

23 Зажигание каменных углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации

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

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

e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 11.11.2019 г.

В окончательной редакции 04.12.2019 г.

Принята к публикации 06.12.2019 г.

Проведено исследование лазерного зажигания (1064 nm, 120 μs) каменных углей марок ДГ, Г, Ж и К. Для всех марок углей обнаружены три последовательные стадии зажигания, характеризующиеся пороговыми плотностями энергии излучения, имеющие характерные значения для каждой марки угля.

Ключевые слова: уголь, лазер, зажигание, летучие вещества, степень углефикации, коксовый остаток.

DOI: 10.21883/OS.2020.03.49073.302-19

Введение

Физические методы зажигания угольной пыли, хотя и разрабатываются, однако пока не получили широкого распространения. Лазерное (непрерывное или импульсное) излучение в перспективе может быть использовано для розжига пылеугольного топлива в промышленных печах вместо применяемого в настоящее время мазута. В случае решения этой задачи возможно получение значительного экономического и экологического эффекта. Детальное изучение условий зажигания пылеугольного топлива представляет интерес для разработки методов предотвращения взрывов угольной пыли в шахтах или методов стабилизации пламени в пылеугольных топках [1–3]. Изучение этих процессов с использованием лазерного зажигания имеет ряд преимуществ: легкий оптический доступ к частицам, возможность прямого наблюдения воспламенения частиц. Работы по лазерному зажиганию углей ведутся давно с использованием неодимового и CO₂-лазеров, работающих в импульсном и непрерывном режиме [4–9]. Однако детальное исследование различных стадий зажигания в этих работах не выполнено.

В [10,11] проведены первые эксперименты по зажиганию бурого и длиннопламенного углей Кузнецкого угольного бассейна при лазерном воздействии в режиме свободной генерации (длина волны излучения 1064 nm, длительность лазерного импульса 120 μs). Были экспериментально обнаружены 3 стадии воздействия лазерного излучения на бурый (Б) и длинно-пламенный газовый (ДГ) угли: первая стадия связана с нагревом поверхности образца; вторая стадия связана с образованием и воспламенением летучих веществ; третья стадия связана с зажиганием нелетучего остатка. Показано, что каждая стадия имеет ярко выраженный пороговый характер.

В настоящей работе продолжены аналогичные исследования на расширенном наборе образцов каменных углей Кузнецкого угольного бассейна.

Объекты и методика

Использовались угли Кузнецкого угольного бассейна различных стадий метаморфизма: длиннопламенный газовый (ДГ), газовый (Г), жирный (Ж) и коксовый (К).

Угли подвергались помолу на шаровой мельнице. После помола отбиралась фракция частиц угля с размером $\leq 63 \mu\text{m}$ путем просеивания через сито. Результаты технического анализа углей приведены в табл. 1. В эксперименте использовались образцы насыпной плотностью 0.5 g/cm^3 , массой 10 mg, которые помещались в медный колпачок диаметром 5 mm и глубиной 2 mm.

Схема эксперимента и подробное описание установки приведено в [10].

Экспериментальные результаты

Проведено исследование порогов воспламенения и зажигания образцов углей. Десять образцов каждой конкретной марки угля последовательно облучались единичным импульсом лазера определенной энергии и с помощью фотоумножителя регистрировалось свечение образца. Вероятность воспламенения определялась как $p = n/10$, где n — число зарегистрированных осциллографом вспышек. Далее энергия излучения увеличивалась и эксперимент повторялся. В итоге измерялась зависимость вероятности появления вспышки от плотности энергии излучения лазера. За порог зажигания принимали плотность энергии H_{cr} , соответствующей 50% вероятности появления вспышки. Эксперименты повторялись с применением всех марок угля, перечисленных в предыдущем разделе.

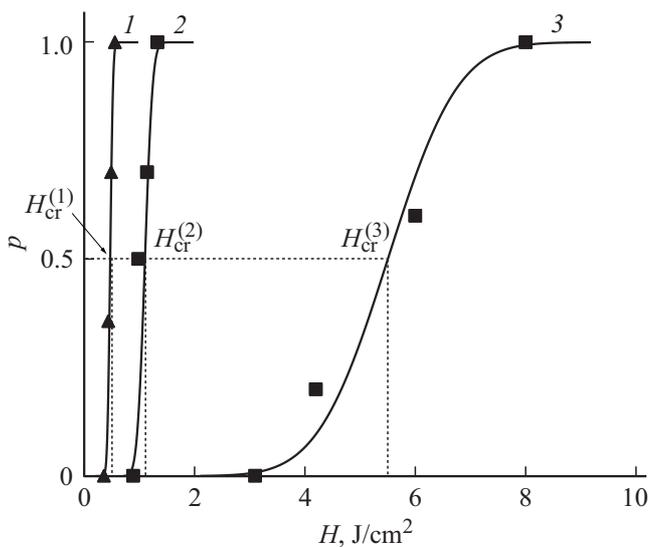


Рис. 1. Зависимость вероятности зажигания от плотности энергии лазерного излучения для угля марки Ж. 1 — кривая частоты, соответствующая нагреву поверхности и воспламенению микровыступов на поверхности частиц угля. 2 — кривая частоты, соответствующая выходу и воспламенению летучих веществ в газовой фазе. 3 — кривая частоты, соответствующая зажиганию коксового остатка частиц угля.

Таблица 1. Результаты технического анализа углей

Марка угля (месторождение)	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	C^{daf} , %
ДГ (Соколовское)	4.0	4.6	40.2	79
Г (Ленинское)	2.9	38.4	38.0	81
Ж (Никитинское)	1.2	4.8	34.1	88
К (Киселевско-Прокопьевское)	1.0	4.9	21.2	90

Примечание. W^a — влага аналитической пробы, A^d — зольность аналитической пробы, V^{daf} — выход летучих веществ; C^{daf} — содержание углерода в аналитической пробе.

Таблица 2. Пороги зажигания углей на различных стадиях

Марка угля	$H_{cr}^{(1)}$, J/cm ²	$H_{cr}^{(2)}$, J/cm ²	$H_{cr}^{(3)}$, J/cm ²
ДГ	0.39	1.6	2.4
Г	0.45	1.85	3.3
Ж	0.47	1.1	5.5
К	0.35	0.9	10.0

По характеру зарегистрированных осциллограмм свечения для всех марок исследованных углей можно выделить три порога H_{cr} , приводящих к различным процессам в образцах.

Значения H_{cr} для всех исследованных марок углей представлены в табл. 2. На рис. 1 для примера приведены зависимости вероятности зажигания от плотности энергии для угля марки Ж, по которым определялись

пороги H_{cr} (кривые частоты). На рис. 2 приведены осциллограммы, зарегистрированные фотоумножителем, соответствующие свечению пламен угля марки Ж при вероятности $p = 0.5$ для трех вышеуказанных процессов. Качественно аналогичные кривые частоты и соответствующие им зарегистрированные осциллограммы свечения получены для всех марок углей.

Отметим, что при плотностях энергии, соответствующих $H_{cr}^{(1)}$, над поверхностью образцов наблюдается невысокое пламя высотой $h \leq 1$ мм, при достижении $H_{cr}^{(2)}$ высота пламени достигает $h \sim 3-5$ мм над поверхностью образцов. При достижении $H_{cr}^{(3)}$ для всех марок углей наблюдается вертикальное пламя высотой до 10 см. Аналогичные процессы наблюдались нами ранее при исследовании лазерного зажигания угля марки 2Б [11].

На рис. 3, а, б представлены зависимости первого порога зажигания $H_{cr}^{(1)}$ от содержания летучих веществ и степени углефикации различных марок углей. Как видно по рис. 3, а, с увеличением содержания летучих веществ наблюдаются практически постоянные значения $H_{cr}^{(1)} = 0.35-0.45$ J/cm² с большим статистическим разбросом. Аналогичное поведение $H_{cr}^{(1)}$ наблюдается при уменьшении степени углефикации.

На рис. 4, а, б представлены аналогичные зависимости для $H_{cr}^{(2)}$. Как видно по рис. 4, а, с увеличением содержания летучих веществ наблюдается рост $H_{cr}^{(2)}$. С уменьшением степени углефикации наблюдается линейный рост $H_{cr}^{(2)}$ (рис. 4, б).

На рис. 5, а, б представлены аналогичные зависимости для $H_{cr}^{(3)}$. С увеличением содержания летучих веществ наблюдается линейный спад $H_{cr}^{(3)}$ для каменных углей (рис. 5, а). Аналогичные зависимости $H_{cr}^{(3)}$ наблюдаются с уменьшением степени углефикации (рис. 5, б).

В следующей серии экспериментов исследована зависимость осциллограмм свечения пламен образцов от плотности энергии лазера для трех обнаруженных процессов. Для первого процесса в интервале плотностей энергий от $H_{cr}^{(1)}$ вплоть до плотностей, соответствующих началу второго процесса, длительность свечения практически повторяет длительность импульса лазера.

Для интервала плотностей энергий от $H_{cr}^{(2)}$ до $6 \cdot H_{cr}^{(2)}$ для осциллограмм свечения, соответствующих второму процессу, наблюдается уменьшение длительности свечения. При достаточно больших плотностях энергии большая часть светосуммы высвечивается уже во время длительности импульса, о чем свидетельствует рост амплитуды свечения во время воздействия импульса облучения, и лишь незначительная часть высвечивается в миллисекундном временном интервале.

В качестве примера на рис. 6 приведены осциллограммы свечения пламен для угля марки Ж в диапазоне плотностей энергии $H = 1.1-7$ J/cm².

Измерение осциллограмм свечения пламен углей, соответствующих плотностям энергий $H \geq H_{cr}^{(3)}$, пока-

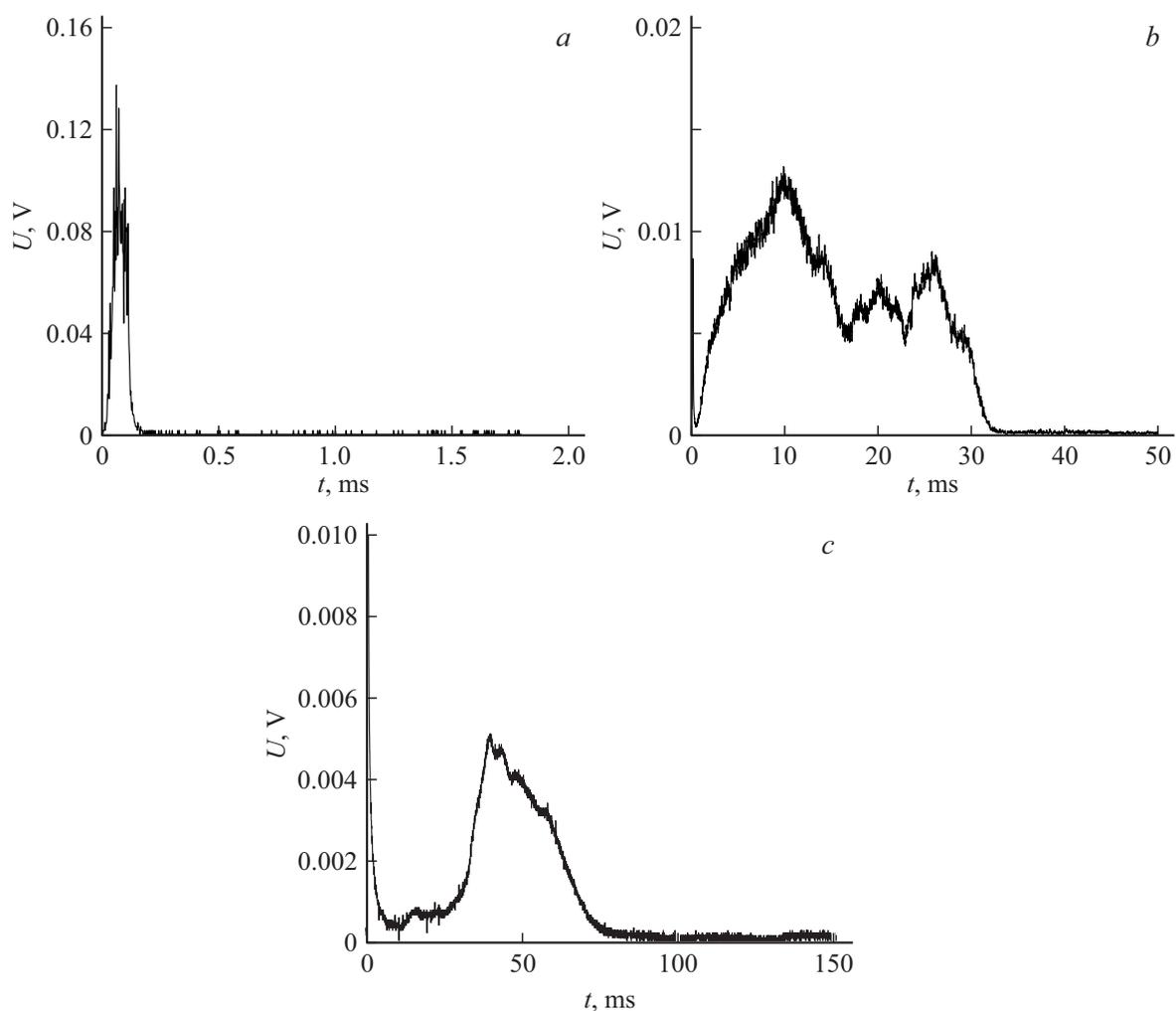


Рис. 2. Осциллограммы свечения угля марки Ж, соответствующие трем стадиям зажигания. a — $H_{cr}^{(1)} = 0.47 \text{ J/cm}^2$. b — $H_{cr}^{(2)} = 1.85 \text{ J/cm}^2$. c — $H_{cr}^{(3)} = 5.5 \text{ J/cm}^2$.

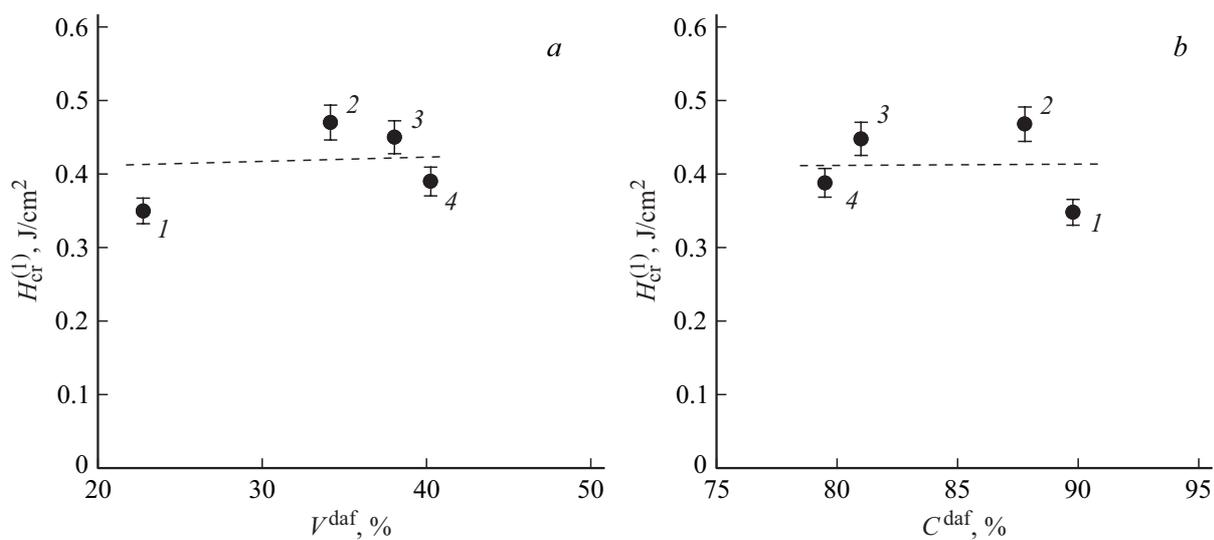


Рис. 3. Зависимость первого порога зажигания $H_{cr}^{(1)}$ углей марки К (1), Ж (2), Г (3), ДГ (4) от содержания летучих веществ в угле (а) и от степени углефикации (б).

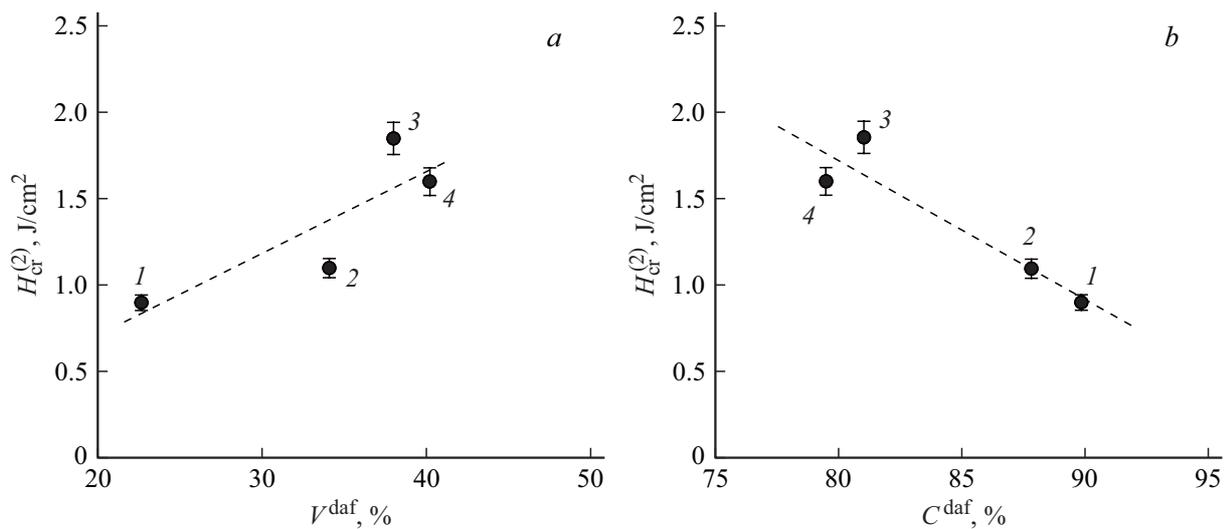


Рис. 4. Зависимость второго порога зажигания $H_{cr}^{(2)}$ углей марки К (1), Ж (2), Г (3), ДГ (4) от содержания летучих веществ в угле (а) и от степени углефикации (б).

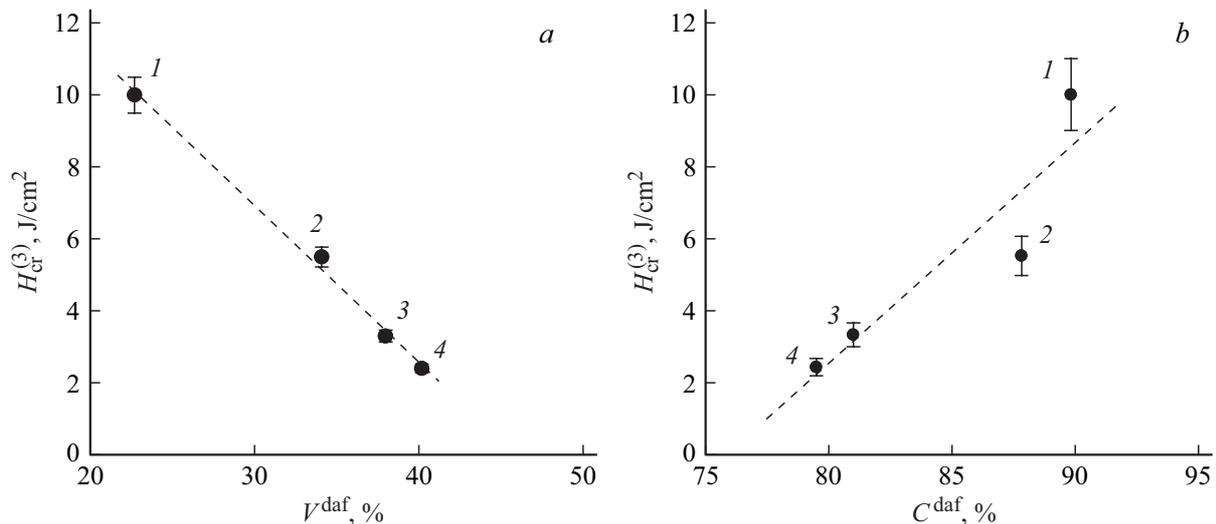


Рис. 5. Зависимость третьего порога зажигания $H_{cr}^{(3)}$ углей марки К (1), Ж (2), Г (3), ДГ (4) от содержания летучих веществ в угле (а) и от степени углефикации (б).

зало, что длительность горения лежит во временном интервале 50–70 ms (для угля марки ДГ до 100 ms) и практически не зависит от плотности энергии излучения, хотя форма импульса и длительность процесса горения флуктуируют в указанном интервале даже при фиксированной плотности энергии. В качестве примера на рис. 7 приведены осциллограммы свечения пламен для угля марки Ж в интервале плотностей энергии 6–15 J/cm².

Обсуждение результатов

Рассмотрим зависимости порогов зажигания от содержания летучих веществ и степени углефикации исследованных марок углей для каждого из измеренных

порогов зажигания $H_{cr}^{(1)}$, $H_{cr}^{(2)}$, $H_{cr}^{(3)}$ (рис. 3–5). Первую стадию, соответствующую порогу зажигания $H_{cr}^{(1)}$, ранее мы связывали с нагревом поверхности частиц [10,11]. В работе [3] показано, что первоначальным процессом при нагревании угольных частиц при поглощении лазерного излучения является зажигание микровыступов на поверхности частиц. В пользу этого вывода свидетельствуют результаты наших экспериментов (см. предыдущий раздел), в которых обнаружено пламя высотой $h \leq 1$ mm над поверхностями частиц углей различных марок. Этот процесс связан с размерами частиц и геометрией их поверхностей, которые имеют большой статистический разброс и в результате дают измеряемые в эксперименте значения $H_{cr}^{(1)} = 0.35–0.45$ J/cm². Возможно, именно этот процесс дает определяющий

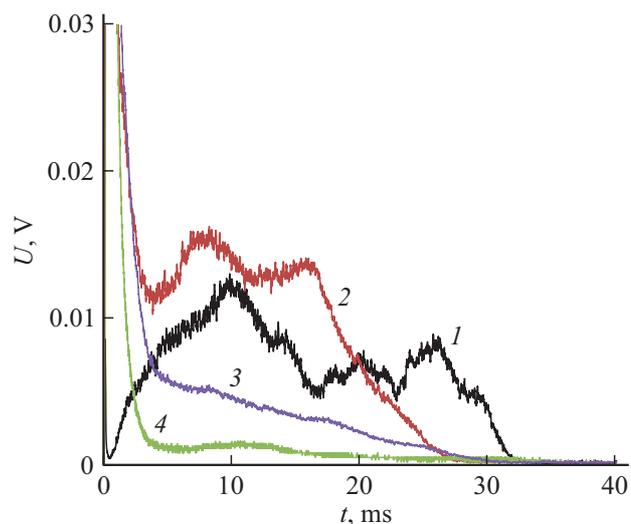


Рис. 6. Оциллограммы свечения пламени угля марки Ж на второй стадии при воздействии лазерными импульсами с плотностями энергии: $H_1 = 1.1 \text{ J/cm}^2$ (1), $H_2 = 2 \text{ J/cm}^2$ (2), $H_3 = 3.5 \text{ J/cm}^2$ (3), $H_4 = 7 \text{ J/cm}^2$ (4).

вклад в $H_{\text{cr}}^{(1)}$ и приводит к слабой зависимости (либо к ее отсутствию) от содержания летучих веществ и степени углефикации. В результате воспламенения микровыступов за время лазерного импульса происходит нагрев поверхности частиц. В нашей работе [11] измерялась температура нагрева поверхности частиц бурого угля методом импульсной спектральной пирометрии. По измеренному тепловому спектру излучения, возникающему непосредственно во время импульса излучения при достижении $H = H_{\text{cr}}^{(1)}$, определена температура $T = 3100 \text{ K}$. Предварительные эксперименты показали, что на каменных углях температура нагрева поверхности достигает таких же значений. Результаты будут представлены в дальнейшем в отдельной работе.

В работе [4] с помощью модельных расчетов показано, что во время воздействия лазерного импульса длительностью $150 \mu\text{s}$ происходит нагрев поверхности угольных частиц размером $136 \mu\text{m}$ до $T_1 > 2000 \text{ K}$. За время $\sim 600 \mu\text{s}$ от начала облучения происходит уменьшение температуры до $T_2 \approx 1500 \text{ K}$ и выравнивание ее по объему частицы. При уменьшении размера частиц до $96 \mu\text{m}$ температура T_2 достигает равновесия за $220 \mu\text{s}$ [4]. Естественно, цифры будут зависеть от конкретных теплофизических параметров и размеров частиц. Однако из этих расчетов можно сделать вывод, что если T_2 меньше температуры воспламенения, то процесс после окончания лазерного импульса затухает, что и наблюдается в интервале плотностей энергии $H_{\text{cr}}^{(1)} \leq H < H_{\text{cr}}^{(2)}$ в наших экспериментах. При достижении плотности энергии значений $H_{\text{cr}}^{(2)}$ инициируется второй этап. После окончания лазерного импульса наблюдается спад интенсивности свечения за время $\sim 300 \mu\text{s}$, затем начинается рост интенсивности свечения. Можно сделать вывод, что при

поглощении энергии излучения, соответствующей $H_{\text{cr}}^{(2)}$, после выравнивания температуры по объему частиц T_2 оказывается достаточной для инициирования термохимической реакции, приводящей ко второму процессу в изучаемых марках углей. Для других марок углей начало роста интенсивности свечения при достижении соответствующих $H_{\text{cr}}^{(2)}$ происходит в аналогичном временном интервале.

Второй порог $H_{\text{cr}}^{(2)}$ растет с увеличением содержания летучих веществ и соответственно снижается с ростом степени углефикации (рис. 4). Ранее мы связывали процессы, соответствующие $H_{\text{cr}}^{(2)}$ в углях марок 2Б и ДГ, с выходом и воспламенением летучих веществ [10,11]. Спектрально-кинетические и масс-спектрометрические измерения, проведенные на буром угле, подтвердили это предположение [11]. В спектрах излучения в миллисекундном временном интервале обнаружено свечение пламени СО и возбужденных молекул H_2 и H_2O [11].

Для объяснения наблюдаемых закономерностей мы предлагаем следующую модель процесса. С нашей точки зрения, инициирование термохимической реакции связано с поглощением энергии лазерного излучения. Показатели поглощения углей k не измерялись, однако известно, что в петрографии используют измерения на просвет шлифов бурого и низкометаморфизованных углей [12]. С ростом углефикации шлифы уже не прозрачны в проходящем свете, поэтому исследуются на отражение. Эти факты, по крайней мере, на качественном уровне свидетельствуют о росте показателя поглощения с увеличением степени углефикации. Температура лазерного зажигания углей T_3 в ряду метаморфизма почти не изменяется [13], следовательно, и при зажигании различных углей для достижения T_3 объемная плотность поглощенной энергии Q_v изменяется слабо. С другой стороны, $Q_v \sim H \cdot k$ (1). Отсюда следует, что с увеличением степени углефикации и возрастанием k уменьшается $H_{\text{cr}}^{(2)}$.

Результаты, представленные на рис. 6, укладываются в рамки предложенной гипотезы. С ростом H для данной марки угля увеличивается поглощенная энергия Q_v согласно (1). Рост Q_v приводит к большему нагреву частиц, что увеличивает скорость термохимической реакции, приводящей к выходу и воспламенению летучих веществ.

На третьем этапе с ростом степени углефикации и уменьшением содержания летучих веществ в ряду углей от марки ДГ до марки К наблюдается увеличение порога зажигания H_3 (рис. 5), который мы связываем с зажиганием коксового остатка. Таким образом, наблюдается качественно противоположная зависимость той, которая наблюдалась на втором этапе при зажигании летучих веществ. Аналогичный характер зависимости порогов зажигания с ростом углефикации наблюдали в работах [1,4,14]. В этих работах не выделяли второй процесс, поэтому исследовался практически $H_{\text{cr}}^{(3)}$ или величина, ему пропорциональная. Объяснения характера

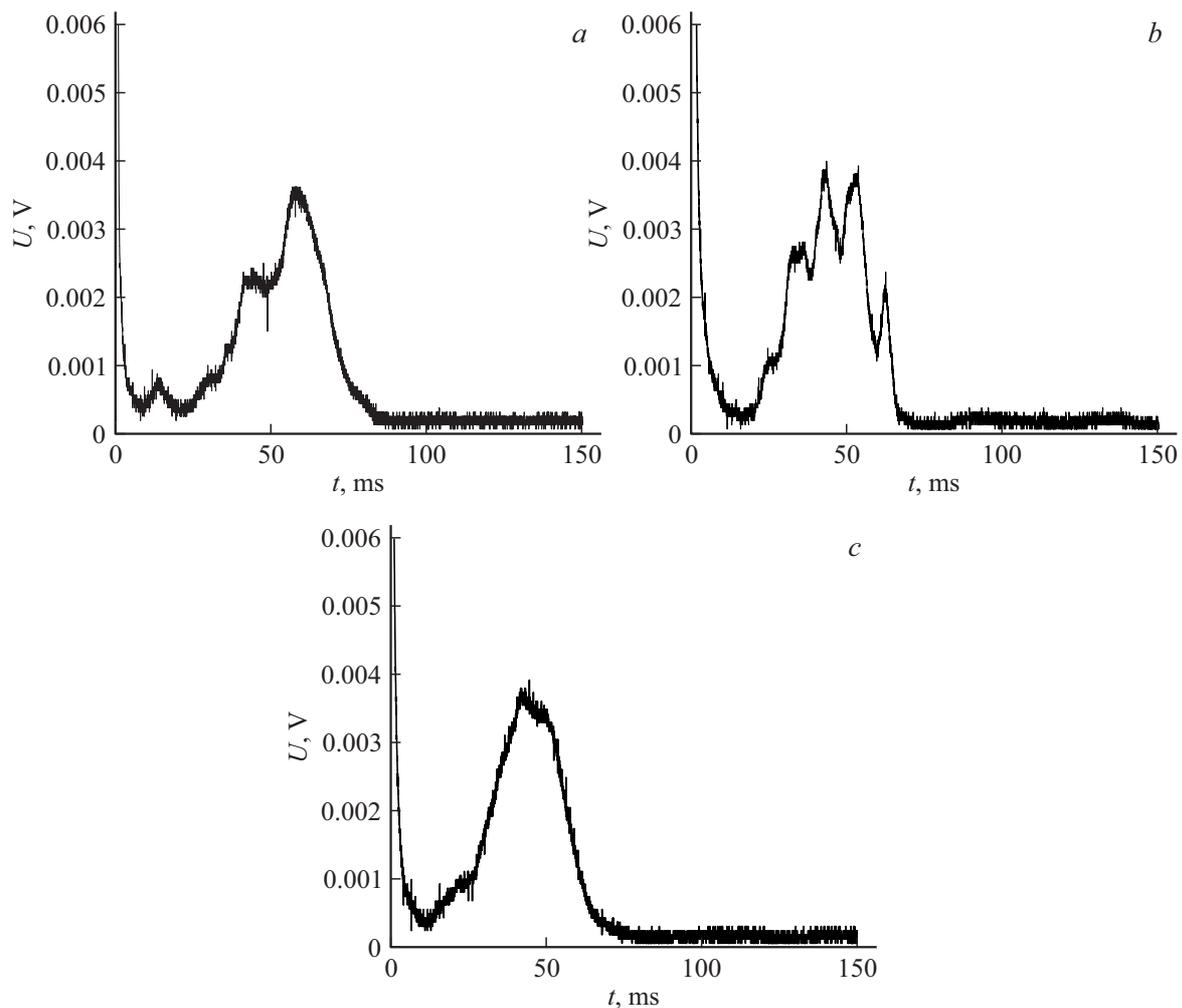


Рис. 7. Осциллограммы свечения пламени угля марки Ж на третьей стадии при воздействии лазерными импульсами с различными плотностями энергии: *a* — 6 J/cm^2 , *b* — 8.5 J/cm^2 , *c* — 15 J/cm^2 .

зависимости H_{cr} от содержания летучих веществ (степени углефикации) в работах [1,4,14] не дается, а только констатируется сам факт. Мы предлагаем следующее объяснение наблюдаемой зависимости $H_{\text{cr}}^{(3)}$ от степени углефикации. На третьем этапе нагрев угольных частиц до температуры зажигания осуществляется в результате действия двух факторов:

1. Нагрев частиц углей в результате сгорания газовой фазы. Сгорание газовой фазы при плотностях энергии $H_{\text{cr}}^{(3)}$ происходит во время импульса излучения, как показано выше (рис. 6).

2. Нагрев за счет поглощения энергии лазерного импульса.

С увеличением степени углефикации уменьшается масса сгоревших летучих веществ, что соответственно приводит к относительно меньшему нагреву угольных частиц. Для достижения температуры зажигания требуется увеличение энергии лазерного импульса, что и приводит к наблюдаемой зависимости $H_{\text{cr}}^{(3)}$ от степени углефикации. Таким образом, инициирование термохи-

мических реакций, приводящих к зажиганию коксового остатка происходит в результате нагрева частиц пламенем летучих веществ и поглощением лазерного излучения.

Известно, что горение коксового остатка включает ряд последовательно-параллельных химических реакций [15,16]. Независимость времени горения от увеличения плотности излучения $H > H_{\text{cr}}^{(3)}$ указывает на то, что в данном случае для начала последовательности термохимических реакций требуется минимальное значение $H = H_{\text{cr}}^{(3)}$ для инициирования первой реакции, а дальнейшее увеличение H не влияет на скорость горения частицы, которая, по-видимому, лимитируется последующими химическими реакциями.

Выводы

1. При лазерном воздействии на угли марок ДГ, Г, Ж, К насыпной плотности 0.5 g/cm^3 выделено три стадии воспламенения, имеющие пороговый характер. Первая

стадия связана с нагревом поверхности и зажиганием микровыступов на частицах угля. Вторая стадия связана с выходом и воспламенением летучих веществ. Третья — с зажиганием коксового остатка.

2. Измерены пороги зажигания для всех марок углей на каждой стадии. Порог на первой стадии слабо изменяется для всех углей в ряду метаморфизма. Второй порог уменьшается при возрастании степени углефикации и уменьшении содержания летучих веществ. Третий — увеличивается с возрастанием степени углефикации и уменьшением содержания летучих веществ.

3. Длительность свечения на первой стадии для всех марок углей совпадает с длительностью лазерного импульса ($120 \mu\text{s}$). Длительность свечения на второй стадии для всех марок углей зависит от плотности энергии лазерного импульса. При $H = H_{\text{cr}}^{(2)}$ составляет величину $\tau \geq 10 \text{ ms}$. При увеличении H до значений $6 \cdot H_{\text{cr}}^{(2)}$ большая часть летучих веществ воспламеняется во время воздействия лазерного импульса. Длительность свечения на третьей стадии составляет величину $50\text{--}100 \text{ ms}$ и практически не изменяется при увеличении $H \geq 3 \cdot H_{\text{cr}}^{(3)}$.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910150-2, руководитель Адуев Б.П.) на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y. // *Fuel*. 2009. V. 88. N 8. P. 1478–1484. doi 10.1016/j.fuel.2009.02.009
- [2] Yang Q., Peng Z. // *International J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 4715–4722. doi 10.1016/j.ijhydene.2009.12.045
- [3] Погодаев В.А. // *Физика горения и взрыва*. 1984. Т. 20. В. 1. С. 51–55; Pogodaev V.A. // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1984. V. 20. N 1. P. 46–50.
- [4] Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K. // *Combustion and Flame*. 1994. V. 97. N 1. P. 107–117. doi 10.1016/0010-2180(94)90119-8
- [5] Воробьев А.Я., Либенсон М.Н. // *Письма в ЖТФ*. 1990. Т. 16. В. 19. С. 79–83.
- [6] Dodoo J.N.D., Ochrans A.R. // *Fuel*. 1994. V. 73. N 5. P. 773–778. doi 10.1016/0016-2361(94)90023-X
- [7] Norman F., Berghmans J., Verplaetsen F. // *Chemical Engineering Transactions*. 2013. V. 31. P. 739–744. doi 10.3303/CET1331124
- [8] Кузиковский А.В., Погодаев В.А. // *Физика горения и взрыва*. 1977. Т. 13. В. 5. С. 783–788; Kuzikovskii A.V., Pogodaev V.A. // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 1977. V. 13. N 5. P. 783–787.
- [9] Qu M., Ishigaki M., Tokuda M. // *Fuel*. 1996. V. 75. N 10. P. 1155–1160. doi 10.1016/0016-2361(96)00079-8
- [10] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В., Ковалев Р.Ю., Заостровский А.Н., Исмагилов З.Р. // *Химическая физика*. 2016. Т. 35. В. 12. С. 47–47. doi 10.7868/S0207401X16120025; [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Kovalev R.Y., Ismagilov Z.R. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. N 6. P. 963–965.
- [11] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Ковалев Р.Ю., Крафт Я.В., Заостровский А.Н., Гудилин А.В., Исмагилов З.Р. // *Опт. и спектр.* 2018. Т. 125. В. 2. С. 277–283. doi 10.21883/OS.2018.08.46373.29-18; [Aduiev B.P., Nurmukhametov D.R., Kovalev R.Y., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. // *Opt. and Spectrosc.* 2018. V. 125. N 2. P. 293–299.
- [12] Тайц Е.М., Андреева И.А. *Методы анализа и испытания углей*. М.: Недра, 1983. 301 с.
- [13] Korotkikh A., Styusarskiy K.V., Sorokin I.V. // *MATEC Web of Conferences*. 2017. Art. N 03003. doi 10.1051/mateconf/201711503003
- [14] Zhang D.K., Wall T.F., Hills P.C. // *Fuel*. 1994. V. 73. N 5. P. 647–655. doi 10.1016/0016-2361(94)90003-5
- [15] Канторович Б.В. *Основы теории горения и газификации твердого топлива*. М.: Металлургиздат, 1958. 601 с.
- [16] Головина Е.С. // *Физика горения и взрыва*. 2002. Т. 38. В. 4. С. 25–34; Golovina E.S. // *Combustion, Explosion, and Shock Waves*. 2002. V. 38. N 4. P. 401–408.