

УДК 544.452.14, 543.429.23

DOI: 10.15372/KhUR2021335

Исследование корреляционной связи между энергетическим порогом лазерного зажигания углей и степенью их ароматичности

Н. В. НЕЛЮБИНА¹, Я. В. КРАФТ¹, С. Ю. ЛЫРЩИКОВ¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

Аннотация

Проведено исследование корреляционной связи между энергетическим порогом лазерного зажигания углей и степенью их ароматичности. Для углей различных марок получены спектры ¹³C ЯМР СPMAS, из которых при помощи моделирования определены количественные данные о распределении углерода по структурным фрагментам. Показано, что с увеличением степени метаморфизма углей в их спектрах возрастает интенсивность сигнала ароматического углерода, а алифатического углерода, наоборот, уменьшается. Также с увеличением степени метаморфизма уменьшается содержание следующих углеродных фрагментов углей: CH₂, C–O–C, COOH. Определено направление корреляционной связи между энергетическим порогом зажигания каменных углей и степенью их ароматичности, установлена сила корреляционной связи.

Ключевые слова: уголь, лазерное зажигание, пороги зажигания, ЯМР-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Кузнецкий угольный бассейн – один из крупнейших эксплуатируемых угольных бассейнов мира, где на сравнительно небольшой территории сконцентрированы мощные залежи углей, пригодных как для энергетического использования, так и для глубокой переработки: коксования, получения сорбентов и чистого газообразного топлива, синтеза сырья для химической промышленности.

Пылеугольное топливо широко используется на объектах теплоэнергетики [1–4]. Горение частиц углей – сложный многостадийный процесс, включающий в себя пиролиз летучих веществ, горение газообразных органических продуктов в газовой фазе и нелетучего углерода [5]. Изучению физико-химических процессов, протекающих при зажигании частиц углей, посвящено много теоретических и экспериментальных ра-

бот [6–10]. Это объясняется высокой практической значимостью полученных результатов. Для исследования процессов зажигания частиц углей применяется лазерное излучение с использованием CO₂-лазеров непрерывного действия [10–13] и неодимовых лазеров [14–16].

Нарастающие экологические проблемы требуют перехода к технологиям сжигания топлив с пониженным выбросом загрязняющих веществ в атмосферу [17–19]. Однако для разработки подобных технологий необходимо проведение фундаментальных исследований, направленных на изучение корреляционных связей между физико-химическими свойствами углей и процессами, протекающими при их зажигании.

Известно, что химические свойства углей и их физическая структура меняются в зависимости от степени углефикации. При изучении структуры углей широко применяются инструментальные физико-химические методы, одним

из наиболее информативных считается метод ЯМР-спектроскопии [20].

В настоящей работе методом ^{13}C ЯМР-спектроскопии изучен ряд углей Кузнецкого угольного бассейна. Получены количественные данные о распределении углерода по структурным фрагментам углей, выявлены закономерности между порогом зажигания частиц углей и степенью их ароматичности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы

Объектами исследования служили угли Кузнецкого угольного бассейна 10 марок, соответствующие генетическому ряду. Марки используемых углей и места отбора проб приведены в табл. 1.

Угли измельчались в шаровой мельнице Pulverisette 6 (Fritsch, Германия). После измельче-

ния частицы угля просеивались через вибрационное сито с размером ячеек 200 мкм.

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Состав органической массы углей определяли методами элементного анализа. Характеристика исследованных образцов углей приведена в табл. 2.

Методы исследования

Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле регистрировались с помощью спектрометра Avance III 300 WB (Bruker, Германия) с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 МГц. Время контакта 1000 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 7 кГц. Образцы помещались в ротор из оксида циркония (диаметр 7 мм) и закрывались полимерной (Kel-F) крышкой. Из-

ТАБЛИЦА 1

Марки используемых углей и места отбора проб

Марка угля	Место отбора пробы
Б	разрез Кайчакский
Д	разрез "Камышанский" Северо-Талдинское месторождение, пласт 73
ДГ	шахта "им. В. Д. Ялевского", пласт 52
Г	шахта "им. Кирова", пласт Поленовский
Ж	шахта "Тихова", пласт 23
К	ООО "Участок Коксовый", пласт II внутренний
ОС	разрез "Томусинский"
СС	разрез "Бачатский"
Т	АО "Кузнецкивестстрой", пласт 19а
А	разрез "Бунгурский"

ТАБЛИЦА 2

Результаты технического анализа и элементного состава углей

Марка угля	Технический анализ, %			Элементный анализ ОМУ, %				
	W^a	A^d	V^{daf}	С	Н	N	S	O
Б	11.8	10.1	53.1	61.4	5.1	1.0	0.5	31.9
Д	7.6	6.2	44.5	74.4	5.3	2.3	0.5	17.5
ДГ	5.7	4.7	42.6	74.3	5.3	2.3	0.3	17.7
Г	1.2	3.3	40.4	81.3	5.8	3.1	0.2	9.6
Ж	0.8	7.8	33.3	80.2	5.2	3.0	0.4	11.2
К	0.6	4.9	21.3	87.7	4.6	2.2	0.4	5.1
ОС	0.1	6.7	19.8	84.8	4.2	2.0	0.3	8.7
СС	1.3	4.7	19.0	83.8	4.0	2.1	0.1	10.0
Т	0.5	6.2	14.4	89.7	4.1	2.0	0.4	3.8
А	0.4	3.6	7.7	89.6	3.3	1.8	0.4	4.9

Примечание. W^a – влага аналитическая; A^d – зольность; V^{daf} – выход летучих веществ; ОМУ – органическая масса угля.

мерение спектров проводилось при комнатной температуре. Химические сдвиги указаны относительно тетраметилсилана.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров ЯМР ^{13}C при помощи программного обеспечения Dmfit. Модель включала от 9 до 13 компонент (в зависимости от степени метаморфизма углей), соответствующих следующим группам углеродных атомов, которые характеризуются резонансным поглощением в областях спектра, м. д.: 235–187 – карбонильные группы ($\text{C}=\text{O}$); 187–171 – карбоксильные группы (COOH); 171–148 – ароматические атомы углерода, связанные с атомами кислорода ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$); 148–129 – ароматические атомы углерода ($\text{C}_{\text{ар}}$); 129–93 – протонированные ароматические атомы углерода ($\text{C}_{\text{ар}}\text{H}$); 93–67 – кислородзамещенные алифатические фрагменты ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 67–51 – метоксильные фрагменты (OCH_3); 51–25 – атомы углерода алкильных фрагментов (CH_2); 25–0 – концевые атомы углерода алкильных фрагментов (CH_3).

Степень ароматичности (f_a) вычисляли по следующей формуле: $f_a = (\text{C}_{\text{ар}}-\text{O} + \text{C}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{ар}}\text{H})/100$.

По результатам моделирования определяли относительную долю каждой группы углеродных атомов.

Спектры ^{13}C ЯМР CPMAS углей, зарегистрированные при времени контакта 1 мс, представлены на рис. 1. На указанных спектрах можно выделить две основных области, соответствующие

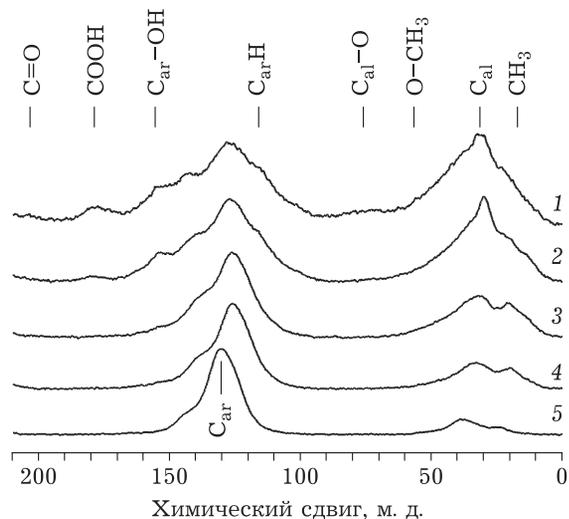


Рис. 1. Спектры ЯМР ^{13}C CPMAS образцов углей марок Б (1), Д (2), Ж (3), К (4), А (5).

щие резонансному поглощению углерода в составе алифатических (0–93 м. д.) и ароматических (93–171 м. д.) фрагментов. Также на спектрах хорошо разрешены максимумы поглощения карбонильных, карбоксильных групп и ароматических углеродов, связанных с кислородом.

Из полученных спектров при помощи моделирования с использованием программного обеспечения Dmfit были рассчитаны количественные данные о распределении углерода по структурным фрагментам (табл. 3). Видно, что с увеличением степени метаморфизма углей возрастает содержание ароматического углерода, а алифатического углерода, наоборот, уменьшается, что отражается в увеличении степени ароматичности f_a . Также следует отметить, что с ростом степени метаморфизма углей уменьшается содержание различных функциональных групп.

В наших предыдущих работах [21, 22] проведено измерение порогов лазерного зажигания частиц углей в ряду метаморфизма. В качестве источника излучения применялся YAG:Nd $^{3+}$ -лазер, работающий в режиме свободной генерации на длине волны $\lambda = 1064$ нм с длительностью импульса $\tau = 120$ мкс. Использовались порошкообразные образцы углей массой 20 мг с насыпной плотностью $\rho = 0.50 \pm 0.02$ г/см 3 , которые помещались в медный капсоль. Образцы углей облучались единичным импульсом лазера определенной энергии, и с помощью фотоэлектронного умножителя регистрировалась зависимость интенсивности излучения пламен частиц углей от времени. Для всех образцов углей обнаружены три последовательные стадии зажигания с характерными пороговыми плотностями энергии $H_{\text{cr}}^{(1)}$, $H_{\text{cr}}^{(2)}$ и $H_{\text{cr}}^{(3)}$. При воздействии импульсов лазера с плотностью энергии $H_{\text{cr}}^{(1)}$, соответствующей порогу обнаружения зажигания, над поверхностью образцов углей наблюдается пламя высотой $h \sim 1$ мм. Для всех образцов углей длительность излучения частиц углей на первой стадии зажигания соответствует длительности лазерного импульса. При достижении плотностью энергии лазерного импульса значения, соответствующего $H_{\text{cr}}^{(2)}$, характерного для каждой марки угля, над поверхностью образцов углей наблюдается пламя высотой $h \sim 3-5$ мм. При этом, помимо излучения во время лазерного импульса, наблюдается излучение образцов во временном интервале ~ 1 мс. При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного импульса $H > H_{\text{cr}}^{(2)}$ в случае определенных плотностей энергии $H_{\text{cr}}^{(3)}$, характерных для каждой марки угля, над образцами наблюдается пламя

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментарного состава образцов углей

Марка угля	Распределение углерода по структурным фрагментам, отн. %									f_a
	CH ₃	CH ₂	OCH ₃	C-O-C	C _{ар} H	C _{ар}	C _{ар} -O	COOH	C=O	
	Диапазон значений химических сдвигов резонансного поглощения, м. д.									
	0-25	25-51	51-67	67-93	93-125	125-148	148-171	171-187	187-235	
Б	1.25	26.82	0.39	8.36	10.58	42.03	4.64	4.52	1.41	0.57
Д	4.20	25.46	0.49	2.18	10.55	48.61	5.96	1.72	0.83	0.65
ДГ	3.74	26.28	0.58	2.37	10.22	50.23	4.35	1.50	0.73	0.65
Г	5.63	23.03	2.42	0.53	7.19	55.44	4.79	0.98	-	0.67
Ж	6.19	18.55	2.03	0.19	5.44	64.88	2.09	0.64	-	0.72
К	4.58	11.45	1.66	0.32	5.92	73.60	1.90	0.59	-	0.81
ОС	4.91	10.61	1.50	0.31	6.00	73.97	2.09	0.62	-	0.82
СС	4.61	9.62	0.94	0.45	6.72	73.38	3.30	0.98	-	0.83
Т	3.70	8.25	0.66	0.57	6.48	79.13	0.84	0.38	-	0.86
А	2.60	2.66	0.69	0.62	5.91	85.76	1.67	-	-	0.93

Примечание. 1. f_a – степень ароматичности: $f_a = (C_{ар-O} + C_{ар} + C_{арH})/100$. 2. Прочерк – сигнал отсутствует.

высотой до 10 см (для бурого угля) и до 5 см (для каменных углей и антрацита). На третьей стадии зажигания, помимо излучения, свойственного для первой и второй стадий зажигания, регистрируется излучение образцов во временном интервале ≥ 10 мс.

Первая стадия зажигания связана с зажиганием реакционно-активных микровыступов на поверхности частиц угля. На рис. 2 приведена микрофотография излучения частицы угля марки Ж размером 0.4×0.4 мм при воздействии импульса лазера с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(1)}$. На снимке наблюдаются точки размером $d \geq 1$ мкм, что соответствует зажиганию микровыступов на поверхности частицы угля. Теоретические расчеты [23, 24] показывают, что увеличение тем-

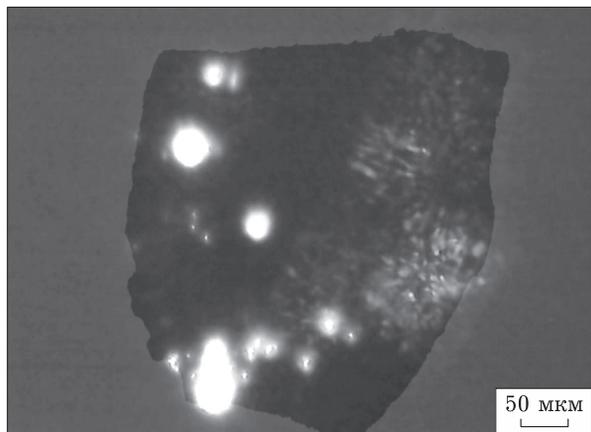


Рис. 2. Микрофотография излучения частицы угля марки Ж размером 0.4×0.4 мм при воздействии импульса лазера с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(1)}$.

пературы частиц углей, в первую очередь, приводит к разрыву алифатических цепочек в макромолекуле угля, что может приводить к образованию смолы, летучих веществ и нелетучего остатка. По-видимому, на второй стадии зажигания наблюдается именно этот процесс. В нашей предыдущей работе [25] был измерен спектр свечения пламени частиц бурого угля на второй стадии зажигания. В спектре обнаружены свечения пламени СО и возбужденных молекул H_2^* и H_2O^* , а также свечение, принадлежащее вылетающим раскаленным частицам угля либо макромолекулам смолы [26] и описывающееся формулой Планка. На второй стадии зажигания, с нашей точки зрения, осуществляется разрыв алифатических цепочек в макромолекуле угля, что может приводить к образованию и зажиганию смолы и летучих веществ, а также формированию нелетучего остатка. В теоретической работе [24] показано, что наиболее термически стойкой является ароматическая часть макромолекулы угля. Если принять качественное объяснение процессов на второй стадии зажигания, изложенное выше, то на третьей стадии, по-видимому, происходит зажигание ароматической части нелетучего остатка угля.

На рис. 3 представлена зависимость третьего порога зажигания частиц углей $H_{cr}^{(3)}$ от степени ароматичности f_a . Значения порогов зажигания взяты из нашей работы [22].

Видно, что для частиц каменных углей наблюдается корреляционная связь между энергетическим порогом лазерного зажигания углей и степенью их ароматичности. Связь прямая,

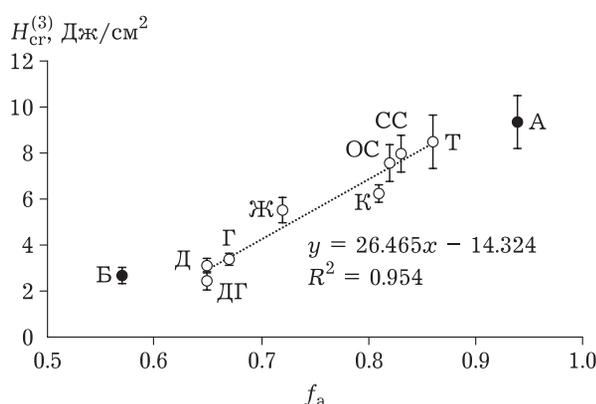


Рис. 3. Зависимость третьего порога зажигания $H_{cr}^{(3)}$ частиц углей разных марок от степени ароматичности f_a .

сильная и достоверная: коэффициент корреляции $R = 0.977$, ошибка коэффициента корреляции $\sigma_R = 0.076$, доверительная вероятность $p > 0.99$. С ростом степени углефикации количество и длина алифатических заместителей ароматического ядра уменьшается. Также сильно снижается содержание кислорода в функциональных группах, происходит увеличение полиароматического ядра макромолекулы, что подтверждается данными ЯМР-спектроскопии. Эти изменения приводят к увеличению термической стабильности органической массы угля. Например, в работе [27] методами термического разложения показано, что в окислительной среде температурный интервал интенсивной деструкции образцов углей марок Д, ДГ, ГЖО, Ж, К, КС и ОС смещается от 338–568 до 445–620 °С.

Известно, что продукты термического разложения частиц углей и пламя, возникающее во время воздействия импульса лазера, частично экранируют поверхность образца угля [28]. В связи с этим, в дальнейшем планируется провести исследование влияния продуктов термического разложения частиц углей и пламени на плотность энергии, достигающей поверхности образца. Предполагается, что частицы углей высокой степени метаморфизма будут экранировать поверхность образца сильнее, чем угли низкой степени метаморфизма. Таким образом, поправки для третьего порога зажигания $H_{cr}^{(3)}$ частиц углей высокой степени метаморфизма будут более значительными, чем для частиц углей низкой степени метаморфизма, и, вероятно, зависимость $H_{cr}^{(3)}$ от f_a для всех исследованных марок углей будет более сильной.

Полученные результаты можно использовать для прогнозирования энергетических порогов зажигания порошкообразных образцов углей

при воздействии импульсного лазерного излучения ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс).

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что с увеличением стадии метаморфизма возрастает степень ароматичности углей.
2. Энергетический порог зажигания частиц каменных углей линейно возрастает с увеличением степени их ароматичности.

Авторы благодарят профессора Б. П. Адуева за помощь в интерпретации результатов и Д. Р. Нурмухаметова за участие в проведении экспериментов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект № 121031500513-4) и при финансовой поддержке РФФИ Кузбасс в рамках научного проекта № 20-43-420019 p_a (подготовка, анализ и микроскопия образцов) на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Kim K., Choi M., Li X., Deng K., Park Y., Choi G., Sung Y. Effect of exhaust tube vortex on NO_x reduction and combustion characteristics in a swirl-stabilized pulverized coal flame // *Fuel*. 2020. Vol. 260. Art. 116044.
- 2 Zhu J., Ouyang Z., Lu Q. An experimental study on NO_x emissions in combustion of pulverized coal preheated in a circulating fluidized bed // *Energy & Fuels*. 2013. Vol. 27, No. 12. P. 7724–7729.
- 3 Lu Q., Zhu J., Niu T., Song G., Na Y. Pulverized coal combustion and NO_x emissions in high temperature air from circulating fluidized bed // *Fuel Processing Technology*. 2008. Vol. 89, No. 11. P. 1186–1192.
- 4 Messerle V. E., Ustimenko A. B., Karpenko Yu. E., Chernetkiy M. Yu., Dektarev A. A., Filimonov S. A. Modeling and full-scale tests of vortex plasma-fuel systems for igniting high-ash power plant coal // *Thermal Engineering*. 2015. Vol. 62, No. 6. P. 442–451.
- 5 Essenhigh R. H., Misra M. K., Shaw D. W. Ignition of coal particles: A review // *Combustion and Flame*. 1989. Vol. 77, No. 1. P. 3–30.
- 6 Essenhigh R. H. Combustion and flame propagation in coal systems: A review // *Symposium (International) on Combustion*. 1977. Vol. 16, No. 1. P. 353–374.
- 7 Annamalai K., Ryan W. Interactive processes in gasification and combustion – II. Isolated carbon, coal and porous char particles // *Progress in Energy and Combustion Science*. 1993. Vol. 19, No. 5. P. 383–446.
- 8 Annamalai K., Ryan W., Dhanapalan S. Interactive processes in gasification and combustion – Part III: Coal/char particle arrays, streams and clouds // *Progress in Energy and Combustion Science*. 1994. Vol. 20, No. 6, P. 487–618.
- 9 Merzhanov A. G., Averson A. E. The present state of the thermal ignition theory: An invited review // *Combustion and Flame*. 1971. Vol. 16, No. 1. P. 89–124.
- 10 Phuoc T. X., Mathur M. P., Ekman J. M. High-energy Nd-YAG laser ignition of coals: Modeling analysis // *Combustion and Flame*. 1993. Vol. 94, No. 4. P. 349–362.

- 11 Qu M., Ishigaki M., Tokuda M. Ignition and combustion of laser-heated pulverized coal // *Fuel*. 1996. Vol. 75, No. 10. P. 1155–1160.
- 12 Norman F., Berghmans J., Verplaetsen F. The dust explosion characteristics of coal dust in an oxygen enriched atmosphere // *Procedia Engineering*. 2012. Vol. 45. P. 399–402.
- 13 Norman F., Berghmans J., Verplaetsen F. The minimum ignition energy of coal dust in an oxygen enriched atmosphere // *Chemical Engineering Transactions*. 2013. Vol. 31. P. 739–744.
- 14 Chen J. C., Taniguchi M., Narato K., Ito K. Laser ignition of pulverized coals // *Combustion and Flame*. 1994. Vol. 97, No. 1. P. 107–117.
- 15 Zhang D.-K. Laser-induced ignition of pulverized fuel particles // *Combustion and Flame*. 1992. Vol. 90, No. 2. P. 134–142.
- 16 Yang Q., Peng Z. Characteristics of plasma induced by interaction of a free-oscillated laser pulse with a coal target in air and combustible gas // *International Journal of Hydrogen Energy*. 2010. Vol. 35, No. 10. P. 4715–4722.
- 17 Widory D. Combustibles, fuels and their combustion products: A view through carbon isotopes // *Combustion Theory and Modelling*. 2006. Vol. 10, No. 5. P. 831–841.
- 18 Reddy M. S., Basha S., Joshi H. V., Jha B. Evaluation of the emission characteristics of trace metals from coal and fuel oil fired power plants and their fate during combustion // *Journal of Hazardous Materials*. 2005. Vol. 123, No. 1–3. P. 242–249.
- 19 Navarrete B., Vilches L. F., Cañadas L., Salvador L., Influence of start-ups with fuel-oil on the operation of electrostatic precipitators in pulverised coal boilers // *Environmental Progress*. 2004. Vol. 23, No. 1. P. 29–38.
- 20 Gupta R. Advanced coal characterization: A review // *Energy & Fuels*. 2007. Vol. 21, No. 2. P. 451–460.
- 21 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Зажигание каменных углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации // *Оптика и спектроскопия*. 2020. Т. 128, № 3. С. 442–448.
- 22 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Энергетические характеристики зажигания и кинетика свечения пламен дисперсных частиц углей различных стадий метаморфизма при воздействии лазерных импульсов // *Химия уст. разв.* 2020. Т. 28, № 6. С. 535–543.
- 23 Niksa S. The distributed-energy chain model for rapid coal devolatilization kinetics. Part I: Formulation // *Combustion and Flame*. 1986. Vol. 66, No. 2. P. 95–109.
- 24 Niksa S., Kerstein A. R. FLASHCHAIN theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation // *Energy & Fuels*. 1991. Vol. 5, No. 5. P. 647–665.
- 25 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Ковалев Р. Ю., Крафт Я. В., Заостровский А. Н., Гудилин А. В., Исмагилов З. Р. Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля // *Оптика и спектроскопия*. 2018. Т. 125, № 2. С. 277–283.
- 26 Li L., Tahmasebi A., Dou J., Lee S., Li L., Yu J. Influence of functional group structures on combustion behavior of pulverized coal particles // *Journal of the Energy Institute*. 2020. Vol. 93, No. 5. P. 2124–2132.
- 27 Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р., Журавлева Н. В., Фёдорова Н. И., Созинов С. А., Хицова Л. М., Потоккина Р. Р. Учение углей Кузбасса различных стадий метаморфизма методом термогравиметрического анализа // *Химия твердого топлива*. 2018. № 1. С. 7–11.
- 28 Phuoc T. X., Mathur M. P., Ekmann J. E. High-energy Nd-YAG laser ignition of coals: Experimental observations // *Combustion and Flame*. 1993. Vol. 93, No. 1–2. P. 19–30.