

Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля

© Б.П. Адуев¹, Д.Р. Нурмухаметов¹, Р.Ю. Ковалев¹, Я.В. Крафт¹,
А.Н. Заостровский¹, А.В. Гудилин², З.Р. Исмагилов¹

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
650000 Кемерово, Россия

² Институт общей физики РАН,
119991 Москва, Россия

e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 31.01.2018 г.

В окончательной редакции 24.04.2018 г.

Измерены спектрально-кинетические характеристики процесса воспламенения частиц пылевидного угля с размером частиц $\leq 100 \mu\text{m}$. Использовался лазер на иттрий-алюминиевом гранате с примесью неодима, работающий в режиме свободной генерации ($120 \mu\text{s}$). Обнаружены три стадии процесса, каждая из которых имеет пороговый характер. Во время лазерного импульса в интервале плотностей энергии $0.3\text{--}1.5 \text{ J/cm}^2$ происходит быстрый нагрев поверхности образца до 3000 K , связанный с поглощением лазерной энергии и инициированием химической реакции в частицах угля. В диапазоне плотностей энергии $1.6\text{--}2.1 \text{ J/cm}^2$ наблюдается выделение и воспламенение летучих веществ над поверхностью образца во временном интервале $0.5\text{--}2 \text{ ms}$. В спектрах свечения пламени можно выделить полосы, связанные с горением летучих веществ, в числе которых присутствует пламя CO , свечение возбужденных молекул H_2O , H_2 . При превышении плотности энергии $H > 2 \text{ J/cm}^2$ происходит воспламенение и горение коксового остатка во временном интервале $10\text{--}100 \text{ ms}$. Спектр свечения соответствует спектру свечения черного тела с температурой 1800 K .

DOI: 10.21883/OS.2018.08.46373.29-18

Введение

В настоящее время возможности физических методов зажигания угольных частиц изучены недостаточно. Сообщается об успешном применении зажигания угольной пыли с использованием плазмотрона [1]. При лазерном зажигании угольных частиц на воздухе выделенная энергия превышает затраты в 5 раз [2]. Эти факты свидетельствуют о необходимости фундаментальных исследований лазерного зажигания углей. Имеется ряд работ с использованием лазерного зажигания углей, в которых для регистрации применялись электронно-оптические методы [3–6], однако последовательные стадии зажигания и горения частиц угля отчетливо не выделены. Большинство исследователей суммарный процесс горения угольной пыли условно делят на четыре этапа: 1 — прогрев образца до воспламенения летучих веществ, 2 — горение летучих веществ в газовом объеме, 3 — прогрев коксового остатка до воспламенения, 4 — выгорание коксового остатка [7].

В нашей предыдущей работе начаты исследования лазерного зажигания каменного низкометаморфизованного длиннопламенного газового угля (марка ДГ, месторождение „Соколовское“, Кузбасс) [8]. Использовался YAG:Nd³⁺-лазер, работающий в режиме свободной генерации ($\tau = 120 \mu\text{s}$). Было обнаружено, что процесс воспламенения и горения образцов угля марки ДГ в зависимости от плотности энергии лазерного излучения

имеет три стадии, каждая из которых характеризуется пороговым зажиганием. Во время импульса облучения происходит нагрев и свечение поверхности образца в интервале плотностей энергии $H = 0.2\text{--}0.4 \text{ J/cm}^2$, которое прекращается с окончанием импульса. Как и в работах по взрывчатым веществам [9], за порог зажигания принимали H_{cr} , соответствующую 50% вероятности появления свечения. В данном случае $H_{\text{cr}}^{(1)} = 0.3 \text{ J/cm}^2$. При увеличении H в интервале плотностей $0.9\text{--}1.5 \text{ J/cm}^2$ (наряду со свечением во время импульса облучения во временном интервале $0.3\text{--}2 \text{ ms}$) наблюдается свечение пламени над поверхностью образца, которое мы связали с воспламенением летучих веществ, происходящем в результате экзотермических реакций в образцах угля. При этом $H_{\text{cr}}^{(2)} = 1.2 \text{ J/cm}^2$. И, наконец, при увеличении H в интервале плотностей энергии $1.6\text{--}3.6 \text{ J/cm}^2$ (наряду с двумя первыми стадиями) в миллисекундном интервале наблюдается свечение пламени над образцом, которое можно связать с горением коксового остатка. Порог зажигания $H_{\text{cr}}^{(3)} = 2.6 \text{ J/cm}^2$.

В настоящей работе исследовался бурый уголь Кайчакского месторождения. Экспериментально получены последовательные этапы воспламенения и горения частиц угля при воздействии неодимового лазера. На каждой стадии зажигания произведены спектрально-временные измерения с помощью спектрофотохронографа „ВЗГЛЯД-2А“ и дана интерпретация полученных результатов.

Объекты и методика

В работе использовали бурый уголь Кайчакского месторождения со следующими характеристиками: содержание влаги $W_a = 8.3\%$, зольность $A_d = 10.3\%$, содержание летучих компонентов $V_{daf} = 48.3\%$.

Исследовалась фракция угольных частиц с широким распределением по размерам ($d \leq 100 \mu\text{m}$) насыпной плотности $\rho = 0.5 \text{ g/cm}^3$. Подготовка образцов описана в [8].

Схема эксперимента в основном аналогична применяемой в работах [10,11], в которых исследовалось взрывчатое свечение композитов на основе тетранитрата пентаэритрита (тэна) с включениями наночастиц железа при воздействии лазерных импульсов. Для изучения зажигания угля проведена некоторая модернизация. Схема эксперимента представлена на рис. 1.

В качестве источника лазерного излучения использовали YAG: Nd³⁺-лазер, работающий в режиме свободной генерации на длине волны $\lambda = 1064 \text{ nm}$. Длительность импульса составляла $120 \mu\text{s}$, максимальная энергия в импульсе 1.5 J .

Излучение лазера (L) ослаблялось нейтральными светофильтрами (1), далее с помощью поворотного зеркала (2) и линзы (3) ($F = 25 \text{ cm}$) фокусировалось на образец (4).

Схема регистрации имела два канала. Кинетика интегрального по спектру свечения регистрировалась с помощью фотоумножителя Hamamatsu H-10707-21 (9). ФЭУ имело временное разрешение 0.5 ns . Второй канал предназначен для измерения спектрально-кинетических характеристик свечения образца и свечения пламени, возникающего при зажигании частиц угля. В первом случае образец располагался под углом 45° к лазерному

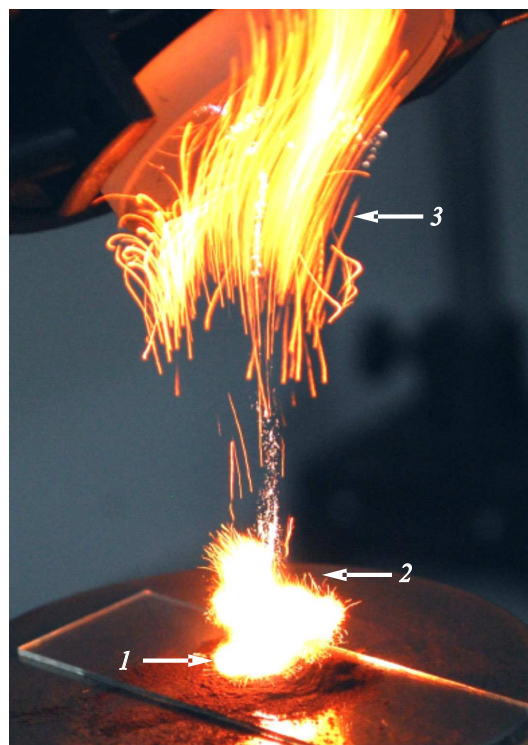


Рис. 2. Фотография горения образца угля после воздействия лазерного импульса с плотностью энергии $H = 2.5 \text{ J/cm}^2$. 1 — свечение непосредственно образца, 2 — свечение газовой фазы над поверхностью образца, 3 — вертикальное пламя.

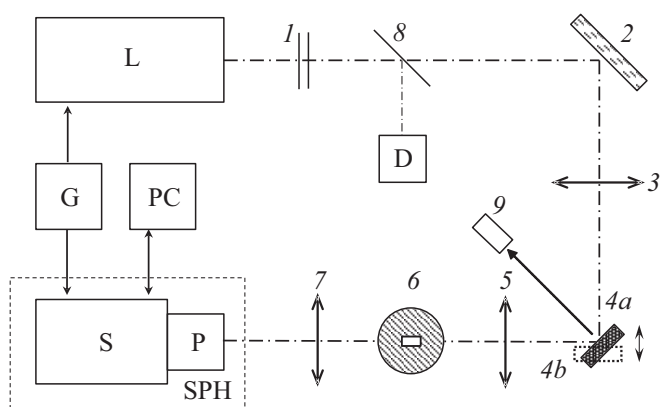


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки. 1 — нейтральные светофильтры, 2 — поворотное зеркало, 3 — линза ($F = 25 \text{ cm}$), 4a и 4b — экспериментальная сборка с образцом, 5, 7 — линзы ($F = 10 \text{ cm}$), 6 — спектрально-временная щель (на рисунке повернута на 90°), 8 — светоделительная пластина, 9 — фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), L — импульсный Nd:YAG-лазер, S — стрик-камера, P — полихроматор, SPH — спектрофотохронограф „ВЗГЛЯД-2А“, G — блок синхронизации, PC — ЭВМ, D — фотодиод.

лучу и оптической оси измерительной схемы (положение образца 4a на рис. 1). Во втором случае плоскость образца располагалась перпендикулярно лучу лазера и параллельно оптической оси установки (4b на рис. 1). При этом образец мог перемещаться относительно оптической оси для регистрации свечения наиболее ярких участков пламени.

Изображение образца (либо участков пламени) с помощью линзы (5) строилось в плоскости спектрально-временной щели (6) (на рис. 1 для наглядности щель развернута на 90°). Отверстие в щели имело размеры $0.2 \times 0.1 \text{ mm}$ и определяло спектральное и временное разрешение регистрирующей системы. Изображение спектрально-временной щели с помощью линзы (7) передавалось на вход полихроматора (P), на выходе которого полоска спектра с помощью фотохронографа (S) на базе электронно-оптического преобразователя (ЭОП), работающего в режиме линейной развертки (стрик-камеры), разворачивалась во времени. Световая матрица с выходного экрана ЭОП считывалась ПЗС-матрицей и передавалась на запоминающее устройство в компьютер (PC) для последующей цифровой обработки. Спектральное разрешение составляло величину 10 nm , временное разрешение определялось используемой разверткой стрик-камеры и на коротких развертках могло достигать значения 2 ns . В настоящей работе использовалась

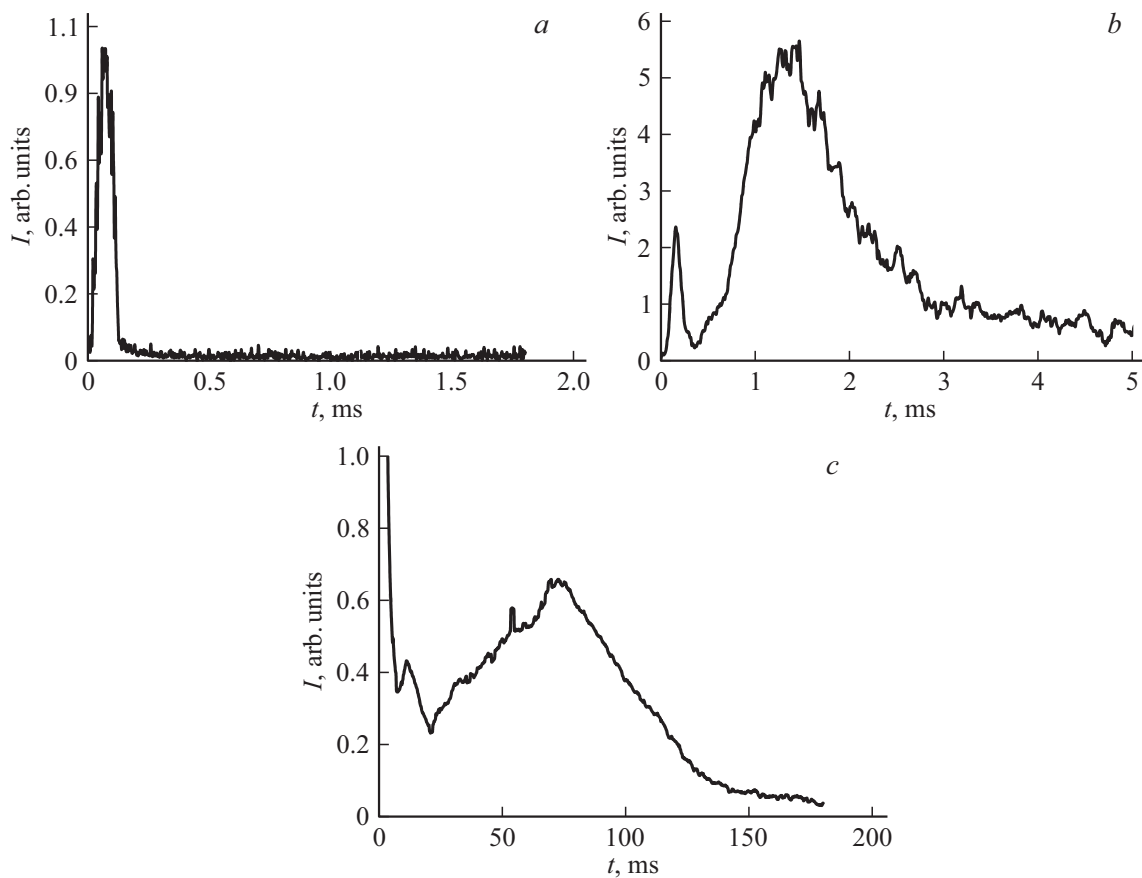


Рис. 3. Кинетика свечения при различных плотностях энергии лазерных импульсов: a — 0.5 J/cm^2 , b — 2 J/cm^2 , c — 2.5 J/cm^2 .

развертка 2.3 ms/frame , что соответствовало временному разрешению $2 \mu\text{s}$. Запуск лазера и развертки стрик-камеры в соответствующие моменты времени осуществлялся с помощью импульсного генератора Г5-56 (Г).

Зарегистрированный сигнал представлял матрицу, вертикальные элементы которой позволяли построить спектр свечения образца в диапазоне $350\text{--}750 \text{ nm}$ в определенный момент времени, а горизонтальные элементы — кинетику свечения образца на выбранной длине волны в пределах указанного выше спектрального диапазона.

Восстановление истинного спектра свечения проводилось с использованием метода эталонной лампы [12].

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлена фотография горения образца после воздействия лазерного импульса с плотностью энергии $H = 2.5 \text{ J/cm}^2$. На фотографии можно выделить три характерных детали: 1 — свечение непосредственно образца, 2 — свечение газовой фазы над поверхностью образца, 3 — вертикальное пламя.

Интегральную кинетику свечения в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов исследовали с

помощью фотоумножителя. Результаты представлены на рис. 3.

В диапазоне плотностей энергий $H = 0.3\text{--}1.5 \text{ J/cm}^2$ наблюдаются осциллограммы типа 1 (рис. 3, a), длительность свечения совпадает с длительностью лазерного импульса. Визуально свечение локализовано на поверхности образца. В диапазоне плотностей энергии $H = 1.5\text{--}2.0 \text{ J/cm}^2$ наблюдаются осциллограммы типа 2 (рис. 3, b), включающие свечение образца и пламя, появляющееся над его поверхностью с задержкой $0.5\text{--}2 \text{ ms}$. Причем для конкретного образца длительность импульса свечения может иметь значение от 2 до 4 ms. При превышении $H \geq 2.3 \text{ J/cm}^2$ наблюдаются осциллограммы третьего типа (рис. 3, c), включающие два первых типа свечения и пламя, возникающее во временном интервале $20\text{--}150 \text{ ms}$.

Как и в работе [8], определяли порог зажигания стадии H_{cr} . Для этого измерялись кривые вероятности зажигания (появления свечения, регистрируемого фотоумножителем) от плотности энергии лазера. Вероятность рассчитывали как $p = n/N$ [9], где N — число использованных образцов для каждого фиксированного значения H , n — число зарегистрированных вспышек. Результаты представлены на рис. 4. Из рис. 4 определили $H_{\text{cr}}^{(1)} = 0.6 \text{ J/cm}^2$, $H_{\text{cr}}^{(2)} = 1.9 \text{ J/cm}^2$, $H_{\text{cr}}^{(3)} = 2.8 \text{ J/cm}^2$.

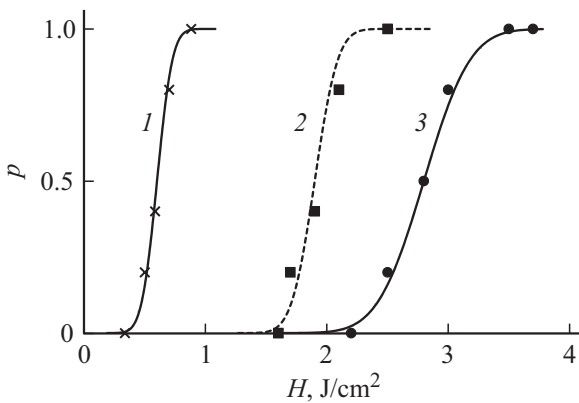


Рис. 4. Зависимость вероятности P возникновения характерного типа кинетики свечения (рис. 3) от плотности энергии H лазерного излучения.

Спектральные характеристики свечения, соответствующие каждой из трех стадий, возникающих в разных временных интервалах, исследовали с помощью спектрофотохронографа.

При расположении поверхности образца под углом 45° к лазерному излучению и оптической оси измерительной схемы (4a на рис. 1) в интервале плотностей энергии $0.3-1.5 J/cm^2$ регистрировалось свечение, спектр которого представлен на рис. 5, a (в данном случае приведен спектр, полученный при $H = 0.5 J/cm^2$).

Отметим также, что при расположении образца параллельно оптической оси (4b на рис. 1) также регистрировалось свечение с аналогичным спектром в том случае, когда оптическая ось проходила на расстоянии $d \leq 1$ mm над поверхностью образца.

Природа свечения может быть связана с двумя процессами: 1 — неравновесное свечение молекул, которые переходят в возбужденное состояние при поглощении энергии (люминесценция), 2 — равновесное тепловое свечение, возникающее в результате нагрева частиц угля, и, возможно, воспламенение и сгорание самых мелких из них с размером $\leq 1 \mu m$. В общем случае в спектрах могут присутствовать все виды свечения, если их интенсивности соизмеримы. Для проверки на принадлежность наблюдаемого свечения к тепловому применяли метод спектральной пирометрии с использованием координат Вина [13,14].

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

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

где $C_1 = 37418 W\mu m^4/cm^2$, $C_2 = 14388 \mu m K$.

В области Вина при

$$C_2/\lambda T \gg 1 \quad (2)$$

формулу (1) можно представить в виде

$$\ln(\lambda^5 I) - \ln(\epsilon C_1) = -C_2/(\lambda T). \quad (3)$$

Если по оси абсцисс откладывать значение C_2/λ , а по оси ординат $\ln(\lambda^5 I)$, то в случае теплового свечения должен выполняться линейный закон. Причем по наклону прямой можно определить температуру светящегося тела [13].

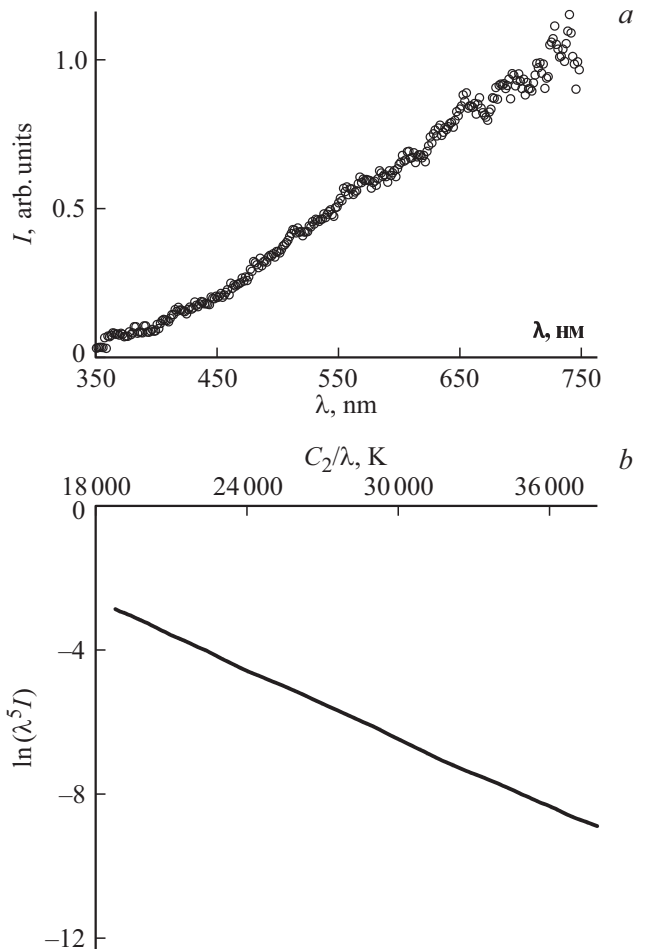


Рис. 5. Спектр свечения угля в максимуме кинетики рис. 3, a — прямые координаты, b — координаты Вина.

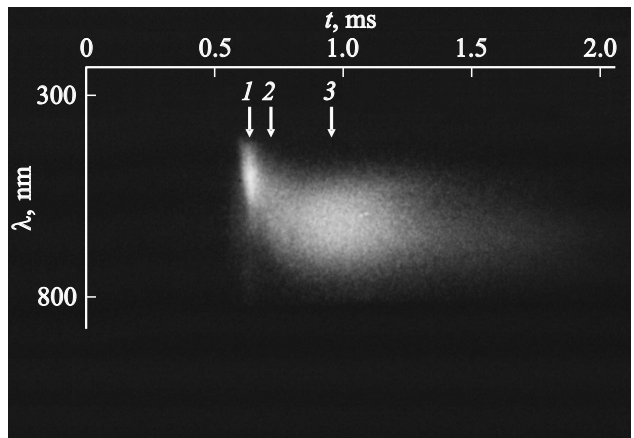


Рис. 6. Регистрограмма свечения пламени, зарегистрированная на выходном экране ЭОП, при воздействии импульсом лазера с плотностью энергии $2 J/cm^2$.

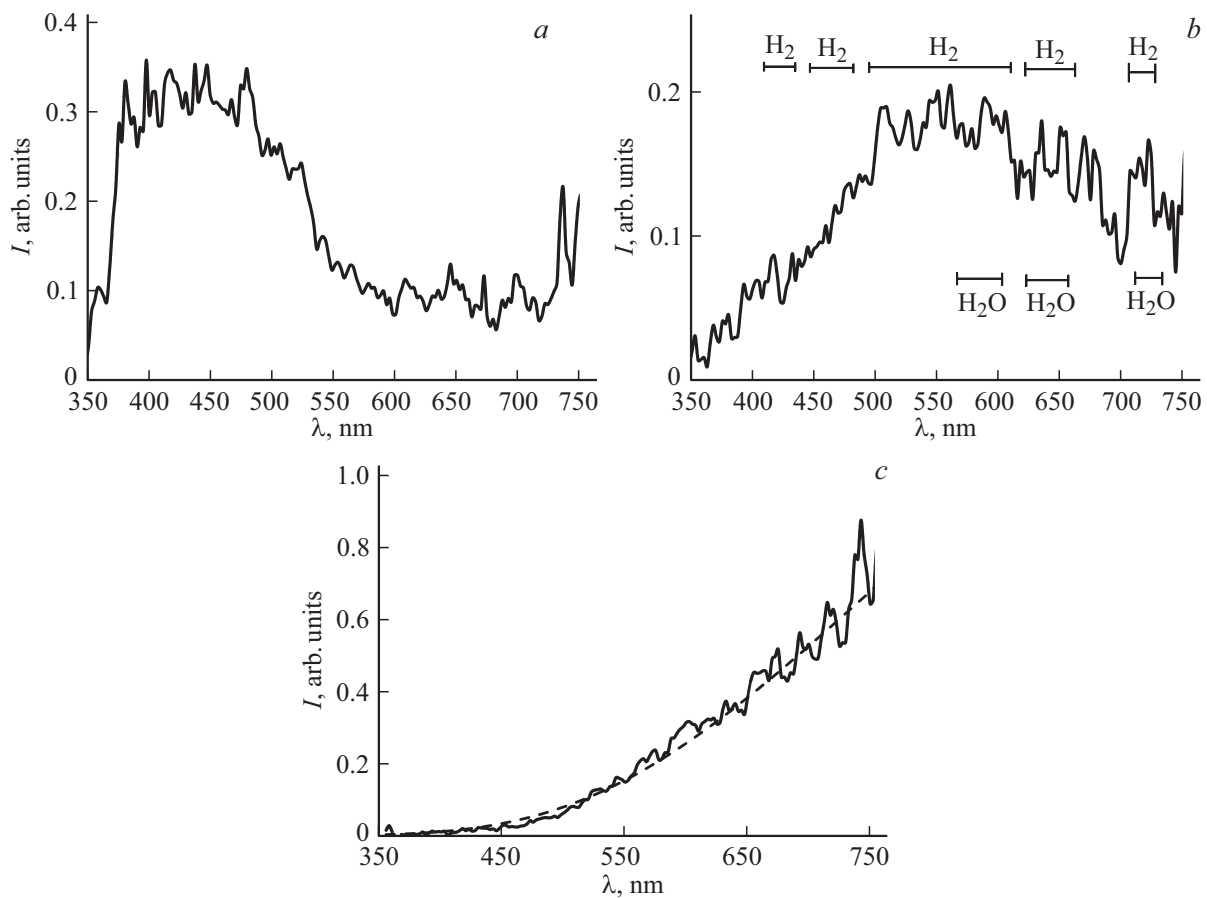


Рис. 7. Спектры свечения пламени в разные моменты времени (по данным рис. 6). *a* — в момент времени 1, *b* — в момент времени 2, *c* — в момент времени 3.

На рис. 5, *b* представлен спектр рис. 5, *a* в координатах Вина. Как видно из рис. 5, *b*, линейность наблюдаемого спектра с большой вероятностью позволяет идентифицировать свечение образца как тепловое. Определяемая по наклону прямой температура дает значение 3100 К.

Спектры пламен измеряли при расположении плоскости образца параллельно оптической оси измерительной схемы (4*b* на рис. 1) на длинных развертках стрик-камеры.

На рис. 6 представлена регистрограмма свечения пламени, зарегистрированная на выходном экране ЭОП, при воздействии импульсом лазера с плотностью энергии 2 J/cm^2 во временном интервале, соответствующем второму порогу зажигания.

На рис. 7 представлены спектры свечения, соответствующие моментам времени, указанным стрелками на рис. 6.

На данном этапе результаты можно трактовать следующим образом.

Во время импульса облучения происходит нагрев образца до высокой температуры, о чем свидетельствует тепловой спектр свечения (рис. 5). В результате в образце угля возникают последовательно-параллельные эндо- и экзотермические реакции [7], что, по-видимому,

приводит к дополнительному нагреву образца уже во время импульса облучения и выделению летучих веществ с последующим их воспламенением во временном интервале, соответствующем порогу $H_{\text{cr}}^{(2)}$.

Спектры на рис. 7, *a* и 7, *b* имеют явно нетепловой характер и, по-видимому, связаны с выделением и воспламенением летучих веществ. Попытаемся дать их интерпретацию с использованием литературных данных [15,16].

Спектр на рис. 7, *a*, согласно источникам, можно идентифицировать как свечение пламени окиси углерода. Пламя окиси углерода дает интенсивный сплошной спектр, простирающийся от 3000 \AA до длин волн больше 5000 \AA , а также большое число узких полос, не имеющих кантов, которые накладываются на этот континуум [16]. Наше спектральное разрешение (в совокупности с шумами ЭОП) не позволяет в данном случае корректно выделить узкие полосы. Однако положение регистрируемой полосы свечения позволяет предположить правильность интерпретации.

Наибольшую трудность вызывает интерпретация спектров на рис. 7, *b*. Из использованных литературных источников [15,16] можно предположить, что вклад в наблюдаемый спектр дают несколько составляющих. Во-

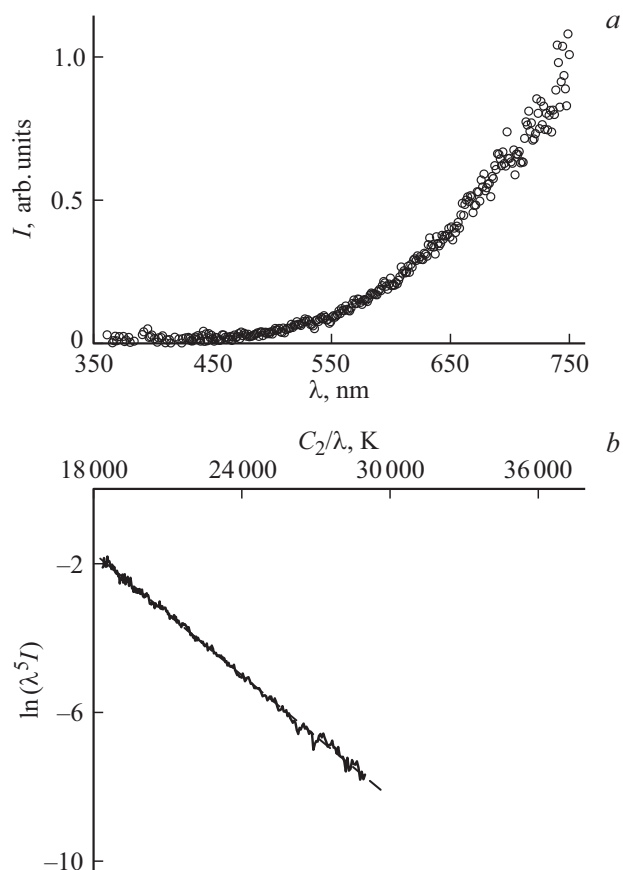


Рис. 8. Спектр свечения угля, соответствующий максимуму кинетики рис. 3, *c* (момент времени 75 ms). *a* — прямые координаты, *b* — координаты Вина.

первых, вращательно-колебательный спектр воды. Эти составляющие наблюдаются в спектрах всех пламен, содержащих водород (приложение 1 в [16]). Возможен вклад в свечение водородных молекул в оранжевой области (часто называемой „вторым“ спектром водорода) [15]. Линии свечения приведены в [15,16]. Спектральное расстояние между линиями свечения H_2O и H_2 [15,16] гораздо меньше спектрального разрешения нашей аппаратуры, поэтому на рис. 7, *b* нанесены горизонтальные линии, в которых достаточно густо расположены линии H_2O и H_2 согласно [15,16]. Для проверки приведенной интерпретации нами было проведено масс-спектрометрическое исследование летучих продуктов, выделяющихся из бурого угля при лазерном воздействии с использованием газоанализатора SRS QMS-300 в условиях, аналогичных применяемым в вышеописанных экспериментах. Плотность энергии лазерного излучения составляла 3 J/cm^2 . Обнаружены следующие продукты: CO_2 , H_2 , C_3H_6 , H_2O , C_2H_2 , CO .

Наличие в числе продуктов H_2 , H_2O , CO , CO_2 поддерживает интерпретацию спектров на рис. 7, *a* и 7, *b*, приведенную выше. Возможно также присутствие других летучих веществ, которые не позволяют идентифицировать имеющиеся у нас аппаратурные возможности.

Спектр на рис. 7, *c* описывается формулой Планка с цветовой температурой 2300 К и может быть связан с горением летучих веществ и, возможно, вылетом мелких частиц раскаленного углерода.

На рис. 8, *a* представлен спектр пламени при расположении образца на расстоянии 10 mm от оптической оси в момент времени 50 ms от начала лазерного импульса при плотности энергии $H = 2.6 \text{ J/cm}^2$.

На рис. 8, *b* представлен тот же спектр в координатах Вина, что позволяет сделать вывод о его тепловой природе. По наклону прямой рис. 8, *b* определили температуру свечения, которая составила величину $T = 1800 \text{ K}$.

Таким образом, на третьем этапе (при плотностях энергии $H \geq 2.3 \text{ J/cm}^2$) наряду с описанными процессами происходит зажигание коксового остатка, т. е. горение угля, которое обеспечивает тепловой спектр рис. 8.

Выводы

1. При лазерном воздействии на образцы бурого угля (так же как и в случае длиннопламенного газового) можно выделить три стадии процесса воспламенения, имеющие пороговый характер ($H_{\text{cr}}^{(1)} = 0.6 \text{ J/cm}^2$, $H_{\text{cr}}^{(2)} = 1.9 \text{ J/cm}^2$, $H_{\text{cr}}^{(3)} = 2.8 \text{ J/cm}^2$).

2. При воздействии на образец импульсов лазерного излучения с плотностью энергии $H_{\text{cr}}^{(1)}$ наблюдается тепловой спектр свечения с цветовой температурой $\sim 3000 \text{ K}$.

3. При воздействии на образец импульсов лазерного излучения с плотностью энергии $H_{\text{cr}}^{(2)}$ (помимо свечения во время лазерного импульса) наблюдается свечение в интервале 1–5 ms, связанное с выделением и воспламенением летучих веществ, среди которых имеются H_2 , H_2O , CO , CO_2 .

4. При воздействии на образец импульсов лазерного излучения с плотностью энергии $H_{\text{cr}}^{(3)}$ наблюдается тепловой спектр свечения с $T = 1800 \text{ K}$ во временном интервале 20–150 ms, связанный с горением коксового остатка угольной частицы.

5. Кинетика процессов качественно подобна таковой для каменного угля ДГ [8].

Исследование выполнено при поддержке ФАНО России, Фундаментальные научные исследования (ГП 14) по теме V.49.1.5., рег.ном. АААА-А17-117041910150-2.

Список литературы

- [1] Kanilova P.M., Kazantseva V.I., Rasyuk N.I., Schüemann K., Vavriva D.M. // *Fuel*. 2003. V. 82. N 2. P. 187–193.
- [2] Воробьев А.Я., Либенсон М.Н. // *Письма в ЖТФ*. 1990. Т. 16. № 19. С. 79–83.
- [3] Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekman J.M. // *Combustion and Flame*. 1993. V. 93. N 1–2. P. 19–30.
- [4] Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K. // *Combustion and Flame*. 1994. V. 97. N 1. P. 107–117.

- [5] Zhang D. // Combustion and Flame. 1992. V. 90. N 2. P. 134–142.
- [6] Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y. // Fuel. 2009. V. 88. N 8. P. 1478–1484.
- [7] Делягин Г.Н. // Физика горения и взрыва. 1983. № 4. С. 113.
- [8] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р. // Химическая физика. 2016. Т. 52. № 12. С. 47–49.
- [9] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Ковалев Р.Ю., Никитин А.П., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р. // Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 5. С. 108–115.
- [10] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Нелюбина Н.В., Гудилин А.В. // Опт. и спектр. 2017. Т. 122. № 3. С. 522–528.
- [11] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М., Нелюбина Н.В., Каленский А.В., Алукер Н.Л. // Химическая физика. 2017. Т. 53. № 6. С. 45–51.
- [12] Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: МГУ, 1989.
- [13] Магунов А.Н. // Приборы и техника эксперимента. 2009. № 4. С. 5–28.
- [14] Адуев Б.А., Нурмухаметов Д.Р., Лисков И.Ю., Ковалев Р.Ю., Крафт Я.В. // Физика горения и взрыва. 2017. Т. 53. № 3. С. 115–118.
- [15] Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: Из-во ИЛ, 1949.
- [16] Гейдон А. Спектроскопия и теория горения. М.: Из-во ИЛ, 1950.