

ВОЗДЕЙСТВИЕ ИМПУЛЬСОВ НЕОДИМОВОГО ЛАЗЕРА НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ НА БУРЫЙ УГОЛЬ

Б. П. Адуев*, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина,
Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов

УДК 621.373.8:622.33

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО Российской АН,
Институт углехимии и химического материаловедения,
Кемерово, Россия; e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

(Поступила 29 апреля 2021)

Выделены стадии, связанные с испарением и зажиганием бурого угля, при воздействии наносекундных лазерных импульсов на таблетки бурого угля плотностью 1 г/см^3 с размером частиц 63 мкм . На первой стадии во время импульса осуществляются выход летучих веществ, испарение, парообразование и нелинейное размножение центров свечения; порог воспламенения $H_{cr}^{(1)} = 0.2 \text{ Дж/см}^2$. Вторая стадия включает в себя первую и зажигание коксового остатка с порогом воспламенения $H_{cr}^{(2)} = 3.5 \text{ Дж/см}^2$. В кинетике свечения при $H > H_{cr}^{(1)}$ выделены две компоненты — синглетное свечение с длительностью $\sim 20 \text{ нс}$ и вторая компонента свечения в микросекундном диапазоне, которая затухает по кинетике второго порядка. При $H > H_{cr}^{(2)}$ через $\sim 200 \text{ мкс}$ после лазерного импульса в результате химических реакций происходят воспламенение и горение коксового остатка во временном интервале $200\text{—}1000 \text{ мкс}$. Амплитуда свечения пламени во время импульса возбуждения нелинейно возрастает с увеличением плотности энергии, что свидетельствует о лавинообразном характере процесса образования центров свечения.

Ключевые слова: лазерное зажигание, бурый уголь, кинетика свечения, летучие вещества, коксовый остаток, нелинейная ионизация.

Two stages are distinguished, which are connected with evaporation and ignition of lignite, at impact of nanosecond laser pulses on lignite tablets with a density of 1 g/cm^3 and particle size of $63 \text{ }\mu\text{m}$. At the first stage during the pulse, volatiles, evaporation, vaporization and nonlinear multiplication of luminescence centers are released. The ignition threshold at this stage is $H_{cr}^{(1)} = 0.2 \text{ J/cm}^2$. The second stage includes the first and ignition of the coke residue with the ignition threshold of which is $H_{cr}^{(2)} = 3.5 \text{ J/cm}^2$. In the kinetics of glow at $H > H_{cr}^{(1)}$, two components are distinguished, namely, a singlet glow with a duration of $\sim 20 \text{ ns}$ and the second glow component in the microsecond range, which decays in the second order kinetics. At $H > H_{cr}^{(2)}$ in $\sim 200 \text{ }\mu\text{s}$ after the laser pulse, as a result of chemical reactions, the ignition and combustion of the coke residue occurs in the time interval of $200\text{—}1000 \text{ }\mu\text{s}$. The amplitude of the flame glow during the excitation pulse increases nonlinearly with increasing energy density, which testifies an avalanche nature of the process of formation of glow centers.

Keywords: laser ignition, lignite, glow kinetics, volatiles, coke residue, nonlinear ionization.

Введение. Лазерному зажиганию углей посвящено достаточно большое количество исследований. Лазерное излучение используется при изучении механизмов зажигания пылевидного топлива, поскольку легкий оптический доступ к частицам дает возможность прямого наблюдения спектрально-кинетических характеристик зажигания, измерения температуры частиц [1—10]. При изучении

IMPACT OF NOANOSECOND NEODYMIUM LASER PULSES ON LIGNITE

B. P. Aduyev*, D. R. Nurmukhametov, N. V. Nelyubina, Y. V. Kraft, Z. R. Ismagilov (Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Institute of Coal Chemistry and Materials Science, Kemerovo, Russia; e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru)

лазерного зажигания углей применяются неодимовые [1—6, 9, 10] и CO₂-лазеры [7, 8], как непрерывного действия, так и импульсные, работающие в режиме свободной генерации с длительностью импульсов в интервале 10^{-4} — 10^{-2} с.

В работе [9] изучалось зажигание бурого угля с размерами частиц $d \leq 100$ мкм с насыпной плотностью $\rho = 0.5$ г/см³ импульсами лазера, работающего в режиме свободной генерации ($\tau_u = 120$ мкс). Определены три стадии, различающиеся временем возникновения свечения и порогом воспламенения H_{cr} : $H_{cr}^{(1)} = 0.47$ Дж/см², $H_{cr}^{(2)} = 1.95$ Дж/см² и $H_{cr}^{(3)} = 2.6$ Дж/см². При $H = H_{cr}^{(1)}$ длительность свечения практически совпадает с длительностью импульса и свечение связано с нагревом поверхности частиц до $T \sim 3000$ К [9]. При достижении $H_{cr}^{(2)}$ наряду со свечением во время лазерного импульса наблюдается свечение пламени над образцом во временном интервале ~ 1 — 10 мс, связанное с выходом и зажиганием летучих веществ. В диапазоне 350—750 нм идентифицировано свечение пламени СО возбужденных молекул H₂ и H₂O [9]. При $H = H_{cr}^{(3)}$ наряду с первыми двумя свечениями наблюдается свечение пламени в интервале 50—150 мс, связанное с горением коксового остатка при $T \sim 1800$ К [9]. Лазерные импульсы наносекундной длительности для исследования механизма зажигания практически не применялись, хотя результаты таких экспериментов могут дать вклад в изучение первичных процессов взаимодействия углей с окислителем.

В настоящей работе приведены результаты исследований воздействия лазерных импульсов неодимового лазера, работающего в режиме модуляции добротности, на частицы бурого угля ($d \leq 63$ мкм).

Образцы и методика. Использован бурый уголь Тисульского месторождения Канско-Ачинского буроугольного бассейна [9]. Для получения экспериментальных образцов проведены помол угля на щековой мельнице и просеивание через сито с ячейкой 63 мкм. Просеянный порошок собран в специальной посуде, закрытой для доступа воздуха. Результаты технического анализа показывают содержание влаги в образцах $W_a = 11.1$ %, зольность $A_d = 9.5$ %, содержание летучих веществ $V_{daf} = 51.4$ % и углерода $C_{daf} = 61.4$ %. Прессованные образцы использованы в виде таблеток с плотностью $\rho = 1$ г/см³, диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Эксперименты проводились на установке, схема которой представлена на рис. 1. Зажигание углей осуществлялось с помощью единичных импульсов излучения первой гармоники ($\lambda = 1064$ нм) YAG:Nd³⁺-лазера, работающего в режиме модуляции добротности с длительностью импульса $\tau_i = 14$ нс и энергией в импульсе ≤ 1 Дж. Энергия лазерного излучения определялась с помощью пирозлектрического измерителя энергии PE50BF-C (Ophir® Photonics). Энергия излучения регулировалась с помощью стеклянных нейтральных светофильтров 1 с известными коэффициентами ослабления. Для контроля энергии часть излучения (8 %) отводилась прозрачной стеклянной пластиной 2 на калиброванный фотодиод 3. С помощью фокусирующей линзы 4 с фокусным расстоянием $F = 25$ см и поворотного зеркала 5 излучение направлялось на образец 6, находящийся на массивном основании 7. Диаметр лазерного пятна на образце $d = 2.5$ мм. Свечение образца зарегистрировано с помощью фотоэлектронного умножителя Hamamatsu H 10707-09 (PMT) и осциллографа LeCroy WY332A (DSO).

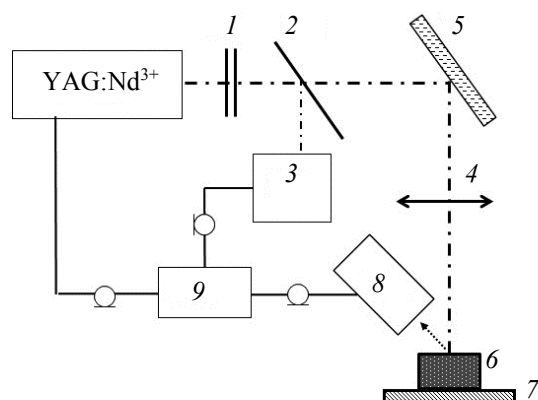


Рис. 1. Схема YAG:Nd³⁺-лазера: 1 — нейтральные светофильтры; 2 — светоделительная пластина; 3 — фотодиод; 4 — линза; 5 — поворотное зеркало; 6 — образец; 7 — основание; 8 — фотоэлектронный умножитель; 9 — осциллограф

Результаты и их обсуждение. Измерены интегральные по спектру кинетические кривые свечения в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов. Эксперименты проведены в среде воздуха при атмосферном давлении. Типичные кривые свечения образцов при двух плотностях энергии представлены на рис. 2. При относительно низких плотностях энергии (рис. 2, *а*) спектр состоит из двух компонент. Интенсивность свечения первой возрастает за время лазерного импульса и далее спадает за время ~ 20 нс (рис. 2, *а*, вставка). Амплитуда свечения второй компоненты возрастает за время ~ 50 — 100 нс от начала импульса, далее следует релаксация интенсивности свечения в микросекундном временном интервале. Над образцом наблюдается вспышка пламени высотой до 2—3 мм. При относительно высоких плотностях энергии (рис. 2, *б*) помимо вышеописанных компонент можно выделить компоненту во временном интервале до 200—1000 мкс. При появлении третьей компоненты при высоких плотностях энергии излучения над образцом наблюдается вспышка пламени высотой до 3—4 см.

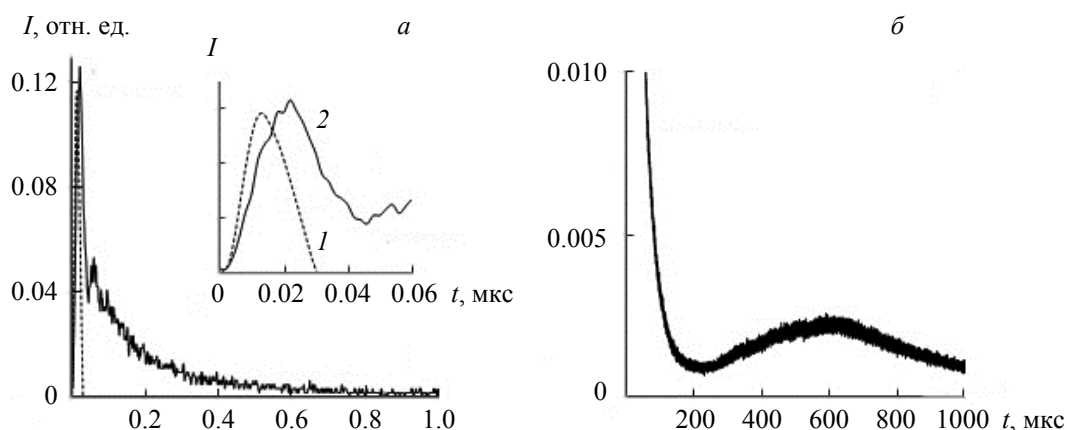


Рис. 2. Типичные кривые свечения образцов бурого угля при воздействии лазерных импульсов с плотностью энергии 0.2 (*а*) и 3.5 Дж/см^2 (*б*); на вставке — лазерный импульс (I) и свечение образца (2)

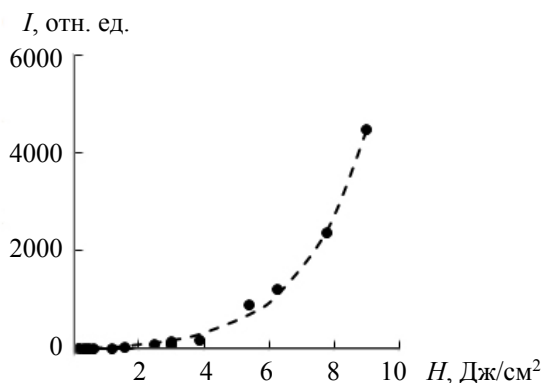


Рис. 3. Зависимость амплитуды свечения образцов бурого угля от плотности энергии лазерных импульсов

Зависимость амплитуды свечения образцов от плотности энергии лазерных импульсов представлена на рис. 3. В дальнейшей процедуре обработки результатов эксперимента принято выделять два порога лазерного инициирования образцов: порог $H_{cr}^{(1)}$ соответствует 50 % вероятности появления осциллограммы, аналогичной представленной на рис. 2, *а*; порог $H_{cr}^{(2)}$ — 50 % вероятности появления осциллограммы, аналогичной представленной на рис. 2, *б*.

Получены следующие результаты. В среде воздуха при атмосферном давлении $H_{cr}^{(1)} = 0.2 \text{ Дж/см}^2$, $H_{cr}^{(2)} = 3.5 \text{ Дж/см}^2$. При превышении плотности энергии $H_{cr}^{(1)}$ на поверхности образца наблюдается

кратер. При установлении образца на пьезоакустический преобразователь [11—13] после воздействия лазерного импульса с плотностью энергии $H > H_{cr}^{(1)}$ получена осциллограмма, представленная на рис. 4. При $H > H_{cr}^{(1)}$ в результате воздействия происходит выброс вещества и образцы получают импульс отдачи.

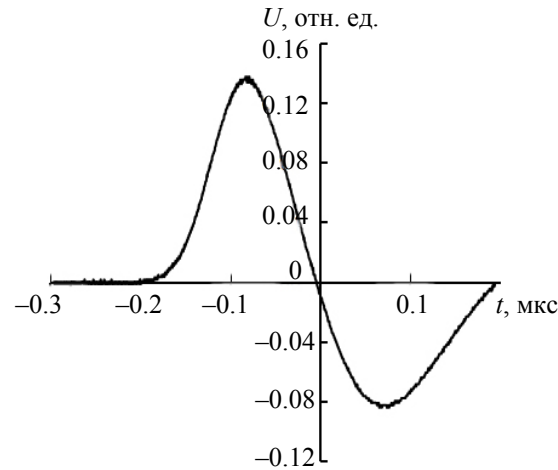


Рис. 4. Типичный опико-акустический сигнал в угольной таблетке при лазерном воздействии; плотность энергии лазерного излучения 0.5 Дж/см^2

Сравнение экспериментальных результатов с данными [9] показывает, что процессы, протекающие в исследуемой марке угля при воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности, кардинально отличаются от процессов при воздействии импульсов длительностью 120 мкс при плотностях энергии одного порядка. Очевидно, это связано с существенным различием мощности лазерных импульсов. В работе [9] использованы импульсы с плотностью мощности в интервале $W \sim (0.5—2.5) \cdot 10^4 \text{ Вт/см}^2$. В режиме модулированной добротности диапазон плотностей мощности лазерных импульсов $W = (0.15—9.00) \cdot 10^8 \text{ Вт/см}^2$. В этом диапазоне интенсивностей лазерных импульсов длительностью $\sim 10^8 \text{ с}$ в непрозрачных материалах происходят плавление и испарение. В паре облегчаются процессы лавинной ионизации и оптического пробоя [14]. Именно с этих позиций дано объяснение экспериментальных результатов.

Предполагаем, что при $H > H_{cr}^{(1)}$ при поглощении излучения происходят испарение и частичная ионизация пара. Образец получает импульс отдачи, который регистрируется пьезоакустическим детектором (рис. 4). Интенсивность этих процессов возрастает с увеличением $H > H_{cr}^{(1)}$, о чем свидетельствует рост амплитуды свечения (рис. 3). При $H > H_{cr}^{(1)}$, по-видимому, начинается также выход летучих веществ. В результате образуется парогазоплазменный факел.

Возникновение свечения под воздействием первой гармоники лазера (1.17 эВ) в видимом диапазоне возможно только в случае каких-либо нелинейных процессов, например при многофотонном поглощении или лавинной ионизации пара при воздействии лазерных импульсов. Нелинейное возрастание амплитуды свечения (рис. 3) позволяет предположить, что генерация центров свечения происходит в процессе лавинной ионизации испаренного вещества, степень которой увеличивается с ростом плотности мощности. Из кинетических измерений (рис. 2, а) можно предположить, что первая компонента свечения с длительностью $\sim 20 \text{ нс}$ — синглетное свечение, возникающее при образовании возбужденного состояния молекул в результате рекомбинации генетических пар электрон—ион. Параллельно со спадом свечения центров первого типа происходит нарастание свечения центров второго типа в течение $\sim 50 \text{ нс}$. Далее спад интенсивности свечения в микросекундном диапазоне происходит по кинетике второго порядка, что позволяет предположить рекомбинационный характер исчезновения центров второго типа, например, рекомбинацию пространственно разделенных электронов и ионов в плазме. Нелинейную зависимость возрастания амплитуды свечения можно связать также

с выходом и воспламенением окиси углерода CO, которое может происходить по цепному механизму в присутствии паров воды и обеспечить нелинейность амплитуды свечения в зависимости от плотности энергии H [15]. Более точную информацию о природе центров свечения можно получить после спектрально-кинетических измерений, аналогичных [9].

Как следует из рис. 2, б, при плотностях энергии $H > H_{cr}^{(2)}$ пламя возникает через ~ 200 мкс от начала импульса и исчезает через ~ 1 мс, т. е. при $H > H_{cr}^{(2)}$ развивается цепь химических реакций, которые приводят к рассматриваемому процессу. Как указано выше, при достижении $H_{cr}^{(2)}$ появляются вспышка пламени высотой 3—4 см и напыление сажи на поворотное зеркало 5 (рис. 1). По аналогии с [9] считаем, что при $H_{cr}^{(2)}$ происходит воспламенение коксового остатка, но в более коротком временном интервале и, как показывают сравнительные измерения, с большей интенсивностью свечения, чем при воздействии микросекундных импульсов.

Заключение. Выделены стадии, связанные с испарением и зажиганием бурого угля, при воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности. Первая стадия связана с парообразованием, сопровождающимся лавинной ионизацией пара, выходом и зажиганием летучих веществ при $H_{cr}^{(1)} > 0.2$ Дж/см². Вторая стадия включает в себя первую и воспламенение коксового остатка в субмиллисекундном временном интервале при $H_{cr}^{(2)} > 3.5$ Дж/см². В кинетике свечения при плотностях энергии $H > H_{cr}^{(2)}$ во время лазерного импульса выделено синглетное свечение длительностью ~ 20 нс. Интенсивность второй компоненты свечения возрастает в течение ~ 50 нс, затем затухает по кинетике второго порядка в микросекундном диапазоне. При плотностях излучения $H \sim H_{cr}^{(2)}$ в субмиллисекундном временном интервале свечение пламени соответствует горению коксового остатка. Амплитуда свечения, возникающего во время лазерного импульса, нелинейно возрастает с увеличением плотности энергии при $H > H_{cr}^{(1)}$, что свидетельствует о лавинообразном характере процесса образования центров свечения.

Авторы выражают благодарность А. Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей и проведение технического анализа образцов.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО Российской АН (проект № 121031500513-4) на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

- [1] J. C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato, K. Ito. Comb. Flame, **97** (1994) 107—117
- [2] А. Ф. Глова, А. Ю. Лысыков, М. М. Зверев. Квант. электрон., **39** (2009) 537—540
- [3] M. Taniguchi, H. Kobayashi, K. Kiyama, Y. Shimogori. Fuel, **88** (2009) 1478—1484
- [4] В. М. Бойко, П. Воланьский, В. Ф. Климкин. Физика горения и взрыва, **17** (1981) 71—77
- [5] X. T. Phuoc, M. P. Mathur, J. E. Ekmann. Comb. Flame, **93** (1993) 19—30
- [6] В. А. Погодаев. Физика горения и взрыва, **20** (1984) 51—55
- [7] А. В. Кузиковский, В. А. Погодаев. Физика горения и взрыва, **13** (1977) 783—788
- [8] T. X. Phuoc, M. P. Mathur, J. M. Ekmann. Comb. Flame, **94** (1993) 349—362
- [9] Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Р. Ю. Ковалев, Я. В. Крафт, А. Н. Заостровский, А. В. Гудилин, З. Р. Исмагилов. Опт. и спектр., **125** (2018) 277—283
- [10] Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина, Р. Ю. Ковалев, А. Н. Заостровский, З. Р. Исмагилов. Хим. физика, **35** (2016) 47—49
- [11] А. А. Карабутов, И. М. Пеливанов, Н. Б. Подымова, С. Е. Скипетров. Квант. электрон., **29** (1999) 215—220
- [12] Д. Р. Нурмухаметов, А. А. Звеков, А. С. Зверев, А. Н. Еременко, Д. М. Руссаков, Б. П. Адуев. Квант. электрон., **47** (2017) 647—650
- [13] Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, А. А. Звеков, А. В. Каленский, И. Ю. Лисков. Квант. электрон., **49** (2019) 141—144
- [14] Н. Б. Делоне. Взаимодействие лазерного излучения с веществом, Москва, Наука (1989)
- [15] W. M. Graven, F. J. Lon. J. Am. Chem. Soc., **76** (1954) 2602—2607