

УДК 694.949

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СПЕКТРОМЕТРА «КОЛИБРИ-2» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ ПЛАМЕНИ

© С. М. Борзов¹, В. И. Козик¹, В. А. Лабусов¹, Д. К. Шараборин²*Статья поступила 21 сентября 2016 г.*

Приведены результаты исследования свойств излучения пламени с использованием портативного многоканального спектрометра «Колибри-2», разработанного в ИАиЭ СО РАН. Прибор создан по оптической схеме Черни – Тернера с применением в качестве диспергирующего элемента плоской дифракционной решетки и линейки фотодиодов — в качестве приемника излучения. Конструкция спектрометра оптимизирована для получения спектра в любой из областей, лежащих в спектральном интервале 190 – 1100 нм. Установлено, что во внутренней реакционной зоне газового топлива присутствуют полосы радикалов, тогда как во внешней зоне преобладает излучение воды и сажи. Излучение пламени твердого топлива по спектральному составу близко к излучению внешней диффузионной зоны газового факела. Показано, что путем анализа спектров излучения для горелок с завихрителем может быть определена опасность срыва пламени по уменьшению интенсивности свечения радикалов в зоне нормального положения фронта, а также опасность проскока пламени — по появлению в спектре интенсивных линий натрия и калия. Полученные данные могут быть использованы при создании датчиков дистанционного оптического контроля устойчивости пламени углеводородов и определении информативных зон факелов.

Ключевые слова: спектрометр; излучение пламени; режимы горения; контроль процессов горения; «Колибри-2».

В настоящее время безопасность процессов горения на промышленных объектах обеспечивают системы непрерывного контроля наличия пламени на каждом горелочном устройстве [1]. При срыве пламени такие системы должны максимально быстро передать сигнал на механизмы, управляющие подачей топлива. Каждое такое событие приводит к необходимости повторного запуска установки и связанным с этим потерям энергии и топлива.

На сегодняшний день для контроля процессов горения известно большое количество методов, которые можно разделить на два класса: контактные и бесконтактные. Первые используют информацию, полученную от физических устройств, имеющих непосредственный контакт с пламенем или высокотемпературными средами. Вторые основаны на регистрации различными датчиками излучения, возникающего в процессе горения. В свою очередь, по способу получения данных контактные и бесконтактные методы делятся на активные и пассивные. В активных методах контроля осуществляется специальное воздействие на определенные характеристики пламени в целях последующего селективного выделения информации, однозначно характеризующей его наличие или отсутствие. В пассивных методах измеряют собственно характеристики излучения пламени.

Пассивные бесконтактные методы имеют определенные преимущества, поскольку основаны на регистрации различных параметров оптического излучения (интенсивность, частотный состав пульсаций, спектральный состав) и, следовательно, не вносят возмущений в газовый поток, более технологичны и эффективны в эксплуатации, а также применимы в широком температурном диапазоне.

Общим недостатком существующих систем контроля является то, что они ориентированы лишь на определение факта отсутствия пламени и не обеспечивают возможности прогнозирования его погасания. Данная работа направлена на разработку методов контроля процессов горения органических топлив в высокотемпературных энергетических установках. Основное внимание уделено выявлению опасности погасания газового пламени на основе определения спектральных параметров излучения, а также приведены результаты предварительных исследований трансформации спектральных свойств пламени на различных стадиях горения твердого топлива.

Описание спектрометра. Спектральный состав излучения пламени исследовали с применением портативного многоканального спектрометра «Колибри-2» [2]. Прибор создан по оптической схеме Черни – Тернера [3] с использованием в качестве диспергирующего элемента плоской дифракционной решетки и линейки фотодиодов в качестве приемника излучения. Оптическая схема и конструкция спектрометра «Колибри-2» оптимизированы для получения спектра

¹ Институт автоматизации и электрометрии СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² Институт теплофизики СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
e-mail: kozik@iae.nsk.su

высокого качества с низким уровнем фонового излучения в любой из областей, лежащих в спектральном интервале 190 – 1100 нм. Коротковолновая граница определяется поглощением излучения воздухом, а длинноволновая — краем спектральной чувствительности линейки фотодиодов. Выбор рабочей области осуществляется путем смены и поворота дифракционных решеток. Для введения излучения в спектрометр служит кварцевый конденсор или волоконно-оптический кабель.

Спектрометр включает герметичный корпус, наполненный инертным газом под избыточным давлением для увеличения срока службы. Обеспечена возможность установки дифракционной решетки под нужным углом для выбора рабочего спектрального интервала. Линейка фотодиодов используется в безкорпусном исполнении. В этом случае отсутствует паразитное излучение, возникающее в результате отражения от покровного стекла, что позволяет снизить уровень фона в зарегистрированном спектре. Стабилизация температуры линейки осуществляется с помощью двухкаскадного термоэлектрического модуля Пельтье и цифрового датчика температуры, находящегося в тепловом контакте с кристаллом линейки. С помощью специальных винтов линейку устанавливают таким образом, чтобы ее fotocувствительная поверхность находилась в области наилучшей фокусировки спектра. Входная щель шириной 7, 15 или 25 мкм выполнена методом фотолитографии на слое алюминия, нанесенном на поверхность сапфировой подложки. Для автоматической калибровки за входной щелью размещен электромеханический затвор, перекрывающий доступ излучения в спектрометр. На входе спектрометра установлена линза для фокусировки анализируемого излучения на входной щели. Спектрометр «Колибри-2» имеет следующие технические характеристики: рабочий спектральный диапазон — 190 – 1100 нм; обратная линейная дисперсия — 0,19 нм/диод; фокусное расстояние — 100 мм; относительное отверстие — 1:6; количество фотодиодов — 2580; размер фотодиода — $12,5 \times 1000$ мкм²; минимальное время экспозиции — 10 мс; максимальное время экспозиции — не ограничено; габариты — $150 \times 200 \times 80$ мм³; вес — 3 кг.

Режимы горения. Известно, что в случае ламинарного углеводородного пламени фронт горения представляет собой очень узкую светящуюся зону. Это свечение обусловлено в первую очередь эмиссией возбужденных продуктов горения [4]. Спектр излучения состоит из отдельных линий и полос. Интенсивность этих линий характеризует условия, в которых протекают реакции, и может быть использована для определения режима горения [5, 6].

Описание же процессов турбулентного горения предварительно перемешанной смеси является нетривиальной задачей. Наиболее популярный подход заключается в представлении такого пламени как ан-

самбля деформированных ламинарных пламен [7]. Согласно этому представлению движение фронта пламени предварительно перемешанной смеси является суперпозицией процесса распространения отдельных ламинарных пламен и процесса конвективного (или турбулентного) движения потока. Турбулентность осуществляет конвективный перенос компонентов топлива в сторону фронта пламени. При этом в каждом микрообъеме горение топлива идет по законам ламинарного горения, и фронт представляет собой достаточно широкую зону. Фактически горение при этом является серией микровзрывов, обладающей определенными статистическими характеристиками. С ростом интенсивности турбулентности конечные скорости химических превращений не дают возможности производить продукты горения настолько же быстро, насколько топливо подводится в зону реакции; в результате не полностью сгоревшие продукты удаляются из зоны реакции, что приводит к потерям тепла. Как следствие, температура пламени падает, и скорость реакции снижается. При некоторой температуре (около 1700 К для углеводородных топлив) полная скорость образования радикалов становится отрицательной и пламя неожиданно гаснет (происходит срыв пламени). Если же скорость подачи топливной смеси оказывается меньше, чем интегральная скорость фронта пламени, возникает другая опасность — опасность смещения фронта внутрь горелочного устройства, т.е. проскока пламени. Таким образом, представляется перспективной разработка методов контроля устойчивости горения, основанных на определении положения фронта пламени.

Экспериментальные исследования трансформации оптических свойств излучения газового пламени выполнены на многофункциональном экспериментальном огневом стенде, который состоит из регулируемых систем подачи топлива и воздуха, смесителя и горелочного участка. Стенд оснащен аппаратурой для бесконтактных измерений частотного состава пульсаций, пространственного распределения и спектрального состава излучения пламени. В качестве объекта исследования в лабораторных условиях взято пламя пропановоздушной смеси. Пропан подается из стандартного баллона, окислитель (атмосферный воздух комнатной температуры) — вентилятором. Расход воздуха и пропана контролируется блоками регулирования и измерения, включающими в себя системы клапанов и ротаметров, и может изменяться в пределах 0 – 1,5 и 0 – 0,2 л/с соответственно. Подготовка топливно-воздушной смеси проводится в смесителе. Стенд укомплектован горелочным участком со сменными соплами. Внутренние стенки сопел специальным образом профилировали для формирования равномерного распределения скорости потока на срезе.

В экспериментах использовали прямоточные горелки и горелки с закручивающими поток насадками с соплами различного диаметра. При выполнении из-

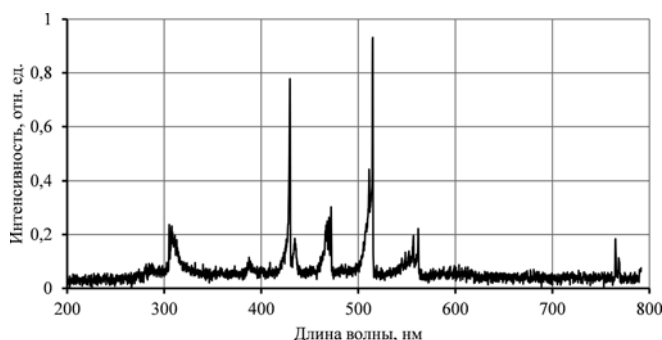


Рис. 1. Типичный спектр излучения углеводородного пламени

мерений направление наблюдения было перпендикулярно оси факела. При этом в поле зрения анализатора оказывалась первичная зона факела, являющаяся наиболее информативной в плане устойчивости горения.

Для детального исследования трансформации спектральных свойств пламени данной пространственной области регистрировали спектры $S_a(\lambda)$ излучения при различных соотношениях воздух/пропан (α). В каждом эксперименте при фиксированном расходе газа ступенчато увеличивали расход воздуха вплоть до срыва пламени.

Анализ полученных спектров (рис. 1) и их сравнение с известными спектрами промежуточных и конечных продуктов горения показывают, что регистрируемое свечение пламени обусловлено радикалами OH (308–320 нм), CH (431–438 нм) и C_2 (467–470; 513–516; 559–564 нм), причем соотношение интенсивностей отдельных полос меняется в зависимости от параметров горящих потоков. В частности, существенно изменяется соотношение интенсивностей полос радикалов CH и C_2 .

Для выделения из интенсивности полного свечения пламени интенсивности свечения промежуточных продуктов горения (радикалов OH, CH и C_2) и получения ее зависимости от α провели обработку полученных спектров $S_a(\lambda)$. Для этого вычисляли интегральную интенсивность в полосах испускания радикалов и в диапазонах между ними:

$$P_i(\alpha) = \int_{\Delta\lambda} S_a(\lambda) d\lambda.$$

Затем определяли собственную светимость радикалов:

$$R_i(\alpha) = P_i(\alpha) - \frac{P_{i-1}(\alpha) + P_{i+1}(\alpha)}{2}.$$

Типичные зависимости интенсивности полос испускания радикалов от показателя стехиометрии α для прямоточных горелок показаны на рис. 2. Видно, что эмиссия радикала C_2 максимальна при значениях α , близких к единице. Максимум эмиссии радикала CH смещен в область более бедных смесей. Уменьшение интенсивности эмиссии радикала OH практически не наблюдается вплоть до срыва пламени. Сам

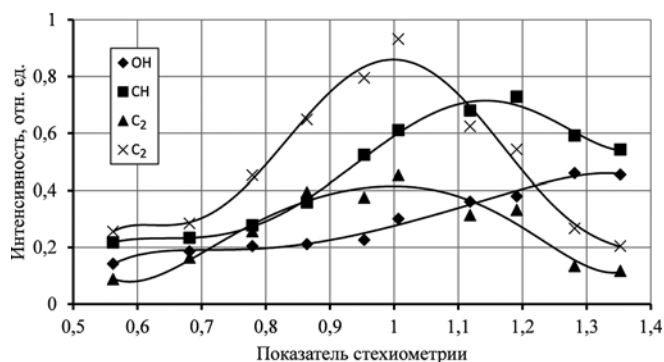
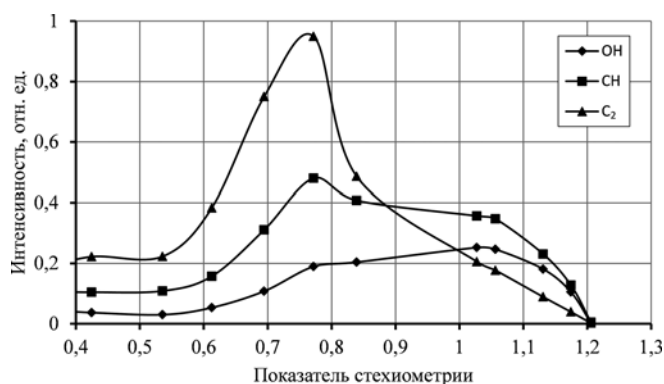
Рис. 2. Зависимость интенсивности полос испускания радикалов OH (308–320 нм), CH (430–438 нм) и C_2 (467–472; 513–517 нм) от показателя стехиометрии при расходе газа 8 мл/с для прямоточной горелки с диаметром сопла 10 мм

Рис. 3. Интенсивность полос испускания радикалов в зависимости от показателя стехиометрии при расходе газа 14 мл/с для горелки с закручивающей поток насадкой с диаметром сопла 15 мм

срыв пламени происходит действительно «внезапно». Для разных расхода газа и диаметров горелки срыв происходит при различных значениях показателя стехиометрии, при этом характер зависимости интенсивности полос испускания указанных радикалов от α не меняется.

Горение закрученной струи существенно отличается от случая прямоточных горелок: пламя уже не стабилизируется на сопле горелки, а может перемещаться вдоль ее оси, поэтому результаты измерений интенсивности излучения зоны у среза горелки напрямую зависят от положения фронта пламени. На рис. 3 приведены типичные зависимости интенсивности полос испускания радикалов OH, CH и C_2 от показателя стехиометрии при различном расходе газа для горелки с закручивающей поток насадкой. Следует отметить, что во время проведения данного эксперимента при значении $\alpha = 0,84$ пламя было близко к проскоку. Это привело к резкому уменьшению интенсивности эмиссии радикалов в поле зрения анализатора. Последующее увеличение подачи воздуха (до $\alpha = 1,02$) позволило избежать проскока и привело к увеличению интенсивности свечения до соответствующего показателю стехиометрии уровня. Дальнейшее увеличение

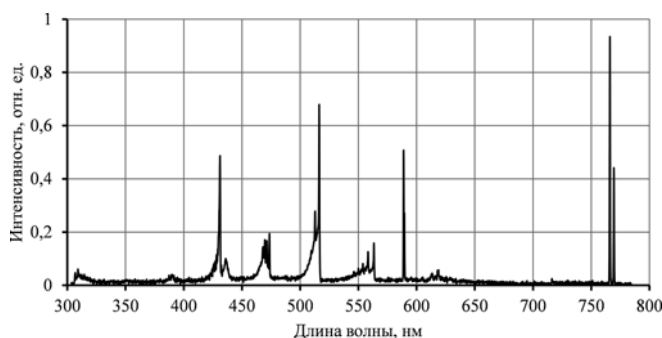


Рис. 4. Спектр излучения пламени со смещением зоны горения внутрь горелки

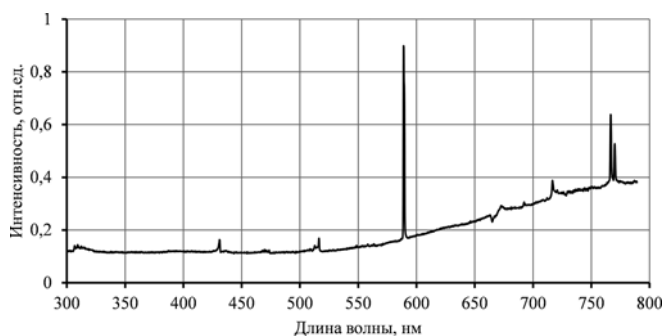


Рис. 5. Спектр излучения пламени в промышленном агрегате

расхода воздуха ($\alpha = 1,13$ и более) привело к смещению фронта пламени на значительное расстояние от среза горелки и, соответственно, к резкому уменьшению регистрируемой интенсивности, поэтому последовавший срыв пламени оказался вполне предсказуем.

При проведении данных экспериментов для прямоточных горелок погасание пламени происходило в результате его отрыва. Для горелок с закручивающими насадками в зависимости от параметров потока происходил либо отрыв пламени, либо проскок — смещение зоны горения внутрь горелки. В последнем случае в спектре излучения пламени появлялись дублеты спектральных линий натрия (589,0, 589,6 нм) и калия (766,5, 769,9 нм), входящих в состав антикоррозионных покрытий. Это вызвано тем, что смещение фронта горения внутрь горелки приводит к разогреву сопла и его разрушению газовым потоком. Типичный спектр излучения для этого случая приведен на рис. 4 (дублет спектральных линий натрия не разрешается).

Присутствие в спектре излучения пламени линий натрия и калия подтверждается и экспериментами на промышленных установках. На рис. 5 представлен спектр пламени водогрейного котла ПТВМ-50 тепловой станции ТС1 ГУП УЭВ ННЦ СО РАН. Для данного агрегата интенсивность указанных линий в спектре излучения может служить показателем степени разогрева горелочных устройств.

Следует отметить, что указанные закономерности трансформации спектра при изменении соотношения компонентов топливной смеси характерны лишь для внутренней реакционной зоны пламени предваритель-

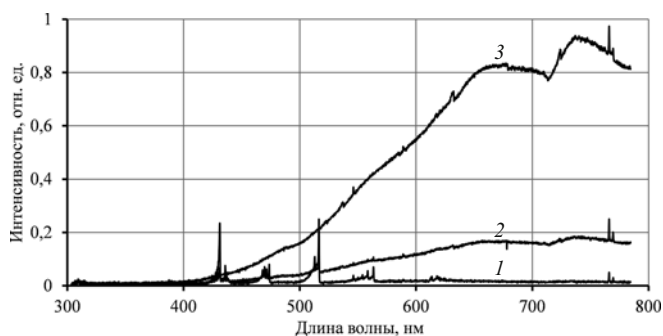


Рис. 6. Спектры излучения трех разных областей газового факела: 1 — внутренней реакционной зоны; 2 — центральной зоны; 3 — внешней зоны горения

но перемешанных газов. В случае диффузионного горения спектральный состав пламени принципиально меняется. На рис. 6 приведены спектры излучения трех разных областей газового факела (расположенных на различных расстояниях от среза горелки), полученные при исследованиях пламени модельного горелочного устройства на лабораторном стенде. Первая область соответствует внутренней реакционной зоне факела, вторая — центральной его части, третья — внешней зоне горения. В спектре излучения внутренней реакционной зоны присутствуют полосы радикалов CH (431–438 нм) и C_2 (467–472; 513–516; 559–564 нм) [4], тогда как в случае третьей зоны, где имеет место диффузионный процесс горения, преобладает свечение воды и сажи.

Исследования оптических свойств пламени пылеугольного топлива на различных стадиях горения проведены на испытательном стенде ИТ СО РАН тепловой мощности до 5 МВт. В применяемой технологии сжигания углей используют малогабаритную мельницу для механоактивированного микропомола угля и вихревой предтопок термоподготовки топлива пылеугольной горелки для розжига и стабилизации горения. На рис. 7 показано семейство спектров, полученных в процессе розжига (амплитуда сигнала увеличивается по мере прогрева топочного пространства). Здесь полосы радикалов C_2 и CH , характерные для газового пламени, не наблюдаются. В то же время наличие горизонтального участка на графиках, равно как и оценки по температуре пламени, говорят о том, что полученные спектры не являются спектрами равновесного излучения сажи. Видно, что по спектральному составу излучение угольного пламени близко к излучению внешней зоны газового факела. Вероятнее всего, наблюдается спектр излучения, возникшего в результате диффузионного горения легких фракций (обусловленный свечением молекул воды), а отдельные линии, как и в случае газового пламени, связаны с эмиссией натрия и калия.

Таким образом, показано, что спектрометр «Колibri-2» может быть эффективно использован при анализе спектров излучения пламени органического топлива.

По результатам экспериментов сделаны следующие выводы:

опасность срыва/проскока пламени для горелок с завихрителем может быть установлена по уменьшению интенсивности испускания радикалов в зоне нормального положения фронта;

смещение фронта пламени внутрь горелочного устройства (проскок) может быть установлено по появлению в спектре интенсивных линий натрия (589 нм) и калия (766,5, 769,9 нм);

во внутренней реакционной зоне газового факела присутствуют полосы радикалов CH и C_2 , тогда как во внешней зоне преобладает излучение воды и сажи;

по спектральному составу излучение пламени твердого топлива близко к излучению внешней диффузионной зоны газового факела.

Полученные данные могут быть использованы при создании датчиков контроля пламени углеводородов и определении информативных зон факелов.

Это позволяет проводить дистанционный оптический контроль устойчивости горения в условиях, характерных для высокотемпературных энергетических устройств, когда оптический доступ к потоку существенно ограничен и может осуществляться только через отдельные окна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борзов С. М., Шейшенов Ж. О. Селективная диагностика многофакельного горения в промышленных котлоагрегатах / Материалы

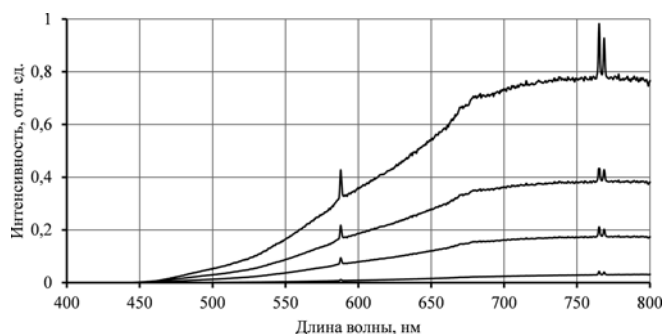


Рис. 7. Спектры излучения твердого топлива на различных стадиях розжига

- III Всероссийской школы-семинара «Энергосбережение — теория и практика». Москва, 21 – 29 сентября 2006 г. С. 265 – 269.
2. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697 – 707.
3. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. Изд. 2-е, перераб. и доп. — Л.: Машиностроение, 1975. — 312 с.
4. Гейдон А. Г. Спектроскопия пламен. — М.: Изд-во иностр. лит., 1959. — 382 с.
5. Борзов С. М., Гаркуша В. В., Козик В. И. и др. Селективная диагностика процессов горения в многогорелочных энергоблоках / Теплофизика и аэромеханика. 2006. № 2. С. 323 – 329.
6. Борзов С. М., Васков С. Т., Потатуркин О. И., Шейшенов Ж. О. Селективная диагностика многофакельного горения с использованием имитационного моделирования / Автометрия. 2008. № 2. С. 32 – 40.
7. Варнатс Ю., Маас У., Диббл Р. Горение. Физические и химические аспекты, моделирование, эксперименты, образование загрязняющих веществ / Пер. с англ. — М.: Физматлит, 2003. — 352 с.

UDC 694.949

APPLICATION OF A “KOLIBRI-2” SPECTROMETER TO THE STUDY OF THE FLAME RADIATION

© S. M. Borzov, V. I. Kozik, V. A. Labusov, and D. K. Sharaborin

Submitted September 21, 2016.

Study of the flame radiation properties on a portable multichannel spectrometer “Kolibri-2” developed at the Institute for Automation and Electrometry Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences is presented. The device is created according to Czerny – Turner’s optical circuit using plane diffraction grating as dispersive element and linear array of photo diodes as the radiation receiver. The structure of spectrometer is optimized to observe spectrum in any of the areas from the spectral interval 190 – 1100 nm. It is found that the bands of radicals are present within an internal gas fuel reaction zone, whereas radiation of water and soot prevail in the external zone. Radiation of the solid fuel flame is similar in spectral structure to radiation of external diffusion zone of a gas torch. It is shown that a possibility of flame blowout can be determined in analysis of the radiation spectra of the torches with swirlers through reduction of the intensity of radical luminescence in a zone of normal front position, whereas blowback – through occurrence of sodium and potassium spectrum lines. The obtained data can be used in developing sensors for remote optical control of the flame stability of hydrocarbons and determination of the torch informative zones.

Keywords: spectrometer; flame radiation; burning modes; monitoring of burning processes; “Kolibri-2”.

REFERENCES

1. Borzov S. M., Sheishenov Zh. O. Selective diagnostics of multitorch burning in industrial boiler units / Materials of the III All-Russian school-seminar "Energy saving — theory and practice." Moscow, September 21 – 29, 2006. P. 265 – 269 [in Russian].
2. Labusov V. A., Garanin V. G., Shelpakova I. R. Multichannel analyzers of atomic emission spectra: current state and analytical potentials / J. Anal. Chem. 2012. Vol. 67. N 7. P. 632 – 641.
3. Peisakhson I. V. Optics of spectral devices. 2nd edition. — Leningrad: Mashinostroenie, 1975. — 312 p. [in Russian].
4. Gaydon A. G. The spectroscopy of flames. — London: Chapman and Hall, 1957. — 279 p.
5. Borzov S. M., Garkusha V. V., Kozik V. I., et al. Selective diagnostics of burning processes in multitorch power units / Teplofiz. Aeromekh. 2006. N 2. P. 323 – 329 [in Russian].
6. Borzov S. M., Vas'kov S. T., Potaturkin O. I., Sheishenov Zh. O. Selective diagnostics of multiflame burning using simulation / Optoelectr. Instrument. Data Proc. 2008. Vol. 44. N 2. P. 118 – 124.
7. Warntz J., Maas U., Dibble R. W. Combustion. Physical and chemical fundamentals, modeling and simulation, experiments, pollutant formation. — Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2006. — 378 p.

УДК 661.12:543.552

ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ БЕТУЛИНА В ЭКСТРАКТАХ РАСТИТЕЛЬНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

© С. С. Калиева¹, Г. Б. Слепченко², Ю. А. Акенеев², Е. Е. Нурпейис²,
А. К. Ташенов¹, Е. А. Мамаева², А. А. Бакибаев³

Статья поступила 9 декабря 2016 г.

Методом вольтамперометрии на углеродсодержащих электродах установлена электрохимическая активность бетулина в водных растворах. Предложен способ идентификации бетулина по токам пиков окисления его активных функциональных групп и разработана методика его вольтамперометрического определения в растительных экстрактах в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Получены вольтамперные кривые для сухих экстрактов бетулина, очищенных различными способами. Правильность результатов определения подтверждена методом «введено – найдено».

Ключевые слова: бетулин; вольтамперометрия; стеклоуглеродный электрод; окисление; определение.

Пентациклический тритерпеноид бетулин ряда лупана (луп-20(29)-ен-3 β ,28-диол) — кристаллическое органическое вещество, обладающее противоопухолевой, антиоксидантной, противовирусной и др. биологической активностью [1], — является основным компонентом экстракта внешней коры березы [2 – 4]. Структуру и содержание бетулина и его производных достоверно устанавливают с использованием современных физико-химических методов анализа (тонкослойная хроматография, инфракрасная спектроскопия, ЯМР ¹H и ЯМР ¹³C спектроскопия, хромато-масс-спектрометрия). Так в работе [5] проведена идентификация диацетата бетулина методом ЯМР-спектроскопии. Авторами работы [6] изучен состав экстракта бересты и идентифицирован бетулин с использованием метода хромато-масс-спектрометрии. Обращенно-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ) проведены одновременно

экстракция и определение бетулина и бетулиновой кислоты из белой коры березы [7]. Из экстракта высушенного карпофора *Xanthoceras sorbifolia* Bunge хроматографическими методами был выделен и на основании спектральных данных идентифицирован бетулин [8].

Недостатками указанных методов являются высокая стоимость оборудования и расходных материалов, а также необходимость работы высококвалифицированного персонала. Следовательно, разработка новых, более чувствительных и селективных методов анализа до сих пор остается актуальной. В последнее время в качестве альтернативных физико-химических методов анализа органических веществ широкое применение получили электрохимические методы, в частности, вольтамперометрические, в том числе, инверсионная вольтамперометрия (ИВ). К преимуществам данного метода можно отнести экспрессность анализа, небольшие расходуемые количества образцов, простоту и дешевизну оборудования, отсутствие необходимости использования дорогостоящих реактивов [9].

На настоящий момент практически отсутствуют данные по электрохимическим (в том числе, вольтамперометрическим) способам определения пентацик-

¹ Евразийский национальный университет имени Л. Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан.

² Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия.

³ Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия; e-mail: miledi_2212@mail.ru