

ЛАЗЕРНОЕ ЗАЖИГАНИЕ И ТЕМПЕРАТУРА ПЛАМЕНИ НИЗКОПЛОТНЫХ СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ БУРОГО УГЛЯ И ТЕТРАНИТРАТА ПЕНТАЭРИТРИТА

Б. П. Адуев*, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов

УДК 543.42:622.33

Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО Российской АН,
Институт углекислоты и химического материаловедения,
650000, Кемерово, Россия; e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

(Поступила 4 июня 2019)

Исследовано лазерное зажигание (1064 нм, 120 мкс) смесевых составов частиц бурого угля размером ≤ 0.1 мм с добавками тетранитрата пентаэритрита (тэна). Установлено, что при увеличении доз тэна в диапазоне 0–50 мас.% критическая плотность энергии зажигания смесей монотонно снижается с 2.9 до 2.0 Дж/см². Методом спектральной пирометрии определено, что температура пламени смесевых составов возрастает от 1800 до 2100 К.

Ключевые слова: спектроскопия, спектральная пирометрия, лазерное зажигание, бурый уголь, тетранитрат пентаэритрита.

Laser ignition (1064 nm, 120 μ s) of mixed compositions of brown coal particles of ≤ 0.1 mm in size with the addition of pentaerythritol tetranitrate (PETN) was investigated. It was found that with an increase of the PETN additives in the range of 0–50 wt.%, the critical density of the ignition energy of mixtures monotonously decreases from 2.9 to 2.0 J/cm². Using spectral pyrometry, it was determined that temperature of the flame of the mixed composition increases from 1800 to 2100 K.

Keywords: spectroscopy, spectral pyrometry, laser ignition, lignite, pentaerythritol tetranitrate.

Введение. Исследование процессов горения топлив, содержащих твердую пористую структуру и широкий набор конденсированных летучих компонентов, является важным направлением для теории и практики сжигания твердых топлив в энергетике и смежных областях. Ископаемые угли относятся к классу топливных веществ, которые условно состоят из двух основных компонентов: твердого углеродного вещества и летучих органических соединений. При подводе энергии (в том числе лазерного излучения) происходят частичное выделение летучих органических соединений в газовую фазу и их воспламенение с последующим зажиганием коксового остатка. В силу особенностей строения угольной матрицы физико-химические процессы, протекающие в углях при воздействии мощных лазерных импульсов, отличаются от процессов в однокомпонентных материалах: дисперсных металлах, графитах и т. п.

Исследование лазерного зажигания углей проводилось в [1–4] с использованием излучения неодимового лазера с длительностью импульса 0.1–5.0 мс. Процесс зажигания состоит из стадий пиролиза, зажигания летучих веществ и горения твердого остатка. Согласно [1–4], наиболее реакционноспособны угли с большим количеством летучих веществ, фронт пламени которых расположен в газовой фазе, тогда как для образцов с малой долей летучего вещества фронт пламени находится на поверхности частицы [2]. Важная особенность — поглощение большей части излучения продуктами пиролиза, что приводит к экранированию твердой частицы [2]. В [4] показана возможность образования фронта горения угольной пыли, взвешенной в воздухе при лазерном облучении. В [3] предложе-

LASER IGNITION AND FLAME TEMPERATURE OF LOW-DENSE MIXTURE COMPOSITIONS OF LIGNITE COAL AND PENTAERYTHRITOL TETRANITRATE

B. P. Aduev*, D. R. Nurmukhametov, Y. V. Kraft, Z. R. Ismagilov (Federal Research Center for Coal and Coal Chemistry SB of the Russian Academy of Sciences, Institute of Coal Chemistry and Chemical Materials Science, Kemerovo, 650000, Russia; e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru)

ны модели лазерного зажигания угля, включающие в себя процессы тепломассопереноса, пиролиза (с постоянной и распределенной энергией активации), горения в газовой фазе, гетерогенного горения твердого вещества, поглощения излучения твердым веществом и продуктами пиролиза. Таким образом, перспективы использования коротких импульсов лазерного излучения в режиме одиночных импульсов и частотной генерации для зажигания угля пока до конца не определены. Если для взвеси угольной пыли в воздухе удалось получить образование устойчивого фронта горения [4], то в случае зажигания прессованных образцов результаты более скромные с практической точки зрения [2, 3]. По-видимому, основная причина — относительно низкая скорость химической реакции и тепловыделения, которая приводит к необходимости прогревания слишком широкого слоя вещества и делает лазерное зажигание чистых образцов угля затруднительным. Для устранения этого недостатка могут быть использованы примеси веществ с большой теплотой разложения, введение которых позволит снизить критическую плотность энергии, требуемую для формирования устойчивой волны горения, что предлагается сделать в настоящей работе.

В [5] показано, что включения субмикронных частиц бурого и длиннопламенного газового угля в тэн в малых концентрациях (0.5 мас.%) для образцов с плотностью $\rho = 1.7 \text{ г/см}^3$ при воздействии коротких лазерных импульсов (14 нс, 1.064 мкм) приводят к взрывчатому разложению с критической энергией инициирования (порогом) $\sim 1 \text{ Дж/см}^2$, что сравнимо с результатами для композитных материалов тэн—ультрадисперсные металлы [6]. Нами изучены низкоплотные смесевые составы бурого угля и тэна ($\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$), которые не взрываются, но эффективно зажигаются лазерными импульсами. Следует отметить прикладной аспект проблемы. В настоящее время для разжигания мелкодисперсного угольного топлива применяется мазут, что снижает экономические показатели и наносит экологический вред окружающей природе. Ведется поиск других способов разжигания угольного топлива без использования мазута, с помощью, например, СВЧ излучения [7, 8]. С нашей точки зрения, необходимо изучение лазерного поджига угольного топлива.

Образцы и методика эксперимента. Использован бурый уголь Кайчакского месторождения (Кузнецкий угольный бассейн) со следующими характеристиками: содержание влаги $W^a = 8.3 \%$, зольность $A^d = 10.3 \%$, содержание летучих компонентов $V^{daf} = 48.3 \%$. Для изготовления образцов уголь предварительно измельчался в шаровой мельнице, затем просеивался через сито с размером ячеек 100 мкм. Порошок тэна синтезировался в лаборатории и имел узкое гранулометрическое распределение с максимумом распределения 1—2 мкм. Смесевые составы приготавливались следующим образом. На аналитических весах делались навески угля и тэна и механически перемешивались в необходимой пропорции. Для более равномерного перемешивания частиц смесь помещалась в гексан и перемешивалась в ультразвуковой ванне, проводились сушка смеси и навеска экспериментальных образцов. Образцы насыпной плотностью $\rho = 0.5 \text{ г/см}^3$ представляли собой навески массой 10 мг, помещенные в медный колпачок диаметром 5 мм и глубиной 2 мм.

В качестве источника лазерного излучения использован YAG:Nd³⁺-лазер (SOLAR Laser Systems LQ929, Минск, Беларусь), работающий в режиме свободной генерации на $\lambda = 1064 \text{ нм}$. Длительность импульса 120 мкс. Энергия лазерного излучения определялась с помощью пирозлектрического измерителя энергии PE50BF-C (Ophir[®] Photonics). Диаметр лазерного пучка 4 мм. Нестабильность энергии импульса лазера $\leq 3 \%$.

Схема эксперимента представлена на рис. 1. Энергия излучения лазера регулируется с помощью нейтральных светофильтров 3. Часть излучения (9 % энергии излучения) с помощью светоделительной пластины 4 отводится на пирозлектрический приемник 5, с помощью которого измеряется энергия лазерного излучения. С помощью поворотного зеркала 6 и линзы 7 ($F = 25 \text{ см}$) лазерное излучение фокусируется на образец 8. Кинетика интегрального по спектру свечения и вероятность зажигания смесей уголь—тэн измерены с помощью фотоумножителя Hamamatsu H-10707-21 9. Спектрально-кинетические характеристики свечения образца и пламени, возникающего при зажигании частиц угля, измерены с помощью спектрофотохронографа. Спектрофотохронограф состоит из полихроматора 13 на базе дифракционной решетки и фотохронографа 14. Изображение свечения образца (либо участков пламени) с помощью линзы 10 ($F = 10 \text{ см}$) строится в плоскости спектрально-временной щели 11. Отверстие в щели размером $0.2 \times 0.1 \text{ мм}$ определяет спектральное и временное разрешение регистрирующей системы. Изображение спектрально-временной щели с помощью линзы 12 ($F = 10 \text{ см}$) передается на вход полихроматора, где разлагается на спектральные составляющие, усиливается и разворачивается во времени фотохронографом. Спектрофотохронограф функционирует на базе электронно-оптического преобразователя (ЭОП), работающего в режиме линейной раз-

вертки (стрик-камеры). Полихроматор 13 разворачивает полосу спектра на входном экране ЭОП. Световая матрица с выходного экрана ЭОП считывается ПЗС-матрицей и передается на запоминающее устройство в компьютер 16 для последующей цифровой обработки. Спектральное разрешение 10 нм, временное определяется используемой разверткой стрик-камеры. Запуск лазера и развертки стрик-камеры в соответствующие моменты времени осуществляются с помощью импульсного генератора Г5-56 1.

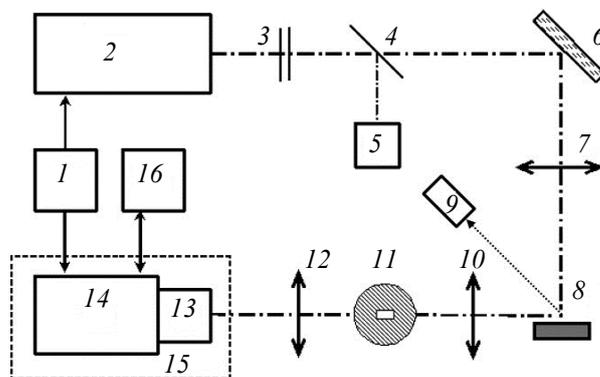


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки: 1 — блок синхронизации; 2 — импульсный YAG:Nd-лазер; 3 — нейтральные светофильтры, 4 — светоделительная пластина; 5 — пирозлектрический приемник; 6 — поворотное зеркало; 7 — линза (25 см); 8 — экспериментальная сборка с образцом, 9 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ); 10, 12 — линзы (10 см); 11 — спектрально-временная щель (повернута на 90°); 13 — полихроматор; 14 — стрик-камера; 15 — спектрофотохронограф “Взгляд-2А”; 16 — компьютер

Для измерения спектра пламени над поверхностью плоскость образца располагается перпендикулярно лучу лазера и параллельно оптической оси установки. При этом образец может перемещаться относительно оптической оси для регистрации свечения наиболее ярких участков пламени.

Результаты и их обсуждение. Исследованы кинетики свечения и критические плотности энергии (пороги) зажигания смесей частиц бурого угля с добавлением частиц тэна в диапазоне 0—50 мас.%. Десять образцов последовательно облучались одиночным импульсом лазерного излучения определенной энергии, регистрировалась кинетика свечения с помощью фотоумножителя. За вероятность зажигания смеси p принималось отношение зарегистрированных сигналов фотоумножителя (вспышек) к общему числу образцов. Далее варьировалась энергия лазерного излучения и эксперимент повторялся. Таким образом измерялась вероятность появления вспышки в зависимости от плотности энергии лазерного излучения (кривая “частоты”). Эксперименты повторялись для различных составов энергетических смесей. За порог зажигания принималась плотность энергии лазерного излучения H_{cr} , соответствующая 50 %-ной вероятности вспышки. Пороги зажигания в зависимости от состава смеси представлены на рис. 2.

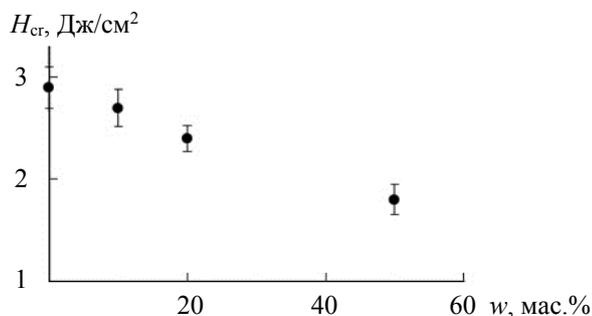


Рис. 2. Зависимость пороговой энергии зажигания смесевых составов от содержания тэна в образце

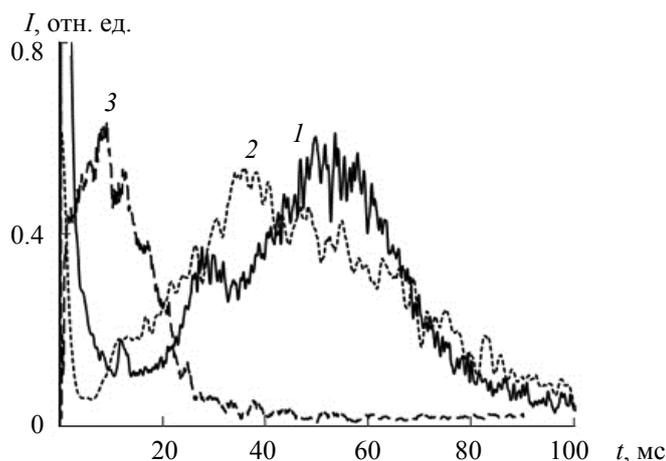


Рис. 3. Кинетики интенсивности свечения, возникающего при лазерном зажигании смесей с содержанием тэна в угле 0 (1), 20 (2) и 50 мас.% (3)

Отметим, что для порошка угля без добавок тэна порог зажигания $H_{cr} = 2.9 \text{ Дж/см}^2$. Порошок тэна без добавок угля не загорается при максимальных используемых плотностях энергии 20 Дж/см^2 . При увеличении содержания тэна в образце от 0 до 50 мас.% наблюдается отчетливое снижение порога зажигания. Кинетики интенсивности свечения, возникающего при лазерном зажигании смесей с различным содержанием тэна в угле, представлены на рис. 3.

Спектральные характеристики свечения пламени смесей измерены с помощью спектрофотометра. С помощью генератора задержанных импульсов I (рис. 1) выбраны моменты времени (τ_3) максимумов интенсивности свечения пламени. На рис. 4, а представлен спектр пламени смешанного состава бурого угля, содержащего 20 мас.% включений тэна. Для обработки этого спектра применен метод спектральной пирометрии [9]; построен спектр в координатах Вина [9] (рис. 4, б).

Спектральная интенсивность теплового излучения реального объекта описывается формулой Планка с коэффициентом излучения ϵ :

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

где $C_1 = 37418 \text{ Вт} \cdot \text{мкм}^4/\text{см}^2$; $C_2 = 14388 \text{ мкм} \cdot \text{К}$. В области Вина при $C_2/\lambda T \gg 1$ формулу (1) можно представить в виде

$$\ln(\lambda^5 I) - \ln(\epsilon C_1) = -C_2/(\lambda T). \quad (2)$$

Если ось абсцисс обозначить C_2/λ , а ось ординат $\ln(\lambda^5 I)$, то в случае теплового свечения должен выполняться линейный закон, причем по наклону прямой можно определить температуру светящегося тела [9].

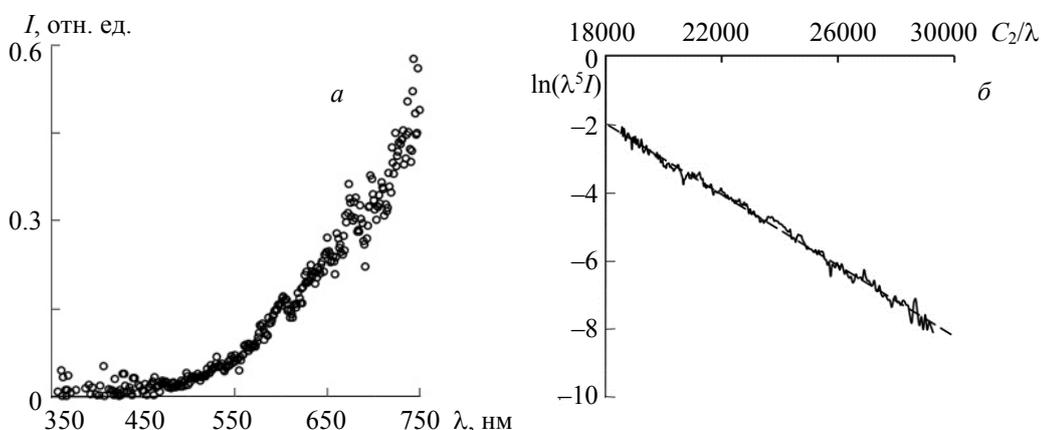


Рис. 4. Спектр свечения смешанного состава бурого угля, содержащего 20 мас.% включений тэна; а — в максимуме кинетики интенсивности свечения, $H = 3 \text{ Дж/см}^2$, $\tau_3 = 35 \text{ мс}$; б — в координатах Вина

Если спектр имеет планковский (тепловой) характер, то он должен представлять собой прямую линию [9]. Как видно из рис. 4, б, это условие выполняется, экспериментальный спектр аппроксимируется прямой линией с коэффициентом корреляции $R = 0.99$, по наклону которой можно определить температуру пламени [9]: $T = 1920$ К.

Аналогичные измерения для других смесевых составов и бурого угля без включений показывают, что все спектры имеют тепловой характер. Анализ спектров с использованием координат Вина позволяет определить температуру пламени исследуемых образцов. Зависимость температуры пламени от концентрации включений тэна в бурый уголь представлена на рис. 5.

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. Известно, что чистый порошок тэна практически прозрачен на $\lambda = 1064$ нм [10]. Поэтому, как отмечено выше, зажигание чистого тэна в условиях нашего эксперимента не осуществляется.

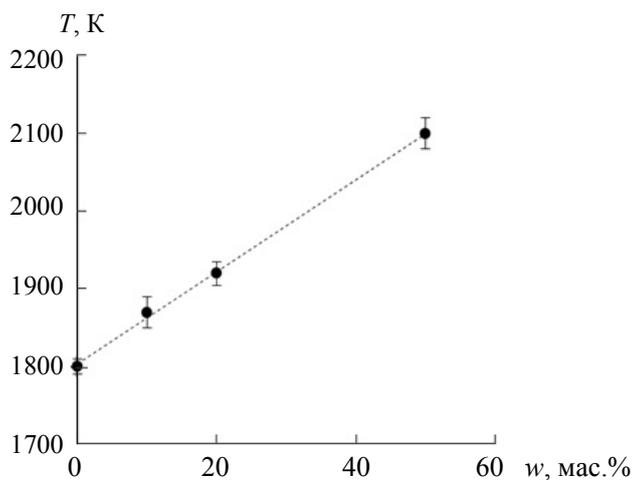


Рис. 5. Зависимость температуры пламени бурого угля и смесевых составов от содержания тэна в бурый уголь

Воздействие лазерного излучения на образцы угля исследовано нами в [11, 12]. Показано, что во время лазерного импульса происходит быстрый нагрев поверхности образца до 3000 К, связанный с поглощением лазерной энергии и инициированием химической реакции в частицах угля. В интервале 0.5—2.0 мс после воздействия лазерного излучения наблюдаются выделение и воспламенение летучих веществ над поверхностью образца. В интервале 10—100 мс происходят воспламенение и горение коксового остатка. Спектр свечения соответствует спектру свечения черного тела с температурой 1800 К. В связи с вышеизложенным полагаем, что лазерное излучение в смесевых образцах поглощается частицами угля. В результате их нагрева до температуры, необходимой для вспышки частиц тэна ($T \approx 488$ К [13]), вследствие экзотермической реакции загораются частицы тэна, которые поджигают окружающие частицы угля. Это приводит к снижению порога зажигания смеси (рис. 2), времени выгорания частиц угля (рис. 3) и повышению температуры пламени (рис. 4) от 1800 до 2100 К в интервале содержания тэна 0—50 мас.% в результате дополнительного энерговыделения при воспламенении частиц тэна.

Закключение. Показано, что применение лазеров эффективно для зажигания углей. Добавление включений энергетического материала (тэна) в бурый уголь приводит к монотонному снижению порога лазерного зажигания с 2.9 до 2.0 Дж/см² при увеличении концентрации включений от 0 до 50 мас.%. Методом спектральной пирометрии определена температура пламени. Экспериментально установлено, что при увеличении концентрации включений тэна в образец до 50 мас.% температура пламени возрастает от 1800 до 2100 К. При увеличении концентрации включений тэна максимумы свечения смеси смещаются в область более коротких времен, что свидетельствует о более быстром выгорании частиц угля.

Работа выполнена в рамках госзадания ИУХМ ФИЦ УУХ СО Российской АН (проект АААА-А17-117041910150-2).

-
- [1] **D. Zhang.** *Combust. Flame*, **90** (1992) 134—142
- [2] **T. X. Phuoc, M. P. Mathur, J. M. Ekmann.** *Combust. Flame*, **93** (1993) 19—30
- [3] **T. X. Phuoc, M. P. Mathur, J. M. Ekmann, P. Durbetaki.** *Combust. Flame*, **94** (1993) 349—362
- [4] **Masayuki Taniguchi, Hironobu Kobayashi, Kenji Kiyama, Yoshio Shimogori.** *Fuel*, **88** (2009) 1478—1484
- [5] **Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина, Р. Ю. Ковалев, А. П. Никитин, А. Н. Заостровский, З. Р. Исмагилов.** *Физика горения и взрыва*, **52**, № 5 (2016) 108—115
- [6] **Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, А. А. Звекон, А. П. Никитин, А. В. Каленский.** *Физика горения и взрыва*, **52**, № 6 (2016) 108—115
- [7] **М. Ф. Жуков, Е. И. Карпенко, В. С. Перегудов, С. Л. Буянтуев, В. Е. Мессерле, А. Н. Тимошевский, З. Б. Сакипов, Г. А. Десятков, В. С. Энгельшт, В. Ц. Гурович.** *Плазменная безмазутная растопка котлов и стабилизация горения пылеугольного факела*, Новосибирск, Наука (1995)
- [8] **В. И. Казанцев, Д. М. Ваврив, П. М. Канило, Н. И. Расюк, К. Шунеман, С. В. Грицаенко, А. В. Тымчик, А. В. Мессерле.** *Теплоэнергетика*, № 12 (2002) 39—44
- [9] **А. Н. Магунов.** *Приборы и техника эксперимента*, № 4 (2009) 5—28
- [10] **E. D. Aluker, A. G. Krechetov, A. Y. Mitrofanov, D. R. Nurmukhametov, M. M. Kuklja.** *J. Phys. Chem. C*, **115**, N 14 (2011) 6893—6901
- [11] **Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина, Р. Ю. Ковалев, А. Н. Заостровский, З. Р. Исмагилов.** *Хим. физика*, **35**, № 12 (2016) 32—34
- [12] **Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Р. Ю. Ковалев, Я. В. Крафт, А. Н. Заостровский, А. В. Гудилин, З. Р. Исмагилов.** *Опт. и спектр.*, **125**, № 8 (2018) 277—283
- [13] **F. P. Bowden, A. D. Yoffe.** *Fast Reaction in Solid*, London, Butterworths Scientific Publications (1958)