

БАЗОВАЯ РОЛЬ КОАГУЛЯЦИОННО-КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ТЯЖЕЛЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ СВЧ ИНИЦИИРОВАНИИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ УГЛЕЙ (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ ПОДХОД И ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ)

¹Пащенко С.Э., ²Саломатов В.В., ²Алексеев С.В.,
³Пащенко С.С., ³Каляда В.В., ³Мадирбаев В.Ж.,
³Гартвич Г.Г., ³Зарвин А.Е.

¹ООО СВЧ АСТ, НГУ, ²ИТ СО РАН, ³НГУ, Новосибирск

При воздействии на уголь проникающим в глубь угля СВЧ излучением образуется выброс газов и тяжелых углеводородов через образующиеся в матрице угля щели. Выбрасываемая смесь может вспыхивать, если достигаются критические условия воспламенения. Однако в литературе не рассматривалась до сих пор роль коагуляционных – конденсационных процессов тяжелых углеводородов в щелях углей и в приповерхностном слое угля, которые могут существенно повлиять как на параметры воспламенения этого своеобразного синтез-газа, так и на скорость его горения.

1. Образование высокодисперсных частиц на стадии движения тяжелых углеводородов в угольной щели. Время движения в щели угля не более 10 – 100 мс. В объеме щели с большими концентрациями частиц чрезвычайно важен процесс броуновской коагуляции. При характерных константах коагуляции $K = 10(-8-10) \text{ см}^3/\text{с}$ и концентрации зародышей от $n = 10(15)-10(18) \text{ 1/см}^3$ характерное время коагуляционного процесса равно: $\Theta = 1/Kn$ – и составляет меньше 1 мкс. Порядковые различия времени коагуляции и времени сгорания агломерата приводит к образованию фракции частиц со средним размером от 0.05 и до 0.3 мк и параметром дисперсией логнормального распределения $\sigma_g = 1.3 – 1.8$.

2. Трансформация спектра распределения высокодисперсных частиц при движении в щели. При движении частиц конденсирующихся тяжелых углеводород внутри щели разноскоростной коагуляцией можно пренебречь из-за относительно небольших размеров частиц и основным процессом формирования спектра будет опять же броуновская коагуляция. Время нахождения частиц в щели (и при поверхностном слое) меняется от 0.001 с и до $t = 10$ с в конце горения угля (в конце СВЧ вспышки). При этом спектр распределения расширяется с узкого "самохраняющегося" с $\sigma_g = 1.3 – 1.4$ и размерам около 0.3 мк до спектра со среднемассовым размером в 2- 4 мк и $\sigma_g > 1.8$.

3. Трансформация спектра распределения высокодисперсных частиц на выходе из щели. Мы не готовы дать надежные численные оценки процессов трансформации спектра частиц, проходящих в факеле над щелью. В первом приближении предлагаем не учитывать эти изменения из-за малого времени пребывания частиц в факеле.

4. Трансформация спектра распределения нано-кластеров тяжелых углеводородов в процессе отбора образцов для анализа на аналитических химических приборах. Для каждого типа прибора и методов отбора важен свой

подход. Крайние случаи: для электронных микроскопов отбор на вакуумные отборники с характерным временем отбора от 0.001 секунды, и другой предельный случай, отбор в микрошприцы для масс-хроматографа, с временем нахождения углеводородов в ограниченном пространстве до 10 секунд (перенос и «вкальывание» шприца). В обоих случаях используются подходы и расчетные модели, ранее развитые нами для отбора проб при сжигании ракетных топлив.

Основные особенности методики исследования и проведения экспериментов: 1 – уголь помещается в резонатор в максимум пучности СВЧ напряжения, с учётом искажения формы полей самим куском угля, 2 – СВЧ мощность подается в резонатор сразу с максимальной интенсивностью, 3 – ИК изображения поверхности угля на длинах волн около 10 мкм формируются с частотой 9-10 Гц с разрешением по поверхности угля до 50 мкм в режиме погружения кремниевых выносных объективов в резонатор (модифицированная нами модель тепловизоров Ti25 и Ti32).

Для получения комплексной информации в процессе СВЧ активации в непосредственной близости к образцу (сантиметры и менее), кроме ИК-камер использовались: видеокамеры со спецоптическими насадками при скорости съемки от 1 и до 3500 кадров в секунду, фотоэлектрические анализаторы аэрозоль (ПК.ГТА 0,3-002) и нефелометры (ФАН-А) в режимах быстрой прокачки [1, 2] и нефелометрические головки с разрешением во времени до 1 мкс [3], вакуумные отборники аэрозолей и наночастиц от 3 нм и до 8 мкм, отборники газовых проб на высотах от 100 мкм над поверхностью и выше, включая и режим отбора непосредственно как из аэрозольного облака, так и из факела, при воспламенении аэрозольно-газовой смеси над поверхностью угля.

Для анализа отобранных газово-аэрозольных проб использовались: Хроматомасс-спектрометр GCMS-QP2010 Plus с двумя типами колонок, полевой хроматограф ЭХО. Особое внимание уделялось определению начальной газово-аэрозольной составляющей в атмосфере над поверхностью угля, в трещинах, в шурфах до 30 см в больших цельных кусках угля весом 700 кг, при механических воздействиях на уголь и трениях сверла в шурфах. Для анализа летучих компонент углей при комнатных температурах был использован метод «большой камеры по специальной схеме с квадрупольным масс-спектрометром.

На разных стадиях процесса СВЧ активации углей проводился анализ морфологического строения поверхностей активированных углей с помощью оптических микроскопов высокого разрешения, в различных участках оптического спектра. И эффективным (быстрый, без спецпрепарирования образца угля) стал метод исследования с помощью сканирующего электронного микроскопа и рентгеновского дифрактометра.

Основные типы наблюдаемых физико-химических процессов при СВЧ активации углей. В обычных температурных условиях до 50 – 70 С и при механических воздействиях небольшой интенсивности (разлом угля, медленное сдавливание микропрессом, небольшие обороты сверла в шурфе угольной матрицы) нами было показано, что выделение газовой и аэрозольной составляющей практически не отличается от фоновых значений. Основные аэрозольно-газовые процессы – выделение белой аэрозольной компоненты, появление черных аэрозолей микрометрового размера от «быстрых» трещин, возникают при $T > 150$ °С. Или при жестком, ударном разломе угля, и больших скоростях вращения сверла

с локальным перегревом до 300-350 °С. Эти данные позволили выбрать основные СВЧ режимы нагрева угля, которые не приводят к возникновению процессов возникновения «грубой – механической и тепловой» газовой и аэрозольной фазы над углем.

При помещении угля в СВЧ активатор ИК анализ максимальной температуры на образце даёт следующие зависимости (рис. 1). При $T > 350-450$ °С (в зависимости от скорости роста мощности СВЧ поля) возникает пламя с сажевой ИК компонентой, при условиях окисления в режиме обдува образца внешним воздухом. При этом время достижения температур воспламенения в кратерах разлома (обсуждается ниже) составляет порядка 10 секунд даже в слабо-градиентном СВЧ поле.

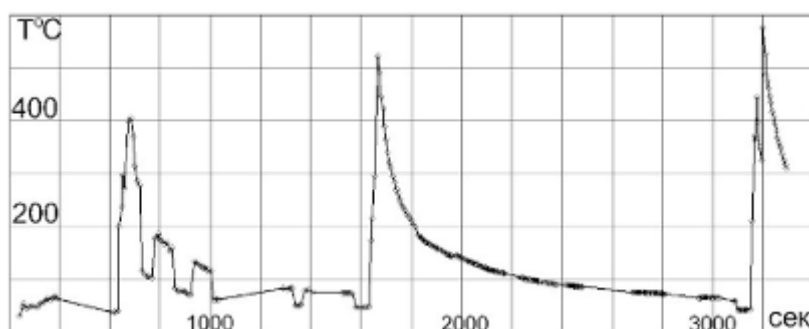


Рис. 1. Температурная кинетика СВЧ воздействия на уголь на основе определения ИК временных зависимостей температур вдоль канала трещины газовой-аэрозольных выбросов в угле.

Морфологический анализ временной динамики изменения поверхности с применением оптических и электронного сканирующего микроскопа, ИК микроскопа, созданного на базе Ti 25 в НГУ, высокоскоростной камеры (до 4000 кадров в секунду) показали ряд особенностей в возникновении трещин, выбросов аэрозольной органической компоненты, и её воспламенения на границе трещина – воздух.

На рис. 2 показаны типичные структуры поверхностных трещин, при этом зоны истечения газовой-аэрозольной фазы сосредоточены на небольших отрезках длины трещин с относительно равномерным интервалом. Особенно хорошо это видно при анализе изображения факела воспламенения на первых секундах процесса (рис. 3).

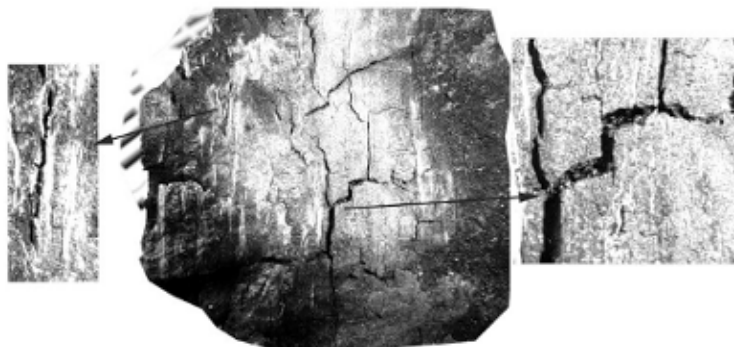


Рис. 2. Типичные структуры трещин в угле при СВЧ активации и выбросе нано-аэрозольных фракций тяжелых углеводородов.



Рис. 3. Структурная периодичность возникновения факела воспламенения вдоль СВЧ инициированной трещины в угле.

Локальные быстрые отборы проб газовой-аэрозольной фазы в объемах 0.1-0.5 см³ над поверхностью угля в разных режимах его нагрева (СВЧ, тепловой, механический) с анализом проб хромато-масс-спектрометр GCMS-QP2010 Plus с двумя типами колонок и полевой хроматограф ЭХО на трех типах хроматографических колонок. Наилучшие результаты для анализа спектра по массам тяжелых углеводородов средней летучести получены на колонке С25-18 М на неподвижной жидкой фазе OV. На рис. 4 показаны некоторые типы хроматограмм и масс-спектров. Отметим, что извлечение из таких данных полезной информации требует комплексного понимания стадий всего процесса и учета взаимодействия между собой и стенками отборников и колонок газовой органической фазы, наночастицы и аэрозолей.

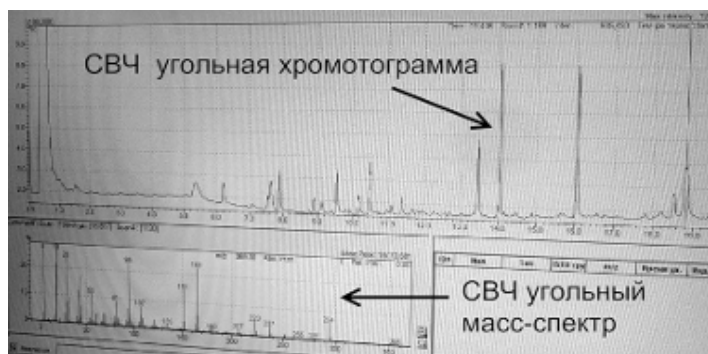


Рис. 4. Масс-хроматограмма, полученная на масс-спектрометре при СВЧ активации угля до 350 °С.

Моделирование основных характеристик аэрозольной фазы от этапа возникновения в глубине щели и до воспламенения над поверхностью угля.

Исходя из полученных экспериментальных данных, мы предложили следующую цепочку процессов, возникающих при СВЧ градиентом нагреве цельного куска угля: 1 – внутренний нагрев угля СВЧ локальным полем до возникновения водно-органической фазы высокого давления, 2 – неполный разлом угля на одиночные или небольшое количество трещин для «стравливания» внут-

ренного давления, 3 – полуэмпирический закон изменения распределения во времени температур по длине трещины (ИК тепловизорные, микротермопарные и расчетные данные) и в точках локального прорыва канальных выходов («жерло вулкана»), 4 – численная оценка скорости образования нанокластеров вдоль канала охлаждения при движении газовой органической компоненты по этому каналу, с высоким временным градиентом его охлаждения в первые секунды предвоспламенения, вдоль радиальной координаты всего куска угля, 5 – коагуляционный рост нанокластеров с одновременной диффузией на стенки канала с выделением теплоты конденсации, и истощением фазы газовой органической компоненты по длине кратера, 6 – выход аэрозолей размером до 0.5-2 мкм из кратера в окружении органической компоненты легких быстровоспламеняющихся фракций (расчет спектра коагуляционного процесса с истощением мономеров проводился по модели Смолуховского – Пащенко [1]), 7 – воспламенение газовой органической фазы в зонах перемешивания с воздухом при достижении температур воспламенения и горения вынесенных органических аэрозолей, как вторичного фактора устойчивости факела горения, 8 – процесс и численный анализ выноса наночастиц минеральной фракции (окись алюминия и кремния) из глубин перегретого угля с точки зрения их влияния на процессы скорости зародышеобразования в канале выноса органических аэрозолей [5] и каталитическое воспламенение через механизм дополнительного образования ОН радикала на их поверхности [4].



Рис. 5 Типичный выброс аэрозолей углеводородной фракции из микро-шурфа в цельном куске угля весом 700 кг.

Часть коагуляционно-аэрозольных процессов, из затронутых выше, нами исследовалось ранее [6-9], так как они возникают в физике горения ТРТ, в ракетных всплывающих облаках выхлопах, в горелках безсажевого горения нового типа. Типичный выброс из микро-шурфа цельного куска угля весом 700 кг аэрозолей углеводородной фракции показан на рис. 5. Количественные коагуляционно-испарительные расчеты распределения частиц по размерам и массам во времени их движения в щелях и над поверхностью проводились на основе численной модели Смолуховского – Пащенко [1].

ВЫВОД. Даже на сегодняшнем начальном этапе научного исследования процессов СВЧ активации углей ясно, что такая форма предобработки углей может занять важную нишу в угольной энергетике.

Литература

1. Пащенко С.Э., Сабельфельд К.К. Атмосферный и техногенный аэрозоль, (кинетические, электронно-зондовые и численные методы исследования.) часть. I и II, с. 310. Новосибирск 1993 г. АН РАН.
2. Пащенко С.Э., Зарко В.Е., Олейников Б.Д., Уткин С.М., Тихомирова Т.В., Власова С.П. Качественный анализ основных процессов, происходящих при образовании и распространении высокодисперсных аэрозолей окислов алюминия при открытом и стендовом сжигании крупногабаритных РДТТ и методы их исследования. В сб. "ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ СТРТ, ОТХОДОВ И ОСТАТКОВ ЖРТ В ЭЛЕМЕНТАХ РКТ". (Ред. С. М. Уткин, В.И. Марьяш.) Бийск, ФНПЦ «Алтай», 2000г, с. 133-143
3. Alekseenko S.V., Paschenko S.E., and Salomatov V.V. The burner for off-grade fuels on a new principle of Nanocluster combustion // 33rd International Symposium on Combustion, China, Beiling, 2010. P. 48-50.
4. Алексеенко СВ., Пащенко С.Э., Саломатов В.В. Нанокластерное инициирование горения некондиционных углеводородных топлив // Инж.-физ.ж., 2010, т. 10, №4. С. 682-693:
5. S.E.Pashenko, K.K.Sabelfeld, and K.P.Kutsenogii: Formation of the nuclei of the new phase on a surface of high dispersed aerosols (experiment and numerical simulation). Dokl. Akad. Nauk SSSR, 1981, v.261, N3, p.698-701.
6. Пащенко С.Э., Осоченко А.Е., Зарко В.Е. (ИХКиГ СО), Жарков А. С, Марьяш В.И, Уткин С.М. , Потапов М.Г, Т.В. (ФНПЦ "Алтай"). Полуэмпирическая модель основных процессов, происходящих при образовании и распространении высокодисперсных аэрозолей окислов алюминия при открытом сжигании крупногабаритных РТД, Сборник трудов НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ "ПРОБЛЕМНЫЕ ВОПРОСЫ МЕТОДОЛОГИИ УТИЛИЗАЦИИ СТРТ, ОТХОДОВ И ОСТАТКОВ ЖРТ В ЭЛЕМЕНТАХ РКТ" (редактор А.С. Жарков) г. Бийск, ФНПЦ "Алтай", 2003 г., с. 83-97.
7. Алексеенко С.В., Пащенко С.Э., Саломатов В.В. О возможном механизме нанокластерного инициирования горения углеводородных топлив в сажепаровом факеле // Монография "Исследования и разработки Сибирского отделения Российской академии наук в области энергоэффективных разработок". Отв. ред. чл.-корр. РАН СВ.Алексеенко. Серия "Интеграционные проекты СО РАН". – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2009. – 540 с.
8. Pashenko S.E., Zarko V.E., Osochenko A.V., and Hori K. Phenomenological Description of the Combustion Cloud Evolution upon Ground Testing of Large Solid Motors // 24th International Symposium on Space Technology and Science Miyazaki, Japan May 30 – June 6, 2004.
9. Саломатов В.В., Пащенко С.Э., Алексеенко СВ. Новый механизм нанокластерного горения некондиционных углеводородных топлив // Сб. научных трудов Всерос. научно-практич. конф. «Теплофизические основы энергетических технологий». – Томск, 2010. С. 3-14.