

05

Спектральные характеристики свечения поверхности частиц каменных углей во время воздействия лазерных импульсов 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 02.07.2020 г.

В окончательной редакции 02.07.2020 г.

Принята к публикации 10.08.2020 г.

Исследованы спектры свечения фракций каменных углей с размерами $d \leq 63 \mu\text{m}$ непосредственно во время воздействия импульсов неодимового лазера ($\tau_i = 120 \mu\text{s}$). В зависимости от плотности энергии излучения H спектры свечения имеют различный характер. Свечение при минимальных значениях плотности энергии лазерного импульса $H_{cr}^{(1)}$ связано с зажиганием мелких частиц углей ($\sim 1 \mu\text{m}$), присутствующих во фракциях, и с зажиганием реакционно активных микровыступов на поверхности более крупных частиц углей. Спектры свечения на этом этапе имеют нетепловую природу и связаны с излучением молекул летучих веществ в газовой фазе и продуктами их окисления. При повышении плотности энергии лазерного импульса H наблюдается тепловое свечение поверхности более крупных частиц углей, которое описывается формулой Планка при $T = 3100 \text{ K}$. При достижении $H = H_{cr}^{(2)}$ происходит воспламенение поверхности частиц угля во время воздействия лазерного импульса. В спектры вносят вклады свечение поверхности частиц угля, вылетающие углеродные частицы и свечение, связанное с излучением возбужденных молекул H_2 , H_2O , CO_2 . При увеличении $H > H_{cr}^{(2)}$ процессы, приводящие к свечению частиц угля во время лазерного импульса, аналогичны выше описанным при $H_{cr}^{(2)}$, но возрастает интенсивность свечения.

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

DOI: 10.21883/OS.2020.12.50327.187-20

Введение

Развитие понимания процессов зажигания и интенсификации горения твердых минеральных топлив невозможно без детального изучения начальных механизмов его воспламенения.

При исследовании начальных механизмов воспламенения углей в качестве источника зажигания может использоваться лазерное излучение. Имеется достаточно большое количество работ с использованием CO_2 - и неодимовых лазеров [1–8]. Основные выводы, которые следуют из этих работ, сводятся к тому, что в результате поглощения лазерного излучения происходит нагрев поверхности частиц углей, выход и воспламенение летучих веществ в газовой фазе и зажигание нелетучего остатка. С использованием лазеров с миллисекундной длительностью импульсов изучена кинетическая зависимость свечения при зажигании частиц углей [1]. Однако детального изучения различных стадий процесса лазерного зажигания угля практически не проводилось. Такие исследования начаты в наших работах [9–11].

На примере бурого угля и каменных углей (Кузнецкий угольный бассейн, РФ): длиннопламенного газового (ДГ), газового (Г), жирного (Ж) и коксового (К) установлено, что при воздействии лазерных импульсов неодимового лазера в режиме свободной генерации

($\tau_i = 120 \mu\text{s}$) можно выделить три стадии зажигания в различных временных интервалах, обладающих порогами воспламенения с характерными плотностями энергии H_{cr} [10,11]. Первую стадию зажигания, протекающую во время воздействия лазерного импульса, мы связали с нагревом поверхности частиц угля и воспламенением микровыступов на их поверхности. Вторая стадия зажигания, протекающая в миллисекундном временном интервале, связана с выходом и воспламенением летучих веществ. Третья стадия зажигания, протекающая во временном интервале $\sim 100 \text{ ms}$, связана с зажиганием нелетучего остатка. Тем не менее для понимания деталей механизма зажигания необходимо последовательно изучить процессы на различных стадиях зажигания, начиная с момента воздействия лазерных импульсов. В этом плане новую информацию можно получить, используя регистрирующую аппаратуру с временным разрешением, которое позволило бы провести измерение спектров свечения, возникающих непосредственно во время воздействия лазерного импульса на частицы угля, т.е. на самых ранних этапах зажигания.

В настоящей работе проведены такие измерения с использованием частиц вышеперечисленных каменных углей при плотностях энергии лазерного излучения, соответствующих H_{cr} для каждой из трех стадий зажигания.

Образцы и методика эксперимента

В работе использовались образцы каменных углей Кузнецкого угольного бассейна, перечисленные во введении. Пороги зажигания этих углей изучены в [11]. Угли, как и в работе [11], подвергались помолу на шаровой мельнице, затем при помощи сит отбирались фракции углей с размером частиц $\leq 63 \mu\text{m}$. Результаты технического анализа углей приведены в работе [11]. Использовались частицы угля с насыпной плотностью $\rho = 0.5 \text{ g/cm}^3$, массой 10 mg , которые помещались в медный капсюль диаметром 5 mm и высотой 2 mm .

В качестве источника излучения использовался лазер на иттрий-алюминиевом гранате с неодимом, работающий в режиме свободной генерации на длине волны $\lambda = 1064 \text{ nm}$, с длительностью импульса $\tau_i = 120 \mu\text{s}$ и энергией в импульсе до $W = 1.5 \text{ J}$. Регистрирующая аппаратура предназначена для измерения спектрально-кинетических характеристик свечения частиц угля и пламени в режиме реального времени. Функциональная схема экспериментальной установки приведена и подробно описана в работе [10].

Для изучения свечения поверхности образец угля располагался под углом 45° к лазерному излучению и оптической оси измерительной схемы. Изображение образца с помощью линзы проектировалось на спектрально-временную щель размером $0.1 \times 0.2 \text{ mm}$. Изображение щели при помощи линзы проектировалось на входную щель полихроматора, который разворачивал свечение в спектр в диапазоне $\lambda = 350\text{--}750 \text{ nm}$. С выхода полихроматора изображение спектра проектировалось на фотокатод электронно-оптического преобразователя (ЭОП) фотохронографа, работающего в режиме линейной развертки (стрик-камера). Светящаяся матрица на выходном экране ЭОП считывалась ПЗС-матрицей и передавалась на компьютер для дальнейшей обработки. По горизонтальным элементам матрицы можно построить кинетику свечения на фиксированной длине волны, по вертикальным элементам — спектр свечения в фиксированный момент времени. Для коррекции регистрируемого свечения на спектральную чувствительность электронно-оптического тракта применялся метод эталонной лампы [12].

Спектральное и временное разрешение задается размерами спектрально-временной щели. При размерах щели $0.1 \times 0.2 \text{ mm}$ спектральное разрешение составляло 10 nm , временное разрешение на коротких развертках фотохронографа может достигать 2 ns . В настоящей работе применялась развертка 2.3 ms , на которой временное разрешение составляло $2 \mu\text{s}$, что много меньше длительности лазерного импульса ($120 \mu\text{s}$).

Результаты и обсуждения

Для удобства представления результатов данной работы приведем таблицу порогов зажигания углей на различных стадиях, измеренных в работе [11].

Пороги зажигания углей на различных стадиях зажигания [11]

Марка угля	$H_{cr}^{(1)}$, J/cm^2	$H_{cr}^{(2)}$, J/cm^2	$H_{cr}^{(3)}$, J/cm^2
ДГ	0.39	1.60	2.40
Г	0.45	1.85	3.30
Ж	0.47	1.10	5.50
К	0.35	0.90	6.50*

Примечание * Приведено значение $H_{cr}^{(3)}$ для угля марки К, измеренное более точно, чем в [11].

На рис. 1–4 представлены спектры свечения поверхности образцов углей исследованных марок при воздействии лазерных импульсов с различными плотностями энергии, измеренные в момент воздействия лазерных импульсов.

В наших предыдущих работах [9–11] считалось, что при воздействии лазерных импульсов с плотностью энергии $H_{cr}^{(1)}$, которая соответствует порогу обнаружения свечения, должно наблюдаться свечение нагретой поверхности частиц угля, имеющее тепловой спектр. Кроме того, в спектры свечения, регистрируемые при $H_{cr}^{(1)}$, возможно, дает вклад свечение, связанное с зажиганием микровыступов на поверхности частиц угля, которое наблюдалось в работе [13]. Как видно из рис. 1, а–4, а, спектры свечения при воздействии импульсов с плотностью энергии $H_{cr}^{(1)}$ не являются тепловыми. Более того, наблюдается различие в форме регистрируемых спектров (для конкретной марки угля) при воздействии лазерных импульсов с плотностью энергии, равной $H_{cr}^{(1)}$. Для объяснения этого результата сделаны микрофотографии всех марок углей на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM–6390 LV.

На рис. 5 для примера приведена типичная микрофотография угля марки Ж. Размеры СЭМ-микрофотографии близки к размеру участка образца угля, свечение которого проектируется на спектрально-временную щель электронно-оптической схемы регистрации. Как видно из рис. 5, в поле спектрально-временной щели могут попадать как относительно крупные частицы угля, на поверхности которых имеются микровыступы, так и частицы угля микронных размеров. (Как отмечалось ранее, фракции частиц исследуемых углей имеют широкое распределение по размерам.) Анализ литературных данных [6,13] и полученные экспериментальные результаты (рис. 5) позволяют сделать вывод, что свечение при воздействии на образцы угля с плотностью энергии $H_{cr}^{(1)}$ может быть связано с зажиганием микровыступов на поверхности относительно крупных частиц угля, реакционно активных к нагреву лазерным излучением. Кроме того, возможно воспламенение частиц угля размером порядка $\sim 1 \mu\text{m}$. Таким образом, спектры свечения на рис. 1, а–4, а связаны с зажиганием микровыступов на поверхности крупных частиц угля и зажиганием мелких частиц угля размером

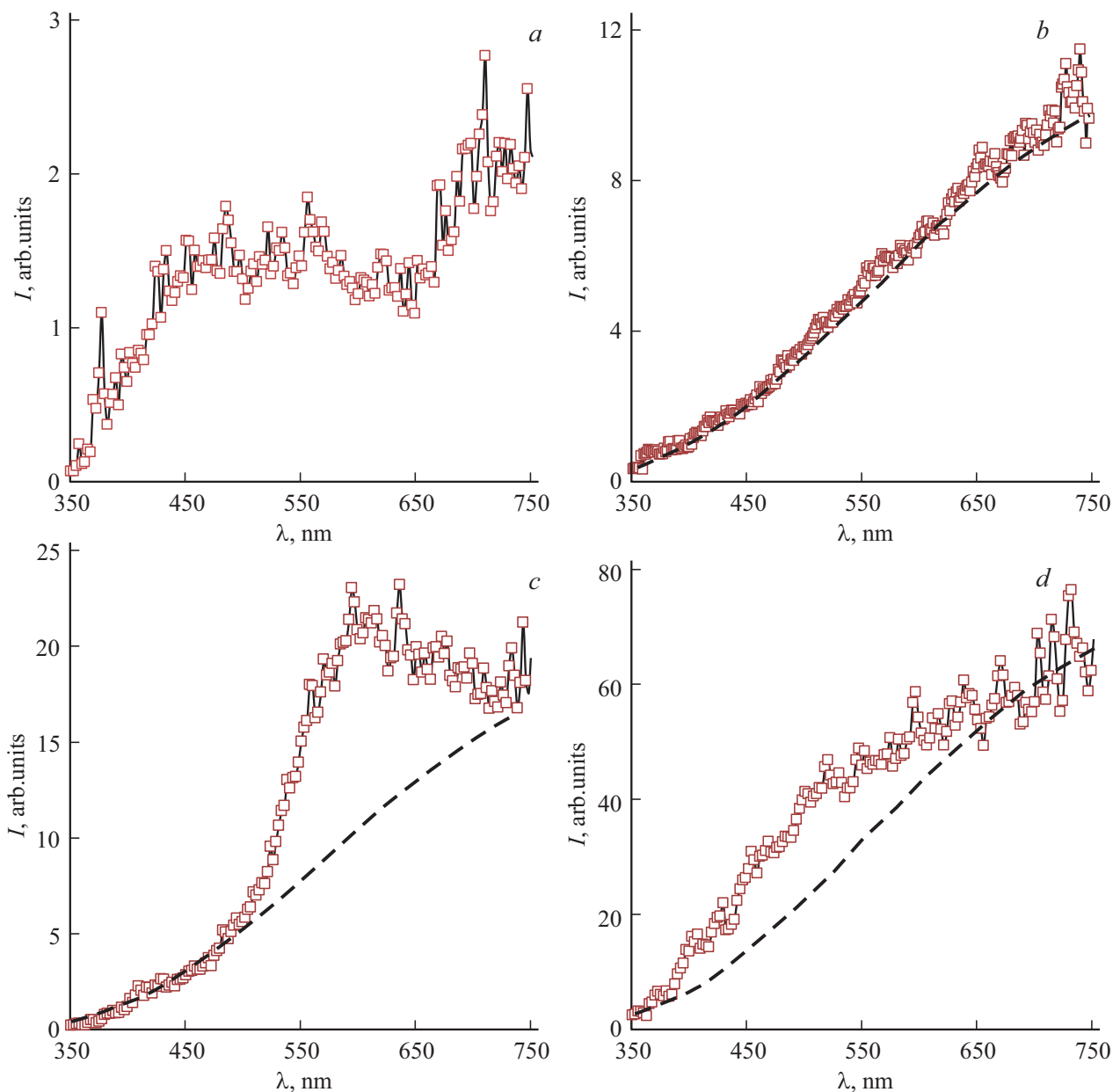


Рис. 1. Свечение поверхности угля марки ДГ при воздействии лазерных импульсов с различными плотностями энергии H . a — $H_{cr}^{(1)} = 0.39 \text{ J/cm}^2$, b — $H = 1.00 \text{ J/cm}^2$, c — $H_{cr}^{(2)} = 1.60 \text{ J/cm}^2$, d — $H_{cr}^{(3)} = 2.40 \text{ J/cm}^2$.

порядка $\sim 1 \mu\text{m}$. Сопоставление полученных спектров на рис. 1, a – d , a с табличными значениями молекулярных спектров [14,15] позволяет сделать вывод, что в данном спектральном диапазоне свечение связано с воспламенением на воздухе окиси углерода ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) и свечением возбужденных молекул H_2 и H_2O , аналогично идентифицированных в спектрах свечения летучих веществ при зажигании бурого угля на более поздних этапах горения ($\sim 0.5 \text{ ms}$) [10]. Таким образом, приходим к выводу, что нетепловая природа спектров объясняется регистрацией свечения продуктов окисления частиц угля и возбужденных молекул летучих веществ, образую-

щихся при термическом разложении микровыступов на поверхности крупных частиц угля.

При увеличении плотности энергии лазерного импульса до значения, превышающего $H_{cr}^{(1)}$, но меньшего $H_{cr}^{(2)}$, интенсивность свечения возрастает (рис. 1, b – d , b), спектры свечения приобретают тепловой характер. Эти результаты можно объяснить следующим образом. При увеличении плотности энергии лазерного импульса H возрастает температура нагрева поверхности крупных частиц угля, что приводит к увеличению интенсивности теплового свечения. При этом вклад в свечение, связанный с зажиганием микрочастиц угля, дает небольшую

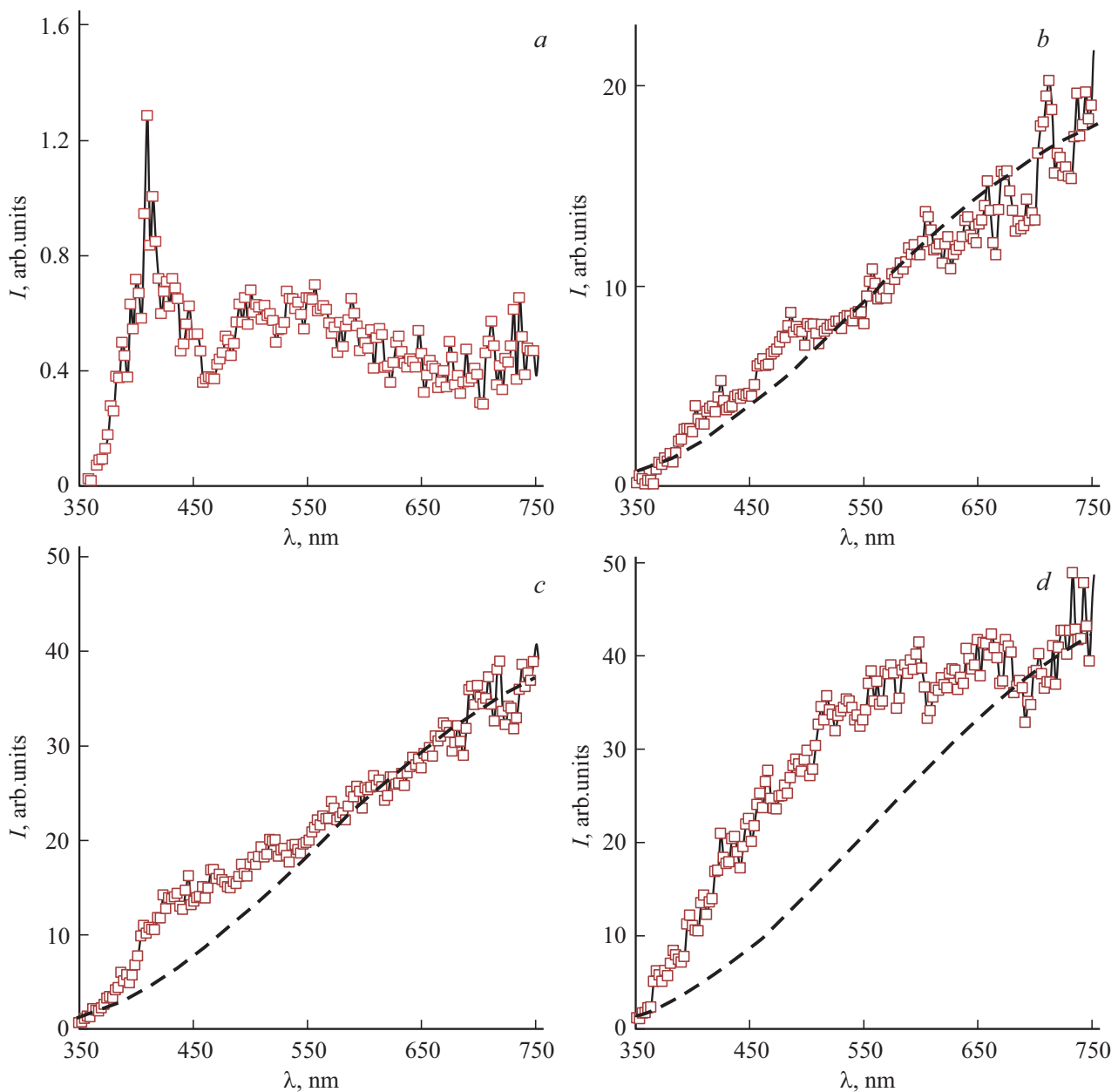


Рис. 2. Свечение поверхности угля марки Г при воздействии лазерных импульсов с различными плотностями энергии H . a — $H_{cr}^{(1)} = 0.45 \text{ J/cm}^2$, b — $H = 1.00 \text{ J/cm}^2$, c — $H_{cr}^{(2)} = 1.85 \text{ J/cm}^2$, d — $H_{cr}^{(3)} = 3.30 \text{ J/cm}^2$.

погрешность, и спектры свечения имеют преимущественно тепловой характер. Спектры аппроксимируются формулой Планка при $T = 3100 \text{ K}$.

При достижении плотности энергии лазерного импульса значения, соответствующего $H_{cr}^{(2)}$ (рис. 1, c – 4 , c), регистрируются неэлементарные спектры свечения, включающие тепловую составляющую, на которую накладывается свечение летучих веществ, образующиеся в результате воспламенения поверхности частицы угля. В предположении, что тепловая составляющая в спектрах на рис. 1, c – 4 , c имеет температуру, приблизительно равную температуре поверхности, соответствующей

спектрам на рис. 1, b – 4 , b , на рис. 1, c – 4 , c штрихами нанесены кривые, соответствующие тепловой составляющей свечения при $T = 3100 \text{ K}$. Последняя может быть обусловлена не только свечением поверхности частиц, но и раскаленными углеродными частицами, вылетающими с поверхности частиц угля. Последний вывод наиболее вероятен, поскольку при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии $H_{cr}^{(2)}$ на образец угля появляется пламя высотой 3–4 мм. Если расположить стеклянную пластину на расстоянии 2 мм от поверхности образца угля, то при $H = H_{cr}^{(2)}$ на ней образуется черный налет, связанный с осаждением угле-

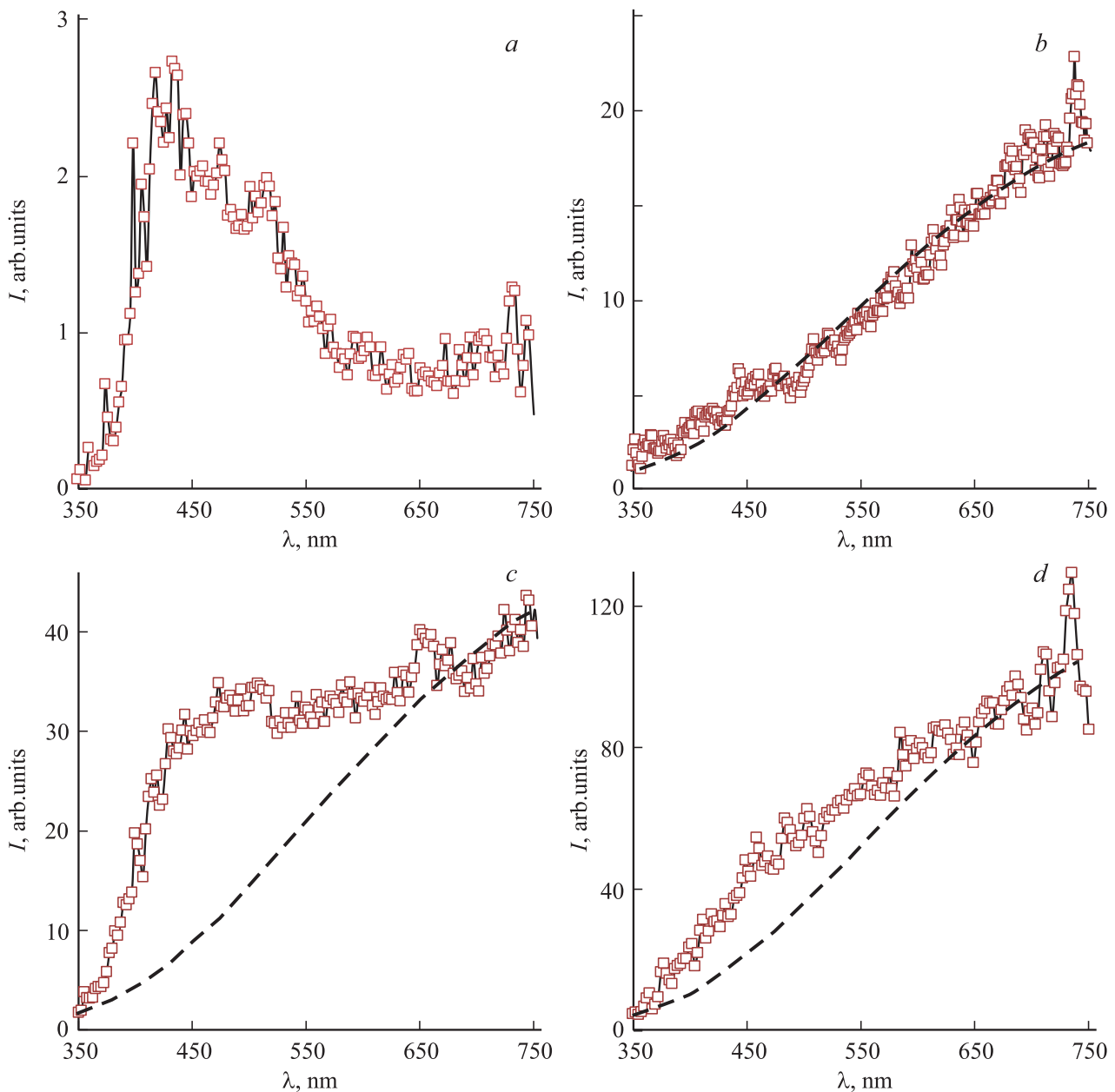


Рис. 3. Свечение поверхности угля марки Ж при воздействии лазерных импульсов с различными плотностями энергии H . a — $H_{cr}^{(1)} = 0.47 \text{ J/cm}^2$, b — $H = 1.00 \text{ J/cm}^2$, c — $H_{cr}^{(2)} = 1.10 \text{ J/cm}^2$, d — $H_{cr}^{(3)} = 5.50 \text{ J/cm}^2$.

родных частиц, вылетающих с поверхности образца угля. Превышение интенсивности свечения над тепловой составляющей на рис. 1, $c-4, c$ можно отнести к свечению летучих веществ, образующихся в результате зажигания поверхности образца угля.

Таким образом, можно сделать вывод, что при плотности энергии $H = H_{cr}^{(2)}$ уже во время лазерного импульса происходит воспламенение поверхности частиц угля с вылетом углеродных частиц, выходом и воспламенением летучих веществ, т. е. механизм горения гетерогенный.

При увеличении плотности энергии $H \geq H_{cr}^{(3)}$ спектры свечения во время воздействия лазерного импульса,

представленные на рис. 1, $d-4, d$, также имеют неэлементарный характер. Вид спектров позволяет предположить, что во время воздействия лазерного импульса протекают те же процессы, что и при плотности энергии $H_{cr}^{(2)}$, которые описаны выше. Поскольку все рисунки выполнены в одном масштабе, можно сделать вывод, что интенсивность свечения возрастает с ростом плотности энергии излучения H .

Отметим, что при плотности энергии лазерного импульса $H_{cr}^{(3)}$ в частицах угля развиваются изотермические химические реакции, которые приводят к зажиганию нелетучего остатка во временном масшта-

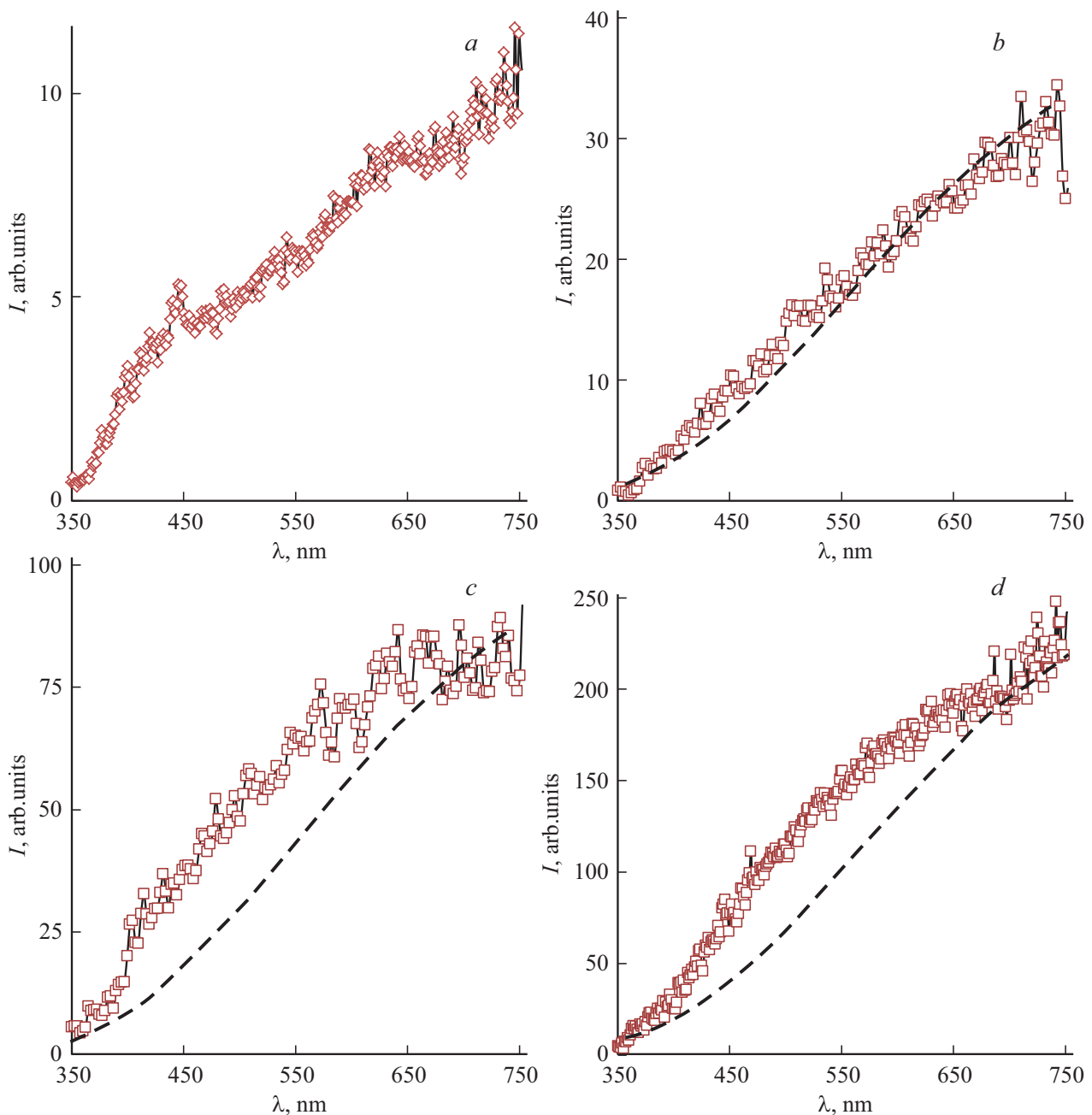


Рис. 4. Свечение поверхности угля марки К при воздействии лазерных импульсов с различными плотностями энергии H . a — $H_{cr}^{(1)} = 0.35 \text{ J/cm}^2$, b — $H = 0.70 \text{ J/cm}^2$, c — $H_{cr}^{(2)} = 0.90 \text{ J/cm}^2$, d — $H_{cr}^{(3)} = 6.50 \text{ J/cm}^2$.

бе $\sim 50\text{--}100 \text{ ms}$ [9–11]. Однако исследование этого процесса в задачу данной работы не входило.

Выводы

1. Свечение, связанное с воздействием излучения на исследованные марки каменных углей с плотностью энергии, соответствующей значению $H_{cr}^{(1)}$, обусловлено зажиганием микровыступов на поверхности относительно крупных частиц угля и частиц угля микронных

размеров, присутствующих во фракции. Спектры свечения связаны с продуктами окисления частиц угля и возбужденными молекулами летучих веществ, которые образуются при термическом разложении микровыступов на поверхности крупных частиц угля.

2. В диапазоне плотностей энергии лазерного излучения от $H_{cr}^{(1)}$ до $H_{cr}^{(2)}$ преобладает тепловое свечение поверхности относительно крупных частиц угля при $T = 3100 \text{ K}$.

3. При плотностях энергии $H > H_{cr}^{(2)}$ во время лазерного импульса происходит зажигание поверхности

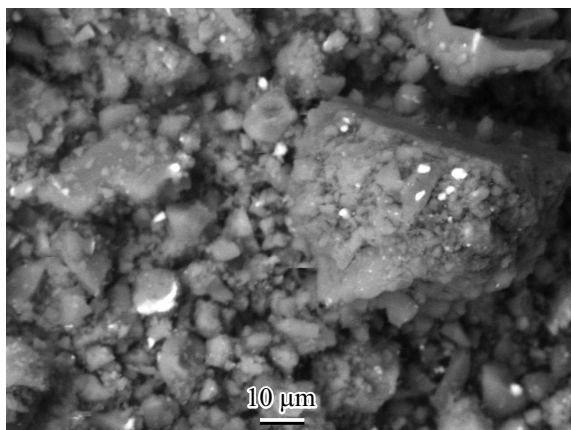


Рис. 5. Микрофотография участка образца угля марк Ж, сделанная на электронном микроскопе.

частиц угля. В спектры вносят вклады свечение вылетающих раскаленных углеродных частиц и свечение продуктов окисления летучих веществ, образующихся при термическом разложении поверхности образца угля.

4. При увеличении плотности энергии $H \geq H_{cr}^{(3)}$ во время лазерного импульса протекают процессы, описанные в п. 3, но с большей спектральной интенсивностью.

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей, Н.И. Федоровой за проведение технического анализа образцов, С.А. Созинову за микрофотографию.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект АААА-А17-117041910150-2) и при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-43-420019 р_а (подготовка и анализ образцов) на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] 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
- [2] Glova A.F., Lysikov A.Ju., Zverev M.M. // *Quantum Electron*. 2009. V. 39. N 6. P. 537–540. doi 10.1070/QE2009v039n06ABEH013906
- [3] 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
- [4] Boiko V.M., Volan'skii P., Klimkin V.F. // *Combust. Explos. Shock. Waves*. 1981. V. 17. N 5. P. 545. doi 10.1007/BF00798143
- [5] Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // *Combustion and Flame*. 1993. V. 93. N 1–2. P. 19–30. doi 10.1016/0010-2180(93)90081-D
- [6] 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.
- [7] Kuzikovskii A.V., Pogodaev V.A. // *Combust. Explos. Shock. Waves*. 1977. V. 13. N 5. P. 666. doi 10.1007/BF00742231
- [8] Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // *Combustion and Flame*. 1993. V. 94. N 4. P. 349–362. doi 10.1016/0010-2180(93)90119-9
- [9] 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; Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., Nelyubina N.V., Kovalev R.Y., Ismagilov Z.R. // *Russian J. Phys. Chem. B*. 2016. V. 10. N 6. P. 963–965.
- [10] 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; Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., Kovalev R.Y., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. // *Opt. Spectrosc.* 2018. V. 125. N 2. P. 293–299.
- [11] Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // *Опт. и спектр.* 2020. Т. 128. В. 3. С. 442–448. doi 10.21883/OS.2020.03.49073.302–19; Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., Kraft Ya.V., Ismagilov Z.R. // *Opt. Spectrosc.* 2020. V. 128. N 3. P. 429–435.
- [12] Левшин Л.В., Салецкий А.М. *Люминесценция и ее измерения*. М.: МГУ, 1989; Levshin L.V., Saletskii A.M. *Luminescence and Its Measurements*. M.: Mosk. Gos. Univ., 1989.
- [13] Yang Q., Peng Z. // *Intern. J. Hydrogen Energy*. 2010. V. 35. P. 4715–4722. doi 10.1016/j.ijhydene.2009.12.045
- [14] Гейдон А. *Спектроскопия и теория горения*. М: Из-во ИЛ, 1950. 308 с.; Gaydon A. *Spectroscopy and Combustion Theory*. New York: Springer, 1942.
- [15] Пирс Р., Гейдон А. *Отождествление молекулярных спектров*. М: Из-во ИЛ, 1949. 248 с.; Pearse R., Gaydon A. *The Identification of Molecular Spectra*. Netherlands: Springer, 1976.