

利用这套系统能以较高精度测出激光束光强空间分布曲线。图3给出了两条实测曲线,其中图3(a)是上海A厂的激光器的光斑强度分布。图3(b)是H公司的激光器产生的光斑强度分布。它们之间是很相似的,与高斯曲线之间有一定的偏离。在光斑的空间区域内,每间隔 $30\mu\text{m}$ 的距离,光强的数值可由计算机打印输出或用这些数值作曲线拟合。比如可利用这套系统研究高斯分布的光束经某些光学系统之后光强的空间变化。

通常测量激光源输出功率的稳定性是用宏观的测量方法,比如用接受面直径 1cm 的热电堆求激光总功率。我们由于工作需要希望测出一个固定的微小区域(如线度 $30\mu\text{m}$ 的区域)上激光光强随时间的变化情况。这样对激光源稳定性的要求就更严格,即是不但对总功率的稳定性提出了要求,还对激光束内光强空间分布的时间稳定性提出了要求。

稳定性测试用两种方式进行。(1)每经过一定的时间间隔,作一次光强空间分布图(高斯曲线)。(2)对一个固定的光电二极管采样,观察这个光电二

极管所在的空间区域光强随时间的变化。我们是对501、502两个二极管进行采样。每隔 0.25s 采样一个数据,约 4min 采集一千个数据。上海A厂产品,光强在四分钟内波动 4% 。H公司产品光强在四分钟内波动 3% 。测定较长时间稳定性时,每 7.2s 采一个数,6h采三千个数,计算机可以自动绘出曲线。

六小时稳定性的典型曲线见图4。图4(a)是上海A厂的激光器配用B厂的电源;图4(b)是上海A厂的产品配用C厂的电源;图4(c)是H公司的产品。

H公司的激光器是获专利的产品,稳定性较好。上海A厂产品经一小时左右的“预热”后输出功率逐渐趋于稳定。然而根据我们较长时间使用获得的印象,输出功率逐渐趋于稳定的原因是较复杂的,不是单纯的热过程,包含了气体放电过程中的种种效应。

(云南天文台 夏志国 陈敬英
1984年6月12日收稿)

煤的连续波 CO_2 激光裂解

Abstract: The pyrolysis of coal of different ranks has been examined by chromatographic technique. The results obtained reveal that the ratio of $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CH}_4$ in gaseous products is linearly related to the content of volatile fraction of coal. This fact suggests that this technique offers a simpler approach instead of the routine methods for the evaluation of the characteristic parameter-content of volatile matter in coal of different origins.

早在激光技术发展的初期,煤的激光裂解研究已引起人们的兴趣。直到目前为止,在这一激光裂解研究中,主要是利用红宝石、钕玻璃等脉冲固体激光器作为裂解光源。一般结论是:在激光脉冲作用下,煤可以有效地发生裂解,其产物分布则由于激光加热的快速性以及等离子体生成,而和一般加热裂解产物分布有明显差异。但是,由于煤的组成甚为复杂,而且类似品位的煤样也会因取样不同、产地不同而有明显的差别。因而在类似的实验中不同的作者往往得到不同,甚至相互矛盾的结果。例如: N. E. Vanderborgh等^[1]的实验结果表明,在惰性气氛(He)和还原性气氛中激光裂解煤的气相低分子量产物分布并无明显不同。然而A. G. Sharkey等在用红

宝石激光脉冲裂解煤时则发现^[2]气相产物组成与环境气氛有密切关系。因此,煤的裂解研究难以为选择煤的加工工艺条件提供可靠的科学依据,甚至对光解反应机理也难以作出确切的推测。

我们采用低功率连续波 CO_2 激光器作为光源的激光裂解色谱技术,考查了不同产地、不同品位煤样的激光裂解产物分布,所得结果表明:这一技术可用作煤质评价的快速手段,为不同煤炭资源的加工利用技术方案提供依据。

一、实验方法

实验中所用煤样是云南褐煤、沈阳褐煤、大同弱粘煤、四川芙蓉煤(近似于无烟煤)、广东红工四无烟煤。这些煤样是由山西煤化所及北京煤化所提供的

表 1

煤 品	灰 分 %	挥 发 物 %	C%	H%	N %	色 谱 峰 面 积 比			
						C ₂ H ₄ /CH ₄		C ₂ H ₂ /CH ₄	
						N ₂	H ₂	N ₂	H ₂
云南褐煤	4.03	31.95	41.32	3.11	1.29	0.92	1.23	1.15	1.93
沈阳褐煤	47.80	25.03	31.17	2.77	0.77	0.76	0.93	2.42	1.92
大同弱粘煤	14.78	5.77	78.39	2.99	0.84	0.16	0.076	0.72	0.070
四川芙蓉煤	23.02	5.08	67.67	2.46	0.79	0.12	0.081	0.66	0.26
广东红土四	6.26	5.87	—	—	—	0.22	0.27	0.16	0.92

粒度为 200 目以下煤粉,其组成分布如表 1 所列。

CO₂ 激光裂解装置是采用 JL-01 型激光裂解器 (功率为 16 W) 和 SC-7 型气相色谱仪 (四川分析仪器厂) 连接而成,其工作系统如图 1 所示。

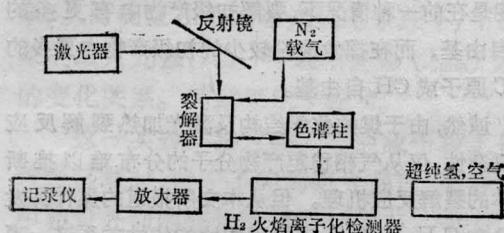


图 1 激光裂解色谱装置简图

激光束经反射聚焦后通过锗片窗口进入裂解室,样品在激光作用下发生裂解。裂解产物随载气进入色谱柱进行分离,在记录仪上显示出该样品的裂解谱图。

色谱工作条件是,色谱柱:φ3×6m 不锈钢管,固定相为 GDX-501,柱温 107°C,载气为 N₂ 气或 H₂ 气,氢气是 DCH-1 型超纯氢发生器(北京西城环保仪器厂),氢气纯度 > 99.9999%, N₂:air:H₂ = 10 ml/分:240 ml/分:30 ml/分。

二、实验结果和讨论

图 2 中示出了典型煤样的 CO₂ 激光裂解产物的色谱谱图,由图可清楚地看出:煤的 CO₂ 激光裂解气相产物中有甲烷、乙烯、乙炔和部分尚未鉴别的其它产物。

图 3 和图 4 分别示了各煤品在 N₂ 气氛下 CO₂ 激光裂解产物中 C₂H₄/CH₄、C₂H₂/CH₄ (色谱峰面积比) 随激光裂解作用时间改变而变化的情况。由图可见:在激光裂解时间超过 200 ms 以后, C₂H₄/CH₄ 随时间加长而下降,而无烟煤则有相反的趋势,但 C₂H₂/CH₄ 随时间的变化则无明显规律。

表 1 列出了在不同环境气氛下,各煤样用连续

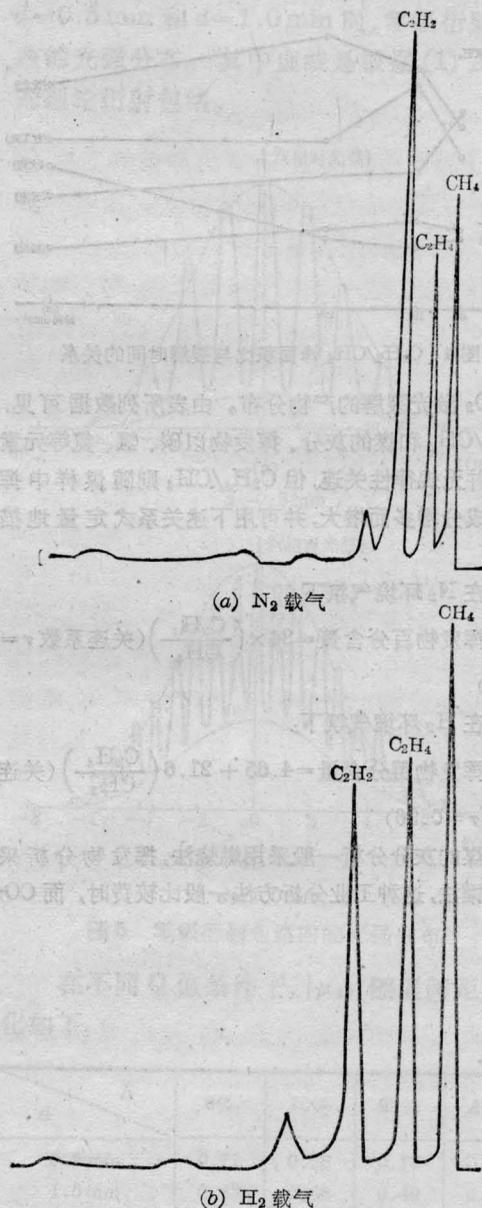


图 2 典型煤样激光裂解谱图 (沈北褐煤)

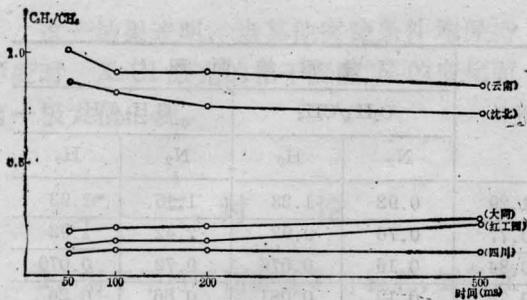


图3 C₂H₂/CH₄峰面积比与裂解时间的关系

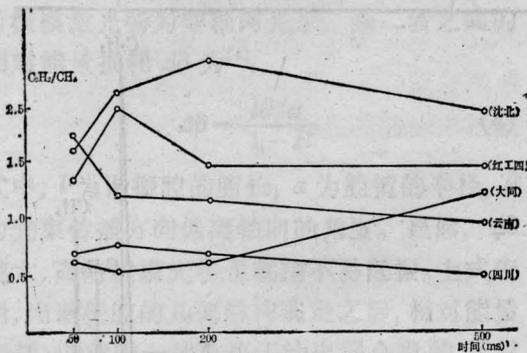


图4 C₂H₂/CH₄峰面积比与裂解时间的关系

波 CO₂ 激光裂解的产物分布。由表所列数据可见, C₂H₂/CH₄ 和煤的灰分、挥发物以碳、氢、氮等元素含量并无规律性关连, 但 C₂H₄/CH₄ 则随煤样中挥发物成分增多而增大, 并可用下述关系式定量地描述:

在 N₂ 环境气氛下:

$$\text{挥发物百分含量} = 34 \times \left(\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{CH}_4} \right) \quad (\text{关连系数 } r = 0.99)$$

在 H₂ 环境气氛下:

$$\text{挥发物百分含量} = 4.65 + 21.6 \left(\frac{\text{C}_2\text{H}_4}{\text{CH}_4} \right) \quad (\text{关连系数 } r = 0.96)$$

煤的灰分分析一般采用燃烧法, 挥发物分析采用干馏法, 这种工业分析方法一般比较费时, 而 CO₂

激光裂解煤每个样品只需 8 min 左右。

应当指出, 由于我们未根据色谱峰面积而定量地表示出各气相产物的绝对含量, 从而无法对煤品连续波 CO₂ 激光作用下的裂解特性作进一步推测。但可以肯定的一点是, 即使在低功率的 CO₂ 连续波激光作用下, 从固体煤样作用区喷射出的气相产物或因未被有效地“淬灭”而仍处于高温状态, 或因其中有饱和化学粒子, 从而可进一步发生次级反应。关于这一点可从气相产物组成因环境气氛不同而不同的事实作为证明。有趣的是在含有高挥发成分的煤样的裂解气相产物中, C₂H₄/CH₄ 和 C₂H₂/CH₄ 因为与环境气氛中的 H₂ 发生反应而增大; 但对于低挥发成分的煤中, 在 H₂ 气氛中裂解所生成的 C₂H₄/CH₄、C₂H₂/CH₄ 峰面积比在 N₂ 气氛中低。其原因可能是在前一种情况下, 裂解初级产物中有更多的 C₂ 自由基, 而在挥发成份较少的初级产物中更多的是 C 原子或 CH 自由基。

诚然, 由于煤的化学结构及激光加热裂解反应的复杂性, 仅从气相稳定产物分子的分布难以推断具体的裂解反应机理。但从本文所报道的煤样挥发成分和 C₂H₄/CH₄ 色谱峰面积比的线性关系这一事实出发, 可以设想利用 CO₂ 连续波激光裂解色谱技术测定不同煤样的 C₂H₄/CH₄ 色谱峰面积比, 即可以方便地测到该种煤的挥发物成分含量, 从而为对判断煤矿资源品质提供一个快速而简便的方法。

参 考 文 献

- [1] N. E. Vanderborgh *et al.*; *J. of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1982, 4, 21.
- [2] J. L. Shultz *et al.*; *Carbon*, 1967, 5, 79.

(中国科学院化学所 金文珠 郭 础
北京西城区环保仪器厂 赵桂芬
1984年6月6日收稿)