\lambda_e = \frac{\ln \frac{H_{\infty}}{R_c}}{\frac{1}{\lambda_b} \ln \frac{R_b}{R_c} + \frac{1}{\lambda} \ln \frac{H_{\infty}}{R_b}},$$

где эквивалентный линейный размер поперечного сечения блока  $R_b = 2R\sqrt{N_xN_y/\pi},\ N_x, N_y$  — размерность блока в горизонтальном и вертикальном направлениях соответственно. Для блока, выполненного из одинаковых труб и кабелей, среднее значение теплопроводности блока совпадает с усредненным по сечению единичной квадратной ячейки блока (рис. 6) коэффициентом теплопроводности  $\lambda_c$ . Последнюю можно найти с помощью эмпирической формулы, полученной авторами при обработке результатов конечно-элементных расчетов при различных сочетаниях значений радиусов сечения кабеля  $R_c$  и трубы R:

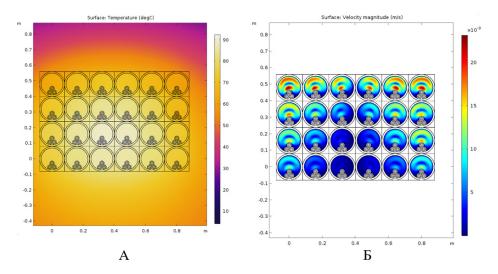


Рис. 4. Поля температуры (A) и скорости конвективного течения (Б) в трубном блоке  $6\times4$ , рассчитанные по методу конечных элементов

Fig. 4. Temperature (A) and flow velocity (B) fields in the 6×4 duct calculated by finite elements method

$$\lambda_c = \lambda_{ins\,e} \left( a + b \cdot \exp\left(c\,\frac{R_c}{R}\right) \right), \tag{10}$$
 где  $a = 1.05 \left(\frac{\lambda_{ins\,e}}{\lambda}\right)^{-0.23}$ ,  $b = 0.02$ ,  $c = 5.97$ .

Рассмотрим пример расчета температур кабелей в прямоугольном трубном блоке (рис. 4) размерностью  $N_x \times N_y = 6 \times 4$  с заглублением в грунт на 80 см. Полимерные трубы диаметром 160 мм и толщиной стенки 1 см уложены вплотную. В каждой трубе размещена трехфазная кабельная линия с изоляцией из сшитого полиэтилена с сечением фазной жилы 50 мм², погонным электрическим сопротивлением 759 мкОм/м и толщиной фазной изоляции 6.2 мм. Теплопроводность грунта и твердотельной изоляции соответственно 0.6 Вт/м·К и 0.4 Вт/м·К, температура поверхности грунта 10 °C. Все кабельные линии нагружены фазным током 54 А. На рис. 4 приведены поля температуры и скорости конвективного течения воздуха в трубах для описанных условий, полученные численно по методу конечных элементов путем совместного решения уравнений твердотельной теплопроводности, газовой динамики и переноса тепла излучением.

Расчетные температуры жил, полученные по методу конечных элементов с полной физической моделью, сравниваются с описанной выше методикой, основанной на выражении (7), на рис. 5 А, Б. Для рассматриваемого примера абсолютная погрешность не превосходит 4 °C в условиях максимально допустимых температур для кабелей данного типа (90 °C), что составляет менее 5%. Погрешность аналитического расчета связана с рядом причин. Вследствие различия скоростей конвективного течения имеет место зависимость коэффициентов теплопроводности воздушных областей сечения труб от положения трубы в блоке. Приближение осесимметричного теплового поля не строго выполняется вблизи кабеля, в частности, для угловых ячеек блока (рис. 4 Б).

Погрешность, вызванную последним обстоятельством, можно снизить, если применить несколько иную схему расчета, основанную на формулах (3). При этом полученные выше формулы (3) применяются для расчета температур не в точках размещения кабелей  $x_k, y_k$ , а в узлах l, m ( $l=1...N_v+1, m=1...N_x+1$ ) ячеистой структуры (рис. 6), т.е. в этом случае в формулах (3)

70.3	76.5	79.5	79.5	76.5	70.3	
78.5	86	89.3	89.3	86	78.5	
81.5	89.1	92.4	92.4	89.1	81.5	
79.1	85.8	88.8	88.8	85.8	79.1	
A						
73.2	80.4	83.8	83.8	80.4	73.2	
81.6	90	93.9	93.9	90	81.6	
84.4	92.9	96.9	96.9	92.9	84.4	
81.8	89.2	92.7	92.7	89.2	81.8	
Б						
70.7	77.8	81.2	81.2	77.8	70.7	
79	87.4	91.3	91.3	87.4	79	
81.9	90.3	94.3	94.3	90.3	81.9	
79.3	86.6	90.1	90.1	86.6	79.3	
		D				

Рис. 5. Сравнение температур жил (°С) кабелей в блоке  $6\times4$ , рассчитанных с помощью полной физической модели методом конечных элементов (A); в приближении осесимметричного поля температуры вблизи жил кабелей по формулам (7) (Б); по уравнению баланса мощности в ячейках блока по формулам (3,10,11) (В)

Fig. 5. Comparison cables cores temperature in the 6×4 duct calculated by finite elements method with full physical model (A); by coaxial field near core model with formulas (7) (B); by power balance in duct cells with formulas (3,10,11) (B)

 $r_{ki}$ ,  $r_{c'k}$  — расстояние в плоскости xy до узла  $k=1...(N_x+1)(N_y+1)$  от кабеля i и от фиктивного источника соответственно, при этом  $k=1+(N_x+1)(m-1)$  принимает все целые значения из сегмента  $[1...(N_x+1)(N_y+1)]$ .

Записывая уравнение баланса тепловых потоков для отдельной ячейки (рис. 6), направление которых теперь можно считать произвольным, найдем температуры жил кабеля  $T_0$  по формуле

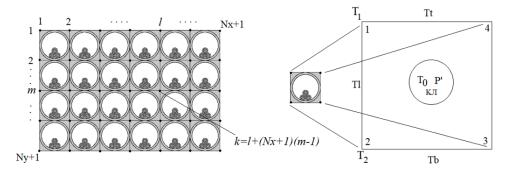
$$T_0 = \frac{n_k R_e' I^2 + 2(T_r + T_l + T_t + T_b) \lambda_c}{8\lambda_c},$$
(11)

где 
$$T_l = \frac{1}{2} \left( T_1 + T_2 \right), \quad T_r = \frac{1}{2} \left( T_3 + T_4 \right), \quad T_r = \frac{1}{2} \left( T_1 + T_4 \right), \quad T_b = \frac{1}{2} \left( T_3 + T_2 \right).$$

 $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$ ,  $T_4$  — температуры в узлах (вершинах) ячейки (см. рис. 6),  $\lambda_c$  — средний в пределах ячейки коэффициент теплопроводности (10). Из рис. 5 В видно, что применение метода баланса потоков в структурной ячейке, наряду с простотой расчетных формул, позволяет снизить погрешность расчета до 2—3 %.

### Заключение

Применение теории потенциала для расчета стационарного температурного поля позволяет построить относительно простые и доступные для широкого инженерного применения алгоритмы оценки температур группы параллельно располагаемых кабелей. Совместное применение этого подхода и известных аналитических соотношений, описывающих перенос тепла конвекцией и излучением в замкнутых объемах, позволило разработать общедоступную методику оценки температур кабельных жил при трубно-блочной прокладке, не требующую применения специального программного обеспечения. При этом для ее реализации пригодны простейшие средства вычислений для настольных компьютеров, включая стандартные табличные процессоры.



Puc. 6. К описанию расчета температуры жил кабеля методом баланса мощности в структурной ячейке блока Fig. 6. Calculation of cable cores temperature by the method of power balance in the structural cell of the duct

На примере трубного блока размерностью 6×4 показано, что по сравнению с расчетом по методу конечных элементов, выполненного с полным учетом газодинамического течения и радиационного теплообмена в трубах блока, разработанный в данной работе простой алгоритм обеспечивает погрешность оценки температур жил не хуже 3%. При практической реализации методики для оценки температур жил кабелей можно рекомендовать подход, основанный на уравнении баланса тепловых потоков в квадратной структурной ячейке (11), обеспечивающий более высокую точность оценки.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Халитов В.** Кабели со СПЭ-изоляцией. расчет блочной канализации, Режим доступа: https://protectorflex.ru/stati/kabeli-so-spe-izolyatsiey-raschet-blochnoy-kanalizatsii/, Санкт-Петербург, Дата обращения: 16.09.2022
- [2] ООО «ЭНЕРГОТЕК» Допустимый ток при прокладке кабельных линий в трубах// Электроэнергия. Передача и распределение. 2023. №1(76). январь-февраль. Режим доступа: https://eepir.ru/ article/dopustimyj-tok-kabelnoj-linii-pri-prokladke-v-nbsp-trubah Дата обращения: 08.03.2023
- [3] **Халитов В.Р.** Расчет блочной канализации для кабелей с изоляцией из сшитого полиэтилена// Энергоэксперт. 2020. № 4, с. 28—33.
- [4] **Труфанова Н.М., Будаян В.А.** Нестационарная задача тепломассопереноса при прокладке кабеля в зданиях и сооружениях // Вестник Пермского национального политехнического университета. Электротехника, информационные технологии, системы управления. 2017. № 23. с. 5—16.
- [5] **Труфанова Н.М., Кухарчук И.Б., Феофилова Н.В.** Расчет теплового поля кабельноко канала с учетом потерь в экранах кабеля // Вестник Пермского национального политехнического университета. Электротехника информационные технологии, системы управления. 2018. № 28, с. 179—193.
- [6] **Trufanovaa N.M., Kazakova A.V., Kukharchuka I.B.** An Analysis of Cable-Trough Capacity // ISSN 1068-3712, Russian Electrical Engineering, 2022, Vol. 93, No. 11, pp. 681–684. © Allerton Press, Inc., 2022. Russian Text © The Author(s), 2022, published in Elektrotekhnika, 2022, No. 11, pp. 2–5.
- [7] Навалихина Е.Ю., Труфанова Н.М. Математическое моделирование процессов переноса тепла и массы в кабельном канале и определение рациональной передаваемой мощности кабелей// Прикладная математика, механика и процессы управления. 2013. т. 1. с. 217—227.
- [8] OpenOffice.org 3 Calc [Текст] / сост. Н.Б. Культин, Л.Б. Цой. Санкт-Петербург 2009. :БХВ-Петербург.  $192 \, \mathrm{c}$ .
- [9] **Кукеков Г.А.** Выключатели переменного тока высокого напряжения [Текст]. 2-е изд., перераб. и доп. Ленинград : Энергия. Ленингр. отд-ние, 1972. 338 с. : ил.; 22 см.

- [10] **Михеев М.А., Михеева И.М.** Основы теплопередачи [Текст]. 2-е изд., стереотипное- М.:Энергия, 1977, 384 с. С илл.
- [11] **Лубков А.Н., Титков В.В., Тукеев П.Д.** Исследования теплового режима трёхфазной кабельной линии в условиях прокладки в полимерных трубах // Известия НТЦ Единой энергетической системы 2018. № 1 (78). с. 93—108.
- [12] **Лубков А.Н., Титков В.В., Тукеев П.Д.** Тепловой режим кабельной линии в полимерной трубе // Электроэнергия. Передача и распределение. 2018. № 48. 3. с. 84-90.
- [13] **Svein M. Helleso, Espen Eberg.** Simplified model for heat transport for cables in pipes // IEEE Transactions on Power Delivery. 2021. p. 3137876.
- [14] **Sedaghat A., Lu H., Bokhari A., F. de Leon.** Enhanced Thermal Model of Power Cables Installed in Ducts for Ampacity Calculations // IEEE Transactions on Power Delivery. October 2018. Vol. 33. p. 2404—2411.
- [15] **Incropera F.P., Dewitt D.P., Bermgan T.L., LAvine A.S.** Fundamentals of heat and mass transfer, 6th ed. [Text]. 2007. Hoboken, New Jersey: John Wiley. 912 pp.
- [16] **Kuehn T.H., Goldstein R.J.** An experimental study of natural convection heat transfer in concentric and eccentric horizontal cylindrical Annuli // Journal of heat transfer. 1978. V. 100. 11. pp. 635–640.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ТИТКОВ Василий Васильевич** — профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: titkovprof@yandex.ru

**ВОЛОШИН Кирилл Валерьевич** — ассистент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: kir vol@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1334-7452

**ТУКЕЕВ Павел Дмитриевич** — аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: paultuk@yandex.ru

### **REFERENCES**

- [1] V. Khalitov, Kabeli so SPE-izolyatsiyey. raschet blochnoy kanalizatsii(Cables with XPLE insulation, ducts calculation), Rezhim dostupa: https://protectorflex.ru/stati/kabeli-so-spe-izolyatsiey-raschet-blochnoy-kanalizatsii/, Sankt-Peterburg, Data obrashcheniya 16.09.2022
- [2] OOO «ENERGOTEK» Dopustimyy tok pri prokladke kabelnykh liniy v trubakh(available current for transmission cable lines in tubes)// Elektroenergiya. Peredacha i raspredeleniye. 2023. № 1 (76). yanvar-fevral. Rezhim dostupa: https://eepir.ru/article/dopustimyj-tok-kabelnoj-linii-pri-prokladke-v-nbsp-trubah Data obrashcheniya 08.03.2023
- [3] **V.R. Khalitov,** Raschet blochnoy kanalizatsii dlya kabeley s izolyatsiyey iz sshitogo polietilena(Calculation of block duct system for cables with insulation made of cross-linked polyethylene) // Energoekspert. 2020.  $\mathbb{N}_2$  4, s. 28-33.
- [4] **N.M. Trufanova, V.A. Budayan,** Nestatsionarnaya zadacha teplomassoperenosa pri prokladke kabelya v zdaniyakh i sooruzheniyakh // (Non stationary problem of heat-mass transfer in the case of cables mouted in buildings and structures) Vestnik Permskogo natsionalnogo politekhnicheskogo universiteta. Elektrotekhnika, informatsionnyye tekhnologii, sistemy upravleniya. 2017.  $\mathbb{N}$  23. s. 5–16.

- [5] N.M. Trufanova, I.B. Kukharchuk, N.V. Feofilova, Raschet teplovogo polya kabelnoko kanala s uchetom poter v ekranakh kabelya(Duct temperature field calculation with cable shields losses taking into account) // Vestnik Permskogo natsionalnogo politekhnicheskogo universiteta. Elektrotekhnika informatsionnyye tekhnologii, sistemy upravleniya. 2018. № 28, s. 179–193.
- [6] N.M. Trufanovaa, A.V. Kazakova, I.B. Kukharchuka, An Analysis of Cable-Trough Capacity// ISSN: 1068-3712, Russian Electrical Engineering, 2022, Vol. 93, No. 11, pp. 681–684. © Allerton Press, Inc., 2022. Russian Text © The Author(s), 2022, published in Elektrotekhnika, 2022, No. 11, pp. 2–5.
- [7] **Ye.Yu. Navalikhina, N.M. Trufanova,** Matematicheskoye modelirovaniye protsessov perenosa tepla i massy v kabelnom kanale i opredeleniye ratsionalnoy peredavayemoy moshchnosti kabeley (Math simulation of heat-mass transfer in air channel and rational ampacity determination) // Prikladnaya matematika, mekhanika i protsessy upravleniya. 2013. t. 1. s. 217–227.
- [8] OpenOffice.org 3 Calc [Tekst] / sost. N.B. Kultin, L.B. Tsoy. Sankt-Peterburg 2009. :BKhV-Peterburg. 192 s.
- [9] **G.A. Kukekov,** Vyklyuchateli peremennogo toka vysokogo napryazheniya (AC high voltage switch gears) [Tekst]. 2-ye izd., pererab. i dop. Leningrad : Energiya. Leningr. otd-niye, 1972. 338 s. : il.; 22 sm.
- [10] M.A. Mikheyev, I.M. Mikheyeva, Osnovy teploperedachi (Heat transfer basics), [Tekst]. -2-ye izd., stereotipnoye -M.: Energiya, 1977, 384 s. S ill.
- [11] **A.N. Lubkov, V.V. Titkov, P.D. Tukeyev,** Issledovaniya teplovogo rezhima trekhfaznoy kabelnoy linii v usloviyakh prokladki v polimernykh trubakh (A heating mode study of three phase high voltage cable transmission in polymer tube) // Izvestiya NTTs Yedinoy energeticheskoy sistemy 2018. N 1 (78). s. 93–108.
- [12] **A.N. Lubkov, V.V. Titkov, P.D. Tukeyev,** Teplovoy rezhim kabelnoy linii v polimernoy trube( Heating mode of cable transmission in polymer tube) // Elektroenergiya. Peredacha i raspredeleniye. 2018. № 48. 3. s. 84–90.
- [13] **Svein M. Helleso, Espen Eberg,** Simplified model for heat transport for cables in pipes // IEEE Transactions on Power Delivery. 2021. p. 3137876.
- [14] A. Sedaghat, H. Lu, A. Bokhari, F. de Leon, Enhanced Thermal Model of Power Cables Installed in Ducts for Ampacity Calculations // IEEE Transactions on Power Delivery. October 2018. Vol. 33. p. 2404—2411.
- [15] **F.P. Incropera, D.P. Dewitt, T.L. Bermgan, A.S. LAvine,** Fundamentals of heat and mass transfer, 6th ed. [Text]. 2007. Hoboken, New Jersey: John Wiley. 912 pp.
- [16] **T.H. Kuehn, R.J. Goldstein,** An experimental study of natural convection heat transfer in concentric and eccentric horizontal cylindrical Annuli // Journal of heat transfer. 1978. V. 100. 11. pp. 635–640.

### **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Vasily V. TITKOV** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: titkovprof@yandex.ru

Kirill V. VOLOSHIN - Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: kir vol@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1334-7452

**Pavel D. TUKEEV** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: paultuk@yandex.ru

Поступила: 08.03.2023; Одобрена: 01.04.2023; Принята: 10.04.2023. Submitted: 08.03.2023; Approved: 01.04.2023; Accepted: 10.04.2023.

Научная статья УДК 620.93

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29202



А.В. Фе∂юхин ⊠

Национальный исследовательский университет "МЭИ", Москва, Россия

☐ FedyukhinAV@yandex.ru

### ОСОБЕННОСТИ РАЗРАБОТКИ ВОЗДУХО-АККУМУЛИРУЮЩИХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ БОЛЬШОЙ МОЩНОСТИ

Аннотация. Переход к низкоуглеродной энергетике с использованием возобновляемых источников энергии большой мощности возможен только при наличии маневренных мощностей в структуре энергосистемы. Эту задачу способны решить, как традиционные электростанции, использующие органическое топливо в паро- и газотурбинных циклах, так и перспективные установке на базе водороде или накопителей энергии. В качестве одного из вариантов покрытия пиковых нагрузок энергосистемы может рассматриваться внедрение воздухо-аккумулирующих электростанций (ВАЭС). В настоящей статье проведен анализ тепловых схем ВАЭС различной конфигурации, предложены варианты компоновки ВАЭС большой мощности для условия ОЭС Юга и ОЭС Центра, выполнен расчет режимов работы ТЭЦ в комбинации с ВАЭС, предложены подходы для создания системы аккумулирования энергии для объединенной энергосистемы Российской Федерации.

*Ключевые слова*: низкоуглеродная энергетика, воздухо-аккумулирующая электростанция, аккумулирование энергии, возобновляемые источники энергии, когенерация.

*Благодарности:* Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонда No. 22-29-00700, https://rscf.ru/project/22-29-00700/

Для цитирования:

Федюхин А.В. Особенности разработки воздухо-аккумулирующих электростанций большой мощности // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 19-31. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29202

### Research article

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29202



A.V. Fedyukhin □

National Research University "Moscow Power Engineering Institute", Moscow, Russia

□ FedyukhinAV@yandex.ru

### FEATURES OF LARGE-SCALE COMPRESSED AIR ENERGY STORAGES DEVELOPMENT

Abstract. Transition to low-carbon electric power using high-capacity renewable energy sources is possible only if there are flexible-load units in the energy system structure. This problem can be solved both by traditional power plants using fossil fuels in steam and gas turbine cycles, and by advanced plants based on hydrogen or energy storage systems. As one of the options for covering the peak loads of the energy system, the application of compressed air energy storages (CAES) can be considered. In this article, the author analyzed thermal schemes of various CAES configurations; proposed equipment solutions of high-capacity CAES for the conditions of the unified energy systems of South and Center of the Russian Federation; calculated the operating modes of the CCPP in combination with the CAES; proposed approaches for creating an energy storage system for the unified energy system of the Russian Federation.

*Keywords:* low carbon electric power, compressed air energy storages, energy storage, renewable energy sources, cogeneration.

Acknowledgements: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation no. 22-29-00700, https://rscf.ru/project/22-29-00700/

### Citation.

A.V. Fedyukhin, Features of large-scale compressed air energy storages development, Global Energy, 29 (02) (2023) 19–31, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29202

Введение. Целевой сценарий Стратегии социально-экономического развития Российской Федерации с низким уровнем выбросов парниковых газов до 2050 года (распоряжение Правительства Российской Федерации № 3052-р от 29 октября 2021 г.) предполагает снижение нетто-выбросов парниковых газов с 1584 (данные за базовый 2019 г.) до 630 млн. тонн эквивалента углекислого газа к 2050 г. Достижимость заявленной величины обуславливается, примерно в равной степени, как снижением валовых выбросов парниковых газов (с 2119 до 1830 млн. тонн. экв. СО,), так и увеличением поглощающей способности зеленых насаждений (с 535 до 1200 млн. тонн. экв. СО<sub>2</sub>). Экономическими инструментами для перехода к низкоуглеродной экономике должны стать торговля эмиссионными квотами, углеродные налоги, государственные закупки экологичной продукции, инвестиции в энергосбережение и экологическую инфраструктуру. Применительно к электроэнергетике в документе делается акцент на развитии парогазовой генерации, атомных электростанций, гидроэлектростанций и возобновляемых источников энергии (ВИЭ). В то же время рост установленной мощности объектов генерации на основе ВИЭ повышает риски возникновения аварийных ситуаций системного характера. Эффективное и безопасное ведение режимов энергосистемы с учетом нынешнего технологического уровня развития электроэнергетики возможно только при наличии маневренных источников энергии на органическом топливе и крупных накопителей. При этом крупные накопители энергии на базе гидро- и воздухоаккумулирующих электростанций, электрохимических систем не рассматриваются в Стратегии в качестве перспективного направления в электроэнергетике. Целью настоящей публикации является

анализ опыта применения, потенциала и перспектив создания крупных накопителей энергии на базе воздухо-аккумулирующих электростанций (ВАЭС).

### Теоретическая база

К странам-лидерам по внедрению крупных сетевых накопителей можно отнести США, Китай и Германию [1]. В настоящее время основной технологией хранения энергии в больших объемах является гидроаккумулирование. К примеру, в США первая гидроаккумулирующая электростанция (ГАЭС) была введена в эксплуатацию в конце 60-х годов XX века, в наши дни суммарная мощность ГАЭС в этой стране составляет 20 ГВт [2]. В энергосистеме Германии функционируют свыше 6 ГВт гидроаккумулирующих мощностей, в то время как крупнейшие ВАЭС страны (Хунторф и Штасфурт), имеют установленную мощность 290 и 200 МВт соответственно [3, 4]. В 2022 г. в городском округе Чжанцзякоу на севере Китая была запущена ВАЭС мощностью 100 МВт. Интересно, что станция позиционируется как адиабатическая (А-ВАЭС), т.е. в которой не происходит сжигание топлива, как это реализовано в топливных схемах крупных диабатических ВАЭС (Д-ВАЭС). Крупнейшую в мире ВАЭС (350 МВт) планируется построить в 2024 году в провинции Шаньдун. Сообщается о планах соорудить в Китае нескольких десятков ВАЭС суммарной мощностью около 40 ГВт к 2030 году [5].

Отечественный опыт строительства крупных аккумулирующих станций на сегодняшний день ограничен внедрением ГАЭС, среди которых стоит выделить Загорскую ГАЭС, Кубанскую ГАЭС и Зеленчукскую ГЭС-ГАЭС [6, 7]. Суммарная мощность установок в насосном режиме составляет около 1,5 ГВт. Такие технологии как маховики, проточные накопители электроэнергии, аккумуляторы водорода, лифты твердых грузов существуют в России только в виде лабораторных образцов. Поэтому использование достаточно простых по конструкции и работающих на протяжении нескольких десятилетий воздушно-аккумулирующих электростанций является перспективным решением. Мировой опыт эксплуатации ВАЭС вкупе с заметной тенденцией к развитию данной отрасли (проекты ВАЭС United Technologies, Seneca, Матагорда, Нортон и пр.) показывает большую заинтересованность в использовании подобных пиковых или околопиковых установок [8, 9].

ВАЭС подразделяются на диабатические (Д-ВАЭС), адиабатические (А-ВАЭС) и изотермические станции (И-ВАЭС). В диабатическом цикле, тепловая энергия, образующаяся в результате сжатия воздуха, отводится в окружающую среду, в то время как в контуре разрядки нередко осуществляется сжигание топлива для повышения энтальпии рабочего тела на входе в турбину [10, 11]. В адиабатических установках [12, 13] тепловая энергия сжатия, как правило, сохраняется в накопителях тепловой энергии на базе материалов с фазовым переходом [14, 15]. Это тепловая энергия используется при расширении, тем самым исключив потребность во внешних источниках в период разрядки воздушного аккумулятора. В отличии от Д-ВАЭС и А-ВАЭС, в И-ВАЭС образование тепловой энергии при сжатии должно быть сведено к минимуму либо отсутствовать [16]. Специалистами НИУ МЭИ в компьютерной программе Aspen HYSYS выполнено моделирование тепловых схем приоритетных ВАЭС: Seneca-1A, ВАЭС United Technologies, ВАГТЭ Матагорда и др. Задача моделирования заключалась в составлении материальных и тепловых балансов с целью определения ключевых параметров работы различных ВАЭС для восполнения информации об установках, отсутствующей в открытом доступе. По итогам моделирования были определены ключевые технологические параметры работы установок, представленные в табл. 1 и 2.

На основании информации, представленной в табл. 1 и 2 можно заключить, что в настоящее время ВАЭС большой мощности (свыше 100 МВт) проектируется преимущественно на основе диабатического цикла. Дополнительно стоит отметить тот факт, что все ВАЭС рассматриваются в качестве установок для ведения суточных режимов энергоузла с учетом времени зарядки/разрядки в пределах нескольких часов.

Таблица 1

### Сравнение технологических параметров Д-ВАЭС

Table 1

### Comparison of D-CAES technological parameters

Технологические параметры	Хунторф [3]	Макинтош [3]	United Technologies [3]	Матагорда [3]	Seneca [17]
Стадия разработки	В работе	В работе	Проект	Проект	Проект
Время зарядки, ч/сутки	8	8	-	8	8
Время разрядки, ч/сутки	2	8	20	16	10
Мощность вырабатываемая, МВт	290	110	250	135	220
Мощность, потребляемая, МВт	60	50	203	_*	180
Давление после компрессора низкого давления, МПа	0,6	_*	1,6	_*	4,69
Давление после компрессора высокого давления, МПа	6	6	6,75	6,4	10,34
Расход воздуха через компрессор, кг/с	108	91	_*	_*	270
Давление перед турбиной высокого давления, МПа	4,3	4,2	6,6	4,9	7,3
Температура перед турбиной высокого давления, °С	550	540	540	_*	620
Расход воздуха через турбину, кг/с	417	155	_*	185	125
Давление перед турбиной низкого давления, МПа	1,1	1,5	1,1	_*	1,8
Температура перед турбиной низкого давления, °C	825	870	1095	_*	850
Температура отработавших газов, °C	390	370	_*	_*	430
Регенерация тепловой энергии	нет	да	да	да	да

<sup>\*-</sup>данные отсутствуют в открытом доступе

Таблица 2

### Сравнение технологических параметров А-ВАЭС и И-ВАЭС

Table 2

### Comparison of A-CAES and I-CAES technological parameters

Технологические параметры	Адиабатическая ВАЭС Изотермическая ВАЭС				Адиабатическая ВАЭС			Изотермическая ВАЭС
	TICC-500 [18]	GLIDES [13]						
Стадия разработки	В работе	Проект	Проект	Проект				
Время зарядки, ч/сутки	6	2	_*	0,5				
Время разрядки, ч/сутки	1	0,5	_*	1,0				

### Окончание таблицы 2

				Kon lanne laosingbi 2
Мощность вырабатываемая, МВт	0,5	1,0	100	0,8
Мощность, потребляемая, МВт	_*	_*	_*	1,4
Давление после компрессора низкого давления, МПа	11	_*	_*	9,5
Давление после компрессора высокого давления, МПа		_*	8	9,3
Расход воздуха через компрессор, кг/с	0,5	1,3	_*	_*
Давление перед турбиной высокого давления, МПа	_*	_*	8	7
Температура перед турбиной высокого давления, °C	_*	_*	240	25
Расход воздуха через турбину, кг/с	_*	3 – 6	_*	0,582
Давление перед турбиной низкого давления, МПа	_*	_*	_*	9,5
Температура перед турбиной низкого давления, °C	_*	_*	_*	25
Температура отработавших газов, °С	_*	_*	_*	25
Регенерация тепловой энергии	нет	да	нет	нет

<sup>\*-</sup>данные отсутствуют в открытом доступе

### Результаты

В качестве прототипа схемы Д-ВАЭС большой мощности (от нескольких десятков до нескольких сотен МВт) для условий Российской Федерации (ОЭС Центра и ОЭС Юга) может быть рассмотрена установка по американскому проекту NYSEG SENECA [17]. Проект был заказан Министерством Энергетики США у компании NYSEG для последующего строительства в штате Нью-Йорк. На этапе предпроектной проработки специалистами были разработаны 2 технологические схемы, отличающие составом и номинальными характеристиками включенного оборудования. Схема SENECA-1 была номинально рассчитана на 136 МВт электрической мощности при разгрузке, а схема SENECA-1A — на 210-220 MBт. Обе технологии SENECA 1/1A были разработана инженерами корпорации Dresser-Rand Corporation и концептуально представляют собой значительно модернизированную ВАЭС Макинтош, построенную в Алабаме в 1991 году. NYSEG провела оценку двух схемных решений, приоритетной из которых по технико-экономическим показателям считалась схема SENECA-1A (рис. 1). Среди особенностей схемы можно выделить: возможность запуска компрессоров с помощью частотно-регулируемого привода, чтобы свести к минимуму воздействие пусковой нагрузки на систему электроснабжения; высокая мобильность установки (возможность переключения режимов работы, т.е. с режима сжатия на генерацию или наоборот в течение 10 минут); применение модернизированных паровых турбин, способных работать на сжатом воздухе. К сожалению, до настоящего момента данное решение не нашло физического воплощения ввиду экономических сложностей инвестора проекта.

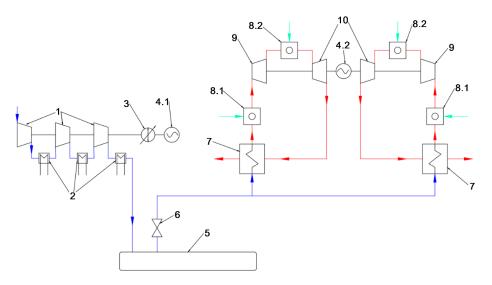


Рис. 1. Технологическая схема Д-ВАЭС: 1 — компрессор, 2 — охладитель воздуха, 3 — регулируемая гидромуфта, 4.1 — электродвигатель, 4.2 — электрогенератор, 5 — хранилище сжатого воздуха, 6 — дроссель, 7 — рекуператор, 8.1 — камера сгорания высокого давления, 8.2 — камера сгорания низкого давления, 9 — турбина высокого давления, 10 — турбина низкого давления Fig. 1. Technological scheme of D-CAES: 1 — compressor, 2 — air cooler, 3 — adjustable hydraulic coupling, 4.1 — electric motor, 4.2 — electric generator, 5 — compressed air storage, 6 — throttle, 7 — recuperator, 8.1 — high-pressure combustion chamber, 8.2 — low-pressure combustion chamber, 9 — high-pressure turbine, 10 — low-pressure turbine

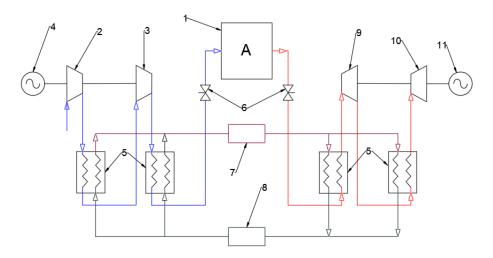


Рис. 2. Технологическая схема A-BAЭC: 1 — хранилище сжатого воздуха, 2 — компрессор высокого давления, 3 — компрессор низкого давления, 4 — электродвигатель, 5 — рекуператор, 6 — дроссель, 7 — бак горячего теплоносителя, 8 — бак холодного теплоносителя, 9 — турбина высокого давления, 10 — турбина низкого давления, 11 — электрогенератор Fig. 2. Technological scheme of A-CAES: 1 — compressed air storage, 2 — high-pressure compressor, 3 — low-pressure compressor, 4 — electric motor, 5 — recuperator, 6 — throttle, 7 — hot fluid tank, 8 — cold fluid tank, 9 — high-pressure turbine, 10 — low-pressure turbine, 11 — electric generator

Прототипом A-BAЭC (от нескольких МВт до нескольких десятков МВт) может служить установка, разработанная китайскими специалистами [18]. Особенностью тепловой схемы, разработанной Институтом Физической Химии Университета Цинхуа совместно с Китайской Академи-

ей Наук и Китайским Исследовательским Институтом электроэнергетики, является применение контура с промежуточным теплоносителем (минеральное масло) для рекуперации тепловой энергии между блоками сжатия и расширения (рис. 2).

В условиях санкционных ограничений важнейшим вопросом является доступность оборудования в Российской Федерации. Технологическая схема ВАЭС включает в себя следующие крупные узлы: компрессоры, турбины, теплообменники, электродвигатели/генераторы. Номинально в стране имеются производители перечисленных узлов: АО «Уральский турбинный завод», АО «Силовые машины» (турбины высокого и низкого давления); АО «Казанькомпрессормаш», АО «РЭП Холдинг» (компрессоры высокого, среднего и низкого давлений); Концерн «Русэлпром», НПО ПАО «Элсиб» (электродвигатели и генераторы); АО «Борхиммаш», ООО «Термо Северный Поток» (рекуператоры, промежуточные и концевые охладители). В то же время для строительства первой крупной российской ВАЭС потребуется проведение ряда НИОКР (в частности, по разработке воздушных турбин на базе компетенций в проектировании паровых турбин высокого давления) и оптимизация схемы с учетом имеющихся возможностей серийного производства (к примеру, максимальная производительность компрессоров, выпускаемых АО «Казанькомпрессормаш» не превышает 1500 м<sup>3</sup>/мин, что при адаптации схемы SENECA-1A потребует проектирования нескольких линий нагнетания параллельно для обеспечения требуемого расхода воздуха — 13 000 м³/мин). Таким образом, ВАЭС мощностью 50—250 МВт может быть создана с учетом компетенций российской промышленности при проведении комплекса целевых НИОКР.

В настоящей работе для расчета режимных параметров ТЭЦ была использована разработанная компанией АО «НБИ» информационно-аналитическая платформа «EMAS» — цифровой инструмент прогнозирования энергопотребления, планирования, мониторинга и оптимизации режимов работы предприятий для повышения эффективности производства и сбыта продукции. В основе платформы «EMAS» лежит создание цифровых двойников объектов энергетики для последующей оптимизации режимов работы оборудования по критерию максимизации прибыли от реализации конечной продукции, с учетом технологических, рыночных и инфраструктурных ограничений. Оптимизационная модель представляет собой комплекс математических уравнений (набор связанных между собой компонентов), характеризующих работу предприятия. Одни из которых будут параметрами для целевой функции, влияющими на эффективность, а другие — ограничениями на оптимизируемые величины. Целевая функция — целочисленная функция нескольких переменных, подлежащая оптимизации (минимизации или максимизации) в целях решения некоторой оптимизационной задачи.

Для оценки эффекта использования ВАЭС для сглаживания пиковых нагрузок была произведена серия расчетов режимов работы типовой ТЭЦ, работающей в ОЭС Юга. Рассматривалась электростанция блочного типа с 2 энергоблоками, включающими по одной турбине типа ПТ-100. В условиях построения математической модели ТЭЦ целевой функцией является маржинальная прибыль — набор переменных, формирующих доходную и расходную часть в часовом разрешении (h). Рассмотрим пример целевой функции (P) с доходной  $(R_h)$  и расходной  $(C_h)$  составляющей:

$$\begin{split} P = \sum\nolimits_{h = 0}^n {\left( {{R_h} - {C_h}} \right)} &= \sum\nolimits_{h = 0}^n {\left( {{\left( {{Q_h^T} \cdot \coprod\nolimits_h^T + {Q_h^{\Pi \Pi }} \cdot \coprod\nolimits_h^{\Pi \Pi }} + {N_h^{\Im }} \cdot \coprod\nolimits_h^{\Im }} \right)} - \\ &- {\left( {{B_h^T} \cdot \coprod\nolimits_h^T + {N_h^{{\rm{CH}}_\Im }} \cdot \coprod\nolimits_h^{\Im }} + {\Delta _{\max }} + {\Delta _{{\rm{mef}}}}} \right)} \right), \end{split}$$

где доходная часть:  $Q_h^T$  — отпуск тепла с сетевой водой;  $\coprod_h^T$  — тариф на тепло с сетевой водой;  $Q_h^{\Pi\Pi}$  — отпуск тепла в паре промышленным потребителям;  $\coprod_h^{\Pi\Pi}$  — тариф тепло пара промышленным потребителям;  $N_h^{\ni}$  — объем продажи электроэнергии;  $\coprod_h^{\ni}$  — цена электроэнергии.

Расходная часть:  $B_h^T$  — расход топлива;  $\mathbf{L}_h^T$  — цена топлива;  $N_h^{\mathrm{CH}_{\hat{\Theta}}}$  — объем покупки СН по электроэнергии;  $\Delta_{\mathrm{mr}}$  — стоимость штрафов за переброс нагрузки,  $\Delta_{\mathrm{неб}}$  — стоимость небалансов в молели.

Расчеты проводились для двух характерных режимов — летнего и зимнего. В качестве исходных данных для летнего режима принято: в работе один энергоблок, низкая тепловая нагрузка со станции и отпуск электроэнергии в диапазоне 50—70 МВт в часовом разрешении в соответствии с суточным графиком нагрузки. Для зимнего режима было принято: в работе два энергоблока, тепловая нагрузка близкая к максимальной по двум турбоагрегатам и отпуск электроэнергии варьируется от 150 до 190 МВт.

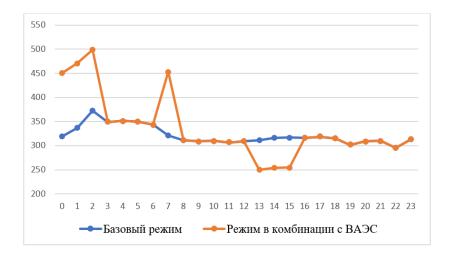
Уравнения с помощью генератора матриц преобразуются в вид, необходимый для работы решателя и отправляются в «Решатель», где происходит поиск минимума целевой функции. «Решатель» — программа (математическое ядро), реализующая решение заложенных уравнений. Полученное решение преобразуется в график нагрузок компонентов модели. Результаты расчета выгружаются в отчет. В общем виде постановка задачи оптимизации для каждого элемента оборудования для каждого момента времени формируются матрицы зависимости переменных с учётом зависимостей между параметрами элемента, ограничений на динамику их изменений во времени, а также топологических связей с другими элементами модели. На принципиальном уровне поиск решений линейных экстремальных задач сводится к последовательному перебору угловых точек множества допустимых решений. Решение задачи оптимизации идет с применением двух методов: метода линейного программирования и метода линейного смешанного-целочисленного программирования.

Для каждого режима также проводилось по два расчета, первый позволял просчитать текущий режим работы станции по заданным нагрузкам при отсутствии ВАЭС, второй учитывал работу ТЭЦ в комбинации с ВАЭС с учетом 60% КПД аккумулирующей установки (рис. 3). Таким образом, для обоих режимов был рассчитан оптимальный режим при учете возможности зарядки ВАЭС в часы с низкой стоимостью электроэнергии на ОРЭМ и ее разрядке в часы пиков, когда стоимость электроэнергии значительно выше.

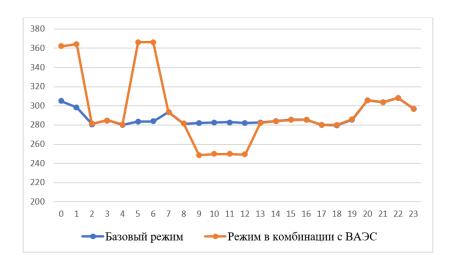
С точки зрения приоритетного распределения нагрузок для зарядки ВАЭС в летнем режиме был выбран период с 0 до 2 часа и 7 час, поскольку в данные ночные часы имеет место большая тепловая нагрузка. Часы разрядки — с 13 по 15 час, с наибольшей ценой за МВт·ч в течение рассматриваемых суток. Анализ результатов показывает, что в часы зарядки значительно повышается удельный расход условного топлива (УРУТ) на отпуск электрической энергии. В свою очередь, разрядка ВАЭС увеличила отпуск электроэнергии в сеть в пиковые дневные часы, что позволило снизить удельные расходы топлива. По среднесуточным показателям применение режима ТЭЦ в комбинации с ВАЭС приводит к увеличению УРУТ на отпуск электрической энергии на 14 г/кВт·ч. В денежном эквиваленте это привело к снижению в летнем режиме (в работе одна турбина ПТ-100) суточного маржинального дохода на 31 976 руб.

В ночные часы с 0 по 1 и с 5 по 6 для зимнего режима наблюдается наибольший отпуск тепла, поэтому данный период выбран оптимальным для зарядки ВАЭС. Часы разрядки выбраны из соображений максимизации маржинальной прибыли, поэтому разрядка происходит с 9 по 12 часы, когда цена электроэнергии максимальная. По среднесуточным показателям применение режима ТЭЦ в комбинации с ВАЭС приводит к увеличению УРУТ на отпуск электрической энергии на 6,5 г/кВт·ч. В денежном эквиваленте это привело к снижению в зимнем режиме (в работе обе турбины ПТ-100) суточного маржинального дохода на 23 103 руб.

Из результатов моделирования следует, что для летнего режима повышение УРУТ более существенное, чем для зимнего режима. Это можно объяснить относительно малой когенерационной выработкой ввиду низкой тепловой нагрузки станции на летнем режиме, а также работой всего одного блока ПТ-100. В свою очередь, для зимнего режима, когда в работе два блока



- а) Летний режим (в работе одна турбина ПТ-100)
- a) Summer mode (one PT-100 turbine is in operation)



- б) Зимний режим (в работе две турбины ПТ-100)
- b) Winter mode (two PT-100 turbines are in operation)

Рис. 3. Результаты расчета удельного расхода условного топлива ( $r/\kappa B r \cdot v$ ) на отпуск электроэнергии для летнего (a) и зимнего (б) режима работы ТЭЦ

Fig. 3. Calculation results of the specific reference fuel consumption (g/kWh) for the electricity supply for summer (a) and winter (b) power plant operation modes

ПТ-100, модель более эффективно перераспределяет нагрузки по агрегатам с учетом изменения выработки для зарядки или разрядки ВАЭС.

### Обсуждение

Исходя из приведённого анализа требуемого и доступного оборудования для Д-ВАЭС мощностью 50—250 МВт можно заключить, что на отечественном рынке отсутствует прямые аналоги компрессорного оборудования, применяемого в крупных установках типа Seneca-1A, ВАЭС United Technologies, ВАГТЭ Матагорда. В этом случае предлагается модернизация схемы зарядки хранилища с разделением ее на несколько параллельных веток с учетом российских компрессоров доступных типоразмеров, как правило, до 1500 м³/мин (АО «Казанькомпрессормаш»,

АО «РЭП Холдинг»). Турбинная часть схемы ВАЭС может быть укомплектована машинами производства АО «Уральский турбинный завод» (турбины высокого давления, 30—100 бар) и АО «Силовые машины» (турбины низкого давления, до 30 бар).

В связи с особенностями отдельных энергосистем Российской Федерации, является целесообразным разработка различных (адаптированных к конкретному региону и потребителей) вариантов схем ВАЭС: со сжиганием природного газа, с тепловым аккумулятором и пр.). Для оценки возможности реализации ВАЭС в условиях энергетического рынка Российской Федерации представляется актуальным математическое моделирование различных схемных решений с разработкой возможных путей их оптимизации и повышения энергетической эффективности.

С точки зрения формального подхода к функционированию рынка электроэнергии применение комбинированной схемы ТЭЦ и ВАЭС зачастую экономически нецелесообразно. Однако такая связка может поставлять услуги общесистемного характера, повышающие надежность и маневренность энергосистемы, в которой существенную долю генерации составляют ВЭС и СЭС. В таком случае оценка экономического эффекта должна основываться не только на стоимости предоставляемых коммерческих услуг по отпуску электрической энергии отдельной электростанцией, но и на стоимости системных услуг, повышающих надежность и маневренность рассматриваемой энергетической системы. Потенциал применения крупных накопителей для ведения режимов энергосистемы Российской Федерации оценивается в 15—20 ГВт (около 10 % от потребляемой мощности в энергосистеме). Современный подход к интегрированию систем аккумулирования энергии на сжатом воздухе может быть рассмотрен в виде следующей иерархической структуры:

Глобальный подход — создание единой системы аккумулирования энергии для объединенной энергосистемы Российской Федерации.

Региональный подход — внедрение ВАЭС высокой мощности для аккумулирования энергии крупных источников со слабыми возможностями регулирования отпускаемой в сеть электроэнергии (например, АЭС), замена крупных пиковых энергоустановок, использование комбинированных схем работы воздушных аккумуляторов с действующими крупными ТЭЦ и региональными ГРЭС, а также совместная работа с установками возобновляемой энергетики (ветроэнергетическими установками и солнечными батареями).

Локальный подход — сочетание ВАЭС с иными современными энергоэффективными системами в рамках общей энергосистемы локального потребителя, оперативно реагирующего на изменение тарифов (т.н. «активный пользователь»).

### Заключение

Специалистами НИУ МЭИ выполнено моделирование тепловых схем приоритетных ВАЭС: Seneca-1A, ВАЭС United Technologies, ВАГТЭ Матагорда. Задача моделирования заключалась в составлении материальных и тепловых балансов с целью определения ключевых параметров работы различных ВАЭС для восполнения информации об установках, отсутствующей в открытом доступе. По итогам моделирования в компьютерной программе Aspen HYSYS были определены ключевые параметры, среди которых: суммарная мощность компрессоров, расход воздуха через компрессоры, расчетный объем хранилища, расчетная температура в хранилище, максимальное давление в хранилище, суммарная мощность турбин, расход рабочего тела через одну турбину высокого и низкого давления, давление воздуха перед турбиной высокого и низкого давления, период полной зарядки/разрядки, суммарный расход природного газа, температура уходящих газов, КПД по отпуску электроэнергии. Результаты расчета использованы для разработки перспективных тепловых схем и выбора оборудования ВАЭС для применения в энергосистеме Российской Федерации.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] Применение систем накопления энергии в России: возможности и барьеры. Экспертно-аналитический отчет / Инфраструктурный центр EnergyNet, Москва, 2019, 158 с.
  - [2] Global energy storage database // URL: https://www.eeseaec.org/ (дата обращения: 16.02.2022).
- [3] **Ольховский Г.Г., Казарян В.А., Столяревский А.Я.** Воздушно-аккумулирующие газотурбинные электростанции (ВАГТЭ) Ижевск: Институт компьютерных исследований, 2011. 358 с.
- [4] **Мельникова С.И., Яковлева Д.Д.** Энергетика Германии: Череда парадоксов // Экологический вестник России, 10/2018, с. 18–27.
- [5] Special Plastic Vision // URL: https://zshq.zuiyouliao.com/zixun/detail-d7f78c087aeb457c89b-f935a786f0455.html (дата обращения: 16.02.2022).
- [6] Веремеенко Е.С. Экологические риски на предприятии Зеленчукской ГЭС-ГАЭС филиала ПАО «Русгидро» // Сборник научных статей по материалам Всероссийской научно-практической конференции. Ставропольский государственный аграрный университет. Ставрополь, 2021, с. 51–56.
- [7] Малега А.А., Бородулин А.А., Панов В.Н., Пастухов В.В., Филатова О.В., Подвысоцкий А.А. Комплексная реконструкция и модернизация Кубанской ГАЭС // Гидротехническое строительство 2020 N 8, с. 27–35.
- [8] **Budt M., Wolf D., Span R., Yan J.** A review on compressed air energy storage: Basic principles, past milestones and recent developments // Applied Energy. -2016. No 170. P. 250–268.
- [9] King M., Jain A., Bhakar R., Mathur J., Wang J. Overview of current compressed air energy storage projects and analysis of the potential underground storage capacity in India and the UK // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2021. No 139.
- [10] Li P., Hu Q., Han Z., Wang C., Wang R., Han X., Wang Y. Thermodynamic analysis and multi-objective optimization of a trigenerative system based on compressed air energy storage under different working media and heating storage media // Energy. -2022. -N 239 (2). 122252.
- [11] Soltani M., Kashkooli F.M., Jafarizadeh H., Hatefi M., Fekri H., Gharali K., Nathwani J. Diabatic Compressed Air Energy Storage (CAES) Systems: State of the Art, Encyclopedia of Energy Storage, Elsevier, 2022, Pp. 173–187.
- [12] Mucci S., Bischi A., Briola S., Baccioli A. Small-scale adiabatic compressed air energy storage: Control strategy analysis via dynamic modelling // Energy Conversion and Management. -2021. N = 243.114358.
- [13] **Zhou Q., Du D., Lu C., He Q., Liu W.** A review of thermal energy storage in compressed air energy storage system // Energy. 2019. № 188.
- [14] Mousavi S.B., Adib M., Soltania M., Razmi A.R., Nathwani J. Transient thermodynamic modeling and economic analysis of an adiabatic compressed air energy storage (A-CAES) based on cascade packed bed thermal energy storage with encapsulated phase change materials // Energy Conversion and Management. -2021. N 243.114379.
- [15] Li J., Lu W., Luo Z., Zeng Y. Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage. Sol Energy Mater Sol Cells 2017; 159:440 6.
- [16] **Zhao P., Lai Y., Xu W., Zhang S., Wang P., Wang J.** Performance investigation of a novel near-isothermal compressed air energy storage system with stable power output // Energy Research.  $-2020. N_{\odot}$  44 (3). -P.11135-11151.
- [17] NYSEG SENECA // Compressed air energy storage (CAES) demonstration project, Final Phase 1 Technical Report. September 2012. 66 P.
- [18] Chen L., Wang Y., Xie M., Ye K., Mohtaram S. Energy and exergy analysis of two modified adiabatic compressed air energy storage (A-CAES) system for cogeneration of power and cooling on the base of volatile fluid // Journal of Energy Storage. -2021. N = 42.103009.
- [19] Sarmast S., Fraser R.A., Dusseault M.B. Performance and cyclic heat behavior of a partially adiabatic Cased-Wellbore Compressed Air Energy Storage system // Journal of Energy Storage. -2021. N = 44(7):103279.

### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРЕ

ФЕДЮХИН Александр Валерьевич — доцент, Национальный исследовательский университет "МЭИ", канд. техн. наук.

E-mail: FedyukhinAV@yandex.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1819-0450

### REFERENCES

- [1] Primenenie sistem nakopleniya energii v Rossii: vozmozhnosti i bar'ery. Ekspertno-analiticheskij otchet [Application of energy storage systems in Russia: opportunities and barriers. Expert-analytical report] / Infrastrukturnyj centr EnergyNet, Moskva, 2019, -158 c.
  - [2] Global energy storage database // URL: https://www.eeseaec.org/ (access date: 16.02.2022).
- [3] **G.G. Ol'hovskij, V.A. Kazaryan, A.Ya. Stolyarevskij,** Vozdushno-akkumuliruyushchie gazoturbinnye elektrostancii (VAGTE) [Air-accumulating gas turbine power plants (AAGTPP)] Izhevsk: Institut komp'yuternyh issledovanij, 2011. 358 s.
- [4] **S.I. Mel'nikova, D.D. Yakovleva,** Energetika Germanii: Chereda paradoksov [Germany's Energy Sector: A series of Paradoxes] // Ekologicheskij vestnik Rossii, 10/2018, s. 18–27.
- [5] Special Plastic Vision // URL: https://zshq.zuiyouliao.com/zixun/detail-d7f78c087aeb457c89b-f935a786f0455.html (access date: 16.02.2022).
- [6] E.S. Veremeenko, Ekologicheskie riski na predpriyatii Zelenchukskoj GES-GAES filiala PAO «Rusgidro» [Environmental risks at the enterprise of the Zelenchukskaya HPP-PSPP branch of PJSC Rushydro] // Sbornik nauchnyh statej po materialam Vserossijskoj nauchno-prakticheskoj konferencii. Stavropol'skij gosudarstvennyj agrarnyj universitet. Stavropol', 2021, c. 51–56.
- [7] A.A. Malega, A.A. Borodulin, V.N. Panov, V.V. Pastuhov, O.V. Filatova, A.A. Podvysockij, Kompleksnaya rekonstrukciya i modernizaciya Kubanskoj GAES [Comprehensive reconstruction and modernization of the Kuban HPP] // Gidrotekhnicheskoe stroitel'stvo -2020 N = 8, c. 27-35.
- [8] M. Budt, D. Wolf, R. Span, J. Yan, A review on compressed air energy storage: Basic principles, past milestones and recent developments // Applied Energy. -2016. № 170. P. 250–268.
- [9] M. King, A. Jain, R. Bhakar, J. Mathur, J. Wang, Overview of current compressed air energy storage projects and analysis of the potential underground storage capacity in India and the UK // Renewable and Sustainable Energy Reviews. -2021. No 139.
- [10] P. Li, Q. Hu, Z. Han, C. Wang, R. Wang, X. Han, Y. Wang, Thermodynamic analysis and multi-objective optimization of a trigenerative system based on compressed air energy storage under different working media and heating storage media // Energy.  $-2022. N_{\odot} 239$  (2). 122252.
- [11] M. Soltani, F.M. Kashkooli, H. Jafarizadeh, M. Hatefi, H. Fekri, K. Gharali, J. Nathwani, Diabatic Compressed Air Energy Storage (CAES) Systems: State of the Art, Encyclopedia of Energy Storage, Elsevier, 2022, Pp. 173–187.
- [12] **S. Mucci, A. Bischi, S. Briola, A. Baccioli,** Small-scale adiabatic compressed air energy storage: Control strategy analysis via dynamic modelling // Energy Conversion and Management.  $-2021. N_{\odot} 243.114358.$
- [13] **Q. Zhou, D. Du, C. Lu, Q. He, W. Liu,** A review of thermal energy storage in compressed air energy storage system // Energy. − 2019. − № 188.
- [14] S.B. Mousavi, M. Adib, M. Soltania, A.R. Razmi, J. Nathwani, Transient thermodynamic modeling and economic analysis of an adiabatic compressed air energy storage (A-CAES) based on cascade packed bed thermal energy storage with encapsulated phase change materials // Energy Conversion and Management. -2021. N = 243.114379.

- [15] **J. Li, W. Lu, Z. Luo, Y. Zeng,** Synthesis and thermal properties of novel sodium nitrate microcapsules for high-temperature thermal energy storage. Sol Energy Mater Sol Cells 2017; 159:440-6.
- [16] P. Zhao, Y. Lai, W. Xu, S. Zhang, P. Wang, J. Wang, Performance investigation of a novel near-isothermal compressed air energy storage system with stable power output // Energy Research.  $-2020. N_{\odot}$  44 (3). -P. 11135-11151.
- [17] NYSEG SENECA // Compressed air energy storage (CAES) demonstration project, Final Phase 1 Technical Report. September 2012. 66 P.
- [18] L. Chen, Y. Wang, M. Xie, K. Ye, S. Mohtaram, Energy and exergy analysis of two modified adiabatic compressed air energy storage (A-CAES) system for cogeneration of power and cooling on the base of volatile fluid // Journal of Energy Storage. -2021. -N 42. 103009.
- [19] S. Sarmast, R.A. Fraser, M.B. Dusseault, Performance and cyclic heat behavior of a partially adiabatic Cased-Wellbore Compressed Air Energy Storage system // Journal of Energy Storage. -2021. N 44(7):103279.

### **INFORMATION ABOUT AUTHOR**

Alexander V. FEDYUKHIN – National Research University "Moscow Power Engineering Institute".

E-mail: FedyukhinAV@yandex.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-1819-0450

Поступила: 21.02.2023; Одобрена: 28.03.2023; Принята: 28.03.2023. Submitted: 21.02.2023; Approved: 28.03.2023; Accepted: 28.03.2023.

Научная статья УДК 621.3.048

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29203



Э.Р. Маннанов □ , А.А. Степанов, А.М. Костельов, А.М. Андреев

АО «Силовые машины», Санкт-Петербург, Россия

emil-mannanov@mail.ru

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПАЗОВЫХ ПОЛУПРОВОДЯЩИХ ПОКРЫТИЙ СТАТОРНЫХ ОБМОТОК ТУРБОГЕНЕРАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Аннотация. В работе представлены результаты исследований динамики роста локальных повреждений в различных конструкциях полупроводящих пазовых покрытий обмотки статоров турбогенераторов в условиях эксплуатационных воздействий, воспроизведенных в лабораторных условиях путем комплексного воздействий электрического напряжения, температуры и озона, уровень которых имитирует условия работы в реальном турбогенераторе с воздушным охлаждением. Авторы разработали методику исследования и оценки динамики роста локальных повреждений полупроводящих эмалевых и ленточных пазовых покрытий. Выполнены сравнительные испытания покрытий в лабораторных условиях на макетах. Не выявлено существенных различий в скорости роста локальных дефектов при выбранном уровне воздействий для эмалевых или ленточных покрытий и их комбинаций, однако применение защитных диэлектрических лаков позволяет уменьшить скорость разрушения покрытий.

*Ключевые слова*: пазовые полупроводящие покрытия, статорные обмотки турбогенераторов, дефект, частичные разряды, система изоляции.

### Для цитирования:

Маннанов Э.Р., Степанов А.А., Костельов А.М., Андреев А.М. Исследование повреждений пазовых полупроводящих покрытий статорных обмоток турбогенераторов в условиях эксплутационных воздействий // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 32—43. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29203

Research article

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29203



E.R. Mannanov ⋈, A.A. Stepanov, A.M. Kostelov, A.M. Andreev

JSC "Power machines", St. Petersburg, Russia

☐ emil-mannanov@mail.ru

# DAMAGE ANALYSIS FOR SLOT SEMI-CONDUCTING COATINGS IN TURBOGENERATOR STATOR WINDINGS UNDER OPERATING STRESSES

Abstract. The paper presents studies on the local damage dynamics in various designs of semi-conductive slot coatings of the turbogenerator stator windings under operating conditions. The authors used combined effects of electric voltage, temperature and ozone to imitate the operating conditions of a real air-cooled turbogenerator in a laboratory. They developed a methodology for studying and evaluating the local damage dynamics in semi-conductive enamel and tape slot coatings. Then, the coatings were tested in laboratory conditions on mock-ups for comparison. No significant differences were found in the growth rate of local defects at the selected level of impacts for enamel or tape coatings and their combinations. However, the use of protective dielectric varnishes reduced the degradation rate of coatings.

*Keywords:* slot semiconducting coatings, stator windings of turbogenerators, defect, partial discharges, insulating system.

Citation:

E.R. Mannanov, A.A. Stepanov, A.M. Kostelov, A.M. Andreev, Damage analysis for slot semi-conducting coatings in turbogenerator stator windings under operating stresses, Global Energy, 29 (02) (2023) 32–43, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29203

**Введение.** Обмотки статоров мощных турбогенераторов обычно чрезвычайно надежны, их эксплуатационный ресурс оценивается десятками лет. Тем не менее, существует ряд механизмов старения систем изоляции, которые в процессе эксплуатации могут приводить к снижению срока службы генератора или к аварийным остановам. Пазовые частичные разряды (ПЧР) можно отнести к одним из наиболее характерных разрушительных явлений для систем изоляции, особенно для обмоток турбогенераторов с воздушным охлаждением большой мощности с высоким номинальным напряжением.

Пазовое полупроводящее покрытие наносится на поверхность корпусной изоляции обмоток статоров для предотвращения ПЧР, которые могут возникать в небольших газонаполненных зазорах между поверхностью стержня и сердечником статора. Многочисленные исследования [1–5] показали, что для исключения ПЧР следует ограничивать величину удельного поверхностного сопротивления полупроводящего покрытия не выше 15–25 кОм. В процессе эксплуатации, при длительном воздействии температуры, происходит уменьшение величины удельного сопротивления полупроводящих покрытий [6, 7], что снижает вероятность возникновения ПЧР и, тем самым, благоприятно сказывается на работоспособности конструкции. Однако, в случае повреждений полупроводящих покрытий, даже в чрезвычайно малой локальной зоне, можно ожидать высокой вероятности возникновения условий для инициации ПЧР, поскольку в этой области образуется разность потенциалов, превышающая электрическую прочность газа между поверхностью и сердечником. Интенсивность подобных ПЧР нельзя характеризовать как опасное явление, однако, в условиях эксплуатационных воздействий потенциально возможно разрасное явление, однако, в условиях эксплуатационных воздействий потенциально возможно разрасное потенциальное поте

тание локальных дефектов, что, при достижении определенных параметров, уже может представлять опасность. В турбогенераторах с воздушным охлаждением при ПЧР происходит образование озона, который оказывает дополнительное влияние на интенсивность и скорость процесса, а также приводит к повреждению конструктивных элементов турбогенератора. В конструкции полупроводящих покрытий стержней статорной обмотки традиционно применяются ленточные или эмалевые покрытия. Локальные повреждения полупроводящих покрытий могут появиться как в процессе укладки стержней в сердечник статора, так и в процессе эксплуатации при механических воздействиях. При этом, вероятность повреждений значительно выше в зоне выхода из паза, в которой при эксплуатации уровень температурных и механических воздействий повышен. Для возможности оценки работоспособности конструкции представляется важным оценить скорость роста локальных повреждений в полупроводящих покрытиях различных конструкций.

Целью работы является исследование скорости роста локальных повреждений в полупроводящих покрытиях различных конструкций при комплексных воздействиях идентичных воздействиям, возникающим в статорной обмотке высоковольтного турбогенератора при эксплутации.

### Методика исследования

Исследования проводились на макетах, имитирующих реальную конструкцию стержня статорной обмотки, изготовленных по штатной заводской технологии, аналогичной технологии, применяемой при изготовлении стержней статорной обмотки турбогенераторов. Макеты представляли собой малоразмерные образцы (длиной 750 мм) стержней статорной обмотки. Толщины опрессованной корпусной изоляции макетов составляла 2 мм. Предварительно пропитанные стеклослюдопластовые ленты с оптимизированной структурой [8], обеспечивающей теплопроводность корпусной изоляции не ниже 0,37 Вт/(м·К), наматывались на макеты с положительным 50% перекрытием, после чего помещались в котел с расплавленным битумом для опрессовки, что обеспечило идентичность с промышленной технологией. Минимальный объем выборки при испытаниях составлял не менее 10 идентичных образцов.

Для испытаний были выбраны материалы, как используемые на производстве в данный момент, так и перспективные с точки зрения их потенциального внедрения в конструкцию системы изоляции. Покровные эмали (табл. 1) представляют собой полимерные композиции холодного отверждения, в которых в качестве связующего используются полимерные компаунды, а в качестве электропроводящего наполнителя — графит. Исследовалась новая разработанная эмаль, которая имеет высокий класс нагревостойкости и также может использоваться для изготовления пазовой противокоронной системы статорной обмотки турбогенераторов, корпусная изоляция которых выполнена по технологии Resin Rich и Single Bar VPI.

Таблица 1 Структурный состав и свойства исследуемой полупроводящей эмали

Table 1

Structural composition and properties of the investigated semi-conductive enamel

Связующее	Полиэфиримидная смола
Электропроводящий наполнитель	Коллоидно-графитовый препарат
Наполнитель, определяющий вязкость	Каолин
Класс нагревостойкости	F
Удельное поверхностное сопротивление в состоянии поставки, кОм*	10 - 25

<sup>\*</sup>Измеряется на плоском отвержденном образце при комнатной температуре

Исследуемая полупроводящая лента представляет собой композитный материал, в состав которого входит стеклянная лента, пропитанная полупроводящим лаком. Лента (табл. 2) может использоваться для изготовления пазовой противокоронной системы статорной обмотки турбогенераторов, корпусная изоляция которых выполнена по технологии Resin Rich, Single Bar VPI и Global VPI.

Таблица 2

### Свойства исследуемой полупроводящей ленты

Table 2

### Properties of the investigated semi-conductive tape

Пропитывающий лак	Эпоксидный лак + Коллоидно-графитовый препарат
Толщина ленты, мм	0,10
Поверхностная плотность, г/м <sup>2</sup>	100±25
Массовая доля растворимого связующего, %	90-100
Класс нагревостойкости	F
Удельное поверхностное сопротивление в состоянии поставки, кОм	5-30

Кроме индивидуальных полупроводниковых материалов исследовались также их совместные композиции, а также композиции с защитной диэлектрической эмалью. Толщина защитной пленки составляла 0,03 мм, удельное электрическое сопротивление -1011 Ом. Для каждого варианта изготавливались макеты с искусственными дефектами покрытия. Дефекты представляли собой равноудаленные друг от друга канавки, в которых полностью удален испытываемый полупроводящий материал на участке размерами  $1\times10$  мм. Количество дефектов на одном участке составляло шесть штук. Три дефекта наносились с одной стороны вдоль сечения макета, другие три — с обратной стороны поперек сечения (рис. 1 а). Дефекты моделировали очаги эрозии, которые могли образовываться в результате технологических нарушений при сборке или воздействия виброискровых разрядов [7, 9, 14].

Для проведения испытаний макеты помещались в термостат (рис. 1 б), оснащенный высоковольтным вводом. Испытательное напряжение подавалось на токоведущую часть, электроды на пазовой части заземлялись. В качестве источника озона применялась полукатушка без пазового полупроводящего покрытия с нанесенным на пазовую часть медным канатиком.

Комплексное старение производилось при напряженности электрического поля 6 кВ/мм, температуре 155 °С и концентрации озона ( $15\pm5$ ) мг/м³.

Состояние испытуемых покрытий, изготовленных из лент/эмалей, визуально оценивалось в процессе старения. Первый замер и осмотр проводился после 100 ч, далее — каждые (500 — 700) ч. Изменение размера дефекта определялось в процентном отношении суммированной площади разрушений всех искусственных дефектов к общей площади участка покрытия. Испытания заканчивались, когда площадь повреждения покрытия достигала величины 80%. Дополнительно проводилось измерение характеристик частичных разрядов (ЧР) электрическим методом [10—13] с помощью цифрового измерительного комплекса «СКИТ» ЧР (производства СПбПУ Петра Великого). Комплекс позволял измерять следующие характеристики ЧР: максимальный кажущийся заряд, средний ток ЧР, осциллограммы импульсов ЧР за период напряжения промышленной частоты, амплитудные и амплитудно-фазовые спектры ЧР [14].





Рис. 1. Внешний вид макетов для испытания полупроводящих пазовых покрытий:
а) фотографии макетов с искусственными дефектами в полупроводящем покрытии,
б) фотографии макетов, размещенных в термостате для испытаний

Fig. 1. Appearance of mock-ups for testing semi-conductive slot coatings: a) photographs of mock-ups with artificial defects in the semi-conductive coating, b) photographs of mock-ups placed in a thermostat for testing

### Результаты и обсуждения

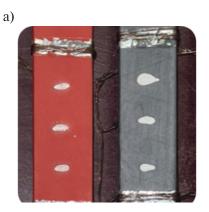
Увеличение времени комплексного старения приводит к росту площади зон разрушения противокоронного покрытия, концентрирующихся вблизи искусственных дефектов (рис. 2).

Основной причиной разрушения противокоронного покрытия являются ЧР, развивающихся по периметру искусственных дефектов. Характер амплитудно-фазных спектров измеренных ЧР, а именно, отсутствие явной ассиметрии спектров на положительном и отрицательном полупериодах приложенного напряжения (рис. 3) свидетельствует о том, что измеренные ЧР имеют форму скользящих разрядов [11].

Увеличение разрушения покрытия приводит к росту линейных размеров искусственных дефектов, что влечет за собой рост максимального кажущегося заряда скользящих ЧР (рис. 4) до значений  $5000~\rm nK$ л и более, что представляет высокую опасность для системы изоляции статорной обмотки [10-13].

На рис. 5 представлены графики, определяющие процессы разрушения противокоронных покрытий, изготовленных из полупроводящей эмали, ленты, их совместной комбинации и композиции с защитным диэлектрическим лаком.

Ленточные полупроводящие покрытия разрушаются быстрее, чем эмалевые (увеличение площади дефектов до 80% в пределах 1500 ч и 3000 ч соответственно), а стойкость к разрушению комбинации ленточного и эмалевого покрытия немного выше (3500 ч). В реальной конструкции локальные повреждения полупроводящего покрытия могут появиться в процессе укладки обмотки или эксплуатации турбогенератора и могут приводить к достаточно быстрому разрушению полупроводящего покрытия стержней, что повышает риск дальнейшего разрушения изоляции, если в конструкции имеются условия для возникновения комплексных воздействий такого высокого уровня, как в данном эксперименте. Однако, следует учитывать, что вероятность повреждения ленточных покрытий, за счет их большей механической прочности, в реальных условиях ниже, чем эмалевых. Комбинация ленточного покрытия с нанесенным эмалевым слоем повыша-



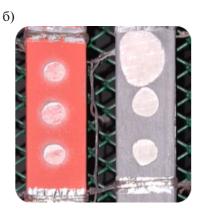


Рис. 2. Пример фотографии зон разрушения полупроводящих покрытий в зависимости от времени комплексного старения:  $a-500 \, \mathrm{q}$ ;  $6-2500 \, \mathrm{q}$ 

Fig. 2. An example of a photograph of the destruction zones of semiconducting coatings depending on the time of complex aging: a-500 h; b-2500 h

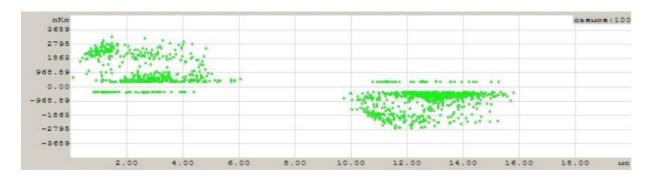


Рис. 3. Амплитудно-фазовый спектр ЧР, развивающихся в искусственном дефекте противокоронного эмалевого покрытия с линейными размерами ( $10 \times 5$ ) мм

Fig. 3. PRPD of artificial defect of an anti-corona enamel coating with linear dimensions (10×5) mm

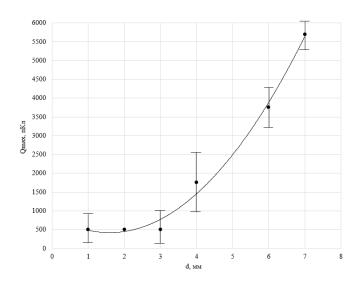


Рис. 4. Зависимость величины максимального кажущегося заряда ЧР от линейного размера искусственного дефекта

Fig. 4. Dependence of the value of the maximum apparent charge of PD on the linear size of an artificial defect

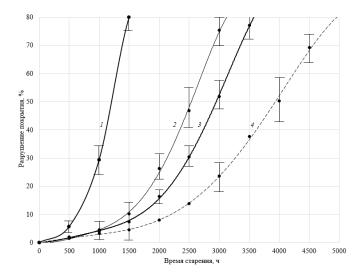


Рис. 5. Зависимости интенсивности разрушения противокоронных покрытий изготовленных из ленты, эмали, их совместной композиции и композиции с защитным диэлектрическим лаком от времени комплексного старения: 1- лента; 2- эмаль; 3- композиция (лента + эмаль); 4- композиция (лента + эмаль + защитный диэлектрический лак)

Fig. 5. Dependences of the destruction intensity of anti-corona coatings made of tape, enamel, it joint composition and composition with a protective dielectric varnish on the time of complex aging: 1 – tape; 2 – enamel; 3 – composition (tape + enamel); 4 – composition (tape + enamel + protective dielectric varnish)



Рис. 6. Фотография исходного состояния макетов с нанесенными искусственными дефектами в полупроводящем покрытии конструкций: полупроводящая лента + полупроводящая эмаль (серый цвет покрытия-слева) и полупроводящая лента + полупроводящая эмаль + защитное диэлектрическое покрытие (красный цвет покрытия — справа)

Fig. 6. The initial state photo of mock-ups with applied artificial defects in the semi-conductive coating of the structures: semi-conductive tape + semi-conductive enamel (grey color of the coating is on the left) and semi-conductive tape + semi-conductive enamel + + protective dielectric coating (red color of the coating is on the right)

ет устойчивость к разрушению, и может рассматриваться в качестве альтернативы традиционным конструкциям полупроводящих покрытий в высоконагруженных турбогенераторах с воздушным охлаждением.

Применение дополнительного покрытия защитной диэлектрической эмали позволяет существенно увеличить время до разрушения дефектов (до 5000 ч). Этот вариант может быть реко-



Рис. 7. Фотографии динамики изменения размера дефектов в полупроводящем покрытии конструкций макетов при длительных комплексных воздействиях: полупроводящая лента + + полупроводящая эмаль (серый цвет покрытия-слева) и полупроводящая лента + + полупроводящая эмаль + защитное диэлектрическое покрытие (красный цвет покрытия справа): а) длительность 1000 ч; б) длительность 2000 ч; в) длительность 3000 ч; 4) длительность 4000 ч

Fig. 7. Photographs of the dynamics of changes in the size of defects in the semi-conductive coating of mock-up structures under long-term complex exposures: semi-conductive tape + semi-conductive enamel (grey color of the coating is on the left) and semi-conductive tape + semi-conductive enamel + protective dielectric coating (red color of the coating is on the right): a) duration 1000 h; b) duration 2000 hours; c) duration 3000 hours; 4) duration 4000 h

мендован для использования в конструкции полупроводящего покрытия для дополнительной защиты от комплексных воздействий наиболее нагруженной и проблемной зоне выхода обмотки из паза статора турбогенератора, так как в пазовой части оно не может быть применено в следствии конструктивных особенностей, связанных с необходимостью создания электрического контакта между элементами системы коронозащиты.

Динамика процесса разрушения полупроводящего покрытия показана на рис. 6—7 на примере конструкции, в которой на корпусную изоляцию нанесена полупроводящая лента, поверх которой нанесена полупроводящая эмаль и аналогичной конструкции с дополнительно нанесенным поверх защитным диэлектрическим покрытием.

На рис. 7 можно наблюдать последовательное разрушение полупроводящего покрытия начиная от 1000 ч комплексного старения, когда рост искусственных дефектов еще незначительный, до 4000 ч комплексного старения, когда дефект расширился по исследуемой поверхности до полного разрушения противокоронного покрытия, что, естественно, приводит к интенсификации мощных ПЧР.

#### Заключение

- 1. Выполнено исследование динамики роста локальных повреждений в пазовых полупроводящих покрытиях на макетах, имитирующих реальную конструкцию стержня статорной обмотки высоковольтного турбогенератора при комплексных воздействиях электрического напряжения, повышенной температуры и озона.
- 2. Показано, что рост (до 80 %) площади искусственно созданных дефектов в полупроводящих покрытиях происходят в пределах 5000 часов непрерывного комплексного воздействия электрического напряжения, повышенной температуры и озона. Динамика процесса определяется конструкцией полупроводящего покрытия и применяемыми материалами.
- 3. Показано, что ленточные полупроводящие покрытия разрушаются быстрее, чем эмалевые (увеличение площади дефектов до 80% в пределах 1500 ч и 3000 ч соответственно), а стойкость к разрушению комбинации ленточного и эмалевого покрытия немного выше (3500 ч). Применение дополнительного покрытия защитной диэлектрической эмали оказывает положительный эффект на стойкости пазовой противокоронной системы статорной обмотки турбогенераторов.
- 4. Вероятность повреждения ленточных покрытий, за счет их большей механической прочности, в реальных условиях ниже, чем эмалевых. Комбинация ленточных покрытий нанесенным эмалевым слоем в виду повышенной устойчивости к росту дефектов может рассматриваться в качестве альтернативы традиционным конструкциям полупроводящих покрытий в высоконагруженных турбогенераторах с воздушным охлаждением.
- 5. Вариант с дополнительным покрытием полупроводящего покрытия защитной диэлектрической эмалью может рассматриваться для дополнительной защиты от комплексных воздействий в конструкции полупроводящего покрытия в наиболее нагруженной зоне выхода обмотки из паза статора турбогенератора.
- 6. Исследования показали, что скорость роста дефекта возрастает по мере увеличения его площади. Для реальной конструкции это означает, что следует избегать условий для появления любых дефектов или повреждений в полупроводящем покрытии, но, в особенности, крупных повреждений, которые могут достаточно быстро приводить к повреждениям изоляции.

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Lévesque M., David É., Hudon C., Bélec M.** Effect of Surface Degradation on Slot Partial Discharge Activity // IEEE Trans. Dielec. Electr. Insul., 2010, v. 17, pp. 1428–1440.
- [2] Liese M., Brown M. Design-Dependent Slot Discharge and Vibration Sparking on High Voltage Windings // IEEE Trans. Dielec. Elect. Insulation. 2008, v. 15, no. 4, pp. 927–932.
- [3] **Akbari A., Rahimi M., Werle P., Borsi H.** Fault Localization and Analysis for a Damaged Hydrogenerator and a Proposal to Improve the Standard for Generator Commissioning Tests // IEEE Electrical Insulation Magazine 2021, v. 36, no. 3, pp. 19–26.
- [4] **Xia Y.** Principles and Characteristics of Vibration Sparking in High Voltage Stator Slots // IEEE Trans. Dielec. Elect. Insulation. 2013, v. 20, no. 1, pp. 42–53.

- [5] **Hirakawa T., Kumada A., Hidaka K.** Surface Potential Measurement of Model Stator Bar with Stress Grading System by Field Sensor // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2019, v. 26, no. 4, pp. 1146–1157.
- [6] Litinsky A., Schmidt G., Pohlmann F., Hirsch H. Ageing of corona protection material on rotating machines // 2017 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), pp. 356–359.
- [7] The effect of discharge activity on the performance of corona-protective semiconducting coatings of the stator bar insulation / A.S. Reznik, I.O. Ivanov, T.M. Shikova, A.M. Andreev, E.R. Mannanov // Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (EIConRusNW), 2021 IEEE NW Russia. 2021. pp. 1228—1231.
- [8] **Пак В.М., Трубачев С.Г.** Новые материалы и системы изоляции высоковольтных электрических машин. М.: Энергоатомиздат, 2007. 416 с.
- [9] **Stone G.C.** Impact of Slot Discharge and Vibration Sparking on Stator Winding Life in Large Generators // IEEE Electr. Insul. Mag., 2008, v. 24, no. 5, pp. 14–20.
- [10] **Iwabuchi H., Oyama T.** Breakdown Phenomena across Micrometer Scale Surface Gap under Negative Voltage Application // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2019, v. 26, no. 5, pp. 1377–1387.
- [11] **Montanari G.C., Seri P.** A Partial Discharge—Based Health Index for Rotating Machine Condition Evaluation //IEEE Electrical Insulation Magazine 2018, v. 34, no. 2, pp. 17–23.
- [12] **Маннанов Э.Р.** О диэлектрических материалах с высокой теплопроводностью для систем электрической изоляции высоковольтных электрических машин: обзор отечественной и зарубежной литературы // Глобальная энергия. 2021. Т. 27, № 4. С. 42–67. DOI: 10.18721/JEST.27404
- [13] Belko V.O., Petrenya Y.K., Andreev A.M., Kosteliov A.M., Roitgarz M.B. Numerical Simulation of Discharge Activity in HV Rotating Machine Insulation. 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). DOI: 10.1109/eiconrus.2019.8657272
- [14] **Андреев А.М., Андреев И.А., Белько В.О., Резник А.С., Смирнов А.Н., Степанов А.А.** Моделирование электроразрядных процессов для оптимизации коронозащитной системы изоляции высоковольтных машин // Проблемы региональной энергетики. 2020. № 2 (46). С. 33—42.

# СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**МАННАНОВ Эмиль Рамилевич** — инженер-конструктор 1 категории, АО «Силовые машины», без степени.

E-mail: emil-mannanov@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9988-793X

**СТЕПАНОВ Александр Андреевич** — начальник технологического отдела по изоляционнообмоточным процессам и материаловедению, AO «Силовые машины», без степени. E-mail: Stepanov AA@power-m.ru

**КОСТЕЛЬОВ Андрей Михайлович** — главный специалист по обмоткам турбогенераторов, *АО «Силовые машины»*, без степени.

E-mail: Kostelov AM@power-m.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3242-310X

**АНДРЕЕВ Александр Михайлович** — *главный специалист, АО Силовые машины, д-р техн. наук.* E-mail: alexandre 1949@yahoo.com

#### **REFERENCES**

- [1] M. Lévesque, É. David, C. Hudon, M. Bélec, Effect of Surface Degradation on Slot Partial Discharge Activity // IEEE Trans. Dielec. Electr. Insul., 2010, v. 17, pp. 1428–1440.
- [2] M. Liese, M. Brown, Design-Dependent Slot Discharge and Vibration Sparking on High Voltage Windings // IEEE Trans. Dielec. Elect. Insulation. 2008, v. 15, no. 4, pp. 927–932.
- [3] **A. Akbari, M. Rahimi, P. Werle, H. Borsi,** Fault Localization and Analysis for a Damaged Hydrogenerator and a Proposal to Improve the Standard for Generator Commissioning Tests // IEEE Electrical Insulation Magazine 2021, v. 36, no. 3, pp. 19–26.
- [4] **Y. Xia**, Principles and Characteristics of Vibration Sparking in High Voltage Stator Slots // IEEE Trans. Dielec. Elect. Insulation. 2013, v. 20, no. 1, pp. 42–53.
- [5] T. Hirakawa, A. Kumada, K. Hidaka, Surface Potential Measurement of Model Stator Bar with Stress Grading System by Field Sensor // IEEE Transactions on Dielectrics and Electri-cal Insulation 2019, v. 26, no. 4, pp. 1146–1157.
- [6] A. Litinsky, G. Schmidt, F. Pohlmann, H. Hirsch, Ageing of corona protection material on rotating machines // 2017 IEEE Electrical Insulation Conference (EIC), pp. 356–359.
- [7] The effect of discharge activity on the performance of corona-protective semiconducting coatings of the stator bar insulation / A.S. Reznik, I.O. Ivanov, T.M. Shikova, A.M. Andreev, E.R. Mannanov // Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering Conference (EIConRusNW), 2021 IEEE NW Russia. 2021. pp. 1228—1231.
- [8] **V.M. Pak, S.G. Trubachev,** Novyye materialy i sistemy izolyatsii vysokovoltnykh elektricheskikh mashin. M.: Energoatomizdat, 2007. 416 s.
- [9] **G.C. Stone,** Impact of Slot Discharge and Vibration Sparking on Stator Winding Life in Large Generators // IEEE Electr. Insul. Mag., 2008. v. 24, no. 5, pp. 14–20.
- [10] **H. Iwabuchi, T. Oyama,** Breakdown Phenomena across Micrometer Scale Surface Gap under Negative Voltage Application // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation 2019, v. 26, no. 5, pp. 1377–1387.
- [11] **G.C. Montanari, P. Seri,** A Partial Discharge—Based Health Index for Rotating Machine Condition Evaluation // IEEE Electrical Insulation Magazine 2018, v. 34, no. 2, pp. 17–23.
- [12] **E.R. Mannanov**, O dielektricheskikh materialakh s vysokoy teploprovodnostyu dlya sistem elektricheskoy izolyatsii vysokovoltnykh elektricheskikh mashin: obzor otechestvennoy i zarubezhnoy literatury // Globalnaya energiya. 2021. T. 27, № 4. S. 42–67. DOI: 10.18721/JEST.27404
- [13] V.O. Belko, Y.K. Petrenya, A.M. Andreev, A.M. Kosteliov, M.B. Roitgarz, Numerical Simulation of Discharge Activity in HV Rotating Machine Insulation. 2019 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus). DOI: 10.1109/eiconrus.2019.8657272
- [14] **A.M. Andreyev, I.A. Andreyev, V.O. Belko, A.S. Reznik, A.N. Smirnov, A.A. Stepanov,** Modelirovaniye elektrorazryadnykh protsessov dlya optimizatsii koronozashchitnoy sistemy izolyatsii vysokovoltnykh mashin // Problemy regionalnoy energetiki. 2020. № 2 (46). S. 33–42.

## **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

Emil R. MANNANOV – JSC "Power machines".

E-mail: emil-mannanov@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-9988-793X

**Alexander A. STEPANOV** – *JSC "Power machines"*.

E-mail: Stepanov\_AA@power-m.ru

**Andrey M. KOSTELOV** – *JSC "Power machines"*.

E-mail: Kostelov\_AM@power-m.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-3242-310X

Alexander M. ANDREEV – JSC "Power machines".

E-mail: alexandre1949@yahoo.com

Поступила: 07.03.2023; Одобрена: 04.04.2023; Принята: 05.04.2023. Submitted: 07.03.2023; Approved: 04.04.2023; Accepted: 05.04.2023.

Материал был ранее опубликован. Ссылка для цитирования: Исмагилов З.Р., Матус Е.В., Исмагилов И.З. Получение водорода из шахтного метана. З-й ежегодный доклад Ассоциации "Глобальная энергия". С. 69—101. Оригинальный полный текст доклада доступен по ссылке: https://globalenergyprize.org/ru/wp-content/uploads/2022/06/02545\_22\_brosh\_GlobalEnergy\_block\_preview-2.pdf

3.Р. Исмагилов<sup>1</sup>, Е.В. Матус<sup>2</sup>, И.З. Исмагилов<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, г. Кемерово, Россия;

<sup>2</sup> Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск, Россия;

# ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДА ИЗ ШАХТНОГО МЕТАНА

Введение. В настоящее время объем производства водорода в мире оценивается в 75 млн т/год и в ближайшие 5 лет ожидается его увеличение на 30 % [1]. Углубление переработки нефти, развитие производства аммиака, метанола, синтетического жидкого топлива обуславливают неуклонный рост потребления водорода. Наряду с его востребованностью в традиционных областях применения, прогнозируется его активное использования в энергетике, где водород благодаря высокой энергонасыщенности и экологической чистоте рассматривается как наиболее перспективный энергоноситель (рис. 1).

Компания Bloomberg New Energy Finance предлагает три сценария достижения нулевых выбросов к 2050 году, отличающихся вкладом основных энергоресурсов (ископаемое топливо, ВИЭ, атомная энергетика) в структуру энергоснабжения (рис. 2). В "зеленом" и "красном" сценариях развития приоритет в получении чистой электроэнергии отдается ВИЭ и атомной энергетике соответственно при сокращении потребления ископаемого топлива с сегодняшнего уровня 85% до 7-10%. В "зеленом" сценарии спрос на водород в 2050 году составит  $\sim 1318$  млн т/год, увеличив свой вклад в структуре электропотребления от 0.002 до 22%. В "сером" сценарии развития, где уголь и газ продолжат использоваться для выработки электроэнергии и будут реализованы технологии улавливания и хранения  $CO_2$ , спрос на водород в 2050 году составит  $\sim 190$  млн т/год.

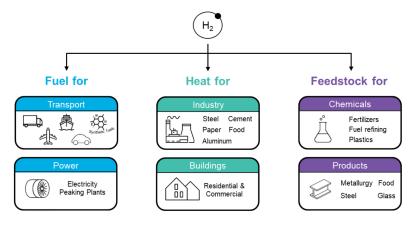


Рис. 1. Основные области применения водорода в рамках водородно-ориентированной экономики [2]

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск, Россия



Рис. 2. Вклад основных энергоресурсов в структуру энергоснабжения в настоящее время и в будущем в зависимости от сценария развития энергетики [3]

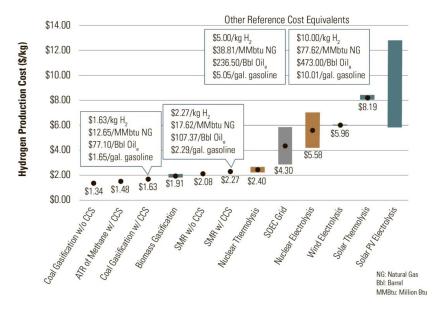


Рис. 3. Стоимость водорода в зависимости от применяемой технологии его получения [7]

С одной стороны уголь рассматривается как наиболее грязное топливо с высоким уровнем углеродного следа и вдобавок к этому эмиссии метана угольных пластов вносят значительный вклад в состав парниковых газов и в глобальное потепление. С другой стороны с увеличением роли водорода как энергоносителя угольная промышленность имеет очень высокий потенциал его производства как из угля, так и из метана.

В настоящее время стоимость возобновляемого водорода существенно выше, чем полученного по традиционным технологиям (рис. 3). Стоимость водорода, производимого именно из угля имеет минимальные значения даже при совместном применении технологии улавливания и захоронения углекислого газа (carbon capture and storage, CCS). В Австралии разрабатывается проект Latrobe Valley (также называемый Hydrogen Energy Supply Chain project), который состоит из пилотной установки по газификации бурого угля для производства водорода [4]. План состоит в том, чтобы интегрировать производство  $H_2$  с технологиями утилизации  $CO_2$  и его доставки потребителям в сжиженном виде (рис. 4). В Китае уголь в производстве водорода играет уже ключевую роль (62% против общемирового вклада 18%) и это направление продолжает развиваться [5]. Крупнейшая установка по производству водорода из угля находится на территории Внутренней Монголии (Китай) и включает два реактора для газификации угля, перерабатывающих по 2250 т угля в день [6].

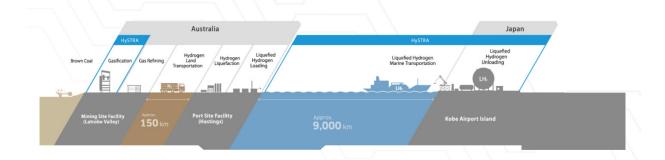


Рис. 4. Пилотный проект цепочки поставок водородной энергии между Австралией и Японией: водород из бурого угля [8]

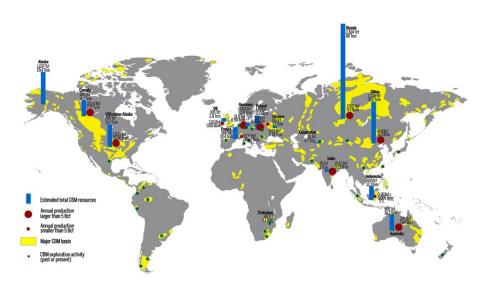


Рис. 5. Ресурсы метана угольных пластов и объемы его добычи в мире [10]

В данном обзоре рассмотрены научные основы и перспективные технологии получения водорода из метана угольных пластов и угольного производства.

#### Ресурсы метана угольных пластов

Угольные пласты содержат значительные запасы углеводородов, состоящих в основном из метана (80-98%) и небольших количеств диоксида углерода, азота, этана, пропана и бутана. В ноябре 2011 года метан угольных пластов (МУП) был признан самостоятельным полезным ископаемым и внесен в Общероссийский классификатор полезных ископаемых и подземных вод (код 111021111, дополнительно включено изменениями N 1/2011) [9].

Мировые ресурсы метана в угольных пластах оцениваются в 113—201 трлн м<sup>3</sup>, из которых перспективными для разработки считаются 30—42 трлн м<sup>3</sup> [10]. Наибольшие объемы МУП находятся в России, Китае, США, Канаде, Австралия, Индонезия, Польша, Германия и Франция (рис. 5).

В РФ запасы МУП составляют ~80 трлн м<sup>3</sup> [11]. Более половины ресурсов сосредоточены в Западно-Сибирском (40%) и Тунгусском (24%) угольных бассейнах, затем следуют Кузнецкий (16%), Ленинский (12%), Таймырский (5%) и Печорский (2%) бассейны (рис. 6). К потенциально пригодным месторождениям для промышленной разработки относят Кузнецкий и Печорский

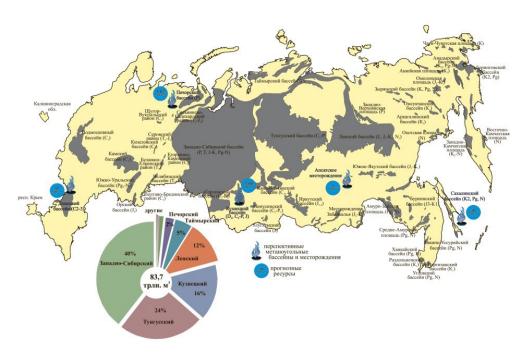


Рис. 6. Ресурсы метана угольных пластов в РФ [12]

бассейны, поскольку они характеризуются хорошей изученностью, оптимальной глубиной залегания угольных пластов и их достаточной газоносностью [12].

#### Характеристика и классификация метана угольной отрасли

Свойства газа угольных пластов, в частности его происхождение, состав и количество, в угольных пластах широко варьируется и определяется степенью метаморфизма угля. Содержание метана на тонну угля варьируется от низких  $(4-6 \text{ m}^3/\text{T})$  до высоких  $(15-20 \text{ m}^3/\text{T})$  значений (рис. 7).

В международной и Российской классификации используют несколько наборов терминологий для обозначения метана угольной отрасли в зависимости от стадии технологического процесса и в настоящее время наиболее устоявшимися являются четыре основных термина, характерных различным стадиям процесса добычи угля и отличающиеся содержанием метана, и соответственно соотношением концентраций метана и воздуха:

- (1) VAM» Ventilation Air Methane. Метан, содержащийся в вентиляционном газе шахты (вентиляционный метан). Концентрация метана менее 1%;
- (2) «СММ» Coal Mine Methane. Метан из угольных шахт, извлекаемый за счет попутной дегазации (шахтный/дегазационный метан). Концентрация метана 25-60%;
- (3) «AMM» Abandoned Mine Methane. Метан из закрытых угольных шахт. При извлечении его путем дегазации концентрация метана может составлять 60—80%;
- (4) «CBM» Coal Bed Methane. Метан из неразгруженных угольных пластов, извлекаемый в ходе предварительной дегазации через скважины, пробуренные с поверхности. Концентрация метана более 80%.

# Ситуация метана угольной отрасли в РФ

В РФ метан из угольных пластов извлекается преимущественно попутно, на полях действующих шахт системами шахтной дегазации. Единственным исключением является совместный Администрации Кемеровской области и ПАО «Газпром» инновационный Проект по добыче метана из угольных пластов в Кузбассе, в рамках которого метан добывается как самостоятельное полезное ископаемое [14]. Добываемый из угольных пластов метан (СВМ) используется на га-

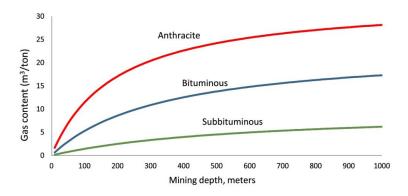


Рис. 7. Зависимость газоносности угля от его сорта и глубины залегания [13]

зопоршневых электростанциях, обеспечивающих электроэнергией местные производственные площадки [15].

Проекты по улавливанию газа дегазационных систем действующих шахт (тип метана — СММ, шахтный метан), его подготовке и использованию реализуются лишь в нескольких компаниях угольной отрасли. В частности, в 2020 году компания СУЭК утилизировала 4.8 млн м³ (67 651 т  $CO_2$ -экв.) метана, что составило не более 2% от общего объема выбросов метана. Более высокие показатели достигнуты на предприятиях ОА «Воркутауголь», где по данным за 2018 год переработано 77.5 млн м³ метана, что равнялось 73% от общего объема дегазационного метана [16]. В компании Сибуглемет разработана экологическая стратегия развития, включающая программу по утилизации шахтного метана [17]. Главным направлением утилизации метана дегазационных систем действующих шахт (СММ) как и рассмотренного выше СВМ, в РФ является его использование для выработки электрической и тепловой энергии.

Отдельной проблемой является газовыделения на территориях, выведенных из эксплуатации шахт, и прилегающих к ним районов, что приводит к опасным для населения концентрациям метана (АММ). Примерами могут служить шахты Приморского края [18], где из-за отсутствия полного затопления давно выведенных из эксплуатации шахт остается нестабильная ситуация с выбросами метана на поверхность. Отмечено, что пассивная дегазация через дегазационные скважины недостаточна, требуется принудительная дегазация выработанного пространства шахт. При этом концентрация метана на поле шахт может достигать  $\sim 35\%$ , а в выбросах дегазационных скважин — до 75% [18].

Согласно нормативным документам [19], запрещается использовать добываемый при дегазации метан с содержанием ниже 25% на факельных установках, 30% — в качестве топлива для котельных установок, 25% — на газомоторных установках и с содержанием ниже 50% — для бытовых нужд.

# Рациональная утилизация метана в водород для решения вопроса безопасности шахт и утилизации парникового газа

Угольная отрасль является источником эмиссии метана, что имеет отрицательные последствия с точки зрения безопасности горных работ и состояния окружающей среды.

Метан — взрывоопасный газ. Особенно критическим является его содержание в воздухе от 5 до 15%. Транспортировка, сбор или использование метана должны осуществляться в пределах не менее 2.5-кратного нижнего предела взрываемости (2.0%) и не менее 2-кратного верхнего предела взрываемости (30%) [20]. На сегодняшний день частота и сила взрывов метана при добыче угля, несмотря на применяемые меры, остаются недопустимо высокими.

Метан является интенсивным парниковым газом. Радиационная эффективность метана, зависящая от спектральных характеристик молекулы, равна  $1.37 \cdot 10^{-5} \ \mathrm{Bt \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}}$ , а время его жиз-

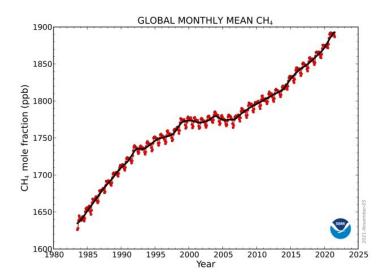


Рис. 8. Изменение концентрации метана в атмосфере [21]

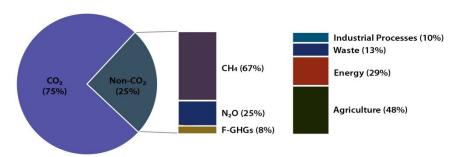


Рис. 9. Структура и объемы выбросов парниковых газов [22]

ни в атмосфере достигает  $12\pm3$  года. Потенциал глобального потепления (ПГП) СН<sub>4</sub> в 84 раза превышает ПГП СО<sub>2</sub> на временном горизонте 20 лет и в 28 раз — на временном горизонте 100 лет. Средняя глобальная концентрация метана в приповерхностном слое атмосферы растет: в 1750 г. она составляла  $722\pm25$  ppb, в 2011 г. —  $1803\pm2$  ppb, а в 2021 г. достигла  $1890\pm2$  ppb (рис. 8).

В валовой структуре глобальных выбросов парниковых газов метан занимает второе место после  ${\rm CO_2}$  (рис. 9). Количество его выбросов в год суммарно равно ~ 8046 MTCO $_2$ -экв, от угольной отрасли составляет 967 MTCO $_2$ -экв (12%) или 34.5 MTCH $_4$ . Как уже отмечалось выше,  ${\rm CH_4}$  поступает в атмосферу из угольных пластов в результате естественной эрозии, разломов или добычи угля. Считается [22], что 98% выбросов метана в угольной отрасли происходит в ходе подземной разработки угольных пластов. Вклад угольной отрасли в структуре выбросов иных, чем  ${\rm CO_2}$ , парниковых газов составляет 8.1 % (рис. 10).

По данным Международного Энергетического Агентства (International Energy Agency, IEA) за 2020 год, первое место по объему выбросов метана объектами угольной промышленности занимает Китай — 22.31 Мт [23]. Выбросы в РФ ниже — 5.7 Мт, но превышают выбросы метана в угольной отрасли стран ЕС (2.74 Мт), США (2.10 Мт), Индии (1.27 Мт), Индонезии (1.18 Мт) и Австралии (1.13 Мт). При современных темпах развития добычи угля, прогнозируется дальнейший рост поступления метана в атмосферу.

В РФ в стратегических документах заявлены целевые индикаторы экологической безопасности угольной промышленности (УП). Согласно [18], удельный выброс загрязняющих веществ

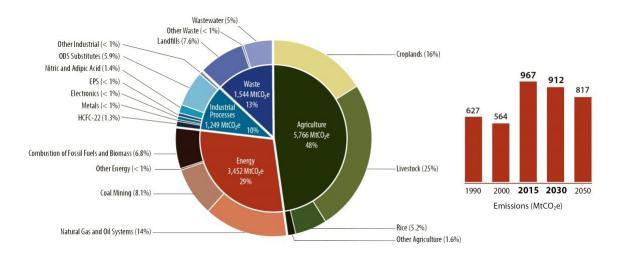


Рис. 10. Источники выбросов иных, чем  ${\rm CO_2}$ , парниковых газов (а) и объем выбросов метана в угольной отрасли по годам (б) [22]

 $У\Pi$  в атмосферу в 2019 году составил 2.5 кг/т добычи, из них уловлено и обезврежено вредных веществ не более 5%.

# Мировой опыт вовлечение метана угольной отрасли в топливно-энергетический комплекс и химическую промышленность

Согласно базе данных Глобальной инициативы в области метана (Global Methane Initiative, GMI) существует более 300 проектов по утилизации шахтного/дегазационного метана (СММ) [24]. Проекты имеют различный статус (начинающие, действующие, завершенные) и реализуются в 15 странах мира, из которых лидерами являются Китай, США и Германия. Действующих по состоянию на 2021 год проектов — 260, из них по типам газа: 152 проекта связано с утилизацией СММ, 4 проекта — с VAM (шахтный вентиляционный метан) и 104 проекта — с AMM (метан закрытых угольных шахт) (рис. 11).

Главным образом, это проекты по использованию СММ и АММ для выработки тепла и электроэнергии (рис. 11). Низкоконцентрированные метановоздушные смеси (VAM) также используют для производства электроэнергии либо, что чаще, подвергают простому сжиганию с выбросом углекислого газа в атмосферу [20, 25–27]. Например, при добыче угля в Китае, провинция Шаньси реализуется ряд проектов (TUNLAN, MALAN, DUERPING) по минимизации выбросов шахтного метана (CMM, VAM) и его оптимальной утилизации [28].

Принципы комплексного подхода, предусматривающие эффективное улавливание метана и переработку в целях получения энергии путем сжигания, изображены на рис. 12. Подчеркнем, что в этом случае в атмосферу вместо  $CH_4$  поступает другой парниковый газ  $-CO_3$ .

На лабораторном уровне разрабатывается ряд технологий утилизации VAM (рис. 13), в частности процессы низкотемпературного более экологического каталитического сжигания [30—32].

## Получение водород из метана угольных пластов

Отличительной характеристикой МУП является значительные изменения дебита и неоднородность состава. Содержание метана зависит от типа газа (VAM, CMM, AMM, CBM) и варьируется в очень широком диапазоне, что накладывает определенные ограничения на использование традиционных технологий, применяемых при переработке природного газа. Соответственно, существует две основные возможности. Первое — его кондиционирование (очистка от примесей, концентрирование) до параметров, пригодных для дальнейшей химической переработки тради-

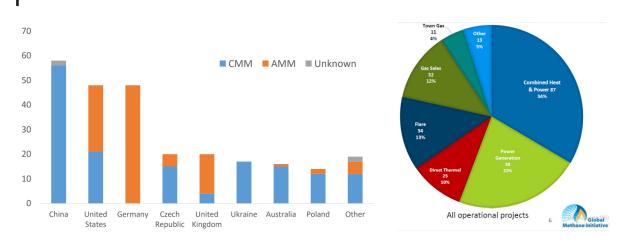


Рис. 11. Количество проектов по утилизации метана угольной отрасли для разных стран мира и типы проектов по утилизации шахтного/дегазационного метана CMM [24]

- Maximise gas drainage capture
- Optimise utilisation of the drained coal mine methane (CMM)
- Thermal destruction of surplus CMM
- Destruction of the methane in the ventilation air (VAM)
- Exploit waste heat

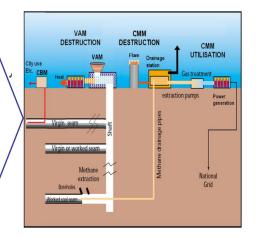


Рис. 12. Иллюстрация принципов добычи угля с практически нулевыми выбросами по метану [29]

ционными методами для получения водорода. Второе — переработка имеющейся метановоздушной смеси.

Первый вариант может быть реализован для высококонцентрированных по метану газов (СВМ, АММ). В этом случае при использовании рациональных методов деоксигенации, разделения и концентрирования получается газ, состоящий на 100% из метана, что делает возможным его закачку в имеющийся трубопровод природного газа или химическую переработку методами конверсии в полезные продукты в первую очередь водород, а также в другие полезные продукты: синтез-газ, углеродные наноматериалы,  $C_1$ -оксигенаты,  $C_2$  и ароматические углеводороды, (рис. 14) [33-42].

Второй вариант ориентирован на получение водорода из менее концентрированных по метану газов (СММ, АММ) и возникает необходимость разработки и освоения технологий переработки газа переменного состава, включающего метан (30–80%), воздух, пары воды и углекислый газ. Это направление привлекательно тем, что по существу имеется реакционная смесь содержащая метан и кислород и наиболее перспективными в этом случае являются методы парциального и комбинированного каталитического риформинга метана в водородсодержащий газ. И здесь важной на сегодняшний день задачей является создание каталитических процессов, обеспечиваю-

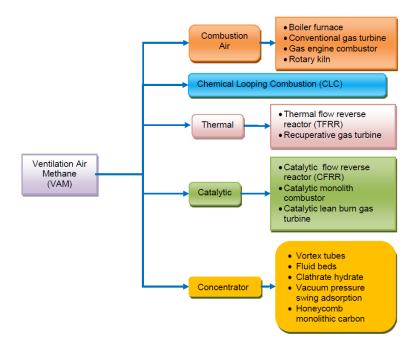


Рис. 13. Способы утилизации VAM [31]

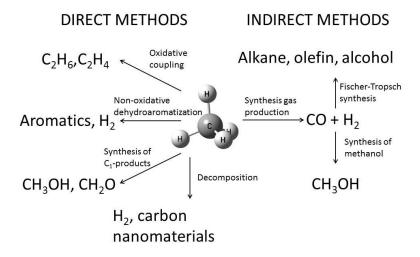


Рис. 14. Методы прямой и непрямой конверсии метана в полезные продукты [43]

щих высокую и стабильную конверсию метановоздушной смеси переменного состава [33–42, 44–53, 54–62].

#### Технологии очистки, разделения и концентрирования

Для получения водорода из высоконцентрированных газов угольных пластов (СВМ, АММ) является целесообразным повышение качества газа путем удаления примесей (азот, кислород, пары воды, оксиды углерода), что открывает возможность их переработки стандартными методами газохимии. Отделение метана от азота — наиболее технически сложная стадия — возможно путем использования молекулярных сит, адсорбции при переменном давлении (Pressure Swing Adsorption, PSA), абсорбции растворителем, криогенных или мембранных технологии [63]. Сле-

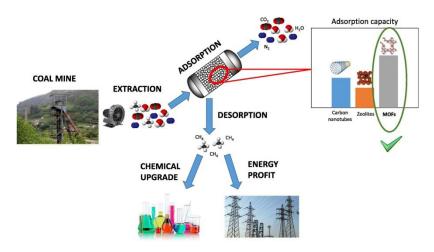


Рис. 15. Переработка VAM: концентрирование метана из разбавленных потоков систем вентиляции шахт [64]

дующим после удаления азота наиболее технически сложным и дорогостоящим процессом является удаление кислорода — деоксигенация. Для очистки угольного газа от углекислого газа доступны коммерческие технологии, включая аминовую очистку, мембранную технологию и селективную адсорбцию. Осушку угольного газа в основном проводят на молекулярных ситах.

С целью очистки и концентрирования метана из вентиляционных систем шахт (VAM) разрабатываются специальные адсорбенты, отличающиеся высокой емкостью и селективностью по метану, а также устойчивостью к парам воды (рис. 15) [64, 65].

Привлекает внимание метод некаталитической деоксигенации СММ путем пропускания газа через нагретую пустую породу, что позволяет одновременно использовать два вида побочных продуктов угольной шахты [66]. При повышенной температуре кислород взаимодействует с углеродом, содержащимся в отвальных отходах и промпродукте обогащения, основными минеральными компонентами которой являлись оксиды кремния (23.8 мас.%), алюминия (17.7 мас.%), железа (0.8 мас.%) и титана (1.0 мас.%). Показано, что и температура, и скорость потока газа влияют на эффективность деоксигенации. Полное удаление кислорода из смеси, моделирующей СММ ( $CH_4 = 43\%$ ,  $O_2 = 12\%$ ,  $N_2 = 45\%$ ), достигалось при температуре 650°C и скорости 15 л/ч. При этом потери метана за счет его разложения составили не более 0.2 % [66].

#### Разложение метана

Получение водорода разложением метана — эффективный способ без выделения углекислого газа в атмосферу [44—56]. Этому методу посвящено огромное количество исследований и разрабатываются несколько инновационных каталитических технологий, поскольку принципиальным преимуществом этого метода является получение чистого водорода с одновременным производством широкого спектра уникальных углеродных материалов: углеродные нановолокна (УНВ), углеродные нанотрубки (УНТ), графен, различные сорта аморфного углерода и др.

$$CH_4 \rightarrow C + H_2$$

Исследована возможность получения водорода и второго полезного продукта — графена путем пиролиза метана в электродуговой плазме [67, 68]. К преимуществам метода авторы относят возможность использования в качестве сырья СВМ без его предварительной очистки. Метод допускает присутствия небольших примесей азота и углекислого газа, которые в плазме эффективно превращаются в активные радикальные частицы, которые, в свою очередь, оказывают некоторый каталитический эффект в конверсии СВМ (рис. 16).

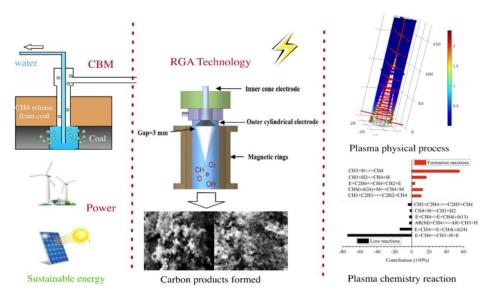


Рис. 16. Схематическое изображение получения водорода из метана угольных пластов с использованием плазмы RGA (rotating gliding arc (RGA) plasma) [67]

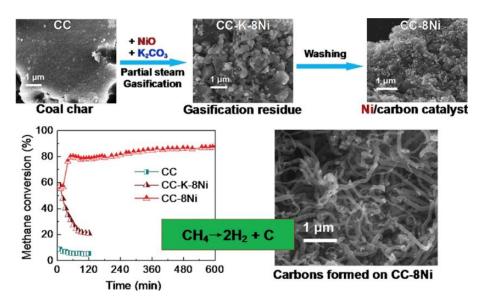


Рис. 17. Получение водорода путем разложения метана на никель-углеродных катализаторах, полученных in situ при паровой газификации полукокса [70]

Большое число исследований посвящено получению водорода и с точки зрения создания малоотходных технологий привлекательными являются каталитические системы на основе отходов (побочных продуктов, полупродуктов) самой угольной промышленности [69—71]. Например, предложена стратегия приготовления Ni/C катализаторов для разложения метана путем добавления оксида никеля и  $K_2CO_3$  при паровой газификации полукокса (рис. 17). В ходе газификации формируются кристаллиты никеля Ni $^\circ$ , с одновременным производством газа, богатого водородом, и композитных никель-углеродных материалов. В целом при использовании этих катализаторов достигается высокая конверсия метана (до 80-87% при  $850^\circ C$ ) с совместным образованием водорода и нитевидного углерода.

#### Риформинг метана

Риформинг метана — один из основных традиционных способов получения водорода в газохимии. Он включает три стадии: 1) риформинг метана с образованием смеси  ${\rm CO+H_2}$  (синтез-газ); 2) конверсия  ${\rm CO}$  с получением  ${\rm H_2}$  и  ${\rm CO_2}$ ; 3) очистка от  ${\rm CO_2}$ . Это самый дешевый и энергоэффективный метод, но для того, чтобы избежать выбросов  ${\rm CO_2}$ , требуется применение технологий его улавливания и хранения [72, 73]. Стадию риформинга метана проводят методами паровой, окислительной или углекислотной конверсии, а также путем комбинации данных реакций. Каждый из этих способов имеет свои преимущества и недостатки, обеспечивает получение газа с различным содержанием водорода. Выбор метода, как правило, обусловлен дальнейшим использованием синтез-газа. Видно (табл. 1), что для максимальное содержание водорода достигается в случае парового риформинга метана, минимальное — углекислотного.

Таблица 1 Соотношение  $H_2$ /СО в синтез-газе, полученном в различных процессах риформинга метана, и его основное применение [74]

Процесс риформинга метана	Соотношение H <sub>2</sub> /CO в газе риформинга	Применение
Паровой риформинг с дальнейшей реакцией конверсии СО водяным паром	> 3	Получение ${ m H_2}$ и аммиака
Паровой риформинг	2–3	Синтез метанола
Паровой риформинг или парциальное окисление	2-2.5	Синтез Фишера — Тропша для получения бензина и легких олефинов
Паровой риформинг или парциальное окисление	1.7–2	Синтез Фишера— Тропша для получения парафинов и дизельного топлива
Углекислотный риформинг	≤1	Получение уксусной кислоты, поликарбонатов

#### Паровой риформинг метана

Паровой риформинг метана (1) — эндотермический процесс, осуществляемый в присутствии катализаторов при температуре  $800-1000^{\circ}$ С, давлении 0.3-2.5 МПа и высоком отношении  $H_2O/CH_4=2.5-3.0$ . Данный процесс позволяет получать синтез-газ с высоким содержанием водорода  $H_2/CO=3$ , однако имеет определенные недостатки, характеризуется высокими капиталовложениями, низкой энергоэффективностью и быстрой дезактивацией катализатора за счет коксообразования и отравления сероводородом.

$$CH_4+H_2O \leftrightarrow CO+3H_2$$
  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = +226$  кДж/моль. (1)

Запатентованные технологии производства водорода методом парового риформинга в присутствии катализаторов предлагаются многими компаниями: Linde Engineering [75], Air Liquide Engineering & Construction [76], Haldor Topsoe [77]. В частности, по технологии SMR- $X^{TM}$  от Air Liquide Engineering & Construction получение водорода происходит без попутного производства пара, что отличает ее от традиционной паровой конверсии метана бо́льшим значением теплового КПД и меньшим выбросом  $CO_2$  [76]. В процессе парового риформинга обессеренное углеводородное сырье (природный газ, отходящий газ, ШФЛУ или нафта) подогревается, смешивается с паром и подвергается конверсии в водород, монооксид углерода и диоксид углерода (рис. 18).

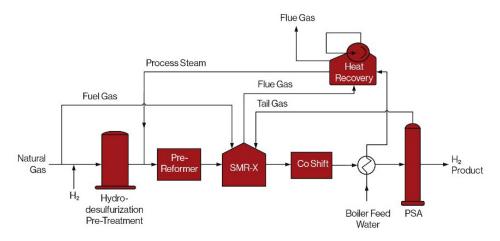


Рис. 18. Производство водорода по технологии паровой конверсии метана без отвода пара SMR-X™ [76]

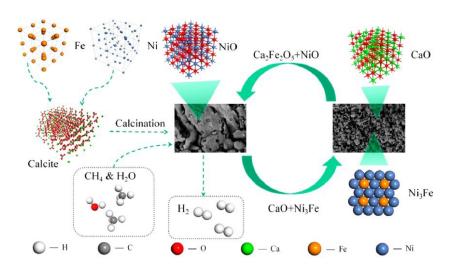


Рис. 19. Схема процесса получения водорода путем паровой конверсии метана в режиме химического циклирования [86]

Смесь CO с паром подвергается конверсии, продуктами которой являются дополнительный водород и  $CO_2$  (2). Затем водород отделяется путем адсорбции.

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
  $\Delta_r H_{298}^\circ = -41 \text{ кДж/моль.}$  (2)

Несмотря на то, что процесс получения водорода методом парового риформинга метана успешно внедрен в производство, ведутся дальнейшие работы по оптимизации характеристик катализатора и процесса в целом. К передовым способам улучшения характеристик процесса паровой конверсии метана также можно отнести его сопряжение с адсорбцией  $CO_2$  [78, 79], использование микрореакторных установок [80, 81] или технологии химического циклирования с применением сложных оксидных материалов в качестве носителей кислорода вместо молекулярного кислорода из газовой фазы:  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  [82], Ce-Fe-Zr-O/MgO [83],  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  с добавками Ce и Ca [84],  $SrFeO_{3-\delta}$  [85]. В работе [86] в качестве доступного и эффективного носителя кислорода предложен модифицированный никелем и железом кальцит. Из схемы на рис. 19. видно, что в процессе реакции  $CH_4$  взаимодействует с решеточным кислородом  $Ca_2Fe_2O_5$  и NiO с образова-

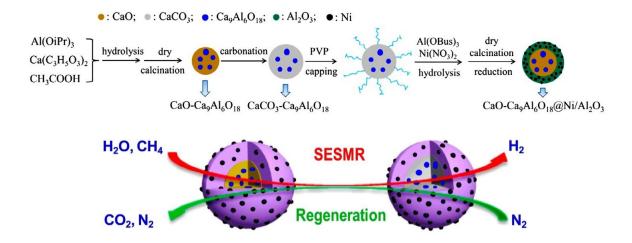


Рис. 20. Схема получения бифункционального материала и его принцип действия в процессе получения водорода по реакции парового риформинга метана [79]

нием  $H_2$ ,  $CO_2$ , CO и C. В результате образуется смесь CaO и  $Ni_3$ Fe, окисление которой замыкает цикл. Обработка оксидных материалов в реакторе парами воды позволяет получить дополнительные порции водорода за счет конверсии углеродистых отложений (3). Сообщается о высокой селективности образования водорода (93%) при конверсии метана 96%.

$$C + H_2O = H_2 + CO.$$
 (3)

Применение бифункциональных материалов со структурой ядро-оболочка, сочетающих в себе свойства адсорбента и катализатора, в процессе парового риформинга метана позволяет увеличить выход водорода и снизить углеродный след производства [79, 87, 88]. Разработан материал CaO-Ca<sub>9</sub>A<sub>16</sub>O<sub>18</sub>@Ca<sub>5</sub>A<sub>16</sub>O<sub>14</sub>/Ni с содержанием CaO 13 мас. % и соотношением ядро (CaO-Ca<sub>9</sub>A<sub>16</sub>O<sub>18</sub>)/ оболочка (Ni/Ca<sub>5</sub>A<sub>16</sub>O<sub>14</sub>) равном 0.2 (рис. 20), демонстрирующий 100% сорбцию CO<sub>2</sub> в течение 60 циклов реакции-регенерации.

# Парциальное окисление метана

Состав СММ изменяется в широком диапазоне, но его основными компонентами являются метан и воздух, что полностью подходит для получения водорода по реакции парциального окисления метана. Парциальное окисление метана (4) слабо экзотермический процесс ( $\Delta_{\Gamma}^{H^o}$  = -44 кДж/моль), который проводят в присутствии катализаторов при температуре  $800-900^{\circ}$ С и давлении 2-4 МПа. Этот процесс обеспечивает получение синтез-газа с мольным соотношением  $H_2/CO=2$ , что благоприятно для дальнейшего его превращения в метанол или углеводороды по реакции Фишера-Тропша, но недостаточно выгодно с точки зрения получения водорода. Он не требует дополнительного подвода тепла, однако характеризуется низкой стабильностью и безопасностью за счет высокой вероятности воспламенения смеси, образованием зон перегрева, спекания и дезактивации катализатора.

$$CH_4 + 0.5_2O \leftrightarrow 2CO + 3H_2 \cdot \Delta_r H_{298}^\circ = -44 \text{ кДж/моль.}$$
 (4)

В результате парциального окисления метана, как и в случае его парового риформинга, помимо водорода, образуются оксиды углерода и вода. При использовании метановоздушной смеси (СММ) в качестве исходного углеводородного сырья, в отличие от использования природного

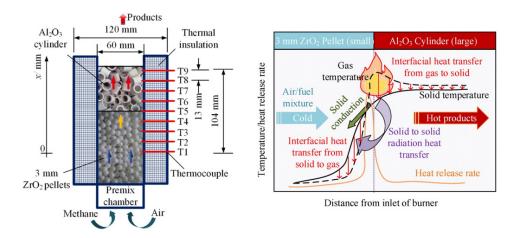


Рис. 21. Схема двухслойного реактора (a) для конверсии метановоздушной смеси в водород-содержащий газ и принцип его работы (б) [90]

газа, не требуется блок разделения воздуха с целью получения кислорода для реакции. Конвертированный газ после реакции охлаждается с образованием пара высокого давления,  $CO_2$  удаляется в установке аминовой очистки. Для выделения водорода используются мембраные, адсорбционные или криотехнологии.

Процесс парциального окисления может проводиться без катализатора. В этом случае температура процесса составляет более 1000°C. Предложена технология некаталитического «матричного» риформинга углеводородных газов, включая метан, в синтез-газ и водород [89]. Проведение реакции превращения СММ в горелке с пористым наполнителем обеспечивает одновременное производство тепла и водорода, который может использоваться в качестве основного сырья для твердооксидных топливных элементов (ТОТЭ) (рис. 21). Оптимизация дизайна двухслойных «матричных» горелок позволила путем парциального риформинга СММ получить газ с максимальной концентрацией по водороду — 12.3%. Показано [90], что на эффективность процесса оказывают влияние геометрия пористых наполнителей, скорость потока и температура предварительного нагрева реакционной смеси. КПД устройства составляет ~50%.

В присутствии катализаторов температура процесса, необходимая для достижения высоких значений конверсии метана и выхода продуктов, становится ниже 1000°С. С целью интенсификации процесса разрабатываются мембранные реакторы, в которых совмещена функция разделения воздуха и каталитического парциального окисления метана [91—94]. В этом случае кислород, содержащийся в воздухе проходит через кислород-проводящую мембрану и используется для окисления метана в синтез-газ (рис. 22). Использование воздуха снижает эксплуатационные расходы и сводит к минимуму угрозу безопасности, связанную с работой с чистым кислородом. Дополнительным преимуществом каталитических мембранных реакторов является равномерное распределение температурного профиля, что решает проблему перегрева входной части слоя катализатора, где кислород газовой фазы расходуется на полное окисление метана.

Предложен процесс окислительной конверсии СММ в электрохимической ячейке ТОТЭ с каталитически активным анодом [95, 96] с удалением кислорода из смеси СММ методом PSA для регулирования состава смеси и предотвращение риска взрыва (рис. 23).

# Углекислотный (сухой) риформинг метана

Углекислотный (сухой) риформинг метана (5) эндотермический процесс, осуществляемый в присутствии катализаторов при температуре  $900-1000^{\circ}$ С. Существенным его преимуществом является то, что происходит одновременная утилизация двух основных парниковых газов —  $CO_{2}$  и

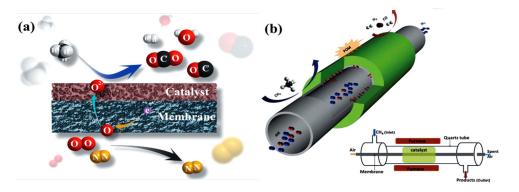


Рис. 22. Устройство мембранного реактора для парциального окисления метана [74]

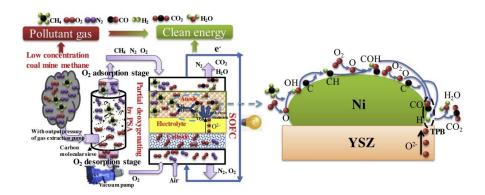


Рис. 23. Схема утилизации метановоздушной смеси (СММ) с применением ТОТЭ [95]

 $\mathrm{CH_{4}}$ . Однако процесс требует подвода тепла, возможно осложнение высокой скоростью образования углеродистых отложений и дезактивацией катализатора. Данная технология, в отличие от парового риформинга и парциального окисления метана, пока не применяется в промышленных масштабах.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$$
  $\Delta_r H_{298}^\circ = +261 \text{ кДж/моль.}$  (5)

Поскольку в этом процессе в большей степени, чем в остальных процессах риформинга, протекают побочные реакции образования углеродистых отложений (6—9), для снижения скорости дезактивации разрабатываются усовершенствованные по составу и структуре катализаторы [97].

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = +74.6 \text{ кДж/моль};$$
 (6)

$$2\text{CO} \leftrightarrow \text{CO}_2 + \text{C} \quad \Delta_r \text{H}_{298}^\circ = -172.5 \text{ кДж/моль};$$
 (7)

$$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O$$
  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = -131.3 \text{ кДж/моль};$  (8)

$$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O$$
  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = -90.1 \text{ кДж/моль.}$  (9)

Увеличение дисперсности активного компонента и прочности его взаимодействия с оксидной матрицей носителя позволяет увеличить устойчивость системы к зауглероживанию. Хорошо

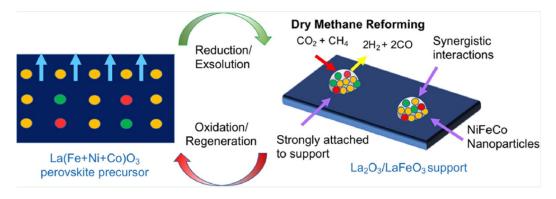


Рис. 24. Генерация каталитически активных наночастиц NiFeCo при восстановлении La(Fe,Ni,Co)O, для углекислотной конверсии метана [98]

зарекомендовал подход, в основе которого лежит in situ образование каталитически активных частиц путем активации сложных оксидов в восстановительной или реакционной среде. Направленная термическая активация сложных оксидов/гидроксидов приводит к разрушению их исходной структуры, зарождению, росту и формированию стабилизированных на оксидной поверхности носителя металлических наночастиц и кластеров (рис. 24).

#### Комбинированные методы

Для преодоления некоторых недостатков традиционных методов конверсии метана и их оптимизации разрабатываются альтернативные комбинированные методы переработки метана угольных пластов. В рамках 7-ой Рамочной Европейской программы — DEMCAMER — «Дизайн и производство каталитических мембранных реакторов путем разработки новых наноструктурированных каталитических и селективных мембранных материалов» нами разработаны катализаторы для реакций автотермического риформинга и димеризации шахтного метана [33, 34, 39, 40, 42, 57–62]. Выполнен большой цикл исследований по каталитическим мембранам и микрореакторам. Пилотные испытания процесса ATR с катализатором ИК СО РАН PdNi/Ce $_{0.5}$ Zr $_{0.5}$ O $_2$ / Al $_2$ O $_3$  в комбинированном реакторе ATR + мембраны показали производительность по водороду — 650–850 Нм $^3$ /ч.

#### Автотермический риформинг метана

Автотермический риформинг метана (ATP  ${\rm CH_4}$ ) рассматривается как наиболее перспективный каталитический процесс получения водорода.

$$2CH_4 + 1/2O_2 + H_2O \rightarrow 2CO + 5H_2.$$

АТР  ${\rm CH_4}$  является комбинацией нескольких реакций, протекающих с выделением (10—12) и поглощением (13) тепла, что обеспечивает его энергетическую выгодность по сравнению с другими процессами конверсии метана в водород-содержащий газ.

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta_r H_{298}^{\circ} = -35.6 \text{ кДж/моль}^{-1};$$
 (10)

$$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O$$
  $\Delta_r H_{298K}^{\circ} = -802 \text{ кДж/моль}^{-1};$  (11)

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \quad \Delta_r H_{298 K}^{\circ} = -41.2 \text{ кДж/моль}^{-1};$$
 (12)

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO \quad \Delta_r H_{298K}^{\circ} = 206.2 \text{ кДж/моль}^{-1}.$$
 (13)

Наряду с оптимальным энергобалансом данная реакция характеризуется достаточно высоким выходом  $H_2$  и, благодаря присутствию кислорода в реакционной смеси, устойчивостью к образованию углеродистых отложений. Для этого процесса метановоздушная смесь дегазационной системы шахты не требует специальной подготовки, необходимо лишь дозирование паров воды [99].

Компанией Торѕое предлагается технология SynCOR<sup>™</sup> в основе которой лежит автотермический риформинг [100]. Установки SynCOR<sup>™</sup>, по сравнению с установками парового риформинга, более компактны и работают при соотношении пар/углерод = 0.6, что снижает стоимость капитальных затрат и эксплуатационные расходы. Для достижения высоких показателей процесса автотермического риформинга метана по выходу водорода или объемной концентрации водорода в водородсодержащем газе, разрабатываются эффективные катализаторы [57–62].

В новом технологическом процессе автотермического риформинга, сопряженного с сорбщией, SE-ATR (sorption-enhanced autothermal reforming) сначала происходит концентрирование метана из газового потока дренажной системы угольной шахты, а затем его автотермический риформинг с улавливанием  $CO_2$  (рис. 25) Экспериментальные результаты процесса обогащения показали [101], что одностадийный процесс адсорбции на углеродсодержащих сорбентах позволяет концентрировать дренажный газ с 4.5% до 31.7% и с 20.3% метана до 79.3%, соответственно. В результате автотермического риформинга смеси 30%  $CH_4$ /воздух в присутствии никелевого катализатора получена газовая смесь с концентрацией  $H_2 \sim 45-47\%$  (на сухой газ).

#### Пароуглекислотный риформинг метана

Пароуглекислотный риформинг метана (14) — экологически безопасный процесс, позволяющий одновременно утилизировать три парниковых газа (углекислый газ, метан, пары воды) и получать водород в составе синтез-газа (смесь  $\rm H_2$  и CO), Процесс отличается возможностью гибкого регулирования соотношения  $\rm H_2/CO$  путем варьирования состава исходного сырья  $\rm CH_4/CO_2/H_2O$  [102].

$$2CH_4 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 3CO + 5H_2$$
  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = +453.0 \text{ кДж/моль.}$  (14)

Компанией Linde разрабатывается процесс по производству синтез-газа DRYREF  $^{\text{тм}}$ , работающий на катализаторе BASF SYNSPIRE  $^{\text{тм}}$  G1-110. При реализации технологии DRYREF значительно снижаются производственные затраты за счет уменьшения потребления пара.

#### Три-риформинг метана

Особое внимание заслуживают три-риформинг метана, сочетающий эндотермические реакции парового и углекислотного риформинга с экзотермическими реакциями парциального и полного окисления. Данный метод имеет ряд преимуществ 1) высокая энергоэффективность — энергозатраты компенсируются собственной энергией исходного углеводордного сырья; 2) высокая гибкость процесса — путем изменения соотношения между исходными реагентами можно получить продукт заданного компонентного состава; 3) снижение скорости побочного процесса коксообразования; 4) химическая утилизация  $CO_2$ . Привлекает внимание возможность использования углеродсодержащих материалов для три-риформинга метана (рис. 26). Например, для смеси  $CH_4$ : $CO_2$ : $N_2 = 1:0.34:0.23:0.5:2.12$  при 750°C в присутствии катализатора 5%Ni@ MWCNT/5%Ce достигается высокая конверсия реагентов 96.8%  $CH_4$ , 38.7%  $CO_2$ , мольное отношение  $H_2$ /CO в продуктах реакции равно 1.9 [103]. В работе [104] CBM моделируется смесью состава  $CH_4$ / $CO_2$ / $N_2$  = 1.0/0.45/0.45/0.1/0.4 и ее переработкой при 800°C в присутствии

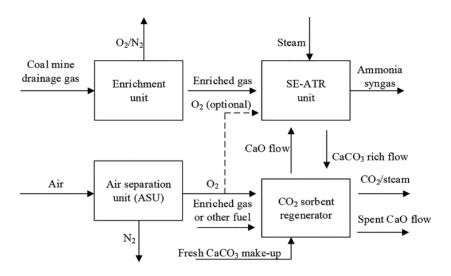


Рис. 25. Схема утилизации СММ путем ATP, сопряженного с предварительным концентрированием метана и in situ утилизацией CO<sub>2</sub> [101]

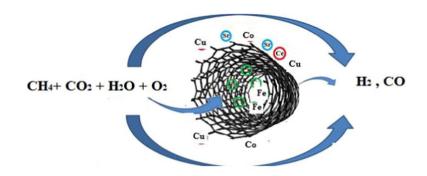


Рис. 26. Три-риформинг метана в водородсодержащий газ в присутствии металл-углеродного катализатора [105]

катализатора Ni-Mg-ZrO $_2$  достигается высокая конверсия метана (99%) и CO $_2$  (65%) и хорошие показатели по соотношению

$$H_2/CO = 1.5$$
.

#### Дегидроароматизация метана

Другое важное направление — получение водорода ароматизацией метана на цеолитных катализаторах (15), из шести молекул метана образуется девять молекул водорода и одна молекула бензола, как побочный продукт, являющийся ценным химическим товаром. Неокислительные условия проведения процесса обеспечивают высокую селективность образования целевых продуктов (не менее 70%). Мы установили, что наиболее активными системами являются Мо-цеолитные катализаторы [106] и выполнили исследования направленные на выявление природы активных центров и усовершенствование формулы катализатора с целью увеличения устойчивости систем к зауглероживанию [35–38, 41, 43].

$$6CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 9H_2$$
  $\Delta_r H_{1000}^{\circ} = +620.7 \text{ кДж/моль.}$  (15)

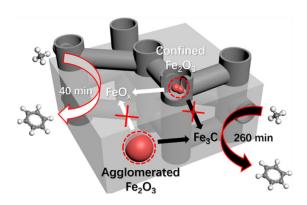


Рис. 27. Активные центры катализатора Fe/ZSM-5 и их взаимосвязь с индукционным периодом реакции дегидроароматизации метана [107]

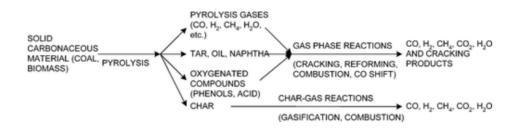


Рис. 28. Последовательность реакций при газификации угля [6]

Показано влияние метода приготовления металл-цеолитных катализаторов на их физико-химические и каталитические свойства [94, 95]. Так, введение предшественника железа на этапе синтеза цеолита позволяет в одну стадию получить катализатор и обеспечивает стабилизацию наноразмерных кластеров внутри пористого пространства цеолита ZSM. Сильное взаимодействие с носителем предохраняет такие центры от спекания, полного восстановления и зауглероживания под действием реакционной среды. Напротив, для «пропиточного» образца Fe-содержащие центры представляют собой крупные частицы оксида железа, склонные к агломерации, медленной активации и быстрой дезакцтивации из-за образования углеродистых отложений (рис. 27).

#### Совместная переработка шахтного метана с углем

Весьма привлекательным способом переработки шахтного метана является его совместная переработка с ископаемым углем. Получение водорода газификацией угля привлекательно благодаря низкой стоимости сырья, но считается проблематичным из-за низкого отношения  $H_2/CO$  в генерируемом синтез-газе. Поэтому для современных применений делается упор не на прямой пиролиз, продуктом которого является широкая смесь углеводородов (рис. 28), а на процесс частичного окисления угля для получения газа в основном состоящего из водорода и монооксида углерода (реакции 16-20).

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO$$
  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = -111 \text{ кДж/моль};$  (16)

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta_r H_{298}^{\circ} = -283 \text{ кДж/моль};$$
 (17)

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2$$
  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = +131 \text{ кДж/моль};$  (18)

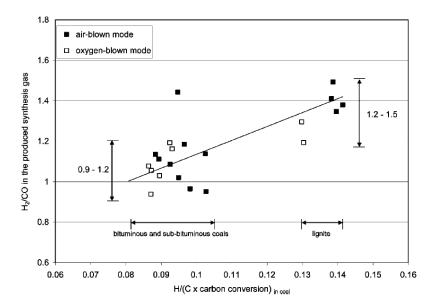


Рис. 29. Зависимость состава водородсодержащего газа ( $H_2/CO$ ), получаемого в результате газификации от степени метаморфизма, т.е. от соотношения C/H в составе угля [108]

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$$
  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = +172 \text{ кДж/моль};$  (19)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$$
  $\Delta_r H_{298}^\circ = -41 \text{ кДж/моль.}$  (20)

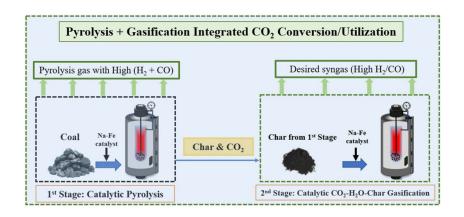
Для различных марок углей, т.е. различного состава и, соответственно, отличающихся реакционной способностью соотношение  $H_2/CO$  в получаемом в результате газификации угля газе находится в интервале 0.9-1.5 (рис. 29).

В [109] предложены усовершенствованные технологии получения водородсодержащего газа из угля, обеспечивающие одновременно высокий выход водорода и утилизацию  $CO_2$  (рис. 30). Отмечено что использование катализатора  $FeCO_3$ - $Na_2CO_3$  снижает выход углекислого газа на 75%, что обеспечивает общее сокращение углеродного следа на 87%. Кроме того, образующийся газ характеризуется высоким соотношением  $H_2/CO = 2$ .

В этих работах [108, 110] установлено, что газификация угля в присутствии шахтного метана позволяет более эффективно конвертировать уголь и получать газ оптимального состава ( $H_2/CO=2$ ) для дальнейшего использования. При этом образующиеся в ходе газификации зола и полукокс (coal ash and coal char) оказывают каталитическое действие и увеличивают выход продуктов в реакциях риформинга метана. Схема установки для газификации угля показана на рис. 31. При газификации угля смесью  $H_2O+CH_4$  наблюдается снижение мольного отношения  $H_2/CO$  [111]. Состав водородсодержащего газа, полученного из угля, отличается высоким содержанием  $CO_2$ . Это накладывает ограничения на использование стандартных методов очистки, например методом PSA. Поэтому в качестве эффективного подхода рассматривают абсорбцию  $CO_2$  и последующее метанирование остаточных количеств оксидов углерода [6].

#### Заключение

С увеличением роли водорода как энергоносителя угольная промышленность имеет очень высокий потенциал его производства. Метан угольных пластов является важным нетрадиционным углеводородным сырьем, обладающим высоким экономическим потенциалом и в последние годы на первый план, выходят исследования и разработки технологий получения водорода из



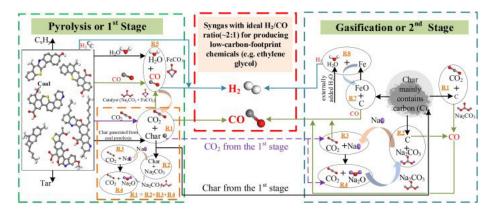


Рис. 30. Схема двухстадийной переработки угля в водородсодержащий газ [109]

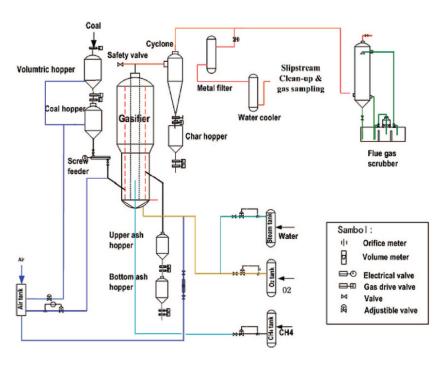


Рис. 31. Схема установки для получения водородсодержащего газа путем когазификации угля и метана [108]

метана угольного производства. Разрабатываются технологии получения водорода из всех типов шахтного метана VAM, CMM, AMM и CBM отличающихся концентрацией метана и соотношением метан — воздух. Для высококонцентрированных газов СММ, AMM и CBM предпочтительны технологии концентрирования с очисткой и переработка по традиционным технологиям, принятым в газохимии. Для менее концентрированных газов в случае СММ и AMM возможно использование без предварительного концентрирования. Большим потенциалом обладают гибридные методы переработки природных ресурсов — угля и метана угольных пластов. Они обеспечивают эффективное энергосбережение, значительные экономические преимущества и более чистое производство. В ряду гибридных и комбинированных технологий весьма привлекательным является технология получения водорода совместной газификацией ископаемого угля и разных типов метана угольных пластов с возможным достижением стоимости водорода менее одного доллара за килограмм.

Нами выполнены исследования для производства водорода из метана угольных пластов путем создания новых отечественных каталитических материалов и технологий [33–42, 44–53, 54–62]: 1) автотермический и комбинированный риформинг, (2) «зеленый +» водород путем каталитической конверсии метана в водород и углеродные наноматериалы, (3) «зеленый +» водород путем дегидроароматизации метана в водород и бензол. Последние два метода мы называем получение водорода класса «зеленый плюс», во-первых, метод «зеленый», потому что нет образования углекислого газа, во-вторых, «плюс», потому что образуется дополнительный востребованный продукт: углеродные наноматериалы и бензол.

### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Dincer I., Acar C.** Innovation in hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2017;42:14843–64. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.107
  - [2] Bloomberg New Energy Finance. Hydrogen Economy Outlook 2020.
- [3] Bloomberg New Energy Finance. New Energy Outlook 2021 n.d. https://about.bnef.com/new-energy-outlook/
  - [4] Latrobe Valley n.d. https://hydrogenenergysupplychain.com/latrobe-valley/
- [5] Hydrogen: China's Progress and Opportunities for a Green Belt and Road Initiative n.d. https://greenf-dc.org/hydrogen-chinas-progress-and-opportunities-for-a-green-belt-and-road-initiative/
- [6] **Higman C., Tam S.** Advances in coal gasification, hydrogenation, and gas treating for the production of chemicals and fuels. Chem Rev 2014;114:1673–708. https://doi.org/10.1021/cr400202m
  - [7] Department of Energy US. Enabling A Low-Carbon Economy. Washington, DC 20585 2020:24.
- [8] Hydrogen Energy Supply Chain Pilot Project between Australia and Japan n.d. http://www.hystra.or.jp/en/project/
- [9] Общероссийский классификатор полезных ископаемых и подземных вод. Электронный ресурс. n.d. https://docs.cntd.ru/document/842502298?marker=64U0IK
- [10] **Mastalerz M., Drobniak A.** Coalbed Methane. Futur. Energy, Elsevier; 2020, p. 97–109. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00005-0
- [11] Сторонский Н.М., Хрюкин В.Т., Митронов Д.В., Швачко Е.В. Нетрадиционные ресурсы метана угленосных толщ 2008:63—72.
- [12] Макарова Е.Ю., Митронов Д.В. Ресурсная база и перспективы добычи метана угольных пластов в России. Научно-Технический Журнал Георесурсы 2015;2:101—6.
- [13] **Kholod N., Evans M., Pilcher R.C., Roshchanka V., Ruiz F., Coté M., et al.** Global methane emissions from coal mining to continue growing even with declining coal production. J Clean Prod 2020;256. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120489

- [14] История и перспективы Проекта n.d. https://kuznetsk-dobycha.gazprom.ru/about/history/
- [15] О перспективах добычи в России угольного газа n.d. https://www.gazprom.ru/about/production/extraction/metan/
- [16] «Северсталь» обеспечит себя электроэнергией за счет использования вторичных энергоресурсов. Электронный ресурс. n.d. https://www.severstal.com/rus/media/news/document32193.phtml
- [17] Сибуглемет: Реализация экологической стратегии. Электронный ресурс. n.d. https://www.sibu-glemet.com/novosti/press-relizy/realizatsiya-ekologicheskoy-strategii/
- [18] О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2020 году. Государственный доклад. М.: Минприроды России; МГУ имени М.В. Ломоносова. М.: Минприроды России; МГУ Имени М.В. Ломоносова: 2021.
- [19] Приказ Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору от 08.12.2020 № 506 "Об утверждении Федеральных норм и правил в области промышленной безопасности 'Инструкция по аэрологической безопасности угольных шахт' (Зарегистрирован 2 n.d. http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012300105?index=0&rangeSize=1
- [20] United Nations Economic Commission for Europe. Best Practice Guidance for Effective Methane Drainage and Use in Coal Mines. 2016.
  - [21] Trends in Atmospheric Methane. Glob Monit Lab n.d. https://gml.noaa.gov/ccgg/trends ch4/
- [22] **Bosoli D., Blumenthal C., Andrews S., Marks J.** Global non-CO2 Greenhouse Gas Emission Projections & Mitigation: 2015-2050 2019:43.
- [23] Top coal mine methane emitters, 2020. IEA n.d. https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/top-coal-mine-methane-emitters-2020
- [24] CMM and AMM Projects: Analysis of the 2021 CMM Project List n.d. https://www.globalmethane.org/documents/PNNL\_2021\_CMM Project Status and Trends\_v4.pdf
- [25] Lan B., Li Y.R., Zhao X.S., Kang J.D. Industrial-scale experimental study on the thermal oxidation of ventilation air methane and the heat recovery in a multibed thermal flow-reversal reactor. Energies 2018;11. https://doi.org/10.3390/en11061578
- [26] Wang X., Zhou F., Ling Y., Xiao Y., Ma B., Ma X., et al. Overview and Outlook on Utilization Technologies of Low-Concentration Coal Mine Methane. Energy & Fuels 2021;35:15398—423. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02312
- [27] **Zhang G., Li Q., Liu X., Lin B., Li D.** Investigations on the mitigation of ventilation air methane and energy recovery in site trial thermal flow-reversal reactor. Chem Eng Process Process Intensif 2021;170:108703. https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108703
- [28] Coal mine methane projects n.d. https://sindicatum.com/sustainable-resources/coal-mine-methane-projects/
- [29] Best Practices in CMM Utilization: Achieving Near-Zero Methane Emissions from Coal Mine Mining n.d. https://unece.org/fileadmin/DAM/energy/images/CMM/Library/ICE\_Katowice/Best\_Practices\_in\_CMM\_Utilization\_\_Achieving\_Near-Zero\_Methane\_Emissions\_from\_Coal\_Mine\_Mining.pdf
- [30] **Fernández J., Marín P., Díez F.V., Ordóñez S.** Combustion of coal mine ventilation air methane in a regenerative combustor with integrated adsorption: Reactor design and optimization. Appl Therm Eng 2016;102:167–75. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.171
- [31] **Setiawan A., Kennedy E.M., Stockenhuber M.** Development of Combustion Technology for Methane Emitted from Coal-Mine Ventilation Air Systems. Energy Technol 2017;5:521–38. https://doi.org/10.1002/ente.201600490
- [32] Pawlaczyk-Kurek A., Suwak M. Will it be possible to put into practice the mitigation of ventilation air methane emissions? Review on the state-of-the-art and emerging materials and technologies. Catalysts 2021;11. https://doi.org/10.3390/catal11101141
- [33] Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Yashnik S.A., Prosvirin I.P., et al. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support com-

- position and preparation mode. Int J Hydrogen Energy 2014;39:20992–1006. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.044
- [34] Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Mota N., Navarro R.M., Kerzhentsev M.A., et al. Nanoscale control during synthesis of Me/La2O3, Me/CexGd1-xOy and Me/CexZr1-xOy (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane. Catal Today 2013;210:10–8. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.007
- [35] Ismagilov Z.R., Matus E.V., Kerzhentsev M.A., Tsikoza L.T., Ismagilov I.Z., Dosumov K.D., et al. Methane conversion to valuable chemicals over nanostructured Mo/ZSM-5 catalysts. Pet Chem 2011;51:174—86. https://doi.org/10.1134/S0965544111020058
- [36] Matus E.V., Ismagilov I.Z., Sukhova O.B., Zaikovskii V.I., Tsikoza L.T., Ismagilov Z.R., et al. Study of Methane Dehydroaromatization on Impregnated Mo/ZSM-5 Catalysts and Characterization of Nanostructured Molybdenum Phases and Carbonaceous Deposits. Ind Eng Chem Res 2007;46:4063—74. https://doi.org/10.1021/ie0609564
- [37] Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Tsikoza L.T., Ismagilov Z.R. Peculiarities of dehydroaromatization of CH4-C2H 6 and CH4 over Mo/ZSM-5 catalysts. React Kinet Catal Lett 2009;98:59–67. https://doi.org/10.1007/s11144-009-0080-7
- [38] Ismagilov Z.R., Tsikoza L.T., Matus E.V., Litvak G.S., Ismagilov I.Z., Sukhova O.B. Carbonization and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. Eurasian Chem J 2005;7:115–23.
- [39] Shubin A., Zilberberg I., Ismagilov I., Matus E., Kerzhentsev M., Ismagilov Z. Hydrogen abstraction from methane on cristobalite supported W and Mn oxo complexes: A DFT study. Mol Catal 2018;445. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.039
- [40] Ismagilov I.Z., Matus E.V., Vasil'Ev S.D., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Oxidative condensation of methane in the presence of modified MnNaW/SiO2 catalysts. Kinet Catal 2015;56:456–65. https://doi.org/10.1134/S0023158415040096
- [41] Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Zaikovskii V.I., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., et al. Deactivation and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. Eurasian Chem J 2010;12.
- [42] Ismagilov I.Z., Matus E.V., Popkova V.S., Kuznetsov V.V., Ushakov V.A., Yashnik S.A., et al. Ethylene production by the oxidative condensation of methane in the presence of MnMW/SiO2-catalysts (M = Na, K, and Rb). Kinet Catal 2017;58:622–9. https://doi.org/10.1134/S0023158417050068
- [43] Ismagilov I.Z., Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L., Matus E.V., Kerzhentsev M.A., Stepanov A.A., et al. Promoters for Improvement of the Catalyst Performance in Methane Valorization Processes. Eurasian Chem J 2021;23:147. https://doi.org/10.18321/ectj1099
- [44] **Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Fenelonov V.B.** Catalytic filamentous carbons-supported Ni for low-temperature methane decomposition. Catal Today 2005;102–103:115–20. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.011
- [45] **Reshetenko T., Avdeeva L., Ushakov V., Moroz E., Shmakov A., Kriventsov V., et al.** Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al2O3, Fe-Co-Al2O3, Fe-Ni-Al2O3) for methane decomposition at moderate temperatures. Appl Catal A Gen 2004;270:87–99. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.026
- [46] **Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Chuvilin A.L., Ushakov V.A.** Carbon capacious Ni-Cu-Al2O3 catalysts for high-temperature methane decomposition. Appl Catal A Gen 2003;247:51–63. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00080-2
- [47] Avdeeva L.B., Reshetenko T.V., Ismagilov Z.R., Likholobov V.A. Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. Appl Catal A Gen 2002;228:53–63. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00959-0
- [48] Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Pod"yacheva O.Y., Barnakov C.N., Kozlov A.P., Kvon R.I., et al. Synthesis of nitrogen-containing carbon materials for solid polymer fuel cell cathodes. Kinet Catal 2007;48:581–8. https://doi.org/10.1134/S0023158407040179

- [49] Shalagina A.E., Ismagilov Z.R., Podyacheva O.Y., Kvon R.I., Ushakov V.A. Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture. Carbon N Y 2007;45:1808—20. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.032
- [50] Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Podyacheva O.Y., Ischenko A.V., Kibis L.S., Boronin A.I., et al. Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. Carbon N Y 2009;47:1922–9. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.034
- [51] Podyacheva O.Y., Ismagilov Z.R., Shalagina A.E., Ushakov V.A., Shmakov A.N., Tsybulya S.V., et al. Structural changes in a nickel—copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition. Carbon N Y 2010;48:2792—801. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.008
- [52] Matus E.V., Suboch A.N., Lisitsyn A.S., Svinsitskiy D.A., Modin E., Chuvilin A., et al. Beneficial role of the nitrogen-doped carbon nanotubes in the synthesis of the active palladium supported catalyst. Diam Relat Mater 2019;98. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107484
- [53] Podyacheva O.Y., Lisitsyn A.S., Kibis L.S., Stadnichenko A.I., Boronin A.I., Slavinskaya E.M., et al. Influence of the nitrogen-doped carbon nanofibers on the catalytic properties of supported metal and oxide nanoparticles. Catal Today 2018;301:125–33. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.004
- [54] Chesnokov V.V., Podyacheva O.Y., Shmakov A.N., Kibis L.S., Boronin A.I., Ismagilov Z.R. Comparison of growth mechanisms of undoped and nitrogen-doped carbon nanofibers on nickel-containing catalysts. Chinese J Catal 2016;37:169–76. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60982-2
- [55] **Podyacheva O.Y., Ismagilov Z.R.** Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis. Catal Today 2015;249:12—22. https://doi.org/10.1016/j.cat-tod.2014.10.033
- [56] **Podyacheva O.Y., Shmakov A.N., Ismagilov Z.R.** In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene—ammonia mixtures on a Ni—Cu catalyst. Carbon N Y 2013;52:486—92. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.061
- [57] Matus E.V., Ev S.D.V., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R. Development of Supported Ni Catalysts for Autothermal Reforming of Methane. Chem Sustain Dev 2020;28:403–11. https://doi.org/10.15372/csd2020246
- [58] Kerzhentsev M.A., Matus E.V., Rundau I.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov I.Z., Ushakov V.A., et al. Development of a Ni–Pd/CeZrO2/Al2O3 catalyst for the effective conversion of methane into hydrogen-containing gas. Kinet Catal 2017;58:601–22. https://doi.org/10.1134/S002315841705010X
- [59] Matus E.V., Nefedova D.V., Kuznetsov V.V., Ushakov V.A., Stonkus O.A., Ismagilov I.Z., et al. Effect of the support composition on the physicochemical properties of Ni/Ce1—xLaxOy catalysts and their activity in an autothermal methane reforming reaction. Kinet Catal 2017;58. https://doi.org/10.1134/S0023158417050160
- [60] Mota N., Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Kerzhentsev M.A., Ismagilov Z.R., et al. Hydrogen production by autothermal reforming of methane over lanthanum chromites modified with Ru and Sr. Int J Hydrogen Energy 2016;41. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.029
- [61] Ismagilov I.Z., Matus E.V., Nefedova D.V., Kuznetsov V.V., Yashnik S.A., Kerzhentsev M.A., et al. Effect of support modification on the physicochemical properties of a NiPd/Al2O3 catalyst for the autothermal reforming of methane. Kinet Catal 2015;56:394—402. https://doi.org/10.1134/S0023158415030064
- [62] Ismagilov I.Z., Matus E.V., Kuznetsov V.V., Mota N., Navarro R.M., Yashnik S.A., et al. Hydrogen production by autothermal reforming of methane: Effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La2O3 catalysts. Appl Catal A Gen 2014;481:104—15. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.042
- [63] **Karacan C.Ö., Ruiz F.A., Cotè M., Phipps S.** Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction. Int J Coal Geol 2011;86:121–56. https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.009
- [64] **Ursueguía D., Díaz E., Ordóñez S.** Metal-Organic Frameworks (MOFs) as methane adsorbents: From storage to diluted coal mining streams concentration. Sci Total Environ 2021;790:148211. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148211

- [65] **Samarov A.V., Barnakov C.N., Kozlov A.P., Ismagilov Z.R.** Production of highly porous carbon sorbents for methane storage from coal, coke, and individual organic compounds. Coke Chem 2012;55:353–7. https://doi.org/10.3103/S1068364X12090074
- [66] **Ren J., Xie C., Lin J.Y., Li Z.** Co-utilization of two coal mine residues: Non-catalytic deoxygenation of coal mine methane over coal gangue. Process Saf Environ Prot 2014;92:896—902. https://doi.org/10.1016/j.psep.2013.10.002
- [67] Wu A., Chen H., Zheng J., Yang J., Li X., Du C., et al. Conversion of coalbed methane surrogate into hydrogen and graphene sheets using rotating gliding arc plasma. Plasma Sci Technol 2019;21. https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab21a2
- [68] Wu A., Li X., Yan J., Yang J., Du C., Zhu F., et al. Co-generation of hydrogen and carbon aerosol from coalbed methane surrogate using rotating gliding arc plasma. Appl Energy 2017;195:67–79. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.043
- [69] Sun Y., Chen L., Bao Y., Wang G., Zhang Y., Fu M., et al. Roles of nitrogen species on nitrogen-doped CNTs supported Cu-ZrO2 system for carbon dioxide hydrogenation to methanol. Catal Today 2018;307:212—23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.017.
- [70] Zhang J, Xie W, Li X, Hao Q, Chen H, Ma X. In situ generation of nickel/carbon catalysts by partial gasification of coal char and application for methane decomposition. Int J Hydrogen Energy 2019;44:2633—44. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.005
- [71] Wang J., Jin L., Zhou Y., Li Y., Hu H. Effect of Ca(NO3)2 addition in coal on properties of activated carbon for methane decomposition to hydrogen. Fuel Process Technol 2018;176:85—90. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.03.012
- [72] **Ustolin F., Paltrinieri N., Berto F.** Loss of Integrity of Hydrogen Technologies: a Critical Review. Int J Hydrogen Energy 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.021
- [73] **Dawood F., Anda M., Shafiullah G.M.** Hydrogen production for energy: An overview. Int J Hydrogen Energy 2019;45:3847–69. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059
- [74] **Elbadawi A.H., Ge L., Li Z., Liu S., Wang S., Zhu Z.** Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors. Catal Rev 2021;63:1–67. https://doi.org/10.1080/0161 4940.2020.1743420
- [75] Linde Engineering. Steam reforming. n.d. https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen\_and\_synthesis\_gas\_plants/gas\_generation/steam\_reforming/index.html
- [76] SMR-XTM Zero Steam Hydrogen Production n.d. https://www.engineering-airliquide.com/ru/smr-x-proizvodstvo-vodoroda-bez-otvodimogo-para
  - [77] Haldor Topsoe. Технологии. Водород. n.d. https://www.topsoe.com/ru/processes/hydrogen.
- [78] Masoudi Soltani S., Lahiri A., Bahzad H., Clough P., Gorbounov M., Yan Y. Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO2 Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review. Carbon Capture Sci Technol 2021;1:100003. https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100003
- [79] Chen X., Yang L., Zhou Z., Cheng Z. Core-shell structured CaO-Ca9Al6O18@Ca5Al6O14/Ni bifunctional material for sorption-enhanced steam methane reforming. Chem Eng Sci 2017;163:114—22. https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.036
- [80] **Palma V., Ricca A., Martino M., Meloni E.** Innovative structured catalytic systems for methane steam reforming intensification. Chem Eng Process Process Intensif 2017;120:207–15. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.012
- [81] **Hiramitsu Y., Demura M., Xu Y., Yoshida M., Hirano T.** Catalytic properties of pure Ni honeycomb catalysts for methane steam reforming. Appl Catal A Gen 2015;507:162–8. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.044
- [82] Zhao K., He F., Huang Z., Wei G., Zheng A., Li H., et al. Perovskite-type oxides LaFe1-xCoxO3 for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production. Appl Energy 2016;168:193—203. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.052

- [83] Long Y., Li K., Gu Z., Zhu X., Wei Y., Lu C., et al. Ce-Fe-Zr-O/MgO coated monolithic oxygen carriers for chemical looping reforming of methane to co-produce syngas and H2. Chem Eng J 2020;388:124190. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124190
- [84] **Hafizi A., Rahimpour M.R., Hassanajili S.** Hydrogen production via chemical looping steam methane reforming process: Effect of cerium and calcium promoters on the performance of Fe2O3/Al2O3 oxygen carrier. Appl Energy 2016;165:685–94. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.100
- [85] **Zhu H., Li X., Shi N., Ding X., Yu Z., Zhao W., et al.** Density functional theory study of thiophene desulfurization and conversion of desulfurization products on the Ni(111) surface and Ni55cluster: implication for the mechanism of reactive adsorption desulfurization over Ni/ZnO catalysts. Catal Sci Technol 2021;11:1615—25. https://doi.org/10.1039/d0cy01523g
- [86] **Hu Z., Miao Z., Wu J., Jiang E.** Nickel-iron modified natural ore oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming to produce hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2021;46:39700–18. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.242
- [87] **Vanga G., Gattia D.M., Stendardo S., Scaccia S.** Novel synthesis of combined CaO-Ca 12 Al 14 O 33 -Ni sorbent-catalyst material for sorption enhanced steam reforming processes. Ceram Int 2019;45:7594—605. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.054
- [88] **Chen C.H., Yu C.T., Chen W.H.** Improvement of steam methane reforming via in-situ CO2 sorption over a nickel-calcium composite catalyst. Int J Hydrogen Energy 2021;46:16655–66. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2020.08.284.
- [89] Арутюнов В.С., Никитин А.В., Стрекова Л.Н., Савченко В.И., Седов И.В., Озерский А.В., et al. К 125-летию со дня рождения лауреата Нобелевской премии академика Николая Николаевича Семенова Матричная конверсия природного газа в синтез-газ и водород как перспективное направление газохимии и энергетики. Журнал Технической Физики 2021;91:713. https://doi.org/10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20
- [90] **Zhu H., Dai H., Song Z., Wang X., Wang Z., Dai H., et al.** Improvement of hollow cylinders on the conversion of coal mine methane to hydrogen in packed bed burner. Int J Hydrogen Energy 2021;46:31439–51. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.036
- [91] **Harada M., Domen K., Hara M., Tatsumi T.** Oxygen-permeable Membranes of Ba 1.0 Co 0.7 Fe 0.2 Nb 0.1 O 3–δ for Preparation of Synthesis Gas from Methane by Partial Oxidation. Chem Lett 2006;35:968–9. https://doi.org/10.1246/cl.2006.968
- [92] **Kniep J., Lin Y.S.** Partial Oxidation of Methane and Oxygen Permeation in SrCoFeO x Membrane Reactor with Different Catalysts. Ind Eng Chem Res 2011;50:7941–8. https://doi.org/10.1021/ie2001346
- [93] Ruiz-Trejo E., Boldrin P., Medley-Hallam J.L., Darr J., Atkinson A., Brandon N.P. Partial oxidation of methane using silver/gadolinia-doped ceria composite membranes. Chem Eng Sci 2015;127:269–75. https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.047
- [94] **Deibert W., Ivanova M.E., Baumann S., Guillon O., Meulenberg W.A.** Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications. J Memb Sci 2017;543:79—97. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.016
- [95] Wang X., Wei K., Yan S., Wu Y., Kang J., Feng P., et al. Efficient and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine methane by the electrochemical catalysis of SOFC anode: From pollutant to clean energy. Appl Catal B Environ 2020;268:118413. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118413
- [96] Wei K., Wang X., Zhu H., Liu H., Wang S., Chen F., et al. Clean and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine gas by solid oxide fuel cells with an additional reforming layer. J Power Sources 2021;506:230208. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230208
- [97] Aldashukurova G., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Rudina N.A., Itshenko A.V., Ushakov V.A., et al. Carbon Dioxide Conversion of Methane into Synthesis-Gas on Glass Cloth Catalysts. Eurasian Chem J 2010;12:97. https://doi.org/10.18321/ectj31

- [98] **Shah S., Xu M., Pan X., Gilliard-Abdulaziz K.L.** Exsolution of Embedded Ni–Fe–Co Nanoparticles: Implications for Dry Reforming of Methane. ACS Appl Nano Mater 2021;4:8626–36. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02268.
- [99] **Wang Y., Fan X., Niu K., Shi G.** Estimation of hydrogen release and conversion in coal-bed methane from roof extraction in mine goaf. Int J Hydrogen Energy 2019;44:15997—6003. https://doi.org/10.1016/j. ijhydene.2019.01.152
- [100] SynCORTM Autothermal Reformer (ATR) n.d. https://www.topsoe.com/products/equipment/syncortm-autothermal-reformer-atr
- [101] **Yin J., Su S., Bae J.S., Yu X.X., Cunnington M., Jin Y.** Ammonia Syngas Production from Coal Mine Drainage Gas with CO2 Capture via Enrichment and Sorption-Enhanced Autothermal Reforming. Energy and Fuels 2020;34:655–64. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03076
- [102] Matus E.V., Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Kerzhentsev M.A., Li L., Ismagilov Z.R. Bi-reforming of methane: thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. J Phys Conf Ser 2021;1749:012023. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012023
- [103] **Kozonoe C.E., Brito Alves R.M., Schmal M.** Influence of feed rate and testing variables for low-temperature tri-reforming of methane on the Ni@MWCNT/Ce catalyst. Fuel 2020;281:118749. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118749
- [104] Sun L.Z., Tan Y.S., Zhang Q. De, Xie H.J., Han Y.Z. Tri-reforming of coal bed methane to syngas over the Ni-Mg-ZrO2 catalyst. Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem Technol 2012;40:831–7. https://doi.org/10.1016/s1872-5813(12)60032-2
- [105] **Schmal M., Toniolo F.S., Kozonoe C.E.** Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO2. Appl Catal A Gen 2018;568:23–42. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.017
- [106] **Ismagilov Z.R., Matus E.V., Tsikoza L.T.** Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: Achievements and perspectives. Energy Environ Sci 2008;1:526–41. https://doi.org/10.1039/b810981h
- [107] Gu Y., Chen P., Wang X., Lyu Y., Liu W., Liu X., et al. Active Sites and Induction Period of Fe/ZSM-5 Catalyst in Methane Dehydroaromatization. ACS Catal 2021;11:6771–86. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01467
- [108] Cao Y., Gao Z., Jin J., Zhou H., Cohron M., Zhao H., et al. Synthesis gas production with an adjustable H2/CO ratio through the coal gasification process: Effects of coal ranks and methane addition. Energy and Fuels 2008;22:1720–30. https://doi.org/10.1021/ef7005707
- [109] Lu W., Cao Q., Xu B., Adidharma H., Gasem K., Argyle M., et al. A new approach of reduction of carbon dioxide emission and optimal use of carbon and hydrogen content for the desired syngas production from coal. J Clean Prod 2020;265:121786. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121786
- [110] **Sudiro M., Bertucco A.** Synthetic fuels by a limited CO2 emission process which uses both fossil and solar energy. Energy and Fuels 2007;21:3668–75. https://doi.org/10.1021/ef7003255
- [111] **Lampropoulos A., Binas V., Konsolakis M., Marnellos G.E.** Steam gasification of Greek lignite and its chars by co-feeding CO2 toward syngas production with an adjustable H2/CO ratio. Int J Hydrogen Energy 2021;46:28486–500. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.131
- [112] **He C., Yang M., Ren J.** Frontiers of sustainable manufacturing: Hybridization and modularization. Elsevier Inc.; 2020. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818376-2.00012-0

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович** — директор института, Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН.

**МАТУС Екатерина владимировна** — *старший научный сотрудник, Институт катализа СО РАН.* 

**ИСМАГИЛОВ Ильяс Зинферович** — научный сотрудник, Институт катализа им. Г.К. Борескова  $CO\ PAH$ .

This article has been previously published. Citation link: Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, I.Z. Ismagilov Hydrogen Production from Coalmine Methane. 3rd Annual Report of the Global Energy Association. pp. 69–101. The original full text of the report is available at the link: https://globalenergyprize.org/en/wp-content/uploads/2022/06/02545\_22\_brosh\_GlobalEnergy\_block\_preview-2.pdf

# Z.R. Ismagilov<sup>1</sup>, E.V. Matus<sup>2</sup>, I.Z. Ismagilov<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institute for Coal Chemistry and Chemical Materials Science of the Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (FRC CCC SB RAS), Kemerovo, Russia;
 <sup>2</sup> Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia;

<sup>3</sup> Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia

#### **HYDROGEN PRODUCTION FROM COALMINE METHANE**

**Introduction.** At present, the volume of hydrogen production in the world is estimated at 75 million tons/year. A 30% increase is expected in the next five years [1]. More effective oil refining, together with the advance in output of ammonia, methanol and synthetic liquid fuels have caused a steady increase in hydrogen consumption. Along with the conventional areas of demand, active hydrogen consumption is predicted in the energy sector, where hydrogen, due to its high energy saturation and environmental cleanliness, is considered as the most promising energy carrier (Fig. 1).

Bloomberg New Energy Finance offers three scenarios for achieving zero emissions by 2050. They differ as to the contribution of the primary energy resources (fossil fuels, renewable energy, nuclear energy) to the energy supply mix (Fig. 2). The "green" and "red" scenarios put forward RES and nuclear energy, respectively, as priority sources of clean electricity, while the share of fossil fuel is to be reduced to 7-10% from the current 85%. According to the "green" scenario, in 2050 the demand for hydrogen will approximately reach 1318 million tons per year, and its contribution to the structure of electricity consumption will increase from 0.002% to 22%. According to the "gray" scenario, where coal and gas

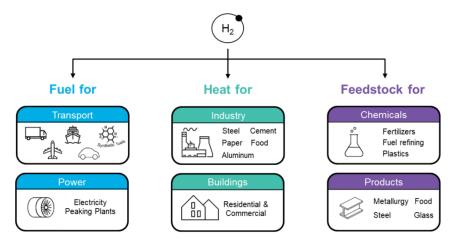


Fig. 1. Major areas of hydrogen application in hydrogen-oriented economy [2]

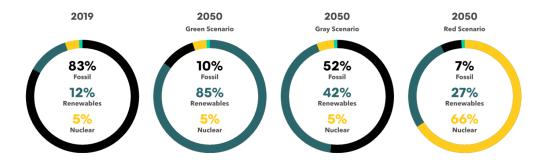


Fig. 2. Present and future contribution of the major energy resources to the energy supply structure, depending on the energy development scenario [3]

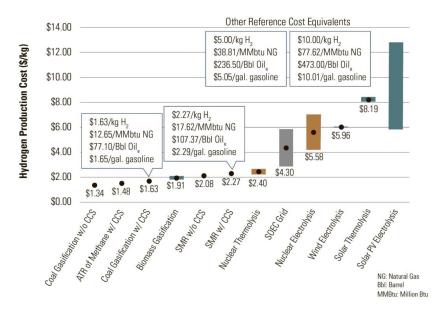


Fig. 3. The cost of hydrogen depending on its production technology [7]

will still be used to generate electricity, and where CO<sub>2</sub> capture and storage technologies will be implemented, the demand for hydrogen will approximately reach 190 million tons a year in 2050.

On the one hand, coal is seen as the dirtiest fuel with a high carbon footprint. Into the bargain, the contribution of CBM emissions to greenhouse gases and global warming is quite significant. On the other hand, with the increasing role of hydrogen as an energy carrier, the coal industry has a very high potential for its production from both coal and methane.

At present, the cost of renewable hydrogen is significantly higher than the cost of hydrogen obtained using traditional technologies (Fig. 3). The cost of hydrogen produced specifically from coal is minimal even with the combined use of carbon capture and storage (CCS) technology. In Australia, the Latrobe Valley Project (also called the Hydrogen Energy Supply Chain Project) is being developed. It represents a pilot plant for the gasification of lignite to produce hydrogen [4]. The plan is to integrate H<sub>2</sub> production into CO<sub>2</sub> utilisation technologies, with its subsequent delivery to consumers in liquefied form (Fig. 4). In China, coal already plays a key role in the production of hydrogen (62% against the global contribution of 18%), and this trend continues to intensify [5]. The world's largest plant for the production of hydrogen from coal is located in Inner Mongolia (China) and includes two reactors for coal gasification, processing 2250 tons of coal per day [6].

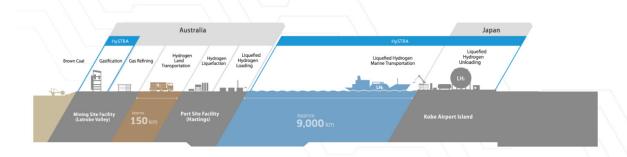


Fig. 4. Hydrogen energy supply chain pilot project between Australia and Japan: hydrogen production from brown coal [8]

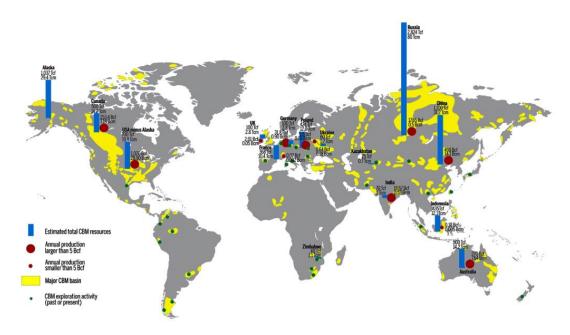


Fig. 5. Coal-bed methane and its production in the world [10]

This review looks at the scientific basis and promising technologies for hydrogen production from coal-bed methane and coal production.

#### **Coal-bed Methane Resources**

Coal beds contain significant hydrocarbon wealth, consisting mainly of methane (80–98%) and small amounts of carbon dioxide, nitrogen, ethane, propane, and butane. In November 2011, coal-bed methane (CBM) was recognised as an independent mineral and included in the All-Russian Classifier of Minerals and Subsoil Waters (code 111021111, additionally included by amendment No.1/2011) [9].

The world coal-bed methane supplies are estimated at 113–201 trillion m³, of which 30 to 42 trillion m³ are considered to have good extraction potential [10]. The largest volumes of CBM are found in Russia, China, USA, Canada, Australia, Indonesia, Poland, Germany and France (Fig. 5).

In Russia, CBM reserves reach approximately 80 trillion m<sup>3</sup> [11]. More than half of those resources are concentrated in the West Siberian (40%) and Tunguska (24%) coal basins, followed by Kuznetsk (16%), Leninsky (12%), Taimyr (5%) and Pechora (2%) basins (Fig. 6). Among the deposits potentially fit for industrial development, there are Kuznetsk and Pechora basins, since they are well-explored, and they have optimal coal-bed depth and sufficient gas content [12].

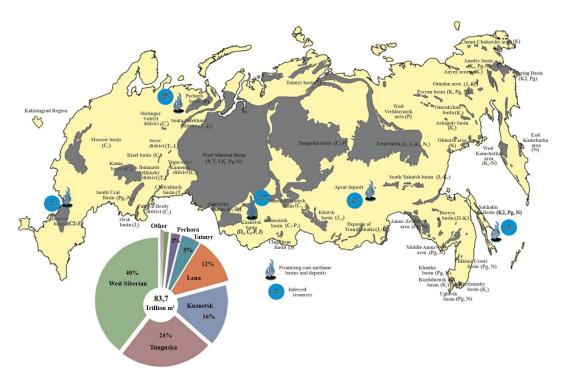


Fig. 6. Resources of coal-bed methane in Russia [12]

# Coal industry methane: characterisation and classification

Coal-bed gas properties, in particular its origin, composition and quantity, are determined by the coal rank and vary greatly. The content of methane per ton of coal may vary from low  $(4-6 \text{ m}^3/\text{ton})$  to high  $(15-20 \text{ m}^3/\text{ton})$  (Fig. 7).

International and Russian classifiers offer several terminology sets to designate coal industry methane depending on the process flow stage. Currently, the most established are the four main terms describing the various stages of the coal mining process and referring to the differing methane content, and, accordingly, to the ratio of methane and air concentrations:

- (1) VAM Ventilation Air Methane. Methane contained in mine ventilation gas (ventilation methane). Methane concentration is less than 1%;
- (2) CMM Coal Mine Methane. Coal mine methane recovered by associated degassing (mine/degassing methane). Methane concentration is 25-60%;
- (3) AMM Abandoned Mine Methane. Methane from closed coal mines. When recovered by degassing, methane concentration can reach 60 to 80%;
- (4) CBM Coal Bed Methane. Methane from unrelieved coal beds extracted during preliminary drainage through the wells drilled from the surface. Methane concentration exceeds 80%.

# Coal Industry Methane Situation in Russia

In Russia, coal-bed methane is extracted mainly as by-product, in the existing mine fields, by mine degassing systems. The only exception is the joint innovation project of the Administration of the Kemerovo Region and Gazprom PJSC for the extraction of coal-bed methane in Kuzbass, where methane is recovered as an independent mineral [14]. Coal bed methane (CBM) is used in gas-fired power plants that provide electricity to manufacturing facilities [15].

Projects for capturing gas from the degassing systems of existing mines (methane type is CMM, coal mine methane), its recovery and use are implemented only by a few coal industry companies. In particular, in 2020, SUEK reclaimed 4.8 million m<sup>3</sup> (equivalent to 67,651 tons of CO<sub>2</sub>) of methane, which

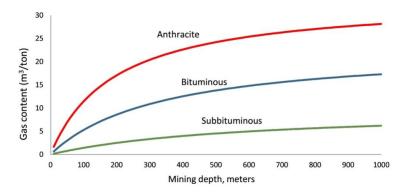


Fig. 7. Ratio between coal gas content, its grade and mining depth [13]

amounted to no more than 2% of total methane emissions. Higher rates were achieved at the enterprises of OA Vorkutaugol, where, according to data for 2018, 77.5 million m³ of methane was processed, which was equal to 73% of the total volume of degassed methane [16]. Sibuglemet has outlined an environmental development strategy that includes a program for coal mine methane utilisation [17]. In Russia, methane recovered from the degassing systems of operating mines (CMM), as well as the CBM considered above, is mainly used for the generation of electrical and thermal energy.

Standing out is the issue of gas emission in the decommissioned mines and their adjacent areas. Their methane (AMM) concentrations may become hazardous for the population. For instance, in Primorye Territory [18], certain long-decommissioned mines have not been flooded properly, so the situation with methane seepages to the surface still remains unstable. Passive degassing through degassing wells has been found insufficient; forced degassing of the worked-out space of mines is required. At the same time, the concentration of methane in the mine fields can reach  $\sim 35\%$ , and in degassing well emissions, up to 75% [18].

Regulatory documents [19] prohibit the use of degassing products with methane content below 25% in flare plants, 30% as fuel for boiler plants, 25% in gas engine plants and with methane content below 50%, for domestic needs.

# **Economically Sensible Utilisation of Methane into Hydrogen** to Solve the Issue of Mine Safety and Greenhouse Gas Utilisation

The coal industry is a source of methane emissions, which has negative impact on the environment and is detrimental for mining safety.

Methane is an explosive gas. Especially hazardous is its air content within the range from 5 to 15%. Methane should be transported, collected or used in quantities within the range of at least 2.5 times of its lower explosive limit (2.0%) and at least 2 times of its upper explosive limit (30%) [20]. To date, the frequency and severity of methane explosions during coal mining, despite the measures taken, remains unacceptably high.

Methane is an intense greenhouse gas. The radiation efficiency of methane, which depends on the spectral characteristics of the molecule, is  $1.37 \cdot 10^{-5} \,\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot ppb^{-1}}$ , and its atmospheric lifetime can reach  $12 \pm 3$  years. The global warming potential (GWP) of CH<sub>4</sub> is 84 times the GWP of CO<sub>2</sub> over a 20-year time horizon and 28 times over a 100-year time horizon. The average global concentration of methane in the surface layer of the atmosphere is growing: in 1750 it was  $722 \pm 25 \,\mathrm{ppb}$ , in 2011 it was  $1803 \pm 2 \,\mathrm{ppb}$ , and in 2021 it reached  $1890 \pm 2 \,\mathrm{ppb}$  (Fig. 8).

In the gross structure of global greenhouse gas emissions, methane ranks second after  $CO_2$  (Fig. 9). Its annual volume released is equal to about 8046 Mt of  $CO_2$  equivalent in total, with the coal industry contributing 967 Mt of  $CO_2$  equivalent (12%) or 34.5 Mt of  $CH_4$ . As noted above,  $CH_4$  enters the atmos-

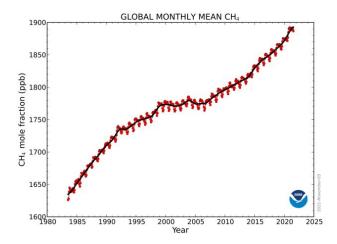


Fig. 8. Dynamics of methane atmospheric concentration [21]

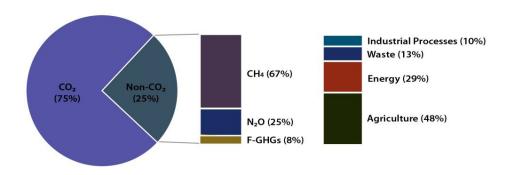


Fig. 9. Composition and volumes of greenhouse gas emissions [22]

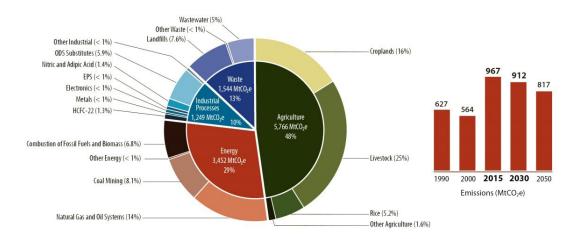


Fig. 10. Sources of emissions of greenhouse gases other than  $CO_2$  (a) and the volume of methane emissions in the coal industry by years (b) [22]

phere from coal beds as a result of natural erosion, ground fissures or coal mining. It is believed [22] that 98% of the coal industry methane emissions occur during the underground mining. The contribution of the coal industry to the emissions of greenhouse gases other than  $CO_2$  is 8.1% (Fig. 10).

According to the International Energy Agency (IEA) figures over the year 2020, China ranks first in terms of methane emissions from coal industry facilities with 22.31 Mt [23]. Emissions in the Russian Federation are lower and reach only 5.7 Mt; still, they exceed coal industry methane emissions of the EU (2.74 Mt), USA (2.10 Mt), India (1.27 Mt), Indonesia (1.18 Mt) and Australia (1.13 Mt). Given the present-day rates of coal production, a further increase in the release of methane into the atmosphere can be predicted.

The target indicators of the environmental safety of the coal industry (CI) are set up in policy papers of the Russian Federation. According to [18], the emission factor of CI pollutants into the atmosphere in 2019 amounted to 2.5 kg per ton of production; of those, less than 5% of harmful substances were captured and neutralised.

# Global Experience of Coal Industry Methane Involvement in the Fuel and Energy Sector and Chemical Industry

According to the Global Methane Initiative (GMI) database, there are more than 300 coal mine / dump methane (CMM) utilisation projects [24]. These projects have different statuses (starting, operating, completed) and are being implemented in 15 countries of the world, of which China, the USA and Germany are the leaders. As of 2021, there were 260 active projects, of which 152 projects were related to CMM utilisation, 4 projects were related to VAM (coal mine ventilation air methane) and 104 projects were related to AMM (abandoned mine methane) (Fig. 11).

Mainly, these are projects for CMM and AMM use for heat and power generation (Fig. 11). Low-concentration methane-air mixtures (VAM) are also used to generate electricity or, more often, are simply burned with the release of carbon dioxide into the atmosphere [20, 25–27]. For example, during coal mining in China, Shanxi Province, a number of projects (TUNLAN, MALAN, DUERPING) are being implemented to minimise coal mine methane (CMM, VAM) emissions and its optimal utilisation [28].

The principles of a multifaceted approach to efficient methane capture and recycle into energy through combustion are illustrated in Fig. 12. We should emphasise that in this case, another greenhouse gas,  $CO_2$ , will enter the atmosphere instead of  $CH_4$ .

At the laboratory level, a number of VAM utilisation technologies are being developed (Fig. 13), in particular, low-temperature and more environmentally friendly catalytic combustion processes [30–32].

#### **Production of Hydrogen from Coal-Bed Methane**

A distinctive feature of CBM is its significant flow rate fluctuations and composition heterogeneity. Methane content depends on the type of gas (VAM, CMM, AMM, CBM) and varies over a very wide

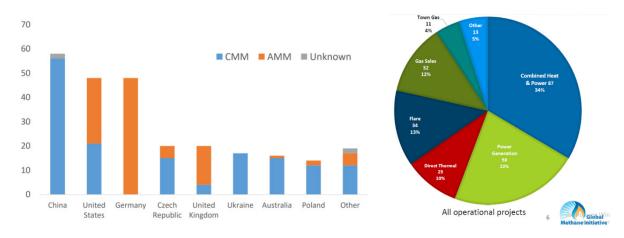


Fig. 11. The number coal industry methane utilisation projects for several countries and the types of projects for coalmine methane / CMM degassing methane usage [24]

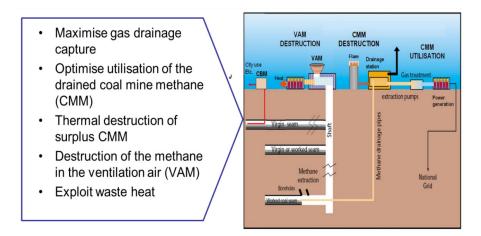


Fig. 12. Illustration of coal mining processes with practically zero methane emissions [29]

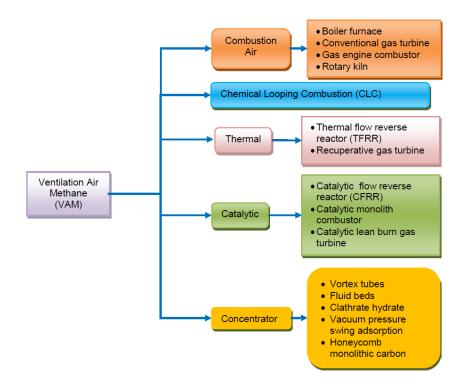


Fig. 13. VAM utilisation methods [31]

range, which imposes certain restrictions on the use of traditional technologies employed in natural gas processing. Thus, there are two main options. The first is conditioning (purification, concentration) of the gas until it becomes suitable for further chemical processing by traditional methods to produce hydrogen. The second option is the processing of the existing methane-air mixture.

The first option can be implemented for gases with high methane concentration (i.e. CBM, AMM). In this case, with rational methods of deoxygenation, separation and concentration, 100% gaseous methane is obtained, which can be pumped into an existing natural gas pipeline or chemically processed by convertion into useful products, primarily hydrogen, or into synthesis gas, carbon nanomaterials,  $C_1$ -oxygenates,  $C_2$  and aromatic hydrocarbons (Fig. 14) [33–42].

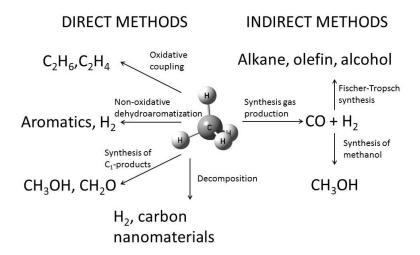


Fig. 14. Methods of direct and indirect conversion of methane into useful products [43]

The second option is for obtaining hydrogen from less methane-concentrated gases (SMM, AMM) and it will require development and mastering of technologies for processing gas of variable composition, including methane (30–80%), air, water vapour, and carbon dioxide. This option is attractive because, in essence, there is a reaction mixture containing methane and oxygen, and the most promising methods in this case are the methods of partial and combined catalytic reforming of methane into a hydrogen-containing gas. An extremely important issue of today is the development of catalytic processes that will provide high and stable conversion of a methane and air mixture of variable composition [33–42, 44–53, 54–62].

To obtain hydrogen from highly concentrated coal bed gases (CBM, AMM), it is advisable to improve the gas quality by removing impurities (e.g. nitrogen, oxygen, water vapour, carbon oxides), which will make it possible to process them by standard gas chemistry methods. The most technically challenging stage, namely separation of methane from nitrogen, is possible with molecular sieves, pressure swing adsorption (PSA), solvent absorption, cryogenic or membrane technologies [63]. Following the removal of nitrogen, the most technically complex and expensive procedure is the removal of oxygen, deoxygenation. Commercial technologies are available for extraction of carbon dioxide from coal-bed gas, including amine scrubbing, membrane technology, and selective adsorption. Dehydration of coal gas is mainly performed on molecular sieves.

For purification and concentration of the ventilation air methane (VAM), special adsorbents are being developed that are distinguished by high capacity and methane selectivity, as well as by their resistance to water vapour (Fig. 15) [64, 65].

Worth mentioning is the method of non-catalytic CMM deoxygenation by passing gas through heated dead rock, which allows simultaneous use of two types of coal mine by-products [66]. At higher temperatures, oxygen will interact with carbon contained in the dump waste and the intermediate product which primarily consists of oxides of silicon (23.8 wt. %), aluminum (17.7 wt. %), iron (0.8 wt. %) and titanium (1.0 wt. %). Both temperature and gas flow rate have been shown to affect deoxygenation efficiency. Complete removal of oxygen from the CMM simulating mixture ( $CH_4 = 43\%$ ,  $O_2 = 12\%$ ,  $N_2 = 45\%$ ) was achieved at a temperature of 650°C and a rate of 15 l/h. In this case, the loss of methane due to its decomposition amounted to maximum 0.2% [66].

# **Methane Decomposition**

The production of hydrogen by decomposition of methane is an effective way to avoid releasing carbon dioxide into the atmosphere [44–56]. A huge amount of research has been devoted to this meth-

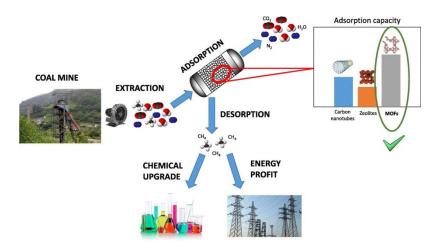


Fig. 15. VAM processing, concentration of methane from diluted mine ventilation system streams [64]

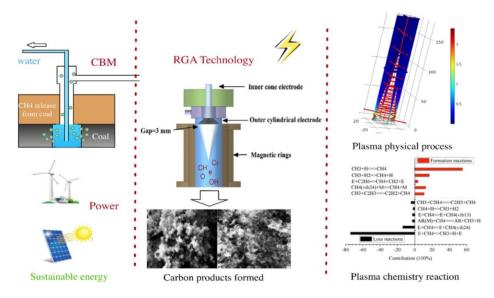


Fig. 16. Schematic representation of hydrogen production from coal-bed methane using rotating gliding arc (RGA) plasma [67]

od and several innovative catalytic technologies are being developed, since the principal advantage of this method is the production of pure hydrogen with the simultaneous production of a wide range of unique carbon materials: carbon nanofibers (CNF), carbon nanotubes (CNTs), graphene, various types of amorphous carbon etc.

$$CH_4 \rightarrow C + H_2$$

The opportunity of obtaining hydrogen and the second useful product, graphene, via methane pyrolysis in an electric arc plasma has been considered [67, 68]. Among the advantages of the method, the authors mention the possibility to use CBM as a raw material without its preliminary purification. The method allows for the presence of small impurities of nitrogen and carbon dioxide; in the plasma, those are effectively converted into active radical species, which, in turn, have some catalytic effect in the conversion of CBM (Fig. 16).

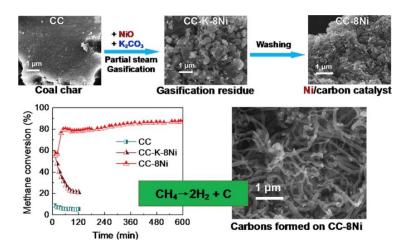


Fig. 17. Production of hydrogen by decomposition of methane on nickel-carbon catalysts obtained in situ during the steam gasification of coal char [70]

Lots of studies are devoted to the production of hydrogen. Catalytic systems based on wastes (by-products, semi-products) of the coal industry look advantageous from the point of view of creation of low-waste technologies [69–71]. For instance, a strategy has been proposed for preparing Ni/C catalysts for methane decomposition by adding nickel oxide and  $K_2CO_3$  during the steam gasification of coal char (Fig. 17). Gasification yields Ni<sup>0</sup> nickel crystallites, with the concurrent production of hydrogen rich gas and nickel-carbon composite materials. In general, these catalysts achieve high methane conversion (up to 80-87% at  $850^{\circ}C$ ) with the combined formation of hydrogen and filamentous carbon.

# **Methane Reforming**

Methane reforming is one of the major traditional methods of hydrogen production in gas chemistry. It consists of three stages: (1) reforming of methane with the formation of a  $CO + H_2$  mixture (synthetic gas); (2) conversion of CO to obtain  $H_2$  and  $CO_2$ ; (3) purification from  $CO_2$ . This is the cheapest and most energy efficient method, but in order to avoid  $CO_2$  emissions, capture and storage technologies will be required [72, 73]. Each of these methods has its own advantages and disadvantages and yields gas with different hydrogen content. As a rule the exact method is chosen depending on the further use of the resulting synthetic gas. From Table 1 it can be seen that the maximum hydrogen content is achieved in the case of steam reforming of methane, while the minimum content is achieved in carbon dioxide reforming.

Table 1  $H_2/CO$  ratio in synthetic gas obtained through various methane reforming processes and its main applications [74]

Methane reforming process	H <sub>2</sub> /CO ratio in the reforming gas	Usage
Steam reforming with further CO conversion with steam	> 3	Production of H <sub>2</sub> and ammonia
Steam reforming	2-3	Methanol synthesis
Steam reforming or partial oxidation	2-2.5	Fischer-Tropsch synthesis for gasoline and light olefins production
Steam reforming or partial oxidation	1/7-2	Fischer-Tropsch synthesis for the production of paraffins and diesel fuel
Carbon dioxide reforming	< 1	Production of acetic acid and polycarbonates

#### **Steam Reforming of Methane**

Steam reforming of methane (1) is an endothermic process carried out in the presence of catalysts at temperatures of 800 to  $1000^{\circ}$ C, pressures of 0.3 to 2.5 MPa, and a high ratio of  $H_2$ O to  $CH_4 = 2.5-3.0$ . This process yields synthetic gas with a high hydrogen content  $H_2/CO = 3$ . However, it has certain disadvantages, as it requires big capital investments, has low energy efficiency, and displays rapid catalyst deactivation due to coke formation and hydrogen sulfide poisoning.

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow CO + 3H_2 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = +226 \text{ kJ/mol.}$$
 (1)

The proprietary technologies of hydrogen production by steam reforming over catalysts are offered by many companies, e. g. Linde Engineering [75], Air Liquide Engineering & Construction [76], Haldor Topsoe [77]. In particular, according to the SMR-X<sup>™</sup> technology offered by Air Liquide Engineering & Construction, hydrogen production occurs without the associated production of steam, which distinguishes it from the traditional steam reforming of methane by its higher thermal efficiency and lower CO₂ emissions [76]. In the steam reforming process, the desulphurated hydrocarbon feedstock (natural gas, off-gas, NGL or naphtha) is heated, mixed with steam and converted to hydrogen, carbon monoxide and carbon dioxide (Fig. 18). The mixture of CO with steam undergoes conversion and yields extra hydrogen and CO₂ (2). The hydrogen is then separated by adsorption.

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -41 \text{ kJ/mol.}$$
 (2)

Despite the fact that the process of hydrogen production by steam reforming of methane has been successfully put into practice, further work is underway to optimise the characteristics of the catalyst and the process as a whole. Advanced methods for improving the methane steam reforming process also include its coupling with  $CO_2$  adsorption [78, 79], the employment of microreactor units [80, 81] or chemical cycling technologies using complex oxide materials as oxygen carriers instead of molecular oxygen from the gas phase:  $LaFe_{1-x}Co_xO_3$  [82], Ce-Fe-Zr-O/MgO [83],  $Fe_2O_3/Al_2O_3$  with additions of Ce and Ca [84],  $SrFeO_{3-\delta}$  [85]. In [86], calcite modified with nickel and iron was proposed as an affordable and efficient oxygen carrier. As seen on the diagram in Fig. 19, during its reaction  $CH_4$  interacts with lattice oxygen  $Ca_2Fe_2O_5$  and NiO to form  $H_2$ ,  $CO_2$ , CO and C. The process yields a mixture of CaO and  $Ni_3Fe$ , whose oxidation closes the cycle. The treatment of oxide materials in the reactor with water vapour yields additional portions of hydrogen due to the conversion of carbonaceous deposits (3). A high selectivity of hydrogen production (93%) at methane conversion of 96% is reported.

$$C + H_2O = H_2 + CO.$$
 (3)

The use of bifunctional materials with a core-shell structure, combining the adsorbent and catalyst features, for steam reforming of methane makes it possible to increase the yield of hydrogen and to reduce the carbon footprint of production [79, 87, 88]. CaO-Ca<sub>9</sub>A<sub>16</sub>O<sub>18</sub>@Ca<sub>5</sub>A<sub>16</sub>O<sub>14</sub>/Nic material has been developed containing 13 wt. % CaO, with a core-to-shell ratio (CaO-Ca<sub>9</sub>A<sub>16</sub>O<sub>18</sub> to Ni/Ca<sub>5</sub>A<sub>16</sub>O<sub>14</sub>) of 0.2 (Fig. 20). The material offers 100% CO<sub>2</sub> sorption within 60 reaction-regeneration cycles.

# **Partial Oxidation of Methane**

The composition of CMM varies over a wide range, but its main components are methane and air, which is fully suitable for hydrogen production by the reaction of partial oxidation of methane. The partial oxidation of methane (4) is a weakly exothermal process ( $\Delta_r H^o = -44 \text{ kJ/mol}$ ), which is carried out over catalysts at temperatures of 800 to 900°C and pressure of 2 to 4 MPa. This process yields synthetic gas with molar ratio of  $H_a/CO = 2$ , which is favorable for its further conversion into methanol or

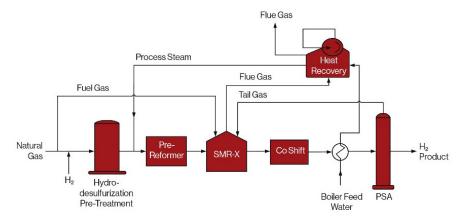


Fig. 18. Hydrogen production by steam reforming of methane without steam removal via SMR-X<sup>™</sup> [76]

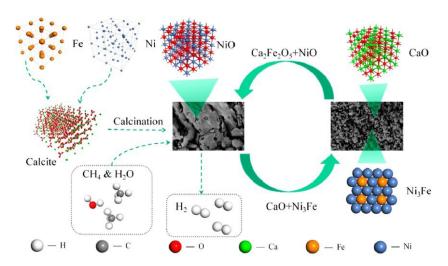


Fig. 19. Flowchart of hydrogen production by steam reforming of methane in the chemical cycling mode [86]

hydrocarbons by the Fischer-Tropsch reaction, but not sufficiently advantageous in terms of hydrogen production. It does not require extra heat supply, but is characterised by low stability and safety due to the high probability of mixture ignition, the formation of overheating zones, sintering, and catalyst deactivation.

$$CH_4 + 0.5_2O \leftrightarrow 2CO + 3H_2 \cdot \Delta_r H_{298}^\circ = -44 \text{ kJ/mol.}$$
(4)

Partial oxidation of methane, as well as its steam reforming, in addition to hydrogen, yields carbon oxides and water. Using methane-air mixture (CMM) for hydrocarbon feedstock, in contrast to the use of natural gas, eliminates the need for the air separation unit producing oxygen for the reaction. After the reaction, converted gas is cooled to form high pressure steam, and CO<sub>2</sub> is removed in the amine treatment plant. Membrane, adsorption or cryo technologies are used to release hydrogen.

Partial oxidation can be carried out without a catalyst. In this case, the process temperature will exceed 1000°C. A technology for non-catalytic "matrix" reforming of hydrocarbon gases, including methane, into synthesis gas and hydrogen was proposed [89]. Carrying out the CMM conversion reaction in a burner with porous filler ensures the simultaneous production of heat and hydrogen, which can be used

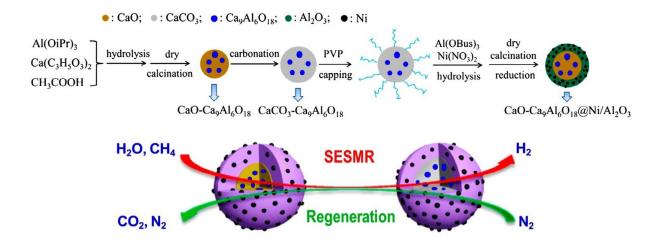


Fig. 20. Process design of bifunctional material and its mode of operation in the hydrogen process by methane steam reforming reaction [79]

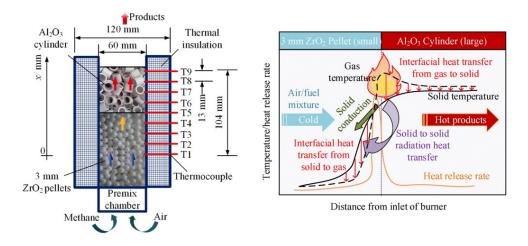


Fig. 21. Composition of a two-layer reactor (a) for the conversion of a methane-air mixture into a hydrogen-containing gas and its principle of operation (b) [90]

as the main raw material for solid oxide fuel cells (SOFC) (Fig. 21). Structural optimisation of two-layer "matrix" burners has made it possible to obtain gas with a maximum hydrogen concentration of 12.3% by means of partial CMM reforming. It was demonstrated [90] that the process efficiency depends on the geometry of porous fillers, flow rate, and the temperature of preheating of the reaction mixture. The efficiency of the device is approximately 50%.

With catalysts, the process temperature required to achieve high methane conversion and product yields may be below 1000°C. To intensify the process, membrane reactors are being developed that combine the functions of air separation and catalytic partial oxidation of methane [91–94]. In this event, the air oxygen passes through the oxygen-permeable membrane and is used to oxidise methane to synthetic gas (Fig. 22). The use of air reduces operating costs and minimises the hazards associated with the handling of pure oxygen. An additional advantage of catalytic membrane reactors is the uniform distribution of the temperature profile, which solves the problem of overheating the inlet part of the catalyst bed, where gas phase oxygen is consumed for the complete oxidation of methane.

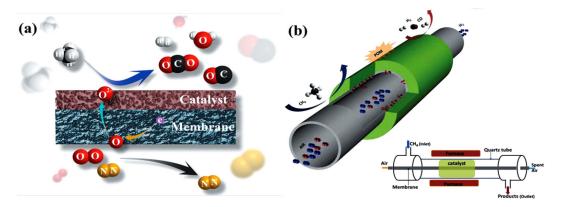


Fig. 22. Layout of a membrane reactor for partial oxidation of methane [74]

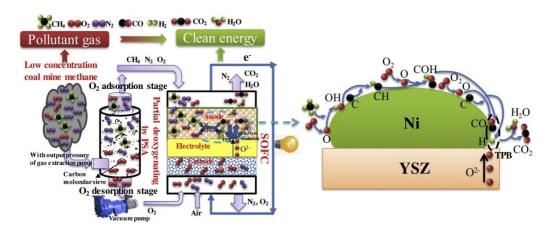


Fig. 23. Flowchart of methane-air mixture (CMM) utilisation using SOFC [95]

A process of CMM oxidative conversion in an SOFC electrochemical cell with a catalytically active anode [95, 96], with the removal of oxygen from the CMM mixture by the PSA method was proposed to control the composition of the mixture and prevent the risk of explosion (Fig. 23).

#### Carbon Dioxide (Dry) Methane Reforming

Carbon dioxide (dry) reforming of methane (5) is an endothermic process carried out in the presence of catalysts at temperatures of 900 to  $1000^{\circ}$ C. Its essential advantage is the simultaneous utilisation of the two major greenhouse gases,  $CO_2$  and  $CH_4$ . However, the process requires heat supply and can be complicated by a high rate of carbon deposits formation and catalyst deactivation. This technology, unlike steam reforming and partial oxidation of methane, is not yet employed on an industrial scale.

$$CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2CO + 2H_2$$
  $\Delta_r H_{298}^\circ = +261 \text{ kJ/mol.}$  (5)

Since this process is characterised by side reactions of carbon deposits formation which are more pronounced than those occurring in other reforming processes [6–9], catalysts with improved composition and structure are being developed to reduce the deactivation rate [97].

$$CH_4 \leftrightarrow C + 2H_2$$
,  $\Delta_r H_{298}^{\circ} = +74.6 \text{ kJ/mol};$  (6)

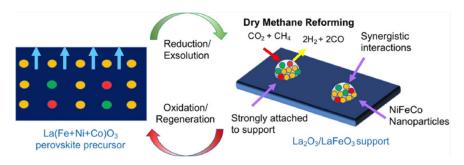


Fig. 24. Generation of catalytically active NiFeCo nanoparticles upon reduction of La (Fe,Ni,Co) O<sub>3</sub> for carbon dioxide conversion of methane [98]

$$2CO \leftrightarrow CO_2 + C \quad \Delta_r H_{298}^{\circ} = -172.5 \text{ kJ/mol}; \tag{7}$$

$$CO + H_2 \leftrightarrow C + H_2O \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -131.3 \text{ kJ/mol}; \tag{8}$$

$$CO_2 + 2H_2 \leftrightarrow C + 2H_2O \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -90.1 \text{ kJ/mol.}$$
 (9)

An increase in the dispersion ability of the active component and the strength of its interaction with the oxide matrix of the carrier makes it possible to enhance the system resistance to carbonisation. A well-established approach is based on the in-situ formation of catalytically active particles by activating complex oxides in a reducing or reaction medium. The targeted thermal activation of complex oxides/hydroxides leads to the destruction of their original structure, and to nucleation, growth, and formation of metal nanoparticles and clusters stabilised on the oxide surface of the carrier (Fig. 24).

#### **Combined Methods**

To overcome certain shortcomings inherent with the traditional methods of methane conversion, alternative combined methods for processing coal-bed methane are being developed. Under the 7th Framework European Program, Design and Manufacture of Catalytic Membrane Reactors by Developing New Nanoarchitectured Catalytic and Selective Membrane Materials (DEMCAMER), we have developed catalysts for autothermal reforming and dimerisation of coal mine methane [33, 34, 39, 40, 42, 57–62]. A large study cycle on catalytic membranes and microreactors has been completed. Pilot tests of the ATR process with a PdNi/Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>O<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst developed by the Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences in a combined ATR and membrane reactor have shown hydrogen productivity of 650 to 850 Nm<sup>3</sup>/h.

# **Autothermal Reforming of Methane**

Autothermal reforming of methane (ATR CH<sub>4</sub>) is deemed to be the most promising catalytic process for hydrogen production.

$$2\mathrm{CH_4} + 1/2\mathrm{O_2} + \mathrm{H_2O} \rightarrow 2\mathrm{CO} + 5\mathrm{H_2}.$$

ATR  $CH_4$  is a combination of several exothermic (10–12) and endothermic (13) processes, which makes it energy efficient compared to other processes of methane conversion into a hydrogen-containing gas.

$$CH_4 + \frac{1}{2}O_2 \leftrightarrow CO + 2H_2 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -35.6 \text{ kJ/mol}^{-1};$$
 (10)

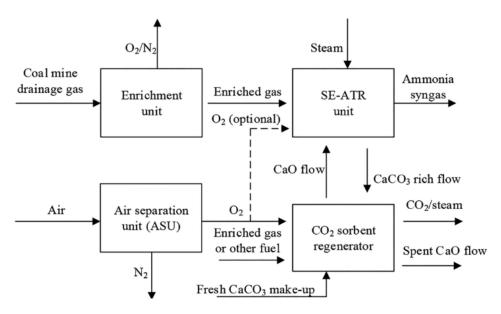


Fig. 25. Utilisation of CMM by ATR, with preliminary concentration of methane and in situ utilisation of CO<sub>2</sub> [101]

$$CH_4 + 2O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2H_2O \quad \Delta_r H_{298K}^{\circ} = -802 \text{ kJ/mol}^{-1};$$
 (11)

$$CO + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2 \quad \Delta_r H_{298K}^{\circ} = -41.2 \text{ kJ/mol}^{-1}; \tag{12}$$

$$CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3H_2 + CO \quad \Delta_r H_{298K}^{\circ} = 206.2 \text{ kJ/mol}^{-1}.$$
 (13)

Along with the optimum power balance, this process is characterised by a fairly high yield of  $H_2$  and by resistance to the formation of carbon deposits, due to the presence of oxygen in the reaction mixture. For this process, the methane-air mixture from the degassing system of the mine does not require special preparation, only water vapour dosage [99].

Topsoe offers SynCOR<sup>™</sup> technology based on autothermal reforming [100]. SynCOR<sup>™</sup> units are more compact compared to steam reformers. They can operate at a steam/carbon ratio of 0.6, which reduces capital and operating costs. Effective catalysts are being developed for better autothermal methane reforming performance in terms of hydrogen yield or volume concentration of hydrogen in hydrogen-containing gas [57–62].

Within the novel process flow of sorption-enhanced autothermal reforming, SE-ATR (sorption-enhanced autothermal reforming), methane is first recovered from the gas flow of the coal mine drainage system, and then it is reformed autothermically with  $CO_2$  capture (Fig. 25). From the experimental results of the enrichment process [101] it is evident that a single-stage adsorption process involving carbon-containing sorbents can boost the concentration of the vent gas from 4.5% to 31.7%, and the concentration of methane, from 20.3% to 79.3% respectively. Autothermal reforming of a 30%  $CH_4$  and air mixture over a nickel catalyst, yields gas mixture with  $H_2$  concentration of about 45 to 47% (for dry gas).

#### Steam-Carbon Dioxide Reforming of Methane

Steam-carbon dioxide reforming of methane (14) is an environmentally friendly process making it possible to simultaneously utilise three greenhouse gases (carbon dioxide, methane, water vapour) and to produce hydrogen within synthetic gas (a mixture of  $H_2$  and CO). The process is characterised by the possibility of flexible regulation of the  $H_2/CO$  ratio by varying the feedstock composition  $CH_4/CO_2/H_2O$  [102].

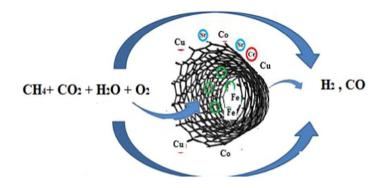


Fig. 26. Tri-reforming of methane into hydrogen-containing gas in the presence of a metal-carbon catalyst [105]

$$2CH_4 + CO_2 + H_2O \leftrightarrow 3CO + 5H_2 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = +453.0 \text{ kJ/mol.}$$
 (14)

Linde is developing a DRYREF™ synthetic gas process powered by a BASF SYNSPIRE™ G1-110 catalyst. With DRYREF technology, production costs are significantly reduced due to steam consumption reduction.

#### **Tri-Reforming of Methane**

Tri-reforming of methane combining endothermic reactions of steam and carbon dioxide reforming with exothermic reactions of partial and complete oxidation deserves special attention. This method has a number of advantages, such as (1) high energy efficiency: energy costs are compensated by the intrinsic energy of the initial hydrocarbon feedstock; (2) good process versatility: by changing the ratio between the initial reagents, it is possible to obtain a product of a given component composition; (3) lesser coke formation as side process; (4) chemical utilisation of  $CO_2$ . Also of interest is the possibility of using carbonaceous materials for methane tri-reforming (Fig. 26). For example, a mixture of  $CH_4$ : $CO_2$ : $H_2O:O_2$ : $N_2 = 1:0.34:0.23:0.5:2.12$  at 750°C in the presence of a 5% Ni@MWCNT/5%Ce catalyst increases conversion of the reagents, that is, 96.8%  $CH_4$ , 38.7%  $CO_2$ . The  $H_2$ /CO mole ratio in the reaction products is 1.9 [103]. In [104], CBM is modeled by a mixture with the composition  $CH_4$ / $CO_2$ / $H_2O/O_2$ / $N_2 = 1.0/0.45/0.45/0.1/0.4$ . Its processing at 800°C in the presence of a Ni-Mg-ZrO<sub>2</sub> catalyst achieves a high conversion of methane (99%) and  $CO_2$  (65%) with good performance in terms of  $H_2$ /CO = 1.5.

#### **Dehydroaromathisation of Methane**

Another important aspect is the production of hydrogen by aromatisation of methane over zeolite catalysts (15). From six molecules of methane, nine molecules of hydrogen are formed, together with one by-product benzene molecule which is a valuable chemical product. The non-oxidising nature of the process ensures high selectivity of the target products formation (minimum 70%). We have found that Mo-zeolite catalysts are the most active systems [106], and performed research in order to identify the nature of the active centers and to improve the catalyst formula with the aim to increase the systems' carbonisation resistance [35–38, 41, 43].

$$6CH_4 \rightarrow C_6H_6 + 9H_2 \quad \Delta_r H_{1000}^\circ = +620.7 \text{ kJ/mol.}$$
 (15)

The influence of the method of preparation of metal-zeolite catalysts on their physicochemical and catalytic properties has been demonstrated [94, 95]. Thus, the introduction of an iron precursor at the stage of zeolite synthesis makes it possible to obtain a catalyst in one stage and ensures the stabilisation of nanosized clusters inside the porous space of the ZSM zeolite. Strong interaction with the carrier

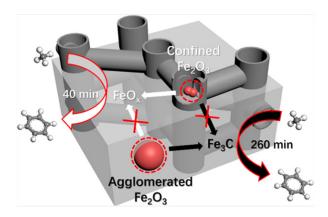


Fig. 27. Active sites of the Fe/ZSM-5 catalyst and their relationship with the induction period of the methane dehydroaromatisation reaction [107]

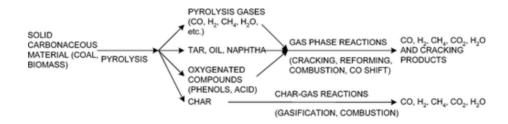


Fig. 28. Sequence of reactions during coal gasification [6]

prevents such centers from sintering, complete reduction, and carbonisation under the influence of the reaction environment. On the contrary, the Fe-containing centers used for the "impregnation" sample are large particles of iron oxide prone to agglomeration, slow activation, and rapid decontamination due to the formation of carbon deposits (Fig. 27).

# Coal Mine Methane Co-processing with Coal

Very attractive is the method of coal mine methane co-processing with fossil coal. Hydrogen production via coal gasification is advantageous due to the low cost of raw materials, but is regarded as problematic due to the low  $\rm H_2/CO$  ratio in the resulting synthetic gas yield. Therefore, modern applications are focused on the process of partial oxidation of coal to produce a gas mainly consisting of hydrogen and carbon monoxide (reactions 16–20) rather than on direct pyrolysis yielding a wide mixture of hydrocarbons (Fig. 28).

$$C + 1/2O_2 \rightarrow CO \quad \Delta_r H_{298}^{\circ} = -111 \text{ kJ/mol};$$
 (16)

$$CO + 1/2O_2 \rightarrow CO_2 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -283 \text{ kJ/mol};$$
 (17)

$$C + H_2O \leftrightarrow CO + H_2 \quad \Delta_r H_{298}^{\circ} = +131 \text{ kJ/mol};$$
 (18)

$$C + CO_2 \leftrightarrow 2CO \quad \Delta_r H_{298}^{\circ} = +172 \text{ kJ/mol};$$
 (19)

$$CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2 \quad \Delta_r H_{298}^\circ = -41 \text{ kJ/mol.}$$
 (20)

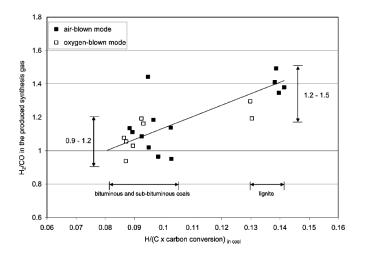


Fig. 29. Relationship between the composition of hydrogen-containing gas ( $H_2/CO$ ) produced by gasification and the degree of metamorphism, i. e. the C/H ratio in the coal composition [108]

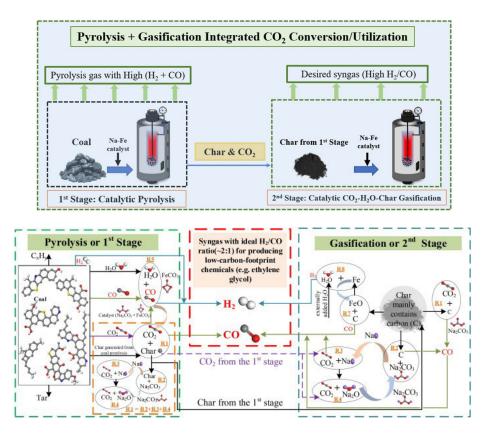


Fig. 30. Flow-chart of two-stage processing of coal into hydrogen-containing gas [109]

For various grades of coal, i.e. those of different composition and, accordingly, different reactivity, the  $H_{\gamma}/CO$  ratio of the gas obtained as a result of coal gasification will be in the range of 0.9 to 1.5 (Fig. 29).

In [109], improved technologies for production of hydrogen-containing gas from coal are proposed, which ensure a high yield of hydrogen with simultaneous utilisation of CO<sub>2</sub> (Fig. 30). It is noted that the use of the FeCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyst reduces carbon dioxide formation by 75%, which means an overall

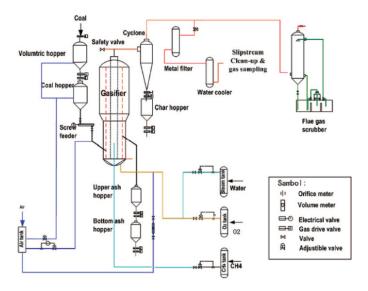


Fig. 31. Layout of a plant for producing hydrogen-containing gas by co-gasification of coal and methane [108]

reduction in the carbon footprint by 87%. In addition, the resulting gas is characterised by a high  $H_2$ /CO = 2 ratio.

The research results [108, 110] have revealed that coal gasification in the presence of coal mine methane makes conversion of coal more efficient, yielding gas of optimal composition ( $H_2/CO = 2$ ) for further use. At the same time, coal ash and coal char formed during gasification have a catalytic effect and increase the yield of products in methane reforming reactions. The diagram of the installation for coal gasification is shown in Fig. 31. When coal is gasified with a mixture of  $H_2O + CH_4$ , a decrease in the molar ratio of  $H_2/CO$  [111] is observed. The composition of the hydrogen-containing gas obtained from coal is characterised by a high  $CO_2$  content. This imposes restrictions on the use of standard cleaning methods, such as PSA method. Therefore, absorption of  $CO_2$  and subsequent methanation of residual amounts of carbon oxides is considered as an effective approach [6].

# **Conclusion**

Given the increasing role of hydrogen as energy carrier, coal industry has a very strong potential for its production. Coal bed methane is an important unconventional hydrocarbon feedstock with a high economic potential. In the recent years, research and development of technologies for production of hydrogen from coal mine methane have come to the fore. Also, under development are technologies for production of hydrogen from all types of coal mine methane (VAM, CMM, AMM and CBM), differing in methane concentration and methane-to-air ratio. For highly concentrated CMM, AMM and CBM, concentration technologies with purification and processing according to conventional gas chemistry technologies will be most advantageous. Lesser concentrated CMM and AMM can be also used without prior concentration. Hybrid methods of processing natural coal and coal-bed methane have great potential. They offer effective energy savings, significant economic benefits and cleaner production. Among hybrid and combined technologies, very attractive is the technology of hydrogen production by joint gasification of fossil coal and different types of coal-bed methane. It might reduce the cost of hydrogen below one dollar per kilogram.

We have studied the production of hydrogen from coal-bed methane by creating new domestic catalytic materials and technologies [33–42, 44–53, 54–62]: (1) autothermal and combined reforming; (2) "Green Plus" hydrogen obtained by catalytic conversion of methane into hydrogen and carbon nanomaterials; (3) "Green Plus" hydrogen obtained by dehydroaromatisation of methane into hydrogen

and benzene. We define the last two methods of hydrogen production as "Green Glus" grade, because, firstly, the method is "green", as it does not lead formation of carbon dioxide, and secondly, it is "plus" because it yields additional valuable products, namely carbon nanomaterials and benzene.

#### **REFERENCES**

- [1] **I. Dincer, C. Acar,** Innovation in hydrogen production. Int J Hydrogen Energy 2017;42:14843–64. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.107
  - [2] Bloomberg New Energy Finance. Hydrogen Economy Outlook 2020.
- [3] Bloomberg New Energy Finance. New Energy Outlook 2021 n.d. https://about.bnef.com/new-energy-outlook/
  - [4] Latrobe Valley n.d. https://hydrogenenergysupplychain.com/latrobe-valley/
- [5] Hydrogen: China's Progress and Opportunities for a Green Belt and Road Initiative n.d. https://greenf-dc.org/hydrogen-chinas-progress-and-opportunities-for-a-green-belt-and-road-initiative/
- [6] **C. Higman, S. Tam,** Advances in coal gasification, hydrogenation, and gas treating for the production of chemicals and fuels. Chem Rev 2014;114:1673–708. https://doi.org/10.1021/cr400202m
  - [7] Department of Energy US. Enabling A Low-Carbon Economy. Washington, DC 20585 2020:24.
- [8] Hydrogen Energy Supply Chain Pilot Project between Australia and Japan n.d. http://www.hystra.or.jp/en/project/
- $[9] All-Russian Classifier of Mineral Resources and Subsoil Waters, a Digital Media.\ n.d.\ https://docs.cntd.ru/document/842502298?marker=64U0IK$
- [10] **M. Mastalerz, A. Drobniak,** Coalbed Methane. Futur. Energy, Elsevier; 2020, p. 97–109. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102886-5.00005-0
- [11] **N.M. Storonsky, V.T. Khryukin, D.V. Mitronov, E.V. Shvachko,** Unconventional Coal Methane Resources 2008:63–72.
- [12] **E.Yu. Makarova, D.V. Mitronov,** Resource Potential and Prospects for Coal-Bed Methane Production in Russia. Georesursi ("Georesources") Scientific and Technical Magazine. 2015; 2:101–6.
- [13] **N. Kholod, M. Evans, R.C. Pilcher, V. Roshchanka, F. Ruiz, M. Coté, et al.,** Global methane emissions from coal mining to continue growing even with declining coal production. J Clean Prod 2020;256. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120489
  - [14] The Project: History and Prospects n.d. https://kuznetsk-dobycha.gazprom.ru/about/history/
- [15] On the Prospects for Coal gas production in Russia n.d. https://www.gazprom.ru/about/production/extraction/metan/
- [16] Severstal will provide itself with electricity through the use of secondary energy resources. Digital media. n.d. https://www.severstal.com/rus/media/news/document32193.phtml
- [17] Sibuglemet: Implementation of the environmental strategy. Digital media. n.d. https://www.sibuglemet.com/novosti/press-relizy/realizatsiya-ekologicheskoy-strategii/
- [18] On the protection and condition of the environment of the Russian Federation in 2020. State report.
- M.: Ministry of Natural Resources of Russia; Lomonosov Moscow State University. Moscow: Ministry of Natural Resources of Russia; Lomonosov Moscow State University: 2021.
- [19] Decree No. 506 of the Federal Environmental, Industrial and Nuclear Supervision Service dated 08 December 2020 "On Approval of the Federal Norms and Rules in the Field of Industrial Safety 'Instruction on the aerological safety of coal mines' (Registered 2 n.d. http://publication.pravo.gov.ru/Document/View/0001202012300105?index=0&rangeSize=1
- [20] United Nations Economic Commission for Europe. Best Practice Guidance for Effective Methane Drainage and Use in Coal Mines. 2016.
  - [21] Trends in Atmospheric Methane. Glob Monit Lab n.d. https://gml.noaa.gov/ccgg/trends\_ch4/

- [22] **D. Bosoli, C. Blumenthal, S. Andrews, J. Marks,** Global non-CO2 Greenhouse Gas Emission Projections & Mitigation: 2015-2050 2019:43.
- [23] Top coal mine methane emitters, 2020. IEA n.d. https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/top-coal-mine-methane-emitters-2020.
- [24] CMM and AMM Projects: Analysis of the 2021 CMM Project List n.d. https://www.globalmethane.org/documents/PNNL\_2021\_CMM Project Status and Trends\_v4.pdf
- [25] **B. Lan, Y.R. Li, X.S. Zhao, J.D. Kang,** Industrial-scale experimental study on the thermal oxidation of ventilation air methane and the heat recovery in a multibed thermal flow-reversal reactor. Energies 2018;11. https://doi.org/10.3390/en11061578
- [26] X. Wang, F. Zhou, Y. Ling, Y. Xiao, B. Ma, X. Ma, et al., Overview and Outlook on Utilization Technologies of Low-Concentration Coal Mine Methane. Energy & Fuels 2021;35:15398–423. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02312
- [27] **G. Zhang, Q. Li, X. Liu, B. Lin, D. Li,** Investigations on the mitigation of ventilation air methane and energy recovery in site trial thermal flow-reversal reactor. Chem Eng Process Process Intensif 2021;170:108703. https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108703
- [28] Coal mine methane projects n.d. https://sindicatum.com/sustainable-resources/coal-mine-methane-projects/
- [29] Best Practices in CMM Utilization: Achieving Near-Zero Methane Emissions from Coal Mine Mining n.d. https://unece.org/fileadmin/DAM/energy/images/CMM/Library/ICE\_Katowice/Best\_Practices\_in\_CMM\_Utilization\_\_Achieving\_Near-Zero\_Methane\_Emissions\_from\_Coal\_Mine\_Mining.pdf
- [30] **J. Fernández, P. Marín, F.V. Díez, S. Ordóñez,** Combustion of coal mine ventilation air methane in a regenerative combustor with integrated adsorption: Reactor design and optimization. Appl Therm Eng 2016;102:167–75. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.03.171
- [31] **A. Setiawan, E.M. Kennedy, M. Stockenhuber,** Development of Combustion Technology for Methane Emitted from Coal-Mine Ventilation Air Systems. Energy Technol 2017;5:521–38. https://doi.org/10.1002/ente.201600490
- [32] **A. Pawlaczyk-Kurek, M. Suwak,** Will it be possible to put into practice the mitigation of ventilation air methane emissions? Review on the state-of-the-art and emerging materials and technologies. Catalysts 2021;11. https://doi.org/10.3390/catal11101141
- [33] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, S.A. Yashnik, I.P. Prosvirin, et al., Hydrogen production by autothermal reforming of methane over NiPd catalysts: Effect of support composition and preparation mode. Int J Hydrogen Energy 2014;39:20992–1006. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.10.044
- [34] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, M.A. Kerzhentsev, et al., Nanoscale control during synthesis of Me/La2O3, Me/CexGd1-xOy and Me/CexZr1-xOy (Me = Ni, Pt, Pd, Rh) catalysts for autothermal reforming of methane. Catal Today 2013;210:10–8. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.12.007
- [35] Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, L.T. Tsikoza, I.Z. Ismagilov, K.D. Dosumov, et al., Methane conversion to valuable chemicals over nanostructured Mo/ZSM-5 catalysts. Pet Chem 2011;51:174—86. https://doi.org/10.1134/S0965544111020058
- [36] E.V. Matus, I.Z. Ismagilov, O.B. Sukhova, V.I. Zaikovskii, L.T. Tsikoza, Z.R. Ismagilov, et al., Study of Methane Dehydroaromatization on Impregnated Mo/ZSM-5 Catalysts and Characterization of Nanostructured Molybdenum Phases and Carbonaceous Deposits. Ind Eng Chem Res 2007;46:4063—74. https://doi.org/10.1021/ie0609564
- [37] **E.V. Matus, O.B. Sukhova, I.Z. Ismagilov, L.T. Tsikoza, Z.R. Ismagilov,** Peculiarities of dehydroarom-atization of CH4-C2H 6 and CH4 over Mo/ZSM-5 catalysts. React Kinet Catal Lett 2009;98:59–67. https://doi.org/10.1007/s11144-009-0080-7
- [38] **Z.R. Ismagilov, L.T. Tsikoza, E.V. Matus, G.S. Litvak, I.Z. Ismagilov, O.B. Sukhova,** Carbonization and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. Eurasian Chem J 2005;7:115–23.

- [39] A. Shubin, I. Zilberberg, I. Ismagilov, E. Matus, M. Kerzhentsev, Z. Ismagilov, Hydrogen abstraction from methane on cristobalite supported W and Mn oxo complexes: A DFT study. Mol Catal 2018;445. https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.11.039
- [40] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, S.D. Vasil'Ev, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, Oxidative condensation of methane in the presence of modified MnNaW/SiO2 catalysts. Kinet Catal 2015;56:456–65. https://doi.org/10.1134/S0023158415040096
- [41] E.V. Matus, O.B. Sukhova, I.Z. Ismagilov, V.I. Zaikovskii, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, et al., Deactivation and regeneration of Mo/ZSM-5 catalysts for methane dehydroaromatization. Eurasian Chem J 2010;12.
- [42] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.S. Popkova, V.V. Kuznetsov, V.A. Ushakov, S.A. Yashnik, et al., Ethylene production by the oxidative condensation of methane in the presence of MnMW/SiO2-catalysts (M = Na, K, and Rb). Kinet Catal 2017;58:622–9. https://doi.org/10.1134/S0023158417050068
- [43] I.Z. Ismagilov, A.V. Vosmerikov, L.L. Korobitsyna, E.V. Matus, M.A. Kerzhentsev, A.A. Stepanov, et al., Promoters for Improvement of the Catalyst Performance in Methane Valorization Processes. Eurasian Chem J 2021;23:147. https://doi.org/10.18321/ectj1099
- [44] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, V.B. Fenelonov, Catalytic filamentous carbons-supported Ni for low-temperature methane decomposition. Catal Today 2005;102–103:115–20. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.02.011
- [45] T. Reshetenko, L. Avdeeva, V. Ushakov, E. Moroz, A. Shmakov, V. Kriventsov, et al., Coprecipitated iron-containing catalysts (Fe-Al2O3, Fe-Co-Al2O3, Fe-Ni-Al2O3) for methane decomposition at moderate temperatures. Appl Catal A Gen 2004;270:87–99. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.04.026
- [46] T.V. Reshetenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, V.A. Ushakov, Carbon capacious Ni-Cu-Al2O3 catalysts for high-temperature methane decomposition. Appl Catal A Gen 2003;247:51–63. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00080-2
- [47] **L.B. Avdeeva, T.V. Reshetenko, Z.R. Ismagilov, V.A. Likholobov,** Iron-containing catalysts of methane decomposition: accumulation of filamentous carbon. Appl Catal A Gen 2002;228:53–63. https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00959-0
- [48] **Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Y. Pod"yacheva, C.N. Barnakov, A.P. Kozlov, R.I. Kvon, et al.,** Synthesis of nitrogen-containing carbon materials for solid polymer fuel cell cathodes. Kinet Catal 2007;48:581–8. https://doi.org/10.1134/S0023158407040179
- [49] A.E. Shalagina, Z.R. Ismagilov, O.Y. Podyacheva, R.I. Kvon, V.A. Ushakov, Synthesis of nitrogen-containing carbon nanofibers by catalytic decomposition of ethylene/ammonia mixture. Carbon N Y 2007; 45:1808–20. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2007.04.032
- [50] Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, O.Y. Podyacheva, A.V. Ischenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, et al., Structure and electrical conductivity of nitrogen-doped carbon nanofibers. Carbon N Y 2009;47:1922–9. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2009.02.034
- [51] O.Y. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, A.E. Shalagina, V.A. Ushakov, A.N. Shmakov, S.V. Tsybulya, et al., Structural changes in a nickel—copper catalyst during growth of nitrogen-containing carbon nanofibers by ethylene/ammonia decomposition. Carbon N Y 2010;48:2792—801. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.04.008
- [52] E.V. Matus, A.N. Suboch, A.S. Lisitsyn, D.A. Svinsitskiy, E. Modin, A. Chuvilin, et al., Beneficial role of the nitrogen-doped carbon nanotubes in the synthesis of the active palladium supported catalyst. Diam Relat Mater 2019;98. https://doi.org/10.1016/j.diamond.2019.107484
- [53] O.Y. Podyacheva, A.S. Lisitsyn, L.S. Kibis, A.I. Stadnichenko, A.I. Boronin, E.M. Slavinskaya, et al., Influence of the nitrogen-doped carbon nanofibers on the catalytic properties of supported metal and oxide nanoparticles. Catal Today 2018;301:125–33. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.01.004
- [54] V.V. Chesnokov, O.Y. Podyacheva, A.N. Shmakov, L.S. Kibis, A.I. Boronin, Z.R. Ismagilov, Comparison of growth mechanisms of undoped and nitrogen-doped carbon nanofibers on nickel-containing catalysts. Chinese J Catal 2016;37:169–76. https://doi.org/10.1016/S1872-2067(15)60982-2

- [55] **O.Y. Podyacheva, Z.R. Ismagilov,** Nitrogen-doped carbon nanomaterials: To the mechanism of growth, electrical conductivity and application in catalysis. Catal Today 2015;249:12—22. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.10.033
- [56] **O.Y. Podyacheva, A.N. Shmakov, Z.R. Ismagilov,** In situ X-ray diffraction study of the growth of nitrogen-doped carbon nanofibers by the decomposition of ethylene—ammonia mixtures on a Ni—Cu catalyst. Carbon N Y 2013;52:486—92. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.09.061
- [57] E.V. Matus, S.D.V. Ev, I.Z. Ismagilov, V.A. Ushakov, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, Development of Supported Ni Catalysts for Autothermal Reforming of Methane. Chem Sustain Dev 2020;28:403—11. https://doi.org/10.15372/csd2020246
- [58] M.A. Kerzhentsev, E.V. Matus, I.A. Rundau, V.V. Kuznetsov, I.Z. Ismagilov, V.A. Ushakov, et al., Development of a Ni–Pd/CeZrO2/Al2O3 catalyst for the effective conversion of methane into hydrogen-containing gas. Kinet Catal 2017;58:601–22. https://doi.org/10.1134/S002315841705010X
- [59] E.V. Matus, D.V. Nefedova, V.V. Kuznetsov, V.A. Ushakov, O.A. Stonkus, I.Z. Ismagilov, et al., Effect of the support composition on the physicochemical properties of Ni/Ce1-xLaxOy catalysts and their activity in an autothermal methane reforming reaction. Kinet Catal 2017;58. https://doi.org/10.1134/S0023158417050160
- [60] N. Mota, I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, et al., Hydrogen production by autothermal reforming of methane over lanthanum chromites modified with Ru and Sr. Int J Hydrogen Energy 2016;41. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.029
- [61] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, D.V. Nefedova, V.V. Kuznetsov, S.A. Yashnik, M.A. Kerzhentsev, et al., Effect of support modification on the physicochemical properties of a NiPd/Al2O3 catalyst for the autothermal reforming of methane. Kinet Catal 2015;56:394—402. https://doi.org/10.1134/S0023158415030064
- [62] I.Z. Ismagilov, E.V. Matus, V.V. Kuznetsov, N. Mota, R.M. Navarro, S.A. Yashnik, et al., Hydrogen production by autothermal reforming of methane: Effect of promoters (Pt, Pd, Re, Mo, Sn) on the performance of Ni/La2O3 catalysts. Appl Catal A Gen 2014;481:104—15. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.04.042
- [63] C.Ö. Karacan, F.A. Ruiz, M. Cotè, S. Phipps, Coal mine methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction. Int J Coal Geol 2011;86:121–56. https://doi.org/10.1016/j.coal.2011.02.009
- [64] **D. Ursueguía, E. Díaz, S. Ordóñez,** Metal-Organic Frameworks (MOFs) as methane adsorbents: From storage to diluted coal mining streams concentration. Sci Total Environ 2021;790:148211. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.148211
- [65] **A.V. Samarov, C.N. Barnakov, A.P. Kozlov, Z.R. Ismagilov,** Production of highly porous carbon sorbents for methane storage from coal, coke, and individual organic compounds. Coke Chem 2012;55:353–7. https://doi.org/10.3103/S1068364X12090074
- [66] J. Ren, C. Xie, J.Y. Lin, Z. Li, Co-utilization of two coal mine residues: Non-catalytic deoxygenation of coal mine methane over coal gangue. Process Saf Environ Prot 2014;92:896—902. https://doi.org/10.1016/j.psep.2013.10.002
- [67] A. Wu, H. Chen, J. Zheng, J. Yang, X. Li, C. Du, et al., Conversion of coalbed methane surrogate into hydrogen and graphene sheets using rotating gliding arc plasma. Plasma Sci Technol 2019;21. https://doi.org/10.1088/2058-6272/ab21a2
- [68] A. Wu, X. Li, J. Yan, J. Yang, C. Du, F. Zhu, et al., Co-generation of hydrogen and carbon aerosol from coalbed methane surrogate using rotating gliding arc plasma. Appl Energy 2017;195:67–79. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.03.043
- [69] Y. Sun, L. Chen, Y. Bao, G. Wang, Y. Zhang, M. Fu, et al., Roles of nitrogen species on nitrogen-doped CNTs supported Cu-ZrO2 system for carbon dioxide hydrogenation to methanol. Catal Today 2018;307:212—23. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.04.017
- [70] **J. Zhang, W. Xie, X. Li, Q. Hao, H. Chen, X.** Ma, In situ generation of nickel/carbon catalysts by partial gasification of coal char and application for methane decomposition. Int J Hydrogen Energy 2019;44:2633–44. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.12.005

- [71] J. Wang, L. Jin, Y. Zhou, Y. Li, H. Hu, Effect of Ca(NO3)2 addition in coal on properties of activated carbon for methane decomposition to hydrogen. Fuel Process Technol 2018;176:85–90. https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2018.03.012
- [72] **F. Ustolin, N. Paltrinieri, F. Berto,** Loss of Integrity of Hydrogen Technologies: a Critical Review. Int J Hydrogen Energy 2020. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.06.021
- [73] **F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah,** Hydrogen production for energy: An overview. Int J Hydrogen Energy 2019;45:3847–69. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.12.059
- [74] **A.H. Elbadawi, L. Ge, Z. Li, S. Liu, S. Wang, Z. Zhu,** Catalytic partial oxidation of methane to syngas: review of perovskite catalysts and membrane reactors. Catal Rev 2021;63:1–67. https://doi.org/10.1080/01614940.2020.1743420
- [75] Linde Engineering. Steam reforming. n.d. https://www.linde-engineering.com/en/process-plants/hydrogen\_and\_synthesis\_gas\_plants/gas\_generation/steam\_reforming/index.html
- [76] SMR-XTM Zero Steam Hydrogen Production n.d. https://www.engineering-airliquide.com/ru/smr-x-proizvodstvo-vodoroda-bez-otvodimogo-para
  - [77] Haldor Topsoe. Технологии. Водород. n.d. https://www.topsoe.com/ru/processes/hydrogen
- [78] S. Masoudi Soltani, A. Lahiri, H. Bahzad, P. Clough, M. Gorbounov, Y. Yan, Sorption-enhanced Steam Methane Reforming for Combined CO2 Capture and Hydrogen Production: A State-of-the-Art Review. Carbon Capture Sci Technol 2021;1:100003. https://doi.org/10.1016/j.ccst.2021.100003
- [79] **X. Chen, L. Yang, Z. Zhou, Z. Cheng,** Core-shell structured CaO-Ca9Al6O18@Ca5Al6O14/Ni bifunctional material for sorption-enhanced steam methane reforming. Chem Eng Sci 2017;163:114—22. https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.036
- [80] V. Palma, A. Ricca, M. Martino, E. Meloni, Innovative structured catalytic systems for methane steam reforming intensification. Chem Eng Process Process Intensif 2017;120:207–15. https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.07.012
- [81] Y. Hiramitsu, M. Demura, Y. Xu, M. Yoshida, T. Hirano, Catalytic properties of pure Ni honeycomb catalysts for methane steam reforming. Appl Catal A Gen 2015;507:162—8. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.09.044
- [82] K. Zhao, F. He, Z. Huang, G. Wei, A. Zheng, H. Li, et al., Perovskite-type oxides LaFe1-xCoxO3 for chemical looping steam methane reforming to syngas and hydrogen co-production. Appl Energy 2016;168:193—203. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.01.052
- [83] Y. Long, K. Li, Z. Gu, X. Zhu, Y. Wei, C. Lu, et al., Ce-Fe-Zr-O/MgO coated monolithic oxygen carriers for chemical looping reforming of methane to co-produce syngas and H2. Chem Eng J 2020;388:124190. https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124190
- [84] **A. Hafizi, M.R. Rahimpour, S. Hassanajili,** Hydrogen production via chemical looping steam methane reforming process: Effect of cerium and calcium promoters on the performance of Fe2O3/Al2O3 oxygen carrier. Appl Energy 2016;165:685–94. https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.12.100
- [85] H. Zhu, X. Li, N. Shi, X. Ding, Z. Yu, W. Zhao, et al., Density functional theory study of thiophene desulfurization and conversion of desulfurization products on the Ni(111) surface and Ni55cluster: implication for the mechanism of reactive adsorption desulfurization over Ni/ZnO catalysts. Catal Sci Technol 2021;11:1615—25. https://doi.org/10.1039/d0cy01523g
- [86] **Z. Hu, Z. Miao, J. Wu, E. Jiang,** Nickel-iron modified natural ore oxygen carriers for chemical looping steam methane reforming to produce hydrogen. Int J Hydrogen Energy 2021;46:39700–18. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.09.242
- [87] **G. Vanga, D.M. Gattia, S. Stendardo, S. Scaccia,** Novel synthesis of combined CaO-Ca 12 Al 14 O 33 -Ni sorbent-catalyst material for sorption enhanced steam reforming processes. Ceram Int 2019;45:7594—605. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.01.054
- [88] **C.H. Chen, C.T. Yu, W.H. Chen,** Improvement of steam methane reforming via in-situ CO2 sorption over a nickel-calcium composite catalyst. Int J Hydrogen Energy 2021;46:16655—66. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.284

- [89] V.S. Arutyunov, A.V. Nikitin, L.N. Strekova, V.I. Savchenko, I.V. Sedov, A.V. Ozerskiy, et al., In commmoration of the 125th anniversary of the Nobel Prize winner Academician Nikolai Semenov: Matrix conversion of natural gas into synthetic gas and hydrogen as a promising trend in gas chemistry and energy. Zhurnal Technicheskoy Fiziki ("Technical Physics") 2021; 91:713. https://doi.org/10.21883/JTF.2021.05.50681.265-20
- [90] H. Zhu, H. Dai, Z. Song, X. Wang, Z. Wang, H. Dai, et al., Improvement of hollow cylinders on the conversion of coal mine methane to hydrogen in packed bed burner. Int J Hydrogen Energy 2021;46:31439–51. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.07.036
- [91] **M. Harada, K. Domen, M. Hara, T. Tatsumi,** Oxygen-permeable Membranes of Ba 1.0 Co 0.7 Fe 0.2 Nb 0.1 O 3–δ for Preparation of Synthesis Gas from Methane by Partial Oxidation. Chem Lett 2006;35:968–9. https://doi.org/10.1246/cl.2006.968
- [92] **J. Kniep, Y.S. Lin,** Partial Oxidation of Methane and Oxygen Permeation in SrCoFeO x Membrane Reactor with Different Catalysts. Ind Eng Chem Res 2011;50:7941–8. https://doi.org/10.1021/ie2001346
- [93] **E. Ruiz-Trejo, P. Boldrin, J.L. Medley-Hallam, J. Darr, A. Atkinson, N.P. Brandon,** Partial oxidation of methane using silver/gadolinia-doped ceria composite membranes. Chem Eng Sci 2015;127:269–75. https://doi.org/10.1016/j.ces.2015.01.047
- [94] W. Deibert, M.E. Ivanova, S. Baumann, O. Guillon, W.A. Meulenberg, Ion-conducting ceramic membrane reactors for high-temperature applications. J Memb Sci 2017;543:79—97. https://doi.org/10.1016/j.memsci.2017.08.016
- [95] X. Wang, K. Wei, S. Yan, Y. Wu, J. Kang, P. Feng, et al., Efficient and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine methane by the electrochemical catalysis of SOFC anode: From pollutant to clean energy. Appl Catal B Environ 2020;268:118413. https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.118413
- [96] K. Wei, X. Wang, H. Zhu, H. Liu, S. Wang, F. Chen, et al., Clean and stable conversion of oxygen-bearing low-concentration coal mine gas by solid oxide fuel cells with an additional reforming layer. J Power Sources 2021;506:230208. https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230208
- [97] G. Aldashukurova, A.V. Mironenko, Z.A. Mansurov, N.A. Rudina, A.V. Itshenko, V.A. Ushakov, et al., Carbon Dioxide Conversion of Methane into Synthesis-Gas on Glass Cloth Catalysts. Eurasian Chem J 2010;12:97. https://doi.org/10.18321/ectj31
- [98] S. Shah, M. Xu, X. Pan, K.L. Gilliard-Abdulaziz, Exsolution of Embedded Ni–Fe–Co Nanoparticles: Implications for Dry Reforming of Methane. ACS Appl Nano Mater 2021;4:8626–36. https://doi.org/10.1021/acsanm.1c02268
- [99] Y. Wang, X. Fan, K. Niu, G. Shi, Estimation of hydrogen release and conversion in coal-bed methane from roof extraction in mine goaf. Int J Hydrogen Energy 2019;44:15997—6003. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.01.152
- $[100] \ SynCORTM-Autothermal\ Reformer\ (ATR)\ n.d.\ https://www.topsoe.com/products/equipment/syncortm-autothermal-reformer-atr$
- [101] **J. Yin, S. Su, J.S. Bae, X.X. Yu, M. Cunnington, Y. Jin,** Ammonia Syngas Production from Coal Mine Drainage Gas with CO2 Capture via Enrichment and Sorption-Enhanced Autothermal Reforming. Energy and Fuels 2020;34:655–64. https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03076
- [102] E.V. Matus, O.B. Sukhova, I.Z. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, L. Li, Z.R. Ismagilov, Bi-reforming of methane: thermodynamic equilibrium analysis and selection of preferable reaction conditions. J Phys Conf Ser 2021;1749:012023. https://doi.org/10.1088/1742-6596/1749/1/012023
- [103] **C.E. Kozonoe, R.M. Brito Alves, M. Schmal,** Influence of feed rate and testing variables for low-temperature tri-reforming of methane on the Ni@MWCNT/Ce catalyst. Fuel 2020;281:118749. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118749
- [104] L.Z. Sun, Y.S. Tan, Q. De Zhang, H.J. Xie, Y.Z. Han, Tri-reforming of coal bed methane to syngas over the Ni-Mg-ZrO2 catalyst. Ranliao Huaxue Xuebao/Journal Fuel Chem Technol 2012;40:831–7. https://doi.org/10.1016/s1872-5813(12)60032-2

- [105] M. Schmal, F.S. Toniolo, C.E. Kozonoe, Perspective of catalysts for (Tri) reforming of natural gas and flue gas rich in CO2. Appl Catal A Gen 2018;568:23–42. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.09.017
- [106] **Z.R. Ismagilov, E.V. Matus, L.T. Tsikoza,** Direct conversion of methane on Mo/ZSM-5 catalysts to produce benzene and hydrogen: Achievements and perspectives. Energy Environ Sci 2008;1:526–41. https://doi.org/10.1039/b810981h
- [107] Y. Gu, P. Chen, X. Wang, Y. Lyu, W. Liu, X. Liu, et al., Active Sites and Induction Period of Fe/ZSM-5 Catalyst in Methane Dehydroaromatization. ACS Catal 2021;11:6771–86. https://doi.org/10.1021/acscatal.1c01467
- [108] Y. Cao, Z. Gao, J. Jin, H. Zhou, M. Cohron, H. Zhao, et al., Synthesis gas production with an adjustable H2/CO ratio through the coal gasification process: Effects of coal ranks and methane addition. Energy and Fuels 2008;22:1720–30. https://doi.org/10.1021/ef7005707
- [109] W. Lu, Q. Cao, B. Xu, H. Adidharma, K. Gasem, M. Argyle, et al., A new approach of reduction of carbon dioxide emission and optimal use of carbon and hydrogen content for the desired syngas production from coal. J Clean Prod 2020;265:121786. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121786
- [110] **M. Sudiro, A. Bertucco,** Synthetic fuels by a limited CO2 emission process which uses both fossil and solar energy. Energy and Fuels 2007;21:3668–75. https://doi.org/10.1021/ef7003255
- [111] **A. Lampropoulos, V. Binas, M. Konsolakis, G.E. Marnellos,** Steam gasification of Greek lignite and its chars by co-feeding CO2 toward syngas production with an adjustable H2/CO ratio. Int J Hydrogen Energy 2021;46:28486—500. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.131
- [112] **C. He, M. Yang, J. Ren,** Frontiers of sustainable manufacturing: Hybridization and modularization. Elsevier Inc.; 2020. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-818376-2.00012-0

#### **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Zinfer R. ISMAGILOV** — Director of the Institute for Coal Chemistry and Chemical Materials Science of the Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (FRC CCC SB RAS).

**Ekaterina V. MATUS** — Senior Researcher, Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

**Ilyas Z. ISMAGILOV** — Research Fellow at the Boreskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences.

Научная статья УДК 621.314.225

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29206



Л.И. Сахно □ , О.И. Сахно, Е.Н. Кобзарь, Е.Д. Парамонов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

☐ Isahno2010@yandex.ru

# МЕТОДИКА РАСЧЕТА ТОКОВ И ПОТЕРЬ В СЕКЦИЯХ ПЕРВИЧНОЙ ОБМОТКИ ТРАНСФОРМАТОРОВ ДЛЯ ТОЧЕЧНОЙ КОНТАКТНОЙ СВАРКИ

Аннотация. В работе рассматриваются многообмоточные трансформаторы для точечной контактной сварки. Первичные обмотки таких трансформаторов имеют несколько секций, переключение которых позволяет регулировать вторичное напряжение и сварочный ток. В статье дается методика расчета токов и потерь в этих секциях при любом последовательно-параллельном соединении секций и любой степени проявления поверхностного эффекта в обмотках. Методика основана на независимости от нагрузки отношений токов в секциях к первичному току. Для анализа точности методики проведен численный эксперимент на трехобмоточном и шестиобмоточном модельных трансформаторах. Показано преимущество разработанной методики по сравнению с применением схемы замещения многообмоточного трансформатора. Приведен пример расчета токов и потерь в серийном трансформаторе для точечной контактной сварки с использованием разработанной методики.

*Ключевые слова:* точечная контактная сварка, многообмоточный трансформатор, секции первичной обмотки, схема замещения, потери в секциях.

#### Для цитирования:

Сахно Л.И., Сахно О.И., Кобзарь Е.Н., Парамонов Е.Д. Методика расчета токов и потерь в секциях первичной обмотки трансформаторов для точечной контактной сварки // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 102-116. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29206



DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29206



L.I. Sakhno □, O.I. Sakhno, E.N. Kobzar, P.D. Paramonov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

☐ Isahno2010@yandex.ru

# METHOD FOR CALCULATING CURRENTS AND LOSSES IN THE SECTIONS OF THE PRIMARY WINDING OF TRANSFORMERS FOR SPOT RESISTANCE WELDING

Abstract. The paper considers multi-winding transformers for resistance spot welding. The primary windings of such transformers have several sections for adjusting the secondary voltage and welding current. The article gives a method for calculating currents and losses in these sections for any series-parallel connection of sections. The method is based on load independence of the ratio of sections currents to the primary current. To analyze the accuracy of the method, a numerical experiment was carried out on a three-winding and six-winding model transformers. The advantage of the developed method is shown in comparison with the use of the equivalent circuit of a multi-winding transformer. An example of calculation of currents and losses in a serial transformer for resistance spot welding using the developed method is given.

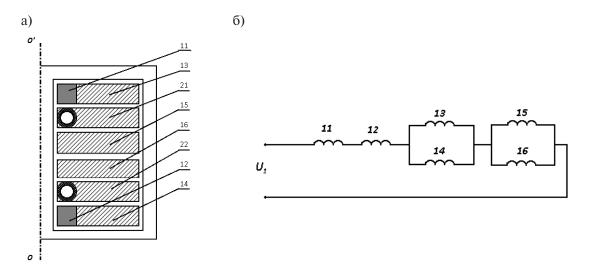
*Keywords*: resistance spot welding, multi-winding transformer, primary winding sections, equivalent circuit, losses in sections.

#### Citation:

L.I. Sakhno, O.I. Sakhno, E.N. Kobzar, P.D. Paramonov, Method for calculating currents and losses in the sections of the primary winding of transformers for spot resistance welding, Global Energy, 29 (02) (2023) 102–116, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29206

Введение. Точечная контактная сварка широко используется в различных технологических процессах. В настоящее время актуальна разработка серийных и специальных машин контактной сварки с улучшенными технико-экономическими показателями. Основным элементом этих машин является сварочный трансформатор. Он не только увеличивает первичный ток до требуемой для сварки величины, но и обеспечивает регулирование этого тока. С этой целью первичная обмотка сварочного трансформатора имеет ряд секций, которые могут подключаться и отключаться от сети, либо переключаться с последовательного на параллельное соединение. Этим достигается изменение напряжения холостого хода трансформатора за счет изменения коэффициента трансформации. Количество ступеней регулирования может достигать 16, количество секций может превышать 10 [1].

На рис. 1а приведен пример типичной конструкции трансформатора для точечной контактной сварки ТК-18.05 [1]. Этот трансформатор имеет броневой магнитопровод (OO'— ось симметрии), трубки с охлаждающей водой, дисковые чередующиеся обмотки и восемь ступеней регулирования. Номера секций обмоток на рис. 1а имеют две цифры — первая цифра 1 или 2 обозначает первичную (1) или вторичную (2) обмотки. Вторая цифра обозначает номер секции. На рис. 1б показана электрическая схема соединения секций первичной обмотки этого трансформатора на номинальной седьмой ступени. Вторичная обмотка имеет две параллельно соединенные секции 21 и 22, образующие один виток вторичной обмотки.



Puc. 1. Конструкция трансформатора (а) и схема соединения секций первичной обмотки (б) Fig. 1. Transformer design (a) and section connection diagram of primary winding (b)

Важным этапом проектирования трансформатора для точечной контактной сварки является расчет токов и потерь в секциях первичной обмотки, который необходим для последующего теплового расчета трансформатора. Большое количество секций, сложная схема их соединения и циркулирующие токи делают задачу расчета токов в секциях и потерь в них достаточно сложной. Известные схемы замещения многообмоточных трансформаторов не позволяют отразить при расчете сложные схемы соединения секций [2–8]. В практике проектирования трансформаторов для точечной контактной сварки используются решения, полученные для двухобмоточных трансформаторов [9–13]. Такие решения справедливы только для ограниченного круга конструкций и схем соединения секций первичной обмотки трансформатора. Поэтому разработка машин с улучшенными технико-экономическими показателями, в основе которых лежат новые технические решения, делает актуальной разработку универсальной методики расчета тока и потерь в секциях первичной обмотки.

Схема замещения многообмоточного трансформатора в [14] в отличие от [2—8] позволяет отразить сложные схемы соединения первичных обмоток трансформаторов для точечной контактной сварки. Но поскольку в этой схеме замещения отдельные ветви представляют собой приведенные к первичной обмотке двухобмоточные трансформаторы, потери определяются в этих трансформаторах, а не в отдельных секциях первичной обмотки. В связи с этим в [15] показано, что при проявлении поверхностного эффекта погрешность расчета потерь в секциях может быть значительной. Кроме того, наличие большого числа секций приводит к громоздким вычислениям при использовании этой схемы замещения. Количество режимов противовключения двухобмоточных трансформаторов, входящих в многообмоточный с *n*- обмотками, которые необходи-

мы для использования [14], равно 
$$C_n^2 = \frac{n!}{2!(n-2)!} = \frac{n(n-1)}{2}$$
.

Целью работы является создание метода расчета токов и потерь в обмотках трансформатора для точечной контактной сварки, который по сравнению с методом, предложенным в [14], позволяет рассчитать потери в секциях первичной обмотки при любой степени проявления поверхностного эффекта в них и сокращает количество необходимых для расчета режимов про-

тивовключения двухобмоточных трансформаторов в  $\frac{n(n-1)}{2}$  раз. Новый метод справедлив

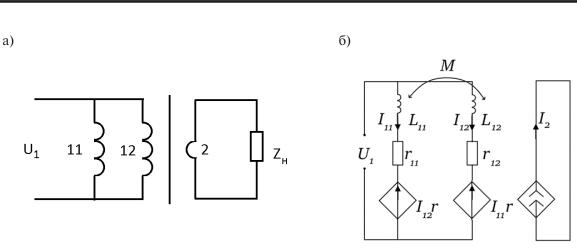


Рис. 2. Трехобмоточный трансформатор: a) электрическая схема, б) схема замещения Fig. 2. Three winding transformer: a) electrical circuit, b) equivalent circuit

при любом последовательно-параллельном соединении секций первичной обмотки. В статье дается теоретическое обоснование метода и доказательство его справедливости сопоставлением с численным экспериментом. Приводится пример расчета токов и потерь в секциях первичной обмотки трансформатора ТК-18.05 для точечной контактной сварки.

**Методика расчета.** Основным элементом электрической схемы соединения секций первичных обмоток, как видно из рис. 16, является параллельное соединение двух секций. Поэтому сначала рассмотрим трансформатор на рис. 2а. Индуктивность и активное сопротивление сварочного контура определяют активно-индуктивную нагрузку трансформатора  $z_{\mu}$ .

С одной стороны, этот трансформатор можно рассматривать как четырехполюсник, два вывода которого присоединены к источнику питания, а другие два — к нагрузке, и применить к нему теорию двухобмоточного трансформатора, с другой стороны, его следует рассматривать как трехобмоточный, так как для того, чтобы найти токи в секциях, каждую секцию надо рассматривать как отдельную обмотку.

Рассмотрим сначала задачу расчета токов в секциях, то есть трехобмоточный трансформатор, вторичная обмотка которого подключена к нагрузке. Для расчета токов в секциях этого трехобмоточного трансформатора можно воспользоваться методом в [14]. Коэффициенты трансформации секций  $k_{11} = \frac{w_{11}}{w_2}$ ,  $k_{11} = \frac{w_{12}}{w_2}$  ( $w_{11}$ ,  $w_{12}$  – количество витков секций 11, 12,  $w_2$  – количество витков вторичной обмотки 2) равны:

$$k_{11} = k_{12} = k = w, (1)$$

где  $w = w_{11} = w_{12}, w_2 = 1.$ 

Схема замещения показана на рис. 26. Она состоит из двух параллельных ветвей, которые соответствуют секциям 11 и 12. Уравнения для схемы замещения на рис. 26 согласно [14] можно записать в виде:

$$\begin{cases} \dot{U}_{1} = (j\omega L_{11} + r_{11})\dot{I}_{11} + (j\omega M + r)\dot{I}_{12} \\ \dot{U}_{1} = (j\omega M + r)\dot{I}_{11} + (j\omega L_{12} + r_{12})\dot{I}_{12} \end{cases},$$
(2)

где  $L_{11}=L_{11-2}+k^2L_H$ ,  $L_{12}=L_{12-2}+k^2L_H$ ,  $r_{11}=r_{11-2}+k^2r_H$ ,  $r_{12}=r_{12-2}+k^2r_H$ ,  $r=r'+k^2r_H$ ,  $M=M'+k^2L_H$ ,  $L_{11-2}$  — индуктивность рассеяния двухобмоточного трансформатора с обмотками

11 и 2,  $L_{12-2}$  — индуктивность рассеяния двухобмоточного трансформатора с обмотками 12 и 2,  $r_{11-2}$  — активное сопротивление короткого замыкания двухобмоточного трансформатора с обмотками 11 и 2,  $r_{12-2}$  — активное сопротивление короткого замыкания двухобмоточного трансформатора с обмотками 12 и 2,  $L_H$  — индуктивность нагрузки,  $r_H$  — активное сопротивление нагрузки, M' — взаимная индуктивность двухобмоточных трансформаторов с обмотками 11-2 и 12-2 по потокам рассеяния [14]:

$$M' = \frac{L_{11-2} + L_{12-2} - L_{11-12}}{2},\tag{3}$$

где  $L_{11-12}$  — индуктивность рассеяния двухобмоточного трансформатора с обмотками 11 и 12, r' — коэффициент в зависимом источнике ЭДС [12]:

$$r' = \frac{r_{11-2} + r_{12-2} - r_{11-12}}{2},\tag{4}$$

где  $r_{11-12}$  — активное сопротивление короткого замыкания двухобмоточного трансформатора с обмотками 11 и 12.

Зависимый источник тока  $\dot{I}_2 = k_{11}\dot{I}_{11} + k_{12}\dot{I}_{12}$  в схеме на рис. 2б определяет ток во вторичной обмотке. Все параметры в (2) приведены к первичной обмотке. Физический смысл параметров M' и r' подробно рассмотрен в [14]. Отметим, что взаимная индуктивность M' определяет поток рассеяния одного двухобмоточного трансформатора, входящего в рассматриваемый трехобмоточный, который сцепляется с первичной обмоткой другого двухобмоточного трансформатора.

Коэффициент связи этих трансформаторов  $k_{\it CB} = \frac{M'}{\sqrt{L_{11-2}L_{12-2}}}$  для трансформаторов контакт-

ной сварки с дисковыми чередующимися обмотками не превышает 0,5. Этот коэффициент связи характеризует взаимное влияние магнитных потоков двухобмоточных трансформаторов при коротком замыкании. При подключении индуктивной нагрузки связь между двухобмоточными трансформаторами определяется не только взаимными потоками рассеяния, но и потоками, которые определяются индуктивностью нагрузки. При этом индуктивности в схеме замещения на рис. 26  $L_{11} = L_{11-2} + k^2 L_H$  и  $L_{12} = L_{12-2} + k^2 L_H$  больше индуктивностей рассеяния  $L_{11-2}$  и  $L_{12-2}$ , а взаимная индуктивность  $M = M' + k^2 L_H$  больше взаимной индуктивности по потокам рассеяния M'. Поэтому коэффициент связи при индуктивной нагрузке возрастает по сравнению с ре-

жимом короткого замыкания и становится равным 
$$k_{CB} = \frac{M' + L_H}{\sqrt{\left(L_{11-2} + L_H\right)\left(L_{12-2} + L_H\right)}}$$
. При ин-

дуктивности нагрузки, значительно превышающей индуктивности рассеяния двухобмоточных трансформаторов и взаимную индуктивность по потокам рассеяния,  $k_{CB} \to 1$ . Из изложенного выше следует, что количество режимов противовключения двухобмоточных трансформаторов для определения всех параметров системы (2) равно  $\frac{n(n-1)}{2} = 3$ .

Хлючевым в предлагаемом методе является независимость отношений токов  $\frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_1}, \frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$  и  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_{11}}$ 

от сопротивления нагрузки трансформатора. Покажем, что эти отношения действительно не зависят от сопротивления нагрузки, несмотря на то, что параметры нагрузки входят в параметры ветвей, замещающих секции 11 и 12 в схеме на рис. 2б. Для доказательства этого утверждения запишем решение уравнения (2), используя формулы Крамера [16]:

$$\dot{I}_{11} = \frac{\Delta_{11}}{\Delta}, \quad \dot{I}_{12} = \frac{\Delta_{12}}{\Delta}, \quad \dot{I}_{1} = \frac{\Delta_{11} + \Delta_{12}}{\Delta},$$
 (5)

где 
$$\Delta = \begin{pmatrix} j\omega L_{11} + r_{11} & j\omega M + r \\ j\omega M + r & j\omega L_{12} + r_{12} \end{pmatrix}$$
 — главный определитель системы (2),

$$\Delta_{11} = \begin{pmatrix} U_1 & r' + j\omega M \\ U_1 & r_{12-2} + j\omega L_{12-2} \end{pmatrix} = \dot{U}_1 \begin{pmatrix} r_{12-2} - r' + j\omega \begin{pmatrix} L_{12-2} - M' \end{pmatrix} \end{pmatrix}, \ \Delta_{12} = \begin{pmatrix} r_{11} + L_{11} & \dot{U}_1 \\ r + j\omega M & \dot{U}_1 \end{pmatrix} = \dot{U}_1 \begin{pmatrix} r_{11-2} - M' \end{pmatrix} - r' + j\omega \begin{pmatrix} L_{11-2} - M' \end{pmatrix} ).$$

Отношения токов:

$$\frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_1} = \frac{\Delta_{11}}{\Delta_{11} + \Delta_{12}}, \quad \frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1} = \frac{\Delta_{12}}{\Delta_{11} + \Delta_{12}}, \quad \frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_{12}} = \frac{\Delta_{11}}{\Delta_{12}}$$
 не зависят от главного определителя  $\Delta$ , а определи-

тели  $\Delta_{11}$  и  $\Delta_{12}$  не зависят от параметров нагрузки. Действительно, поскольку индуктивность нагрузки входит в качестве слагаемого  $k^2L_H$  в индуктивности  $L_{11},L_{12}$  и во взаимную индуктивность M, причем знаки слагаемых  $j\omega L_{11},\,j\omega L_{12}$  в определителях  $\Delta_{11}$  и  $\Delta_{12}$  противоположны знаку перед слагаемым  $j\omega M$ , эти дополнения не содержат индуктивность нагрузки. Аналогично, активное сопротивление нагрузки входит в качестве слагаемого  $k^2r_H$  в  $r_{11},\,r_{12}$  и в r с противоположными знаками, поэтому определители  $\Delta_{11}$  и  $\Delta_{12}$  также не содержат и активных сопротивлений

нагрузки. Следовательно, отношения токов  $\frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_1},\, \frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$  и  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_{11}}$  не зависят от параметров нагрузки.

Подтвердим этот вывод еще одним способом, который можно использовать при более сложных схемах соединения секций. Принимая во внимание, что  $\dot{I}_1 = \dot{I}_{11} + \dot{I}_{12}$ , исключим из первого уравнения системы (2)  $\dot{I}_{12}$ , а из второго  $\dot{I}_{11}$  и запишем (2) в виде:

$$\begin{cases}
\dot{U}_{1} = (j\omega(L_{11-2} - M') + r_{11-2} - r')\dot{I}_{11} + (j\omega M + r)\dot{I}_{1} \\
\dot{U}_{1} = (j\omega(L_{12-2} - M') + r_{12-2} - r')\dot{I}_{12} + (j\omega M + r)\dot{I}_{1}
\end{cases}$$
(6)

Введем обозначения:

$$Z_{11} = j\omega(L_{11-2} - M') + r_{11-2} - r', (7)$$

$$Z_{21} = j\omega (L_{12-2} - M') + r_{12-2} - r', \tag{8}$$

$$Z_{12} = Z_{22} = j\omega M + r = j\omega M' + r' + k^{2} (j\omega L_{H} + r_{H}) = Z_{2} + Z_{H},$$
(9)

где  $Z_2 = j\omega M' + r', Z_H = k^2 (r_H + j\omega L_H).$ 

После подстановки (3), (4) в (7)—(9) получаем:

$$Z_{11} = \left( j\omega \left( L_{11-2} + L_{11-12} - L_{12-2} \right) + r_{11-2} + r_{11-12} - r_{12-2} \right) / 2,$$

$$Z_{21} = \left( j\omega \left( L_{12-2} + L_{11-12} - L_{11-2} \right) + r_{12-2} + r_{11-12} - r_{11-2} \right) / 2,$$

$$Z_{2} = \left( j\omega \left( L_{11-2} + L_{12-2} - L_{11-12} \right) + r_{11-2} + r_{12-2} - r_{11-12} \right) / 2.$$

$$(10)$$

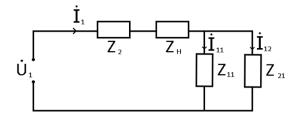


Рис. 3. Схема замещения трехобмоточного трансформатора

Fig. 3. Equivalent circuit of a three-winding transformer

Выражения (10) совпадают с параметрами трехлучевой схемы замещения [17]. Уравнениям (6) соответствует схема замещения на рис. 3.

соответствует схема замещения на рис. э. Из этой схемы, также как из (5), видно, что нагрузка не влияет на отношения токов  $\frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_1}$ ,  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$ ,  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$ ,  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$  в обмотках трехобмоточного трансформатора, так как она вынесена за пределы секций первичной обмотки. Составляя уравнения, аналогичные (6), можно показать, что при любом количестве параллельных секций, а также при последовательном соединении одной секции с двумя параллельными секциями отношения тока в отдельной секции к первичному току не зависят от нагрузки.

На основе этого вывода можно предложить следующую методику расчета токов и потерь в секциях первичной обмотки при подключении к трансформатору нагрузки. В качестве базового режима, на основе которого будут определены  $\frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_1}$ ,  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$  и активные сопротивления секций, необходимые для последующего расчета токов в секциях и потерь в них, следует выбрать режим противовключения. В этом режиме к первичной и вторичной обмоткам подключаются источники магнитодвижущих сил  $J_1 = I_1 w_1$  и  $J_2 = I_2 w_2$ , которые равны по модулю и противоположны по знаку  $J_2 = -J_1$ . Модуль первичного тока задается произвольно. Этот режим используется для расчета сопротивления короткого замыкания, в котором можно пренебречь намагничивающим током и не учитывать нелинейную зависимость индукции в магнитопроводе от напряженности магнитного поля. Сопротивление короткого замыкания  $z_{\kappa 3}$  трансформатора:

$$z_{K3} = r_{K3} + j\omega L_{K3}, (11)$$

$$r_{K3} = \frac{P}{I_1^2}, \quad L_{K3} = \frac{2W}{I_1^2},$$
 (12)

где  $I_1$  — действующее значение первичного тока, P — потери в обмотках, W — энергия магнитного поля.

Из этого же режима следует найти комплексные отношения тока в каждой i-ой секции первичной обмотки к первичному току:

$$\dot{a}_{1i} = \frac{\dot{I}_{1i}}{\dot{I}_{1}},\tag{13}$$

а также активные сопротивления каждой секции  $r_i$ :

$$r_i = \frac{P_i}{I_i^2},\tag{14}$$

где  $P_{i}$  — потери в i-ой секции,  $I_{i}$  — действующее значение тока в i-ой секции.

Далее, рассматривая этот трансформатор как двухобмоточный, при заданной нагрузке находим первичный ток:

$$\dot{I}_{1} = \frac{\dot{U}_{1}}{z_{K3} + z_{H}},\tag{15}$$

где  $z_{\scriptscriptstyle H}$  — сопротивление нагрузки, приведенное к первичной обмотке.

Используя значения первичного тока из (15) и отношение тока в i-ой секции к первичному току из (13) в режиме противовключения, получаем ток в i-ой секции при нагрузке  $z_{ii}$ :

$$\dot{I}_{1i} = \dot{a}_i \dot{I}_1. \tag{16}$$

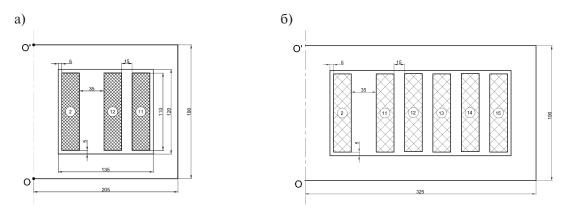
Потери в *i*-секции равны:

$$P_{i} = r_{i} I_{1i}^{2}, (17)$$

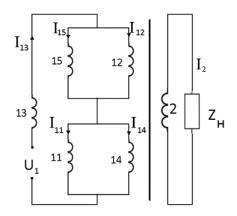
где  $I_{1i}$  — действующее значение тока в i-ой секции.

# Численное исследование разработанного метода

Для доказательства справедливости разработанного метода используется численный эксперимент, состоящий в расчете токов и потерь двумя способами и подробно описанный в [15]. **Первый способ** — численный расчет МКЭ квазистационарного трехмерного магнитного поля трансформатора совместно с уравнениями для присоединенной электрической цепи. Объектами исследования являются модельные трансформаторы на рис. 4, которые имеют осевую симметрию относительно оси *OO'*. Электрическая схема соединения секций первичной обмотки трансформатора на рис. 46 дана на рис. 5. Первичная обмотка подключена к источнику синусоидального напряжения 8 В. В [15] дана расчетная модель и сформулированы условия для получения точного решения. **Второй способ** — использование предложенного в статье метода расчета. Для числен-



Puc. 4. Конструкции модельных трансформаторов Fig. 4. Designs of model transformers



Puc. 5. Электрическая схема шестиобмоточного модельного трансформатора Fig. 5. Electrical diagram of a six-winding model transformer

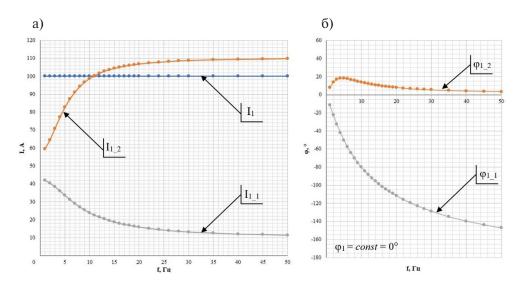


Рис. 6. Амплитуды токов в секциях (а) и фазы этих токов (б) в режиме противовключения Fig. 6. Amplitudes of currents in sections (a) and phases of these currents (b) in the opposition mode

ного расчета электромагнитных полей в обоих способах используется МКЭ и пакеты программ Maxwell [18] и Elcut [19].

Расчет выполнялся для короткого замыкания, активных, индуктивных и активно-индуктивных нагрузок модельных трансформаторов. Для примера на рис. 6 показаны результаты расчета первым способом (точный расчет) режима противовключения, а на рис. 7 режима подключения активной нагрузки  $r_H = 0.04$  Ом для трехобмоточного трансформатора.

Графики на этих рисунках позволяют легко проверить предположение, что отношения токов  $\frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_1}$ ,  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$  и  $\frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_1}$  не зависят от режима работы трансформатора. Действительно, на рис. 6 для режима противовключения отношения модулей токов  $\frac{I_{11}}{I_1}$  и  $\frac{I_{12}}{I_1}$  равны  $0,01I_{11}$  и  $0,01I_{12}$ , так как  $I_1=100$  А. Например, для f=12 Гц на рис. 6  $I_{12}=100$  А и  $\frac{I_{12}}{I_1}=1$ . Значение сохраняется при f=100 А и  $\frac{I_{12}}{I_1}=1$   $\frac{I_{1$ 

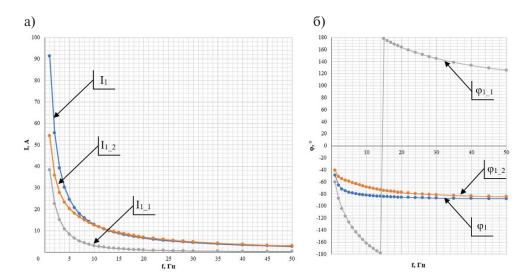
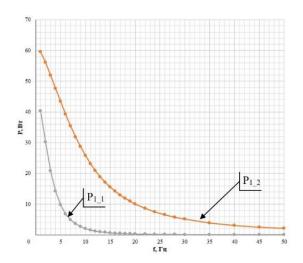


Рис. 7. Амплитуды токов в секциях (а) и фазы этих токов (б) при активной нагрузке Fig. 7. Amplitudes of the currents in the sections (a) and the phases of these currents (b) with an active load



Puc. 8. Потери в секциях первичной обмотки трехобмоточного трансформатора Fig. 8. Losses in sections of the primary winding of a three-winding transformer

= 12  $\Gamma$ ц и при активной нагрузке на рис. 7. Аналогично можно проверить равенство параметров  $\frac{I_{11}}{I_1}, \frac{I_{12}}{I_1}$  при любой частоте в режиме противовключения и активной нагрузки. Также от на-

грузки не зависят разности фаз токов  $\phi_{11} - \phi_1$ ,  $\phi_{12} - \phi_1$  при одинаковой частоте. Кроме того, из этих рисунков видно, что по мере увеличения частоты первичный ток все более концентрируется в обмотке 12, что является проявлением поверхностного эффекта в параллельно соединенных секциях. На рис. 8 для примера приведены результаты расчета потерь в обмотках при активной нагрузке 0,04 Ом. Уменьшение потерь при увеличении частоты объясняется уменьшением токов в обмотках из-за увеличения индуктивного сопротивления рассеяния  $\omega L_{11-2}$  и  $\omega L_{12-2}$ .

При использовании разработанного в статье метода (второй способ) надо рассчитать только один режим противовключения. Присоединенные электрические схемы в Elcut для расчета этого

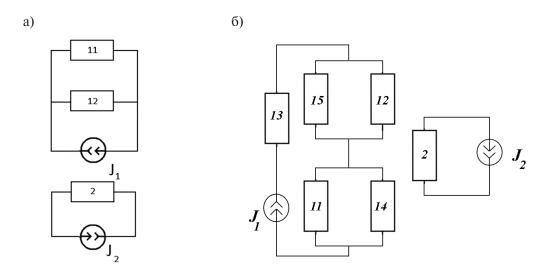


Рис. 9. Присоединенные электрические схемы модельных трансформаторов в режиме противовключения: а) трехобмоточный трансформатор, б) шестиобмоточный трансформатор

Fig. 9. Attached electrical circuits of model transformers in the opposition mode: a) three-winding transformer, b) six-winding transformer

режима в модельных трансформаторах, состоящие из блоков обмоток, показаны на рис. 9 ( $J_1 = I_1 w_1, J_2 = -J_1$ ).

Из результатов расчета этого единственного режима противовключения при заданной частоте находятся:

- сопротивление короткого замыкания по (11),
- отношения токов  $\frac{\dot{I}_{11}}{\dot{I}_{1}},\, \frac{\dot{I}_{12}}{\dot{I}_{1}}$  по (13),
- активные сопротивления обмоток по (14).

Далее эти результаты используются для расчета токов и потерь в секциях в режиме заданной нагрузки:

- первичный ток по (15),
- токи в секциях  $\dot{I}_{11},~\dot{I}_{12}$  (16)
- потери по (17).

Погрешности расчета разработанного в статье метода (второй способ), найденные сопоставлением с точным методом (первый способ) для модельных трехобмоточного и шестиобмоточного трансформаторов при всех исследованных режимах, составляют менее 2%. Предложенный в статье метод является менее трудоемким по сравнению с [14], так как необходимо численно рассчитать один режим противовключения, в то время как для трехобмоточного трансформатора в [14] необходимо рассчитать  $\frac{n(n-1)}{2} = 3$  режима противовключения, а для шестиобмоточного  $\frac{n(n-1)}{2} = 15$  режимов противовключения в  $\frac{n(n-1)}{2} = 15$ 

является существенным преимуществом представленного в статье метода.

# Расчет токов и потерь в секциях первичной обмотки трансформатора TK-18.05 для точечной контактной сварки

Трансформатор ТК-18.05 промышленной частоты в номинальном режиме питается от источника 380 В и подключается к сварочному контуру, сопротивление которого определено экспе-

риментально и составляет  $z_H=0,44+j1,01$  Ом. Количество витков каждой из последовательно соединенных секций 11 и 15 (рис. 16) равно 9 и выполнены проводом ПСД 2,5х8,5 мм², секции 12 и 16 имеют 18 витков и выполнены проводом ПСД 2х8,5 мм², секции 13 и 16 имеют 36 витков и выполнены ПСД 1,5х7,1 мм². Для определения первичного тока, токов в секциях и потерь рассчитываем режим противовключения в двумерной постановке (плоскопараллельное поле). Расчетная область представляет собой поперечное сечение трансформатора, показанное на рис. 1а. Из этого режима находим сопротивление короткого замыкания трансформатора, приведенное к первичной обмотке, на единицу длины модели  $z_{K3}=0,132+j0,053$  по (11), (12). Длина модели равна средней длине обмоток и для данного типа трансформатора составляет  $l_{CP}=0,93$  м, следовательно, сопротивление короткого замыкания  $z_H=0,12+j0,049$  Ом. Ток между параллельно соединенными секциями, как и следовало ожидать, распределен поровну, поскольку одинаковые секции расположены симметрично в окне магнитопровода. Активные сопротивления секций  $r_{11}=r_{15}=0,0071$  Ом,  $r_{12}=r_{16}=0,018$  Ом,  $r_{13}=r_{14}=0,056$  Ом. Поверхностный эффект проявляется слабо (добавочные потери не более 3%), что объясняется симметричным расположением одинаковых параллельных секций первичной обмотки и чередованием секций первичной и вторичной обмоток. Благодаря этим конструктивным решениям отсутствуют циркулирующие токи. Пер-

вичный ток по (15) равен  $\dot{I}_{K3}=\frac{380}{0,57+j1,06}=121,8-j295,9$  А, действующие значения токов в параллельных секциях составляют по 159 кА. Результаты расчета потерь:  $P_{11}=P_{15}=712$  Вт,  $P_{12}=P_{16}=455$  Вт,  $P_{13}=P_{14}=1415$  Вт.

#### Заключение

В статье разработана методика расчета токов и потерь в секциях первичной обмотки трансформаторов для точечной контактной сварки при любой схеме соединения секций и любой степени проявления поверхностного эффекта в обмотках. Численный эксперимент на модельных трехобмоточном и шестиобмоточном трансформаторах со сложной последовательно-параллельной схемой соединения секций показал высокую точность расчета с использованием этой методики. Преимущество этой методики по сравнению с использованием схемы замещения многообмо-

точного трансформатора [14] состоит в сокращении в  $\frac{n(n-1)}{2}$  раз (n- количество обмоток) ко-

личества режимов противовключения, которые необходимо рассчитывать численным методом. Разработанная методика может быть рекомендована для электромагнитного расчета мощных преобразовательных трансформаторов различного назначения, а также трансформаторов для стыковой контактной сварки оплавлением и сопротивлением.

# СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Рыськова З.С., Федоров П.Д., Жимерова В.И.** Трансформаторы для электрической контактной сварки: Л: Энергоатомиздат, 1990. 124 с.
- [2] **Kant P., Singh B.** Multiwinding transformer FED CHB inverter with on-line switching angle calculation based SHE technique for vector controlled induction motor drive, IEEE Transaction on Industry Application. 56 (3) (2020) 2807–2815.
- [3] **Alvarez-Mario C., Leon F., Lopez-Fernandez X.M.** Equivalent Circuit for Leakage Inductance of Multiwinding Transformers: Unification of terminal and duality models, IEEE transactions on power delivery. 27 (1) (2012) 353–361.
- [4] **Leon F., Martinez J.A.** Dual Three-winding Transformer Equivalent Circuit matching Leakage measurements, IEEE transaction on power delivery. 24 (1) (2009) 160–168.

- [5] **Шакиров М.А.** Вектор Пойнтинга и новая теория трансформаторов. Часть 3. «Анатомия» трансформатора // Электричество, 2017, № 3, С. 37—49.
- [6] **Шакиров М.А.** Вектор Пойнтинга и новая теория трансформатора // Ч. 9. Размещение обмоток на разных стержнях магнитопровода. 2020, № 1, С. 39—50.
- [7] **Шакиров М.Н.** Вектор Пойнтинга и новая теория трансформатора. Ч. 7. Дисковые обмотки // Электричество. -2019. № 3. С. 36-45.
- [8] **Бутырин П.А., Алпатов М.Е.** Аналитическая теория трансформаторов М: Национальный исследовательский университет МЭИ. 2019. С. 112.
- [9] **Миронюк Н.Е., Соболев А.С., Пудов В.И.** Расчетная модель для оценки характеристик электромагнитных трансформаторов тока // Электричество. 2016. № 2. С. 19—28.
- [10] Jaraczewski M., Sobczyk M.T. Leakage Inductances of Transformers at Arbitrarily Located Windings // Energies , 2020, 13 (23), pp. 62–64. DOI: 10.3390/en13236464
- [11] Yarymbash D., Kotsur M., Yarymbash S., Divchuk T. Electromagnetic Parameters Determination of Power Transformers // IEEE 3<sup>rd</sup> International Conference on Intelligent Energy and Power Systems (IEPS). 2018, pp. 70–75. DOI: 10.1109/IEPS.2018.8559573
- [12] **Diaz G.A., Mombello E.E., Venerdini G.D.G.** Calculation of Leakage Reactance in Transformers with Constructive Deformations in Low Voltage Foil Windings // IEEE Transactions on Power Delivery, 2018, vol. 33, no. 6, pp. 3205–3210. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2870563
- [13] **Жуйков А.В., Кубаткин М.А., Ларин В.С., Матвеев Д.А., Никулов И.И., Хренов С.И.** Применение дуальных схем для моделирования электромагнитных процессов в каскадных трансформаторах отбора мощности // Электротехника. 2019. № 8. С. 35—40.
- [14] **Сахно Л.И., Сахно О.И., Крылов М.С.** Методика расчета токов в обмотках трансформаторов для стыковой сварки газопроводов // Известия РАН. Энергетика. 2019. № 5. С. 88—97.
- [15] Методика расчета и измерения активных мощностей и потерь в трансформаторах контактной стыковой сварки оплавлением труб. Материаловедение. Энергетика. Том 27, № 4, 2021, с. 70—84.
- [16] **Письменный Д.Т.** Конспект лекций по высшей математике: полный курс / Д.Т. Письменный. 10-е изд., испр. M.: Айрис-пресс, 2011-608 с.
- [17] **Вольдек А.И., Попов В.В.** Электрические машины. Введение в электромеханику. Машины постоянного тока и трансформаторы. СПб.: Питер, 2007. 320 с.
  - [18] Maxwell 3D. URL: http://www.ansys.com/ (дата обращения: 14.02.2023)

# СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**САХНО Людмила Ивановна** — профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: lsahno2010@yandex.ru

**САХНО Ольга Ивановна** — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: Olasahno@mail.ru

**КОБЗАРЬ Евгений Николаевич** — аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: kobzar EN@power-m.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7204-5449

**ПАРАМОНОВ Евгений Дмитриевич** — аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: paramon.j.e.k@gmail.com

### REFERENCES

- [1] **Z.S. Ryskova, P.D. Fedorov, V.I. Zhimerova,** Transformatory dlya elektricheskoy kontaktnoy svarki. L: Energoatomizdat, 1990. 124 s.
- [2] **P. Kant, B. Singh,** Multiwinding transformer FED CHB inverter with on-line switching angle calculation based SHE technique for vector controlled induction motor drive, IEEE Transaction on Industry Application. 56 (3) (2020) 2807–2815.
- [3] C. Alvarez-Mario, F. Leon, X.M. Lopez-Fernandez, Equivalent Circuit for Leakage Inductance of Multiwinding Transformers: Unification of terminal and duality models, IEEE transactions on power delivery. 27 (1) (2012) 353–361.
- [4] **F. Leon, J.A. Martinez,** Dual Three-winding Transformer Equivalent Circuit matching Leakage measurements, IEEE transaction on power delivery. 24 (1) (2009) 160–168.
- [5] **M.A. Shakirov,** Vektor Poyntinga i novaya teoriya transformatorov. Chast 3. «Anatomiya» transformatora // Elektrichestvo, 2017, № 3, S. 37-49.
- [6] M.A. Shakirov, Vektor Poyntinga i novaya teoriya transformatora // Ch. 9. Razmeshcheniye obmotok na raznykh sterzhnyakh magnitoprovoda. 2020, № 1, S. 39–50.
- [7] **M.N. Shakirov,** Vektor Poyntinga i novaya teoriya transformatora. Ch. 7. Diskovyye obmotki // Elektrichestvo. -2019.  $\times$  3. S. 36-45.
- [8] **P.A. Butyrin, M.Ye. Alpatov,** Analiticheskaya teoriya transformatorov. M: Natsionalnyy issledovatelskiy universitet MEI. 2019. C. 112.
- [9] **N.Ye. Mironyuk, A.S. Sobolev, V.I. Pudov,** Raschetnaya model dlya otsenki kharakteristik elektromagnitnykh transformatorov toka // Elektrichestvo. 2016. № 2. S. 19–28.
- [10] M. Jaraczewski, M.T. Sobczyk, Leakage Inductances of Transformers at Arbitrarily Located Windings // Energies , 2020, 13 (23), pp. 62–64. DOI: 10.3390/en13236464
- [11] **D. Yarymbash, M. Kotsur, S. Yarymbash, T. Divchuk,** Electromagnetic Parameters Determination of Power Transformers // IEEE 3rd International Conference on Intelligent Energy and Power Systems (IEPS). 2018, pp. 70–75. DOI: 10.1109/IEPS.2018.8559573
- [12] **G.A. Diaz, E.E. Mombello, G.D.G. Venerdini,** Calculation of Leakage Reactance in Transformers with Constructive Deformations in Low Voltage Foil Windings // IEEE Transactions on Power Delivery, 2018, vol. 33, no. 6, pp. 3205–3210. DOI: 10.1109/TPWRD.2018.2870563
- [13] A.V. Zhuykov, M.A. Kubatkin, V.S. Larin, D.A. Matveyev, I.I. Nikulov, S.I. Khrenov, Primeneniye dualnykh skhem dlya modelirovaniya elektromagnitnykh protsessov v kaskadnykh transformatorakh otbora moshchnosti // Elektrotekhnika. 2019. № 8. C. 35–40.
- [14] **L.I. Sakhno, O.I. Sakhno, M.S. Krylov,** Metodika rascheta tokov v obmotkakh transformatorov dlya stykovoy svarki gazoprovodov // Izvestiya RAN. Energetika. 2019. № 5. S. 88–97.
- [15] Metodika rascheta i izmereniya aktivnykh moshchnostey i poter v transformatorakh kontaktnoy stykovoy svarki oplavleniyem trub. Materialovedeniye. Energetika. Tom 27,  $N_0$  4, 2021, s. 70–84.
- [16] **D.T. Pismennyy,** Konspekt lektsiy po vysshey matematike: polnyy kurs / D.T. Pismennyy. -10-ye izd., ispr. M.: Ayris-press, 2011 608 s.
- [17] **A.I. Voldek, V.V. Popov,** Elektricheskiye mashiny. Vvedeniye v elektromekhaniku. Mashiny postoyannogo toka i transformatory. SPb.: Piter, 2007. 320 s.
  - [18] Maxwell 3D. URL: http://www.ansys.com/ (data obrashcheniya 14.02.2023)

# INFORMATION ABOUT AUTHORS

**Liudmila L. SAKHNO** — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.* E-mail: lsahno2010@yandex.ru

115

**Olga I. SAKHNO** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: Olasahno@mail.ru

**Evgenii N. KOBZAR** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: kobzar\_EN@power-m.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7204-5449

**Evgenii D. PARAMONOV** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: paramon.j.e.k@gmail.com

Поступила: 10.03.2023; Одобрена: 10.04.2023; Принята: 23.05.2023. Submitted: 10.03.2023; Approved: 10.04.2023; Accepted: 23.05.2023.

Научная статья УДК 621.319.4

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29207



И.О. Иванов □ , Д.Ю. Гливенко, А.В. Печников, А.А. Ходжамов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

□ ivanov.eicc@yandex.ru

# ПАРАМЕТРИЧЕСКИЙ И КАТАСТРОФИЧЕСКИЙ ОТКАЗ СОВРЕМЕННЫХ МЕТАЛЛОПЛЕНОЧНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ В УСЛОВИЯХ ПРЕДЕЛЬНЫХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ НАГРУЗОК

Аннотация. В данной работе предложена автоматизированная методика испытаний металлопленочных конденсаторов. Для реализации методики была разработана экспериментальная установка и разработано программное обеспечение для обработки полученных данных. Согласно предложенной методике были исследованы ПЭТФ и ПП конденсаторы различной конструкции и определены условия их отказов при работе в режимах с высокой электрической нагрузкой. Установлено, что в конденсаторах со сплошной металлизацией наблюдался параметрический отказ, связанный с ростом диэлектрических потерь или катастрофический отказ, обусловленный коротким замыканием обкладок. Параметрический отказ конденсаторов с сегментированной металлизацией связан со значительным снижением емкости вследствие интенсивного уменьшения площади электродов. Предложенный метод испытаний позволяет проводить "мягкую" тренировку конденсаторов для увеличения их энергоэффективности за счет повышения рабочей напряженности электрического поля.

*Ключевые слова*: металлопленочный конденсатор, самовосстановление, предельные эксплуатационные нагрузки, параметрический и катастрофический отказ, "мягкая" тренировка.

*Благодарности*: Исследование выполнено при финансовой поддержке Российского научного фонда проект № 19-79-10075

# Для цитирования:

Иванов И.О., Гливенко Д.Ю., Печников А.В., Ходжамов А.А. Параметрический и катастрофический отказ современных металлопленочных конденсаторов в условиях предельных эксплуатационных нагрузок // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 117—128. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29207

# Research article

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29207



I.O. Ivanov □, D.Y. Glivenko, A.V. Pechnikov, A.A. Hojamov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

□ ivanov.eicc@yandex.ru

# PARAMETRIC AND CATASTROPHIC FAILURE OF METALLIZED FILM CAPACITORS IN ULTIMATE LOAD OPERATION CONDITIONS

Abstract. In this paper the automated ramp voltage test method for metallized film capacitors was suggested. This method was used to investigate the causes of capacitors failure under high electric load. For this purpose, experimental setup and software for experimental data processing were developed. The experimental investigation method was based on high voltage testing of different metallized film capacitor types. It was found that in the case of high electric load, capacitors failure is related to dielectric resistance decreasing due to multiple breakdown events. The conditions of parametric and catastrophic failures of the tested capacitors were revealed. The suggested test method also allows "soft" treatment of metallized film capacitors.

Keywords: metallized film capacitor, self-healing, ultimate load conditions, parametric and catastrophic failure, "soft" treatment.

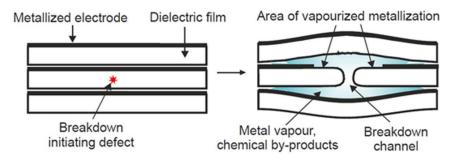
*Acknowledgements:* The study was financially supported by the Russian Science Foundation Project No. 19-79-10075

### Citation:

I.O. Ivanov, D.Y. Glivenko, A.V. Pechnikov, A.A. Hojamov, Parametric and catastrophic failure of metallized film capacitors in ultimate load operation conditions, Global Energy, 29 (02) (2023) 117–128, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29207

Введение. Металлопленочные конденсаторы (МПК) широко являются ключевыми компонентами различного высоковольтного импульсного оборудования: генераторы импульсных напряжений и токов, генераторы перенапряжений, лазерные установки, ускорители частиц и других [1–5]. Широкое применение конденсаторов данного типа объясняется высоким значением удельной запасаемой энергии и высокой надежностью. Особенностью МПК является способность к самовосстановлению (СВ) — восстановлению работоспособности после электрического пробоя диэлектрика. В случае пробоя диэлектрика некоторая часть металлизации вблизи канала пробоя испаряется за счет протекающего разрядного тока, образую зону деметаллизации площадью несколько десятков мм². Таким образом происходит изолирование места пробоя и восстановление работоспособности конденсатора [6–8]. Отдельным подвидом можно выделить МПК с сегментированными обкладками. В этом случае изолирование канала пробоя осуществляется за счет исключения поврежденного сегмента вместе с каналом пробоя. Схематическое изображение процесса самовосстановления и фотографии мест пробоя в МПК со сплошной и сегментированной металлизацией представлены на рис. 1 и 2.

В современных МПК в качестве диэлектрика используются металлизированные пленки из полипропилена (ПП), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полифениленсульфида (ПФС) и других. Металлизация, выполняющая роль обкладок конденсатора, имеет толщину 5-30 нм и выполне-



Puc. 1. Схематическое изображение процесса самовосстановления [9] Fig. 1. Schematic representation of self-healing process [9]

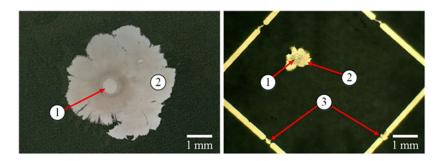


Рис. 2. Фотографии мест пробоя для МПК со сплошной (слева) и сегментированной (справа) металлизацией: 1- канал пробоя; 2- зона деметаллизации; 3- соединительные мостики после перегорания Fig. 2. Photographs of all-over (left) and segmented (right) metallization after self-healing: 1- breakdown channel, 2- demetallized zone, 3- destructed gates

на из алюминия, цинка или их комбинации. Более подробно о конструкции МПК и технологии производства можно узнать из публикаций отечественных и зарубежных авторов [8, 10–13].

Технологический процесс производства МПК заканчивается операцией «тренировки» — выдержки готовых изделий при напряжении, превышающим номинальное рабочее значение  $U_{\text{ном}}$ . Целью данной операции является устранение слабых или дефектных мест в конденсаторе за счет пробоя диэлектрика и последующего процесса самовосстановления. Согласно стандарту МЭК 61071 величина напряжения тренировки составляет  $1.5-2.5\ U_{\text{ном}}$ , а параллельно тренируемому МПК должна подключаться дополнительная емкость, величина которой значительно больше емкости тренируемого МПК. В некоторых случаях, когда емкость тренируемого МПК достаточно велика (сотни мк $\Phi$ ), операция тренировки осуществляется без подключения дополнительной емкости [14]. Кроме этого, на этапе тренировки происходит отбраковка МПК, получивших критические повреждения.

Можно выделить 2 типа отказов МПК: параметрический и катастрофический. В первом случае критерием отказа является значимое изменение одного из параметров конденсатора. Как правило, значимым изменением емкости считается снижение на 5 % (в некоторых случаях 10 %) или увеличение тангенса угла диэлектрических потерь в 2 раза при заданной частоте (обычно 1 кГц). Производители МПК также указывают в технической документации гарантированное значение сопротивления изоляции изделия. Снижение сопротивления ниже указанного значения также можно считать параметрическим отказом. Во втором случае отказ МПК связан с коротким замыканием обкладок или нарушением контакта между обкладками и внешними выводами. Короткое замыкание обкладок происходит в результате множественных пробоев диэлектрика и

последующего образования проводящих каналов в результате самовосстановления. Нарушение контакта между обкладками и внешними выводами происходит по причине отгорания места соединения с металлизацией вследствие высокой токовой нагрузки [15—16].

**Целью** данной работы является определение типа отказа различных современных МПК при работе в режимах повышенной напряженности электрического поля.

### Методика исследования

### Объекты исследования

В экспериментальных исследованиях были использованы МПК из ПЭТФ и ПП пленок, толщиной 4 — 8 мкм. Номинальное рабочее напряжение исследуемых конденсаторов составляло 250 — 630 В, а емкость 0.1-1 мкФ. Конденсаторы имели сплошную или сегментированную металлизации с сопротивлением  $R_{_{\square}}=3-10$  Ом. В исходном состоянии исследуемые конденсаторы имели значение сопротивления изоляции  $R_{_{\rm ins0}}=40-100$  ГОм и тангенса угла диэлектрических потерь tg  $\delta=3\cdot 10^{-3}$  (ПЭТФ) и  $4\cdot 10^{-4}$  (ПП) при частоте 1 кГц. В табл. 1 представлены параметры исследуемых МПК.

# Параметры исследуемых конденсаторов

Таблица 1

# Table 1

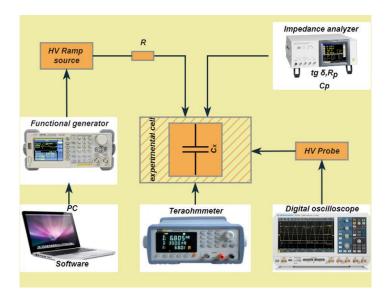
# Parameters of investigated capacitors

Номинальное напряжение, В	Емкость, мкФ	Вид пленки и ее толщина	Тип металлизации
250	0.22	ПП, 4 мкм	Al, сплошная
250	1	ПП, 4 мкм	Al, сплошная
250	1	ПЭТФ, 4 мкм	Al, сплошная
400	0.1	ПП, 6 мкм	Zn, сегмент.
400	0.47	ПП, 6 мкм	Zn, сегмент.
630	0.1	ПЭТФ, 8 мкм	Al, сплошная
630	0.47	ПЭТФ, 8 мкм	Al, сплошная
630	1	ПЭТФ, 8 мкм	Al, сплошная

# Экспериментальная установка и методика эксперимента

Блок-схема экспериментальной установки изображена на рис. 3. Генератор сигналов и высоковольтный источник питания обеспечивали линейно-нарастающее напряжение на тестируемом конденсаторе. Резистор R с сопротивлением 2 Мом использовался для ограничения зарядного тока. Измерение напряжения на исследуемом конденсаторе осуществлялось с помощью цифрового осциллографа (Rohde & Schwarz RTB2004 2.5 Gs/s) и высоковольтного делителя напряжения (Keysight 10076C, 4 kVpk, 500 MHz). Использование функции сегментированной памяти обеспечивало непрерывную запись всех актов самовосстановления. Для измерения параметров исследуемых конденсаторов использовался цифровой анализатор импеданса (Hioki IM3570). Измерение емкости и диэлектрических потерь осуществлялось в частотном диапазоне 10  $\Gamma$ ц — 1 М $\Gamma$ ц. Значение сопротивления изоляции конденсаторов измерялось с помощью тераомметра E6-13M, позволяющего проводить измерения в диапазоне 10 кОм - 10 Том при напряжении до 1 кB.

Напряжение на тестируемом конденсаторе поднималось до начального испытательного значения, как правило составляющее 2  $U_{_{\!\!\!\text{ном}}}$ , после чего осуществлялась выдержка под напряжением



Puc. 3. Блок-схема экспериментальной установки Fig. 3. Block diagram of the experimental setup

в течение 2 мин. Далее происходило отключение напряжение и разрядка исследуемого конденсатора, после чего осуществлялось измерение электрических параметров. Данный испытательный цикл повторялся при более высоком напряжении до наступления параметрического или катастрофического отказа. Главным отличием данного метода от стандарта МЭК является отсутствие дополнительной емкости, подключаемой параллельно тестируемому конденсатору.

Для каждого акта определялась энергия CB — часть запасенной энергии конденсатора, которая рассеивается в канале пробоя. Энергия CB определяется выражением

$$W_{SH} = \frac{C_X \left( U_{BD}^2 - U_{RES}^2 \right)}{2},\tag{1}$$

где  $C_{\scriptscriptstyle X}$  – емкость исследуемого конденсатора,  $U_{\scriptscriptstyle BD}$  – начальное напряжение CB (напряжение пробоя диэлектрика),  $U_{\scriptscriptstyle RES}$  – конечное напряжение CB (напряжение завершения CB). Пример осциллограммы напряжения представлен на рис. 4.

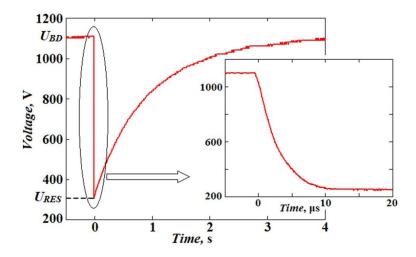
Зависимость импульса тока в процессе самовосстановления рассчитывалась из осциллограммы напряжения U(t) с помощью выражения

$$I_{SH}(t) = C_X \frac{dU(t)}{dt}.$$
 (2)

## Обработка экспериментальных данных

Полученные осциллограммы и частотные спектры параметров конденсаторов обрабатывались с использованием специально разработанного программного обеспечения на базе языка программирования Python. Программа позволяет рассчитывать зависимость тока и энергию СВ для каждого зарегистрированного акта самовосстановления.

Блок-схема, поясняющая работу программы изображена на рис. 5. Согласно формуле (1) для расчета энергии СВ необходимо определить начальное и конечное напряжения СВ. Для этого используются осциллограммы напряжения с периодом дискретизации  $\Delta t = 10^{-5} - 10^{-3}$  с в формате CSV. Следует отметить, что каждая записанная осциллограмма может содержать несколь-



Puc. 4. Пример осциллограммы напряжения [17] Fig. 4. The example of voltage waveform [17]

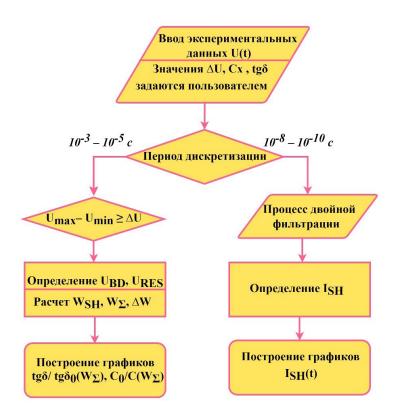
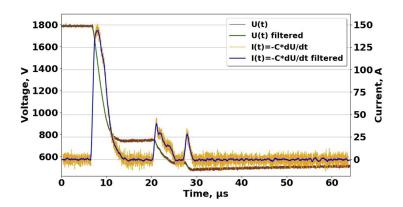


Рис. 5. Блок-схема программы для обработки экспериментальных данных

Fig. 5. Блок-схема программы для обработки экспериментальных данных

ко актов самовосстановления. Для нахождения локальных экстремумов используется функция  $signal.find\_peaks$  из библиотеки SciPy. Для корректного определения точек пробоя на записанных осциллограммах пользователь задает минимальное значение разности напряжения  $\Delta U = U_{BD} - U_{RES}$ . Изменение напряжения на величину менее, чем величина  $\Delta U$  не учитываются при определении значений  $U_{BD}$  и  $U_{RES}$ . После обработки набора осциллограмм происходит



Puc. 6. Пример обработки экспериментальных данных Fig. 6. The example of experimental data processing

построение зависимости энергии CB от величины пробивного напряжения  $W_{SH}(U_{BD})$ . Значения емкости и диэлектрических потерь, измеренные на каждом шаге экспериментального исследования, используются для построения зависимостей данных параметров от величины суммарной энергии CB (энергии всех актов CB на момент измерения параметра конденсатора)  $C_\chi(W_\Sigma)$  и tg  $\delta(W_\Sigma)$ . Для расчета зависимостей тока CB  $I_{SH}(t)$  по формуле (2) используются осциллограммы напряжения с периодом дискретизации  $\Delta t = 10^{-10} - 10^{-8}$  с.

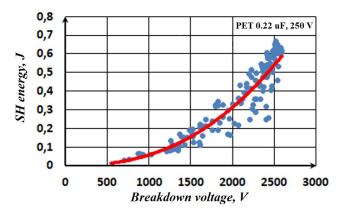
Для качественной визуализации записанных осциллограмм напряжения и рассчитанных зависимостей тока СВ используется сглаживание полученных данных с помощью фильтра Савицкого-Голея. Данная операция выполняется функцией  $signal.savgol\_filter$  из библиотеки SciPy. Зависимости  $I_{SH}(t)$  получаются путем дифференцирования сглаженных зависимостей напряжения U(t) с помощью функции gradient из библиотеки NumPy. Максимальное значение тока СВ из зависимости  $I_{SH}(t)$  определяется также с помощью функции  $signal.find\_peaks$ . Для графической визуализации полученных результатов и сохранения их в виде документа MS Excel, а также в виде изображения в формате JPEG используется библиотека Matplotlib. Пример обработки экспериментальных данных представлен на рис. 6.

# Результаты экспериментальных исследований

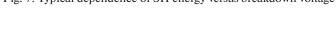
Для определения работоспособности МПК в режимах с высокой напряженностью электрического поля и сравнения различных моделей МПК используются зависимости энергии СВ от величины пробивного напряжения, изменения емкости и диэлектрических потерь от суммарной энергии СВ. Графики зависимостей  $W_{SH}(U_{BD})$ ,  $C_X(W_\Sigma)$  и tg  $\delta(W_\Sigma)$  для одного из исследуемых типов МПК представлены на рис. 7–9.

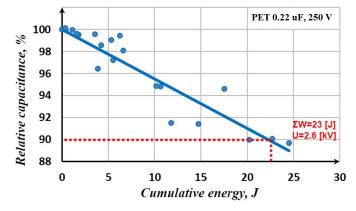
Полученные зависимости WSH(UBD) имеют степенной характер с показателем степени 2.2-2.6. Зависимости  $C_X(W_\Sigma)$  и tg  $\delta(W_\Sigma)$  имеют линейный и степенной характер соответственно. Полученные результаты согласуются с ранее проводимыми исследованиями в данном направлении [7, 17].

В ходе исследований установлено, что параметрический отказ МПК со сплошной металлизацией связан со значительным увеличением диэлектрических потерь. Для исследуемых конденсаторов наблюдалось увеличение  $\delta$  в  $\delta$  –  $\delta$  раз, при этом снижение емкости не превышало 5%. При дальнейшем увеличении напряжения наблюдался катастрофический отказ тестируемых конденсаторов, связанный с коротким замыканием обкладок. Также установлено, что значение напряжения, при котором начинаются интенсивно развиваться процессы самовосстановления, составляет 1.5 - 2 кВ для исследуемых типов МПК. При этом минимальное значение энергии СВ составляет 60 - 100 мДж для каждого акта. В экстремальных случаях, когда уровень напряжения

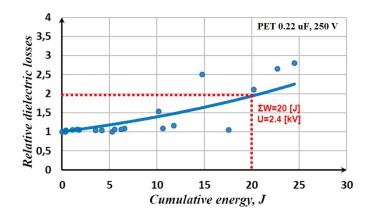


Puc. 7. Пример зависимости энергии CB от величины пробивного напряжения Fig. 7. Typical dependence of SH energy versus breakdown voltage





Puc. 8. Пример зависимости изменения емкости от величины суммарной энергии CB Fig. 8. Typical dependence of relative capacitance changing during testing



Puc. 9. Пример зависимости изменения диэлектрических поверь от величины суммарной энергии CB Fig. 9. Typical dependence of relative dielectric losses changing during testing

близок к предельному значению, энергия единичного акта СВ может достигать 700 мДж, что часто приводит к критическим повреждениям конденсатора.

В случае МПК с сегментированной металлизацией параметрический отказ связан со значительным снижением емкости. При снижении емкости исследуемых конденсаторов на 10 % на-

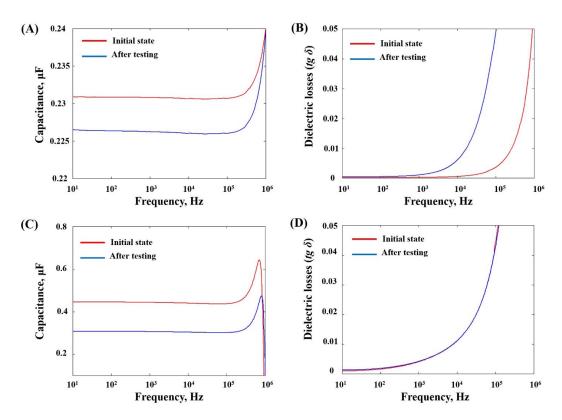


Рис. 10. Примеры измеренных частотных зависимостей емкости и диэлектрических потерь. A, B — МПК со сплошной металлизацией; C, D — МПК с сегментированной металлизацией Fig. 10. Typical frequency dependencies of capacitance and dielectric losses.

A, B — MFC with all-over metallization; C, D — MFC with segmented metallization

блюдалось увеличение tg  $\delta$  не более, чем на 20 %. При дальнейшем увеличении напряжения происходило еще большее снижение емкости при том же уровне диэлектрических потерь, а катастрофический отказ не наблюдался. При пробое диэлектрика в конденсаторах с сегментированной металлизацией энергия CB не превышала значения 30 мДж. Таким образом, была подтверждена эффективность использования сегментированных электродов для ограничения энергии CB.

На рис. 10 представлены примеры измеренных частотных зависимостей емкости и диэлектрических потерь. Видно, что процесс деградации в конденсаторах со сплошной металлизацией сопровождается снижением емкости и увеличением диэлектрических потерь во всем частотном диапазоне. Конденсаторы с сегментированной металлизацией имеют более интенсивное снижение емкости и практически одинаковые частотные зависимости tg  $\delta$  до и после тестирования.

Исследования закономерностей отказа МПК также позволили определить допустимый уровень напряжения для тренировки, то есть такого напряжения, при котором не происходит параметрического или катастрофического отказа в течении продолжительного временного интервала. Для исследуемы типов конденсаторов данное значение напряжения составляет  $2-3\ U_{_{\rm HoM}}$ , что соответствует напряженности электрического поля в диэлектрике  $80-120\ {\rm кB/мм}$ . Проведение так называемой «мягкой» тренировки МПК (без использования дополнительной емкости) до установленного допустимого значения позволяет эксплуатировать изделия при повышенном напряжении и повысить их удельную энергию до уровня  $0.15-0.3\ {\rm Дж/cm^3}$ . Безусловно, повышение рабочего напряжения отразится на ресурсе конденсаторов. Предварительные ресурсные испытания показали, что в течении  $100\ {\rm часов}$  при данном уровне повышения рабочего напряжения в конденсаторах не происходят повреждения, приводящие к параметрическому или катастрофическому отказу.

## Заключение

В данной работе была передоложена автоматизированная методика испытаний металлопленочных конденсаторов. Для реализации методики была разработана экспериментальная установка и разработано программное обеспечение для обработки полученных данных. Согласно предложенной методике были исследованы ПЭТФ и ПП конденсаторы различной конструкции.

В ходе исследований были определены типы отказа конденсаторов различной конструкции. В конденсаторах со сплошной металлизацией наблюдался параметрический отказ, связанный с ростом диэлектрических потерь или катастрофический отказ, обусловленный коротким замыканием обкладок. Параметрический отказ конденсаторов с сегментированной металлизацией связан со значительным снижением емкости вследствие уменьшения площади электродов, вызванного изолированием поврежденных сегментов. При этом в конденсаторах данного типа не наблюдался катастрофический отказ даже при потере емкости более 30 %.

Для исследуемых конденсаторов установлено допустимое максимальное напряжение «мягкой» тренировки, которое составляет 2-3  $U_{_{\rm Hom}}$ . Показано, что после проведения данной технологической операции возможна эксплуатация изделий при повышенном напряжении, что увеличивает их энергоэффективность.

# СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Hauschild W., Lemke E.** High-Voltage Test and Measuring Techniques, 1st ed. Springer: Berlin, Germany, 2014.
- [2] **Ryan H.M.** High-Voltage Engineering and Testing, 3<sup>rd</sup> ed. The Institution of Engineering and Technology, London, UK, 2013.
- [3] **Fazio M.V., Kirbie H.C.** Ultracompact pulsed power // Proceedings of the IEEE, 92 (7) (2004) 1197–1204.
- [4] **Welch D.F.** A brief history of high-power semiconductor lasers // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 6 (6) (2000) 1470–1477.
- [5] Sarjeant W.J., Zirnheld J., MacDougall F.W. Capacitors // IEEE Transactions on Plasma Science, 26 (5) (1998) 1368–1392.
- [6] Li H., Li Z., Lin F., Jiang H., Fang T., Zhang Q. Threshold Current Density of Metallized Film Under Multiple Current Pulses // IEEE Transactions on Plasma Science, 48 (7) (2020) 2523–2530.
- [7] **Belko V.O., Emelyanov O.A., Ivanov I.O., Plotnikov A.P.** Self-Healing Processes of Metallized Film Capacitors in Overload Modes—Part 1: Experimental Observations // IEEE Transactions on Plasma Science, 49 (5) (2021) 1580–1587.
- [8] **Belko V., Glivenko D., Emelyanov O., Ivanov I., Plotnikov A.** Current pulse polarity effect on metalized film capacitors failure // IEEE Transactions on Plasma Science, 45 (6) (2017) 1020–1025.
- [9] **Rytoluoto I., Lahti K.** New approach to evaluate area-dependent breakdown characteristics of dielectric polymer films // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 20 (3) (2013) 937–946.
- [10] **Gnonhoue O.G., Velazquez-Salazar A., David É., Preda I.** Review of technologies and materials used in high-voltage film capacitors // Polymers, 13 (5) (2021) 766.
- [11] **Tan D.Q.** Review of Polymer-Based Nanodielectric Exploration and Film Scale-Up for Advanced Capacitors // Advanced Functional Materials, 30 (18) (2020) 1808567.
- [12] **Ho J., Jow T.R., Boggs S.** Historical introduction to capacitor technology // IEEE Electrical Insulation Magazine, 26 (1) (2010) 20–25.
- [13] **Belko V.O., Emelyanov O.A., Ivanov I.O., Plotnikov A.P., Feklistov E.G.** Application of Numerical Simulation for Metallized Film Capacitors Electrodes Design // IEEE Access, 9 (2021) 80945–80952.

- [14] International Standard IEC 61071 "Capacitors for power electronics". Режим доступа: https://webstore.iec.ch/preview/info\_iec61071%7Bed2.0%7Db.pdf (дата обращения: 30.03.2023).
- [15] **Gupta A., DeVoto D., Yadav O.P., Major J.** A review of degradation behavior and modeling of capacitors // ASME 2018 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems (2018) 1–10.
- [16] Lv Ch., Liu J., Zhang Y., Yin J., Cao R., Li Y., Liu X. A Method to Characterize the Shrinking of Safe Operation Area of Metallized Film Capacitor Considering Electrothermal Coupling and Aging in Power Electronics Applications // IEEE Transactions on Industrial Electronics, 70 (2) (2023) 1993–2002.
- [17] **Belko V., Ivanov I., Plotnikov A., Belanov V.** Energy characteristics of self-healing process in metallized // International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering (2019) 1–4.

# СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ИВАНОВ Иван Олегович** — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: ivanov.eicc@yandex.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6352-6187

ГЛИВЕНКО Дмитрий Юрьевич — аспирант, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: dmitry141094@gmail.com

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3524-4120

**ПЕЧНИКОВ Алексей Владимирович** — инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: pechnikov\_av@spbstu.ru

**ХОДЖАМОВ Ахмет Аннаоразович** — инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: akhodzhamov@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5523-8281

## **REFERENCES**

- [1] W. Hauschild, E. Lemke, High-Voltage Test and Measuring Techniques, 1st ed. Springer: Berlin, Germany, 2014.
- [2] **H.M Ryan,** High-Voltage Engineering and Testing, 3<sup>rd</sup> ed. The Institution of Engineering and Technology, London, UK, 2013.
- [3] **M.V. Fazio, H.C. Kirbie,** Ultracompact pulsed power // Proceedings of the IEEE, 92 (7) (2004) 1197–1204.
- [4] **D.F. Welch,** A brief history of high-power semiconductor lasers // IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 6 (6) (2000) 1470–1477.
- [5] W.J. Sarjeant, J. Zirnheld, F. W. MacDougall, Capacitors // IEEE Transactions on Plasma Science, 26 (5) (1998) 1368–1392.
- [6] H. Li, Z. Li, F. Lin, H. Jiang, T. Fang, Q. Zhang, Threshold Current Density of Metallized Film Under Multiple Current Pulses // IEEE Transactions on Plasma Science, 48 (7) (2020) 2523–2530.

- [7] V.O. Belko, O.A. Emelyanov, I.O. Ivanov, A.P. Plotnikov, Self-Healing Processes of Metallized Film Capacitors in Overload Modes—Part 1: Experimental Observations // IEEE Transactions on Plasma Science, 49 (5) (2021) 1580–1587.
- [8] V. Belko, D. Glivenko, O. Emelyanov, I. Ivanov, A. Plotnikov, Current pulse polarity effect on metalized film capacitors failure // IEEE Transactions on Plasma Science, 45 (6) (2017) 1020–1025.
- [9] **I. Rytoluoto, K. Lahti,** New approach to evaluate area-dependent breakdown characteristics of dielectric polymer films // IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 20 (3) (2013) 937–946.
- [10] **O.G. Gnonhoue, A. Velazquez-Salazar, É. David, I. Preda,** Review of technologies and materials used in high-voltage film capacitors // Polymers, 13 (5) (2021) 766.
- [11] **D.Q. Tan,** Review of Polymer-Based Nanodielectric Exploration and Film Scale-Up for Advanced Capacitors // Advanced Functional Materials, 30 (18) (2020) 1808567.
- [12] **J. Ho, T. R. Jow, S. Boggs,** Historical introduction to capacitor technology // IEEE Electrical Insulation Magazine, 26 (1) (2010) 20–25.
- [13] **V.O. Belko, O.A. Emelyanov, I.O. Ivanov, A.P. Plotnikov, E.G. Feklistov,** Application of Numerical Simulation for Metallized Film Capacitors Electrodes Design // IEEE Access, 9 (2021) 80945–80952.
- [14] International Standard IEC 61071 "Capacitors for power electronics", https://webstore.iec.ch/preview/info\_iec61071%7Bed2.0%7Db.pdf. Accessed March 30, 2023.
- [15] **A. Gupta, D. DeVoto, O.P. Yadav, J. Major,** A review of degradation behavior and modeling of capacitors // ASME 2018 International Technical Conference and Exhibition on Packaging and Integration of Electronic and Photonic Microsystems (2018) 1–10.
- [16] Ch. Lv, J. Liu, Y. Zhang, J. Yin, R. Cao, Y. Li, X. Liu, A Method to Characterize the Shrinking of Safe Operation Area of Metallized Film Capacitor Considering Electrothermal Coupling and Aging in Power Electronics Applications // IEEE Transactions on Industrial Electronics, 70 (2) (2023) 1993–2002.
- [17] **V. Belko, I. Ivanov, A. Plotnikov, V. Belanov**, Energy characteristics of self-healing process in metallized // International Scientific Conference on Energy, Environmental and Construction Engineering (2019) 1–4.

# **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Ivan O. IVANOV** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: ivanov.eicc@yandex.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-6352-6187

**Dmitry Y. GLIVENKO** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: dmitry141094@gmail.com

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3524-4120

**Alexey V. PECHNIKOV** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: pechnikov\_av@spbstu.ru

**Ahmet A. HOJAMOV** – *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.* 

E-mail: akhodzhamov@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5523-8281

Поступила: 29.03.2023; Одобрена: 29.04.2023; Принята: 05.05.2023. Submitted: 29.03.2023; Approved: 29.04.2023; Accepted: 05.05.2023.

Научная статья УДК 621.319.42

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29208



В.О. Белько □ , А.В. Печников, А.П. Плотников, Е.Г. Феклистов, А.А. Ходжамов

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

™ vobelko@spbstu.ru

# РАЗВИТИЕ ПОДХОДА К ВЫБОРУ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ЭЛЕКТРОДОВ МЕТАЛЛОПЛЕНОЧНЫХ КОНДЕНСАТОРОВ ДЛЯ СИЛОВОЙ ЭЛЕКТРОНИКИ

Аннотация. Статья посвящена изучению влияния конфигурации электродов металлопленочных конденсаторов на их технические характеристики с целью дальнейшей выработки подходов к оптимальному выбору параметров электродов. Показано влияние электродов конденсатора на его работоспособность в условиях, характерных для силовой электроники. Экспериментально изучено влияние толщины напыляемого электрода на электрическую прочность. Продемонстрированы эффекты, возникающие при разрушении напыленных электродов от воздействия электрических разрядов, имеющих место при самовосстановлении металлопленочных конденсаторов. Предложен новый тип электрода для металлопленочных конденсаторов, названный гибридным. Сравнительные расчеты поверхностного сопротивления и активной площади сегментированных и гибридных электродов показали преимущество последних. Экспериментально установлено, что затраты энергии на разрушение гибридных электродов меньше, чем сегментированных, при схожих длительностях процесса.

*Ключевые слова*: металлопленочный конденсатор, самовосстановление, металлизация, численное моделирование.

*Благодарности:* Исследование выполнено за счет средств гранта Российского научного фонла № 19-79-10075

### Для цитирования:

Белько В.О., Печников А.В., Плотников А.П. и др. Развитие подхода к выбору оптимальных параметров электродов металлопленочных конденсаторов для силовой электроники // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 129—149. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29208

# Research article

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29208



V.O. Belko □, A.V. Pechnikov, A.P. Plotnikov, E.G. Feklistov, A.A. Hojamov

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

□ vobelko@spbstu.ru

# OPTIMUM PARAMETERS OF METAL-FILM CAPACITORS ELECTRODES FOR POWER ELECTRONICS

Abstract. The aim of the study is to reveal the influence of the electrode configuration of metal-film capacitors on their characteristics in order to further develop approaches to the optimal choice of electrode parameters. We showed the influence of the capacitor electrodes on its performance under the conditions typical for power electronics conditions and experimentally studied the effect of the sprayed electrode thickness on the breakdown strength. The effects from the fracture of sprayed electrodes caused by electrical discharges occurring during self-healing of metal-film capacitors are demonstrated. Authors propose a new type of electrode for metal-film capacitors called hybrid. Comparative calculations of the surface resistance and active area of segmented and hybrid electrodes showed the advantage of the latter. We experimentally established that at comparable process durations the deposited energy for the fracture of hybrid electrodes was less than for segmented ones.

Keywords: film capacitor, self-healing, metallization, numerical simulation.

*Acknowledgements:* The study was supported by the Russian Science Foundation grant No. 19-79-10075

# Citation:

V.O. Belko, A.V. Pechnikov, A.P. Plotnikov and etc., Optimum parameters of metal-film capacitors electrodes for power electronics, Global Energy, 29 (02) (2023) 129–149, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29208

Введение. Электрические конденсаторы являются одним из ключевых компонентов в силовых электронных системах с точки зрения надежности, массогабаритных характеристик и стоимости [1]. Они широко используются в силовых преобразователях напряжения и частоты. С применением таких преобразователей связан широкий спектр приложений силовой электроники [2], таких как ветряные генераторы, фотогальванические системы, электромобили и частотное регулирование электропривода [3], высоковольтные системы постоянного тока (HVDC) [4].

В настоящий момент в указанных системах наблюдается тенденция к расширению области применения металлопленочных конденсаторов (МПК), обладающих известным свойством самовосстановлении (СВ), заключающимся в восстановлении работоспособности конденсатора после локального пробоя диэлектрика [5]. МПК, являющиеся одним из типов конденсаторов с органическим диэлектриком, применяются в силовой электронике начиная с 90-х годов прошлого века [6, 7]. Тем не менее, лишь в последнее десятилетие они смогли прочно занять лидирующее место среди прочих типов конденсаторов. Они превосходят керамические и электролитические конденсаторы в высоковольтных системах и преобразователях с высокими пульсирующими токами по таким характеристикам, как тангенс угла потерь, эквивалентное последовательное сопротивление, стабильность емкости, стоимость и надежность [2, 8]. Немаловажным преимуществом МПК является непревзойденная гибкость технологии производства, позволяющая изготавли-

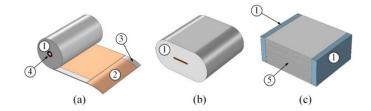


Рис. 1. Типичные конструкции МПК: (а) цилиндрическая намотанная секция, (b) прессованная секция, (c) чип-конденсатор. 1 — контактный узел (шоопировка), 2 — металлизация, 3 — неметаллизированная закраина, 4 — оправка, 5 — слои металлизированной пленки [10]

Fig. 1. Typical metal-film capacitors designs: (a) cylindrical capacitance element, (b) flat-pressed capacitance element, (c) film chip-capacitor. 1 – shoopage, 2 – metallization, 3 – non-metallized edge, 4 – mandrel, 5 – layers of metallized polymer film

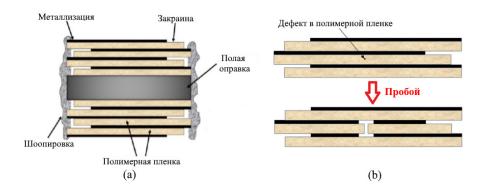


Рис. 2. Конденсаторная секция в разрезе (a) и пояснение принципа самовосстановления (b) Fig. 2. Cross-section of cylindrical capacitance element (a) and explanation of self-healing principle (b) [11]

вать изделия не только типовых конструкций, показанных на рис. 1, но и в широких пределах модифицировать их для заказчика, создавая нестандартные конструкции в виде тороидов, коаксиально вложенных цилиндров и пр. [9]. На рис. 2 проиллюстрирован принцип СВ конденсатора: после пробоя и замыкания электродов разрядом внутри конденсатора возникает значительный ток, а в силу малой толщины электрода — высокая плотность тока в области канала пробоя, ведущая к испарению части электрода и изолированию места пробоя от неповрежденного электрода.

В связи с более строгими требованиями по надежности, предъявляемыми автомобильной, аэрокосмической и энергетической промышленностью, проектирование звеньев постоянного тока сопряжено со следующими проблемами:

- а) конденсаторы являются одной из основных причин отказа силовых электронных систем, работающих в полевых условиях [12];
- б) конденсаторы подвергаются воздействию более суровых условий (например, высокая температура окружающей среды, высокая влажность и т.д.) в новых приложениях [13, 14];
- в) тенденции развития силовых электронных систем с высокой удельной мощностью накладывают ограничения на объем и тепловыделение в конденсаторах.

В связи с вышесказанным можно заключить, что МПК в силовых электронных системах работают практически на пределе своих возможностей по температуре и напряжению. При этом их надежность хотя и обеспечивается за счет способности к СВ, тем не менее это приводит к ускоренной деградации емкости. Последнее вызывает снижение эффективности и надежности уже самих преобразователей. В качестве некоторой альтернативы МПК могли бы выступить керамические

конденсаторы на основе различных сегнето- и антисегнетоэлектриков [15], обладающие более высокими удельной объемной энергией и емкостью. Вместе с тем присущая им зависимость емкости от напряжения, сниженная за счет отсутствия свойства СВ надежность, а также высокая цена, связанная с общемировым дефицитом редкоземельных металлов [16], необходимых для керамических составов, делают их преимущества по меньшей мере спорными. В связи с бурным развитием электротранспорта в мире проблема повышения надежности МПК, как компонентов силовых систем преобразователей напряжения и частоты, становится чрезвычайно актуальной.

На данный момент существует 2 основных направления работы для решения обозначенных проблем.

Во-первых, улучшение характеристик применяемых и внедрение новых полимерных конденсаторных пленок. Известно, что в настоящее время полипропилен занимает доминирующее положение среди используемых полимерных конденсаторных пленок [17]. Это обусловлено его технологичностью, термостабильностью и высокими электрическими характеристиками. Чрезвычайно низкие толщина ( $\sim 1$  мкм) и диэлектрические потери ( $\sim 10^{-4}$ ), а также высокая электрическая прочность (700-800 кВ/мм) позволили МПК превзойти электролитические конденсаторы, ранее повсеместно применяемые в силовой электронике, по таким характеристиками как удельная емкость, эквивалентное последовательное сопротивление, устойчивость к пульсирующим нагрузкам. Также добавились такие свойства как нечувствительность к полярности напряжения, а также возможность надежно функционировать при высоких напряжениях. Недостатками полипропилена являются низкая диэлектрическая проницаемость, а также ограниченный диапазон рабочей температуры до 105 °C. В связи с этим ведутся исследования по разработке и внедрению высокотемпературных полимерных диэлектриков с повышенным значением проницаемости [18-20]. Однако, высокие диэлектрические потери таких материалов, возможное снижение способности к СВ, ограниченный объем выпуска даже лабораторных образцов, вкупе с высокой ценой делают перспективу внедрения новых пленок весьма отдаленной не только в РФ, но и в остальном мире.

Вторым подходом к улучшению характеристик МПК является изучение и совершенствование электродных систем, включающих в себя электроды конденсатора, контактные узлы, шоопировку и внешние выводы. Как показывают литературный анализ и собственный опыт авторов, конфигурация электродов влияет (и порой весьма существенно) на следующие характеристики как полимерных пленок, так и конденсаторов в целом:

- электрическая прочность полимерной пленки [21, 22];
- удельная емкость [23];
- эквивалентное последовательное сопротивление [24, 25];
- эффективность процесса СВ [26–28];
- стабильность емкости вследствие коррозионных процессов [29, 30] и др.

Представленная статья посвящена изучению влияния конфигурации электродов на технические характеристики конденсаторов с целью дальнейшей выработки подходов к оптимальному выбору параметров электродов МПК и увеличению эффективности их работы в различных областях применения.

# Конфигурации электродов МПК

В рамках данной статьи рассматривается часть электродной системы, непосредственно примыкающая к диэлектрику — электроды конденсатора в виде тонких слоев вакуумно-нанесенного на полимерную пленку металла. В качестве напыляемого металла выступают в основном относительно легкоплавкие металлы, такие как цинк и алюминий. Также известно, что сопротивление проводников субмикронной толщины слоев выше, нежели у массивных, и обратно пропорционально их толщине (размерный эффект) [31].

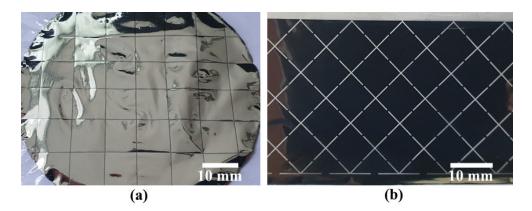


Рис. 3. Фотографии образцов полимерных пленок со структурированной металлизацией: (a) разработанный авторами гибридный тип металлизации; (b) промышленный образец полимерной пленки с сегментированной металлизацией

Fig. 3. Photographs of metallized polymer films with patterned metallization: (a) a hybrid type of metallization developed by the authors; (b) an industrial grade polymer film with segmented metallization

По характеру распределения металлического слоя по диэлектрику электроды конденсатора делятся на сплошные, покрывающие всю поверхность с одной или обеих сторон диэлектрика за исключением закраины, и сегментированные, состоящие из множества элементов, соединенных небольшими перемычками, и называемые сегментами (см. рис. 3b). Площадь сегментов может быть различна, а сами сегменты чаще всего имеют форму правильных многоугольников: квадратов (ромбов), треугольников, параллелограммов, шестиугольников и т.п. Технологически возможно воспроизвести и более сложные формы, например, веретенообразные сегменты. Внедрение плавких перемычек совершенствует технику СВ, позволяя ограничить время протекания тока через канал пробоя и быстро изолировать сегмент электрода, в зоне которого произошел пробой (см. рис. 4), от остального электрода конденсатора за счет разрушения узких плавких перемычек. Преимущество применения сегментированной металлизации заключается в повышении надежности металлизированных пленочных конденсаторов за счет ограничения выделяющейся в ходе СВ энергии.

По характеру изменения толщины металлического слоя выделяют электроды переменного профиля, с меняющейся по ширине полимерной пленки толщиной, и на электроды равномерной толщины. В свою очередь, профильные электроды могут быть с плавно меняющейся по линейному или степенному закону толщиной, или с толщиной, меняющейся резко, «ступенькой». Внедрение электродов переменного профиля позволяет заметно увеличить сопротивление электрода, и тем самым ограничить ток и энергию СВ, в то же время обеспечив надежный контакт электрода с шоопировкой за счет увеличенной толщины одного из краев электрода. В случае сплошных электродов возможно применение ультратонкой металлизации полимера слоем алюминия или цинка толщиной 2—5 нм. Преимуществом данного электрода эффективное СВ ввиду быстрого погасания микродугового разряда за счет весьма высокого сопротивления электрода.

Главным недостатком всех вышеописанных конфигураций электродов является высокое сопротивление электродов, что критически важно для МПК на основе полипропилена, поскольку потери в электродах в режиме пульсирующих токов, характерном для конденсаторов в силовой электронике, становятся существенными и сопоставимы с потерями в диэлектрике. Оригинальной разработкой авторов является электрод [32], сочетающий в себе черты сплошного электрода с переменным профилем и сегментированного электрода: сегментированная металлизация, включающая элементы с низким поверхностным сопротивлением, обеспечивает сниженное со-

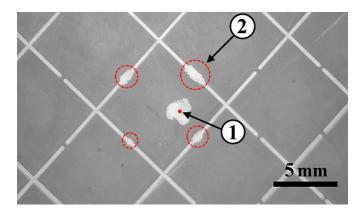


Рис. 4. Фотография места пробоя в пленке с сегментированной металлизацией с изолированием одного сегмента. 1 — след пробоя с зоной деметаллизации вокруг, 2 — перегоревшие перемычки Fig. 4. Photograph of breakdown puncture in segmented metallized film with one segment cut-off.

1 — breakdown puncture with a demetallization zone around, 2 — burnt out fuses

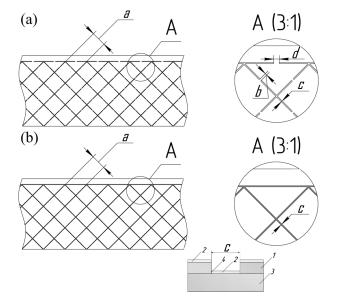


Рис. 5. Чертежи сегментированного (a) и гибридного (b) электродов: a, b, c, d — ширины сегмента, плавкой перемычки между сегментами, межсегментного зазора, перемычки усиленного края, соответственно; 1 — толстая металлизация, 2 — тонкая металлизация, 3 — полимерная пленка, 4 — контактная зона между элементами

Fig. 5. Drawings of segmented (a) and hybrid (b) electrodes: a, b, c, d are widths of segment, fuse between the segments, inter-segment gap, heavy edge fuse, respectively; 1 – thick metal layer, 2 – thin metal layer, 3 – polymer film, 4 – contact between elements

противление электрода за счет малого поверхностного сопротивления, а сплошная металлизация, нанесенная поверх нее и являющаяся элементом с более высоким поверхностным сопротивлением, выполняет функцию плавких перемычек в традиционной технологии металлизации. Изолирование сегмента, в зоне которого произошел пробой диэлектрика, обеспечивается за счет разрушения контакта двух слоев металлизации разной толщины в силу повышенной плотности тока в зоне контакта. Подобную конфигурацию авторы предлагают называть гибридным типом электрода, или гибридной металлизацией.

# Влияние электродов на электрическую прочность полимерной пленки Эффект толщины напыляемого металлического слоя

Производство металлизированного полимерного диэлектрика для МПК осуществляется по двум технологиям: вакуум-термическим или магнетронным методами. Существенно важным является то, что электро- и теплофизические свойства тонкопленочного металлического электрода сильно зависят от его толщины. Кроме того, технологическая операция по нанесению такого электрода на конденсаторный диэлектрик влияет также и на свойства самой полимерной плёнки. Чем толше наносимый металлический слой, тем длительнее и интенсивнее осаждаемый металл оказывает тепловое воздействие на пленку и в особенности на ее приповерхностные слои. Ясно, что большая толщина обеспечивает низкое значение поверхностного сопротивления электродов, что положительно сказывается на эквивалентном последовательном сопротивлении конденсатора, а значит и его потерях. С другой стороны, известно, что чем меньше сопротивление электродов, тем больше энергия, рассеиваемая вблизи места пробоя в ходе последующего процесса СВ, что, в свою очередь, повышает вероятность катастрофического отказа конденсатора. Еще одним негативным последствием больших толщин электродов может стать снижение электрической прочности самой полимерной пленки. В литературных источниках [21, 22] содержатся ограниченные сведения о влиянии толщины металлизации на электрическую прочность полипропиленовой пленки. Согласно некоторым данным, снижение электрической прочности может достигать почти 50% при нанесении слоя металла толщиной 20-50 нм. Тем не менее, представляется сомнительным столь значительное снижение электрической прочности, поскольку в указанных источниках не приводятся данные непосредственного эксперимента. Для изучения этого вопроса авторами были проведены следующие эксперименты. На 8 мкм полипропиленовую конденсаторную пленку вакуум-термическим методом были нанесены алюминиевые слои разных толщин (10, 20, 50 нм), после чего было проведено сравнение электрической прочности исходной пленки и пленок с нанесенными металлическими слоями. Дополнительно из полученной металлизированной пленки с 50 нм толщиной металлического слоя был изготовлен образец, химически деметаллизированный водным раствором гидроксида калия. Целью данного эксперимента была оценка влияния толщины металлического слоя на электрическую прочность диэлектрика. Статистические распределения электрической прочности полипропиленовых пленок с различной толщиной металлизации представлены на рис. 6. Линии отмечены в соответствии с толщиной слоя АІ. Поскольку результаты для 10 нм и 20 нм толщины отличались незначительно, на график были добавлены только данные для 20 нм металлизации. Результаты представлены на едином графике для сравнения. Все представленные данные были нормализованы на 63% значение электрической прочности исходной неметаллизированной полипропиленовой пленки (490 В/мкм) для удобства сравнения. Как мы можем видеть из рис. 6, нанесение слоя металла на поверхность полимерной пленки оказывает некоторое влияние на электрическую прочность диэлектрика. Падение электрической прочности металлизированной пленки лежит в пределах от 7% для 10 и 20 нм толщин и до 10% для 50 нм толщины электродов. Дополнительным подтверждением полученных результатов может служить тот факт, что электрическая прочность диэлектрика с металлизацией, имеющей переменный профиль, зависит от толщины электрода. Области под слоем электрода большей толщины обладают более низкой прочностью по сравнению с областями диэлектрика под более тонким слоем металла. Отсюда можно сделать вывод о том, что электроды меньших толщин положительно сказываются как на рассеиваемой энергии СВ, так и на электрической прочности конденсаторной пленки.

# Эффект от воздействия разрядных явлений на полимерную пленку

Помимо влияния на электрическую прочность исходной полимерной пленки за счет своей толщины, электроды могут оказывать негативный эффект на пленку и при протекании процесса

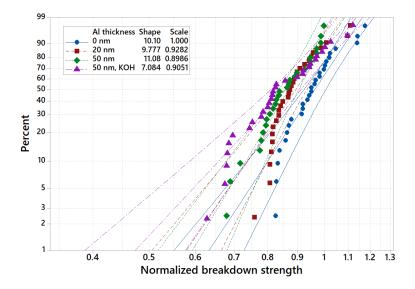


Рис. 6. Влияние толщины напыляемого металлического слоя на электрическую прочность полимерной пленки Fig. 6. Influence of metallization thickness on breakdown strength of polymer film

СВ. Известно, что процесс СВ состоит из нескольких стадий, включающих электрический взрыв некоторой области металлизированного электрода вблизи канала пробоя и микродуговой разряд, обеспечивающий выгорание еще большей площади электродов вокруг места пробоя.

Было проведено сравнительное исследование влияния способа деметаллизации поверхности полимерной пленки на ее электрическую прочность [33, 34]. Для этой цели была исследована электрическая прочность конденсаторной полипропиленовой пленки: исходной металлизированной, химически деметаллизированной (водный раствор гидроксида калия), деметаллизированной микродуговым разрядом, деметаллизированной электрическим взрывом электродного слоя.

Результаты исследования представлены на рис. 7. Значения были нормированы на 63% от исходного значения электрической прочности металлизированной полипропиленовой пленки для удобства сравнения данных. Для пленки, металлизированной Аl, это значение составляет 620 В/мкм, для пленки, металлизированной Zn, – 530 В/мкм. Как можно видеть, электрическая прочность пленок остается практически на том же уровне после удаления металлизации химическим способом. Электрический взрыв и микродуговая деметаллизация приводят к заметному снижению прочности. В случае образцов Al поверхностный микродуговой разряд снижает электрическую прочность полимерной пленки на ≈20%. В то же время воздействие электрического взрыва снижает ее на ≈30%. Для образцов Zn эти значения составляют 14 и 21% соответственно. Экспериментально показано, что электрическая прочность более чувствительна к электрической мощности процесса, приводящего к деметаллизации, но не к его продолжительности, по крайней мере, для таких быстрых событий (длительностью от  $\sim 0.1-10$ мкс). Как известно, электрический взрыв сопровождается ударными волнами, импульсами излучения и т.д. Эти эффекты могут дополнять тепловое воздействие на поверхность полимера, приводящее к более существенному спаду электрической прочности. Разница между Аl и Zn может быть объяснена различными значениями энергий разрушения этих металлов (включая энтальпии нагрева, плавления и испарения). Для Al эта энергия равна 13,1 кДж/г, для Zn — 2,2 кДж/г. Пересчет на единицу объема металла дает 35,4 кДж/см<sup>3</sup> и 15,8 кДж/см<sup>3</sup> соответственно. Это означает, что энергия, сообщаемая полимеру до испарения металлического слоя, выше в случае с Al металлизацией.

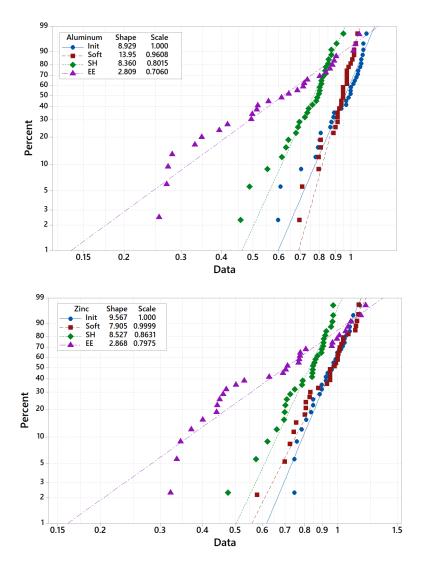


Рис. 7. Статистические распределения электрической прочности деметаллизированных пленок: Init — исходная металлизированная пленка, Soft — мягкая (химическая) деметаллизация, SH — деметаллизация микродуговым разрядом, EE — деметаллизация электрическим взрывом. Левый — алюминий, правый — цинк Fig. 7. Statistical distributions of breakdown strength of demetallized polymer films: Init — initial metallized film, Soft — chemical demetallization, SH — demetallization by microarc discharge, EE — demetallized by electric explosion. Left — aluminum, right — zinc

Таким образом, было показано, что влияние электродов на электрическую прочность конденсаторной полимерной пленки может быть весьма существенным. Это нужно учитывать для значений прочности диэлектрика как в исходном состоянии — перед намоткой конденсатора, так и в ходе эксплуатации — в случаях, когда процесс СВ восстанавливает электрическую прочность конденсатора после пробоя, однако при этом может приводить к локальным и весьма значительным снижениям электрической прочности полимера, повышающей вероятность новых пробоев даже при более низких значениях приложенного напряжения.

# Влияние конфигурации электродов на характеристики МПК

В предыдущей части статьи было рассмотрено влияние электродов МПК на такую характеристику, как электрическая прочность полимерных пленок — то есть базовая электрофизическая характеристика основного компонента МПК. При этом важно рассмотреть еще один аспект вли-

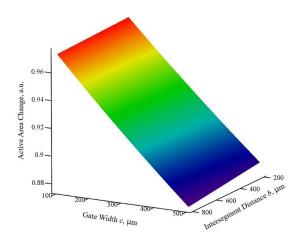


Рис. 8. Относительное уменьшение активной площади сегментированных электродов с разными геометрическими параметрами

Fig. 8. Relative reduction of active area of segmented electrodes by varying geometric parameters

яния электродов, теперь уже на характеристики конденсатора, как электротехнического изделия — элемента электрической цепи со своими емкостью и эквивалентным последовательным сопротивлением.

# Влияние на геометрическую емкость МПК

Как уже было сказано ранее, электроды МПК могут быть сплошными, сегментированными и гибридными. Для МПК со сплошными электродами геометрическая емкость будет определяться площадью перекрытия электродов. То есть в формировании емкости участвует вся площадь электродов за исключением областей закраин, свободных от металлического слоя. В сегментированных электродах присутствуют области, свободные от металлических слоев — именно за счет них образуется сегментная структура (см. рис. 3—5), но при этом они не вносят вклад в общую геометрическую емкость конденсатора. В зависимости от номинала напряжения конденсатора производителями предлагаются сегментированные пленки с различными геометрическими параметрами рисунка сегментации. Так, для сегментированных металлизированных пленок производства Steinerfilm, ширина межсегментного мостика *b* может варьироваться от 200 до 800 мкм. Ширина межсегментного зазора с (или длина мостика) варьируется в пределах от 100 до 500 мкм. Произведем оценку максимального снижения геометрической емкости конденсатора в случае применения сегментированных электродов (см. рис. 8).

Как видим из графика, иллюстрирующего результаты расчета, максимальное снижение площади составляет 12%. Для наиболее типичных значений c и b, составляющих 200 мкм и 350 мкм соответственно, снижение активной площади достигает 5%. Указанное обстоятельство при производстве приводит к необходимости увеличения длины намотки конденсаторной секции и, как следствие, увеличению объема конденсатора для сохранения его емкости на уровне конструкции со сплошными или гибридными электродами. Для гибридных электродов при любых комбинациях геометрических параметров активная площадь будет оставаться максимально возможной, то есть повторять таковую для сплошных электродов.

# Поверхностное сопротивление электродов

Изменение геометрических параметров металлизации, причём в данном случае — всех типов (сплошной, сегментированной, гибридной), ведет к изменению поверхностного сопротивления электродов  $R_{\varsigma}$ . Последняя величина, в свою очередь, может вносить существенный вклад в эк-

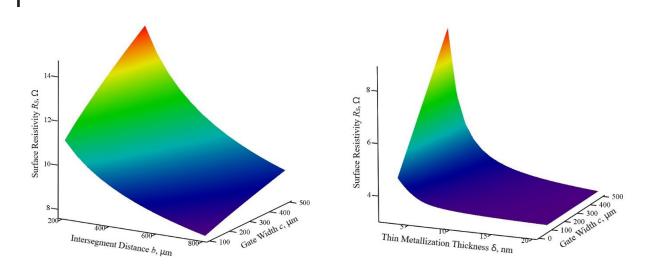


Рис. 9. Поверхностные сопротивления электродов на основе сегментированной (слева) и гибридной (справа) металлизации с разными геометрическими параметрами Fig. 9. Surface resistances of segmented (left) and hybrid (right) electrodes by varying geometric parameters

вивалентное последовательное сопротивление конденсатора. Для сплошной металлизации геометрическим параметром является толщина металлического слоя  $\delta_{Me}$ ; для сегментированной — толщина металлического слоя  $\delta_{Me}$ , ширина межсегментного мостика b, ширина межсегментного зазора c; для гибридной — толщина металлического слоя сегмента  $\delta_{Thick}$ , толщина металлического слоя между сегментами  $\delta_{Thin}$ , ширина межсегментного зазора c.

Значение удельного поверхностного сопротивления металлического слоя  $\rho_s$  может быть получено из зависимости удельного электрического сопротивления металла  $\rho$  от толщины его слоя  $\delta_{Me}$ :

$$\rho(\delta_{Me}) = \rho_s \cdot \delta_{Me}.$$

Для электродов на основе сплошной металлизации в связи с отсутствием областей искажения или усиления поля по всей площади удельное поверхностное сопротивление будет равно поверхностному сопротивлению:

$$R_s(\delta_{Me}) \equiv \rho_s(\delta_{Me}).$$

Так, например, для 20 нм толщины слоя удельное сопротивление алюминия составляет  $\sim 6^{\cdot 10-8}$  Ом·м, что в пересчете на поверхностное сопротивление дает 3 Ом. Для цинка 20 нм слой соответствует  $\sim 6,5$  Ом поверхностного сопротивления.

Для сегментированных и гибридных электродов определение поверхностного сопротивления Rs перестает быть тривиальной задачей в связи с неравномерным распределением тока по электродам и влиянием на это иных геометрических параметров. Ниже на рис. 9 представлены зависимости поверхностных сопротивлений сегментированных и гибридных электродов при варьировании их геометрических параметров, рассчитанные с помощью COMSOL Multiphysics.

Как видно из графиков величина поверхностного сопротивления может изменяться в широких пределах. Это должно учитываться при выборе рисунка сегментации электродов.

Далее сравним поверхностные сопротивления сегментированных и гибридных электродов при фиксировании некоторых параметров (см. рис. 10). Для сегментированного электродов зафиксируем толщину металлизации на уровне 20 нм, ширину межсегментного мостика на уровне

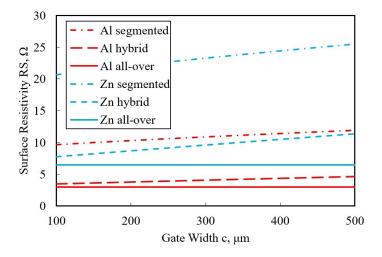


Рис. 10. Сравнение поверхностных сопротивлений алюминиевых и цинковых электродов толщиной 20 нм при разных межсегментных зазорах: сплошные, сегментированные (ширина мостика 350 мкм), гибридные (толщина тонкого слоя 5 нм)

Fig. 10. Comparison of surface resistances of 20 nm thick Al and Zn electrodes: All-over, Segmented (bridge width 350 microns), Hybrid (thin layer 5 nm)

350 мкм. Для гибридных электродов — толщина слоя в области сегмента 20 нм, в области межсегментного зазора 5 нм. Варьированию подвергнем ширину межсегментного зазора c.

Из графика можно увидеть еще одно преимущество гибридных электродов перед сегментированными. Их поверхностное сопротивление находится на уровне, близкому к таковому для сплошных электродов. Это положительно скажется не только на ESR, но и на токовой нагрузочной способности конденсаторов.

Важным отличием сегментированных электродов от сплошных является существенно меньшая энергия, локально рассеиваемая в конденсаторе при пробое и СВ. Энергия является одной из основных характеристик процесса СВ, так как существенным образом влияет на темп деградации характеристик конденсатора и вероятность его катастрофического отказа. Далее сравним энергетические характеристики процесса СВ для электродов на основе сегментированной и гибридной металлизаций.

# Энергетические характеристики СВ

При СВ в конденсаторе на основе сегментированных электродов происходит перегорание (электротепловое разрушение) межсегментных мостиков. Энергетические характеристики таких процессов были подробно изучены авторами в [10]: получены экспериментальные зависимости интегралов действия тока до разрушения, на основании которых были верифицированы разработанные численные модели процессов разрушения.

Сравним полученные ранее результаты с экспериментальными данными для гибридных электродов.

Для получения энергетических характеристик процесса разрушения гибридных электродов была использована аналогичная [10] экспериментальная установка, показанная на рис. 11. Испытаниям подвергался элемент гибридной металлизации, включающий два сегмента с металлизацией большей толщины  $\delta_{Thick} = 30$  нм и межсегментный промежуток с металлизацией меньшей толщины  $\delta_{Thin} = 6$  нм. На образец подавались импульсы напряжения различной амплитуды, осциллографом фиксировались напряжение и ток в образце в процессе его электротеплового разрушения. Пример полученных осциллограмм тока и напряжения приведен на рис. 12. Было изготовлено несколько серий экспериментальных образцов электродов с гибридной металлизацией.

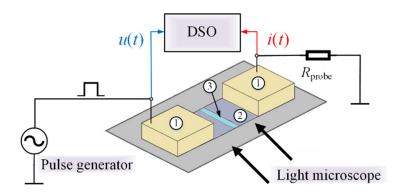
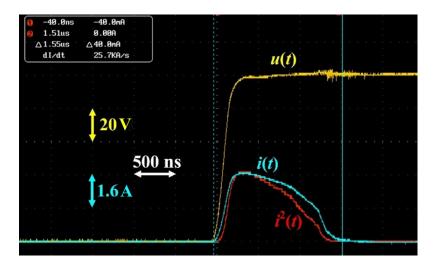


Рис. 11. Экспериментальная установка для исследования электротеплового разрушения гибридных электродов: 1 — прижимные электроды, 2 — сегменты с толстой металлизацией, 3 — межсегментный промежуток с тонкой металлизации

Fig. 11. Experimental setup for dielectric breakdown testing of hybrid electrodes: 1 — electrodes, 2 — segments with thick metal layer, 3 — intersegment area with thin metal layer



Puc. 12. Осциллограммы тока и напряжения при испытании образца гибридной металлизации Fig. 12. Voltage and current waveforms of hybrid sample testing

Получено и исследовано более 10 различных комбинации толщин (поверхностных сопротивлений  $R_{\rm s}$ ) металлических (алюминиевых) слоев основного сегмента и межсегментных промежутков. Для изучения разрушения гибридной металлизации различных комбинаций сопротивления сегмент—межсегментный промежуток использовалось не менее 30-40 образцов каждого соотношения толщин. При этом было установлено, что большинство комбинаций приводят к ожидаемому разрушению межсегментной области.

Разрушение образцов заключалось в прорастании деметаллизационной «трещины» в поперечном протекающему току направлении в межсегментной области с пониженной толщиной металла по всей ширине образца. Примеры фотографий зон разрушения представлены на рис. 13.

Из фотографии видно, что ширина деметализационной трещины чрезвычайно мала. Для более подробного анализа зоны разрушения были сделаны снимки при помощи сканирующего электронного микроскопа Phenom ProX (см. рис. 14).

С помощью полученных SEM-снимков удалось установить характерные размеры деметаллизационных трещин в поперечнике. Они ставили ~10 мкм. При этом сохраняется взрывной характер разрушения металлизированного слоя, присущий и более толстым слоям металлизации.

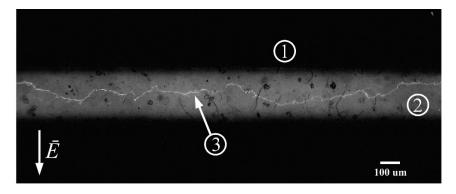
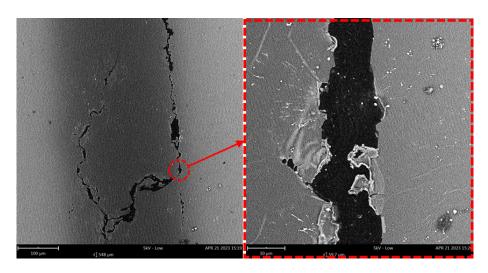


Рис. 13. Фотография фрагмента образца электродов с гибридной металлизацией с соотношением толщин 6/30 нм: 1 — толстая металлизация, 2 — тонкая металлизация, 3 — деметаллизированный поперечный канал. Стрелкой указано направление электрического поля

Fig. 13. Photograph of fractured hybrid electrodes sample with 6/30 nm thickness ratio: 1 – thick metal layer, 2 – thin metal layer, 3 – demetallized zone. Arrow indicates electric field direction



Puc. 14. SEM фотографии зон деметаллизации Fig. 14. SEM photographs of demetallized zones

На рис. 15 представлены экспериментальные значения интеграла действия тока до разрушения образцов сегментированных электродов толщиной 10 нм и гибридных электродов с соотношением толщины металлических слоев 30/6 нм.

Как видно из сравнения энергетических характеристик процесса разрушения, затраты энергии на электротепловое разрушение гибридного электрода в среднем оказываются в несколько раз ниже, чем для сегментированных электродов. Разброс данных может быть объяснен сложностью изготовления лабораторных образцов гибридных электродов с идентичными геометрическими параметрами. Тем не менее, можно заключить, что рассеиваемая тепловая энергия в ходе процесса СВ также будет существенно ниже, что положительно скажется на снижении вероятности катастрофического отказа конденсатора.

Дополнительно на нескольких лабораторных образцах полимерных пленок с гибридной металлизацией были проведены пилотные эксперименты с реальными пробоем диэлектрика и СВ. На рис. 16 приведены примеры срабатывания гибридных электродов в случаях с единичным и множественным пробоями полимерной пленки. Как видно из фотографий изолирование дефектного сегмента или группы сегментов происходит по правильному сценарию, когда выгоранию

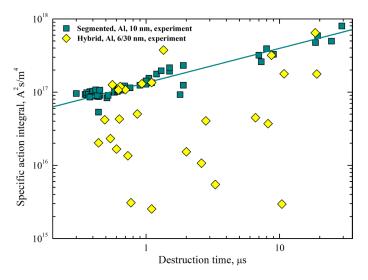


Рис. 15. Экспериментальные зависимости интеграла действия тока до разрушения от времени разрушения сегментированных и гибридных электродов Fig. 15. Experimental dependences of specific action integral of current before fracture on time of fracture for segmented and hybrid electrodes

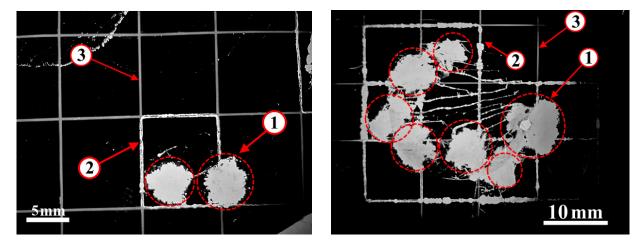


Рис. 16. Фотографии области пробоя в гибридной металлизации: левое — с изолированием одного сегмента, правое — с изолированием группы сегментов. 1 — зона деметаллизации вокруг канала пробоя, 2 — деметаллизированная межсегментная область, 3 — неразрушенная межсегментная область Fig. 16. Photographs of breakdown site in hybrid electrodes: left — one segment isolation, right — group of segments isolation. 1 — demetallized zone around breakdown channel, 2 — demetallized intersegment area, 3 — intact intersegment area

подвергается межсегментная область электродов, что позволяет отсечь сегмент или несколько сегментов, в области которых произошел пробой, от «здоровой» части электродов.

На данный момент ведутся работы по отработке технологии получения образцов с высокой воспроизводимостью геометрических характеристик металлизации с целью дальнейшего распространения полученного опыта на производство металлизированных пленок в режиме roll-to-roll.

# Заключение

В результате проведенных исследований изучено влияние конфигураций электродов (сплошных, сегментированных, гибридных) на характеристики МПК.

### Оценены и исследованы:

- влияние толщины металлического слоя на снижение электрической прочности полимерной пленки в результате теплового воздействия при напылении нанесение металлических слоев толщиной до 50 нм приводит к снижению электрической прочности конденсаторных полимерных пленок на величину до 10%;
- влияние процессов электротеплового разрушения металлизации (электрический взрыв, микродуговой разряд) на снижение электрической прочности полимерной пленки до 25% в случае электрического взрыва алюминиевой металлизации на поверхности полимерной пленки;
- степень влияния геометрических параметров сегментированной металлизации на общую емкость конденсатора максимально возможное снижение емкости достигает 12%, типичное снижение находится на уровне 5%;
- влияние геометрических параметров сегментированной и гибридной металлизации на поверхностное сопротивление электродов;
- энергетические характеристики процессов электротеплового разрушения гибридных электродов, требующих в несколько раз меньшие энергии для разрушения по сравнению с сегментированными.

Авторами разработаны и запатентованы новые гибридные электроды для МПК, сочетающие в себе преимущества сплошных и сегментированных электродов. Дальнейшей целью ставится отработка технологии получения металлизированных полимерных пленок с гибридной металлизацией в промышленных масштабах для изготовления и исследования характеристик мелких серий МПК с новыми типами электродов.

# список источников

- [1] **Wang H., Blaabjerg F.** Power Electronics Reliability: State of the Art and Outlook, IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics, 9 (6) (2021) 6476–6493. DOI: 10.1109/JESTPE.2020.3037161
- [2] **Ramos R.** Film Capacitors in Power Applications: Choices and Particular Characteristics Needed, IEEE Power Electronics Magazine, 5 (1) (2018) 45–50. DOI: 10.1109/MPEL.2017.2782401
- [3] **Kim Y.J., Kim S.M., Lee K.B.** Improving DC-Link Capacitor Lifetime for Three-Level Photovoltaic Hybrid Active NPC Inverters in Full Modulation Index Range, IEEE Transactions on Power Electronics, 36 (5) (2021) 5250–5261. DOI: 10.1109/TPEL.2020.3027670
- [4] Cheng S., Li Q. Polymer Dielectrics for Film Capacitors Applied in HVDC Transmission, Polymer Insulation Applied for HVDC Transmission, (2021) 607–626. DOI: 10.1007/978-981-15-9731-2\_24/FIGURES/9
- [5] Zhang Y., Khanbareh H., Roscow J., Pan M., Bowen C., Wan C. Self-Healing of Materials under High Electrical Stress, Matter, 3 (4) (2020) 989–1008. DOI: 10.1016/J.MATT.2020.07.020
- [6] **Anderson R.** Select the right plastic film capacitor for your power electronic applications, IEEE Industry Applications Conference, 3 (1996) 1327–1330. DOI: 10.1109/IAS.1996.559237
- [7] **Sarjeant W.J., MacDougall F.W.** Capacitors for high power electronics, IEEE International Pulsed Power Conference, 1 (1997) 603–609. DOI: 10.1109/PPC.1997.679406
- [8] Wang H., Blaabjerg F. Reliability of capacitors for DC-link applications in power electronic converters An overview, IEEE Transactions on Industry Applications, 50 (5) (2014) 3569—3578. DOI: 10.1109/TIA.2014.2308357
- [9] März M., Schletz A., Eckardt B., Egelkraut S., Rauh H. Power electronics system integration for electric and hybrid vehicles, 6<sup>th</sup> International Conference on Integrated Power Electronics Systems, (2010) 1–10.
- [10] **Belko V.O., Emelyanov O.A., Ivanov I.O., Plotnikov A.P., Feklistov E.G.** Application of Numerical Simulation for Metallized Film Capacitors Electrodes Design, IEEE Access, 9 (2021) 80945–80952. DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3085695

- [11] **Valentine N., Azarian M.H., Pecht M.** Metallized film capacitors used for EMI filtering: A reliability review, Microelectronics Reliability, 92 (2019) 123–135. DOI: 10.1016/J.MICROREL.2018.11.003
- [12] Lv C., Liu J., Zhang Y., Yin J., Cao R., Li Y., Liu X. A Method to Characterize the Shrinking of Safe Operation Area of Metallized Film Capacitor Considering Electrothermal Coupling and Aging in Power Electronics Applications, IEEE Transactions on Industrial Electronics, 70 (2) (2023) 1993—2002. DOI: 10.1109/TIE.2022.3161823
- [13] **He Y., Wang F., Du G., Pan L., Wang K., Gerhard R., Plath R., Rozga P., Trnka P.** Revisiting the thermal ageing on the metallised polypropylene film capacitor: from device to dielectric film, High Voltage, 8 (2) (2023) 305–314. DOI: 10.1049/HVE2.12278
- [14] **Tai Y., Chen P., Jian Y., Fang Q., Xu D., Cheng J.** Failure mechanism and life estimate of metallized film capacitor under high temperature and humidity, Microelectronics Reliability, 137 (2022) 114755. DOI: 10.1016/J.MICROREL.2022.114755
- [15] **Chowdhury S., Gurpinar E., Ozpineci B.** Capacitor Technologies: Characterization, Selection, and Packaging for Next-Generation Power Electronics Applications, IEEE Transactions on Transportation Electrification, 8 (2) (2022) 2710–2720. DOI: 10.1109/TTE.2021.3139806
- [16] Marati N., Gupta R.G., Vaithilingam B. Multilayer Ceramic Capacitors Crisis Management in Automotive Industry, 2020 IEEE International Conference on Power Electronics, Smart Grid and Renewable Energy, (2020) DOI: 10.1109/PESGRE45664.2020.9070770
- [17] **Gnonhoue O.G., Velazquez-Salazar A., David É., Preda I.** Review of Technologies and Materials Used in High-Voltage Film Capacitors, Polymers, 13 (5) (2021) 766. DOI: 10.3390/POLYM13050766
- [18] **Tan D.Q., Wu X.** A case study of high-temperature polyetherimide film capacitor fabrication, Materials Today Energy, 30 (2022) 101167. DOI: 10.1016/J.MTENER.2022.101167
- [19] Li H., Zhou Y., Liu Y., Li L., Liu Y., Wang Q. Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage, Chemical Society Reviews, 50 (11) (2021) 6369–6400. DOI: 10.1039/D0CS00765J
- [20] **Ho J.S., Greenbaum S.G.** Polymer Capacitor Dielectrics for High Temperature Applications, ACS Applied Materials and Interfaces, 10 (35) (2018) 29189–29218. DOI: 10.1021/ACSAMI.8B07705/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2018-077056\_0046.GIF
- [21] **Rabuffi M., Picci G.** Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors, IEEE Transactions on Plasma Science, 30 (5) (2002) 1939–1942. DOI: 10.1109/TPS.2002.805318
- [22] **Kerrigan R.M.** Metallized Polypropylene Film Energy Storage Capacitors For Low Pulse Duty, 2007 CARTS Conference, 27 (2007) 97.
- [23] **Belko V.O., Emelyanov O.A., Ivanov I.O., Voloshin K.V.** Numerical Investigation of Electrodes Segmentation Patterns for Metal-Film Capacitors, 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), (2020) 1017–1020. DOI: 10.1109/EIConRus49466.2020.9038931
- [24] Liu J., Zhu L., Zheng L., Ji S. Research on Optimization Design Method of Square Resistance of Metallized Film Capacitors for MMC-HVDC, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, (2021) 518–521. DOI: 10.1109/CEIDP50766.2021.9705376
- [25] Li Z., Li H., Huang X., Li H., Wang W., Wang B., Lin F., Zhang Q. Temperature Rise of Metallized Film Capacitors in Repetitive Pulse Applications, IEEE Transactions on Plasma Science, 43 (6) (2015) 2038–2045. DOI: 10.1109/TPS.2015.2429144
- [26] **Shaw D.G., Cichanowski S.W., Newcomb G.R., Yializis A.** Electrical properties and aging mechanisms in metallized polypropylene film capacitors, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, (1982) 27–34. DOI: 10.1109/EIC.1982.7464429
- [27] **Reed C.W., Cichanowski S.W.** The fundamentals of aging in HV polymer-film capacitors, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1(5) (1994) 904–922. DOI: 10.1109/94.326658
- [28] Ivanov I., Glivenko D., Feklistov E., Belko V., Kulbako K. Efficiency Evaluation of Electrodes Segmentation Patterns for Metallized Film Capacitors, IEEE 61<sup>th</sup> International Scientific Conference on Pow-

er and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTUCON), (2020) 1–5. DOI: 10.1109/RTU-CON51174.2020.9316551

- [29] **Zhao S., Chen S., Wang H.** Degradation modeling for reliability estimation of DC film capacitors subject to humidity acceleration, Microelectronics Reliability, 100–101 (2019) 113401. DOI: 10.1016/J.MI-CROREL.2019.113401
- [30] Li H., Li Z., Lin F., Chen Q., Qiu T., Liu Y., Zhang Q. Capacitance Loss Mechanism and Prediction Based on Electrochemical Corrosion in Metallized Film Capacitors, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 28 (2) (2021) 654–662. DOI: 10.1109/TDEI.2020.009220
- [31] Li H., Li Z., Lin F., Jiang H., Fang T., Zhang Q. Threshold Current Density of Metallized Film under Multiple Current Pulses, IEEE Transactions on Plasma Science, 48 (7) (2020) 2523–2530. DOI: 10.1109/TPS.2020.2998143
- [32] **Белько В.О., Емельянов О.А., Иванов И.О., Плотников А.П., Феклистов Е.Г.** Гибридный сегментированный электрод для металлизированного пленочного конденсатора. Пат. 214127 Российская Федерация, МПК Н 01 G 4/005.; заявитель и патентообладатель ФГАОУ ВО СПбПУ. № 2022116417; заявл. 17.06.22; опубл. 12.10.22, Бюл. № 29. 10 с.: ил.
- [33] **Belko V., Emelyanov O., Ivanov I., Fedotov N.** Influence of Demetallization Processes on Capacitor Grade Polymer Films Breakdown Strength, 2020 IEEE 3<sup>rd</sup> International Conference on Dielectrics (ICD), (2020) 166–168. DOI: 10.1109/ICD46958.2020.9341912
- [34] Belko V., Fedotov N., Karaseov P., Karasev N., Studzinskiy V. Breakdown Strength of Polypropylene Films Demetallized by High-Power Surface Discharge, 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), (2021) 1189–1192. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396548

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**БЕЛЬКО Виктор Олегович** — директор Высшей Школы Высоковольтной энергетики, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: vobelko@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8287-5561

**ПЕЧНИКОВ Алексей Владимирович** — инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: pechnikov\_av@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0009-0000-7255-4123

**ПЛОТНИКОВ Андрей Павлович** — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: plotnikov ap@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2769-7181

**ФЕКЛИСТОВ Ефрем Геннадьевич** — ассистент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: efrem.feklistov@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7189-6567

**ХОДЖАМОВ Ахмет Аннаоразович** — инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: hodzhamov aa@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5523-8281

#### REFERENCES

- [1] **H. Wang, F. Blaabjerg,** Power Electronics Reliability: State of the Art and Outlook, IEEE Journal of Emerging and Selected Topics in Power Electronics, 9 (6) (2021) 6476–6493. DOI: 10.1109/JESTPE.2020.3037161
- [2] **R. Ramos,** Film Capacitors in Power Applications: Choices and Particular Characteristics Needed, IEEE Power Electronics Magazine, 5 (1) (2018) 45–50. DOI: 10.1109/MPEL.2017.2782401
- [3] **Y.J. Kim, S.M. Kim, K.B. Lee,** Improving DC-Link Capacitor Lifetime for Three-Level Photovoltaic Hybrid Active NPC Inverters in Full Modulation Index Range, IEEE Transactions on Power Electronics, 36 (5) (2021) 5250–5261. DOI: 10.1109/TPEL.2020.3027670
- [4] S. Cheng, Q. Li, Polymer Dielectrics for Film Capacitors Applied in HVDC Transmission, Polymer Insulation Applied for HVDC Transmission, (2021) 607–626. DOI: 10.1007/978-981-15-9731-2\_24/FIG-URES/9
- [5] Y. Zhang, H. Khanbareh, J. Roscow, M. Pan, C. Bowen, C. Wan, Self-Healing of Materials under High Electrical Stress, Matter, 3 (4) (2020) 989–1008. DOI: 10.1016/J.MATT.2020.07.020
- [6] **R. Anderson,** Select the right plastic film capacitor for your power electronic applications, IEEE Industry Applications Conference, 3 (1996) 1327–1330. DOI: 10.1109/IAS.1996.559237
- [7] **W.J. Sarjeant, F.W. MacDougall,** Capacitors for high power electronics, IEEE International Pulsed Power Conference, 1 (1997) 603–609. DOI: 10.1109/PPC.1997.679406
- [8] **H. Wang, F. Blaabjerg,** Reliability of capacitors for DC-link applications in power electronic converters An overview, IEEE Transactions on Industry Applications, 50 (5) (2014) 3569—3578. DOI: 10.1109/TIA.2014.2308357
- [9] M. März, A. Schletz, B. Eckardt, S. Egelkraut, H. Rauh, Power electronics system integration for electric and hybrid vehicles, 6<sup>th</sup> International Conference on Integrated Power Electronics Systems, (2010) 1–10.
- [10] V.O. Belko, O.A. Emelyanov, I.O. Ivanov, A.P. Plotnikov, E.G. Feklistov, Application of Numerical Simulation for Metallized Film Capacitors Electrodes Design, IEEE Access, 9 (2021) 80945–80952. DOI: 10.1109/ACCESS.2021.3085695
- [11] **N. Valentine, M.H. Azarian, M. Pecht,** Metallized film capacitors used for EMI filtering: A reliability review, Microelectronics Reliability, 92 (2019) 123–135. DOI: 10.1016/J.MICROREL.2018.11.003
- [12] C. Lv, J. Liu, Y. Zhang, J. Yin, R. Cao, Y. Li, X. Liu, A Method to Characterize the Shrinking of Safe Operation Area of Metallized Film Capacitor Considering Electrothermal Coupling and Aging in Power Electronics Applications, IEEE Transactions on Industrial Electronics, 70 (2) (2023) 1993–2002. DOI: 10.1109/TIE.2022.3161823
- [13] Y. He, F. Wang, G. Du, L. Pan, K. Wang, R. Gerhard, R. Plath, P. Rozga, P. Trnka, Revisiting the thermal ageing on the metallised polypropylene film capacitor: from device to dielectric film, High Voltage, 8 (2) (2023) 305–314. DOI: 10.1049/HVE2.12278
- [14] Y. Tai, P. Chen, Y. Jian, Q. Fang, D. Xu, J. Cheng, Failure mechanism and life estimate of metal-lized film capacitor under high temperature and humidity, Microelectronics Reliability, 137 (2022) 114755. DOI:10.1016/J.MICROREL.2022.114755.
- [15] **S. Chowdhury, E. Gurpinar, B. Ozpineci,** Capacitor Technologies: Characterization, Selection, and Packaging for Next-Generation Power Electronics Applications, IEEE Transactions on Transportation Electrification, 8 (2) (2022) 2710–2720. DOI: 10.1109/TTE.2021.3139806
- [16] **N. Marati, R.G. Gupta, B. Vaithilingam,** Multilayer Ceramic Capacitors Crisis Management in Automotive Industry, 2020 IEEE International Conference on Power Electronics, Smart Grid and Renewable Energy, (2020). DOI: 10.1109/PESGRE45664.2020.9070770
- [17] **O.G. Gnonhoue, A. Velazquez-Salazar, É. David, I. Preda,** Review of Technologies and Materials Used in High-Voltage Film Capacitors, Polymers, 13 (5) (2021) 766. DOI: 10.3390/POLYM13050766
- [18] **D.Q. Tan, X. Wu,** A case study of high-temperature polyetherimide film capacitor fabrication, Materials Today Energy, 30 (2022) 101167. DOI: 10.1016/J.MTENER.2022.101167

- [19] H. Li, Y. Zhou, Y. Liu, L. Li, Y. Liu, Q. Wang, Dielectric polymers for high-temperature capacitive energy storage, Chemical Society Reviews, 50 (11) (2021) 6369–6400. DOI: 10.1039/D0CS00765J
- [20] J.S. Ho, S.G. Greenbaum, Polymer Capacitor Dielectrics for High Temperature Applications, ACS Applied Materials and Interfaces, 10 (35) (2018) 29189–29218. DOI: 10.1021/ACSAMI.8B07705/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AM-2018-077056\_0046.GIF
- [21] **M. Rabuffi, G. Picci,** Status quo and future prospects for metallized polypropylene energy storage capacitors, IEEE Transactions on Plasma Science, 30 (5) (2002) 1939–1942. DOI: 10.1109/TPS.2002.805318
- [22] **R.M. Kerrigan**, Metallized Polypropylene Film Energy Storage Capacitors For Low Pulse Duty, 2007 CARTS Conference, 27 (2007) 97.
- [23] V.O. Belko, O.A. Emelyanov, I.O. Ivanov, K. V. Voloshin, Numerical Investigation of Electrodes Segmentation Patterns for Metal-Film Capacitors, 2020 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (EIConRus), (2020) 1017–1020. DOI: 10.1109/EIConRus49466.2020.9038931
- [24] J. Liu, L. Zhu, L. Zheng, S. Ji, Research on Optimization Design Method of Square Resistance of Metallized Film Capacitors for MMC-HVDC, Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, (2021) 518–521. DOI: 10.1109/CEIDP50766.2021.9705376
- [25] Z. Li, H. Li, X. Huang, H. Li, W. Wang, B. Wang, F. Lin, Q. Zhang, Temperature Rise of Metallized Film Capacitors in Repetitive Pulse Applications, IEEE Transactions on Plasma Science, 43 (6) (2015) 2038–2045. DOI: 10.1109/TPS.2015.2429144
- [26] **D.G. Shaw, S.W. Cichanowski, G.R. Newcomb, A. Yializis,** Electrical properties and aging mechanisms in metallized polypropylene film capacitors, IEEE International Symposium on Electrical Insulation, (1982) 27–34. DOI: 10.1109/EIC.1982.7464429
- [27] **C.W. Reed, S.W. Cichanowski,** The fundamentals of aging in HV polymer-film capacitors, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 1(5) (1994) 904–922. DOI: 10.1109/94.326658
- [28] I. Ivanov, D. Glivenko, E. Feklistov, V. Belko, K. Kulbako, Efficiency Evaluation of Electrodes Segmentation Patterns for Metallized Film Capacitors, IEEE 61<sup>th</sup> International Scientific Conference on Power and Electrical Engineering of Riga Technical University (RTUCON), (2020) 1–5. DOI: 10.1109/RTU-CON51174.2020.9316551
- [29] S. Zhao, S. Chen, H. Wang, Degradation modeling for reliability estimation of DC film capacitors subject to humidity acceleration, Microelectronics Reliability, 100–101 (2019) 113401. DOI: 10.1016/J.MI-CROREL.2019.113401
- [30] H. Li, Z. Li, F. Lin, Q. Chen, T. Qiu, Y. Liu, Q. Zhang, Capacitance Loss Mechanism and Prediction Based on Electrochemical Corrosion in Metallized Film Capacitors, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 28 (2) (2021) 654–662. DOI: 10.1109/TDEI.2020.009220
- [31] **H. Li, Z. Li, F. Lin, H. Jiang, T. Fang, Q. Zhang,** Threshold Current Density of Metallized Film under Multiple Current Pulses, IEEE Transactions on Plasma Science, 48 (7) (2020) 2523–2530. DOI: 10.1109/TPS.2020.2998143
- [32] V.O. Belko, O.A. Yemelyanov, I.O. Ivanov, A.P. Plotnikov, Ye.G. Feklistov, Gibridnyy segmentirovannyy elektrod dlya metallizirovannogo plenochnogo kondensatora. Pat. 214127 Rossiyskaya Federatsiya, MPK H 01 G 4/005.; zayavitel i patentoobladatel FGAOU VO SPbPU. № 2022116417; zayavl.17.06.22; opubl. 12.10.22, Byul. № 29. 10 s.: il.
- [33] **V. Belko, O. Emelyanov, I. Ivanov, N. Fedotov,** Influence of Demetallization Processes on Capacitor Grade Polymer Films Breakdown Strength, 2020 IEEE 3<sup>rd</sup> International Conference on Dielectrics (ICD), (2020) 166–168. DOI: 10.1109/ICD46958.2020.9341912
- [34] V. Belko, N. Fedotov, P. Karaseov, N. Karasev, V. Studzinskiy, Breakdown Strength of Polypropylene Films Demetallized by High-Power Surface Discharge, 2021 IEEE Conference of Russian Young Researchers in Electrical and Electronic Engineering (ElConRus), (2021) 1189–1192. DOI: 10.1109/ElConRus51938.2021.9396548

#### **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Victor O. BELKO** — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.* 

E-mail: vobelko@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0001-8287-5561

Alexey V. PECHNIKOV – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: pechnikov\_av@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0009-0000-7255-4123

**Andrey P. PLOTNIKOV** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: plotnikov\_ap@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-2769-7181

**Efrem G. FEKLISTOV** — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.* 

E-mail: efrem.feklistov@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-7189-6567

Ahmet A. HOJAMOV – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: hodzhamov\_aa@spbstu.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5523-8281

Поступила: 05.05.2023; Одобрена: 01.06.2023; Принята: 05.06.2023. Submitted: 05.05.2023; Approved: 01.06.2023; Accepted: 05.06.2023.

#### Global Energy, 2023, 29 (2); 150-161.

## Металлургия. Материаловедение Metallurgy. Material Science

Научная статья УДК 546

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29209



Л.Н. Блинов, Н.И. Крылов, В.В. Полякова □

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

werpolka@list.ru

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЯДА ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ НАКОПИТЕЛЕЙ ВИДЕОИНФОРМАЦИИ НА ОСНОВЕ СЕЛЕНА И ОКСИДА СВИНЦА

Аннотация. Представлены результаты исследования физико-химических характеристик стеклообразных и кристаллических полупроводников и полупроводниковых материалов на основе PbO-Se. Показано, что для эффективной работы безвакуумных фотоэлектрических преобразователей (БФЭП), обладающих памятью, требуются накопители информации, состоящие из высокочувствительного записывающего слоя и высокоомного запоминающего слоя. По данным теоретических научных и прикладных исследований для эффективной работы такого типа БФЭП с памятью требуется создание многослойных неорганических накопителей видеоинформации с непрерывной структурой. В нашем случае была выбрана система оксид свинца (II) — селен. Проведенные исследования позволили авторам выяснить ряд закономерностей, показывающих влияние технологии изготовления накопителей, в частности температуры подложки, режима напыления, остаточного давления паров в системе, параметров подслоя и качества исходного материала на электрофизические параметры фотоэлектрических преобразователей.

*Ключевые слова*: тонкие слои PbO-Se; технология получения; вольтамперные характеристики; освещенность; токи, ограниченные пространственными зарядами (ТОП3); однослойные и двухслойные накопители информации; электрофизические параметры; видеосигналы.

#### Для цитирования:

Блинов Л.Н., Крылов Н.И., Полякова В.В. Исследование ряда электрофизических свойств полупроводниковых накопителей видеоинформации на основе селена и оксида свинца // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 150—161. DOI: https://doi.org/10.18721/ JEST.29209



DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29209



L.N. Blynov, N.I. Krylov, V.V. Polyakova □

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

werpolka@list.ru

## INVESTIGATION OF SOME ELECTROPHYSICAL PROPERTIES OF SEMICONDUCTOR VIDEO INFORMATION STORAGE BASED ON SELENIUM AND LEAD OXIDE

Abstract. The results of a study of the physicochemical characteristics of glassy and crystalline semiconductors and semiconductor materials based on PbO-Se are presented. It is shown that for the efficient operation of vacuumless photovoltaic converters (PVCs) with memory, information storage devices are required, consisting of a highly sensitive recording layer and a high-resistance storage layer. According to the data of theoretical scientific and applied research, effective operation of this type of PVC with memory requires creating multilayer inorganic video information storage devices with a continuous structure. In our case, the lead (II) oxide — selenium system was chosen. The conducted studies allowed the authors to find out a number of regularities that reveal the influence of storage technology, in particular, substrate temperature, deposition mode, residual vapor pressure in the system, sublayer parameters and quality of the source material on the electrophysical parameters of photovoltaic converters.

*Keywords:* thin layers of PbO-Se; production technology; current-voltage characteristics; illumination; currents limited by space charges (CLSC); single-layer and double-layer storage media; electrophysical parameters; video signals.

#### Citation:

L.N. Blynov, N.I Krylov, V.V. Polyakova, Investigation of some electrophysical properties of semiconductor video information storage based on selenium and lead oxide, Global Energy, 29 (02) (2023) 150–161, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29209

**Введение.** Аморфные и стеклообразные материалы, являясь исходными материалами при создании различных приборов, изделий и устройств, занимают значительную долю в общем исследовании в области неорганической химии, радиоэлектроники, квантовой электроники, научного материаловедения<sup>1</sup>.

За последние годы в связи с разработкой новых типов безвакуумных фотоэлектрических преобразователей (БФЭП), существенно расширился круг работ по исследованию физико-химических характеристик тонких слоев и пленок стеклообразных, аморфных и кристаллических неорганических материалов [1—3]. Для эффективной работы такого типа БФЭП с памятью требуется, по данным теоретических научных и прикладных исследований, создание многослойных неорганических накопителей видеоинформации с непрерывной структурой  $^{2,3}$ . Такие накопители видеоинформации должны состоять из высокочувствительного и малоинерционного записывающего полупроводникового фотослоя и высокоомного запоминающего слоя на основе неорганических материалов, обладающего длительным временем консервации изображения [3].

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Иванов В.Г. Квантово-оптические устройства. Физические основы функционирования и принципы построения приемников излучения / В.Г. Иванов, А.А. Каменев, В.М. Гусаков, Д.В. Найшулер. – СПб.: ВКА им. А. Ф. Можайского, 2017. – 286 с.

<sup>2</sup> Байдаков А.А., Блинов Л.Н. Твердое тело: аморфное состояние вещества. Л.: Изд-во ЛПИ, 1984. С. 62–63.

 $<sup>^{3}</sup>$  Блинов Л.Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д. х. н., Свердловск, 1991. С. 24.

В настоящей статье приводятся результаты исследований некоторых характеристик одного из возможных вариантов накопителя информации на основе селена и оксида двухвалентного свинца, полученные на основе усовершенствованных разработанных ранее технологий, методик, схем, устройств и подходов [1, 3, 4].

#### Объекты исследования и результаты измерений

В наших исследованиях в качестве подложек для накопителей использовались полированные стеклянные пластины с термически напыленным подслоем диоксида олова, толщиной 1—2 мкм, прозрачностью 0.9, и удельным поверхностным сопротивлением 150—500 ом/квадрат. Однослойные слои на основе селена марки не ниже В-5 изготавливались методом конденсации в вакууме  $10^{-5}$  торр на подслой диоксида олова толщиной 20 мкм. Двухслойные накопители информации изготавливались методом последовательного напыления в вакууме  $10^{-5}$  торр на диоксид олова слоев оксида свинца толщиной 10 мкм и селена по модифицированной методике [4]. Исходным материалом для оксида свинца служила его желтая модификация марки «4DA». Температура положки во время напыления РbO была  $20^{\circ}$  С. При напылении использовался платиновый испаритель согласно технологии [1, 3].

После конденсации полученные гладкие слои с выраженным недостатком кислорода подвергались так называемому очувствлению. Последнее заключалось в термообработке полученных слоев на воздухе в трубчатой печи при температуре 300° С в течение 30—60 минут. Затем по разработанным нами технологиям на полученный фоточувствительный слой оксида свинца наносился в вакууме, как уже указывалось, слой селена [1, 5]. Температура подложки и вакуума при испарении Se поддерживались такими же, как и в случае PbO. Первая порция селена наносилась при большей температуре испарителя, чем последующие, что позволяло повысить сопротивление всего селенового слоя<sup>4</sup>.

По приведенной методике получаемые слои PbO имели удельное сопротивление  $10^{10}$  —  $-10^{12}$  Ом·см, диапазон спектральной чувствительности 400-720 нм с максимумом при 550 нм и кратностью до  $3 \cdot 10^2$  при 300 Лк. Селеновые слои имели удельное сопротивление  $10^{14}$  Ом·см, диапазон спектральной чувствительности 300-600 нм с максимумом при ~ 400 нм и кратностью 10-100 при той же освещенности. Такой подбор характеристик составных частей двухслойного накопителя был проведен с целью уменьшения влияния ёмкостных, шунтирующих эффектов, чтобы не происходило пропадания потенциального рельефа [2].

Для изучения некоторых электрофизических характеристик на верхний слой селена наносились в вакууме электроды из алюминия. Отношение толщины пленок селена к полученным пленкам оксида свинца в изучаемых накопителях было от 1:1 до 1:2 [1, 3].

Изучение вольтамперных характеристик слоев оксида свинца, селена и двойных слоев PbO-Se показало наличие во всех случаях на BAX омического участка ( $\tau \sim v$ ) и появление при больших напряженностях  $v > 10^3$  В / см. Влияния токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОП3), где  $\tau \sim v^2$ . Для двойной системы и ее составных частей BAX имела вид, как показано на рис. 1, причем при исследовании слоев в режиме сопротивления экспериментально наблюдались только участки 1 и 2.

Исследованные люксамперные характеристики как однослойных, так и двухслойных полупроводниковых слоев имели вид зависимости  $\tau \sim E^{\lambda}$ , т.е. ток пропорционален освещенности в степени  $\lambda$ . Для слоев PbO  $\lambda$  составляло 0,4-0,5. В двойной системе, за счет появления селенового слоя наклон увеличивался до  $\lambda = 0,8$  в интервале освещенности от единиц до сотен Лк.

Исследование спектральных характеристик однослойных и двухслойных полупроводниковых структур проводилось в электрофотографическом режиме по модифицированной методике [6]. Было установлено, что при действии излучения со стороны селенового слоя область спектраль-

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Блинов Л.Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.х.н., Свердловск, 1991. – С. 25–26.

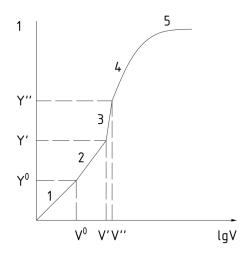


Рис. 1. Вольтамперная характеристика при наличии ТОП3, где 1 — омический участок; 2 — участок ТОП3 в присутствии ловушек; 3 — участок в случае «предельного заполнения» ловушек; 4 — отсутствие влияния ловушек; 5 — участок насыщения Fig. 1. Current-voltage characteristic in the presence of CLSC, where 1 — ohmic section; 2 — area CLSC in the presence of traps; 3 — area in the case of "limiting filling" of traps; 4 — no influence of traps; 5 — area of saturation

ной чувствительности двухслойных накопителей в основном определялось областью спектральной чувствительности аморфного селена. Абсолютная величина чувствительности двухслойных накопителей при использованном отношении толщин селена и оксида свинца 1:1 и освещении со стороны селенового слоя находится между величиной чувствительности селена и оксида свинца.

Для изучения ряда электрофизических свойств полученных слоев использовалась схема электризации двухслойных накопителей (рис. 2), а для исследования некоторых электрофизических телевизионных параметров — блок схема (рис. 3).

Однослойный накопитель сначала электризовался импульсом коронного разряда до потенциала насыщения, затем на него записывалось от источника типа «А» изображение штриховой испытательной таблицы или черно-белого перепада<sup>5</sup>. После окончания записи накопитель перемещался последовательно под измерительную головку электродинамического электрометра и считывающего электрода, где производилось соответственно измерение записанного потенциального рельефа и преобразование его в видеосигнал.

При работе с двухслойным накопителем импульсная электризация и запись изображения осуществлялись либо одновременно, либо с заданным сдвигом по времени.

Светочувствительность накопителей рассчитывалась из произведения освещенности на длительность действия импульса записи. Время памяти определялось по времени полуспада потенциала с черно-белой границы при максимальной засветке. Область спектральной чувствительности оценивалась сравнением эффективности процесса записи с эффективностью процесса считывания источником типа «С» (проекционная трубка с максимумом светности в области  $\lambda = 390-410$  нм). При оценке разрешающей способности, количества передаваемых градаций и контрастной чувствительности использовались стандартные испытательные таблицы и градационные клинья [1, 3].

На рис. 4 приведены по усовершенствованной нами методике [1, 3] результаты по изучению кинетики спада амплитуды видеосигнала при однострочном режиме считывания для накопителей информации на основе селена (1) и оксида свинца-селен (2) при 50% модуляции, а на

 $<sup>^{5}</sup>$  Блинов Л.Н. Автореферат диссертации на соискание ученой степени д.х.н., Свердловск, 1991. – С. 3–4.

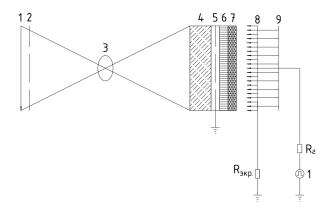


Рис. 2. Схема электризации двухслойного накопителя: 1 — проектируемое изображение; 2— затвор; 3 — проекционное устройство; 4 — подложка накопителя, прозрачная для используемого спектрального диапазона; 5 — слой диоксида олова; 6 — слой фотопроводника; 7 — слой высокоомного фотопроводника или селена; 8 — коронирующие проволочки; 9 — экранирующие пластинки; 10 — генератор высоковольтных импульсов;  $R_{\rm экр}$  — гасящее сопротивление в цепи экрана;  $R_{\rm r}$  — гасящее сопротивление

Fig. 2. Scheme of electrification of a two-layer drive: 1 — projected image; 2 — shutter; 3 — projection device; 4 — drive substrate, transparent for the used spectral range; 5 — a layer of tin dioxide; 6 — layer of photoconductor; 7 — layer of high-resistance photoconductor or selenium; 8 — corona wires; 9 — shielding plates; 10 — high-voltage pulse generator;  $R_{\rm ecr}$  — quenching resistance in the screen circuit;  $R_{\rm g}$  — quenching resistance

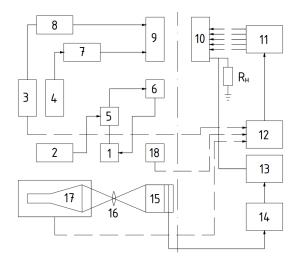


Рис. 3. Блок-схема экспериментального устройства: 1 — милливольтметр ВЗ-3; 2 — звуковой генератор ГЗ-3; 3 и 4 — высоковольтные импульсные генераторы, соответственно: 5-15 кв и 0,5-3 кв; 5 — согласующий трансформатор; 6 — электродинамический электрометр; 7 и 8 — пакеты высоковольтных сопротивлений; 9 — коронирующая планшайба «диодной» либо «триодной» структуры»; 10 — «однослойный» либо «двухслойный» накопитель; 11 — проекционное устройство; 12 — устройство автоматики и управления; 13 — осциллоскоп С1-13 (С1-19); 14 — усилитель; 15 — считывающий электрод; 16 — объектив; 17 — блок трубки; 18 — устройство стирания

Fig. 3. Block diagram of the experimental device: 1 – millivoltmeter V3-3; 2 – sound generator G3-3; 3 and 4 – high-voltage pulse generators, respectively: 5-15 kV and 0.5-3 kV; 5 – matching transformer; 6 – electrodynamic electrometer; 7 and 8 – packages of high-voltage resistances; 9 – corona faceplate of "diode" or "triode" structure"; 10 – "single-layer" or "two-layer" drive; 11 – projection device; 12 – automation and control device; 13 – oscilloscope C1-13 (C1-19); 14 – amplifier; 15 – reading electrode; 16 – lens; 17 – tube block; 18 – erasing device

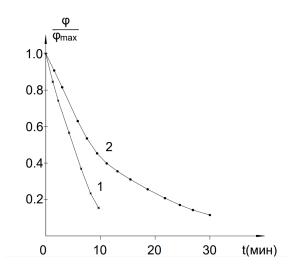


Рис. 4. Кривая спада амплитуды черно-белого перепада (при наличии сигнала с 50% модуляцией): 1- слой на основе Se; 2- слой на основе PbO-Se

Fig. 4. Curve of the decay of the amplitude of the black-and-white drop (in the presence of a signal with 50% modulation): 1 - layer based on Se; 2 - layer based on PbO-Se

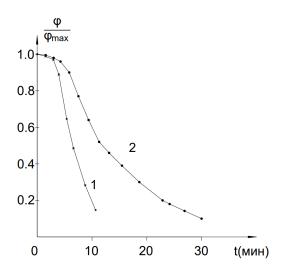


Рис. 5. Кривая спада амплитуды видеосигнала от миры при однострочном режиме считывания при 50% модуляции: 1- слой на основе Se; 2- слой на основе PbO-Se

Fig. 5. The curve of the decrease in the amplitude of the video signal from the target in the single-line readout mode at 50% modulation: 1 – layer based on Se; 2 – layer based on PbO-Se

рис. 5 — кривая спада амплитуды черно-белого перепада при той же модуляции для тех же образцов согласно модифицированным технологиям.

На рис. 6 приведены данные по исследованию величины спада видеосигнала от миры при однострочном режиме считывания, когда величина модуляции сигнала составляла 100% и численные величины сигналов от черно-белого перепада и миры были равны [3, 5, 6].

На рис. 7 приведены данные по изменению величины амплитуды осциллограммы от числа считываний п при периодической импульсной засветке двухслойного накопителя УФ излучением со стороны селенового слоя в однострочном режиме считывания. Характер изменения величины сигнала на однослойных селеновых накопителях при аналогичных условиях имел аналогичный ход.

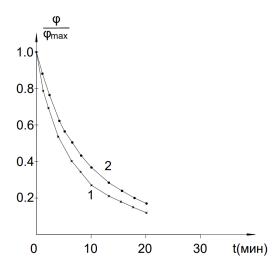


Рис. 6. Кривая спада амплитуды видеосигнала от миры при однострочном режиме считывания (100% модуляция): 1- слой на основе Se; 2- слой на основе PbO-Se

Fig. 6. Curve of the decrease in the amplitude of the video signal from the target in the single-line readout mode (100% modulation): 1 – layer based on Se; 2 – layer based on PbO-Se

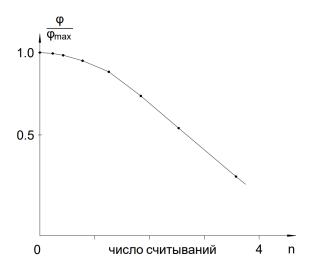


Рис. 7. Кривая изменения величины амплитуды видеосигнала от числа считываний при однострочном считывании на слое PbO-Se

Fig. 7. Curve of the change in the amplitude of the video signal from the number of readouts in single-line reading on the PbO-Se layer

Как видно из рис. 4—6, кривые спада величины сигнала (т.е. в конечном итоге величины потенциального рельефа) различаются для однослойного накопителя на основе селена и двухслойного — на основе оксида свинца и селена, причем у двухслойного накопителя скорость изменения указанных величин изменяется медленнее. Кроме того, при различии величины амплитуд сигналов от миры и от черно-белого перепада (см. рис. 5 и 6) меняется характер изменения величины сигнала, особенно на первоначальном участке. Однако и в этом случае ход изменения потенциального рельефа на двухслойном накопителе отличается от зависимости на однослойном накопителе (рис. 5).

Такое различие становится меньше при равенстве величины сигналов от миры и черно-белого перепада, однако все же остается выше погрешности измерений (рис. 6).

Указанные отличия в изучаемых характеристиках на двухслойных и однослойных накопителях можно объяснить различием структуры накопителей. Наш опыт работы по изготовлению раз-

личных слоев и структур на базе стеклообразных и кристаллических материалов [1, 3] позволяет полагать, что структуры указанных накопителей различаются.

Для двухслойных накопителей слой оксида состоит, как показали анализы, из трех различных по химическому составу так называемых подслоев. При этом нижний подслой, контактирующий с подложкой, имеет формулу  $PbO_{1-x}$  (x > 0), средний —  $PbO_{1,0}$  и верхний —  $PbO_{1+x}$  (x > 0) [9, 10]. Отжиг на воздухе способствует упорядочению аморфной структуры оксидов свинца и появлению определенной концентрации кристаллической фазы. Это скажется на формировании селенового слоя, особенно его самых первых подслоев, что вызовет появление некоторой упорядоченности в конденсирующихся молекулах селена, имеющий сложный состав [1, 8].

К тому же, первоначальное увеличение скорости испарения навески селена вызовет обогащение его первых слоев кислородными соединениями селена, поскольку упругость пара оксидов селена больше упругости пара чистого селена [3, 8]. Все это может способствовать появлению кристаллической фазы в первых слоях селена.

Следует также отметить, что при конденсации селена может иметь место взаимодействие свободных радикалов селеновых цепочек с поверхностными связями слоя оксида свинца $^6$ . Кроме того, скорость охлаждения сконденсированного селена на  $\mathrm{SnO}_2$  в случае однослойных накопителей и на PbO в случае двухслойных накопителей будет разной вследствие различия в теплопроводности. Данное обстоятельство также может изменить соотношение аморфной и кристаллической модификации селена в случае двухслойных полупроводниковых структур.

Наличие двухслойной структуры с высокоомным верхним слоем может привести к образованию объемного заряда экранирования [6, 8], что скажется в уменьшении величины спада потенциала при освещении (см. рис. 5, 7).

Помимо этого, в двухслойных полупроводниковых структурах на основе PbO-Se существенную роль будут играть уровни прилипания [3], поскольку аморфизация вещества вызывает размытие краев валентной зоны и зоны проводимости и появление энергетических уровней в запрещенной зоне. (Схематически это можно представить так, как показано на рис. 8)<sup>7</sup>. Для неупорядоченных полупроводниковых веществ, имеющих разветвленную систему центров прилипания (см. рис. 8), существенную роль будут играть процессы перезарядки этих локальных центров. Для детального анализа работы уровней прилипания необходимо знать конкретный механизм движения носителей<sup>8</sup>.

Определенный вклад в различие свойств двухслойных и однослойных структур могут внести межкристаллические барьеры, возможность появления которых в двухслойных структурах значительно больше, чем в однослойных при одинаковых условиях. Причиной образования потенциальных барьеров в слоях оксида свинца может служить и адсорбированный кислород на поверхности кристаллитов.

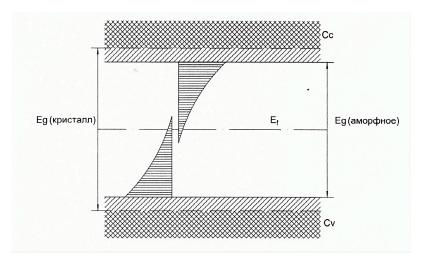
Некоторое первоначальное замедление скорости спада величины амплитуды сигнала при периодической засветке слоя (рис. 5, 7) можно попытаться объяснить тем фактом, что первоначально генерируемые носители нейтрализуют объемный заряд [9]. С уменьшением величины электрического поля явления прилипания и рекомбинации носителей тока могут также вызвать уменьшение фототока, что возможно объясняет характер изменения хода кривой 2 на рис. 5. Таким образом, наблюдаемое размытие в изучаемых характеристиках между двухслойными и однослойными полупроводниковыми структурами, по видимому, в основном определяется особенностями структурно-химического строения накопителей информации<sup>9</sup>.

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> Блинов Л.Н. Моделирование, синтез и исследование новых стеклообразных и кристаллических материалов. – СПб.: Изд. Политехн. vн-та. 2010. – C. 7–9

 $<sup>^{7}</sup>$  Байдаков Л.А., Блинов Л.Н. Твердое тело: аморфное состояние вещества. Л.:Изд-во ЛПИ, 1984. С. 50.

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Байдаков Л.А., Блинов Л.Н. Твердое тело: аморфное состояние вещества. Л.: Изд-во ЛПИ, 1984. С. 52–54.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Иванов В.Г. Квантово-оптические устройства. Физические основы функционирования и принципы построения приемников излучения / В.Г. Иванов, А.А. Каменев, В.М. Гусаков, Д.В. Найшулер. – СПб.: ВКА им. А.Ф. Можайского, 2017. – 286 с.



Puc. 8. Энергетическая структура запрещенной зоны аморфного полупроводника Fig. 8. Energy structure of the band gap of an amorphous semiconductor

В результате проведенных исследований установлено:

Для создания селеновых слоев накопителей наиболее пригодным оказался селен марки В-5.

При вакууме  $10^{-5}$  мм рт. ст. и температурах подложек  $40\text{--}50^{\circ}\mathrm{C}$  скорость конденсации селена не должна превышать 0.2 мкм/мин.

С понижением температуры подложек необходимо увеличивать скорость конденсации селена. Так, например, при  $T_n = 15-20$ °C скорость осаждения должна быть приблизительно 2,0 мкм/мин.

При  $T_n = 40-50$ °C и скорости конденсации 0,2 мкм/мин образуются селеновые слои накопителей с удельным темновым сопротивлением порядка  $10^{12}-10^{13}$  Ом·см, временем памяти 5-10 мин, разрешающей способностью до 10 лин/мм при соотношении сигнал/шум -10, чувствительностью 1-10 Лк·сек, кратностью -100-150 и областью спектральной чувствительности 500-900 нм.

При  $T_n=15-20^{\circ}$ С и скорости конденсации 2,0 мкм/мин образуются слои с удельным сопротивлением порядка  $10^{13}-10^{14}$  Ом·см, временем памяти 20-40 мин, разрешающей способностью 25-35 лин/мм при отношении сигнал/шум 40-50 и областью спектральной чувствительности 350-450 нм. Однако такие слои обладают малой кратностью -7-10 и слабой чувствительностью -50-100 Лк·сек.

Повышение скоростей конденсации в обоих случаях приводит к образованию неустойчивых слоев, которые под многократным действием коронного разряда меняют свои выходные параметры, стремясь к трем определенным значениям, что свидетельствует, вероятно, о возможном переходе различных модификаций аморфного селена в три модификации.

При длительном воздействии температуры и коронного разряда неустойчивые модификации селена переходят в соответствующие кристаллические модификации, различающиеся потенциалами насыщения, удельными сопротивлениями и кратностями.

#### Заключение

Проведенные исследования позволили выявить ряд закономерностей, связывающих влияние технологии изготовления накопителей, в частности, температуры подложки, режима напыления, остаточного давления паров в системе, параметров подслоя и качества исходного материала на электрофизические параметры фотоэлектрических преобразователей.

Для более полного и однозначного анализа и выводов необходимо комплексное исследование двойных структур и их составляющих, включая масс-спектрометрию, РФА, ЭПР-спектрометрию

в широком температурном интервале, а также с привлечением методов специальных математических вычислений [3, 10–13]. Кроме того, мы продолжаем исследования по изучению физико-химических свойств неорганических стеклообразных и кристаллических диамагнетиков нанометрового диапазона<sup>10</sup>. Они показали, что ряд р-элементов, к которым относятся селен, кислород и свинец способны изменять свои характеритсики, в том числе и электростатические в тоникх слоях при получении безвакуумных фотоэлектрических преобразователей БФЭП [14, 15].

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Блинов Л.Н.** Халькогенидные стеклообразные материалы в Политехническом: монография / Л.Н. Блинов, А.В. Семенча. СПб.: ПОЛИТЕХ-ПРЕСС, 2019. 280 с.
- [2] **Крылов Н.И., Блинов Л.Н., Полякова В.В.** Галогенхалькогенидные и оксигалогенидные полупроводниковые и диэлектрические стекла: получение и свойства // Физика и химия стекла. 2021. Т. 47. № 6. С. 641–645.
- [3] Клинков В.А. Оптические и магнетохимические свойства неклассических стеклообразных материалов. / В.А. Клинков, А.В. Семенча, Л.Н. Блинов СПб.: Изд-во ВВМ, 2021. 124 с.
- [4] **Адлер** Д. Приборы на аморфных полупроводниках // Успехи физических наук. 1978. Т. 125, № 4. С. 707—730.
- [5] **Андреев О.П., Блинов Л.Н., Мохов Ю.Н.** Влияние технологии изготовления полупроводниковых накопителей ФЭП на их телевизионные параметры // IV Всесоюзная конференция по ЭЛП и ФЭП. 1971. Вып. 5 (31), Т. V. C. 314—317.
- [6] **Андреев О.П., Блинов Л.Н., Мохов Ю.Н.** Импульсный метод записи оптического изображения на безвакуумные накопители видеоинформации // Тезисы докладов Всесоюзной научно-технической конференции по телевизионной технике. Л., 1970. 135 с.
- [7] **Блинов Л.Н., Григорьева В.П., Курчевская Е.О., Орлов Ю.Ф., Соколова М.А.** Зависимость электрофизических характеристик фракционно напыленных слоев для элементов ФЭП от состава смешанных теллуридов свинца и олова // Материалы V Всесоюзной научно-технической конференции по электронно-лучевым и фотоэлектрическим приборам. Вып.1 (II), секция V. М.: Изд-во ЦНИИ «Электроника», 1973. 48 с.
- [8] **Blinov L.N., Semencha A.V.** Mass Spectrometry of Chalcogenide Glass and Carbon Nitrides // Glass Physics and Chemistry. 2019. V. 45, № 6. P. 428–438.
- [9] **Фридкин В.М.** Физические основы электрофотографического процесса. М-Л: Изд-во «Энергия», 1966.
- [10] **Блинов Л.Н., Крылов Н.И., Хватов Ю.А.** Методы математических вычислений в понятиях и законах химии // Материаловедение. Энергетика. 2022. Т. 28. № 2. С. 18—28.
  - [11] Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. М.: Мир, 1986. 558 с.
- [12] **Блинов Л.Н.** Химия и физика халькогенидных, галогенхалькогенидных и фуллеренхалькогенидных стеклообразных материалов. СПб.: СПбГПУ, 2003. 210 с.
- [13] **Блинов Л.Н., Семенча А.В., Крылов Н.И.** Получение чистых аморфных пленок стеклометрического состава As2S3 // Физика и химия стекла. 2017. Т. 44. № 1. С. 75-77.
- [14] **Блинов Л.Н., Полякова В.В.** О корреляции между использованием составляющих магнитной восприимчивости валентных электронов и алгоритмом поиска стеклообразных и кристаллических диамагнетиков нанометрового диапазона, применяемых в медицине // Сборник докладов III Российской конференции с международным участием. СПб.: Изд-во ИХС РАН, 2021. С. 194.
- [15] **Блинов Л.Н., Перфилова И.Л., Полякова В.В.** Применение неорганических наноматериалов в медицине: перспективные направления, риски, прогнозирование новых составов // Медицинский научно-практический журнал. 2022. Т. 16. № 3. С. 1169—1174.

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Блинов Л.Н. Толковый словарь по нанохимии, наноматериалам, наномедицине и другим нанонаукам / Л.Н.. Блинов, В.В. Полякова, И.Л. Перфилова. – СПб.:Политех-Пресс. 2022. С. 70–72.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**БЛИНОВ Лев Николаевич** — профессор, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р хим. наук.

E-mail: blinov\_ln@spbstu.ru

**КРЫЛОВ Николай Иванович** — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. хим. наук.

E-mail: nikkrylov49@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1256-1131

**ПОЛЯКОВА Вера Витальевна** — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: werpolka@list.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4381-9836

#### **REFERENCES**

- [1] **L.N. Blinov**, Khalkogenidnyye stekloobraznyye materialy v Politekhnicheskom: monografiya / L. N. Blinov, A. V. Semencha. SPb.: POLITEKh-PRESS, 2019. 280 s.
- [2] **N.I. Krylov, L.N. Blinov, V.V. Polyakova,** Galogenkhalkogenidnyye i oksigalogenidnyye poluprovodnikovyye i dielektricheskiye stekla: polucheniye i svoystva // Fizika i khimiya stekla. 2021. T. 47. № 6. S. 641–645.
- [3] **V.A. Klinkov,** Opticheskiye i magnetokhimicheskiye svoystva neklassicheskikh stekloobraznykh materialov / V.A. Klinkov, A.V. Semencha, L.N. Blinov SPb.: Izd-vo VVM, 2021. 124 s.
- [4] **D. Adler,** Pribory na amorfnykh poluprovodnikakh // Uspekhi fizicheskikh nauk. 1978. T. 125, № 4. S. 707–730.
- [5] **O.P. Andreyev, L.N. Blinov, Yu.N. Mokhov,** Vliyaniye tekhnologii izgotovleniya poluprovodnikovykh nakopiteley FEP na ikh televizionnyye parametry // IV Vsesoyuznaya konferentsiya po ELP i FEP. 1971. Vyp. 5 (31), T. V. S. 314–317.
- [6] **O.P. Andreyev, L.N. Blinov, Yu.N. Mokhov,** Impulsnyy metod zapisi opticheskogo izobrazheniya na bezvakuumnyye nakopiteli videoinformatsii // Tezisy dokladov Vsesoyuznoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii po televizionnoy tekhnike. L., 1970. 135 s.
- [7] L.N. Blinov, V.P. Grigoryeva, Ye.O. Kurchevskaya, Yu.F. Orlov, M.A. Sokolova, Zavisimost elektrofizich-eskikh kharakteristik fraktsionno napylennykh sloyev dlya elementov FEP ot sostava smeshannykh telluridov svintsa i olova // Materialy V Vsesoyuznoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii po elektronno-luchevym i fotoelektricheskim priboram. Vyp.1 (II), sektsiya V. M.: Izd-vo TsNII «Elektronika», 1973. 48 s.
- [8] L.N. Blinov, A.V. Semencha, Mass Spectrometry of Chalcogenide Glass and Carbon Nitrides // Glass Physics and Chemistry. 2019. V. 45, № 6. P. 428–438.
  - [9] V.M. Fridkin, Fizicheskiye osnovy elektrofotograficheskogo protsessa. M-L: Izd-vo «Energiya», 1966.
- [10] **L.N. Blinov, N.I. Krylov, Yu.A. Khvatov,** Metody matematicheskikh vychisleniy v ponyatiyakh i zakonakh khimii // Materialovedeniye. Energetika. 2022. T. 28. № 2. S. 18–28.
  - [11] A. Felts, Amorfnyye i stekloobraznyye neorganicheskiye tverdyye tela. M.: Mir, 1986. 558 s.
- [12] **L.N. Blinov,** Khimiya i fizika khalkogenidnykh, galogenkhalkogenidnykh i fullerenkhalkogenidnykh stekloobraznykh materialov. SPb.: SPbGPU, 2003. 210 s.
- [13] **L.N. Blinov, A.V. Semencha, N.I. Krylov,** Polucheniye chistykh amorfnykh plenok steklometricheskogo sostava As2S3 // Fizika i khimiya stekla. 2017. T. 44. № 1. S. 75–77.
- [14] **L.N. Blinov, V.V. Polyakova,** O korrelyatsii mezhdu ispolzovaniyem sostavlyayushchikh magnitnoy vospriimchivosti valentnykh elektronov i algoritmom poiska stekloobraznykh i kristallicheskikh diamagnetikov

nanometrovogo diapazona, primenyayemykh v meditsine // Sbornik dokladov III Rossiyskoy konferentsii s mezhdunarodnym uchastiyem. SPb.: Izd-vo IKhS RAN, 2021. S. 194.

[15] **L.N. Blinov, I.L. Perfilova, V.V. Polyakova,** Primeneniye neorganicheskikh nanomaterialov v meditsine: perspektivnyye napravleniya, riski, prognozirovaniye novykh sostavov // Meditsinskiy nauchno-prakticheskiy zhurnal. 2022. T. 16. № 3. S. 1169–1174.

#### **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Lev N. BLYNOV** — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.* E-mail: blinov\_ln@spbstu.ru

Nikolay I. KRYLOV – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: nikkrylov49@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-1256-1131

**Vera V. POLYAKOVA** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: werpolka@list.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-4381-9836

Поступила: 13.03.2023; Одобрена: 14.05.2023; Принята: 15.05.2023. Submitted: 13.03.2023; Approved: 14.05.2023; Accepted: 15.05.2023.

Научная статья УДК 621.74.01:681.3.06

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29210



Л.Ю. Добош □, В.М. Голод

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

dobosh87@mail.ru

# МЕЗОМАСШТАБНЫЙ АНАЛИЗ СТРУКТУРНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ ПРИ ЗАТВЕРДЕВАНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЛИТЕЙНЫХ СПЛАВОВ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА

Аннотация. Характер литой микроструктуры и ее неоднородность влияют на жидкотекучесть сплавов, формирование усадочных пустот, кинетику линейной усадки и возникновение горячих трещин в отливках. В работе исследована неоднородность дендритной и эвтектической структурных составляющих, формирующихся в многокомпонентном алюминиевом сплаве АК12 при различных скоростях охлаждения (от 0,02 до 11 K/c). Кинетика изменения и морфология локальной дендритной и/или дендритно-эвтектической структуры представлены в работе средствами компьютерного анализа неравновесной кристаллизации сплава в сочетании со статистическим исследованием значительного массива экспериментальных данных по микроструктуре сплава АК12. При использовании методов математической статистики установлен и показан логнормальный характер мезомасштабной неоднородности на этапе выделения первичного твердого раствора и при последующем эвтектическом превращении.

*Ключевые слова*: многокомпонентный алюминиевый сплав, логнормальное распределение, структурная неоднородность, AK12, дендриты, эвтектика.

#### Для цитирования:

Добош Л.Ю., Голод В.М. Мезомасштабный анализ структурной неоднородности при затвердевании многокомпонентных литейных сплавов эвтектического типа // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 162-174. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29210

Research article

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29210



L.Yu. Dobosh □, V.M. Golod

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

☐ dobosh87@mail.ru

## MESOSCALE ANALYSIS OF STRUCTURAL HETEROGENEITY DURING SOLIDIFICATION OF MULTICOMPONENT CAST ALLOYS OF EUTECTIC TYPE

Abstract. The nature of the cast microstructure and its heterogeneity affect the fluidity of the alloys, the formation of shrinkage voids, the kinetics of linear shrinkage, and the occurrence of hot cracks. The paper investigates the inhomogeneity of the dendritic and eutectic structural components formed in the multicomponent aluminum alloy AK12 at different cooling rates (from 0.02 to 11 K/s). The kinetics of change and morphology of the local dendritic and/or dendritic-eutectic structure are described in this work using computer analysis of the nonequilibrium crystallization of the alloy in combination with a statistical study of a significant array of experimental data on the microstructure of the AK12 alloy. Using the methods of mathematical statistics, the log-normal nature of the mesoscale inhomogeneity was established at the stage of separation of the primary solid solution and during the subsequent eutectic transformation.

*Keywords*: multicomponent aluminum alloy, lognormal distribution, structural inhomogeneity, AK12, dendrites, eutectic.

#### Citation:

L.Yu. Dobosh, V.M. Golod, Mesoscale analysis of structural heterogeneity during solidification of multicomponent cast alloys of eutectic type, Global Energy, 29 (02) (2023) 162–174, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29210

Постановка задачи. Дендритный характер структуры, формирующейся при затвердевании литейных сплавов, является наиболее серьезным затруднением для актуального прогнозирования и - соответственно - управления литейными процессами. Ввиду морфологической сложности дисперсной системы стволов и ветвей, непрерывно изменяющихся (возникающих и растворяющихся) в результате коалесценции боковых ветвей кристаллизующегося сплава, до сих пор не осуществлен экспериментальный и/или компьютерный анализ ее эволюции, несмотря на многолетнюю историю исследования и моделирования дендритной структуры [1]. Используемые в теории литейных процессов многочисленные модели структурно-фазовых превращений при затвердевании сплавов, как правило, содержат в качестве важного параметра размер вторичных междуосных промежутков  $\lambda$ , величина которых в большинстве технологических разработок вынужденно принимается одинаковой по объему и/или неизменной во времени [2-4]. Несомненно, что именно установление закономерностей формирования и эволюции дендритной структуры в зависимости от комплекса термодинамических, теплофизических, кристаллизационных, капиллярных и диффузионных условий является актуальной задачей развития литейного материаловедения, приобретающей особую остроту при разработке технологии литья многокомпонентных сплавов. Успешные шаги по объединению статистических результатов мезомасштабного микроструктурного анализа с моделированием кинетики кристаллизации сплавов на основе логнормальной модели были реализованы в последние годы при исследовании ряда литейных сплавов на основе алюминия [5-7], а также различных сталей [8—10], и показали перспективность разработки доступных средств компьютерного прогнозирования литой структуры.

Целью работы является дальнейшее исследование влияния фазового состава кристаллизующегося сплава на характер образующейся структурной неоднородности, которая играет важную роль в эволюции таких литейных процессов, как жидкотекучесть сплавов, формирование усадочных пустот, кинетика линейной усадки, возникновение горячих трещин и др.

Принципиальным результатом серии исследований неравновесной дендритной кристаллизации литейных сплавов на основе синтеза информации о структурных превращениях при кристаллизации алюминиевых сплавов и сталей различного состава, проведенных в последние годы [5–6, 8–10], является установление логнормального характера зависимости мезомасштабной дендритной неоднородности на основе обобщенного статистического моделирования инструментально исследованной литой структуры и доказательно установленной адекватности использования математического аппарата для ее анализа и оценки.

Химический состав и условия кристаллизации исследованных сплавов

Table 1

Таблица 1

#### Chemical composition and crystallization conditions of the studied alloys

	Сплав	Cu, %	Si, %	Fe, %	Zn, %	$t_L$ , °C	$t_{S}$ , °C	$\Delta T_{LS}$ , °C	$L$ , МДж/м $^3$
ſ	AK12	0,01-0,10	10,0-10,6	0,28-0,34	0,01-0,06	591-595	574-575	15-20	1230-1250

Основным объектом настоящей работы является исследование закономерностей формирования дендритно-эвтектической структуры промышленного алюминиевого сплава АК12 (табл. 1) в зависимости от условий его разномасштабного структурно-фазового превращения при кристаллизации с целью количественного определения комбинированной локальной неоднородности величины междуосных промежутков дендритов.

#### Этапы структурно-фазовых превращений при мезомасштабной кристаллизации

Процесс затвердевания сплавов в силу своей сложности необходимо рассматривать как динамическую физико-химическую систему, претерпевающую многоэтапное структурное превращение в ходе серии структурно-фазовых превращений различной природы. Масштаб этих исследований целесообразно ограничить мезомасштабной ячейкой — областью кристаллизующегося сплава, в пределах которой возможно исключить из рассмотрения ряд макро-морфологических (конфигурация отливки, гидравлические и деформационные процессы) и микро-масштабных (формирование зародышей твердой фазы, кинетика межфазных границ, выделение газовых и неметаллических включений) процессов, чтобы реализовать ранее недоступное решение задачи. Рациональный выбор размеров анализируемой мезоячейки позволяет рассматривать процессы в масштабе, отвечающем условиям равномерного распределения температуры сплава (согласно условию  $\mathbf{Bi} = \frac{\alpha}{\lambda} R \ll 1$ ) и диффузионного выравнивания состава остаточной жидкой фазы (при

соотношении  $S_D = D_L \tau_{LS} / \lambda_2^2 \gg 1$ ), где V, S — объем и поверхность мезоячейки; R = V/S — приведенная толщина мезоячейки;  $\alpha$  — коэффициент эффективной теплоотдачи на границах мезоячейки;  $\lambda$  — теплопроводность твердо-жидкого сплава.

Эти условия обеспечивают необходимое упрощение математической постановки задачи пограничного теплообмена мезоячейки с целью ее разностного моделирования в сочетании с возможностью системного анализа совокупности сопряженных процессов кристаллизации и перераспределения компонентов на внутренних межфазных границах [11].

С целью адекватного системного моделирования кристаллизации многокомпонентного первичного твердого раствора (D), включая мезомасштабный теплообмен (1-1), неравновесный характер выделения твердой фазы (1-2), перераспределение компонентов на внутренних межфазных границах (1-3) и капиллярно-диффузионную коалесценцию микроструктуры (1-4), в доэвтектическом интервале температур  $(t_E \le t \le t_L)$  [5-6] используется система уравнений:

$$\begin{cases} qd\tau = -Rcdt + RL_{D}dm_{D}; & (1.1) \\ \frac{dm_{D}}{dt} = \frac{1}{\sum_{i=1}^{K} \frac{p_{i}C_{L,i}(1-k_{i})}{1-m_{D}(1-\sigma_{i}k_{i})}}; & (1.2) \\ \frac{dC_{L,i}}{dm_{D}} = \frac{C_{L,i}(1-k_{i})}{1-m_{D}(1-\sigma_{i}k_{i})}, & i = 1,...,K; & (1.3) \\ \frac{d\left(\lambda_{2}^{3}\right)_{D}}{d\tau} = \frac{1}{\varphi\sum_{i=1}^{K} \frac{p_{i}(1-k_{i})C_{L,i}}{\Gamma_{i}D_{L,i}}}; & (1.4) \end{cases}$$

где q — эффективный тепловой поток на внешних границах мезоячейки;  $\tau$  — время; c, L — объемная теплоемкость и скрытая теплота кристаллизации твердого раствора;  $m_D$  — доля твердой фазы; t — температура;  $k_i$ ,  $p_i$  — коэффициент распределения и тангенс угла наклона поверхности ликвидуса i-го компонента K-компонентного сплава;  $\sigma_i$  — безразмерный параметр обратной диффузии ( $0 \le \sigma_i \le 1$ ), учитывающий полноту протекания диффузионных процессов в твердой фазе:

$$\sigma_{i} = \frac{2\alpha_{i}}{1+2\alpha_{i}}; \;\; \alpha_{i} = \frac{8D_{S,i}\tau}{\lambda_{2}^{2}}; \;\; D_{L,i}, D_{S,i}$$
 — коэффициенты диффузии компонентов сплава в жидкой и

твердой фазе;  $\phi$  — параметр, отражающий принятую модель коалесценции вторичных дендритных ветвей;  $\Gamma$  — коэффициент Гиббса-Томсона. Уравнение (1.4) описывает изменение в процессе кристаллизации среднего значения вторичных междуосных промежутков дендритов ( $\lambda_2$ ) $_D$  (m).

После достижения кристаллизующимся сплавом эвтектической температуры  $t_E$  в условиях второго этапа (2) структурно-фазовых превращений ( $t=t_E$ ) уравнение (1.1) принимает форму (2.1), отражающую раздельное выделение граничных эвтектических фаз  $C_{\alpha}$  и  $C_{\beta}$ , при исключении уравнений (1.2)—(1.3) и эстафетной смене индексов ( $D \to E$ ) в заключительном уравнении (2.2) на эвтектические символы (E) в соответствии с фактической кристаллизацией «разделенной (divorced) дендримной эвтектики» FCC\_A1 + Si [1, 11]:

$$\begin{cases}
 qd\tau = RL_{E}dm_{E}; & (2.1) \\
 \frac{d(\lambda_{2}^{3})_{E}}{d\tau} = \frac{1}{\varphi \sum_{i=1}^{K} \frac{p_{i}(1-k_{i})C_{L,i}}{\Gamma_{i}D_{L,i}}}; & (2.2)
\end{cases}$$

Важной особенностью рассмотренной синтетической модели (1)—(2) является использование ряда допущений, действующих в пределах выбранной мезомасштабной ячейки сплава, представляющей *закрытую* физико-химическую систему во всех отношениях, кроме теплообмена с окружающей средой:

- локальное равновесие на внутренних межфазных границах;
- независимое проявление внутрифазовой и разделительной диффузии компонентов;

- аддитивное влияние компонентов сплава на темп выделения дендритной твердой фазы;
- учет зависимости от температуры значений термодинамических (p,k) и кинетических  $(c,L,D_r,D_s)$  параметров;
- эстафетный характер формирования первичного твердофазного раствора в доэвтектическом интервале температур, сменяющегося на заключительном эвтектическом этапе выделением двойной эвтектики.

Для большинства литейных сплавов характерно поэтапное прохождение фазовых превращений, ход которых отражается на формировании их мезоструктуры. В работе рассмотрена кристаллизация, происходящая путем последовательного выделения образующегося твердого раствора (FCC\_A1), которое завершается эвтектическим превращением (FCC\_A1+Si), что учитывается при соответствующей корректировке процедуры программного комплекса и информационного обеспечения *ALSYS* [6]. Подобная задача решена в работе на основе совмещенного компьютерного анализа неравновесной кристаллизации сплава в сочетании со статистическим исследованием значительного массива накопленных экспериментальных данных по микроструктуре алюминиевых сплавов [12], без использования которых обеспечение адекватности сформулированных принципиальных закономерностей и надежности обобщенных структурных характеристик было до сих пор неосуществимо.

#### Методика экспериментального исследования дендритно-эвтектической мезомасштабной структуры

Для проведении мезомасштабного системного анализа дендритной и эвтектической стадий кристаллизации в работе параллельно осуществлено экспериментальное исследование микроструктуры для серии литых образцов, полученных при заливке сплава АК12 в песчаные и металлические формы различной конфигурации и размеров (табл. 2), совмещенное с термическим анализом затвердевания ряда из них. Для исследования были использованы образцы с равноос-

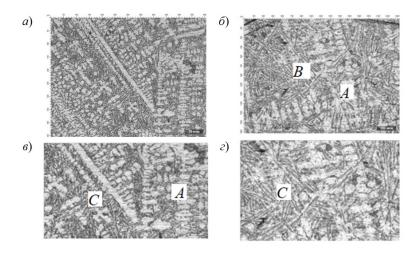
Таблица 2
Условия затвердевания и структура исследованных экспериментальных образцов сплава AK12

Table 2

Solidification conditions and structure of the studied experimental samples of the AK12 alloy

Образец	Материал	Продолжи- тельность	Пределы изм них размеров	$(\lambda_{_{ m cp}})_E/(\lambda_{_{ m cp}})_D$	
_	формы	кристаллизации образцов $\tau_{LS}$ , с	дендриты	эвтектика	Ср. Е. Ср. Б
I-Клин II-Куб	Песчаная форма	440-940	62-160	18-42	0,26-0,29
III-Кокиль малый		5,7-8,6	15-43	3,8-8,0	0,19-0,25
IV-Кокиль большой	Металлическая	16-19	9-36	2,3-5,2	0,14-0,25
V-цилиндр Ø10 мм	форма	1,8-4,9	8,5-30	3,3-11	0,37-0,39
VI-цилиндр Ø15 мм		4,0-5,7	10-30	3,2-14	0,32-0,47

Примечание: указаны экспериментальные (I-II) и расчетные (III-VI) значения  $\tau_{LS}$ ; размеры литых образцов (мм): I - (23×40×220); II - (70×70×110); III - (13×29×58); IV - (20×45×90); V - (Ø10×57); VI- (Ø15×52)



Толщина образца 6 мм;  $\tau_{LS}=62$  с; скорость охлаждения 0,30 K/c;  $\lambda_D=31\pm7$  мкм;  $\lambda_E=7,71\pm1,3$  мкм; Толщина образца 45 мм;  $\tau_{LS}=300$  с; скорость охлаждения 0,06 K/c;  $\lambda_D=57\pm11$  мкм;  $\lambda_E=14,2\pm3,9$  мкм Sample thickness 6 mm;  $\tau_{LS}=62$  s; cooling rate 0,30 K/s;  $\lambda_D=31\pm7$  μm;  $\lambda_E=7,71\pm1,3$  μm; Sample thickness 45 mm;  $\tau_{LS}=300$  s; cooling rate 0,06 K/s;  $\lambda_D=57\pm11$  μm;  $\lambda_E=14,2\pm3,9$  μm

Рис. 1. Характерные параметры дендритной (D) и эвтектической (E) микроструктуры сплава AK12 при различных условиях затвердевания Fig. 1. Characteristic parameters of the dendritic (D) and eutectic (E) microstructure of the AK12 alloy under various solidification conditions

ной дендритной структурой, локальная продолжительность затвердевания которых изменяется в широких пределах (табл. 2), охватывающих условия кристаллизации различных групп алюминиевых сплавов в промышленных условиях.

При анализе структуры на травленых шлифах, вырезанных из различных участков опытных алюминиевых образцов, регистрировали от 100 до 300 значений междуосных промежутков боковых ветвей дендритов ( $\lambda_2$ ) $_D$  и эвтектики ( $\lambda_2$ ) $_E$  (рис. 1, a- $\varepsilon$ ) с целью получения достоверных данных по их средней величине ( $\lambda_{\rm cp}$ ) $_{D,E}$  и характерным статистическим пределам ( $\pm \sigma \lambda$ ) $_{D,E}$  выявленной структурной неоднородности.

Регистрация размеров междуосных промежутков, а также формирование статистических массивов  $(\lambda_2)_D$  и  $(\lambda_2)_E$ , характеристики которых представлены в табл. 2 и на рис. 1, произведена с помощью системы анализа изображений Thixomet Pro и оптического микроскопа Techno Meiji IM 7200.

Приведенная на рис. 1 микроструктура исследованных образцов различной толщины демонстрирует особенности комбинированной структуры (FCC\_A1+Si) сплава AK12, сочетающей колонии (A) первоначальных выделений вторичных дендритных ветвей (FCC\_A1), с участками, где в промежутках между ветвями на фоне эвтектического твердого раствора располагаются игольчатые кристаллиты кремния (Si) различной протяженности, образующие самостоятельные колонии дендритной эвтектики (B) или отдельные участки (C) выделения обособленных тонких игл кремния, взаимное расположение которых обусловлено локализацией вторичных дендритных ветвей.

### Анализ статистических закономерностей неоднородности мезомасштабной дендритно-эвтектической структуры

Сводные экспериментальные данные, представленные в табл. 1–2, свидетельствуют о масштабных пределах варьирования условий затвердевания исследованных образцов, что позволяет

получить многофакторную информацию об их дендритной и эвтектической микроструктуре (табл. 3—4), являющейся основным объектом последующего статистического анализа размеров вторичных междендритных промежутков  $[\lambda_2]_D$  и дендритной эвтектики  $[\lambda_2]_E$ .

Таблица 3 Статистические параметры дендритных массивов  $X[\lambda_2]D$ ,  $Y[\lambda_2/(\lambda_2)_{\rm cp}]_D$  и  $Z[{\rm Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\rm cp})]_D$  Table 3 Statistical parameters of dendritic arrays  $X[\lambda_2]D$ ,  $Y[\lambda_2/(\lambda_2)_{\rm cp}]_D$  and  $Z[{\rm Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\rm cp})]_D$ 

		$X[\lambda_2]_D$		Υ[λ <sub>2</sub> /(	$(\lambda_2)_{cp}]_D$	$Z[\operatorname{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\operatorname{cp}})]_D$		
Образец	$X_{min}$	$X_{cp}$	$X_{max}$	$Y_{min}$	$Y_{max}$	$Z_{\scriptscriptstyle min}$	$Z_{max}$	
		MKM		-	-	-	-	
I	32,9	52,7	69,6	0,62	1,32	-0,48	0,28	
II	63,9	96,2	159,9	0,66	1,66	-0,42	0,51	
III	5,81	12,2	19,7	0,48	1,58	-0,73	0,46	
IV	4,06	9,12	18,6	0,44	2,04	-0,82	0,71	
V	4,23	8,55	13,7	0,49	1,61	-0,71	0,48	
VI	3,59	11,5	29,9	0,31	2,59	-1,17	0,95	
Среднее	$X^{*}_{min}$	$X^*_{cp}$	$X^*_{max}$	$Y^*_{min}$	$Y^*_{max}$	$Z^{^{st}}_{_{min}}$	$Z^{*}_{\scriptscriptstyle max}$	
значение	23,57	37,05	58,45	0,54	1,81	-0,63	0,57	

Приведенные в табл. 3 исходные количественные оценки первичной дендритной структуры позволяют сделать важное заключение об общих выявленных различиях, связанных с изменением условий теплоотвода при кристаллизации образцов различной геометрии.

В образцах из сплава AK12 при начальной равновесной кристаллизации выделяется около 25 % твердого раствора FCC\_A1 с последующим образованием двойной эвтектики FCC\_A1+Si. Наиболее значительное (пятикратное) изменение  $(\lambda_2)_D$  в пределах от 50–100 до 10–20 мкм связано с изменением условий теплоотвода при замене формовочной смеси (I–II) на металлическую форму (III–VI) в отличие от двукратного варьирования параметров структуры при изменении лишь геометрии тех же образцов.

В металлических формах значительные (четырехкратные) пределы изменения дендритных параметров  $(\lambda_{\max}/\lambda_{\min})_D$  достигаются за счет проявления экстремальных условий замедленного  $(\lambda_{\max}-$  центр образца) и ускоренного  $(\lambda_{\min}-$  поверхность образца) теплоотвода при неизменной геометрии и размерах применяемых образцов и условий теплообмена. В целом можно заключить, что использованный набор средств термического воздействия на процесс формирования дендритной структуры демонстрирует достаточно широкие пределы варьирования и выявленных результатов.

На рис. 2,a и 2,e приведен комплекс гистограмм распределения вторичных междуосных промежутков  $(\lambda_2)_D$  и  $(\lambda_2)_E$  исследованных образцов различного состава при варьировании условий их затвердевания. Растворение тонких ветвей и соответствующее утолщение массивных ветвей, происходящее при коалесценции в соответствии с уравнением Гиббса-Томсона, создает условия для непрерывного и единообразного изменения размеров всех дисперсных элементов мезоструктурного характера.

При сопоставлении сводных данных, представленных в табл. 3 и табл. 4, выявлено значительное (троекратное) различие исходных стандартных характеристик разброса дендритных  $[(\sigma_{\lambda})_D = \pm 7.8 \text{ мкм}]$  и эвтектических  $[(\sigma_{\lambda})_E = \pm 2.3 \text{ мкм}]$  массивов, особенно отличающее ис-

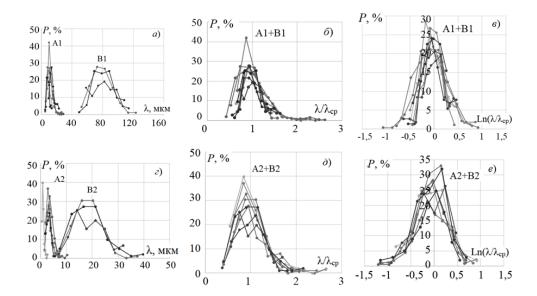


Рис. 2. Сводные гистограммы частоты P распределения экспериментальных структурных параметров  $[\lambda]$ ,  $[(\lambda/\lambda_{\rm cp})]$  и  $[{\rm Ln}(\lambda/\lambda_{\rm cp})]$  дендритных D (a-a) и эвтектических E (e-e) междуосных промежутков в исследованных образцах I-VI сплава AK12

Fig. 2. Summary histograms of the distribution frequency P of the experimental structural parameters  $[\lambda]$ ,  $[(\lambda/\lambda_{cp})]$  and  $[Ln(\lambda/\lambda_{cp})]$  of dendritic D (a-a) and eutectic E (a-a) interaxial spaces in the studied samples I-VI alloy AK12 Solidification conditions: A1, A2 — mold; B1, B2 — sand mold

ходные образцы групп X (I-II) (15,2 ÷ 5,43 мкм) и X (III-VI) (4,1 ÷ 1,2 мкм), при практически равных средних показателях коэффициентов асимметрии обоих массивов  $[(A_X^*)_D = 0,73$  и  $(A_X^*)_E = 0,77$ ]. Эти характерные особенности указывают на закономерное развитие правосторонней асимметрии как эвтектической, так и дендритной микроструктуры, обусловленное интенсивной коалесценцией в ходе обоих периодов кристаллизации.

Таблица 4 Статистические параметры эвтектических массивов  $X[\lambda_2]_E$ ,  $Y[\lambda_2/(\lambda_2)_{cp}]_E$  и  $Z[\operatorname{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{cp})]_E$  Table 4 Statistical parameters of dendritic arrays  $X[\lambda_2]_E$ ,  $Y[\lambda_2/(\lambda_2)_{cp}]_E$  and  $Z[\operatorname{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{cp})]_E$ 

		$X[\lambda_2]_E$		<i>Υ</i> [λ <sub>2</sub> /(	$[\lambda_2]_{\text{cp}}]_E$	$Z[\operatorname{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\operatorname{cp}})]_E$		
Образец	$X_{min}$	$X_{cp}$	$X_{max}$	$Y_{min}$	Y <sub>max</sub>	$Z_{\scriptscriptstyle min}$	$Z_{max}$	
		MKM		-	-	-	-	
I	7,66	19,48	35,96	0,39	1,85	-0,94	0,62	
II	8,66	17,40	39,16	0,50	2,25	-0,69	0,81	
III	1,76	3,27	5,25	0,54	1,61	-0,62	0,48	
IV	1,36	2,80	4,80	0,49	1,71	-0,73	0,54	
V	1,46	3,35	8,65	0,44	2,58	-0,82	0,95	
VI	0,63	3,98	14,16	0,16	3,56	-1,83	1,27	
Среднее	$X^{*}_{min}$	$X^*_{cp}$	$X^*_{max}$	$Y^*_{min}$	$Y^*_{max}$	$Z^{^{st}}_{_{min}}$	$Z^{^{st}}_{_{max}}$	
значение	3,28	8,39	16,56	0,40	2,09	-0,95	0,71	

Преобразование представленных на рис. 2,a и 2,e гистограмм X [ $\lambda_2$ ] $_{D,E}$ , несмотря на их формирование в индивидуальных условиях кристаллизации, характеризуемых значительно различающимися средними размерами междуосных промежутков  $[(\lambda_2)_{\rm cp}]_D >> [(\lambda_2)_{\rm cp}]_E$ , при совмещении их локальных осредненных координат  $[\lambda_2/(\lambda_2)_{\rm cp}=1]_{D,E}$  обеспечивает исключительную возможность эффективной свертки информации и перехода к *относительным* параметрам Y [ $\lambda_2/(\lambda_2)_{\rm cp}]_D \approx Y$  [ $\lambda_2/(\lambda_2)_{\rm cp}]_E$  для сравнительной характеристики (см. рис. 2, $\delta$  и 2, $\delta$ ) исследуемых дендритных и эвтектических массивов.

В табл. 3  $[(Y)_D]$  и табл. 4  $[(Y)_E]$ , а также на рис. 2, $\delta$  (серия D) и 2, $\delta$  (серия E) представлены полученные обобщенные результаты, наглядно демонстрирующие сходственный характер геометрии и плотного взаимного расположения экспериментальных гистограмм для компонентов обоих (дендритных и эвтектических) ансамблей, сохранивших отмеченную ранее значительную асимметрию.

Сопоставление близких по характеру гистограмм для образцов, радикально различающихся по условиям затвердевания и формирования дисперсной структуры твердого раствора FCC\_A1 или эвтектики FCC\_A1+Si (рис. 2,6 и 2,0), свидетельствует о том, что отмечаемое в мезомасштабе подобие морфологии и кинетики изменения локальной дендритной и/или дендритно-эвтектической структуры, при объемном характере затвердевания в условиях коалесценции вторичных ветвей не зависит от текущего соотношения исходных размеров  $[(X_{\rm cp})_D>>(X_{\rm cp})_E]$ , изменения долей твердой и жидкой фазы, а также характера кристаллической структуры выделяющейся твердой фазы, и обусловлено его тождественным капиллярно-диффузионным механизмом и микромасштабными условиями его проявления. Этот вывод дополнительно подкрепляется близостью относительных значений базовых параметров двустороннего размаха рассматриваемых массивов: логнормальное распределение  $[(Y^*_{\rm min})_D \approx (Y^*_{\rm min})_E; (Y^*_{\rm max})_D \approx (Y^*_{\rm max})_E;]$  и практически одинаковой относительной асимметрией  $(A^*_{\rm p})_D \approx (A^*_{\rm p})_E$ .

Логнормальный тип статистического распределения случайных компонентов [13—15], присущий дисперсным системам, отличающимся *мультипликативным* характером процесса структурных превращений, обусловлен закономерным изменением непрерывных системных параметров. В соответствии с концепцией *погнормального* распределения случайных величин было выполнено логарифмическое преобразование массивов  $Z[\operatorname{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\operatorname{cp}})]_D$  и  $Z[(\lambda_2/(\lambda_2)_{\operatorname{cp}})]_E$ , результаты которого представлены в табл. 3 (раздел  $Z)_D$  и табл. 4 (раздел  $Z)_E$ , а также на рис. 2,6 (серия D) и 2,е (серия E). Полученные данные отличаются симметрией положительных (восходящих) и отрицательных (нисходящих) ветвей логнормальных массивов  $Z[\operatorname{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\operatorname{cp}})]_{D,E}$ , нулевыми значениями коэффициентов асимметрии  $(A^*_{Z})_D \approx (A^*_{Z})_E \approx 0$  и практическим равенством левосторонних  $(-\Delta Z^*_{\min})_{D,E}$  и правосторонних  $(+\Delta Z^*_{\max})_{D,E}$  отклонений  $(Z^*_{\operatorname{cp}} - Z^*_{\min})/\sigma^*_{Z} \approx (Z^*_{\max} - Z^*_{\operatorname{cp}})/\sigma^*_{Z}$  от центра симметрии.

Проверка справедливости гипотезы о логнормальном характере исследованных статистических массивов  $Z[\operatorname{Ln}(\lambda_2/(\lambda_2)_{\operatorname{cp}})]_D$  и  $Z[(\lambda_2/(\lambda_2)_{\operatorname{cp}})]_E$  с использованием критерия Хи-квадрат [16—17] путем оценки выполнения критического соотношения  $\chi_B^2 \leq \left(\chi^2\right)_{\operatorname{KP}}$  для всех представленных массивов, подтвердила (с доверительной вероятностью 0,95) справедливость выдвинутых условий в пределах принятых пограничных эмпирических значений – как для дендритных, так и для эвтектических структур:  $[-Z_{\min} \leq Z_D \leq + Z_{\max}]_D$ ;  $[-Z_{\min} \leq Z_E \leq + Z_{\max}]_E$ .

Дисперсные мезомасштабные системы дендритных структур, морфологические компоненты которых в ходе структурно-фазовых превращений при коалесценции испытывают значительное изменение характеристик в результате физико-химических процессов взаимодействия, претерпевают непрерывную эволюцию, описываемую трехкомпонентной логнормальной математической моделью [17]:

$$F(\lambda_2, (\lambda_2)_{cp}, \mu, \sigma) = \frac{1}{\sigma[\lambda_2/(\lambda_2)_{cp}]\sqrt{2\pi}} \int_{\infty}^{z} \exp\left\{\frac{1}{2\sigma^2} \left[Ln(z) - \mu\right]^2\right\} dz, \tag{3}$$

где  $z = \lambda_2/(\lambda_2)_{cr}$ ;  $\mu$  – среднее значение Ln(z);  $\sigma$  – стандартное отклонение Ln(z) от среднего.

Процесс коалесценции протекает объемно и при этом, в течение всего периода кристаллизации, охватывает множество сопряженных и случайно ориентированных структурных элементов, которые коалесцируют между собой при непрерывном увеличении доли твердой фазы, изменении состава жидкой фазы и понижении температуры. Приведенные на рис. 2,8 и 2,е сводные гистограммы для совокупности исследованных образцов сплава АК12 свидетельствуют, что механизм возникновения и дальнейшего развития мезомасштабной структуры, обусловленный процессом капиллярно-диффузионной коалесценции объектов первичного (дендритного) и вторичного (эвтектического) этапа морфологической эволюции, является автомодельным, поскольку единообразно реализуется в разномасштабных условиях зоны затвердевания (локально-пространственных, термодинамических, термических, диффузионно-концентрационных и т.д.).

Приведенное логнормальное уравнение (3) позволяет получить расчетные эмпирические значения мезомасштабной частоты размеров междуосных промежутков  $F(z_i)$  в заданном интервале от  $[a=Z_{\min}]$  до  $[b=Z_{\max}]$  для количественной оценки плотности распределения дендритных и эвтектических структурных параметров с использованием трехпараметрического уравнения:

$$f\left[z,\mu,\sigma\right] = \frac{1}{z\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[\frac{\left(z-\mu\right)^2}{2\sigma^2}\right],\tag{4}$$

где  $z_i = \mathrm{Ln}[\lambda/\lambda_{\mathrm{cp}}]; \mu, \sigma$  — среднее значение  $z_i$  и стандартное отклонение от среднего. Его использование обеспечивает *расчетное* определение мезомасштабной частоты P исследуемых параметров  $f[z_i]$  на основе табличных значений F(z) для нормального распределения [17]:

$$P\left\{a \le z_i; \ z_i \le b\right\} = F\left(\frac{b-\mu}{\sigma}\right) - F\left(\frac{a-\mu}{\sigma}\right),\tag{5}$$

а также оценку доли исследуемых параметров, значения которых находятся в заданном интервале  $\Delta X[\lambda]$ , путем интегрирования уравнения (4) в эмпирическом интервале выборочных (экспериментальных) характеристик.

В процессе неравновесной кристаллизации сплава в объеме мезоячейки сопряженно протекает ряд физико-химических процессов, определяющих их непрерывное взаимодействие, в условиях которого системно решаются задачи изменения температуры, доли образующейся твердой фазы, покомпонентного состава жидкой фазы и увеличения размеров междуосных промежутков с учетом температурно-зависимых термодинамических параметров, а также теплофизических, диффузионных и капиллярных характеристик.

Полученные расчетные зависимости  $[(\lambda_2)_{\rm cp}]_{D,E}(\tau)$  используются для вычисления безразмерных значений относительных  $Y_{D,E}$  и логнормальных  $Z_{D,E}$  параметров в сводных характеристиках гистограмм, а также при проведении расчетов мезомасштабной частоты P исследуемых параметров  $f[z_i]$  и оценке сравнительной неоднородности дендритной и эвтектической структуры. С этой целью для расчета размаха минимальных  $(\lambda_{D,E})_{\rm min}(m)$  и максимальных  $(\lambda_{D,E})_{\rm max}(m)$  значений структурных параметров на основе полученных эмпирических значений  $(Z_{D,E})_{\rm min}$  и  $(Z_{D,E})_{\rm max}$  используются системы уравнений:

$$(\lambda_{D,E})_{\min}(m) = \exp(-Z_{D,E})_{\min} * [(\lambda_2)_{\text{cp}}]_{D,E}(m);$$

$$\left(\lambda_{D,E}\right)_{\max}\left(m\right) = \exp\left(-Z_{D,E}\right)_{\max} * \left[\left(\lambda_{2}\right)_{\text{cp}}\right]_{D,E}\left(m\right),$$

результаты которых непосредственно демонстрируют асимметричный ход (размах) кривых максимального и минимального характера дендритных и эвтектических междуосных промежутков относительно соответствующих средних значений.

#### Выволы

- 1. Для решения важной технологической задачи о прогнозировании мезомасштабной структуры базового литейного сплава эвтектического типа AK12 разработан программный комплекс, объединяющий возможности компьютерного анализа неравновесной кристаллизации сплава с информационным обеспечением среднестатистической информации по дендритно-эвтектической экспериментальной структуре сплава.
- 2. При детальном сопоставлении статистических результатов обработки структурных экспериментальных данных выявлено значительное число количественно совпадающих относительных  $Y_{D,E}$  и логнормальных  $Z_{D,E}$  мезомасштабных параметров структуры дендритных и эвтектических характеристик различных этапов кристаллизации сплава AK12, обусловленное закономерным проявлением автомодельного характера реализуемых при этом преобразований с разномасштабными объектами.
- 3. В результате компьютерного исследования разнохарактерной кинетики обоих этапов мезомасштабной коалесценции с использованием обширных экспериментальных массивов дендритного  $[(\lambda_2)_{cp}]_D(\tau)$  и эвтектического  $[(\lambda_2)_{cp}]_E(\tau)$  типа для обеих стадий кристаллизации получено достоверное подтверждение адекватности логнормального статистического аппарата и правомерности его использования в форме соответствующих математических моделей при оценке локальной структурной неоднородности.

#### список источников

- [1] **Kurz W., Rappaz M., Trivedy R.** Progress in modeling solidified microstructure in metals and alloys. Part 2: dendrites from 2001 to 2018 // Int. Mater. Reviews. 2021. Vol. 66. № 1. P. 30–76.
- [2] **Курц У., Фишер Д.** Фундаментальные основы затвердевания. М.: Институт компьютерных исследований, 2013. 300 с.
  - [3] Stefanescu D.M. Science and engineering of casing solidification. Switzerland: Springer, 2015. 556 p.
  - [4] Флемингс М. Процессы затвердевания. М.: Мир, 1977. 423 с.
- [5] **Добош Л.Ю., Голод В.М.** Влияние состава многокомпонентных алюминиевых сплавов на величину вторичных междуосных промежутков дендритов // Литейщик России. 2013. № 3. С. 35—39.
- [6] **Голод В.М., Добош Л.Ю.** Компьютерное моделирование и системная диагностика дендритной структуры многокомпонентных алюминиевых сплавов // Литейное производство. 2020. № 9. С. 23—30.
- [7] **Tiryakioğlu M.** On the statistical distribution of primary and secondary dendrite arm spacing in cast metals // Materials science and technology. 2019. № 35 (4). P. 509–511.
- [8] **Голод В.М., Ле К.Д.** Обобщенное уравнение мезомасштабного распределения вторичных междуосных промежутков дендритов для стального литья // Материаловедение. Энергетика. 2020. № 3 (26). С. 101—116.
- [9] **Голод В.М., Цветков А.С., Теплухина И.В., Ле К.Д.** Анализ и прогнозирование дендритной неодности, возникающей в стальных отливках при кристаллизации // Литейное производство. 2020.  $\mathbb{N}_{2}$  9. С. 17—22.

- [10] Kharicha A., Stefen-Kharicha M., Ludwig A., Wu M. A scale adaptive dendrite model of solidification at mesoscopic scales // IOP conference series material science and engineering. 2015. № 84 (1), 012032.
  - [11] Эллиот Р. Управление эвтектическим затвердеванием. М.: Металлургия, 1987. 352 с.
- [12] **Голод В.М., Добош Л.Ю.** Анализ мезомасштабной дендритной неоднородности при затвердевании многокомпонентных алюминиевых сплавов // Кристаллизация: компьютерные модели, эксперимент, технологии. Тезисы IX международной конференции. Ижевск: УдмФИЦ УрО РАН. 2022. С. 79—82.
- [13] **Колмогоров А.Н.** О логарифмически-нормальном законе распределения размеров частиц при дроблении // ДАН СССР. 1941. Т. 31. № 2. С. 99—101.
- [14] **Kurtz S.K., Carpay F.M.A.** Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory // Journal of applied physics. 1980. № 51. P. 5725–5744.
- [15] **Kurtz S.K., Carpay F.M.A.** Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part 2. Experiment // Journal of applied physics. 1980. № 51. P. 5745–5754.
  - [16] Хан Т., Шапиро С. Статистические модели в инженерных задачах. М.: Мир, 1969. 388 с.
- [17] **Амосова Н.Н., Куклин Б.А., Макарова С.Б. и др.** Вероятностные разделы математики. СПб : Изд-во «Иван Федоров», 2001. 592 с.

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**ДОБОШ Людмила Юрьевна** — ассистент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: dobosh87@mail.ru

**ГОЛОД Валерий Михайлович** — доцент, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: lpi2015@mail.ru

#### **REFERENCES**

- [1] **W. Kurz, M. Rappaz, R. Trivedy**, Progress in modeling solidified microstructure in metals and alloys. Part 2: dendrites from 2001 to 2018, Int. Mater. Reviews. 66(1) (2021) 30–76.
- [2] **U. Kurts, D. Fisher,** Fundamentalnyye osnovy zatverdevaniya [Fundamentals of Solidification], M.: Institut kompyuternykh issledovaniy. 2013, 300 s.
  - [3] **D.M. Stefanescu**, Science and engineering of casing solidification, Switzerland: Springer. 2015, 556 p.
  - [4] M. Flemings, Protsessy zatverdevaniya [Solidification processing], M.: Mir. 1977, 423 s.
- [5] **L.Yu. Dobosh, V.M. Golod,** Vliyaniye sostava mnogokomponentnykh alyuminiyevykh splavov na velichinu vtorichnykh mezhduosnykh promezhutkov dendritov [Influence of composition of multicomponent aluminum alloys on the value of secondary interaxial dendritic spacings], Liteyshchik Rossii. 3 (2013) 35–39.
- [6] **V.M. Golod, L.Yu. Dobosh,** Kompyuternoye modelirovaniye i sistemnaya diagnostika dendritnoy struktury mnogokomponentnykh alyuminiyevykh splavov [Computer modeling and system diagnostics of the dendritic structure of multicomponent aluminum alloys], Liteynoye proizvodstvo. 9 (2020) 23–30.
- [7] **M. Tiryakioğlu,** On the statistical distribution of primary and secondary dendrite arm spacing in cast metals, Materials science and technology. 35 (4) (2019) 509–511.
- [8] **V.M. Golod, K.D. Le,** Obobshchennoye uravneniye mezomasshtabnogo raspredeleniya vtorichnykh mezhduosnykh promezhutkov dendritov dlya stalnogo litya [The generalized equation of the mesoscale distribution of secondary interaxial spaces of dendrites for steel casting], Materialovedeniye. Energetika. 3 (26) (2020) 101–116.

- [9] V.M. Golod, A.S. Tsvetkov, I.V. Teplukhina, K.D. Le, Analiz i prognozirovaniye dendritnoy neodnorodnosti, voznikayushchey v stalnykh otlivkakh pri kristallizatsii [Analysis and prediction of dendritic heterogeneity that occurs in steel castings during solidification], Liteynoye proizvodstvo. 9 (2020) 17–22.
- [10] A. Kharicha, M. Stefen-Kharicha, A. Ludwig, M. Wu, A scale adaptive dendrite model of solidification at mesoscopic scales, IOP conference series material science and engineering. 84 (1) (2015) 012032.
- [11] **R. Elliot,** Upravleniye evtekticheskim zatverdevaniyem [Eutectic solidification processing] // M.: Metallurgiya. 1987, 352 s.
- [12] **V.M. Golod, L.Yu. Dobosh,** Analiz mezomasshtabnoy dendritnoy neodnorodnosti pri zatverdevanii mnogokomponentnykh alyuminiyevykh splavov [Analysis of mesoscale dendritic heterogeneity during solidification of multicomponent aluminum alloys], Kristallizatsiya: kompyuternyye modeli, eksperiment, tekhnologii. Tezisy IX mezhdunarodnoy konferentsii. Izhevsk: UdmFITs UrO RAN. (2022) 79–82.
- [13] **A.N. Kolmogorov**, O logarifmicheski-normalnom zakone raspredeleniya razmerov chastits pri droblenii [On the logarithmic-normal law of particle size distribution during crushing], DAN SSSR. 31 (2) (1941) 99–101.
- [14] **S.K. Kurtz, F.M.A. Carpay**, Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part I. Theory, Journal of applied physics. 51 (1980) 5725–5744.
- [15] **S.K. Kurtz, F.M.A. Carpay**, Microstructure and normal grain growth in metals and ceramics. Part 2. Experiment, Journal of applied physics. 51 (1980) 5745–5754.
- [16] **T. Khan, S. Shapiro,** Statisticheskiye modeli v inzhenernykh zadachakh [Statistical models in engineering problems], M.: Mir. 1969, 388 s.
- [17] **N.N. Amosova, B.A. Kuklin, S.B. Makarova i dr.,** Veroyatnostnyye razdely matematiki [Probabilistic branches of mathematics], SPb: Izd-vo «Ivan Fedorov». 2001, 592 s.

#### **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Lyudmila Yu. DOBOSH** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: dobosh87@mail.ru

**Valery M. GOLOD** — *Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.* 

E-mail: lpi2015@mail.ru

Поступила: 25.03.2023; Одобрена: 04.04.2023; Принята: 20.04.2023. Submitted: 25.03.2023; Approved: 04.04.2023; Accepted: 20.04.2023.

Научная статья УДК 621.762

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29211



А.В. Репнин □ , Е.В. Борисов, А.А. Попович, А.И. Шамшурин

Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

□ repnin arseniy@mail.ru

## СОЗДАНИЕ МУЛЬТИ-МАТЕРИАЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ СИСТЕМЫ ВЖ159-БРХЦРТ МЕТОДОМ СЕЛЕКТИВНОГО ЛАЗЕРНОГО ПЛАВЛЕНИЯ

Аннотация. Использование при проектировании и изготовлении деталей нескольких материалов позволяет повысить их эксплуатационные характеристики. Для создания сложнопрофильных мульти-материальных изделий перспективным является использование аддитивных технологий. Имеются перспективы получения мульти-материальных деталей из жаропрочных сплавов, в том числе никелевых, для аэрокосмической отрасли. Целью работы было исследование влияния параметров печати методом селективного лазерного плавления бронзового сплава БрХЦрТ В и ВЖ159 на пористость и структуру, в том числе исследование влияния термической обработки на структуру, химический и фазовый состав, а также твердость переходной зоны мульти-материальных образцов. Мульти-материальные образцы изготавливались на установке селективного лазерного плавления SLM 280HL. Для исследования влияния параметров печати на пористость в переходной зоне мульти-материальных образцов использовались различные режимы. На основании результатов проведенных исследований были сделаны следующие выводы - только существенное повышение энергии приводит к снижению пористости в переходных зонах мульти-материальных образцов. Термическая обработка по режимам характерным для сплава БрХЦрТ В и для сплава ВЖ159 не оказывает существенного влияния на микроструктуру и химический состав переходных зон. Были оценены размеры переходных зон, которые составили 300 мкм при выращивании сплава БрХЦрТ В на ВЖ159 и 250 мкм при выращивании сплава ВЖ159 на БрХЦрТ В, соответственно. После проведения термической обработки характерной для того или иного сплава в переходных зонах наблюдаются пики, соответствующие фазам из обоих сплавов. Различная термическая обработка оказывает значительное влияние на микротвердость сплавов, для которых она является стандартной.

*Ключевые слова:* селективное лазерное плавление, Мульти-материалы, Переходная зона, ВЖ159-БрХЦрТ В.

*Благодарности*: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-79-30004

Для цитирования:

Репнин А.В., Борисов Е.В., Попович А.А., Шамшурин А.И. Создание мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ методом селективного лазерного плавления // Глобальная энергия. 2023. Т. 29, № 2. С. 175—188. DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29211

Research article

DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29211



A.V. Repnin □, E.V. Borisov, A.A. Popovich, A.I. Shamshurin

Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, St. Petersburg, Russia

□ repnin arseniy@mail.ru

### SELECTIVE LASER MELTING OF MULTI-MATERIAL VZH159-CUCR1ZR SAMPLES

Abstract. Multi-material approach in the design and manufacture can improve performance of parts. Additive manufacturing can be a promising technology when it comes to creating complex multi-material products. The emerging field of the research is producing multi-material parts from heat-resistant alloys, including nickel alloys, which can be used in the aerospace industry. Therefore, the study analyzed the influence of selective laser melting parameters of multi-material VZh159-CuCr1Zr samples and their heat treatment on porosity, structure, chemical and phase composition, as well as the hardness in interface zone. The multi-material samples were fabricated on SLM 280HL selective laser melting machine. Different process parameters were used for studying the effect on the porosity in the interface zone of multi-material samples. The results of the study showed that only a significant increase in energy leads to a decrease in porosity in the interface zone of multi-material samples. For the CuCr1Zr/VZh159 interface zone, it was 325 or 375 J/mm<sup>3</sup> (with 12 layers of the interface zone), and for the VZh159/CuCr1Zr transition zone, it was 120 or 140 J/mm³ (with 8 layers of the interface zone). Heat treatment did not significantly affect the microstructure and chemical composition of the transition zones. The sizes of the transition zones were 300 µm when the CuCr1Zr alloy was built on VZh159 and 250 µm when the VZh159 alloy was built on CuCr1Zr, respectively. After the heat treatment, phase peaks in interface zone corresponded to phases from both alloys used. Various heat treatments have a significant effect on the microhardness of the alloys they are intended for.

Keywords: selective laser melting, Multi-materials, Interface characteristic, VZh159-CuCr1Zr.

Acknowledgements: The study was supported by a grant from the Russian Science Foundation No 23-79-30004

#### Citation:

A.V. Repnin, A.V. Borisov, A.A. Popovich, A.I. Shamshurin, Selective laser melting of multimaterial VZh159-CuCr1Zr samples, Global Energy, 29 (02) (2023) 175–188, DOI: https://doi.org/10.18721/JEST.29211

Введение. Использование при проектировании и изготовлении деталей нескольких материалов позволяет повысить их эксплуатационные характеристики [1]. Это особенно актуально для таких высокотехнологичных областей производства, как аэрокосмическая отрасль, энергетика, автомобилестроение, биомедицина и т.д. [2]. На данный момент имеются различные производственные технологии, используя которые можно изготавливать мульти-материальные детали — химическое осаждение из газовой фазы, центробежное литье, искровое плазменное спекание и т.д. [3]. В основном данные методы представляют собой технологии получения заготовок или изделий простой формы, а также нанесение покрытий, что делает их применение крайне ограниченным. Для создания сложнопрофильных мульти-материальных изделий перспективным является использование аддитивных технологий [4]. Аддитивные технологии (АТ) — производственные технологии для изготовления изделий за счет послойного добавления (склеивания, спека-

ния, наплавки, сплавления и т. д.) материала в соответствии с его цифровой моделью<sup>1</sup>. Данная технология обладает рядом преимуществ: значительная свобода конструирования по сравнению с традиционными технологиями, повышение скорости производства новых изделий, снижение затрат при мелкосерийном производстве изделий сложной конструкции, создание персонализированной продукции, сокращение числа технологических операций, сокращение цепочек поставок, повышение экологичности производства и т.д. [5].

Имеются перспективы получения мульти-материальных деталей из жаропрочных сплавов, в том числе никелевых (ЖНС) для аэрокосмической отрасли [9]. Ведутся исследования таких систем, как ЖНС — сталь [10], ЖНС — титановые сплавы [11], ЖНС — жаропрочные бронзы [12]. Стоит отметить, что исследований системы ЖНС — жаропрочные бронзы, получаемой таким методом аддитивных технологий, как селективное лазерное плавление (СЛП) не так много и имеются перспективы дальнейших исследований.

Целью данной работы является исследование влияния параметров печати методом СЛП бронзового сплава БрХЦрТ В и ЖНС ВЖ159 на пористость и структуру, а также исследование влияния термической обработки на структуру, химический и фазовый состав, а также твердость переходной зоны мульти-материальных образцов.

#### Материалы и методы

Для получения мульти-материальных образцов использовались металлические сферические порошки сплавов ВЖ159 и БрХЦрТ В, химические составы которых представлены в табл. 1. Оба порошковых материала были изготовлены методом атомизации.

Химический состав порошков ВЖ159 и БрХЦрТ В

Table 1

Таблица 1

#### Chemical composition of VZh159 and CuCr1Zr powders

Caron	Cr, %	Ni, %	i, % Al, % Mo, % Nb, % Cu, %	Mo, % Nb, % Cu, % Zr, % Fe, % S		Cu % 7r %		Si, %	Mn, %		
Сплав	C1, %	INI, 70	AI, 70	W10, 76	100, 70	Cu, %	Z1, %	Не более			
ВЖ159	26-28	Осн.	1,25-1,55	7-7,8	2,7-3,4	-	-	3	0,8	0,5	
БрХЦрТ В	0,4-1	До 0,03	-	-	-	Осн.	0,03-0,08	-	-	-	

Гранулометрический состав порошков определялся на приборе измерения размера частиц методом лазерной дифракции — Analysette 22 NanoTec plus (Fritsch GmbH, Германия) и составил  $d_{10}=17$  мкм,  $d_{50}=32$  мкм,  $d_{90}=55$  мкм и  $d_{10}=14$  мкм,  $d_{50}=29$  мкм,  $d_{90}=52$  мкм для сплавов ВЖ159 и БрХЦрТ В, соответственно. Частицы обоих порошковых материалов имели сферическую форму (рис. 1).

Мульти-материальные образцы изготавливались на установке селективного лазерного плавления SLM 280HL (SLM Solutions, Германия) в атмосфере аргона. Для исследования влияния параметров печати на пористость, а также термической обработки на структуру, химический и фазовый состав переходной зоны были изготовлены образцы высотой 20 мм и сечением 10 × 10 мм. Первоначально использовался металлический порошок сплава ВЖ159 для выращивания 5 мм образцов. После этого порошок был заменен на второй материал — БрХЦрТ В и была изготовлена часть образцов до 15 мм. Затем порошок был повторно заменен на сплав ВЖ159 и образцы были выращены до 20 мм (рис. 2). Благодаря такой методике имеется возможность разделения порошков без их смешивания, а также анализа двух переходных зон — БрХЦрТ В к ВЖ159 и ВЖ159 к БрХЦрТ В. Необходимость анализа двух вариантов обуславливается существенным различием в физических свойствах сплавов (поглощательная способность лазерного излучения, теплопро-

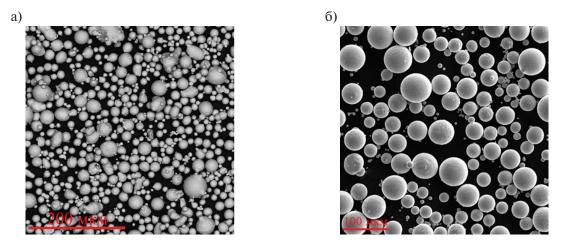


Рис. 1. Морфология металлического порошка, где а — сплав ВЖ159, б — сплав БрХЦрТ В Fig. 1. Morphology of VZh159 (a) and CuCr1Zr (b) powders

водность и т. д.). В связи с этим для сплава БрХЦрТ В используют более высокоэнергетические режимы печати, а для ВЖ159 менее. Таким образом, размеры переходных зон, дефекты в них и их строение могут отличаться.

Для исследования влияния параметров печати на пористость в переходной зоне мульти-материальных образцов использовались режимы, приведенные в табл. 2. Диаметр лазерного пятна составлял примерно 80 мкм.

Таблица 2
Параметры печати переходных слоев мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В

Table 2

Process parameters for interface zone of multi-material VZh159- CuCr1Zr samples

Сплав	Скорость сканирова- ния, мм/с	Мощность лазера, Вт	Расстояние между про- ходами, мкм	Толщина слоя, мкм	Плотность энергии, Дж/мм <sup>3</sup>	Кол-во пере- ходных слоев	
	710		150		75	8	
	430				125	8	
Выращива-	300				177	0	
ние сплава БрХЦрТ В	240	400		50	225	0	
на ВЖ159	190				275	8	
	160				325	12	
	140				375	12	
	1100		100		50	(	
	920				60	6	
Выращивание	760				72	0	
сплава ВЖ159	610	275		50	90	(	
на БрХЦрТ В	500				110	6	
	460				120	0	
	390				140	8	



Рис. 2. Образцы из сплавов ВЖ159-БрХЦрТ В после изготовления методом СЛП Fig. 2. Selective laser melting of multi-material VZh159-CuCr1Zr samples

Для исследования влияния термической обработки (TO) на структуру, химический и фазовый состав использовалась вакуумная печь (Carbolite Gero GmbH & Co. KG, Германия). Обработка проводилась при вакууме  $10^{-3} - 10^{-4}$  мбар по режимам, которые представлены в табл. 3.

Таблица 3 Режимы термической обработки мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В Table 3 Heat treatment parameters of multi-material VZh159-CuCr1Zr samples

№ режима	Параметры режима	Комментарий
1	Нагрев до 800 °C, выдержка 8 часов, охлаждение до 700 °C с печью, выдержка 10 часов, охлаждение на воздухе	Режим ТО для сплава ВЖ159 [13]
2	Нагрев до 950 °C, выдержка 30 минут, закалка в воде. Нагрев до 450 °C, выдержка 4 часа, охлаждение на воздухе	Режим ТО для сплава БрХЦрТ В [14]

Микроструктуру изучали с помощью оптического микроскопа Leica DMi8 M (Leica Microsystems, Германия). Для изучения химического состава использовали сканирующий электронный микроскоп Mira 3 (TESCAN, Чехия) с модулем энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии. Фазовый состав анализировался на рентгеновском дифрактометре Rigaku SmartLab (Rigaku Corporation, Япония).

#### Результаты и обсуждение

На рис. 3 представлены результаты исследования влияния параметров печати на пористость переходных зон мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В. Необходимо отметить, что набор параметров с плотностью энергии равной 177 Дж/мм<sup>3</sup> при изготовлении сплава БрХЦрТ В поверх ВЖ159 и 72 Дж/мм<sup>3</sup> при изготовлении сплава ВЖ159 поверх БрХЦрТ В не рассматривался, так как в этих вариантах было получено большое количество дефектов, вплоть до расслоения образца, что видно на рисю. 2 (образец 3).

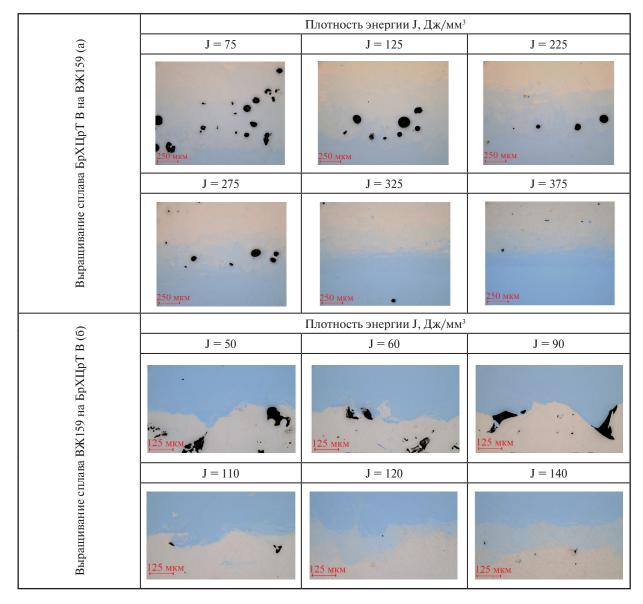


Рис. 3. Влияние параметров печати на пористость в переходных зонах мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В, плотность энергии соответствует параметрам из табл. 2

Fig. 3. Influence of process parameters on porosity in the interface zones of multi-material VZh159-CuCr1Zr samples, the energy density in accordance with Table 2

Из рис. 3 видно, что при выращивании сплава БрХЦрТ В на ВЖ159 в переходной зоне идет образование сферических пор, что может быть вызвано излишним количеством подводимой энергии. Можно предположить, что сплав ВЖ159, который некоторое количество слоев присутствует в зонах плавления и является подложкой, не обеспечивает достаточный теплоотвод и поглощает излишнюю энергию. В свою очередь при выращивании сплава ВЖ159 на БрХЦрТ В в переходной зоне возникают несферические поры, что свидетельствует о недостаточном количестве энергии. Это может быть связано с тем, что сплав БрХЦрТ, который также некоторое количество слоев присутствует в зонах плавления и является подложкой, существенно повышает теплоотвод и снижает поглощательную способность. Стоит отметить, что режимом, обеспечивающим наименьшее количество дефектов, для сплава БрХЦрТ В является режим, имеющий плотность энергии 177 Дж/мм³ [14], а для сплава ВЖ159 — 72 Дж/мм³ Inconel 718 [15]. Только

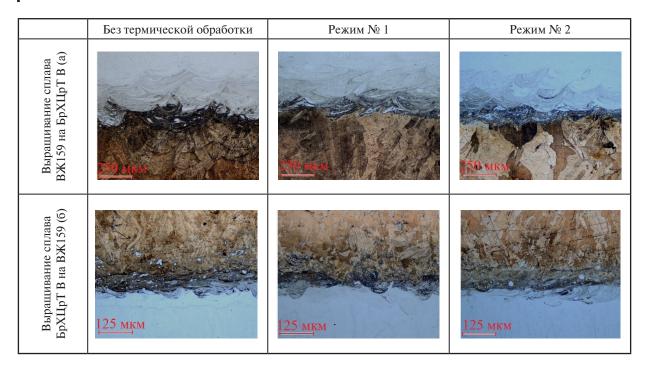


Рис. 4. Микроструктура переходных зон мульти-материальных образцов из сплавов ВЖ159-БрХЦрТ В до и после термической обработки, режимы термической обработки из табл. 3

Fig. 4. Microstructure in the interface zones of multi-material VZh159- CuCr1Zr samples before and after heat treatment, the heat treatment in accordance with Table 3

существенное повышение плотности энергии приводит к снижению пористости в переходных зонах — для переходной зоны БрХЦрТ/ВЖ159 это 325 или 375 Дж/мм³ (с 12 слоями переходной зоны), а для переходной зоны ВЖ159/БрХЦрТ это 120 или 140 Дж/мм³ (с 8 слоями переходной зоны). Можно допустить, что в случае выращивания сплава БрХЦрТ В на ВЖ159 повышение энергии вызывает изменение геометрии ванны расплава — увеличивается её глубина, что стабилизирует процесс плавления. В случае выращивания сплава ВЖ159 поверх БрХЦрТ В повышение энергии приводит к устранению зон непроплавов, что снижает количество несферических пор.

Термическая обработка по режимам для сплавов БрХЦрТ В и ВЖ159 не оказывает существенного влияния на микроструктуру переходных зон. Стоит отметить, что после проведения термической обработки исчезают границы ванн расплава (рис. 4).

Рис. 4 демонстрирует, что переходные зоны, как при выращивании сплава БрХЦрТ В на ВЖ159, так и при выращивании сплава ВЖ159 на БрХЦрТ В имеют две характерные области. Первая область, находящаяся ближе к БрХЦрТ В в большей степени обогащена Си и в меньшей степени Ni и легирующими элементами сплава ВЖ159. Для второй области, которая располагается ближе к ВЖ159, характерна обратная картина — в ней присутствует больше Ni и элементов сплава ВЖ159, а Си меньше. Подобного рода различия хорошо видны на металлографических изображениях, а также подтверждаются на картах распределения элементов (рис. 5).

Рис. 5 демонстрирует, что термическая обработка по режимам, характерным для сплава БрХЦрТ В и для сплава ВЖ159, не оказывает существенного влияния на химический состав переходных зон.

Измерения микротвердости относительно расстояния в переходной зоне говорят о том, что различная термическая обработка оказывает очевидное влияние на сплав, для которого она является стандартной. При этом по характеру графиков видно, что нет существенного изменения размеров переходной зоны (рис. 6).

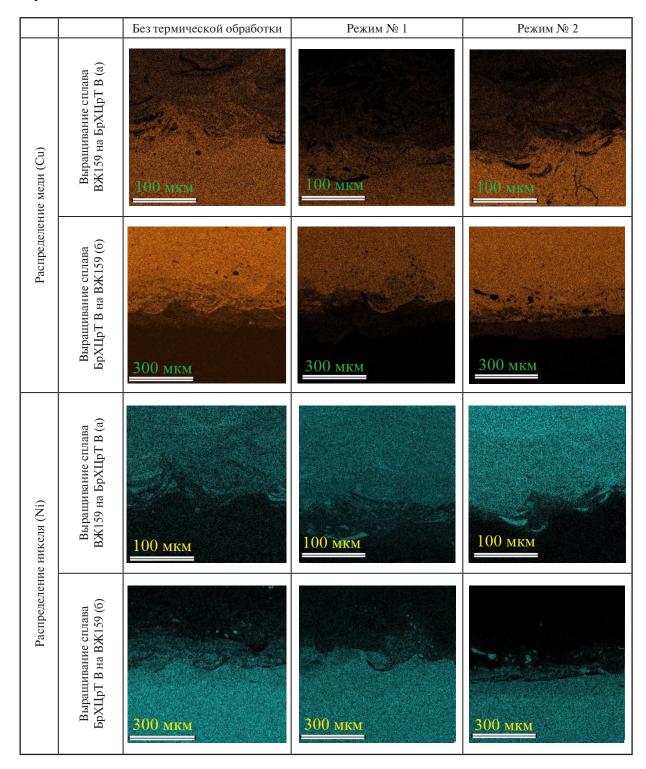


Рис. 5. Карты распределения элементов в переходных зонах мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В до и после термической обработки, режимы термической обработки 3 табл. 3

Fig. 5. Elemental map in the interface zones of multi-material VZh159-CuCr1Zr samples before and after heat treatment, the heat treatment in accordance with Table 3

Из рис. 6 видно, что при проведении термической обработки по режиму 1 идет повышение твердости в зоне ВЖ159. Целью термической обработки сплава ВЖ159 является получение высокодисперсной микроструктуры, состоящей из твердого раствора с дисперсными включени-

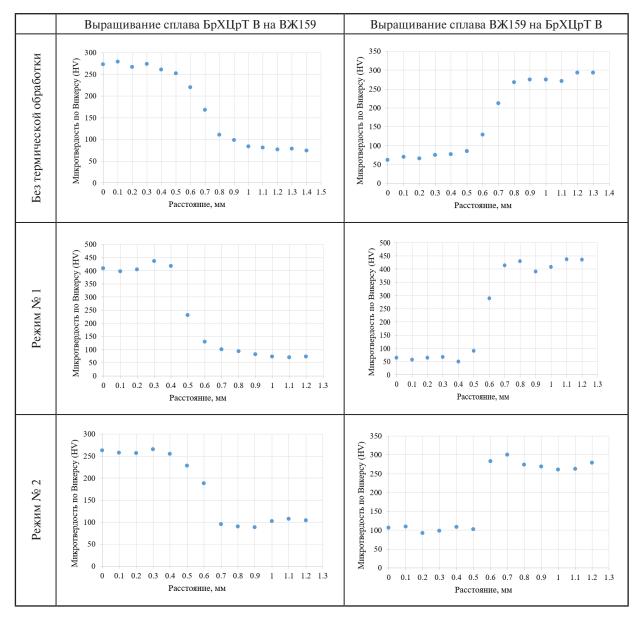


Рис. 6. Графики зависимостей изменения твёрдости от расстояния мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В до и после термической обработки, режимы термической обработки из табл. 3

Fig. 6. Hardness in the interface zones of multi-material VZh159-CuCr1Zr samples before and after heat treatment, the heat treatment in accordance with Table 3

ями карбидов и γ'-фазы. После гомогенизации формируется гомогенный твердый раствор, а в процессе старения выделяются упрочняющие фазы. В данной работе гомогенизацию для сплава ВЖ159 в мульти-материальных образцах системы ВЖ159-БрХЦрТ не проводили, поскольку её температура превышает 1100 °C, что близко к температуре плавления бронзы. Кроме того, после изготовления изделий методом СЛП фазовый состав получается относительно гомогенным.

При проведении ТО по режиму 2 идет повышение твердости в зоне БрХЦрТ В. Упрочнение в хромовых бронзах после закалки и старения происходит в результате выделения из твердого раствора дисперсных частиц хрома или хромосодержащих соединений. В связи с тем, что термическая обработка не оказывает существенного влияния на переходные зоны, то стоит ориентироваться на подбор режимов для повышения свойств отдельных сплавов. Например,

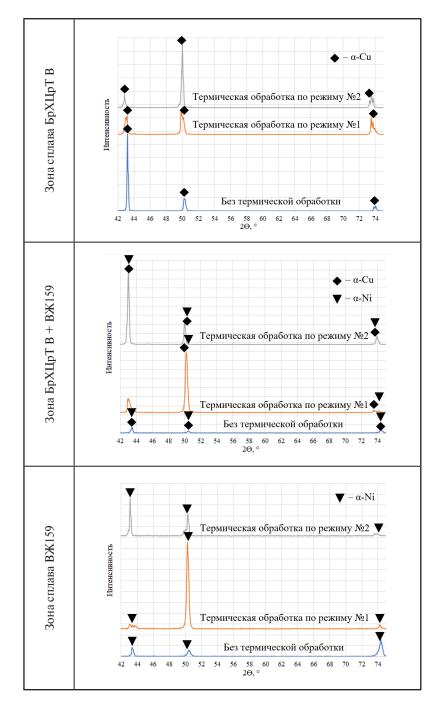


Рис. 7. Фазовый состав мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В до и после термической обработки, режимы термической обработки из из табл. 3

Fig. 7. Phase composition of multi-material VZh159- CuCr1Zr samples before and after heat treatment, the heat treatment in accordance with Table 3

обязательным будет проведение закалки с целью фиксации пересыщенного твердого раствора сплава БрХЦрТ В. Также необходимо проводить высокотемпературное старение для повышения свойств сплав ВЖ159, но его температура не должна превышать 700 °C, так как это может привести к разупрочнению сплава БрХЦрТ В.

По результатам исследований микроструктуры, химического состава и твердости мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В можно ориентировочно оценить размеры пере-

ходных зон — при выращивании сплава БрХЦрТ В на ВЖ159 размеры переходных зон составили 300 мкм, при выращивании сплава ВЖ159 на БрХЦрТ В — 250 мкм.

Анализ фазового состава мульти-материальных образцов системы BЖ159-БрХЦрТ В до и после термической обработки представлен на рис. 7.

Рис. 7 демонстрирует, что в зонах чистых сплавов после проведения термической обработки характерной для того или иного сплава идет незначительное изменение параметра решеток твердых растворов, что может свидетельствовать о выделении упрочняющих фаз. При этом в переходных зонах наблюдаются пики, соответствующие фазам из обоих сплавов.

#### Выводы

В данной статье была рассмотрена мульти-материальная система ВЖ159-БрХЦрТ В и были приведены результаты исследований влияния параметров изготовления методом СЛП на пористость и термической обработки на структуру, химический и фазовый состав, а также твердость переходной зоны мульти-материальных образцов. На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

- 1) Только существенное повышение энергии приводит к снижению пористости в переходных зонах мульти-материальных образцов системы БрХЦрТ-ВЖ159 для переходной зоны БрХЦрТ/ВЖ159 это 325 или 375 Дж/мм³ (с 12-ю слоями переходной зоны), а для переходной зоны ВЖ159/БрХЦрТ это 120 или 140 Дж/мм³ (с 8-ю слоями переходной зоны).
- 2) Термическая обработка по режимам характерным для сплава БрХЦрТ В и для сплава ВЖ159 не оказывает существенного влияния на микроструктуру переходных зон. Переходные зоны, как при выращивании сплава БрХЦрТ В на ВЖ159, так и при выращивании сплава ВЖ159 на БрХ-ЦрТ В имеют две характерные области.
- 3) Термическая обработка по режимам, характерным для сплава БрХЦрТ В и для сплава ВЖ159, не оказывает существенного влияния на химический состав переходных зон.
- 4) Различная термическая обработка оказывает значительное влияние на микротвердость сплавов, для которых она является стандартной. В связи с тем, что термическая обработка не оказывает существенного влияния на переходные зоны, то стоит ориентироваться на подбор режимов для повышения свойств отдельных сплавов.
- 5) По результатам исследований микроструктуры, химического состава и микротвердости мульти-материальных образцов системы ВЖ159-БрХЦрТ В были оценены размеры переходных зон, которые составили 300 мкм при выращивании сплава БрХЦрТ В на ВЖ159 и 250 мкм при выращивании сплава ВЖ159 на БрХЦрТ В, соответственно.
- 6) В зонах чистых сплавов после проведения термической обработки характерной для того или иного сплава идет незначительное изменение параметра решеток твердых растворов, что может свидетельствовать о выделении упрочняющих фаз. При этом в переходных зонах наблюдаются пики, соответствующие фазам из обоих сплавов.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда No 23-79-30004, https://rscf.ru/project/23-79-30004/

#### СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

- [1] **Bandyopadhyay A., Zhang Y., Onuike B.** Additive manufacturing of bimetallic structures, Virtual and Physical Prototyping, 17 (2) (2022) 256–294. DOI: 10.1080/17452759.2022.2040738
- [2] **Bandyopadhyay A., Traxel K.D., Lang M., Juhasz M., Eliaz N., Bose S.** Alloy design via additive manufacturing: Advantages, challenges, applications and perspectives, Materials Today, 52 (2022) 207–224. DOI: 10.1016/J.MATTOD.2021.11.026

- [3] **Naebe M., Shirvanimoghaddam K.** Functionally graded materials: A review of fabrication and properties, Applied Materials Today, 5 (2016) 223–245. DOI: 10.1016/J.APMT.2016.10.001
- [4] Zhang C., Chen F., Huang Z., Jia M., Chen G., Ye Y., Lin Y., Liu W., Chen B., Shen Q., Zhang L., Lavernia E.J. Additive manufacturing of functionally graded materials: A review, Materials Science and Engineering A, 764 (2019) 138209. DOI: 10.1016/J.MSEA.2019.138209
- [5] **Attaran M.** The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing, Business Horizons, 60 (5) (2017) 677–688. DOI: 10.1016/j.bushor.2017.05.011
- [6] Wook Heo T., Khairallah S.A., Shi R., Caprio L., Gökhan Demir A., Previtali B., Wei C., Zhang Z., Cheng D., Sun Z., Zhu M., Li L. An overview of laser-based multiple metallic material additive manufacturing: from macro- to micro-scales, International Journal of Extreme Manufacturing, 3 (1) (2020) 012003. DOI: 10.1088/2631-7990/ABCE04
- [7] Feenstra D.R., Banerjee R., Fraser H.L., Huang A., Molotnikov A., Birbilis N. Critical review of the state of the art in multi-material fabrication via directed energy deposition, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 25 (4) (2021) 100924. DOI: 10.1016/J.COSSMS.2021.100924
- [8] Wang D., Liu L., Deng G., Deng C., Bai Y., Yang Y., Wu W., Chen J., Liu Y., Wang Y., Lin X., Han C. Recent progress on additive manufacturing of multi-material structures with laser powder bed fusion, Virtual and Physical Prototyping, 17 (2) (2022) 329–365. DOI: 10.1080/17452759.2022.2028343
- [9] Nazir A., Gokcekaya O., Md Masum Billah K., Ertugrul O., Jiang J., Sun J., Hussain S. Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials, Materials & Design, 226 (2023) 111661. DOI: 10.1016/J.MAT-DES.2023.111661
- [10] **Mei X., Wang X., Peng Y., Gu H., Zhong G., Yang S.** Interfacial characterization and mechanical properties of 316L stainless steel/inconel 718 manufactured by selective laser melting, Materials Science and Engineering: A, 758 (2019) 185–191. DOI: 10.1016/J.MSEA.2019.05.011
- [11] **Scaramuccia M.G., Demir A.G., Caprio L., Tassa O., Previtali B.** Development of processing strategies for multigraded selective laser melting of Ti6Al4V and IN718, Powder Technology, 367 (2020) 376–389. DOI: 10.1016/J.POWTEC.2020.04.010
- [12] Marques A., Cunha Â., Gasik M., Carvalho O., Silva F.S., Bartolomeu F. Inconel 718—copper parts fabricated by 3D multi-material laser powder bed fusion: a novel technological and designing approach for rocket engine, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 122 (3–4) (2022) 2113–2123. DOI: 10.1007/S00170-022-10011-X/FIGURES/8
- [13] Khlybov A.A., Belyaev E.S., Ryabtsev A.D., Belyaeva S.S., Getmanovsky Yu.A., Yavtushenko P.M., Ryabov D.A. Influence of the HIP Technology on the Structure and Properties of Nickel Alloy VZH159. Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University. 19 (3) (2021) 75–83. DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-3-75-83
- [14] Артемов А.Л., Дядченко В.Ю., Лукьяшко А.В., Новиков А.Н., Попович А.А., Рудской А.И., Свечкин В.П., Скоромнов В.И., Смоленцев А.А., Соколов Б.А., Солнцев В.Л., Суфияров В.Ш., Шачнев С.Ю. Отработка конструктивных и технологических решений для изготовления опытных образцов внутренней оболочки камеры сгорания многофункционального жидкостного ракетного двигателя с использованием аддитивных технологий // Космическая техника и технологии. 2017 № 1 (16). С. 50—62.
- [15] **Popovich A.A., Sufiiarov V.S., Polozov I.A., Borisov E.V.** Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by SLM and subsequent heat treatment, Key Engineering Materials, 651–653 (2015) 665–670. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.651-653.665

#### СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

**РЕПНИН Арсений Вячеславович** — инженер, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: repnin\_arseniy@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0009-0001-3157-3317

**БОРИСОВ Евгений Владиславович** — ведущий научный сотрудник, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, канд. техн. наук.

E-mail: evgenii.borisov@icloud.com

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2464-6706

**ПОПОВИЧ Анатолий Анатольевич** — директор ИММиТ, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, д-р техн. наук.

E-mail: popovicha@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5974-6654

**ШАМШУРИН Алексей Игоревич** — научный сотрудник, Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, без степени.

E-mail: sham\_a@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4209-3124

#### **REFERENCES**

- [1] **A. Bandyopadhyay, Y. Zhang, B. Onuike,** Additive manufacturing of bimetallic structures, Virtual and Physical Prototyping, 17 (2) (2022) 256–294. DOI: 10.1080/17452759.2022.2040738
- [2] A. Bandyopadhyay, K.D. Traxel, M. Lang, M. Juhasz, N. Eliaz, S. Bose, Alloy design via additive manufacturing: Advantages, challenges, applications and perspectives, Materials Today, 52 (2022) 207–224. DOI: 10.1016/J.MATTOD.2021.11.026
- [3] **M. Naebe, K. Shirvanimoghaddam,** Functionally graded materials: A review of fabrication and properties, Applied Materials Today, 5 (2016) 223–245. DOI: 10.1016/J.APMT.2016.10.001
- [4] C. Zhang, F. Chen, Z. Huang, M. Jia, G. Chen, Y. Ye, Y. Lin, W. Liu, B. Chen, Q. Shen, L. Zhang, E.J. Lavernia, Additive manufacturing of functionally graded materials: A review, Materials Science and Engineering A, 764 (2019) 138209. DOI: 10.1016/J.MSEA.2019.138209
- [5] **M. Attaran,** The rise of 3-D printing: The advantages of additive manufacturing over traditional manufacturing, Business Horizons, 60 (5) (2017) 677–688. DOI: 10.1016/j.bushor.2017.05.011
- [6] T. Wook Heo, S.A. Khairallah, R. Shi, L. Caprio, A. Gökhan Demir, B. Previtali, C. Wei, Z. Zhang, D. Cheng, Z. Sun, M. Zhu, L. Li, An overview of laser-based multiple metallic material additive manufacturing: from macro- to micro-scales, International Journal of Extreme Manufacturing, 3 (1) (2020) 012003. DOI: 10.1088/2631-7990/ABCE04
- [7] D.R. Feenstra, R. Banerjee, H.L. Fraser, A. Huang, A. Molotnikov, N. Birbilis, Critical review of the state of the art in multi-material fabrication via directed energy deposition, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 25 (4) (2021) 100924. DOI: 10.1016/J.COSSMS.2021.100924
- [8] D. Wang, L. Liu, G. Deng, C. Deng, Y. Bai, Y. Yang, W. Wu, J. Chen, Y. Liu, Y. Wang, X. Lin, C. Han, Recent progress on additive manufacturing of multi-material structures with laser powder bed fusion, Virtual and Physical Prototyping, 17 (2) (2022) 329–365. DOI: 10.1080/17452759.2022.2028343
- [9] A. Nazir, O. Gokcekaya, K. Md Masum Billah, O. Ertugrul, J. Jiang, J. Sun, S. Hussain, Multi-material additive manufacturing: A systematic review of design, properties, applications, challenges, and 3D printing of materials and cellular metamaterials, Materials & Design, 226 (2023) 111661. DOI: 10.1016/J.MAT-DES.2023.111661

- [10] X. Mei, X. Wang, Y. Peng, H. Gu, G. Zhong, S. Yang, Interfacial characterization and mechanical properties of 316L stainless steel/inconel 718 manufactured by selective laser melting, Materials Science and Engineering: A, 758 (2019) 185–191. DOI: 10.1016/J.MSEA.2019.05.011
- [11] **M.G. Scaramuccia, A.G. Demir, L. Caprio, O. Tassa, B. Previtali,** Development of processing strategies for multigraded selective laser melting of Ti6Al4V and IN718, Powder Technology, 367 (2020) 376–389. DOI: 10.1016/J.POWTEC.2020.04.010
- [12] A. Marques, Â. Cunha, M. Gasik, O. Carvalho, F.S. Silva, F. Bartolomeu, Inconel 718—copper parts fabricated by 3D multi-material laser powder bed fusion: a novel technological and designing approach for rocket engine, International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 122 (3–4) (2022) 2113–2123. DOI: 10.1007/S00170-022-10011-X/FIGURES/8
- [13] A.A. Khlybov, E.S. Belyaev, A.D. Ryabtsev, S.S. Belyaeva, Yu.A. Getmanovsky, P.M. Yavtushenko, D.A. Ryabov, Influence of the HIP Technology on the Structure and Properties of Nickel Alloy VZH159. Vestnik of Nosov Magnitogorsk State Technical University. 19 (3) (2021) 75–83. DOI: 10.18503/1995-2732-2021-19-3-75-83
- [14] A.L. Artemov, V.Yu. Dyadchenko, A.V. Lukyashko, A.N. Novikov, A.A. Popovich, A.I. Rudskoy, V.P. Svechkin, V.I. Skoromnov, A.A. Smolentsev, B.A. Sokolov, V.L. Solntsev, V.Sh. Sufiyarov, S.Yu Shachnev, Development of design and technology solutions for additive manufacturing of prototype inner lining for combustion chamber of multifunctional liquid-propellant rocket engine, Space technique and technologies, 1 (16) (2017) 50–62.
- [15] **A.A. Popovich, V.S. Sufiiarov, I.A. Polozov, E.V. Borisov,** Microstructure and mechanical properties of Inconel 718 produced by SLM and subsequent heat treatment, Key Engineering Materials, 651–653 (2015) 665–670. DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.651-653.665

#### **INFORMATION ABOUT AUTHORS**

**Arseniy V. REPNIN** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: repnin\_arseniy@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0009-0001-3157-3317

**Evgenii V. BORISOV** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: evgenii.borisov@icloud.com

ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2464-6706

**Anatoliy A. POPOVICH** – Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: popovicha@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-5974-6654

**Aleksei I. SHAMSHURIN** — Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University.

E-mail: sham\_a@mail.ru

ORCID: https://orcid.org/0000-0002-4209-3124

Поступила: 15.05.2023; Одобрена: 10.06.2023; Принята: 12.06.2023. Submitted: 15.05.2023; Approved: 10.06.2023; Accepted: 12.06.2023.