

На правах рукописи

Крафт

Крафт Ярослав Валерьевич

**ЗАЖИГАНИЕ И ПИРОЛИЗ МИКРОЧАСТИЦ УГЛЕЙ ПРИ
ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв,
физика экстремальных состояний вещества

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск – 2021

Работа выполнена в Институте углехимии и химического материаловедения Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель:

Исмагилов Зинфер Ришатович, доктор химических наук, академик РАН, профессор РАН, научный руководитель федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук».

Официальные оппоненты:

Федяева Оксана Николаевна, доктор химических наук, профессор РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории физико-химических процессов в энергетике федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук.

Шмаков Александр Николаевич, доктор физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела физико-химических методов исследования федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук».

Защита состоится «27» октября 2021 г. в 10.00 часов на заседании диссертационного совета ДС.ТПУ.06 при федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, ул. Усова, д. 7, уч. корпус 8, ауд. 217.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте: dis.tpu.ru

Автореферат разослан «27» июля 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета ДС.ТПУ.06, к.ф.-м.н.



Глушков Дмитрий
Олегович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Диссертационная работа направлена на исследование термических процессов, протекающих в микрочастицах углей при зажигании в среде воздуха и пиролизе в среде аргона. Исследование процессов термического разложения углей является важным направлением для совершенствования технологий глубокой переработки угля.

Использование импульсного лазерного излучения в сочетании с электронно-оптическими методами регистрации позволяет проводить инициирование и изучение быстропротекающих процессов термического разложения углей и обладает рядом преимуществ по сравнению с традиционными методами: возможность изучения первичных процессов зажигания и пиролиза углей, легкость контроля интенсивности и длительности воздействия.

В литературе накоплен материал по физико-химии термического разложения углеводородных топлив, в частности ископаемого угля, к примеру, обзоры [1–4]. Однако большая часть исследований посвящена описанию процессов на макроуровне. Для уточнения процессов зарождения термических явлений в ископаемых углях под воздействием лазерного излучения необходимо проведение комплексных фундаментальных исследований на начальных стадиях зажигания угля.

В предыдущих работах [5, 6], выполненных в лаборатории, где работает автор, изучены некоторые закономерности процесса лазерного зажигания частиц углей марок Б и ДГ размером $l \leq 100$ мкм. Настоящая работа является расширением исследований, начатых в [5, 6].

В диссертационной работе исследованы быстропротекающие термические процессы горения углей марок Б (бурый), ДГ (длиннопламенный газовый), Г (газовый), Ж (жирный), К (коксовый) в реальном масштабе времени, протекающие во временном интервале от микросекунд до сотен миллисекунд. Исследованы термические процессы, протекающие при лазерном пиролизе угля марки Б в инертной среде.

Помимо фундаментального аспекта, результаты диссертационной работы имеют и практическую значимость, так как результаты исследования позволят выработать новые подходы к управлению процессами зажигания и пиролиза углей.

Все вышеперечисленное определяет актуальность диссертационной работы.

Цели и задачи работы

Целью работы является установление закономерностей развития термических процессов в углях Кузнецкого угольного бассейна марок Б, ДГ, Г, Ж, К в воздушной и инертной средах при воздействии лазерных импульсов.

Для достижения цели требовалось решить следующие задачи:

1. Исследовать спектры излучения поверхности образцов углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К во время воздействия единичного лазерного импульса в среде воздуха.

2. Исследовать зависимости интенсивности излучения пламен образцов углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К от времени после воздействия единичного лазерного импульса в среде воздуха.

3. Установить пороговые характеристики зажигания образцов углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии единичным лазерным импульсом в среде воздуха.

4. Идентифицировать продукты горения образцов углей марок Б и ДГ при импульсно-периодическом лазерном воздействии в среде воздуха масс-спектрометрическим методом.

5. Идентифицировать продукты пиролиза образцов угля марки Б при импульсно-периодическом лазерном воздействии в инертной среде масс-спектрометрическим методом.

6. Установить влияние минеральной составляющей угля марки Б на выход горючих компонентов и на структуру поверхности образца, формирующуюся в результате импульсно-периодического лазерного воздействия в инертной среде.

Научная новизна

1. Впервые исследованы спектры излучения поверхности частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К во время воздействия лазерных импульсов ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс) в среде воздуха при различных плотностях энергии.

2. Впервые исследованы зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К от времени после воздействия единичных лазерных импульсов ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс) с различными плотностями энергии в среде воздуха.

3. Впервые установлены пороговые характеристики зажигания частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии единичным лазерным импульсом ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс) в среде воздуха.

4. Впервые установлен состав газообразных продуктов горения таблетированных образцов углей марок Б и ДГ при импульсно-периодическом лазерном воздействии ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс) в среде воздуха.

5. Впервые установлен состав газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов угля марки Б при импульсно-периодическом лазерном воздействии ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс) в среде аргона, определен выход горючих компонентов в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов.

6. Впервые установлено влияние минеральной составляющей угля марки Б на выход горючих компонентов и на структуру поверхности таблетированного образца, формирующуюся в результате импульсно-периодического лазерного воздействия ($\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс) в среде аргона.

Научная значимость

Полученная в работе совокупность экспериментальных данных лазерного зажигания углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К в среде воздуха позволила установить, что состав спектров излучения поверхности образцов углей, возникающих во время воздействия лазерных импульсов, зависит от плотности энергии лазерного излучения и связан с различными вкладами излучения возбужденных молекул CO_2^* , H_2^* , H_2O^* и раскаленных углеродных частиц; установить различные стадии

зажигания частиц углей с характерными порогами H_{cr} и характерными временными интервалами горения; идентифицировать продукты горения таблетированных образцов углей марок Б и ДГ.

Полученная в работе совокупность экспериментальных данных лазерного пиролиза угля марки Б в среде аргона позволила идентифицировать продукты пиролиза таблетированных образцов угля; определить выход горючих газов в условиях эксперимента; установить влияние минеральной составляющей угля на структуру поверхности таблетированного образца, формирующуюся в результате импульсно-периодического лазерного воздействия.

Результаты дают новую информацию о физико-химических процессах, инициируемых в углях при лазерном воздействии.

Результаты диссертации могут быть использованы в научно-исследовательских и проектных организациях (Национальном исследовательском Томском государственном университете, г. Томск; Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск; АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт», г. Екатеринбург; Федеральном исследовательском центре «Красноярский научный центр СО РАН», г. Красноярск; ОАО «Всероссийский теплотехнический институт», г. Москва; Кемеровском государственном университете, г. Кемерово; Кузбасском государственном техническом университете имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово), ориентированных на разработку технологий термического разложения топлив, обеспечивающих повышение эффективности их использования.

Практическая значимость

Полученные результаты по лазерному зажиганию частиц углей в перспективе дадут возможность разработки системы безмазутного розжига пылеугольного топлива, позволяющей значительно повысить экологические и технико-экономические показатели объектов крупной угольной теплоэнергетики. Результаты по лазерному зажиганию таблетированных образцов углей могут найти применение при разработке системы розжига гранулированных топлив, позволяющей повысить технико-экономические показатели на объектах малой угольной теплоэнергетики.

Установленные пороги зажигания частиц углей в условиях быстрого теплового нагрева можно использовать при оценке пожаро-, взрывоопасности теплоэнергетических объектов и угольных шахт.

Полученные результаты по лазерному пиролизу угля могут найти применение при разработке газогенераторов, предназначенных для преобразования угля в газообразное топливо (получение «бурого» водорода) и в сырье для синтеза химических продуктов (получение синтез-газа с последующим производством метанола, диметилового эфира, аммиака). Определен набор условий, при которых объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов лазерного пиролиза угля составляет 93 %.

Установленная зависимость выхода горючих компонентов лазерного пиролиза угля от его минеральной составляющей позволит разработать технологии газификации топлив с повышенным выходом целевых продуктов,

что даст возможность решить задачу рационального использования низкосортных углей и отходов углеобогащения.

Результаты по формированию квазипериодической столбчатой структуры на поверхности образца угля могут найти применение в технических областях, где необходимо производить текстурирование поверхности углеродных материалов или имплантацию в поверхность углеродных материалов мелкодисперсных частиц.

Результаты диссертации можно использовать при разработке лабораторных стендов по лазерному зажиганию и пиролизу углей, необходимых для проведения исследований, связанных с масштабированием стендов и отработкой аппаратурно-технологических решений.

Связь работы с научными программами и грантами

Работа выполнена в рамках программы ФНИ СО РАН V.49.1.5 «Изучение механизмов преобразования энергии электронно-пучкового и лазерного излучения в высокоэнергетических материалах и углях для создания материалов для компонентов и устройств специального назначения» (№ АААА-А17-117041910150-2) и при поддержке фонда содействия инновациям (№ 12834ГУ/2018).

Тематика исследований соответствует приоритетным направлениям развития науки в Российской Федерации (указ Президента РФ от 07.07.2011 г. № 899; в редакции от 16.12.2015 г.): «Энергоэффективность, энергосбережение, ядерная энергетика», также соответствует перечню критических технологий Российской Федерации: «Технологии энергоэффективного производства и преобразования энергии на органическом топливе».

Защищаемые положения

1. Спектры излучения поверхности частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К с размером $l \leq 63$ мкм во время воздействия лазерных импульсов имеют неэлементарный характер. При плотности энергии лазерного излучения $H = H_{\text{кр}}^{(1)}$, соответствующей порогу обнаружения зажигания, в спектры дают вклады свечение пламени СО, возбужденных молекул H_2^* и H_2O^* . При увеличении плотности энергии лазерного излучения до значений $H \geq H_{\text{кр}}^{(2)}$ дополнительный вклад дает свечение вылетающих углеродных частиц.

2. Для частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К с размером $l \leq 63$ мкм имеются три характерных временных интервалов горения, которым соответствуют пороги зажигания $H_{\text{кр}}^{(1)}$, $H_{\text{кр}}^{(2)}$ и $H_{\text{кр}}^{(3)}$.

3. Продуктами лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона являются: H_2 , CH_4 , H_2O , СО и CO_2 . При лазерном импульсно-периодическом воздействии ($H = 1,95$ Дж/см², $F_u = 6$ Гц) в течение 10^4 с выход горючих компонентов (H_2 , CH_4 , СО) достигает $\sim 1,3 \cdot 10^3$ см³/г, объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93 %.

4. В результате импульсно-периодического лазерного воздействия ($H = 1,95$ Дж/см², $F_u = 6$ Гц) в среде аргона на поверхности таблетированного образца угля марки Б формируется столбчатая структура.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась современным высокоточным оборудованием (лазер Solar Laser System LQ-929, анализатор газов Stanford Research System QMS 300, осциллограф LeCroy WJ332A, фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H10721-01), калибровкой аппаратуры на тест-объектах, статистикой эксперимента, согласием с имеющимися литературными экспериментальными и теоретическими данными.

Личный вклад автора состоит в участии в подготовке исследований, непосредственном проведении исследований, обработке и анализе экспериментальных результатов, апробации полученных результатов. Постановка задач исследования, обсуждение результатов осуществлялись совместно с научным руководителем. В статьях, опубликованных в соавторстве, автору принадлежат результаты, сформулированные в защищаемых положениях и выводах работы.

Апробация работы

Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях: Всероссийская школа-конференция с международным участием «Химия и физика горения и дисперсных систем» (Новосибирск, 2016), Совместный IX Международный Симпозиум «Физика и Химия Углеродных Материалов/Наноинженерия» и Международная Конференция «Наноэнергетические Материалы и Наноэнергетика» (Алма-Ата, 2016), International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2016, 2020), Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019), Ежегодная конференция молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие» (Кемерово, 2016, 2017, 2019), Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекислота и экология Кузбасса» (Кемерово, 2017, 2018, 2019, 2020), IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes» (Новосибирск, 2017), VII Международная молодежная научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2017» (Томск, 2017), 9th International Seminar on Flame Structure (Новосибирск, 2017), XVI Международная молодежная конференция по люминесценции и лазерной физике, посвященная 100-летию Иркутского государственного университета (Аршан, 2018).

Публикации по теме работы

По теме диссертационной работы опубликовано 27 работ, из них 7 публикаций в рецензируемых журналах из списка, рекомендованного ВАК РФ, и приравненных к ним, из которых 5 публикаций в международных рецензируемых журналах, индексируемых базами данных «Web of Science» и «Scopus»: Optics and Spectroscopy, Eurasian Chemico-Technological Journal, Chemistry for Sustainable Development.

Структура диссертационной работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 186 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц, 68 рисунков. Список литературы содержит 198 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, поставлена цель и определены задачи работы, описана научная новизна, научная и практическая значимости, сформулированы защищаемые положения, обоснована достоверность результатов работы, описан личный вклад автора, описана апробация работы, указано количество публикаций по теме работы, подробно раскрыта структура диссертации.

В первой главе представлен литературный обзор работ, посвященных исследованию лазерного зажигания углеродных материалов и углей, лазерного пиролиза углей.

Вторая глава посвящена описанию методик и техники экспериментов. Описаны объекты исследования и методы подготовки экспериментальных образцов.

Объектами исследования являлись угли Кузнецкого угольного бассейна марок Б, ДГ, Г, Ж, К.

Для подготовки образцов уголь подвергался дроблению на щековой дробилке, затем измельчался в шаровой мельнице. После измельчения частицы угля просеивались через сито с размером ячеек 100 и 63 мкм.

Результаты технического анализа аналитических проб углей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты технического анализа аналитических проб углей

Марка угля, размер частиц	Технический анализ		
	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %
Б , ≤ 100 мкм	11,1	9,5	51,4
ДГ , ≤ 100 мкм	4,0	5,3	40,5
Б , ≤ 63 мкм	10,7	9,3	51,3
ДГ , ≤ 63 мкм	4,0	4,6	40,2
Г , ≤ 63 мкм	6,2	1,6	38,4
Ж , ≤ 63 мкм	1,2	4,8	34,1
К , ≤ 63 мкм	1,0	4,9	21,2

W^a – содержание влаги, A^d – зольность,

V^{daf} – выход летучих веществ

Для исследования спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов, а также для исследования зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени и определения пороговых характеристик зажигания частиц углей использовались порошкообразные образцы углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К насыпной плотности $\rho_{\text{нас}} = 0,50 \pm 0,02$ г/см³, массой 20,0 мг.

Для исследования процесса горения углей марок Б и ДГ (масс-спектрометрическим методом) в среде воздуха при лазерном воздействии и лазерного пиролиза угля марки Б в среде аргона использовались таблетированные образцы углей диаметром 4,2 мм, толщиной 4,7 мм и массой 65,0 мг. Плотность образцов составляла $\rho = 1,00 \pm 0,02$ г/см³.

Изготовление порошкообразных образцов углей проводилось с использованием частиц угля размером $l \leq 63$ мкм, таблетированных образцов углей – с использованием частиц угля размером $l \leq 100$ мкм.

В качестве источника лазерного излучения использовался импульсный YAG:Nd³⁺-лазер с длиной волны излучения $\lambda = 1064$ нм, работающий в режиме

свободной генерации ($\tau_u = 120$ мкс). Энергия излучения лазера регулировалась нейтральными светофильтрами.

На базе лазера использовалась экспериментальная аппаратура, которая позволяла производить исследование спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов, исследование зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени, определение пороговых характеристик зажигания частиц углей, масс-спектрометрические исследования газообразных продуктов, образующихся при воздействии лазерного излучения на таблетированные образцы угля. Исследование морфологии поверхности образцов углей выполнено в КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН, использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6390 LA с энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения JED 2300.

В третьей главе приведены результаты исследования спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов и зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей от времени после воздействия единичных лазерных импульсов, а также результаты определения пороговых характеристик зажигания частиц углей лазерными импульсами.

Измерены спектры излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов в режиме реального времени.

В качестве примера на рис. 1 приведены спектры излучения поверхности частиц угля марки Ж во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии.

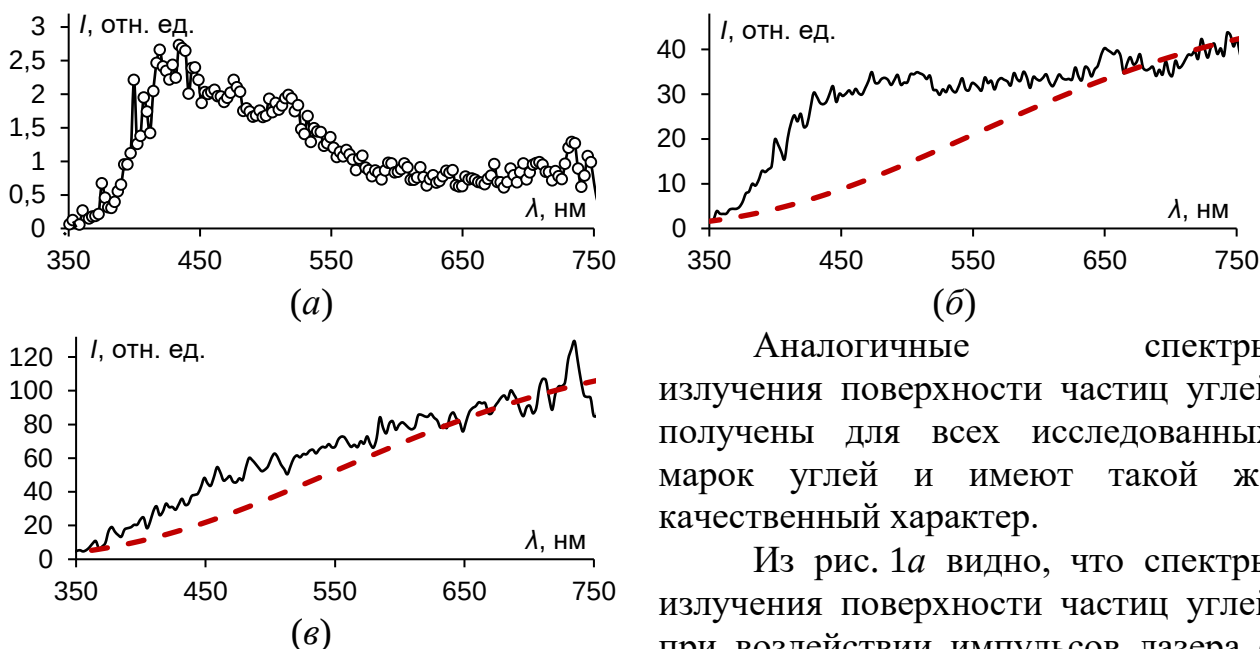


Рис. 1. Спектры излучения поверхности частиц угля марки Ж во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии H : (а) – плотность энергии лазерного импульса, соответствующая порогу обнаружения зажигания. $H_{cr}^{(1)} = 0,47$ Дж/см²; (б) – $H_{cr}^{(2)} = 1,10$ Дж/см²; (е) – $H_{cr}^{(3)} = 5,50$ Дж/см²

Аналогичные спектры излучения поверхности частиц углей получены для всех исследованных марок углей и имеют такой же качественный характер.

Из рис. 1а видно, что спектры излучения поверхности частиц углей при воздействии импульсов лазера с плотностью энергии $H_{cr}^{(1)}$, соответствующей порогу обнаружения зажигания, не являются тепловыми. Над поверхностью образцов углей наблюдается пламя высотой $h \sim 1$ мм.

Сопоставление полученных спектров на рис. 1а с табличными значениями молекулярных спектров [7, 8], позволяет сделать вывод, что свечение в данном спектральном диапазоне связано с зажиганием на воздухе окиси углерода и свечением возбужденных молекул H_2^* и H_2O^* .

При достижении плотности энергии лазерного импульса значения, соответствующего $H_{\text{cr}}^{(2)}$, характерного для каждой марки угля, над поверхностью образцов углей наблюдается пламя высотой $h \sim 3\text{--}5$ мм. При этом регистрируются неэлементарные спектры излучения (рис. 1б), включающие тепловую составляющую, на которую накладывается свечение летучих веществ, образующихся в результате зажигания поверхности частицы угля. Кривые, нанесенные пунктиром на рис. 1б и в, соответствуют возможному вкладу тепловой составляющей при $T = 3100$ К в спектрах на рис. 1б и в. Тепловая составляющая может быть обусловлена не только свечением поверхности частиц, но и раскаленными углеродными частицами, вылетающими с поверхности образца угля. Превышение интенсивности свечения над тепловой составляющей на рис. 1б можно отнести к свечению летучих веществ, образующихся в результате зажигания поверхности образца угля.

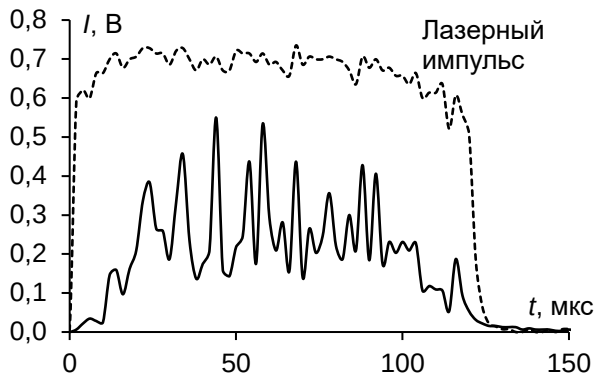
При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного импульса $H > H_{\text{cr}}^{(2)}$, при определенных плотностях энергии $H_{\text{cr}}^{(3)}$, характерных для каждой марки угля, над образцами наблюдается пламя высотой до 10 см для бурого угля и до 5 см для каменных углей. Спектры излучения во время воздействия лазерного импульса (рис. 1в) также имеют неэлементарный характер. Вид спектров позволяет предположить, что во время воздействия лазерного импульса протекают те же процессы, что и при плотности энергии $H = H_{\text{cr}}^{(2)}$, но с большей интенсивностью свечения.

Проведено исследование зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени после воздействия единичных лазерных импульсов.

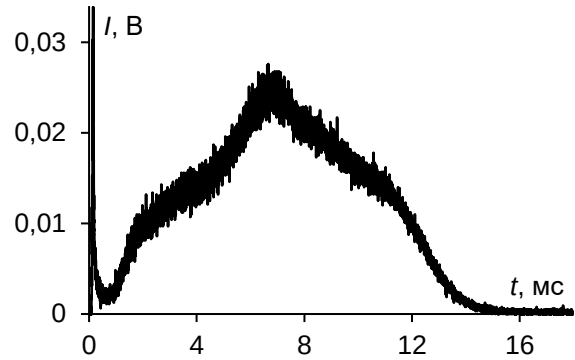
По характеру зарегистрированных зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени, так же как при исследовании спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов, выделено три стадии зажигания с характерными временными интервалами. За порог зажигания H_{cr} принималась плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности зажигания образца.

В качестве примера на рис. 2 приведены зависимости интенсивности излучения пламен частиц угля марки Ж от времени, соответствующие трем стадиям зажигания.

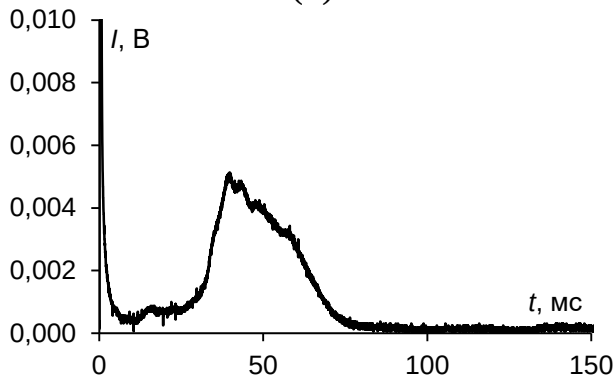
Аналогичные зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей от времени получены для всех исследованных марок углей и имеют такой же качественный характер.



(a)



(б)



(в)

Рис. 2. Зависимости интенсивности излучения пламен частиц угля марки Ж от времени, соответствующие трем стадиям зажигания: (а) – $H_{cr}^{(1)} = 0,47 \text{ Дж/см}^2$; (б) – $H_{cr}^{(2)} = 1,10 \text{ Дж/см}^2$; (в) – $H_{cr}^{(3)} = 5,50 \text{ Дж/см}^2$

Таблица 2. Пороги зажигания частиц исследованных марок углей

Марка угля	$H_{cr}^{(1)}, \text{ Дж/см}^2$	$H_{cr}^{(2)}, \text{ Дж/см}^2$	$H_{cr}^{(3)}, \text{ Дж/см}^2$
Б	$0,47 \pm 0,05$	$1,8 \pm 0,2$	$2,6 \pm 0,3$
ДГ	$0,39 \pm 0,05$	$1,6 \pm 0,3$	$2,4 \pm 0,4$
Г	$0,45 \pm 0,04$	$1,9 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$
Ж	$0,47 \pm 0,04$	$1,1 \pm 0,1$	$5,5 \pm 0,5$
К	$0,35 \pm 0,04$	$0,9 \pm 0,1$	$7,0 \pm 0,4$

методике, разработанной в лаборатории, где работает автор (результаты представлены в табл. 3).

Установлено, что первый порог зажигания $H_{cr}^{(1)}$ частиц углей в погрешности эксперимента не изменяется.

Кроме того, с помощью фотометрического шара измерены коэффициенты отражения R образцов углей (результаты представлены в табл. 4).

Длительность горения частиц исследованных марок углей на первой стадии зажигания совпадает с длительностью лазерного импульса и повторяет его пиковую структуру. Длительность горения частиц углей на второй стадии зажигания лежит во временном интервале ~ 10 мс, длительность горения на третьей стадии зажигания лежит во временном интервале 40–150 мс для частиц углей различных марок.

Значения порогов зажигания H_{cr} частиц исследованных марок углей представлены в таблице 2.

Известно, что продукты термического разложения частиц углей и пламя, возникающее во время импульса лазера, частично экранируют поверхность образца угля [9]. В связи с этим проведено исследование влияния продуктов термического разложения частиц углей и пламени на плотность энергии, достигающей поверхность образца по

Таблица 3. Коэффициенты ослабления k_2 и k_3 для второго $H_{cr}^{(2)}$ и третьего $H_{cr}^{(3)}$ порогов загорания соответственно

Марка угля	k_2	k_3
Б	$0,51 \pm 0,01$	$0,491 \pm 0,008$
ДГ	$0,38 \pm 0,01$	$0,361 \pm 0,007$
Г	$0,523 \pm 0,009$	$0,445 \pm 0,005$
Ж	$0,20 \pm 0,02$	$0,59 \pm 0,01$
К	$0,058 \pm 0,002$	$0,499 \pm 0,005$

Таблица 4. Коэффициенты отражения R и поглощения A образцов углей

Марка угля	R	A
Б	$0,21 \pm 0,01$	$0,79 \pm 0,01$
ДГ	$0,10 \pm 0,01$	$0,90 \pm 0,01$
Г	$0,14 \pm 0,02$	$0,86 \pm 0,02$
Ж	$0,13 \pm 0,02$	$0,87 \pm 0,02$
К	$0,082 \pm 0,004$	$0,918 \pm 0,004$

Определены истинные значения плотности энергии лазерного импульса, достигающие поверхности образца угля, по следующим формулам:

$$H_{cr}^{(1ист)} = (1-R) \cdot H_{cr}^{(1)}, H_{cr}^{(2ист)} = (1-R) \cdot k_2 \cdot H_{cr}^{(2)}, H_{cr}^{(3ист)} = (1-R) \cdot k_3 \cdot H_{cr}^{(3)}.$$

На рис. 3–5 представлены зависимости порогов загорания частиц углей с учетом доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами их термического разложения, пламенем, возникающим во время импульса лазера, и с учетом коэффициента отражения от содержания летучих веществ.

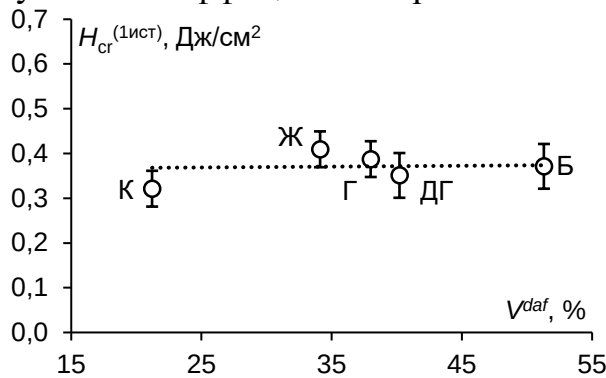


Рис. 3. Зависимость первого порога загорания $H_{cr}^{(1ист)}$ частиц углей от содержания летучих веществ

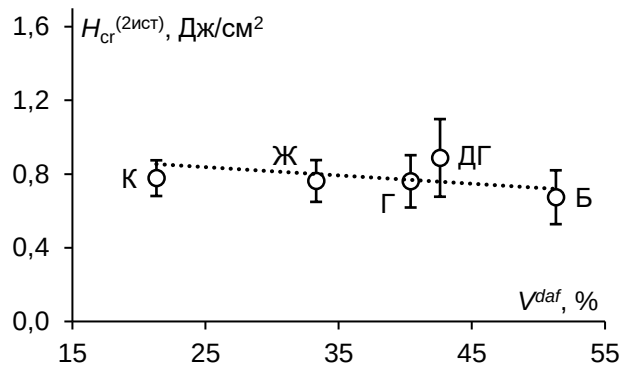


Рис. 4. Зависимость второго порога загорания $H_{cr}^{(2ист)}$ частиц углей от содержания летучих веществ

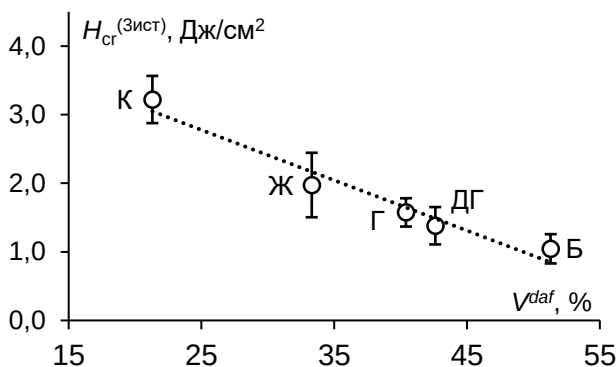


Рис. 5. Зависимость третьего порога загорания $H_{cr}^{(3ист)}$ частиц углей от содержания летучих веществ

С уменьшением содержания летучих веществ наблюдаются практически постоянные значения $H_{cr}^{(1ист)} = 0,32–0,41$ Дж/см². Второй порог загорания $H_{cr}^{(2ист)}$ частиц углей слабо зависит от содержания летучих веществ. Третий порог загорания $H_{cr}^{(3ист)}$ частиц углей возрастает с уменьшением содержания летучих веществ.

Для объяснения изложенной выше совокупности

экспериментальных результатов можно сделать следующие выводы.

Нетепловые спектры излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(1)}$ (рис. 1а) указывают на то, что регистрируемое свечение связано с протеканием

химических реакций на их поверхности. Был проведен дополнительный эксперимент. Производилась видеосъемка излучения частицы угля марки Ж размером $0,4 \times 0,4$ мм при воздействии импульса лазера с различными плотностями энергии. Отдельные кадры видеозаписи приведены на рис. 6.

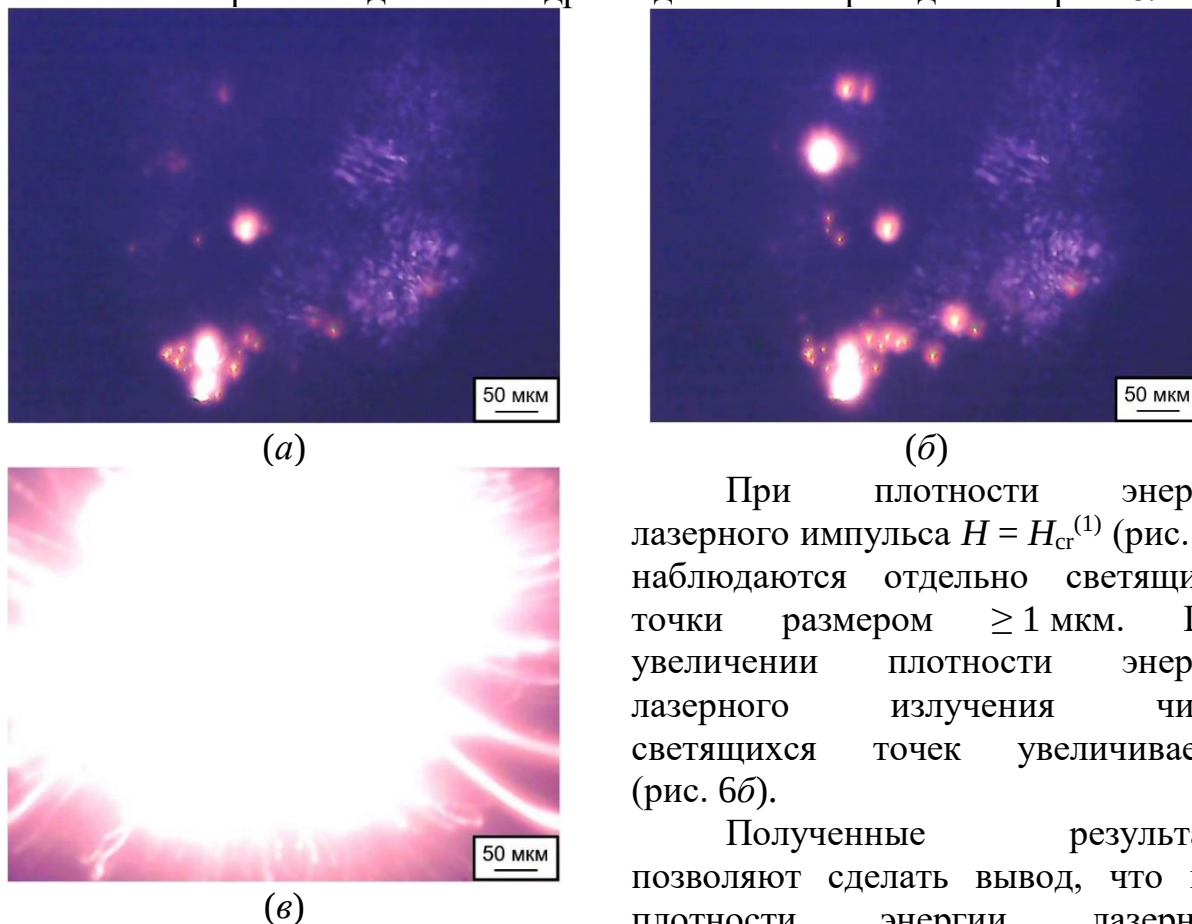


Рис. 6. Микрофотографии излучения пламени частицы угля марки Ж размером $0,4 \times 0,4$ мм при воздействии импульса лазера с различными плотностями энергии: (а) – $H = H_{cr}^{(1)}$; (б) – $H_{cr}^{(1)} < H < H_{cr}^{(2)}$; (в) – $H = H_{cr}^{(2)}$

При плотности энергии лазерного импульса $H = H_{cr}^{(1)}$ (рис. 6а) наблюдаются отдельно светящиеся точки размером ≥ 1 мкм. При увеличении плотности энергии лазерного излучения число светящихся точек увеличивается (рис. 6б).

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при плотности энергии лазерного импульса $H = H_{cr}^{(1)}$ происходит зажигание реакционно-активных микровыступов на частицах угля пичками лазерного импульса, работающего в режиме свободной генерации. Значения первого порога зажигания $H_{cr}^{(1)}$ практически не зависят от марки угля, что связано с индивидуальными особенностями частиц углей, количеством и размерами микровыступов.

При достижении плотности энергии $H = H_{cr}^{(2)}$ наблюдается зажигание частицы угля с выходом летучих веществ (рис. 6в). Теоретические расчеты [10, 11] показывают, что увеличение температуры частиц углей, в первую очередь, приводит к разрыву алифатических цепочек в макромолекуле угля, что может приводить к образованию смолы и летучих веществ. Можно сделать вывод, что на второй стадии зажигания наблюдается именно этот процесс. В работе [6] был измерен спектр излучения пламени частиц бурого угля на второй стадии зажигания. В спектре обнаружено свечение пламени СО, свечение возбужденных молекул H_2^* и H_2O^* и свечение, описываемое формулой Планка. Последнее может принадлежать вылетающим раскаленным частицам угля, либо частицам смолы, как это считается в [12].

Второй порог зажигания $H_{\text{сг}}^{(2\text{ист})}$ слабо зависит от содержания летучих веществ в исследованных углях в погрешности эксперимента (рис. 4). Объяснение этого факта требует отдельных исследований.

На третьей стадии зажигания с уменьшением содержания летучих веществ возрастает третий порог зажигания $H_{\text{сг}}^{(3\text{ист})}$. В теоретической работе [10] показано, что наиболее термически стойкой является ароматическая часть макромолекулы угля. С увеличением степени углефикации, а, следовательно, с уменьшением содержания летучих веществ, возрастает степень ароматичности углей [13]. Если принять качественное объяснение процессов на второй стадии зажигания, изложенное выше, то на третьей стадии происходит зажигание ароматической части нелетучего остатка угля. В этом случае понятно возрастание третьего порога зажигания $H_{\text{сг}}^{(3\text{ист})}$. С увеличением степени ароматичности углей возрастает термическая стойкость макромолекулы угля, что и приводит к наблюдаемым эффектам.

В четвертой главе приведены результаты исследования процесса горения образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха при лазерном воздействии, результаты оценки эффективности лазерного зажигания образцов угля марки Б, а также результаты исследования лазерного пиролиза образцов угля марки Б в среде аргона масс-спектрометрическим методом.

При исследовании процесса горения таблетированных образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха параметры лазерного излучения были следующими: $\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс, $H = 1,5$ Дж/см², $F_u = 3, 6, 9$ Гц.

Для примера, на рис. 7 представлена зависимость изменения концентрации газообразных продуктов реакции от времени воздействия лазерного излучения на образец угля марки Б ($H = 1,5$ Дж/см², $F_u = 6$ Гц).

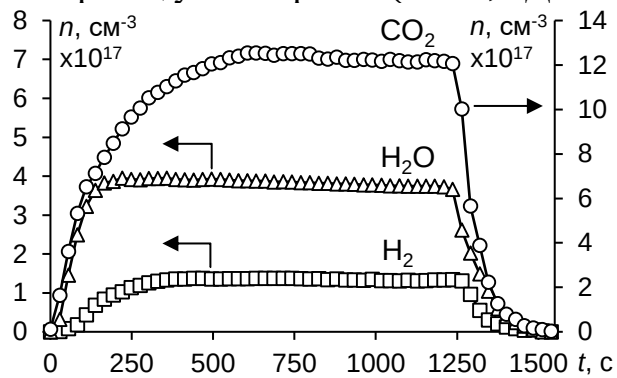


Рис. 7. Зависимость изменения концентрации газообразных продуктов реакции от времени воздействия лазерного излучения на образец угля марки Б ($H = 1,5$ Дж/см², $F_u = 6$ Гц). В момент времени 1250 с экспериментальная камера разгерметизировалась

образца угля $\eta = 0,67$ выделяется 0,68 кДж теплоты.

Выполнено исследование влияния частоты следования импульсов лазерного излучения на долю прореагировавшего образца угля η . Независимо от частоты следования импульсов лазерного излучения ($F_u = 3, 6, 9$ Гц) при дозе

При лазерном зажигании образцов углей марок Б и ДГ обнаружены следующие продукты горения: CO_2 , H_2 , H_2O .

Воздействие лазерного излучения ($H = 1,5$ Дж/см², $F_u = 3$ Гц) в течение 500 с приводит к сгоранию ~ 67 % массы образца угля марки Б. Суммарная доза энергии лазерного излучения, воздействующая на образец, составила величину 0,32 кДж.

Теплота сгорания используемого угля на рабочее состояние составляет 15,6 МДж/кг [14], т.е. при доле прореагировавшего

энергии, воздействующей на образцы угля, равной 0,32 кДж, наблюдаются практически постоянные значения $\eta = 0,65\text{--}0,71$.

При исследовании лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона параметры лазерного излучения были следующими: $\lambda = 1064$ нм, $\tau_u = 120$ мкс, $H = 1,15\text{--}1,95$ Дж/см², $F_u = 6$ Гц.

На рис. 8, в качестве примера, приведены зависимости изменения концентрации продуктов пиролиза от времени воздействия лазерного излучения на образец угля марки Б ($H = 1,95$ Дж/см², $F_u = 6$ Гц).

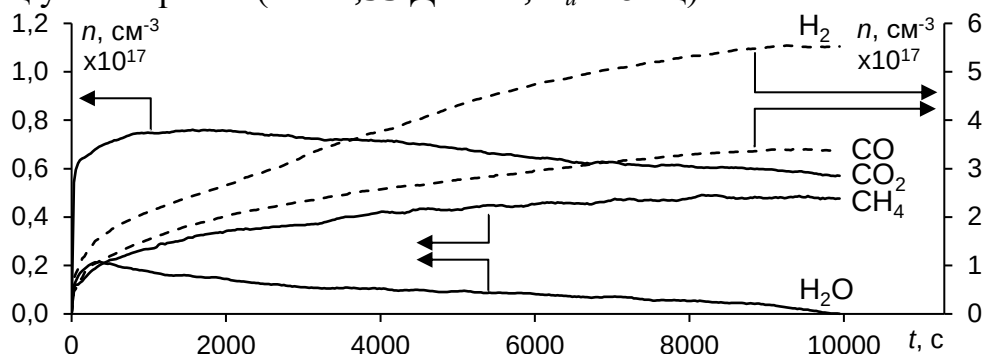


Рис. 8. Зависимость изменения концентрации продуктов пиролиза от времени воздействия лазерного излучения на образец угля марки Б ($H = 1,95$ Дж/см², $F_u = 6$ Гц)

Обнаружены следующие продукты лазерного пиролиза образцов угля марки Б: H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 .

Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени 10^4 с приведена на рис. 9.

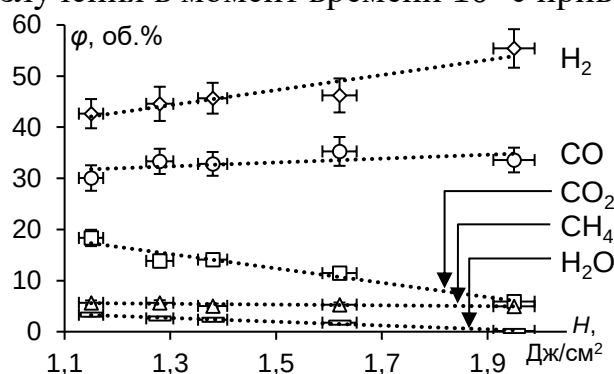


Рис. 9. Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени 10^4 с

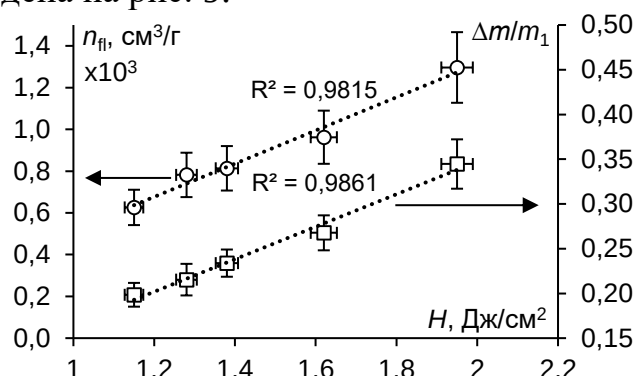


Рис. 10. Зависимость выхода горючих газов (H_2 , CH_4 , CO) от плотности энергии в импульсе. По вспомогательной оси — зависимость доли прореагировавшего образца угля от плотности энергии лазерного излучения

Из рис. 9 следует, что объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза при воздействии лазерного излучения с плотностью энергии в импульсе 1,95 Дж/см² достигает 93 %.

На рис. 10 представлены данные по выходу горючих компонентов (H_2 , CH_4 , CO) на единицу массы прореагировавшего образца угля от плотности энергии в импульсе в момент времени 10^4 с.

При увеличении плотности энергии в импульсе от 1,15 до 1,95 Дж/см² выход горючих компонентов линейно возрастает и при $H = 1,95$ Дж/см² достигает $\sim 1,3 \cdot 10^3$ см³/г.

Установлено, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения, линейно возрастает доля прореагировавшего образца угля (рис. 10, вспомогательная ось), что указывает на то, что в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения эффект экранирования поверхности образца угля продуктами пиролиза проявляется достаточно слабо.

Выполнено исследование морфологии поверхности образца угля до и после лазерного воздействия (в среде аргона) с помощью сканирующего электронного микроскопа. Микрофотографии представлены на рис. 11, 12.

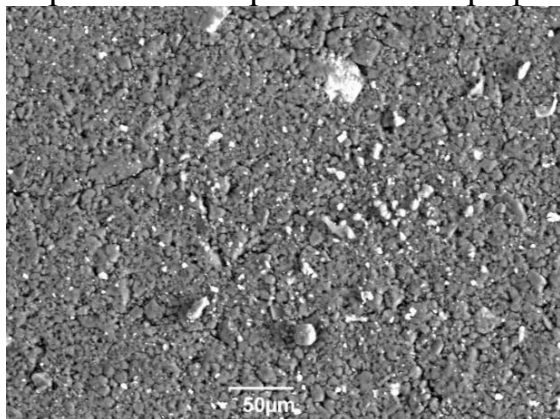


Рис. 11. Микрофотография поверхности образца угля марки Б до лазерного воздействия

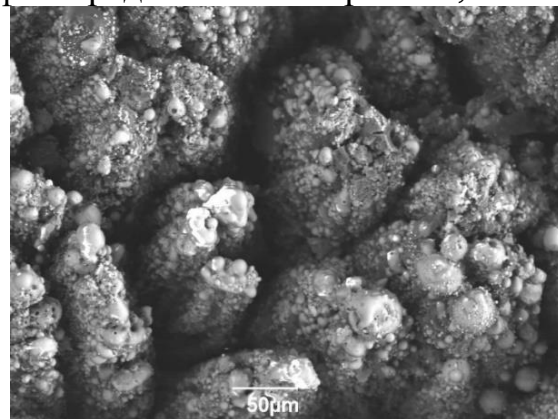


Рис. 12. Микрофотография поверхности образца угля марки Б после лазерного воздействия с $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ и $F_u = 6 \text{ Гц}$ в течение 10^4 с

На поверхности образца угля после лазерного воздействия образуется столбчатая структура, диаметр единичных фрагментов достигает 100 мкм (рис. 12). Расстояние между столбчатыми фрагментами достигает 50 мкм. На вершинах фрагментов имеются сфероподобные образования, размер которых достигает 10 мкм.

С целью идентификации химического состава образований на вершинах столбчатых фрагментов выполнено исследование микрофотографии поверхности образца угля после лазерного воздействия в характеристическом рентгеновском излучении (рис. 13).

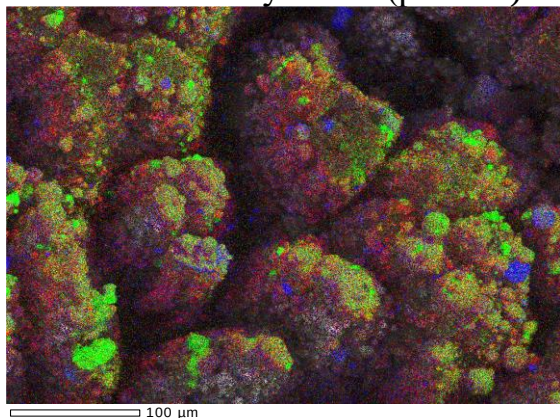


Рис. 13. Микрофотография поверхности образца угля марки Б после лазерного воздействия с $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ и $F_u = 6 \text{ Гц}$, полученная в характеристическом рентгеновском излучении. Синий цвет – Fe, красный цвет – Ca, зеленый цвет – Si

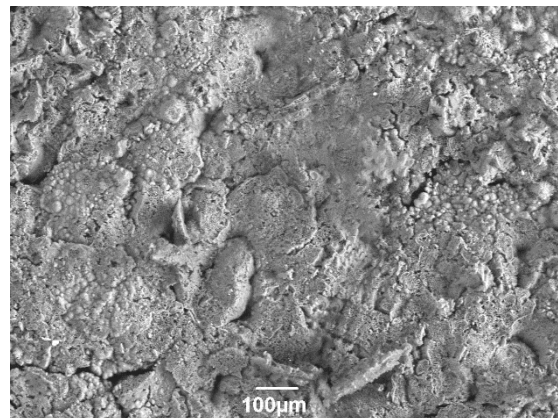


Рис. 14. Микрофотография поверхности частично деминерализованного образца угля марки Б после лазерного воздействия с $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ и $F_u = 6 \text{ Гц}$ в течение 10^4 с

Сфероподобные образования – оксидные соединения кремния и железа. Сферическая форма указывает на то, что соединения кремния и железа за время лазерного облучения нагреваются до температуры плавления. Согласно [15] температура плавления SiO_2 достигает $T_{\text{пл}} = 1995 \text{ К}$, Fe_2O_3 – $T_{\text{пл}} = 1838 \text{ К}$. Таким образом можно заключить, что за время лазерного облучения температура поверхности образца может достигать $T > 2000 \text{ К}$.

Аналогичное исследование проведено для частично деминерализованного угля. При лазерном пиролизе образцов частично деминерализованного угля продуктами пиролиза, как и для образцов исходного угля, являются: H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 . Однако при аналогичных условиях воздействия, выход горючих компонентов снижается и достигает $\sim 0,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, а объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 69 %. На рис. 14 приведена микрофотография поверхности частично деминерализованного образца угля марки Б после лазерного воздействия. Из рис. 12, 14 видно, что рельеф поверхности образцов после лазерного воздействия различен. Таким образом приходим к выводу, что минеральная составляющая угля влияет как на выход горючих компонентов при лазерном пиролизе, так и на структуру поверхности образца угля, формирующуюся в результате воздействия лазерного излучения.

В заключении сформулированы выводы работы.

Выводы

1. Спектры излучения поверхности частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К во время воздействия лазерных импульсов зависят от плотности энергии излучения: при плотностях энергии лазерного излучения, соответствующих порогу обнаружения зажигания $H_{\text{ср}}^{(1)}$, обнаружено свечение пламени CO и возбужденных молекул H_2^* и H_2O^* . При превышении плотности энергии лазерного излучения значений $H \geq H_{\text{ср}}^{(2)}$ происходит зажигание поверхности частиц угля с выходом летучих веществ. Спектры включают свечение вылетающих углеродных частиц, пламени CO , возбужденных молекул H_2^* и H_2O^* .

2. Временная спектроскопия процессов лазерного зажигания частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К позволила обнаружить три стадии зажигания с характерными временами и характерными порогами $H_{\text{ср}}$ для каждой марки угля.

3. Длительность горения частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К на первой стадии зажигания совпадает с длительностью лазерного импульса и составляет 120 мкс. Длительность горения на второй стадии зажигания лежит во временном интервале $\sim 10 \text{ мс}$, длительность горения на третьей стадии зажигания лежит во временном интервале 40–150 мс для частиц углей различных марок.

4. Для частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К наблюдаются близкие значения первого порога зажигания $H_{\text{ср}}^{(1\text{ист})}$. Второй порог зажигания $H_{\text{ср}}^{(2\text{ист})}$ частиц углей слабо зависит от содержания летучих веществ. Третий порог зажигания $H_{\text{ср}}^{(3\text{ист})}$ частиц углей возрастает с уменьшением содержания летучих веществ.

5. При лазерном зажигании таблетированных образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха обнаружены следующие продукты горения: CO_2 , H_2 , H_2O .

6. При лазерном пиролизе таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона обнаружены следующие продукты пиролиза: H_2 , CH_4 , H_2O , CO и CO_2 .

7. При воздействии лазерного излучения ($H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$, $F_u = 6 \text{ Гц}$) на недеминерализованный образец угля марки Б в среде аргона за время 10^4 с выход горючих компонентов достигает $n_{\text{г}} \sim 1,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, при этом объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93 %. В этих условиях облучения температура поверхности образца может достигать $T > 2000 \text{ К}$.

8. При воздействии лазерного излучения ($H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$, $F_u = 6 \text{ Гц}$) на частично деминерализованный образец угля марки Б в среде аргона за время 10^4 с выход горючих компонентов достигает $n_{\text{г}} \sim 0,33 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, при этом объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 69 %.

9. Минеральная составляющая угля марки Б влияет на структуру поверхности таблетированного образца, формирующуюся в результате воздействия лазерного излучения ($H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$, $F_u = 6 \text{ Гц}$) в среде аргона в течение 10^4 с . При воздействии лазерных импульсов на недеминерализованный образец образуется столбчатая структура, при воздействии на частично деминерализованный образец – губчатая структура.

Цитируемая литература

1. **Essenhigh, R. H.** Combustion and flame propagation in coal systems: A review / R.H. Essenhigh // Symposium (International) on Combustion. – 1977. – Vol. 16, No. 1. – P. 353–374.
2. **Essenhigh, R. H.** Ignition of coal particles: A review / R.H. Essenhigh, M.K. Misra, D.W. Shaw // Combustion and Flame. – 1989. – Vol. 77, No. 1. – P. 3–30.
3. **Annamalai, K.** Interactive processes in gasification and combustion–II. Isolated carbon, coal and porous char particles / K. Annamalai, W. Ryan // Progress in Energy and Combustion Science. – 1993. – Vol. 19, No. 5. – P. 383–446.
4. **Annamalai, K.** Interactive processes in gasification and combustion–Part III: Coal/char particle arrays, streams and clouds / K. Annamalai, W. Ryan, S. Dhanapalan // Progress in Energy and Combustion Science. – 1994. – Vol. 20, No. 6. – P. 487–618.
5. **Адуев, Б. П.** Лазерное зажигание низкометаморфизованного угля / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Н.В. Нелюбина, Р.Ю. Ковалев, А.Н. Заостровский, З.Р. Исмагилов // Химическая физика. – 2016. – Т. 35, № 12. – С. 47–47.
6. **Адуев, Б. П.** Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, Я.В. Крафт, А.Н. Заостровский, А.В. Гудилин, З.Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125, № 2. – С. 277–283.
7. **Гейдон, А.** Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.
8. **Пирс, Р.** Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.
9. **Phuoc, T. X.** High-energy Nd-YAG laser ignition of coals: Experimental observations / T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.E. Ekmann // Combustion and Flame. – 1993. – Vol. 93, No. 1–2. – P. 19–30.
10. **Niksa, S.** The distributed-energy chain model for rapid coal devolatilization kinetics. Part I: Formulation / S. Niksa, A.R. Kerstein // Combustion and Flame. – 1986. – Vol. 66, No. 2. – P. 95–109.

11. **Niksa, S.** FLASHCHAIN theory for rapid coal devolatilization kinetics. 1. Formulation / S. Niksa, A.R. Kerstein // *Energy & Fuels*. – 1991. – Vol. 5, No. 5. – P. 647–665.
12. **Li, L.** Influence of functional group structures on combustion behavior of pulverized coal particles / L. Li, A. Tahmasebi, J. Dou, S. Lee, L. Li, J. Yu // *Journal of the Energy Institute*. – 2020. – Vol. 93, No. 5. – P. 2124–2132.
13. **Chen, Y.** Characterization of chemical functional groups in macerals across different coal ranks via micro-FTIR spectroscopy / Y. Chen, Ma. Mastalerz, A. Schimmelmann // *International Journal of Coal Geology*. – 2012. – Vol. 104. – P. 22–33.
14. Марочный состав и потребительские свойства российских углей. Справочник. – М.: Росинформуголь, 2017. – 355 с.
15. **Lide, D. R.** (ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th edition. CRC Press LLC, 2004. – 2660 p. – ISBN: 9780849304842.

Список публикаций

1. **Aduev, B. P.** Ignition of Different Grades of Coal by Laser Pulses in the Free-Running Mode / B.P. Aduev, Y.V. Kraft, D.R. Nurmukhametov, Z.R. Ismagilov // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2019. – Vol. 27, No. 6. – P. 549–555.
2. **Aduev, B. P.** Ignition of Different Metamorphic Grade Coals by Free-Running Laser Pulses / B.P. Aduev, D.R. Nurmukhametov, Y.V. Kraft, Z.R. Ismagilov // *Optics and Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 128, No. 3. – P. 429–435.
3. **Aduev, B. P.** The Ignition Energy Characteristics and Glow Kinetics of the Flames of Dispersed Coal Particles of Different Ranks under the Action of Laser Pulses / B.P. Aduev, D.R. Nurmukhametov, Y.V. Kraft, Z.R. Ismagilov // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2020. – Vol. 28, No. 6. – P. 535–543.
4. **Kraft, Y. V.** Investigation of the Laser Radiation Effects on Lignite with the Products Analysis by Mass Spectrometry / Y.V. Kraft, D.R. Nurmukhametov, B.P. Aduev, Z.R. Ismagilov // *Eurasian Chemico-Technological Journal*. – 2020. – Vol. 22, No. 1. – P. 3–10.
5. **Aduev, B. P.** Glow Spectral Characteristics of the Hard Coal Particles Surface during the Action of Laser Pulses in the Free Generation Mode / B.P. Aduev, D.R. Nurmukhametov, Y.V. Kraft, Z.R. Ismagilov // *Optics and Spectroscopy*. – 2020. – Vol. 128, No. 12. – P. 2008–2014.
6. **Kraft, Ya. V.** The Formation of Quasiperiodic Microstructures on the Surface of a Coal Sample Under the Action of Laser Radiation / Ya.V. Kraft, D.R. Nurmukhametov, B.P. Aduev, S.A. Sozinov, Z.R. Ismagilov // *Chemistry for Sustainable Development*. – 2021. – Vol. 29, No. 2. – P. 211–217.
7. **Крафт, Я. В.** Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения / Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев, З.Р. Исмагилов // *Вестник КузГТУ*. – 2019. – № 3. – С. 5–16.

Кроме перечисленных, опубликовано 20 работ в сборниках трудов и тезисов докладов международных и российских конференций, зарегистрированных в базе РИНЦ.