Федеральное государственное бюджетное научное учреждение Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

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

Д И С С Е Р Т А Ц И Я на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

> Научный руководитель: академик Российской академии наук, доктор химических наук, профессор Исмагилов Зинфер Ришатович

Кемерово – 2021

# оглавление

ВВЕДЕНИЕ
ГЛАВА 1. ЗАЖИГАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ И УГЛЕЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ. ЛАЗЕРНЫЙ ПИРОЛИЗ УГЛЕЙ16
1.1. Лазерное зажигание углеродных частиц16
1.2. Лазерное зажигание углей 20
1.2.1. Зажигание углей излучением неодимового лазера
1.2.2. Зажигание углей излучением CO <sub>2</sub> -лазера
1.2.3. Зажигание углей с использованием системы подвода излучения через оптическое волокно
1.2.4. Теоретические исследования механизма лазерного зажигания углей 32
1.3. Лазерный пиролиз углей 39
1.3.1. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения неодимового лазера
1.3.2. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения СО2-лазера 42
1.3.3. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения рубинового лазера
1.3.4. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения других типов лазеров
1.3.5. Иные методы инициирования пиролиза углей
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА
2.1. Объекты исследования
2.1.1. Частицы углей с максимальным размером 63 мкм
2.1.2. Частицы углей с максимальным размером 100 мкм
2.2. Методы подготовки экспериментальных образцов
2.2.1. Методика подготовки порошкообразных образцов из микронных частиц углей
2.2.2. Методика подготовки таблетированных образцов из микронных частиц углей
2.3. Источник лазерного излучения 66
2.4. Методика исследования спектров излучения поверхности образцов углей во время воздействия лазерных импульсов

2.4.1. Функциональная схема экспериментальной установки
2.4.2. Калибровка оптического тракта спектрофотохронографа по длинам волн 69
2.4.3. Калибровка спектральной чувствительности регистрирующего тракта 71
2.4.4. Обработка результатов измерений спектров излучения поверхности образцов углей методом спектральной пирометрии
2.5. Методика исследования зависимостей интенсивности излучения пламен образцов углей от времени и определения пороговых характеристик зажигания образцов углей
2.6. Методика определения доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения образцов углей и пламенем
2.7. Методика измерения коэффициента отражения образцов углей методом фотометрического шара
2.8. Методика проведения масс-спектрометрических исследований газообразных продуктов
2.8.1. Анализатор газов
2.8.2. Калибровка анализатора газов
2.8.3. Методика исследования состава газообразных продуктов воздействия лазерного излучения на образцы углей
ГЛАВА З. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ ЧАСТИЦ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ МЕТАМОРФИЗМА ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В РЕЖИМЕ СВОБОДНОЙ ГЕНЕРАЦИИ
3.1. Спектры излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов при различных плотностях энергии
3.2. Зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей от времени после воздействия единичных лазерных импульсов в режиме свободной генерации
3.3. Пороговые характеристики зажигания частиц углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации 105
3.4. Выводы по третьей главе 122
ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ УГЛЕЙ МАРОК Б И ДГ В СРЕДЕ ВОЗДУХА, ПИРОЛИЗА ТАБЛЕТИРОВАННЫХ ОБАРЗЦОВ УГЛЯ МАРКИ Б В СРЕДЕ АРГОНА МАСС- СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОЛОМ

4.1. Исследование процесса горения таблетированных образцов углей марок Б и
ДГ при лазерном воздействии в среде воздуха масс-спектрометрическим
методом
4.1.1. Оценка эффективности лазерного зажигания таблетированнных
образцов угля марки Б132
4.2. Исследование лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б
в среде аргона масс-спектрометрическим методом
4.2.1. Лазерный пиролиз таблетированных образцов угля марки Б 133
4.2.2. Лазерный пиролиз таблетированных образцов частично
деминерализованного угля марки Б150
4.3. Выводы по четвертой главе 161
ЗАКЛЮЧЕНИЕ
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

### введение

## 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 электроннооптическими 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 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 атмосфере.

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:

- Исследовать спектры излучения поверхности образцов углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К во время воздействия единичного лазерного импульса в среде воздуха.
- Исследовать зависимости интенсивности излучения пламен образцов углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К от времени после воздействия единичного лазерного импульса в среде воздуха.
- Установить пороговые характеристики зажигания образцов углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии единичным лазерным импульсом в среде воздуха.
- Идентифицировать продукты горения образцов углей марок Б и ДГ при импульсно-периодическом лазерном воздействии в среде воздуха массспектрометрическим методом.
- Идентифицировать продукты пиролиза образцов угля марки Б при импульсно-периодическом лазерном воздействии в инертной среде массспектрометрическим 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

- Впервые исследованы спектры излучения поверхности частиц углей марок Б, ДГ, Γ, Ж, К во время воздействия лазерных импульсов (λ = 1064 нм, τ<sub>u</sub> = 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 (λ = 1064 нм, τ<sub>u</sub> = 120 мкс) с различными плотностями энергии в среде воздуха.

- Впервые установлены пороговые характеристики зажигания частиц углей марок Б, ДГ, Γ, Ж, К при воздействии единичным лазерным импульсом (λ = 1064 нм, τ<sub>u</sub> = 120 мкс) в среде воздуха.
- Впервые установлен состав газообразных продуктов горения таблетированных образцов углей марок Б и ДГ при импульснопериодическом лазерном воздействии (λ = 1064 нм, τ<sub>u</sub> = 120 мкс) в среде воздуха.
- 5. Впервые установлен состав газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов угля марки Б при импульсно-периодическом лазерном воздействии (λ = 1064 нм, τ<sub>u</sub> = 120 мкс) в среде аргона, определен выход горючих компонентов в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов.
- 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 (λ = 1064 нм, τ<sub>u</sub> = 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.

диссертации Результаты могут быть использованы научно-В исследовательских и проектных организациях (Национальном исследовательском Томском государственном университете, г. Томск; Институте теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, г. Новосибирск; АО «Восточный научноисследовательский 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 техникоэкономические 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 аппаратурнотехнологических 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 устройств (№ AAAA-A17компонентов И специального назначения» 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  $l \le 63$  мкм во время воздействия лазерных импульсов имеют неэлементарный характер. При плотности энергии лазерного излучения  $H = H_{cr}^{(1)}$ , 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  $H \ge H_{cr}^{(2)}$  дополнительный вклад дает свечение вылетающих углеродных частиц.
- Для частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К с размером *l* ≤ 63 мкм имеются три характерных временных интервалов горения, которым соответствуют пороги зажигания *H*<sub>cr</sub><sup>(1)</sup>, *H*<sub>cr</sub><sup>(2)</sup> и *H*<sub>cr</sub><sup>(3)</sup>.
- 3. Продуктами лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона являются: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub>. При лазерном импульсно-периодическом воздействии (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) в течение 10<sup>4</sup> с выход горючих компонентов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) достигает ~ 1,3·10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>/г, объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93 %.
- В результате импульсно-периодического лазерного воздействия (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 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 OMS 300, LeCroy WJ332A, осциллограф фотоэлектронный умножитель Hamamatsu H10721-01), калибровкой аппаратуры тест-объектах, на 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

обсуждались работы Основные результаты докладывались И на международных и российский 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 2019), «Развитие» (Кемерово, 2016, 2017, Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия 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.

# Краткое 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.

В третьей главе приведены результаты исследования процесса зажигания частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К лазерными импульсами в режиме свободной генерации.

Измерены спектры излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов в режиме реального времени при различных плотностях энергии. Установлено, 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 ~ 1 мм. Природа спектров при воздействии лазерного излучения с плотностью энергии  $H_{\rm cr}^{(1)}$  на частицы угли объясняется свечением, преимущественно связанным с зажиганием на воздухе окиси углерода и возбужденных молекул  $H_2^*$  и  $H_2O^*$ . При достижении плотности энергии лазерного импульса значения, соответствующего  $H_{\rm cr}^{(2)}$ , характерного для каждой марки угля, над поверхностью образцов углей наблюдается пламя высотой 3-5 мм. При этом регистрируются неэлементарные излучения, включающие тепловую составляющую, на спектры которую накладывается свечение летучих веществ, образующихся в результате зажигания поверхности частицы угля. Тепловая составляющая спектров обусловлена как свечением поверхности частиц углей, так и свечением раскаленных углеродных частиц, вылетающих с поверхности порошкообразного образца угля. При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного импульса  $H > H_{cr}^{(2)}$ , при определенных плотностях энергии  $H_{\rm cr}^{(3)}$ , 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 также имеют неэлементарный характер. Вид спектров позволяет предположить, что во время воздействия лазерного импульса протекают те же процессы, что и при плотности энергии  $H_{cr}^{(2)}$ , но с большей интенсивностью свечения.

Проведено исследование зависимости 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. Установлено, что длительность горения частиц исследованных марок углей на первой стадии зажигания совпадает с длительностью лазерного импульса и повторяет его пичковую структуру. Исследование зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени показало, что 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.

Проведено исследование влияния продуктов термического разложения частиц углей и пламени, возникающего во время импульса лазера, на плотность энергии, достигающей поверхность образца угля. Определены истинные значения плотности энергии лазерного импульса, достигающие поверхности образца угля. С уменьшением содержания летучих веществ наблюдаются практически постоянные значения первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1ист)}$  с значительным статистическим разбросом. Второй порог зажигания  $H_{cr}^{(2ист)}$  частиц углей слабо зависит от содержания летучих веществ. Третий порог зажигания  $H_{cr}^{(3ист)}$  частиц углей возрастает с уменьшением содержания летучих веществ.

**В четвертой главе** приведены результаты исследования процесса горения образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха при воздействии лазерного излучения, а также лазерного пиролиза образцов угля марки Б в среде аргона массспектрометрическим методом.

При лазерном зажигании таблетированных образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха обнаружены следующие продукты горения: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

Проведена оценка эффективности лазерного зажигания образцов угля марки Б.

Выполнено исследование лазерного пиролиза таблетированных образцов, недеминерализованного изготовленных ИЗ частиц И частично деминерализованного угля марки Б. Обнаружены следующие продукты лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>. Установлено, что при воздействии лазерного излучения ( $H = 1.95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \Gamma$ ц) на недеминерализованные образцы угля марки Б за время  $10^4$  с выход горючих компонентов достигает ~  $1,3 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г, при этом объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93 %. В этих условиях облучения температура поверхности образца угля может достигать T > 2000 К. Частичная деминерализация угля приводит к резкому уменьшению выхода горючих компонентов.

Выполнено исследование морфологии поверхности таблетированных образцов угля до и после частичной деминерализации с помощью сканирующего электронного микроскопа. Показано, что при воздействии лазерных импульсов на недеминерализованные образцы угля формируется столбчатая структура на их поверхности, при воздействии на частично деминерализованные образцы – губчатая структура.

Таким образом установлено влияние минеральной составляющей угля марки Б на выход горючих компонентов при лазерном пиролизе и на структуру поверхности образца угля, формирующуюся в результате воздействия лазерного излучения.

В заключении сформулированы выводы работы.

# ГЛАВА 1. ЗАЖИГАНИЕ УГЛЕРОДНЫХ ЧАСТИЦ И УГЛЕЙ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ. ЛАЗЕРНЫЙ ПИРОЛИЗ УГЛЕЙ

Уголь является одним из наиболее распространенным видом минерального топлива. Известно 3,6 тыс. угольных бассейнов и месторождений, расположенных более чем в 80 странах, в 55 из которых производится добыча угля [5, 6]. Мировые доказанные запасы угля оцениваются в 1,035 трлн.т. [7].

Основное направление использования угля – энергетическое. Энергогенерирующие и теплогенерирующие компании потребляют более 60 % добываемого угля. Коксохимические и металлургические производства потребляют до 25 %, другие промышленные производства и домохозяйства используют не более 15 % добываемого угля [8].

Нарастающие глобальные экологические проблемы требуют перехода к технологиям сжигания топлив с пониженным выбросом загрязняющих веществ в атмосферу в энергетике и промышленности.

Необходим поиск новых подходов к проблеме интенсификации процессов горения. Интенсификация процесса горения угля может осуществляться при использовании плазмохимических процессов [9, 10], а также при использовании эффекта механоактивации [11, 12]. Одним из перспективных инструментов, используемых для интенсификации процесса горения угля, является лазерное излучение.

# 1.1. Лазерное зажигание углеродных частиц

В данном разделе рассматриваются работы по лазерному зажиганию углеродных частиц. Экспериментальные результаты приведены в [13–17,19–21, 22, 24, 34, 36], теоретические в [13, 14, 18, 20].

В работах [13, 14] теоретически и экспериментально исследован процесс горения частиц сажи, близких к сферической форме, размером от 90 до 210 мкм в

мощном световом поле. Использовалось излучение CO<sub>2</sub>-лазера, плотность мощности излучения варьировалась в диапазоне от 0,5 до 1,3·10<sup>7</sup> Вт/м<sup>2</sup>. В качестве регистрирующей аппаратуры использовалась высокоскоростная камера.

Экспериментальные результаты показали, что за время *t* = 330 мс частица сажи равномерно прогревается, при этом ее размер не изменяется. Далее, несмотря на односторонний нагрев, частица сажи сгорает сферически симметрично. Данный результат совпадал с теоретическими оценками.

Экспериментальные и теоретические результаты свидетельствуют о том, что процесс горения частицы сажи происходит в диффузионном режиме.

Теоретические расчеты показали, что углеродные частицы размером 1 мкм, находящиеся под действием мощного оптического излучения с интенсивностью  $8 \cdot 10^{11} \text{ Br/m}^2$ , сгорают за время t = 1 мс при температуре 3000 К [13]. Полученные теоретические результаты согласуются с экспериментальными [15]. При мощности оптического излучения  $P \le 2 \cdot 10^8 \text{ Br/m}^2$  температура углеродной частицы достигает 2200 К, при  $P \le 8 \cdot 10^8 \text{ Br/m}^2$  температура частицы достигает 4100 К, при  $P \sim 10^{14} \text{ Br/m}^2$  температура частицы быстро достигает 4500 К, инициируется тепловой взрыв [14, 16].

В работе [17] исследовалось воздействие интенсивного лазерного импульса на частицы сажи с средним размером ~ 5 мкм. В качестве воздействующего источника использовалось излучение лазера на стекле с неодимом с энергией до 10<sup>3</sup> Дж, работающего в режиме свободной генерации с длительностью импульса 1–1,9 мс и длиной волны 1064 нм. В качестве регистрирующей аппаратуры использовался фотоэлектронный умножитель.

При температуре ~ 900 К осуществляется зажигание частицы сажи, начинается процесс разрушения частицы в режиме фрагментации. Для крупных частиц сажи размером 15–20 мкм характерно отсутствие полного разрушения частиц за время импульса при плотностях потока мощности воздействующего излучения 1,6·10<sup>5</sup> Вт/см<sup>2</sup>. Частица сажи дробится на полидисперсные продукты с размером частиц от субмикронных до 5–10 мкм. Процесс горения прекращается после окончания импульса лазера.

Свечение частиц сажи регистрировалось с запаздыванием порядка 4 мкс относительно начала лазерного воздействия. Первые пички нагревали частицу сажи, регистрировалось интенсивное свечение. Полуширина первого пика на зависимости интенсивности излучения образцов от времени достигает 15 мкс. Далее наблюдалась 50 % модуляция интенсивности свечения. Авторы объясняют данный факт экранировкой конгломерата частиц сажи продуктами их разрушения. После этого интенсивность свечения достигла максимума и за время t = 350 мкс спадала до нуля.

В работе [18] проведено теоретическое исследование процессов тепло- и массообмена углеродной частицы с окружающей средой, находящейся в поле лазерного излучения.

Согласно расчетам, в низкотемпературном режиме тепло- и массообмена, уменьшение диаметра углеродной частицы приводит к незначительному снижению Увеличение диаметра углеродной частицы ee температуры. приводит к скачкообразному переходу высокотемпературный на режим протекания гетерогенных химических реакций. Расчетные данные подтверждались экспериментальными результатами [19].

Установлено влияние температуры газовой среды, в которой осуществляется зажигание углеродной частицы, на ее критический размер, определяющий протекание гетерогенного механизма зажигания и определяющий механизм затухания пламени [19].

В работе [20] проведено теоретическое исследование механизмов самопроизвольного и вынужденного потухания углеродной частицы, находящейся в поле лазерного излучения.

Показано, что потухание частицы определяется достижением коэффициентами тепло- и массообмена определенных критических значений. Найдены значения диаметров углеродных частиц, при которых осуществляется самопроизвольный переход на квазистационарный режим горения. Переход на квазистационарный режим горения возможен только в определенном интервале размеров углеродных частиц.

В [19] показано, что режим квазистационарного горения углеродной частицы в поле лазерного излучения завершается резким спадом ее температуры. В [21] доказано, что квазистационарный режим гетерогенного горения самопроизвольно переходит в низкотемпературное состояние при достижении диаметра частицы определенного критического значения.

В работе [22] проведено исследование взаимодействия лазерного излучения с газопылевой средой. В качестве источника воздействия использовался CO<sub>2</sub>-лазер, работающий в непрерывном режиме. Диаметр лазерного пучка составлял 6 см. Использовались углеродные частицы размером от 30 до 300 мкм и частицы Al размером ~ 10 мкм.

В первой серии опытов газопылевая среда представляла собой вертикально направленную струю частиц в газе. Расход частиц в струе газа составлял 21,7 мг/с. Зажигание частиц осуществлялось на расстоянии 2 и 4 см от фокуса линзы при диаметре струи 14 и 16 мм соответственно. Пороговая мощность лазерного излучения в первом случае составляла ~ 10 Вт, интенсивность излучения в фокальном пятне составляла  $8 \cdot 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>. Данное значение согласуется с пороговой мощностью зажигания распыленных частиц каменного угля размером 100 мкм в газовой смеси азота и кислорода (O<sub>2</sub> 50 %, N<sub>2</sub> 50 %) при воздействии излучением неодимового лазера [23].

Теоретически была оценена пороговая интенсивность лазерного излучения, необходимая для испарения углеродных частиц и частиц Al в струе газа. К примеру, при размере частиц 100 мкм, пороговая интенсивность лазерного излучения, необходимая для испарения углеродных частиц, равна ~ 5·10<sup>5</sup> Bt/cm<sup>2</sup>, для испарения частиц Al ~ 10<sup>6</sup> Bt/cm<sup>2</sup>.

В работе [24] проведено исследование зажигания углеродных частиц в газовой смеси кислорода и азота. Размер частиц составлял 50–200 мкм. Отбирались частицы сферической формы. Образцы подвергались воздействию излучения рубинового лазера с максимальной энергией 35 Дж. В качестве регистрирующей аппаратуры использовалась высокоскоростная камера.

Показано, что в среде воздуха углеродные частицы не поддерживают стационарный режим горения и гаснут через несколько миллисекунд после зажигания. При воздействии лазерного излучения на углеродные частицы в обогащенной кислородом среде (60 масс. %) осуществляется их устойчивое горение. Углеродные частицы сгорали не полностью, наблюдался остаток с средним размером частиц ~ 20 мкм. Размер частиц, обнаруженных после окончания процесса горения, увеличивался с снижением содержания кислорода в газовой смеси  $O_2$  и  $N_2$ . Согласно теоретическим расчетам, углеродные частицы будут сгорать полностью (без остатка) в среде кислорода при давлении  $\geq 1$  атм.

Анализ записей камеры показал, что газофазное горение не осуществляется, зона горения ограничена поверхностью частицы.

Методом оптической пирометрии была измерена температура углеродных частиц при воздействии излучением рубинового лазера, которая в среде кислорода достигала 2000 К.

Авторами [24] предложена теоретическая модель зажигания углеродной частицы в поле лазерного излучения. Расчетные значения длительности горения частицы и достигаемой ей температуры согласуются с экспериментальными данными.

# 1.2. Лазерное зажигание углей

В данном разделе рассматриваются механизмы зажигания частиц угля и таблетированных образцов, изготовленных из частиц угля, при воздействии лазерного излучения. В качестве источника воздействия используется неодимовый лазер [25–29, 32, 39, 63, 91], СО<sub>2</sub>-лазер [33, 34, 36–38]. Математическое моделирование процесса лазерного зажигания углей проведено в [35, 44, 47–52, 55, 57, 61, 62]. В [57–59] проведено исследование зажигания таблетированных образцов, изготовленных из частиц торфа.

## 1.2.1. Зажигание углей излучением неодимового лазера

В работе [25] в качестве источника воздействия использовался неодимовый лазер ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 150$  мкс,  $F_u = 5$  Гц). Диаметр пучка лазерного излучения 8 мм. Максимальная энергия в импульсе 740 мДж. В качестве объектов исследования использовался уголь с высоким содержанием летучих веществ (Австралия, Newlands), антрацит (КНР, Sanxi) и углеродный материал Unibeads C. Средний размер частиц углей составлял 96 и 136 мкм, а углеродного материала 136 мкм. Регистрация зависимостей интенсивности излучения образцов углей от времени осуществлялась с помощью фотоэлектронного умножителя.

Были получены кинетические характеристики процесса зажигания частиц углей и углеродного материала в среде кислорода. Для угля с высоким содержанием летучих веществ «продолжительность реакции» достигала 40-70 мс, 15-30 мс, 50-80 мс. антрацита \_ для углеродного материала ДЛЯ «Продолжительность реакции» – термин, введенный авторами и обозначающий временной интервал, в котором регистрировалось излучение образцов углей. Для всех исследованных образцов наблюдался первый короткий пик на зависимости интенсивности излучения образцов от времени. Согласно авторам, первый пик соответствует периоду лазерного нагрева образцов. Ширина первого пика (при основании) для угля с высоким содержанием летучих веществ и углеродного материала достигает  $\sim 1$  мс, для антрацита -3 мс. Предположительно, различие в ширине первого пика связано с различной теплопроводностью и различной поровой структурой образцов. Для антрацита и углеродного материала наблюдается второй широкий пик, соответствующий, по выводам авторов, горению образцов. Однако для угля с высоким содержанием летучих веществ помимо короткого первого и широкого второго пиков, был зарегистрирован широкий третий пик, также соответствующий горению образца.

Также авторами [25] были получены зависимости вероятности зажигания образцов от энергии лазерного воздействия. Эксперимент проводился в среде кислорода и в газовой смеси кислорода (51 %) и азота (49 %). Установлено, что частицы угля с средним размером 96 мкм зажигаются при воздействии лазерного

импульса с меньшей энергией, чем частицы угля с средним размером 136 мкм. Также показано, что с уменьшением содержания летучих веществ в угле возрастает энергия лазерного воздействия, необходимая для их зажигания.

Авторами [25] теоретически показано, что выравнивание температуры по объему аморфной углеродной частицы происходит менее чем за 1 мс, т.е. завершается до начала процесса зажигания. Равным образом, теоретически показано, что мелкие углеродные частицы нагреваются до больших температур, чем крупные углеродные частицы. При уменьшении размера частиц от 150 до 100 мкм разница температур достигает 200 К.

В работе [26] в качестве источника воздействия использовался Nd:YAG-лазер ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 100$  мкс,  $F_u = 10$  Гц). Диаметр пучка лазерного излучения 6 мм. Максимальная энергия в импульсе 830 мДж. В качестве объектов исследования использовались следующие марки углей: суббитуминозный уголь (DECS 26), битуминозный *A* уголь с высоким содержанием летучих веществ (DECS 23), битуминозный *C* уголь с высоким содержанием летучих веществ (DECS 24). Размер частиц угля 125–158 мкм. Процесс зажигания образцов регистрировался с помощью высокоскоростного кремниевого фотодиода, подключенного к осциллографу. Как и в предыдущей работе [25], получены кинетические характеристики процесса зажигания частиц углей.

Авторами [26] получены кривые частости зажигания образцов углей. Кривые частости представляли собой зависимости вероятности зажигания образцов от энергии лазерного воздействия и от концентрации кислорода в экспериментальной камере. Показано, что с уменьшением концентрации кислорода и с уменьшением содержания летучих веществ в угле возрастает энергия лазерного воздействия, необходимая для зажигания частиц углей.

Температура частиц углей измерялась методом оптической пирометрии. К примеру, температура зажигания битуминозного *А* угля с высоким содержанием летучих веществ составляла 1800 К, а максимальная температура, зарегистрированная в максимуме второго широкого пика на зарегистрированных зависимостях интенсивности излучения образцов углей от времени, составляла 3600 К.

В работе [27] проведено исследование процесса образования плазмы при воздействии лазерного излучения на угольную мишень. В качестве источника воздействия использовался неодимовый лазер (λ = 1064 нм, τ<sub>u</sub> = 200 мкс). Максимальная энергия в импульсе 800 мДж. Авторы не указывают марку используемого угля. Эксперимент проводился в среде воздуха. Регистрирующая аппаратура состояла из четырехкадровой ПЗС-камеры с временем экспозиции 20 мкс и анализатора оптической модуляции.

Авторы предполагают, что свободными электронами, необходимыми для лавинного пробоя, являлись аблированные частицы с поверхности угольной мишени, облучаемой лазерным импульсом. Показано, что температура плазмы пропорциональна энергии лазерного воздействия. К примеру, при воздействии лазерного излучения с энергией в импульсе W = 100 мДж температура плазмы достигала 6000 K, а при W = 500 мДж – 9000 K. Также показано, ЧТО пространственная область плазмы постепенно увеличивается В течение длительности лазерного импульса. После 200 мкс интенсивность свечения плазмы уменьшается. Таким образом, установлено, что время жизни плазмы равно длительности импульса лазерного излучения.

В работе [28] в качестве источника зажигания образцов углей использовалось излучение Nd:YAG-лазера ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 1$  мс). Максимальная энергия импульса лазера 5 Дж. Объектами исследования являлись одиночные частицы каменного угля размером 2×2×2 мм. Авторы не указывают марку используемого каменного угля. Опыты проводились при продувании частиц угля слабым потоком кислорода. Для исследования начальной стадии горения частицы угля использовалась теплеровская установка (шлирен-метод) и высокоскоростная камера.

Показано, что при плотностях энергии лазерного излучения 30–90 Дж/см<sup>2</sup> инициируется самоподдерживающийся режим горения. Взаимодействие лазерного излучения с образцом носит взрывчатый характер, обусловленный интенсивным поглощением энергии излучения. На зарегистрированных стробоскопических

шлирен-фотографиях взаимодействия лазерного излучения с поверхностью образца угля видна последовательность затухающих сферических ударных волн, отходящих от поверхности образца. Ударные волны затухают на расстоянии 5 мм от поверхности образца угля. Авторы предполагают, что наличие ударных волн обусловлено расширением испаренного вещества в атмосферу остаточного газа.

На основе полученных экспериментальных данных авторы выделили три этапа в процессе зажигания частицы угля. Первый этап авторы связали с газодинамическими процессами, возникающими при разлете и сгорании частицы угля под действием излучения лазера. В результате протекания первого этапа, на поверхности образца угля возникает локальный высокотемпературный очаг (~ 970–1170 K). Второй этап развития процесса зажигания частицы угля связан с инициированием экзотермических реакций разложения и образованием очага горения. Третий этап соответствует самоподдерживающемуся режиму горения частицы угля.

На стадии стационарного режима, твердофазное горение на поверхности частицы угля происходит одновременно с газофазным. Зона реакции отрывается от твердой поверхности частицы угля. Процесс образования и выброса факела с поверхности частицы, по мнению авторов, связан с газификацией летучих веществ в процессе разогрева частицы угля.

Установлено, что существует верхний предел энергии лазерного импульса, при котором осуществляется зажигание образца. Верхний предел обуславливается экранированием поверхности частицы угля продуктами ее разрушения.

В работе [29] в качестве источника воздействия использовался Nd: YAG-лазер  $(\lambda = 1064 \text{ нм}, \tau_u = 150 \text{ мкс})$ . Максимальная энергия в импульсе 1 Дж. Образцы В воздействию одиночного импульса. качестве объектов подвергались исследования использовался нефтяной кокс и 18 образцов углей, соответствующих всему ряду метаморфизма. Размер частиц составлял 22 мкм. В качестве регистрирующей аппаратуры использовалась высокоскоростная камера И фотоэлектронный умножитель.

Показано, что с увеличением содержания летучих веществ в угле снижается критическая энергия зажигания  $W_{cr}$ . Критическая энергия зажигания нефтяного кокса соответствует  $W_{cr}$  угля с содержанием летучих веществ  $V^{daf} = 16-20$  %.

Исследовалась зависимость скорости распространения пламени OT концентрации частиц угля и частиц нефтяного кокса в восходящем ламинарном потоке. Для всех образцов, скорость распространения пламени возрастала с увеличением концентрации частиц, и, в конечном итоге, достигала постоянного значения. Наибольшая скорость распространения пламени зарегистрирована для частиц битуминозного угля с высоким содержанием летучих веществ, наименьшая – для частиц антрацита. Скорость распространения пламени частиц нефтяного веществ  $V^{\rm daf} = 11.5 \%$ близка (содержание летучих кокса к скорости распространения пламени частиц битуминозного угля с низким содержанием летучих веществ (содержание летучих веществ  $V^{daf} = 13-16$  %). Также показано, что на скорость распространения пламени, помимо содержания летучих веществ, существенное влияние оказывает содержание золы в угле. Для углей одной марки практически одинаковым содержанием летучих веществ, скорость с распространения пламени была выше у образца с меньшим содержанием золы.

Авторами [29] предложен механизм распространения пламени в пылеугольном аэрозоле при воздействии лазерного излучения, который заключается в следующем. Небольшое число частиц угля зажигается излучением лазера. Выделяются летучие вещества из горящих частиц угля, увеличивается фронт горения. По мере распространения фронта горения осуществляется нагрев близлежащих частиц угля. Совершается выход летучих веществ из нагретых частиц угля и их последующее зажигание.

Исследование лазерного зажигание нефтяного кокса также было проведено в [30].

В работе [31] проведено измерение показателя вспучивания частиц угля при лазерном воздействии. Показано, что показатель вспучивания частиц угля не зависит от размера частиц и энергии лазерного импульса. Установлена зависимость показателя вспучивания от марки угля.

В работе [32] проведена оценка эффективности инициирования горения угля импульсным лазерным излучением. В качестве источника воздействия использовался неодимовый лазер с длительностью импульса 50 мс, плотность мощности излучения варьировалась в диапазоне от 1 до 800 MBt/cm<sup>2</sup>. В качестве объектов исследования использовался каменный уголь и таблетированный гексаметилентетрамин. Авторы не указывают марку используемого угля. Эксперименты проводились в среде воздуха и кислорода.

Показано, что энергия, получаемая при воздействии лазерного излучения на исследованные топлива, значительно превышает энергию лазерного излучения, воздействующую на них. В среде кислорода величина коэффициента энерговыделения, определяемого как сумма энергии лазерного излучения, воздействующая на образец топлива, и энергии, получаемой при его сгорании, деленная на энергию лазерного излучения, воздействующую на образец топлива, в два раза больше, чем в среде воздуха.

Калориметрическим методом измерялась энергия, отводимая за счет теплопроводности вглубь таблетированного образца, изготовленного из частиц угля. Измерения показали, что в среде воздуха вглубь образца угля отводится несущественная доля энергии лазерного излучения.

Вынос массы угля, независимо от газовой среды, начинался при воздействии лазерного излучения с плотностью энергии в импульсе 0,3 Дж/см<sup>2</sup>. Эрозионная масса гексаметилентетрамина значительно выше эрозионной массы угля, что объясняется хрупкостью и рассыпчатостью гексаметилентетрамина.

# 1.2.2. Зажигание углей излучением СО2-лазера

В работе [33] проведено исследование процесса зажигания одиночной частицы угля непрерывным излучением СО<sub>2</sub>-лазера. Размер частицы угля составлял 160 мкм. Авторы не указывают марку используемого каменного угля. Процесс зажигания регистрировался высокоскоростной кинокамерой.

Показано, что качественный ход зависимости температуры горящей частицы угля от времени неоднороден. Зарегистрирован быстрый рост температуры

длительностью ~ 1–2 мс, затем отмечалось резкое снижение температуры частицы угля с последующим повышением, т.е. наблюдалось два максимума на зависимости температуры частицы угля от времени. Разность температур в максимумах не превышала 20 %. Первый максимум на зависимости температуры горящей частицы угля от времени, по-видимому, связан с выходом и зажиганием летучих веществ, а второй максимум – с зажиганием нелетучего остатка частицы угля и термическим свечением золы.

Установлено, что процесс горения инициируется на облучаемой области частицы угля, при этом, по мнению авторов, первоначально зажигаются микровыступы. Время горения микровыступов, измеренное в данной работе, составило ~ 10<sup>-4</sup> с. Процесс горения микровыступов и летучих веществ осуществлялся одновременно.

Также была получена зависимость времени зажигания и выгорания частиц угля от их размера. Интенсивность воздействия лазерного излучения составляла 2·10<sup>6</sup> Вт/м<sup>2</sup>. Крупные частицы угля зажигаются быстрее, чем мелкие частицы. Снижение времени зажигания крупных частиц связано с наличием большого числа микровыступов на их поверхности. Зажигание микровыступов стимулирует развитие процесса горения вокруг них. Процесс горения распространяется на всю облученную область частицы угля. Для образцов, имеющих минимальное количество микровыступов на поверхности, время зажигания возрастало в 2–3 раза.

В работе [34] в качестве источника воздействия использовался CO<sub>2</sub>-лазер (λ = 10600 нм). Плотность мощности лазерного излучения составляла 21·10<sup>5</sup> Вт/м<sup>2</sup>. В качестве объектов исследования использовались частицы каменного угля и сажи. Средний размер частиц угля составлял 160 мкм. Авторы не указывают марку используемого каменного угля. Горение частиц угля и сажи регистрировалось с помощью высокоскоростной камеры.

Из кинограммы определено время прогрева объема частицы сажи до температуры свечения вещества, которое составило 7 мс. После 7 мс лазерного воздействия, наблюдалось обгорание верхнего слоя частицы сажи и разлет вещества. Размер частиц разлетающегося вещества составлял ~ 1 мкм, скорость

разлета достигала ~ 1 м/с. Частица сажи гаснет по прошествии 3,5 мс с момента зажигания. Далее за время менее 1 мс частица сажи прогревается до температуры, при которой осуществляется разлет вещества с большими скоростями. Впоследствии частица сажи продолжает гореть, даже после прекращения облучения, и полностью сгорает за 44 мс. Процесс воздействия излучения CO<sub>2</sub>-лазера на частицу сажи имел пульсирующий характер, что объясняется экранировкой частицы продуктами их термического разложения. Эффект экранировки также наблюдался в [35].

Частицы угля после 50–90 мс воздействия лазерного излучения зажигаются и непрерывно горят в течение 0,2–0,7 с. Во время горения частиц угля пульсаций свечения не наблюдалось. Однако как до момента зажигания частицы, так и после процесса горения, во время образования шарика шлака, наблюдалась пульсация регистрируемого свечения, обусловленная экранировкой поверхности частицы угля. Движение шарика расплавленного шлака объясняется авторами реактивными силами, возникающими при облучении частицы угля.

В работе [36] в качестве источника воздействия использовался  $CO_2$ -лазер, работающий на длине волны 10600 нм. Максимальная плотность потока лазерного излучения составляла 3 Вт/мм<sup>2</sup>, диаметр пучка 6 мм. В качестве объектов исследования использовался графит и различные марки углей с содержанием летучих веществ V<sup>daf</sup> от 2 до 43 %. Размер частиц угля составлял 0,2 мм. В качестве регистрирующей аппаратуры использовался спектроскоп, высокоскоростная камера. Температура частиц графита и угля определялась с помощью пирометрического сенсора.

Показано, что летучие вещества выделяются из частиц угля после ~ 100 мс воздействия лазерного излучения. Не обнаружено зависимости начала выхода летучих веществ из частиц угля от содержания кислорода в экспериментальной камере. Авторам [36] не удалось зажечь летучие вещества в газовой фазе даже в среде кислорода. После ~ 150 мс лазерного воздействия частицы угля нагревались до высокой температуры, визуально наблюдалось яркое свечение.

Как в среде воздуха, так и в среде кислорода скорость нагрева частиц угля выше, чем скорость нагрева частиц графита. В среде воздуха, при воздействии лазерного излучения, температура частиц угля и графита достигала ~ 1600 К. В среде кислорода температура частиц угля достигала ~ 2300 К.

Также авторами [36] проведено исследование воздействия лазерного излучения на образцы графита и угля в среде азота. Температура частиц графита, при воздействии лазерного излучения, возрастает линейно, достигая максимального значения в 1200 К после ~ 1 с облучения. Температура частиц угля с наибольшим содержанием летучих веществ ( $V^{daf} = 43$  %) достигает 1400 К после 200 мс облучения. С уменьшением содержания летучих веществ в угле снижается максимальная температура, достигаемая частицами угля, и возрастает время, необходимое для ее достижения.

В работах [37, 38] проведено исследование зажигания частиц углей излучением CO<sub>2</sub>-лазера в обогащенной кислородом среде. В качестве объектов исследования использовался битуминозный уголь (Индонезия, Себуку) и Питтсбургский уголь (по. 8). Размер частиц угля *l* < 63 мкм. Критическая энергия зажигания частиц угля измерялась с помощью прибора Cesana-AG MIKE 3.

Показано, что энергия, необходимая для зажигания частиц угля снижается с увеличением концентрации кислорода. Например, энергия, необходимая для зажигания частиц битуминозного угля (Индонезия, Себуку), снижалась с 55 (в среде воздуха) до 1,4 мДж при увеличении концентрации кислорода до 50 об. %, а для частиц Питтсбургского угля (по. 8) снижалась с 1000 (в среде воздуха) до 4,7 мДж при увеличении кислорода до 50 об. %.

# 1.2.3. Зажигание углей с использованием системы подвода излучения через оптическое волокно

В работе [39] в качестве источника воздействия использовался неодимовый лазер (λ = 1064 нм). Мощность лазерного излучения 1,2 Вт. Излучение лазера имело непрерывный характер. Подвод излучения лазера осуществлялся с помощью оптического волокна с диаметром сердцевины волокна 100 мкм. В качестве

объектов исследования использовались угли различных марок: битуминозный уголь с высоким содержанием летучих веществ, битуминозный уголь с низким содержанием летучих веществ, бурый уголь, а также прокаленный нефтяной кокс и полукокс, полученный из битуминозного угля с высоким содержанием летучих веществ и битуминозного угля с низким содержанием летучих веществ соответственно. Были подготовлены частицы углей с размером 45–63, 75–90, 106–125 мкм. Облучению подвергалась одиночная частица угля. Регистрация процесса зажигания осуществлялась с помощью высокоскоростной видеокамеры.

Определена минимальная мощность излучения лазера, необходимая для зажигания образцов углей. Для всех образцов, минимальная мощность излучения, необходимая для их зажигания, возрастает с уменьшением размера частиц углей. Также показано, что с увеличением содержания летучих веществ в образцах, снижается минимальная мощность излучения, необходимая для их зажигания.

Авторами [39] проведено исследование процесса лазерного зажигания образцов углей, нефтяного кока и полукокса. В этой серии опытов плотность потока излучения составляла 1,8 кВт/см<sup>2</sup>, размер частиц 75–90 мкм.

Вскоре после начала облучения частицы бурого угля наблюдался интенсивный выход летучих веществ. Затем, после 10 мс облучения, наблюдалось образование пламени, охватывающего всю частицу угля.

При облучении частицы битуминозного угля с высоким содержанием летучих веществ и частицы битуминозного угля с низким содержанием летучих веществ выход летучих был значительно ниже, чем при облучении частицы бурого угля. В момент времени t = 15 мс от начала облучения, наблюдалась яркая вспышка, которая, по мнению авторов, свидетельствует о гетерогенном зажигании частиц углей. После 15 мс облучения образцов углей выход летучих веществ возрастал, наблюдалось пламя, свидетельствовавшее о гомогенном зажигании частиц углей.

Зажигание частицы нефтяного кокса и полукокса, полученного из битуминозного угля с высоким содержанием летучих веществ и битуминозного

угля с низким содержанием летучих веществ соответственно, осуществлялось после 20 мс облучения. Интенсивный выход летучих веществ не наблюдался.

В работах [40–42] проведено исследование зажигания смеси метана и воздуха нагретыми лазерным излучением частицами Питтсбургского угля и частицами оксида железа. Частицы угля и оксида железа подвергались воздействию лазерного излучения с длиной волны 808 нм. Использовался лазерный диод мощностью 10 Вт. Подвод излучения лазера осуществлялся с помощью оптического волокна с диаметром сердцевины волокна 200, 400 и 800 мкм. В качестве регистрирующей аппаратуры использовалась высокоскоростная камера и датчик давления.

Показано, что наименьший порог зажигания смеси метан-воздух достигается при концентрации метана 8 об. %, горение газовой смеси инициировалось частицами угля с средним размером 3 мкм, облучаемых лазерным излучением с выходной мощностью 1,0 (диаметр сердцевины волокна 200 мкм) и 1,5 Вт (диаметр сердцевины волокна 400 мкм). Увеличение размера частиц угля приводит к линейному возрастанию порога зажигания смеси метан-воздух. При размере частиц угля 400 мкм порог зажигания достигается при воздействии лазерного излучения с выходной мощностью 1,6 (диаметр сердцевины волокна 400 мкм) и 2 Вт (диаметр сердцевины волокна 800 мкм), а при размере частиц угля 1000 мкм порог зажигания смеси метан-воздух достигается при воздействии лазерного излучения с выходной мощностью 2,7 (диаметр сердцевины волокна 400 мкм) и 3,3 Вт (диаметр сердцевины волокна 800 мкм). Минимальный порог зажигания смеси метан-воздух при воздействии лазерного излучения на частицы оксида железа достигается при их облучении с выходной мощностью 0,6, 1,1 и 2,2 Вт с диаметром сердцевины волокна 200, 400 и 800 мкм соответственно. Средний размер частиц оксида железа составлял 0,4 мкм. Из экспериментальных результатов видно, что чем меньше диаметр сердцевины используемого оптического волокна, тем меньшая мощность лазерного излучения требуется для зажигания смеси метан-воздух частицами угля и оксида железа.

В работе [43] проведено исследование лазерного зажигания углей и полукокса. Длина волны лазерного излучения 1064 нм. Подвод излучения лазера

осуществлялся с помощью оптического волокна с диаметром сердцевины волокна 100 мкм. В качестве объектов исследования использовался битуминозный уголь с содержанием летучих веществ  $V^{daf} = 25 \%$  и полукокс с содержанием летучих веществ  $V^{daf} = 3 \%$ . Размер частиц угля и полукокса составлял 63 мкм. Частицы помещались в среду водорода и воздуха, содержание водорода достигало 20 об. %. В качестве регистрирующей аппаратуры использовалась высокоскоростная камера.

Частица угля зажигались после 20 мс воздействия лазерного излучения с энергией 220 мВт. Через 50 мс осуществлялся взрыв водородно-воздушной смеси. При воздействии лазерного излучения с меньшей энергией, инициирование взрыва добиться не удалось.

Авторами [43] проведено исследование процесса зажигания частицы полукокса в среде воздуха. Частица полукокса зажигалась после 20 мс воздействия лазерного излучения с энергией 125 мВт.

# 1.2.4. Теоретические исследования механизма лазерного зажигания углей

В работе [44] проведено теоретическое исследование процесса зажигания твёрдого топлива световым импульсом. Предполагалось, что облучение производилось импульсом лазера длительностью 1 мс. Согласно расчетам, в процессе облучения твердого топлива распределение температуры в каждый момент времени имеет экспоненциальный вид.

При облучении малопрозрачного вещества (глубина поглощения света h < 50 мкм) с плотностью энергии лазерного излучения  $H \le 6$ Дж/см<sup>2</sup> осуществляется нагрев его поверхности до температуры T > 750 К. При данной температуре осуществляется вынужденная газификация топлива.

Также показано, что зажигание топлива миллисекундным лазерным импульсом возможно в том случае, если критическая температура зажигания топлива не превышает температуру его кипения при соответствующем давлении. Данные теоретические результаты подтверждены экспериментально в [45].

Согласно расчетам, с увеличением размера образца топлива температура теплового взрыва уменьшается, критическая температура зажигания и температура

зажигания без задержки остаются неизменными. Уменьшение температуры теплового взрыва с увеличением размера образца подтверждено экспериментально в [46].

Теория зажигания топлива световым потоком непрерывного излучения развита в [47–50].

В работе [51] проведено теоретическое исследование процесса лазерного зажигания угля. Использовалась одномерная модель, учитывающая следующие процессы: поверхностную реакцию зажигания, пиролиз, поглощение лазерного излучения газовой фазой и продуктами пиролиза, химические реакции в газовой фазе. В рамках модели рассматривается частица угля, облучаемая лазерным импульсом с длиной волны 1064 нм и длительностью 5 мс.

В результате облучения возрастает температура частицы угля, инициируется процесс окисления на ее поверхности и осуществляется выход летучих веществ. Выделившиеся летучие вещества смешиваются с кислородом воздуха в газовой фазе. При этом часть лазерного излучения поглощается выделившимися летучими веществами. Поглощение лазерного излучения летучими веществами приводит к их нагреву, что, в свою очередь, способствует развитию химических реакций в газовой фазе. Описанные веще процессы протекают одновременно и конкурируют друг с другом. В [51] отмечается, что зажигание частицы угля может осуществляться по двум механизмам: гомогенному и гетерогенному. При гомогенном механизме, зажигание частицы угля осуществляется в газовой фазе. При гетерогенном – первоначально инициируется зажигание поверхности частицы угля, затем осуществляется зажигание газовой фазы. Согласно результатам теоретического исследования зажигание частицы угля по гомогенному механизму осуществляется тогда, когда летучие вещества поглощают значительную часть лазерного излучения. Зажигание частицы угля по гетерогенному механизму (последовательное зажигание поверхности частицы угля и газовой фазы) осуществляется в том случае, когда скорость выхода летучих веществ мала, либо мало количество летучих веществ, что не приводит к значительному поглощению лазерного излучения в начальные моменты воздействия лазерного излучения. В

результате чего температура поверхности частицы угля быстро возрастает и инициируется ее зажигание. В дальнейшем фронт горения распространяется в газовую фазу.

Теория гомогенного и гетерогенного зажигания частиц угля развита в [52].

Наличие гомогенного и гетерогенного механизмов зажигания частиц углей экспериментально подтверждено в работе [53]. Кроме того, показано, что на ранних стадиях зажигания осуществляется поглощение лазерного излучения продуктами пиролиза.

В работе [54] экспериментально обнаружено поглощение лазерного излучения пиролизными газами, выделяющимися из полимерных материалов, таких как полиметилметакрилат. Теоретические исследования в работах [55, 56] также указывают на поглощение лазерного излучения выделившимися летучими веществами.

Расчеты в [51] показали, что поглощенная энергия лазерного излучения может повысить температуру газовой фазы достаточно быстро, что приводит к выполнению условию зажигания Вант-Гоффа без протекания химических реакции в газовой фазе, становится возможным протекание теплового взрыва.

Авторами [51, 53] исследована зависимость задержки зажигания образцов угля от плотности потока лазерного излучения. Плотность потока лазерного излучения варьировалась в диапазоне от 2500 до 7000 Вт/см<sup>2</sup>. Использовался бурый и суббитуминозный угли. Время гомогенного и гетерогенного зажигания уменьшалось с увеличением плотности потока лазерного излучения. Время гетерогенного зажигания образцов бурого и суббитуминозного углей было одинаковым. Время гомогенного зажигания образцов варьировалось в широком диапазоне. Получено хорошее согласие между измеренными и вычисленными временами зажигания. Разработанная авторами модель способна прогнозировать режимы зажигания и времена зажигания бурого и суббитуминозного углей.

В работах [57–59] проведено теоретическое исследование кинетических характеристик зажигания торфа при импульсном лазерном воздействии. В качестве варьируемых параметров выбиралась мощность лазерного излучения и форма

импульса. Длительность импульса достигала 5 мс, диаметр пучка составлял 5 мм. Толщина образца 5 мм.

Согласно расчетам, при интенсивности лазерного импульса 10<sup>3</sup> Вт/см<sup>2</sup> таблетированный образец торфа не разрушается и не зажигается. Минимальная интенсивность лазерного импульса при которой образец зажигается, достигает 1,5·10<sup>3</sup> Вт/см<sup>2</sup>. В диапазоне интенсивности лазерного импульса (1,5–3,0)·10<sup>3</sup> Вт/см<sup>2</sup> температура облученной поверхности образца торфа возрастает до 460 К. При этом инициируются химические реакции на поверхности таблетированного образца торфа.

При интенсивности лазерного излучения в диапазоне (1,5–3,0)·10<sup>3</sup> Вт/см<sup>2</sup>, поверхность образца зажигается через 11–12 мс воздействия. Форма лазерного импульса слабо влияет на задержку зажигания. Затем зажигаются летучие вещества, представляющие собой газообразные продукты термического разложения образца и твердые мелкодисперсные частицы торфа.

более При интенсивности лазерного излучения  $3,5 \cdot 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>, осуществляется зажигание газовой фазы через 6 мс после начала воздействия лазерного излучения. Горение газовой фазы подавляет горение конденсированной фазы. Затухание факела наблюдалось во временном интервале от 10 до 50 мс. Через 50 мс наблюдалась повторная интенсификация процесса горения, при этом осуществляется горение как конденсированной, так и газовой фазы. «Пригасание» процесса горения топлива экспериментально наблюдалось [60], В при моделировании – в [61, 62].

В последние годы, в лаборатории где работает автор, ведутся детальные исследования лазерного зажигания углей [63–74].

Основные результаты этих работ кратко сформированы ниже:

 Процесс лазерного зажигания частиц углей марок Б и ДГ размером *l* ≤ 100 мкм состоит из трех стадии:

а) Нагрев частиц углей. Временной интервал ~ 120 мкс.

б) Выход и зажигание летучих веществ в газовой фазе в миллисекундном временном интервале.

в) Зажигание и горение нелетучего остатка во временном интервале
~ 100 мс с температурой пламени 1800 К.

2. Измерены спектральные характеристики излучения пламени частиц углей марок Б и ДГ.

Трехстадийность процесса лазерного зажигания частиц углей марок Б и ДГ размером  $l \le 100$  мкм установлена на основе зарегистрированных зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени после воздействия единичных лазерных импульсов.

Природа процессов, протекающих на различных стадиях зажигания частиц углей, установлена на основе спектрально-кинетических характеристик излучения образцов углей под действием лазерного излучения.

К примеру, на рисунке 1.1 приведена регистрограмма излучения пламени частиц угля марки Б размером  $l \le 100$  мкм при воздействии импульсом лазера с плотностью энергии H = 2,0 Дж/см<sup>2</sup>, соответствующей второй стадии зажигания [74].



Рисунок 1.1. Регистограмма излучения пламени частиц угля марки Б размером *l* ≤ 100 мкм при воздействии импульсом лазера с плотностью энергии *H* = 2,0 Дж/см<sup>2</sup>, соответствующей второй стадии зажигания [74]

На рисунке 1.2 приведены спектры излучения пламени частиц угля марки Б размером  $l \le 100$  мкм в разны моменты времени (по данным рисунка 1.1).


Рисунок 1.2. Спектры излучения пламени частиц угля марки Б размером *l* ≤ 100 мкм в разные моменты времени (по данным рисунка 1.1):
(*a*) – в момент времени 1; (*б*) – в момент времени 2; (*в*) – в момент времени 3 [74]

Спектры на рисунках 1.2*a* и *б* имеют явно нетепловой характер и связаны с выходом и зажиганием летучих веществ. Спектр на рисунке 1.2*a* связан с свечением пламени СО [74]. Пламя СО дает интенсивный сплошной спектр, простирающийся от 3000 Å до длин волн больше 5000 Å, а также большое число узких полос не имеющих кантов, которые накладываются на этот континуум.

Спектр на рисунке 1.26 состоит из нескольких составляющих. Во-первых, это вращательно-колебательный спектр воды. Свечение возбужденных молекул H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>

наиболее интенсивно в ИК-области спектра, тем не менее интенсивное свечение наблюдается также в диапазоне 550–730 нм [74]. Во-вторых, это свечение возбужденных молекул  $H_2^*$  в оранжевой области («второй» спектр водорода) [74].

Спектр на рисунке 1.2*в* описывается формулой Планка с цветовой температурой 2300 К и, по-видимому, связан вылетом раскаленных углеродных частиц [74].

На рисунке 1.3*а* представлен спектр излучения пламени частиц угля марки Б размером  $l \le 100$  мкм в момент времени 50 мс от начала лазерного импульса (H = 2,6 Дж/см<sup>2</sup>, третья стадия зажигания) [74].



Рисунок 1.3. Спектры излучения пламени частиц угля марки Б размером  $l \le 100$  мкм в момент времени 50 мс от начала лазерного импульса  $(H = 2, 6 \text{ Дж/см}^2, \text{третья стадия зажигания}):$ 

(а) – прямые координаты; (б) – координаты Вина [74]

На рисунке 1.36 представлен тот же спектр в координатах Вина. Линейность спектра позволяет идентифицировать наблюдаемое свечение как тепловое. Определяемая по наклону прямой рисунка 1.36 температура дает значение T = 1800 K [74]. Таким образом, при плотностях энергии, соответствующих третьей стадии зажигания, наряду с описанными выше процессами, происходит зажигание

нелетучего остатка частиц угля, которое обеспечивает тепловой спектр на рисунке 1.3*a* [74].

Результаты, изложенные в главе 3, являются расширением ранее начатых исследований [63–74].

#### 1.3. Лазерный пиролиз углей

Рост объемов угледобычи и использования угля ограничивается как значительным техногенным воздействием на природную среду, так и негативным воздействием продуктов сгорания угля на природную среду.

Существует ряд физико-химических методов превращения угля в газообразное или жидкое топливо и пиролиз угля является одним из них.

Развитие и внедрение технологии получения жидкого топлива из углей началось в Германии в 30–40 гг. ХХ века. К 1940 г. в Германии объем производства жидких топлив из угля достигал 1,9 млн. т. в год [75, 76]. В дальнейшем технология производства жидких топлив из угля развивалась в ЮАР [77]. Исследования по газификации углей проводились в СССР (РФ) [78–83].

Развитие газификации углей в России было отложено, сформировавшаяся тарифная политика в топливно-энергетическом комплексе не позволяла проводить соответствующие исследования. В настоящее время появились новые промышленные технологии термической переработки углей на основе разработок фирм Siemens, Shell, ExxonMobil, Sasol, Shenhua Group и др. [77, 84–88].

В данном разделе рассматриваются работы по пиролизу углей, осуществляемого в условиях высокоскоростного нагрева частиц угля. В качестве источника воздействия используется неодимовый лазер [89, 90, 99, 112], CO<sub>2</sub>-лазер [91–94, 99, 100, 109–111], рубиновый лазер [95–101], эксимерный лазер [103], аргон-ионный лазер [113]. Математическое моделирование процесса лазерного пиролиза углей проведено в [93, 102, 107].

Помимо воздействия лазерного излучения, существуют другие способы высокоскоростного нагрева частиц угля до высоких температур, к примеру, нагрев

частиц угля плазмой СВЧ-разряда [114–116] или воздействием излучения импульсной ксеноновой лампы [98, 117–119].

## 1.3.1. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения неодимового лазера

В работе [89] проведено исследование термического разложения бурого угля под действием импульсного лазерного излучения ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 1$  мс, H = 2,5-25 Дж/см<sup>2</sup>). Источником излучения являлся лазер на неодимовом стекле. Эксперименты проводились в обезгаженной среде, остаточное давление в экспериментальной камере составляло ~ 1,3·10<sup>-5</sup> Па. В качестве образцов использовались массивные куски Ирша-Бородинского бурого угля с ровно сошлифованным краем. Идентификация состава газообразных продуктов пиролиза определялась масс-спектрометрическим методом.

Установлено, что содержание CO<sub>2</sub> в составе газообразных продуктов пиролиза уменьшается, а содержание H<sub>2</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, наоборот, возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения *H*. Концентрации CH<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> достигают максимального значения при H = 6,4 Дж/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного излучения концентрация метана и этилена в составе газообразных продуктов пиролиза уменьшается, а концентрация этилена возрастает.

Оценка температуры, достигаемой поверхностью образца угля при лазерном воздействии, проводилась следующим образом. Проводилось сопоставление ИКспектров образцов углей, подвергнутых лазерному пиролизу, и ИК-спектров образцов, подвергнутых вакуумному пиролизу с изотермической выдержкой при заданной температуре. Согласно полученным результатам, при плотности энергии одиночного импульса лазерного излучения  $H = 25 \text{ Дж/см}^2$  температура поверхности образца угля достигает T = 1200 K [89].

В работе [90] проведено исследование лазерного пиролиза углей США. Использовалось пять марок углей: суббитуминозный, битуминозный с высоким содержанием летучих веществ, битуминозный с средним содержанием летучих веществ, битуминозный с низким содержанием летучих веществ, полуантрацит. Уголь измельчался и просеивался через сито, размер частиц угля составлял 150– 180 мкм. В качестве экспериментальных образцов использовалась навеска частиц угля массой 10 мг. В качестве источника воздействия использовался неодимовый лазер ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 1$  мс). Энергия в импульсе составляла 10 Дж. Процесс пиролиза проводился в инертной среде гелия, водорода и дейтерия, давление в камере составляло 2 атм. Продукты пиролиза анализировали методом газовой хроматографии, совмещенной с масс-спектрометрией. Условия эксперимента и используемое оборудование не позволяли регистрировать образование водорода и монооксида углерода.

При лазерном пиролизе образцов суббитуминозного угля зарегистрированы следующие продукты пиролиза: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CO, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>. Выход продуктов пиролиза зависит от инертной среды, в которой осуществляется процесс пиролиза. Наибольший выход зарегистрирован для этилена и ацетилена. В среде водорода выход ацетилена максимальный.

пиролизе образцов лазерном битуминозного угля с При высоким содержанием летучих веществ, образцов битуминозного угля с средним веществ, образцов битуминозного угля с содержанием летучих низким содержанием летучих веществ и образцов полуантрацита зарегистрированы следующие продукты: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>. Для этих марок углей эксперимент проводился в среде гелия. Показано, что с увеличением содержания летучих веществ в угле возрастает выход продуктов пиролиза. К примеру, выход газообразных продуктов пиролиза из образцов суббитуминозного угля превышает выход газообразных продуктов пиролиза из образцов полуантрацита в 10 раз.

Авторы полагают, что инертная среда, в которой осуществляется пиролиз, влияет на процесс охлаждения образца. Проведение эксперимента в инертной среде с более высокой молекулярной массой, к примеру в аргоне, приводит к тому, что образец охлаждается с более медленной скоростью, по сравнению с образцом, находящимся в среде с низкой молекулярной массой, к примеру в гелии. Таким образом, образец угля, подвергаемый импульсно-периодическому лазерному

воздействию в среде аргона, остается более длительное время при более высоких температурах, чем образец, подвергаемый аналогичному воздействию в среде гелия.

Считая, что смесь газов находится в термодинамическом равновесии, авторы оценили температуру, достигаемую образцами углей как 3000 К.

#### 1.3.2. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения СО2-лазера

В [91] проведено исследование пиролиза ряда бурых углей, битуминозных и суббитуминозных углей при воздействии излучения СО<sub>2</sub>-лазера. Эксперименты проводились с обезвоженными образцами, потеря массы образца от первоначального состояния после удаления влаги достигала 34 %. Средний диаметр частиц угля составлял 70 мкм, масса образца 3–4 г.

Проведено исследование изменения массы образцов углей при воздействии лазерного излучения в инертной и окислительной средах (азот и воздух соответственно), получены снимки методом сканирующей электронной микроскопии, проведен рентгенофлуоресцентный анализ золы.

Показано. что кинетические зависимости убыли массы образцов битуминозных и суббитуминозных углей имеют индукционный период ~ 10 мс при плотности мощности излучения 200 Вт/см<sup>2</sup>. После индукционного периода зависимости описываются уравнением мономолекулярного кинетические Уровень образцов битуминозных, разложения. плато различен для суббитуминозных углей и достигается при потере ~ 35–50 % массы образца.

Кинетическая зависимость убыли массы образцов бурого угля также имеет индукционный период ~ 10 мс, после которого наблюдается рост потери массы образца до 20 % за 10 мс. Далее отмечается плато шириной 80 мс. Затем следует участок нарастания убыли массы до 70 % в течение 2 с. Отмечается, что кинетическая зависимость убыли массы образцов бурого угля не зависит от плотности мощности лазерного излучения в диапазоне 200–300 Вт/см<sup>2</sup>.

Анализ образцов суббитуминозного угля, облученных в окислительной среде, методом сканирующей электронной микроскопии показал, что после 30 мс

лазерного воздействия совершается растрескивание образцов, после 50 мс – осуществляется выход летучих веществ, после 4 с – образуется «пепельная сфера» вокруг частиц угля. Авторы отмечают, что подобные изменения происходят при горении углей при температуре *T* > 1300 К.

В работе [92] изучался процесс лазерного пиролиза угля в вакууме. Остаточное давление в реакторе составляло ~  $1,3 \cdot 10^{-2}$  Па. В качестве источника воздействия использовался CO<sub>2</sub>-лазер (плотность мощности варьировалась в диапазоне от 1 до 20 MBt/м<sup>2</sup>, длительность облучения около 1 с). В качестве объекта исследования использовался Канско-Ачинский уголь Ирша-Бородинского месторождения (содержание влаги  $W^a = 9,5$  %, зольность  $A^d = 4,3$  %, выход летучих веществ  $V^{daf} = 44,9$  %). Размер частиц угля варьировался в диапазоне от 100 до 300 мкм. Кинетическая зависимость процесса пиролиза исследовалась по изменению давления в системе и изменению массы частиц угля.

Показано, что «длительность пиролиза» пропорциональна размеру частиц угля. На полученных кинетических зависимостях «длительности пиролиза» от плотности мощности лазерного излучения, тангенс угла наклона увеличивается с уменьшением плотности мощности. Под «длительностью пиролиза» авторы подразумевают промежуток времени от начала облучения образца угля – до момента окончания увеличения давления в системе.

Выход газообразных продуктов пиролиза резко увеличивается в области малых размеров частиц угля. При этом общая доля потери массы образца (в данном случае авторы подразумевают образовавшиеся газообразные продукты и пиролизные смолы) при лазерном пиролизе не зависит от размера частиц угля и плотности мощности лазерного излучения и достигает ~ 50 %.

Более высокий выход газообразных продуктов пиролиза для мелких частиц угля авторы объясняют следующим образом. Образовавшиеся летучие вещества, покидая объем крупной частицы угля, могут вступить во вторичные реакции полимеризации, что приводит к образованию пиролизных смол.

Авторами [92] была оценена температура, достигаемая частицами угля после воздействия лазерного излучения. Согласно расчетам, к моменту окончания

лазерного воздействия, температура частиц угля, независимо от их размеров, примерно одинакова. К примеру, температура частиц с размером 100 мкм достигает 1550 K, размером 300 мкм – 1700 K.

В работе [93] экспериментально и теоретически исследован нагрев сферической углеродной частицы излучением СО<sub>2</sub>-лазера (плотность мощности 10 MBт/м<sup>2</sup>, длительность импульса 30 мс). Образцы пористой (80–120 мкм) и непористой (80 мкм) углеродной частицы помещались на медную сетку. Размер ячейки сетки сравним с размером углеродной частицы. Облучение осуществлялось с двух сторон. Температура нагрева частиц определялась методом двухлучевой пирометрии. Приведен калибровочный график по термопаре.

Авторами [93] получены кинетические зависимости температуры поверхности углеродной частицы.

Рассмотрена модель нагрева углеродной частицы, учитывающая лучистый и кондуктивно-турбулентный теплоотвод с ее поверхности и теплопроводность в соответствии с законом Фурье внутри частицы. Для учета теплоотвода использовался коэффициент, линейно зависимый от числа Нуссельта. Приведены критериальные уравнения и зависимости критериев от параметров среды (воздух). Проводился учет изменения теплоемкости, теплопроводности и плотности воздуха, частицы, вязкости. Приведены соответствующие формулы. В модели варьировалась доля поглощаемой энергии лазерного излучения и плотность частицы, измеренная недостаточно точно. Расчеты показали хорошее соответствие с экспериментальными данными при нагреве пористых частиц до момента окончания импульса лазера. После прекращения облучения наблюдаются расхождения. Расхождений нет в случае непористой частицы, поэтому авторы считают, что расхождения связаны именно с пористой структурой частицы. Авторы заключают, что учет зависимостей коэффициентов теплопроводности и теплоемкости от температуры важен в модели. Кроме того, наблюдаемые градиенты температуры невелики, перепад в 100-200 градусов внутри частицы примерно соответствует точности метода измерения, поэтому частицу можно рассматривать как единое целое.

Развитие данной работы приведено в [94]. Методика проведения эксперимента аналогична методике эксперимента, проведенного в работе [93]. В качестве образцов использовались одиночные частицы угля размером 80, 100 и 120 мкм. Исследование состояло из двух серий экспериментов. Одна серия экспериментов проводилась в среде воздуха, вторая – в среде азота.

Модель, разработанная в работе [93], дополнена параметрами, учитывающими физические и химические изменения, которые происходят при выходе летучих веществ из частицы угля. Приведены соответствующие формулы.

Авторами [94] получены кинетические зависимости температуры поверхности частицы угля от времени облучения. Температура поверхности частицы угля размером 80 мкм достигала 1000–1200 К, частицы размером 100 мкм – 1200–1400 К, частицы размером 120 мкм – 1200–1600 К. Данная серия экспериментов проводилась в среде воздуха. Для всех размеров частиц угля, температура достигала максимального значения за ~ 15 мс. После прекращения лазерного воздействия, частицы угля охлаждались до первоначальной температуры за ~ 5 мс.

Расчеты не показали хорошего соответствия с экспериментальными данными. Согласно расчетам, температура поверхности частицы угля достигает максимального значения за ~ 30 мс. Помимо меньшей скорости нагрева частиц угля, модель также показывает и более медленные скорости охлаждения после прекращения лазерного воздействия.

При лазерном воздействии в среде азота, температура поверхности частицы угля размером 100 мкм достигала 1250–1600 К за ~ 15 мс. После прекращения лазерного воздействия, частицы угля охлаждались до первоначальной температуры за ~ 10 мс.

В данном случае, расчеты показали хорошее соответствие с экспериментальными данными, полученными при проведении эксперимента в среде азота. Проведен расчет градиента температуры для частицы угля размером 120 мкм. Согласно расчету, разность между температурой поверхности частицы угля и средней температурой в ее объеме не превышает 100 К.

1.3.3. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения рубинового лазера

В работе [95] проведено исследование влияния состава углей на продукты лазерного пиролиза. Источником излучения являлся рубиновый лазер (энергия в импульсе 2,6 Дж). Использовались следующие угли: бурый уголь (Техас), бурый уголь (Луизиана), суббитуминозный (Нью-Мексико), по. 6 (Северный Иллинойс), по. 6 (Центральный Иллинойс). Частицы угля прессовались в таблетки толщиной 1–2 мм. Размер частиц углей не указан. Эксперименты проводились в инертной среде гелия. Облучению подвергалось 0,01 см<sup>2</sup> поверхности образца угля. Определение продуктов пиролиза осуществлялось методом газовой хроматографии.

Зарегистрированы следующие продукты пиролиза:  $H_2$ , CO,  $C_2H_2$ , CH<sub>4</sub>, HCN,  $N_2$ ,  $H_2S$ . В работе приведены данные по концентрациям продуктов пиролиза для различных образцов углей. Концентрация  $H_2$  в смеси газообразных продуктов пиролиза достигала 45–55 моль. %, CO – 17–23 моль. %, CH<sub>4</sub> – 1–4 моль. %, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – 15–24 моль. %, H<sub>2</sub>O – 5–13 моль. %.

Показано, что с увеличением отношения O/H в угле, увеличивается отношение CO/H<sub>2</sub> в продуктах пиролиза.

Авторами [95] проведено теоретическое исследование, направленное на установления равновесного состава газообразных продуктов пиролиза. Теоретическое исследование производилось для давления  $3 \cdot 10^5$  Па и диапазона температур от 2000 до 3500 К. Согласно расчету, в продуктах пиролиза должны присутствовать CS<sub>2</sub> и S. Однако экспериментально CS<sub>2</sub> и S не зарегистрированы. Получено хорошее соответствие между экспериментальными и расчетными значениями для H<sub>2</sub>, CO и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

В работе [96] проведено исследование лазерного нагрева частиц угля и осуществлен анализ первичных продуктов лазерного пиролиза угля времяпролетным масс-спектрометром. Источником излучения являлся рубиновый лазер (энергия в импульсе 0,7 Дж, диаметр пучка 1 мм, лучистый поток 100 кВт/см<sup>2</sup>, длительность импульса 10 мс). В качестве объекта исследования

использовался уголь марки 902 (приведен код системы классификации марок углей Великобритании). Размер частиц угля *l* < 10 мкм, масса образца составляла 1 мкг. Временное разрешение масс-спектрометра 200 мкс.

В зарегистрированных масс-спектрах, при энергии электронного удара 70 эВ, интенсивность пика с массовым числом  $m/z = 15 [CH_3]^+$  выше, чем интенсивность пика с  $m/z = 16 [CH_4]^+$ . При энергии электронного удара 13 эВ, пик с  $m/z = 16 [CH_4]^+$  не зарегистрирован. По мнению авторов, это свидетельствует о том, что пик с m/z = 15 соответствует метильному радикалу, и не является пиком фрагментного иона метана.

Также зарегистрированы высокие значения интенсивностей пиков с массовыми числами m/z = 2 и 1. Данные пики принадлежат водороду, однако отношение интенсивности пика молекулярного иона с m/z = 2 к интенсивности пика фрагментного иона не соответствует каталожному.

В масс-спектре присутствует интенсивный пик с m/z = 12. Показано, что вклад в интенсивность данного пика вносят не только пики фрагментных ионов, принадлежащих углеводородам, ни и пик, принадлежащий углероду, который образуется в процессе лазерного пиролиза образцов углей.

Одновременно в опытах зарегистрированы высокие значения интенсивностей пиков с массовыми числами m/z = 26, 50, 74 и 98. Данные пики принадлежат ацетилену  $[C_2H_2]^+$ , диацетилену  $[C_4H_2]^+$ , триацетилену  $[C_6H_2]^+$  и тетраацетилену  $[C_8H_2]^+$  соответственно.

Развитие работы представлено в [97]. Методика проведения эксперимента аналогична предыдущей работе. Использовался тот же источник лазерного излучения. Эксперименты проводились при трех различных значениях энергии лазерного излучения. Авторы не приводят числовых значений энергии в импульсе лазера, а оперируют понятиями «низкая», «средняя» и «высокая» энергия лазерного импульса. В данной работе использовались угли марок 902 и 203 (приведен код системы классификации марок углей Великобритании).

Авторами [97] получены масс-спектры газообразных продуктов лазерного пиролиза углей. Время облучения образцов углей составляло 10 мс. В течение 1 мс

облучения, в зарегистрированных масс-спектрах интенсивность пиков возрастала. После 1 мс облучения, в зарегистрированных масс-спектрах интенсивность пиков постепенно снижалась.

Изменение интенсивностей пиков в зарегистрированных масс-спектрах указывают на изменение состава газообразных продуктов лазерного пиролиза с течением времени.

Во всех масс-спектрах зарегистрированы пики с массовыми числами более 100.

При «низкой» энергии лазерного импульса основными продуктами пиролиза являются: вода, метан, этилен. В продуктах пиролиза образцов угля марки 902 также зарегистрирован монооксид углерода и диоксид углерода. В продуктах пиролиза образцов угля марки 203 зарегистрирован пропилен. Радикалы не были зарегистрированы.

Для образцов углей марок 902 и 203, при «средней» энергии лазерного импульса зарегистрированы следующие продукты пиролиза: водород, ацетилен, диацетилен и щелочные металлы, такие как натрий и калий. Эксперименты при нулевой энергии электронного удара показали, что щелочные металлы в продуктах пиролиза присутствуют в виде ионов. В масс-спектрах образцов угля марки 203 интенсивность пика с массовым числом  $m/z = 15 \, [CH_3]^+$  выше, чем интенсивность пика с  $m/z = 16 [CH_4]^+$ , что указывает на образование метильных радикалов. Также образцов 203 В масс-спектрах угля марки зарегистрированы пики, соответствующие бензолу и толуолу.

При «высокой» энергии лазерного импульса получены результаты, аналогичные [96]. Однако выход водорода при пиролизе образцов угля марки 203 ниже, чем при пиролизе образцов угля марки 902. Также при пиролизе образцов угля марки 203 ниже выход продуктов пиролиза в диапазоне массовых чисел 60–100, чем при пиролизе образцов угля марки 902.

По оценке авторов, частицы угля, при воздействии «высокой» энергией лазерного импульса, достигают температуры нескольких тысяч градусов по Кельвину.

В работе [98] проведено исследование процесса пиролиза угля при воздействии лазерного излучения (рубиновый лазер, энергия в импульсе 2 Дж, длительность импульса 1 мс) и излучения ксеноновой лампы (мощность источника питания 4 кДж, длительность импульса 1 мс). Эксперимент проводился в вакууме. Использовался Питтсбургский битуминозный уголь с высоким содержанием летучих веществ с средним размером частиц 76 мкм, масса образца составляла 150 мг. Анализ газообразных продуктов пиролиза осуществлялся массспектрометром.

В экспериментах с лазерным воздействием, облучению подвергалось ~ 11 мг образца угля. После лазерного воздействия, на поверхности образца образовывался кратер диаметром 0,8 мм и глубиной 0,3 мм.

При воздействии лазерного излучения и излучения ксеноновой лампы зарегистрированы следующие продукты пиролиза: H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, HCN, CO.

При лазерном воздействии, помимо указанных выше продуктов, в газовой фазе зарегистрированы: метилацетилен, пропилен, пропан, диацетилен, винилацетилен, бутадиен, бутен, пентенин, пентадиен, гексадиен, бензол и толуол.

Показано, что при классическом термическом пиролизе образцов углей концентрация ацетилена, монооксида углерода и водорода в продуктах пиролиза выше, чем при лазерном пиролизе, а концентрация иных углеводородов ниже, чем при лазерном пиролизе. Авторы отмечают, что в продуктах лазерного пиролиза образцов углей концентрация ацетилена, этилена, С<sub>3</sub>-C<sub>i</sub>-углеводородов выше, чем при классическом термическом пиролизе и пиролизе, инициированном излучением ксеноновой лампой. При лазерном пиролизе и пиролизе, инициированном излучением ксеноновой лампы, образуется одинаковое количество метана, монооксида углерода и цианистого водорода. Авторы полагают, что диацетилен и винилацетилен являются продуктами пиролиза ацетилена.

Авторами [98] была оценена температура, достигаемая частицами угля при лазерном воздействии и воздействии излучения ксеноновой лампы. При воздействии излучения ксеноновой лампы температура частиц угля, по оценке

авторов, превышает 1300 К, а при лазерном воздействии достигает нескольких тысяч градусов по Кельвину.

В работе [99] проведено исследование воздействия лазерного излучения на процесс пиролиза угля. Использовались три различных источника лазерного излучения: рубиновый лазер ( $\lambda = 694$  нм,  $\tau_u = 1$  мс, W = 6 Дж), неодимовый лазер ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 1$  мс, W = 28 Дж), CO<sub>2</sub>-лазер ( $\lambda = 10600$  нм, P = 10 Вт). В качестве объектов исследования использовались четыре марки угля: бурый уголь, битуминозный уголь с высоким содержанием летучих веществ (Питтсбург), битуминозный уголь с низким содержанием летучих веществ (Питтсбург), битуминозный уголь с низким содержанием летучих веществ (Покахонтас) и антрацит. Эксперименты проводились в инертной среде. Авторы не указывают какой инертный газ использован в экспериментах. Образцы представляли собой куб, изготовленный из частиц угля, с длиной ребра 8 мм. Перед облучением, образцы подвергались вакуумному обезвоживанию при температуре 373 К в течение 20 ч. Регистрация газообразных продуктов пиролиза осуществлялась массспектрометрическим методом.

При пиролизе образцов углей под воздействием лазерного излучения обнаружены следующие газообразные продукты: водород, монооксид углерода, диоксид углерода, метан, ацетилен и синильная кислота. Установлено, что с увеличением степени углефикации и с уменьшением содержания водорода в угле выход газообразных продуктов пиролиза снижается. Также показано, что отношение C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в составе газообразных продуктах пиролиза возрастает с уменьшением содержания водорода в угле

Для образцов битуминозного угля с высоким содержанием летучих веществ проведено исследование влияния размера частиц угля на выход газообразных продуктов пиролиза [99]. Установлено, что с уменьшением размера частиц угля суммарный выход газообразных продуктов пиролиза возрастает. Однако, выход метана с уменьшением размера частиц угля снижается. Увеличение суммарного выхода продуктов пиролиза с уменьшением размера частиц угля, в результате лазерного воздействия, превышает температуру нагрева крупных частиц.

Авторами [99] измерен выход газообразных продуктов пиролиза, измерены размеры кратеров, образующихся на поверхности образцов углей после лазерного воздействия (для трех различных источников лазерного излучения при одинаковой энергии в импульсе  $W = 6 \, \text{Д}$ ж). К примеру, далее будут приведены размеры кратеров и выхода газообразных продуктов пиролиза для образцов битуминозного угля с высоким содержанием летучих веществ (Питтсбург). Воздействие излучения неодимового лазера на образец угля приводит к образованию кратеров с наименьшими размерами (0,02 см<sup>2</sup>), при этом выход газообразных продуктов пиролиза наибольший (74·10<sup>7</sup> моль). В результате воздействия излучения рубинового лазера на поверхности образца образуются кратеры с значительно большими размерами (до 1,3 см<sup>2</sup> для расфокусированного излучения и 0,2 см<sup>2</sup> для сфокусированного излучения), чем при воздействии излучения неодимового лазера, отмечается снижение выхода продуктов пиролиза (19.107 моль для расфокусированного излучения и 68·10<sup>7</sup> моль для сфокусированного излучения). При воздействии излучения CO<sub>2</sub>-лазера на образцы угля размер кратеров (0,03 см<sup>2</sup>) был больше, чем при воздействии излучения неодимового лазера и значительно меньше, чем при воздействии излучения рубинового лазера, выход продуктов пиролиза наименьший (< 2.107 моль).

Полученная зависимость выхода газообразных продуктов пиролиза образцов углей от плотности мощности лазерного излучения имеет вид кривой, стремящейся к насыщению [99]. С увеличение размеров кратеров, образующихся на поверхности образцов после лазерного воздействия, отношение С<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> в продуктах пиролиза Считая, что отношение  $C_2H_2/CH_4$ уменьшается. В продуктах пиролиза соответствует равновесному, оценили температуру, достигаемую авторы поверхностью образца, как 1100–1250 К.

В работе [100] проведено исследование продуктов, образующихся при лазерном пиролизе угля. Использовались два различных источника лазерного излучения: рубиновый лазер ( $\lambda = 694$  нм,  $\tau_u = 1$  мс, E = 55 кВт/см<sup>2</sup>) и CO<sub>2</sub>-лазер ( $\lambda = 10600$  нм, E = 0.14 кВт/см<sup>2</sup>). Эксперименты проводились в инертной среде. Авторы не указывают какой инертный газ использован в экспериментах. В качестве

объекта исследования использовался Питтсбургский уголь. Образцы представляли собой куб, изготовленный из частиц угля, с длиной ребра 8 мм. Образцы угля обезвоживались в вакуумной индукционной печи при температуре 373 К в течение 20 часов. Регистрация выделяющихся газообразных продуктов пиролиза осуществлялась масс-спектрометрическим методом.

Отмечается, что при воздействии излучением рубинового лазера процесс пиролиза протекает быстрее, чем при воздействии излучением CO<sub>2</sub>-лазера. Скорость выхода газообразных продуктов из реакционной зоны с поверхности образца угля достигала 11000 см/с [101]. При воздействии излучением CO<sub>2</sub>-лазера, пиролиз представлял собой непрерывный процесс, который наблюдался в течение нескольких минут. Скорость выхода газообразных продуктов из реакционной зоны с поверхности образца угля была значительно меньше, чем при воздействии изучением рубинового лазера и достигала 28 см/с.

Анализировались газообразные продукты пиролиза и твердый остаток, образующийся после завершения процесса пиролиза. Показано, что при пиролизе образцов угля под действием излучения рубинового лазера образуется 53 % твердых и 47 % газообразных продуктов. При воздействии излучением рубинового лазера на образцы угля зарегистрированы следующие продукты пиролиза: H<sub>2</sub> (52 мол. %), CO (22 мол. %), CO<sub>2</sub> (9 мол. %), CH<sub>4</sub> (5 мол. %), C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (11 мол. %). Выход жидких продуктов не обнаружен.

При пиролизе образцов угля под действием излучения CO<sub>2</sub>-лазера выход газообразных веществ был меньше (29 %), чем при пиролизе, инициированном воздействием излучения рубинового лазера. При воздействии излучения CO<sub>2</sub>-лазера обнаружен выход жидких продуктов, зарегистрированы следы пентана и гексана в газовой фазе. Газообразные продукты пиролиза, зарегистрированные при воздействии излучения CO<sub>2</sub>-лазера, следующие: H<sub>2</sub> (47 мол. %), CO (9 мол. %), CO<sub>2</sub> (2 мол. %), CH<sub>4</sub> (21 мол. %), C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (3 мол. %), C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> (1 мол. %) и другие углеводороды.

Авторы сравнивают полученные экспериментальные данные с результатами низко- и высокотемпературного декарбонирования, осуществляемого при 773 и

1173 К соответственно. В процессе низкотемпературного декарбонирования выход метана достигал 73 %, водорода 17 %, в случае низкотемпературного декарбонирования – 31 % CH<sub>4</sub> и 56 % H<sub>2</sub>.

Показано, что пропуск газовой смеси, полученной в процессе пиролиза, инициированного воздействием излучения CO<sub>2</sub>-лазера, через порошковый никелевый катализатор, позволяет повысить теплоту сгорания газов в два раза (с 26,0 до 49,4 Дж/см<sup>3</sup>).

Авторами [100] проведено исследование твердого остатка лазерного пиролиза образцов углей, частично растворимого в бензоле и гексане. Установлено, что в основном образуется смесь фенантренов, пиренов и нафталинов, а также их алкилпроизводных.

Была проведена оценка температуры поверхности образца угля. При воздействии излучения рубинового лазера температура поверхности образца достигала 1450 K, CO<sub>2</sub>-лазера – 1250 K.

## 1.3.4. Пиролиз углей, инициируемый воздействием излучения других типов лазеров

В работе [102] проведено исследование влияния давления инертного газа в экспериментальной камере на процесс лазерного пиролиза. В качестве источника воздействия использовался аргоновый лазер ( $\lambda = 458-515$  нм, P=5 Bt). Диаметр пучка составлял 0,5 мм. Длительность светового импульса формировалась механическим затвором с временным разрешением 10 мс и составляла 70 мс. В битуминозные (Колумбийский работе использовались угли И Южно-Африканский). Угли подвергались помолу, использовались частицы угля размером *l* < 100 мкм. Образцы изготавливались в виде тонких таблеток диаметром 5 мм, толщиной 100 мкм и массой 2 г. Давление в экспериментальной камере достигало 8,1 бар. Продукты пиролиза анализировались методом газовой хроматографии в сочетании с тандемной масс-спектрометрией.

Авторами [103] проведены эксперименты при атмосферном давлении инертного газа в экспериментальной камере. В качестве инертного газа

использовался гелий, водород и дейтерий. При воздействии лазерного излучения на образцы угля зарегистрировано образование низкомолекулярных углеводородов, а именно: CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Показано, что выход метана, этилена и ацетилена зависит от используемого инертного газа.

Проведены эксперименты по получению дейтерированного этилена при лазерном пиролизе. Доля дейтерированного этилена возрастает при увеличении давления в экспериментальной камере. При давлении 8,1 бар содержание дейтерированного этилена достигало 20 %.

Показано, что возможны два механизма образования этилена. Одним из механизмов является отщепление водорода винильным радикалом, образующимся при термическом воздействии. Второй механизм заключается в ударной деактивации возбужденной молекулы этилена, образованной через цепочку метилидин/метилен.

Измерена температура поверхности образца угля при помощи инфракрасного термометра. Средняя температура поверхности образца угля достигала 1750 К. Однако используемый лазер имел пучок с гауссовым распределением интенсивности. Соответственно, температура поверхности образца угля была неоднородна. Максимальная температура поверхности образца угля, оцененная посредством математического моделирования с использованием уравнений, описывающих перенос тепла, достигала 2250 К.

В работе [103] предложен метод анализа угля, основанный на определении количественного состава продуктов пиролиза методом газовой хроматографии и масс-спектроскопии. Источником излучения являлся эксимерный лазер (длина волны  $\lambda = 308$  нм, длительность импульса  $\tau_u = 10$  нс, частота следования импульсов  $F_u = 10$  Гц, энергия в импульсе E = 30 мДж, плотность мощности  $H = 10^8$  Bт/см<sup>2</sup>, размер пучка 0,7×4,0 мм,). Время воздействия лазерного излучения на образец угля составляло 120 с. В работе использовался бурый уголь (разрез Frimmersdorf и Garzweiler, Германия). Измельченный, гомогенизированный и обезвоженный образец помещался в кварцевую трубку, через которую продувался гелий. Облучение происходило через боковую поверхность трубки.

Полученные и обработанные масс-спектры продуктов пиролиза приведены в работе в виде графиков и таблиц. Показано, что состав продуктов лазерного пиролиза значительно отличается от продуктов бензольной экстракции (нет совпадений) и обычной термодесорбции (есть три совпадения).

Установлено, что состав газообразных продуктов пиролиза различен для двух исследованных образцов бурого угля. На основе этого факта, отмечается возможность использования данного метода в аналитических целях.

Авторы [103] полагают, что лазерное воздействие фотохимически разрушает сложноэфирные и часть углерод-углеродных связей, поэтому продукты лазерного пиролиза плохо отражают состав исходного образца угля.

Развитие подобных методик анализа углей приведено в работах [104, 105].

В работе [106] исследовалось образование газообразных продуктов при лазерном пиролизе углей. В качестве образцов использовались угли 8 марок, соответствующие ряду метаморфизма. Уголь подвергался обезвоживанию в вакуумной индукционной печи при 373 К в течение 20 ч. Образцы представляли собой куб с длиной ребра 0,95 см. Подготовленные образцы углей подвергались воздействию 5 импульсов лазера с энергией в импульсе 1,5 Дж. Авторы не указывают используемый тип лазера. Длительность импульса не приведена, но, видимо, составляла 1 мс.

Для всех марок углей, при воздействии лазерного излучения, зарегистрировано образование следующих продуктов: H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN.

С увеличением содержания летучих веществ в угле до 20 %, отношение С/Н в газообразных продуктах пиролиза снижается. При лазерном пиролизе образцов углей с содержанием летучих веществ в диапазоне от 20 до 40 %, отношение С/Н в продуктах пиролиза остается неизменным, однако при пиролизе образцов углей с содержанием летучих веществ  $V^{daf} > 40$  %, отношение С/Н в продуктах пиролиза веществ  $V^{daf} > 40$  %, отношение С/Н в продуктах пиролиза возрастает.

Выход газообразных продуктов лазерного пиролиза возрастает линейно с увеличением содержания летучих веществ в угле. К примеру, при пиролизе

образцов бурого угля образуется в четыре раза больше газообразных продуктов, чем при пиролизе образцов антрацита.

Показано, что выход метана достаточно низкий и практически не зависит от содержания летучих веществ в угле. Лишь при воздействии лазерного излучения на образцы угля с содержанием летучих веществ более 40 % наблюдается снижение выхода метана. Выход ацетилена и водорода существенно зависит от марки используемого угля. Выход C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> возрастает с увеличением содержания летучих веществ в угле до ~ 15-20 %. При содержании летучих веществ в угле в диапазоне от 15 до 35 % выход C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> практически не изменяется. При содержании летучих веществ в угле  $V^{daf} > 35 \%$  выход  $C_2H_2$  и  $H_2$  снижается. Таким образом, максимальный выход C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub> зарегистрирован при лазерном пиролизе углей низкой и средней степени метаморфизма. Выход СО и СО<sub>2</sub>, наоборот, снижается с увеличением содержания летучих веществ до ~15-20 %. При содержании летучих веществ в угле в диапазоне от 15 до 35 % выход СО и СО<sub>2</sub> практически не изменяется. При содержании летучих веществ в угле  $V^{daf} > 35 \%$ выход СО и СО<sub>2</sub> возрастает. Авторами [106] также показано, что выход СО и СО<sub>2</sub> возрастает с увеличением содержания кислорода в угле. Наибольший выход паров воды зарегистрирован для углей низкой степени метаморфизма. Выход HCN низкий и зависит от содержания летучих веществ в угле. Наибольший выход HCN зарегистрирован при лазерном пиролизе углей низкой степени метаморфизма.

Результаты ИК-спектроскопии твердого остатка, осажденного на стенках реактора, показали отсутствие большинства полос, характерных для ИК-спектра угля.

Авторами [106] проведено измерение глубины кратеров, образующихся на поверхности образцов после лазерного воздействия. Установлено, что с увеличением степени метаморфизма уменьшается глубина образующихся кратеров на поверхности образцов углей.

В работе [107] рассмотрена полуэмпирическая модель, описывающая процесс удаления летучих веществ из частиц угля размером 0,14–0,3 мм под действием излучения СО<sub>2</sub>-лазера. В рамках модели процесс удаления летучих

две параллельные реакции. веществ рассматривается как Частица угля характеризуется одной температурой, учитывается подвод энергии лазерным излучением, теплоотвод с поправкой на турбулентную конвекцию, лучистый теплоотвод и нагрев вещества при удалении летучих веществ. Наиболее своеобразным узлом модели является достаточно сложная зависимость предэкспонентов, энергий активации и максимального выхода летучих веществ от плотности мощности излучения. Это приводит к изменению энергии активации низкотемпературного удаления летучих веществ примерно на 30 %. Авторами [107] показано, что результаты моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментом (различия не более 10 %) [108].

#### 1.3.5. Иные методы инициирования пиролиза углей

В работе [114] проведено исследование пиролиза угля при воздействии микроволнового излучения. Использовался битуминозный уголь Кентукки с высоким содержанием летучих веществ, масса образца составляла 40 г (геометрические размеры образца 6×12 мм). Состав пробы угля следующий:  $A^d = 6,37$  macc. %,  $V^{\text{daf}} = 35,57 \text{ macc. \%},$ выход летучих зольность веществ  $C^{\text{daf}} = 58,06 \text{ macc. \%}.$ углерода Эксперименты содержание проводились В обезгаженной среде, остаточное давление в реакторе составляло 250 Па. Мощность источника микроволнового излучения составляла 650 Вт, частота 2450 МГц.

Показано, что выход продуктов пиролиза при указанных условиях газообразных эксперимента минимален. Увеличение выхода продуктов осуществлялось при инициировании процесса пиролиза плазмой. Для инициирования процесса пиролиза плазмой, в образце угля размещали две медные проволоки. При инициировании пиролиза плазмой наблюдался индукционный период длительностью 1 мин. Процесс пиролиза длился 10 мин.

При использовании частиц угля с размером *l* < 150 мкм процесс пиролиза осуществлялся при воздействии микроволнового излучения (без инициирования плазмой). При этом длительность индукционного периода достигала 8 мин.

В газовой фазе зарегистрированы следующие продукты пиролиза:  $H_2$ , CO, CO<sub>2</sub> и легкие углеводороды, такие как CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. Помимо газообразных продуктов зарегистрирован выход и жидких продуктов. Жидкие продукты, полученные при воздействии микроволнового излучения на образец угля, состоят в основном из тяжелых углеводородов с числом атомов углерода более 20. Жидкие продукты быстро темнели, что, по мнению авторов, указывает на присутствие в них свободных радикалов. При микроволновом пиролизе выход газообразных и жидких продуктов составлял 17 и 14 масс. % соответственно.

Твердый остаток после пиролиза был рыхлым и пористым, без признаков прохождения угля через пластическое состояние.

Исследование инициирования процесса пиролиза плазмой также проведено в [115, 116].

В [117] проведено исследование процесса газификации угля при его взаимодействии с углекислым газом в условиях воздействия излучения ксеноновой лампы (плотность потока до 1270 кВт/см<sup>2</sup>). Использовался Австралийский битуминозный уголь с следующим составом аналитической пробы: содержание влаги  $W^a = 7,2 \%$ , зольность  $A^d = 13,2 \%$ , выход летучих веществ  $V^{daf} = 35,5 \%$ , содержание углерода  $C^{daf} = 44 \%$ . Уголь подвергался помолу, затем просеивался через сито с размером ячеек 350 мкм. Средний размер частиц угля составлял 140 мкм. Для реактора диаметром 20 мм навеска образца составляла 5 г, для реактора диаметром 40 мм – 20 г. Нагрев образцов углей осуществлялся в реакторе с кипящим слоем, который создавался потоком углекислого газа.

Показано, что при оптимальной скорости потока газа-носителя CO<sub>2</sub> (0,96 Н·м/мин) выход CO достигает 15 ммоль/мин. Доля CO в продуктах пиролиза достигала 70 %. Конверсия угля достигала 40 %.

Авторами [117] измерена температура кипящего слоя при воздействии излучения ксеноновой лампы. Измерение температуры осуществлялось термопарами типа *K* и *R*. Одна из термопар располагалась на поверхности облучаемого слоя, вторая в объеме кипящего слоя на расстоянии 20 мм от

поверхности облучаемого слоя. Температура на поверхности кипящего слоя достигала 1200–1600 К, в объеме кипящего слоя – 900–1400 К.

Показано, что максимальный выход СО наблюдается при той скорости потока газа-носителя, при которой достигается максимальная температура в объеме кипящего слоя.

В работе [118] проведено исследование процесса быстрого нагрева частиц угля излучением ксеноновой лампы (плотность потока до 60 кДж/м<sup>2</sup>, время воздействия 1 мс). Излучение ультрафиолетового диапазона длин волн отсекалось интерференционными светофильтрами. Использовались четыре марки угля с следующими характеристиками аналитической пробы (наименование марок приведено согласно системы классификации углей Великобритании): 902 (содержание влаги  $W^a = 4,4$  %, зольность  $A^d = 7,8$  %, выход летучих веществ  $V^{\text{daf}} = 29,2 \%$ , содержание углерода  $C^{\text{daf}} = 58,6 \%$ ), 601 (содержание влаги  $W^a = 3,3$  %, зольность  $A^d = 2,3$  %, выход летучих веществ  $V^{\text{daf}} = 31,0$  %, содержание углерода  $C^{\text{daf}} = 63,4$  %), 301*b* (содержание влаги  $W^a = 1,3$  %, зольность  $A^d = 2,6$  %, выход летучих веществ  $V^{\text{daf}} = 24,6$  %, содержание углерода  $C^{\text{daf}} = 71,5$  %), 203 (содержание влаги  $W^a = 0.8$  %, зольность  $A^d = 2.1$  %, выход летучих веществ  $V^{\text{daf}} = 17,5$  %, содержание углерода  $C^{\text{daf}} = 79,6$  %). Размер частиц угля l < 10 мкм. Стенки экспериментальной камеры равномерно покрывались небольшим количеством частиц угля (~0,8–1,4 мг), затем объем камеры обезгаживался до остаточного давления 0,13 Па, после этого объем камеры наполнялся аргоном. Состав продуктов пиролиза исследовался методом газовой хроматографии.

При импульсном воздействии излучения ксеноновой лампы зарегистрировано образование пиролизной смолы, которая проявлялась в виде темно-коричневой пленки, покрывающей частицы угля.

Показано, что с увеличением плотности энергии излучения до 60 кДж/м<sup>2</sup> выход газообразных продуктов пиролиза возрастает. Выход пиролизных смол возрастает с увеличением плотности энергии излучения до 40–45 кДж/м<sup>2</sup>, при превышении плотности энергии излучения 40–45 кДж/м<sup>2</sup> выход пиролизных смол снижается.

При пиролизе углей зарегистрированы следующие газообразные продукты: H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O.

Первоначально авторами [118] было проведено исследование влияния излучения ультрафиолетового диапазона длин волн (светофильтры не использовались) на процесс пиролиза угля. При нефильтрованном облучении образцов угля марки 902 обнаружено образование тонких нитей углерода на стенках камеры. Отсечение излучения ультрафиолетового диапазона длин волн приводило к возрастанию выхода парафинов, олефинов и уменьшению выхода монооксида углерода, водорода и ацетилена.

Показано, что для всех исследованных марок углей, минимальная плотность потока, при которой наблюдается образование газообразных продуктов пиролиза, составляет 8 кДж/м<sup>2</sup>. Выход пиролизной смолы при плотности потока 8 кДж/м<sup>2</sup> достаточно интенсивный. Авторам [118] не удалось обнаружить минимальную плотность потока при которой осуществляется выход пиролизной смолы, технические ограничения не позволяли проводить эксперимент при меньшей плотности потока излучения.

Проведена оценка температуры, достигаемой частицами угля при воздействии излучения ксеноновой лампы. Оценка получена в предположении, что идентичные химические реакции, осуществляемые как при медленных скоростях нагрева, так и при высоких скоростях нагрева угля, протекают при одинаковой температуре. Согласно оценке авторов, при плотности потока излучения 40 кДж/м<sup>2</sup> температура частиц угля достигает 1250 К.

Исследование инициирования процесса пиролиза излучением импульсной ксеноновой лампой также проведено в [98, 119].

### ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

#### 2.1. Объекты исследования

Объектами исследования в данной работе являлись угли Кузнецкого угольного бассейна марок Б, ДГ, Г, Ж и К.

Образцы углей получены из банка углей ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН.

Уголь подвергался дроблению на щековой дробилке, затем измельчался в шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6. После измельчения частицы угля просеивались через вибрационное сито с размером ячеек 63 и 100 мкм. Насыпная плотность частиц угля  $\rho_{\text{нас}} = 0,50 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>.

По стандартным методикам определены показатели технического анализа углей. Влага в аналитической пробе угля ( $W^a$ ) определялась как потеря массы навески угля при нагревании в сушильном шкафу при 378–383 К до постоянной массы (ГОСТ Р 52917-2008); зольность ( $A^d$ ) определялась как масса остатка навески угля, измеренная после сжигания навески в муфельной печи при температуре 1078–1100 К (ГОСТ 11022-95), результаты  $A^d$  приводятся на сухое состояние навески угля; выход летучих веществ ( $V^{tlaf}$ ) определялся как потеря массы навески угля при нагревании без доступа воздуха до 1173 К в течение 7 мин за вычетом потери массы, обусловленной влажностью пробы (ГОСТ 6382-2001), результаты  $V^{tlaf}$  приводятся на сухое беззольное состояние навески угля.

Показатели элементного анализа углей (содержание углерода  $C^{daf}$  и водорода  $H^{daf}$ ) определялись при сжигании навески угля в токе кислорода при 1623 К в газонепроницаемой трубке. При этом, содержащийся в навеске угля водород, превращается в воду, а углерод – в диоксид углерода. Продукты сгорания поглощаются соответствующими реактивами и определяются гравиметрически (ГОСТ 2408.4-98).

### 2.1.1. Частицы углей с максимальным размером 63 мкм

Результаты технического анализа и результаты измерения содержания углерода в аналитических пробах частиц углей с максимальным размером 63 мкм приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Результаты технического анализа и результаты измерения содержания углерода в аналитических пробах частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К после помола

№	Марка угля, месторождение, размер частиц	Технический анализ			
		$W^a$ , %	$A^d$ , %	V <sup>daf</sup> , %	C <sup>daf</sup> , %
1	Б,				
	Тисульское месторождение,	10,7	9,3	51,3	61
	≤ 63 мкм				
2	ДГ,				
	Соколовское месторождение,	4,0	4,6	40,2	79
	≤ 63 мкм				
3	Γ*,				
	Ленинское месторождение,	2,9	38,4	38,0	81
	≤ 63 мкм				
4	Ж,				
	Никитинское месторождение,	1,2	4,8	34,1	88
	≤63 мкм				
5	К,				
	Киселевско-Прокопьевское	1,0	4,9	21,2	00
	месторождение				90
	≤63 мкм				

 $W^{a}$  – содержание влаги,  $A^{d}$  – зольность,  $V^{daf}$  – выход летучих веществ,

 $C^{\text{daf}}$  – содержание углерода.

\*Из таблицы 2.1 видно, что в угле марки Г высокое содержание золы. Уменьшение зольности угля осуществлялось методом кислотного разложения в концентрированной азотной кислоте с последующей фильтрацией и промыванием остатка до нейтральной реакции pH. После частичной деминерализации результаты технического анализа аналитической пробы частиц угля марки Г следующие: содержание влаги  $W^a = 6,2$  %, зольность  $A^d = 1,6$  %, выход летучих веществ  $V^{\text{daf}} = 38,4$  %. Для изготовления образцов использовался частично деминерализованный уголь марки Г.

#### 2.1.2. Частицы углей с максимальным размером 100 мкм

Результаты технического и элементного анализа аналитических проб частиц углей с максимальным размером 100 мкм приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2. Результаты технического и элементного анализа аналитических проб частиц углей марок Б и ДГ после помола

N⁰	Марка угля, месторождение, размер частиц	Технический анализ			Элементный анализ		
		$W^a$ , %	$A^d$ , %	V <sup>daf</sup> , %	$C^{\mathrm{daf}}$ , %	$H^{\mathrm{daf}}$ , %	
1	Б, Тисульское месторождение, ≤ 100 мкм	11,1	9,5	51,4	61,4	5,0	
2	ДГ, Соколовское месторождение, ≤ 100 мкм	4,0	5,3	40,5	79,5	5,7	

 $W^{a}$  – содержание влаги,  $A^{d}$  – зольность,  $V^{daf}$  – выход летучих веществ;  $C^{daf}$  – содержание углерода,  $H^{daf}$  – содержание водорода.

Элементный состав золы частиц углей измерялся методом атомноэмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе iCAP 6500 Duo L. Полученные данные приведены в таблице 2.3.

0	Б	ДГ
Оксид	Содержание, %	Содержание, %
Na <sub>2</sub> O	0,3	1,5
MgO	3,5	4,0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,3	29,0
SiO <sub>2</sub>	26,7	45,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1	1,7
SO <sub>3</sub>	14,2	4,9
K <sub>2</sub> O	0,6	0,8
CaO	23,1	5,5
TiO <sub>2</sub>	0,9	0,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,3	6,7

Таблица 2.3. Элементный состав золы частиц углей марок Б и ДГ

### 2.2. Методы подготовки экспериментальных образцов

## 2.2.1. Методика подготовки порошкообразных образцов из микронных частиц углей

Использовались частицы углей марок Б, ДГ, Г, Ж и К с максимальным размером 63 мкм. Подробное описание методики измельчения частиц углей и результаты технического анализа аналитических проб частиц углей приведены в разделах 2.1 и 2.1.1.

Порошкообразный образец представлял собой навеску угля массой 20,0 мг, помещенную в медный капсюль диаметром 5 мм и глубиной 2 мм.

Насыпная плотность частиц угля  $\rho_{\text{нас}} = 0,50 \pm 0,02 \text{ г/см}^3$ .

Схематическое изображение порошкообразного образца из микронных частиц углей приведено на рисунке 2.1.



Рисунок 2.1. Схематическое изображение порошкообразного образца из микронных частиц углей.  $\rho_{\rm hac} = 0,50 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>

1 – частицы угля, 2 – медный капсюль, 3 – массивное основание.

## 2.2.2. Методика подготовки таблетированных образцов из микронных частиц углей

Использовались частицы углей марок Б и ДГ с максимальным размером 100 мкм. Подробное описание методики измельчения частиц углей и результаты технического анализа аналитических проб частиц углей приведены в разделах 2.1 и 2.1.2.

Методом прямого прессования получали образцы угля в виде таблеток диаметром 4,2 мм, высотой 4,7 мм и массой 65 мг. Высота образцов задавалась размером шайбы, ограничивающей ход пуансона. Для контроля геометрических размеров образцов углей использовался микрометр. Плотность изготавливаемых образцов составляла  $\rho = 1,00 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup>. Схема пресс-инструмента приведена на рисунке 2.2.



Рисунок 2.2. Схема пресс-инструмента

1 – шайба ограничитель, 2 – болт, соединяющий две части матрицы, 3 – матрица,

4 – пуансон, 5 – образец угля.

### 2.3. Источник лазерного излучения

В качестве источника лазерного излучения использовался импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер SOLAR Laser Systems LQ929, г. Минск (в дальнейшем – лазер). Технические характеристики лазера представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Технические характеристики лазера

Длина волны λ, нм	1064
Диаметр пучка, мм, не более	$12,0 \pm 0,5$
Длительность импульса в режиме свободной генерации, мкс	120
Частота следования импульсов, Гц	до 10
Угол расходимости на $\lambda = 1064$ нм, мрад, не более	$1,5 \pm 0,2$
Джиттер, нс, не более	± 1
Поляризация	вертикальная
Максимальная энергия импульса, мДж, не менее	1540

Лазер состоит из излучателя, блока питания и выносного блока-пульта, посредством которого происходит управление режимами его работы. Излучатель содержит задающий генератор и однопроходный усилитель.

# 2.4. Методика исследования спектров излучения поверхности образцов углей во время воздействия лазерных импульсов

### 2.4.1. Функциональная схема экспериментальной установки

В работе использовался экспериментальный аппаратурный комплекс на базе полихроматора «Спектр-1» и фотохронографа «Взгляд-2А» [120].

На рисунке 2.3 представлена функциональная схема экспериментальной установки для исследования спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов.



Рисунок 2.3. Функциональная схема экспериментальной установки для исследования спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов

1 – нейтральные светофильтры, 2 – светоделительная пластина, 3 – линза (*f* = 25 см), 4 – поворотное зеркало, 5 – экспериментальная сборка с образцом, 6, 8 – линзы (*f* = 10 см), 7 – спектрально-временная щель (на рисунке повернута на 90°), Л – импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер, Г – генератор импульсов, К – компьютер, ПП – пироэлектрический приемник, СФХ – спектрофотохронограф «ВЗГЛЯД-2А» (СК – стрик-камера, П – полихроматор), ЮЛ – юстировочный лазер.

В качестве источника воздействия использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер, описанный в разделе 2.3 (рисунок 2.3, поз. «Л»). Длительность импульса лазерного излучения составляла  $\tau_u = 120$  мкс. Лазерное излучение ослабляется нейтральными светофильтрами (рисунок 2.3, поз. 1) далее с помощью линзы (рисунок 2.3, поз. 3) и поворотного зеркала (рисунок 2.3, поз. 4) фокусируется на экспериментальную сборку с образцом (рисунок 2.3, поз. 5). Методика подготовки порошкообразных образцов углей подробно описана в разделе 2.2.1. С помощью светоделительной пластины (рисунок 2.3, поз. 2) 8 % энергии лазерного излучения отводится на пироэлектрический приемник Ophir Photonics PE50BF-C (рисунок 2.3, поз. «ПП»).

Экспериментальная сборка с образцом (рисунок 2.3, поз. 5) расположена под углом 45° к лазерному лучу и оптической оси измерительного канала. Изображение образца линзой (рисунок 2.3, поз. 6) передается в плоскость спектрально-

временной щели (рисунок 2.3, поз. 7). Щель имеет размер 0.2×0.1 мм и определяет пространственное и временное разрешение регистрирующей системы. На рисунке 2.3 для наглядности щель развернута на 90°. Изображение спектральновременной щели с помощью линзы (рисунок 2.3, поз. 8) передается на вход полихроматора (рисунок 2.3, поз. «П»), входящего В состав спектрофотохронографа (рисунок 2.3, поз. «СФХ»). Полихроматор разлагает свечение образца в спектр в диапазоне длин волн 350-750 нм. Полоска спектра при помощи фотохронографа (рисунок 2.3, поз. «СК»), на базе электронно-оптического преобразователя, работающего в режиме линейной развертки (стрик-камеры), усиливается и разворачивается во времени. Световая матрица с выхода спектрофотохронографа считывается с помощью ПЗС-матрицы и передается на запоминающее устройство в компьютер (рисунок 2.3, поз. «К»). Спектральное разрешение составляет 10 нм, временное разрешение определяется используемой разверткой стрик-камеры и на коротких развертках может достигать значения 2 нс. Синхронный запуск лазера и развертки фотохронографа в соответствующие моменты времени осуществляется с помощью генератора Г5-56 (рисунок 2.3, поз. «Г»).

Зарегистрированный сигнал представляет собой матрицу пикселей. Зависимость интенсивности излучения образца от времени на выбранной длине волны в диапазоне 350–750 нм можно построить по горизонтальным элементам матрицы. Спектр излучения образца в диапазоне 350–750 нм в фиксированный момент времени можно построить по вертикальным элементам матрицы.

Для обработки спектров излучения использовалось программное обеспечение «Sight-2A Processing» и «Обработка спектров ВЗГЯД-2А», поставляемое совместно с аппаратурным комплексом [121–123].

Спектры излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов регистрировались при плотностях энергии лазерного излучения  $H = H_{cr}^{(1)}$ ,  $H_{cr}^{(1)} < H < H_{cr}^{(2)}$ ,  $H_{cr}^{(3)}$ . Использовалось десять образцов углей для каждой плотности энергии.

Эксперименты повторялись с применением всех марок углей, описанных в разделе 2.1.1.

## 2.4.2. Калибровка оптического тракта спектрофотохронографа по длинам волн

Калибровка экрана полихроматора осуществлялась с использованием эталонной лампы накаливания ТРШ-2850-3000 с известной цветовой температурой и светофильтров с разными спектральными характеристиками пропускания. Схема калибровки оптического тракта спектрофотохронографа по длинам волн представлена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4. Функциональная схема калибровки оптического тракта спектрофотохронографа по длинам волн

1 – светофильтры; 2, 4 – линзы, 3 – спектрально-временная щель, 5 – лампа ТРШ-2850-3000, СФХ – спектрофотохронограф «ВЗГЛЯД-2А» (СК – стрик-камера, П – полихроматор), 2F – двойное фокусное расстояние.

Калибровка спектра регистрограммы по длинам волн осуществлялась по монохроматической линии излучения He-Ne лазера  $\lambda_{\text{He-Ne}} = 632,8$  нм с использованием интерференционных светофильтров, расположенных перед входной щелью полихроматора. Измерялось положение светового пятна по вертикальной координате *Y* на экране компьютера, при данном значении длины

волны светофильтра в максимуме пропускания λ. Значения длины волны светофильтра λ и положение точки в пикселях приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5. Значения длины волны светофильтра в максимуме пропускания и положение точки в пикселях

Длина волны $\lambda$ , нм	Положение точки, рх
418	350
486	404
531	440
532	444
570	468
682	563
725	597

Затем строилась зависимость длины волны светофильтра в максимуме пропускания  $\lambda$  от положения светового пятна на экране компьютера. Получалась зависимость типа  $Y = a_0 + a_1 \cdot X$ . На рисунке 2.5 представлен калибровочный график полихроматора по длинам волн.



Рисунок 2.5. Калибровочный график полихроматора по длинам волн

Калибровочные коэффициенты  $a_0$  и  $a_1$  заносятся в меню программы обработки спектров (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6. Форма выбора коэффициентов калибровки по длинам волн

Описанная выше процедура используется для установления соответствия точек растра регистрограммы определенным длинам волн.

### 2.4.3. Калибровка спектральной чувствительности регистрирующего тракта

Как и в разделе 2.4.2 использовалась эталонная лампа накаливания ТРШ-2850-3000. При включенной развертке фотохронографа свечение экрана записывалось компьютером в графическом формате (рисунок 2.7).

Вычислялся истинный спектр излучения вольфрамовой нити накала эталонной лампы ТРШ-2850-3000. Расчет проводился по формуле Планка для излучения абсолютно черного тела при *T* = 3000 K.

Поскольку спектр излучения лампы отклоняется от спектра излучения абсолютно черного тела, то зарегистрированные значения спектра излучения лампы умножались на табличные значения коэффициента серости вольфрама.

$$I(\lambda)_{\text{HCT}}^* = I(\lambda)_{\text{ПЛ}} \cdot k_{\text{cep}} \Big|_{T=3000K}$$

$$(2.1)$$

где  $I(\lambda)^*_{\text{ист}}$  – истинный спектр излучения вольфрамовой нити накала лампы с учетом коэффициентов серости вольфрама,  $I(\lambda)_{\Pi_{\Pi}}$  – спектр излучения абсолютно черного тела,  $k_{\text{сер}}$  – коэффициент серости вольфрама.



Рисунок 2.7. Файлы калибровки спектральной чувствительности регистрирующего тракта: (*a*) – для длинноволнового участка спектрального диапазон; (*б*) – для коротковолнового участка спектрального диапазона

Вычислялись калибровочные коэффициенты спектральной чувствительности оптического тракта по формуле 2.2. Результат представлен на рисунке 2.8.

$$k(\lambda) = \frac{I(\lambda)_n}{I(\lambda)_{\text{HCT}}^*}$$
(2.2)

где  $I(\lambda)_n$  – зарегистрированная интенсивность излучения.


Рисунок 2.8. Калибровочная кривая спектральной чувствительности регистрирующего тракта

Истинный спектр излучения рассчитывался по формуле 2.3.

$$I(\lambda)_{\rm \tiny HCT} = \frac{I(\lambda)_n - I_{\rm \tiny \phi OH}}{k(\lambda)}$$
(2.3)

где  $I_{\phi o \mu}$  – интенсивность фона.

# 2.4.4. Обработка результатов измерений спектров излучения поверхности образцов углей методом спектральной пирометрии

Обработка результатов измерений тепловых спектров излучения поверхности образцов углей осуществлялась методом спектральной пирометрии с использованием координат Вина [124].

Спектральная интенсивность теплового излучения реального объекта описывается формулой Планка и коэффициентом излучения *ε*.

$$I = \frac{\varepsilon C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1}$$
(2.4)

где  $C_1 = 37418 \text{ Вт·мкм}^4/\text{см}^2$ ,  $C_2 = 14388 \text{ мкм·K}$ ,  $\varepsilon$  – коэффициент излучения,  $\lambda$  – длина волны, T – температура.

При идентификации свечения различных тел по их спектрам на соответствие тепловому, возникает трудность с неизвестным значением коэффициента

73

излучения *є*. Эту трудность можно обойти, если проводить спектральные измерения в области Вина при:

$$\frac{C_2}{\lambda T} \gg 1 \tag{2.5}$$

Формулу (2.4) можно представить в виде:

$$\ln\left(\lambda^{5}I\right) - \ln\left(\varepsilon C_{1}\right) = -\frac{C_{2}}{\lambda T}$$
(2.6)

Если по оси абсцисс взять значение  $x = C_2/\lambda$ , а по оси ординат  $y = \ln(\lambda^5 I)$ , то в случае теплового свечения должен выполняться линейный закон, и нет необходимости в определении  $\varepsilon$ . По наклону прямой из графика можно определить температуру *T* нагрева тела.

Метод спектральной пирометрии с использованием координат Вина был апробирован при измерении температуры продуктов взрыва тетранитропентаэритрита с включениями наночастиц железа в [125].

### 2.5. Методика исследования зависимостей интенсивности излучения пламен образцов углей от времени и определения пороговых характеристик зажигания образцов углей

Функциональная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.9.



Рисунок 2.9. Функциональная схема экспериментальной установки для исследования зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей от времени и определения пороговых характеристик зажигания частиц углей
1 – нейтральные светофильтры, 2 – светоделительная пластина, 3, 7 – линза (f = 25 см), 4 – поворотное зеркало, 5 – образец угля, 6 – массивное основание,
8 – осциллограф, Л – YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер, ПП – пироэлектрический приемник,
ФЭУ – фотоэлектронный умножитель, К – компьютер.

В качестве источника лазерного излучения использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер (рисунок 2.9, поз. «Л»), описанный в разделе 2.3 ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 120$  мкс). Диаметр пучка лазерного излучения 2,5 мм. Нестабильность энергии импульса лазера не превышала 2 %.

Применялся набор стеклянных светофильтров (рисунок 2.9, поз. 1) с известными коэффициентами ослабления излучения для регулирования энергии лазерного излучения. Светоделительная пластина (рисунок 2.9, поз. 2) использовалась для отвода части энергии лазерного излучения (8 %) на пироэлектрический приемник Ophir Photonics PE50BF-C (рисунок 2.9, поз. «ПП»). Лазерное излучение с помощью фокусирующей линзы (рисунок 2.9, поз. 3) и поворотного зеркала (рисунок 2.9, поз. 4) направлялось на образец (рисунок 2.9, поз. 5), находящийся на массивном основании (рисунок 2.9, поз. 6). Образец угля и массивное основание представляют собой экспериментальную сборку. Методика подготовки порошкообразных образцов углей подробно описана в разделе 2.2.1.

Для регистрации излучения пламен образцов углей, возникающих под действием лазерного импульса, использовался канал регистрации А, выделенный пунктирной линией. Экспериментальная сборка располагалась под углом 45° к лазерному излучению и оптической оси измерительного канала. Регистрация излучения пламен образцов углей проводилась с использованием фотоэлектронного умножителя Hamamatsu H10721-01 (рисунок 2.9, поз. «ФЭУ»), преобразовывалось осциллографом LeCroy WJ332A (рисунок 2.9, поз. 8), после чего передавалось для дальнейшей обработки в компьютер (рисунок 2.9, поз. «К»).

Десять образцов, изготовленных из частиц угля определенной марки, облучались единичным импульсом лазера определенной энергии и регистрировалась зависимость интенсивности излучения пламен частиц угля от времени.

Определялась вероятность зажигания *P* по формуле 2.7.

$$P = \frac{n}{10} \tag{2.7}$$

где *n* – число зарегистрированных зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени, соответствующих зажиганию образца, при фиксированном значении плотности энергии импульса лазерного излучения *H*.

После этого энергия излучения увеличивалась, эксперимент повторялся и измерялась зависимость *P*(*H*). Экспериментальные результаты аппроксимировались интегралом вероятности [126]:

$$P(H) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{H} \exp\left(-\frac{(t-H_{\rm cr})^2}{2\sigma^2}\right) dt$$
(2.8)

где *H* – плотность энергии импульса лазерного излучения, *H*<sub>cr</sub> – критическая плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности регистрации зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля от времени, соответствующей зажиганию образца, *σ* – среднеквадратичное отклонение.

За порог зажигания принималась критическая плотность энергии  $H_{cr}$ , Эксперименты повторялись с применением всех марок углей, описанных в разделе 2.1.1.

### 2.6. Методика определения доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения образцов углей и пламенем

Для определения доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения частиц углей и пламенем канал регистрации А (раздел 2.5, рисунок 2.9) заменялся на канал регистрации Б.

Функциональная схема канала регистрации Б приведена на рисунке 2.10.



Рисунок 2.10. Функциональная схема канала регистрации для определения доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения

#### частиц углей и пламенем

1 – капсюль со сквозной стальной трубкой, 2 – стеклянная пластина, 3 – диафрагма с круглым отверстием, ЛИ – лазерное излучение, ПП – пироэлектрический приемник, К – компьютер.

Первоначально пустая экспериментальная ячейка (рисунок 2.10, поз. 1) подвергалась воздействию импульса лазера с энергией  $W_2$ , соответствующей второму порогу зажигания  $H_{cr}^{(2)}$  конкретной марки угля. С использованием пироэлектрического приемника (рисунок 2.10, поз. «ПП») измерялась энергия лазерного излучения  $W_{0T}$ , прошедшая через сквозную стальную трубку с внутренним диаметром 0,45 мм. Затем в экспериментальную ячейку помещалась навеска угля и образец подвергался воздействию импульса лазера с энергией  $W_2$ .

Измерялась энергия лазерного излучения  $W_{2T}$ , прошедшая через стальную трубку. После этого проводилась очистка экспериментальной ячейки и эксперимент повторялся с использованием энергии, соответствующей третьему порогу зажигания  $H_{cr}^{(3)}$ .

Методика расчета доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения частиц угля и пламенем следующая. Определялся коэффициент пропускания экспериментальной ячейки  $T_0$  при воздействии импульса лазера с энергией  $W_2$ , соответствующей  $H_{cr}^{(2)}$ , и коэффициент пропускания образца угля  $T_2$  при воздействии импульса лазера с аналогичной энергией:

$$T_0 = \frac{W_{0T}}{W_2},$$
 (2.9)

$$T_2 = \frac{W_{2T}}{W_2}$$
(2.10)

где  $T_0$  и  $T_2$  – коэффициенты пропускания пустой экспериментальной ячейки и образца угля при воздействии импульса лазера с энергией  $W_2$ , соответствующей  $H_{cr}^{(2)}$ .  $W_{0T}$  и  $W_{2T}$  – энергия лазерного излучения прошедшая через пустую экспериментальную ячейку и образец угля при воздействии с энергией в импульсе  $W_2$ .

Вычислялась доля поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения частиц угля и пламенем по формуле (2.11):

$$k_2 = 1 - \frac{T_2}{T_0} \tag{2.11}$$

где  $k_2$  – доля поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения частиц угля и пламенем при воздействии с энергией, соответствующей  $H_{\rm cr}^{(2)}$ .

Аналогичный расчет проводится при воздействии импульса лазера с энергией  $W_3$ , соответствующей третьему порогу зажигания  $H_{\rm cr}^{(3)}$  конкретной марки угля.

Необходимо отметить, что при воздействии импульса лазера с энергией  $W_1$ , соответствующей первому порогу зажигания  $H_{cr}^{(1)}$ , не обнаружено ослабление лазерного излучения в погрешности экспериментов.

Для каждой энергии лазерного импульса использовалось десять образцов углей.

Эксперименты повторялись с применением всех марок углей, описанных в разделе 2.1.1.

## 2.7. Методика измерения коэффициента отражения образцов углей методом фотометрического шара

Измерение коэффициента отражения образцов углей проводилось методом фотометрического шара [127, 128]. Функциональная схема экспериментальной установки приведена на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11. Функциональная схема экспериментальной установки для измерения коэффициента отражения образцов углей

- 1 диафрагма (2,5 мм), 2 поворотное зеркало, 3 входное окно (2,5 мм),
- 4 образец угля; 5 светоотражатель; 6 фотометрический шар (D = 110 мм),
- Л источник лазерного излучения, мВ милливольтметр, Ф фотодиод.

В качестве источника лазерного излучения применялся лазерный диод  $(\lambda = 1060 \text{ нм})$  (рисунок 2.11, поз. «Л»). В качестве приемника излучения использовался фотодиод (рисунок 2.11, поз. «Ф»). Интенсивность светового потока *I*, измеренная фотодиодом, регистрировалась милливольтметром (рисунок 2.11, поз. «мВ»). Угол между падающим пучком и нормалью к образцу не превышал 5°.

Первоначально производилось измерение освещенности внутри фотометрического шара без образца угля I<sub>0</sub>, при этом свет рассеивался светоотражателем (рисунок 2.11, поз. 5), имеющим ту же окраску, что и внутренние стенки шара. После этого образец угля располагался на светоотражателе (рисунок 2.11, поз. 5), проводилось измерение освещенности фотометрического шара с образцом *I*<sub>*R*</sub>. Методика внутри подготовки порошкообразных образцов углей подробно описана в разделе 2.2.1. Коэффициент отражения образцов углей определялся по следующей формуле:

$$R = \frac{I_R}{I_0} \tag{2.12}$$

где  $I_0$  — освещенность внутри фотометрического шара без образца,  $I_R$  — освещенность внутри фотометрического шара с образцом.

Использовалось десять образцов для каждой марки угля.

Апробация методики проводилась с использованием светофильтров с известными коэффициентами пропускания и отражения [129]. Результаты испытаний подтвердили правильность методики.

### 2.8. Методика проведения масс-спектрометрических исследований газообразных продуктов

#### 2.8.1. Анализатор газов

В качестве прибора, регистрирующего газообразные продукты, использовался анализатор газов SRS QMS 300 [130]. Технические характеристики анализатора газов представлены в таблице 2.6.

Система подвода газов				
Насосы	диафрагмовый насос (предельное давление 1 мбар);			
	гибридный турбомолекулярный насос (предельное			
	давление 2·10 <sup>-9</sup> мбар);			
Газоввод	капиллярная трубка, внутренний диаметр 125 мкм			
Поток	0,2 мл/мин			
Масс-спектрометр				
Тип масс-фильтра	квадрупольный			
Детектор ионов	цилиндр Фарадея			
Диапазон масс	От 1 до 300 м.е.			
Разрешение	0,5 м.е. по уровню 10 % от высоты пика			
Предел детектирования	< 10 ppm			
Рабочее давление	5·10 <sup>-6</sup> мбар			

Таблица 2.6. Технические характеристики анализатора газов

Анализатор газов – прибор, состоящий из системы подвода газов и массспектрометра. Ионизатор масс-спектрометра превращает исследуемый газ в ионизованный, который собирается В фильтр электрическими полями. Квадрупольный масс-фильтр содержит прецизионное высокочастотное электрическое поле, которое пропускает ионы в очень узком диапазоне масс. Ионы, прошедшие через фильтр, измеряются детектором.

#### 2.8.2. Калибровка анализатора газов

В качестве проверочного эксперимента исследовались масс-спектры паров C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> с квалификацией XЧ. На рисунке 2.12 представлены массспектры паров C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и C<sub>7</sub>H<sub>8</sub> в сравнении с масс-спектрами, взятыми из базы данных NIST [131].



Рисунок 2.12. Масс-спектры C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> и C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>

Полученные масс-спектры хорошо совпадают с данными, взятыми из базы NIST [131]. Отношение интенсивности пика молекулярного иона бензола (m/z = 78) к интенсивности пиков фрагментных ионов (m/z = 51, 52, 50) составляет: 78/51 = 4,59, 78/52 = 5,13, 78/50 = 5,40, что близко к данным NIST: 78/51 = 4,54, 78/52 = 5,02, 78/50 = 5,24. Отношение интенсивности пика основного иона гексана (m/z = 57) к интенсивности пиков фрагментных ионов (m/z = 43, 41, 29) составляет: 57/43 = 1,23, 57/41 = 1,27, 57/29 = 1,59, по данным NIST: 57/43 = 1,29, 57/41 = 1,30, 57/29 = 1,64. Отношение интенсивности пика основного иона толуола (m/z = 91) к интенсивности пиков фрагментных ионов (m/z = 39, 65) составляет: 91/39 = 5,20, 91/65 = 6,43, по данным NIST: 91/39 = 5,01, 91/65 = 6,68. Отношение

интенсивности пика основного иона толуола (m/z = 91) к интенсивности пика молекулярного иона толуола (m/z = 92) составляет: 91/92 = 1,41, по данным NIST: 91/92 = 1,45. Таким образом, можно судить о соответствии полученных спектров данным каталога NIST.

Для определения количественного состава смеси по ее масс-спектру проведена калибровка анализатора газов по чистым газам и контрольным смесям: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar, газовая смесь N<sub>2</sub> 90 об. % и CH<sub>4</sub> 10 об. %, газовая смесь N<sub>2</sub> 90 об. % и CO 10 об. %.

Методика проведения калибровки анализатора газов следующая [132, 133]. Использовалась схема установки, приведенная на рисунке 2.13 (раздел 2.8.3). Особенностью работы используемого анализатора газов является то, что проведение измерений возможно если давление анализируемых газов в экспериментальной камере находится в интервале 10–750 мм.рт.ст. В связи с этим перед напуском анализируемого газа из экспериментальной камеры производилась откачка строго определенного объема воздуха. После этого производился напуск анализируемого газа в экспериментальную камеру. Использовались газы высшего сорта. Для каждого анализируемого газа проведено пять серий опытов. В каждой серии опытов варьировался объем напускаемого газа (2, 5, 10, 15 и 20 мл). Регистрировался масс-спектр. Низкая скорость потока газа, доставляемого в рабочую камеру анализатора газов, и малый внутренний диаметр капиллярной трубки, осуществляющей газоввод, обеспечивают устойчивое ламинарное течение газа. Анализатор газов переводит ток ионов, измеряемый прецизионным электрометром, в парциальное давление при помощи программного обеспечения, поставляемого с прибором. Коэффициент, связывающий ионный ток и давление, определен производителем прибора и равен  $10^{-4}$  А/мм.рт.ст. Таким образом, по зарегистрированному масс-спектру можно определить парциальные давления исследуемых газов.

### 2.8.3. Методика исследования состава газообразных продуктов воздействия лазерного излучения на образцы углей

Функциональная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.13.



Рисунок 2.13. Функциональная схема экспериментальной установки 1 – нейтральные светофильтры, 2 – светоделительная пластина, 3 – поворотное зеркало, 4 – линза, 5 – окно экспериментальной камеры, 6 – экспериментальная камера (D = 80 мм, h = 150 мм), 7 – образец, 8 – капиллярная трубка массспектрометра, 9, 12 – запорный вентиль, 10 – газовый редуктор, 11 – баллон газовый, 13 – вакуумметр, 14 – форвакуумный насос, Л – импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup>лазер, ПП – пироэлектрический приемник, МС – масс-спектрометр, К – компьютер, ТС – термометр сопротивления, мВ – милливольтметр.

В качестве источника лазерного излучения использовался YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер (рисунок 2.13, поз. «Л»), описанный в разделе 2.3 ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 120$  мкс). Использовался пучок лазера с диаметром 4,2 мм, что соответствует диаметру таблетированного образца угля. Нестабильность энергии импульса лазера не превышала 2 %.

Использовался набор стеклянных светофильтров (рисунок 2.13, поз. 1) с известными коэффициентами ослабления излучения для регулирования энергии

излучения. Светоделительная пластина (рисунок 2.13, поз. 2) лазерного использовалась для отвода части энергии лазерного излучения (8%) на Ophir Photonics PE50BF-C пироэлектрического приемника (рисунок 2.13, поз. «ПП»). Лазерное излучение с помощью поворотного зеркала (рисунок 2.13, поз. 3) и линзы (рисунок 2.13, поз. 4) фокусируется на образец (рисунок 2.13, поз. 7).

Регистрация газообразных продуктов осуществлялась с помощью анализатор газов SRS QMS 300 (рисунок 2.13, поз. «МС»), описанного в разделе 2.8.1. Ионизация газов в анализаторе осуществляется посредством электронной ионизации (электронный удар пучком с энергией 70 эВ). Ионы, прошедшие через квадрупольный масс-фильтр, измеряются цилиндром Фарадея. Масс-спектр измерялся в диапазоне м.е. от 1 до 300.

Система отбора пробы анализатора газов (рисунок 2.13, поз. «МС») содержит капиллярную трубку (рисунок 2.13, поз. 8) с внутренним диаметром 0,125 мм. В рабочей камере анализатора газов при помощи диафрагмового и турбомолекулярного насосов создается давление 10<sup>-6</sup> мм.рт.ст. Отбор пробы анализатором газов осуществлялся в непрерывном режиме.

Выход горючих газов вычислялся следующим образом.

$$n_{\rm fl} = \frac{V_g}{\Delta m} , \qquad (2.13)$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \qquad (2.14)$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса образца угля до и после лазерного воздействия соответственно,  $V_g$  – объем газа, рассчитанный по уравнению Менделеева-Клапейрона (уравнение 2.15).

$$V_{g} = \sum V_{gi} = V_{MOII} \cdot \frac{\sum P_{i} V_{_{3KC,KAMEPBI}}}{RT},$$
(2.15)

где  $\sum V_{gi}$  и  $P_i$  – суммы объемов и парциальных давлений зарегистрированных горючих газов (H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub>),  $V_{_{экс.камеры}}$  – объем экспериментальной камеры,  $V_{_{MOЛ}}$  – объем одного моля идеального газа при соответствующей температуре,

измеряемой термометром сопротивления (рисунок 2.13, поз. «TC»), *R* – универсальная газовая постоянная, *T* – температура.

Эксперименты по исследованию состава газообразных продуктов горения таблетированных образцов углей марок Б и ДГ проводились в среде воздуха, по исследованию состава газообразных продуктов лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б – в среде аргона.

При исследовании процесса горения образцов углей, варьировалась частота следования импульсов лазерного излучения ( $F_u = 3, 6, 9 \Gamma \mu$ ) при фиксированной плотности энергии одиночного импульса ( $H = 1,5 \ \text{Дж/см}^2$ ). Для каждой частоты следования импульсов  $F_u$  использовалось десять образцов углей. При исследовании процесса лазерного пиролиза образцов углей, варьировалась плотность энергии одиночного импульса лазерного излучения ( $H = (1,15-1,95) \ \text{Дж/см}^2$ ) при фиксированной частоте следования импульсов ( $F_u = 6 \ \Gamma \mu$ ). Для каждой плотности энергии H использовалось пять образцов углей.

### ГЛАВА З. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЗАЖИГАНИЯ ЧАСТИЦ УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ МЕТАМОРФИЗМА ЛАЗЕРНЫМИ ИМПУЛЬСАМИ В РЕЖИМЕ СВОБОДНОЙ ГЕНЕРАЦИИ

В данной главе приведены результаты исследований процесса зажигания частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж и К лазерными импульсами.

### 3.1. Спектры излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов при различных плотностях энергии

Характеристика используемых углей приведена в разделе 2.1.1. Методика подготовки порошкообразных образцов углей подробно описана в разделе 2.2.1. Методика измерения спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов описана в разделе 2.4.

Для уточнения механизма лазерного зажигания частиц углей необходимо изучение начальных стадий термических процессов, протекающих в них в течение времени от начала воздействия лазерного излучения до зажигания образца угля в реальном масштабе времени.

На рисунках 3.1–3.5 приведены спектры излучения поверхности частиц исследованных марок углей, измеренные непосредственно во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии.



Рисунок 3.1. Спектры излучения поверхности частиц угля марки Б во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии *H*:

$$(a) - H = H_{cr}^{(1)} = 0,47 \ Дж/см^2; (б) - H = 1,00 \ Дж/см^2;$$
  
 $(b) - H = H_{cr}^{(2)} = 1,75 \ Дж/см^2; (c) - H = H_{cr}^{(3)} = 2,60 \ Дж/см^2$ 



Рисунок 3.2. Спектры излучения поверхности частиц угля марки ДГ во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии *H*:

(a) 
$$-H_{cr}^{(1)} = 0,39 \ \text{Дж/см}^2$$
; (б)  $-H = 1,00 \ \text{Дж/см}^2$ ;  
(в)  $-H_{cr}^{(2)} = 1,60 \ \text{Дж/см}^2$ ; (г)  $-H_{cr}^{(3)} = 2,40 \ \text{Дж/см}^2$ 



Рисунок 3.3. Спектры излучения поверхности частиц угля марки Г во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии *H*:

$$(a) - H_{cr}^{(1)} = 0,45 \ Дж/см^2; (б) - H = 1,00 \ Дж/см^2;$$
  
 $(b) - H_{cr}^{(2)} = 1,85 \ Дж/см^2; (г) - H_{cr}^{(3)} = 3,30 \ Дж/см^2$ 



Рисунок 3.4. Спектры излучения поверхности частиц угля марки Ж во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии *H*:

$$(a) - H_{cr}^{(1)} = 0,47 \ \text{Дж/см}^2; (b) - H = 1,00 \ \text{Дж/см}^2;$$
  
 $(b) - H_{cr}^{(2)} = 1,10 \ \text{Дж/см}^2; (c) - H_{cr}^{(3)} = 5,50 \ \text{Дж/см}^2$ 



Рисунок 3.5. Спектры излучения поверхности частиц угля марки К во время воздействия лазерных импульсов с различными плотностями энергии *H*:

(a) 
$$-H_{cr}^{(1)} = 0,35 \ \text{Дж/см}^2;$$
 (б)  $-H = 0,70 \ \text{Дж/см}^2;$   
(в)  $-H_{cr}^{(2)} = 0,90 \ \text{Дж/см}^2;$  (г)  $-H_{cr}^{(3)} = 7,00 \ \text{Дж/см}^2$ 

Из рисунков 3.1*a*–3.5*a* 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* ~ 1 мм. Отмечается различие в форме регистрируемых спектров (как для различных марок углей, так и для конкретной марки угля) при воздействии лазерных импульсов с плотностью энергии, равной  $H_{cr}^{(1)}$ . Для объяснения этого результата сделаны микрофотографии частиц исследованных марок углей на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 6390 LV.



Рисунок 3.6. Микрофотография участка образца угля марки Ж, сделанная на сканирующем электронном микроскопе

На рисунке 3.6, для примера, приведена типичная микрофотография частиц угля марки Ж. Размеры СЭМ-микрофотографии близки к размеру участка образца угля, свечение которого выделяется спектрально-временной щелью электроннооптической схемы регистрации. Как видно из рисунка 3.6, в поле спектральновременной щели могут попадать как относительно крупные частицы угля, на поверхности которых имеются микровыступы, так и частицы угля микронных размеров (как отмечалось в разделах 2.1 и 2.1.1, частицы исследуемых углей имеют широкое распределение по размерам). Анализ литературных данных [33] и полученные экспериментальные результаты (рисунки 3.1*a*-3.5*a*) позволяют сделать вывод, что при воздействии излучения на образцы угля с плотностью энергии  $H_{cr}^{(1)}$ , свечение может быть связано с зажиганием микровыступов на поверхности относительно крупных частиц угля, реакционно активных к нагреву лазерным излучением. Кроме того, возможно также зажигание частиц угля размером ≤1 мкм, соизмеримых с микровыступами на крупных частицах. Сопоставление полученных спектров на рисунках 3.1*a*-3.5*a* с табличными значениями молекулярных спектров [134, 135], позволяет сделать вывод, что свечение в данном спектральном диапазоне связано с зажиганием на воздухе окиси углерода (2CO + O<sub>2</sub>  $\rightarrow$  2CO<sub>2</sub>) и свечением возбужденных молекул H<sub>2</sub><sup>\*</sup> и H<sub>2</sub>O<sup>\*</sup>, идентифицированных ранее в спектрах излучения летучих веществ при зажигании частиц бурого угля на более поздних этапах горения ( $\sim 0,5$  мс) [74]. Таким образом, приходим к выводу, что природа спектров при воздействии излучения с плотностью энергии  $H_{cr}^{(1)}$  на угли объясняется свечением, преимущественно связанным с продуктами окисления частиц угля и возбужденных молекул летучих веществ, образующихся при термическом разложении микровыступов на поверхности крупных частиц угля.

При увеличении плотности энергии лазерного импульса интенсивность свечения возрастает (рисунки 3.16-3.56), спектры излучения 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. Рисунки 3.1-3.5 выполнены в одинаковом масштабе. Отсюда следует, что вклады в свечение, связанные с зажиганием микрочастиц угля (рисунки 3.1a-3.5a), дают небольшую погрешность, и спектры излучения имеют преимущественно тепловой характер (рисунки 3.16-3.56). Спектры аппроксимируются формулой Планка при *T* = 3100 K.

При достижении плотности энергии лазерного импульса значения, соответствующего  $H_{cr}^{(2)}$ , характерного для каждой марки угля, над поверхностью образцов углей наблюдается пламя высотой  $h \sim 3-5$  мм. При этом регистрируются

неэлементарные спектры излучения (рисунки 3.16-3.56), включающие тепловую накладывается свечение составляющую, на которую летучих веществ, образующихся в результате зажигания поверхности частицы угля. Кривые, нанесенные пунктиром на рисунках 3.16–3.56 и 3.12–3.52, соответствуют возможному вкладу тепловой составляющей при T = 3100 K в спектрах на рисунках 3.16-3.56 и 3.1г-3.5г. Тепловая составляющая может быть обусловлена не только свечением поверхности частиц, но и раскаленными углеродными частицами, вылетающими с поверхности образца угля. Такой вывод наиболее вероятен, поскольку, как отмечалось ранее, при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии  $H_{cr}^{(2)}$  на образцы угля, появляется пламя высотой  $h \sim 3-5$  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 углеродных частиц, вылетающих с поверхности образца угля. интенсивности тепловой Превышение свечения над составляющей на рисунках 3.16–3.56 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 зажигание поверхности частиц угля, что приводит к вылету раскаленных углеродных частиц, выходу и зажиганию летучих веществ.

При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного импульса  $H > H_{cr}^{(2)}$ , при определенных плотностях энергии  $H_{cr}^{(3)}$ , 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 поверхности частиц углей во время воздействия лазерного импульса, представленные на рисунках 3.1z-3.5z, 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*.

# 3.2. Зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей от времени после воздействия единичных лазерных импульсов в режиме свободной генерации

Характеристика используемых углей приведена в разделе 2.1.1. Методика подготовки порошкообразных образцов углей подробно описана в разделе 2.2.1. Методика исследования зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей от времени описана в разделе 2.5.

Десять образцов определенной марки угля последовательно облучались единичным импульсом (энергия лазерного импульса не изменялась) и регистрировалась зависимость интенсивности излучения пламен частиц углей от времени с помощью фотоумножителя (раздел 2.5, рисунок 2.9, поз. «ФЭУ»). Затем энергия лазерного импульса увеличивалась и эксперимент повторялся.

По характеру зарегистрированных зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени выделено три стадии зажигания с характерными порогами  $H_{cr}$ . Результаты по нахождению пороговых характеристик зажигания частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж и К лазерными импульсами приведены в разделе 3.3.

В качестве примера на рисунке 3.7 приведены осциллограммы, зарегистрированные фотоумножителем, соответствующие излучению пламени частиц угля марки Ж при плотности энергии  $H = H_{cr}^{(1)}$ ,  $H_{cr}^{(2)}$  и  $H_{cr}^{(3)}$ . Аналогичные зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей от времени получены для всех исследованных образцов и имеют такой же качественный характер.



Рисунок 3.7. Осциллограммы излучения пламени частиц угля марки Ж, соответствующие трем стадиям зажигания:

(a) – зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля от времени на первой стадии зажигания.  $H_{\rm cr}{}^{(1)} = 0,47$  Дж/см<sup>2</sup>;

(б) – зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля от времени на второй стадии зажигания.  $H_{\rm cr}^{(2)} = 1,10$  Дж/см<sup>2</sup>;

(в) – зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля от времени на третьей стадии зажигания.  $H_{\rm cr}^{(3)} = 5,50$  Дж/см<sup>2</sup>

Длительность горения частиц углей после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H = H_{\rm cr}^{(1)}$  совпадает с длительностью импульса

97

лазера (рисунок 3.7*a*). Тонкая структура импульса повторяет пичковую структуру импульса лазера, работающего в режиме свободной генерации ( $\tau_u = 120$  мкс). Зависимость интенсивности излучения пламен частиц углей от времени после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$  включает излучение пламени в микросекундном и миллисекундном временных интервалах (рисунок 3.7*b*). Длительность горения частиц углей лежит во временном интервале ~ 10 мс. Зависимость интенсивности излучения пламен частиц углей лежит с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(1)}$  включает излучения после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии и пламен частиц углей от времени после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(3)}$  включает излучение пламен при  $H = H_{cr}^{(1)}$ ,  $H_{cr}^{(2)}$  и излучение пламени, возникающее через ~ 10–20 мс после окончания импульса. Длительность горения частиц углей - 40–150 мс (рисунок 3.7*b*).

Исследована зависимость длительности горения частиц углей на различных стадиях зажигания от плотности энергии лазерного излучения.

На первой стадии зажигания в интервале плотностей энергии от  $H_{cr}^{(1)}$  вплоть до плотностей, близких к началу второй стадии, длительность горения частиц углей совпадает длительность импульса лазера.

На второй стадии зажигания в интервале плотностей энергии от  $H_{cr}^{(2)}$  до (5– 6)· $H_{cr}^{(2)}$  длительность горения сокращается. С увеличением плотности энергии возрастает амплитуда интенсивности излучения пламен частиц углей во время воздействия импульса облучения. При плотности энергии  $H = (5-6) \cdot H_{cr}^{(2)}$  основная часть светосуммы высвечивается во время длительности импульса и лишь малая часть высвечивается в миллисекундном временном интервале.

В качестве примера на рисунках 3.8 и 3.9 приведены зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей марок Б и Ж на второй стадии зажигания после воздействия единичными лазерными импульсами с различными плотностями энергии.



Рисунок 3.8. Зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Б на второй стадии зажигания после воздействия единичными лазерными импульсами с различными плотностями энергии



Рисунок 3.9. Зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж на второй стадии зажигания после воздействия единичными лазерными импульсами с различными плотностями энергии

Измерение зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей, соответствующих плотностям энергий  $H \ge H_{cr}^{(3)}$  показало, что длительность горения на третьей стадии зажигания лежит во временном интервале 40–150 мс для частиц исследованных марок углей и практически не зависит от плотности энергии излучения для частиц конкретной марки угля, хотя форма импульса флуктуирует в

указанном временном интервале даже при определенной плотности энергии. В качестве примера на рисунках 3.10–3.12 приведены зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Б после воздействия единичными лазерными импульсами с плотностями энергии в интервале 2,6–8,6 Дж/см<sup>2</sup>, частиц угля марки Г после воздействия единичными лазерными импульсами с плотностями энергии в интервале 4,0–10,0 Дж/см<sup>2</sup> и частиц угля марки Ж после воздействия единичными лазерными лазерными импульсами с плотностями энергии в интервале 4,0–10,0 Дж/см<sup>2</sup> и частиц угля марки Ж после воздействия единичными лазерными энергии в интервале 6,0–15,0 Дж/см<sup>2</sup> соответственно.



Рисунок 3.10. Зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Б на третьей стадии зажигания после воздействия единичными лазерными

импульсами с различными плотностями энергии:

(a) - H = 2,6 Дж/см<sup>2</sup>; (b) - H = 3,5 Дж/см<sup>2</sup>; (b) - H = 8,6 Дж/см<sup>2</sup>



Рисунок 3.11. Зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Г на третьей стадии зажигания после воздействия единичными лазерными импульсами с различными плотностями энергии:

(a) - H = 4,0 Дж/см<sup>2</sup>; (b) - H = 6,0 Дж/см<sup>2</sup>; (b) - H = 10,0 Дж/см<sup>2</sup>

101



Рисунок 3.12. Зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж на третьей стадии зажигания после воздействия единичными лазерными

импульсами с различными плотностями энергии:

(a) - H = 6,0 Дж/см<sup>2</sup>; (b) - H = 8,6 Дж/см<sup>2</sup>; (b) - H = 15,0 Дж/см<sup>2</sup>

Рассмотрим полученные экспериментальные результаты.

В работе [25] с помощью теоретических расчетов показано, что во время воздействия лазерного импульса длительностью  $\tau_u = 150$  мкс происходит нагрев поверхности аморфных углеродных частиц размером 136 мкм до  $T_1 > 2000$  К. За время ~ 600 мкс от начала лазерного воздействия происходит выравнивание температуры частицы угля по ее объему. После достижения равновесия, температура частицы угля составляет  $T_2 \approx 1500$  К. При уменьшении размера углеродных частиц до 96 мкм температура  $T_2$  достигает равновесия за 220 мкс [25].

Безусловно, значения характерных времен выравнивания температур и значения температур частиц после достижения равновесия, полученные авторами [25], зависят от теплофизических параметров и размеров частиц. Однако из приведенных результатов можно сделать вывод, что если температура частицы  $T_2$  меньше характерной температуры зажигания, то процесс зажигания после окончания лазерного импульса затухает. Соответствующий результат наблюдается для исследованных частиц углей после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H_{cr}^{(1)} \leq H < H_{cr}^{(2)}$ .

На рисунке 3.13 представлен начальный участок зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$ .



Рисунок 3.13. Начальный участок зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H_{cr}^{(2)} = 1,10$  Дж/см<sup>2</sup>

Из рисунка 3.13 видно, что наблюдается спад интенсивности излучения пламени частиц угля за время ~ 300 мкс. Начиная с момента времени 500 мкс от начала лазерного импульса интенсивность излучения пламени частиц угля снова

нарастает. Этот результат позволяет сделать вывод, что за время ~ 400 мкс происходит выравнивание температуры по объему частицы угля. После воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$ , температура частиц углей оказывается достаточной для инициирования химических реакций, приводящих к второй стадии зажигания. Можно считать, что индукционный период инициирования этих реакций при плотности энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$  составляет ~ 400–500 мкс.

В работе [74] методом спектральной пирометрии с временным разрешением на частицах угля марки Б была измерена температура пламени на второй стадии зажигания, которая составила T = 2300 К. На второй стадии зажигания, после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H \sim H_{cr}^{(2)}$ , температура поверхности частиц угля достаточна для выхода, зажигания и горения летучих веществ в газовой фазе. Пламя гаснет после сгорания летучих веществ в миллисекундном временном интервале.

При плотности энергии лазерного импульса, соответствующей третьему порогу зажигания  $H_{cr}^{(3)}$ , наблюдается увеличение интенсивности излучения пламен частиц углей через ~ 10–20 мс (рисунки 3.7*e*, 3.10–3.12). Время горения на третьей стадии зажигания находится во временном интервале ~ 40–150 мс для частиц углей различных марок. Температура пламени на третьей стадии зажигания, также измеренная методом спектральной пирометрии, составила *T* = 1800 K [74, 136].

Рассмотрим результаты измерений времени горения на второй и третьей стадиях зажигания.

На второй стадии зажигания скорость химических реакций существенно зависит от плотности поглощенной энергии лазерного излучения. Как следует из результатов, представленных на рисунках 3.8 и 3.9, продолжительность горения летучих веществ сокращается практически на порядок при достижении  $H \sim (5-6) \cdot H_{cr}^{(2)}$ . При таких плотностях энергии большая часть летучих веществ сгорает уже во время воздействия лазерного импульса.

Наблюдается постоянство продолжительности горения частиц углей на третьей стадии зажигания после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H > H_{\rm cr}^{(3)}$ .

Можно дать предположительное объяснение постоянства продолжительности горения частиц углей на третьей стадии зажигания после воздействия единичного лазерного импульса с плотностью энергии  $H > H_{cr}^{(3)}$ . Горение частиц углей на третьей стадии зажигания включает ряд параллельно-последовательных химических реакций [137, 138], которые инициируются при превышении плотности энергии излучения  $H_{cr}^{(3)}$ . По-видимому, лимитирующим звеном может являться одна из реакций в общей цепочке, скорость которой не зависит от плотности энергии излучения.

### 3.3. Пороговые характеристики зажигания частиц углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации

Характеристика используемых углей приведена в разделе 2.1.1. Методика подготовки порошкообразных образцов углей подробно описана в разделе 2.2.1. Методика измерения пороговых характеристик зажигания частиц углей лазерными импульсами описана в разделе 2.5.

Как отмечалось в предыдущем разделе, по характеру полученных зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени для всех исследованных марок углей выделено три стадии зажигания с характерными порогами  $H_{cr}$ . Результаты исследования зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж и К от времени после воздействия единичных лазерных импульсов приведены в разделе 3.2.

На рисунках 3.14–3.18 приведены зависимости вероятности зажигания частиц углей от плотности энергии (кривые частости), по которым определялись пороги *H*<sub>cr</sub> на различных стадиях зажигания.



Рисунок 3.14. Зависимости вероятности зажигания частиц угля марки Б от

плотности энергии лазерного излучения

- 1 кривая частости, соответствующая первой стадии зажигания;
- 2 кривая частости, соответствующая второй стадии зажигания;
- 3 кривая частости, соответствующая третьей стадии зажигания.



Рисунок 3.15. Зависимости вероятности зажигания частиц угля марки ДГ от

плотности энергии лазерного излучения

- 1 кривая частости, соответствующая первой стадии зажигания;
- 2 кривая частости, соответствующая второй стадии зажигания;
- 3 кривая частости, соответствующая третьей стадии зажигания.

106



Рисунок 3.16. Зависимости вероятности зажигания частиц угля марки Г от

плотности энергии лазерного излучения

- 1 кривая частости, соответствующая первой стадии зажигания;
- 2 кривая частости, соответствующая второй стадии зажигания;
- 3 кривая частости, соответствующая третьей стадии зажигания.



Рисунок 3.17. Зависимости вероятности зажигания частиц угля марки Ж от

плотности энергии лазерного излучения

- 1 кривая частости, соответствующая первой стадии зажигания;
- 2-кривая частости, соответствующая второй стадии зажигания;
- 3 кривая частости, соответствующая третьей стадии зажигания.

107



Рисунок 3.18. Зависимости вероятности зажигания частиц угля марки К от плотности энергии лазерного излучения

- 1 кривая частости, соответствующая первой стадии зажигания;
- 2 кривая частости, соответствующая второй стадии зажигания;
- 3 кривая частости, соответствующая третьей стадии зажигания.

Значения порогов зажигания  $H_{cr}$  частиц исследованных марок углей представлены в таблице 3.1.

	0 1	П				U			
I аблица	13.1.	110	роги	зажигания	частиц	углеи	на	различных	стадиях

Марка угля	$H_{ m cr}^{(1)}$ , Дж/см <sup>2</sup>	$H_{\rm cr}^{(2)},$ Дж/см $^2$	$H_{\rm cr}^{(3)}$ , Дж/см <sup>2</sup>
Б	0,47±0,05	$1,7\pm0,2$	2,6±0,3
ДГ	0,39±0,05	1,6±0,3	2,4±0,4
Γ*	0,45±0,04	1,8±0,2	3,3±0,4
Ж	0,47±0,06	1,1±0,1	5,5±0,6
К	0,35±0,07	0,9±0,1	7,0±0,5

\*Приведены результаты для частиц частично деминерализованного угля марки Г.

Полученные значения порогов зажигания частиц углей марок Б и ДГ хорошо согласуются с результатами [69, 74].
Следует отметить, что в образце угля марки Г содержание золы составляло  $A^{d} = 38.4 \%$ (характеристика угля приведена в разделе 2.1.1). Уменьшение зольности осуществлялось методом кислотного угля разложения В концентрированной азотной кислоте с последующей фильтрацией и промыванием нейтральной реакции рН. После частичной деминерализации остатка до  $A^{d} = 1.6 \%$ содержание золы составляло (характеристика частично деминерализованного угля приведена в разделе 2.1.1). Результаты, изложенные в данной главе, получены с использованием образцов, изготовленных из частиц частично деминерализованного угля марки Г.

Как и при исследовании спектров излучения поверхности частиц углей во время воздействия лазерных импульсов (раздел 3.1), при плотности энергии лазерного импульса  $H = H_{cr}^{(1)}$ , над поверхностью образцов углей наблюдается пламя высотой  $h \sim 1$  мм, при плотности энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$  высота пламени достигает  $h \sim 3-5$  мм над поверхностью образцов. При достижении плотности энергии  $H = H_{cr}^{(3)}$  высота пламени достигает  $h \sim 10$  см для образцов, изготовленных из частиц угля марки Б, с увеличением степени углефикации высота пламени уменьшается. Осуществляется напыление углеродных частиц на поворотное зеркало (раздел 2.5, рисунок 2.9, поз. 4). Напыление углеродных частиц на поворотное зажигания частиц углей марок Б и ДГ с размером  $l \leq 100$  мкм [69, 74].

На рисунке 3.19 приведены зависимости первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1)}$  частиц углей от содержания летучих веществ и степени их углефикации. Как видно из рисунка 3.19, с уменьшением содержания летучих веществ и с увеличением степени углефикации первый порог зажигания  $H_{cr}^{(1)}$  частиц углей изменяется слабо  $(H_{cr}^{(1)} = 0.35-0.47 \text{ Дж/см}^2).$ 



Рисунок 3.19. Зависимость первого порога зажигания  $H_{\rm cr}^{(1)}$  частиц углей: (*a*) – от содержания летучих веществ; (*б*) – от степени углефикации

На рисунке 3.20 представлены аналогичные зависимости для  $H_{cr}^{(2)}$ . Как видно из рисунка 3.20, с уменьшением содержания летучих веществ и с увеличением степени углефикации второй порог зажигания  $H_{cr}^{(2)}$  частиц каменных углей уменьшается. Второй порог зажигания  $H_{cr}^{(2)}$  частиц бурого угля незначительно отличается от значений  $H_{cr}^{(2)}$  частиц низкометаморфизованных углей марок ДГ и Г.



Рисунок 3.20. Зависимость второго порога зажигания  $H_{\rm cr}^{(2)}$  частиц углей: (*a*) – от содержания летучих веществ; (б) – от степени углефикации

На рисунке 3.21 представлены аналогичные зависимости для  $H_{cr}^{(3)}$ . Для частиц каменных углей с уменьшением содержания летучих веществ и с увеличением степени углефикации наблюдается возрастание  $H_{cr}^{(3)}$ . Третий порог зажигания  $H_{cr}^{(3)}$  частиц бурого угля незначительно отличается от значений  $H_{cr}^{(3)}$  частиц низкометаморфизованных углей марок ДГ и Г.



Рисунок 3.21. Зависимость третьего порога зажигания *H*<sub>cr</sub><sup>(3)</sup> частиц углей: (*a*) – от содержания летучих веществ; (*б*) – от степени углефикации

Известно, что продукты термического разложения частиц углей и пламя, возникающее во время импульса лазера, частично экранируют поверхность образца угля [28, 51, 53, 55, 56]. В связи с этим проведено исследование влияния продуктов термического разложения частиц углей и пламени на плотность энергии, достигающей поверхность образца. Методика определения доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами термического разложения частиц углей и пламенем подробно описана в разделе 2.6. Установлено, что первый порог зажигания  $H_{\rm cr}^{(1)}$  частиц углей в погрешности эксперимента не изменяется.

В таблице 3.2 приведены значения коэффициентов ослабления  $k_2$  и  $k_3$  для второго  $H_{\rm cr}^{(2)}$  и третьего  $H_{\rm cr}^{(3)}$  порогов зажигания частиц углей соответственно.

Таблица 3.2. Коэффициенты ослабления  $k_2$  и  $k_3$  для второго  $H_{\rm cr}^{(2)}$  и третьего  $H_{\rm cr}^{(3)}$  порогов зажигания частиц углей

Марка угля	$k_2$	$k_3$
Б	0,51±0,01	0,491±0,008
ДГ	0,38±0,01	0,361±0,007
Г	0,523±0,009	$0,445\pm0,005$
Ж	0,20±0,02	0,59±0,01
К	0,058±0,002	0,499±0,005

Для учета отраженной части энергии излучения производились измерения коэффициентов отражения R частиц исследованных марок углей с помощью фотометрического шара на длине волны  $\lambda = 1060$  нм. Методика измерения коэффициентов отражения образцов углей подробно описана в разделе 2.7. Поскольку все образцы углей непрозрачны для излучения, то коэффициент пропускания T = 0, а коэффициент поглощения A = 1-R.

В таблице 3.3 приведены измеренные коэффициенты отражения *R* и поглощения *A* образцов углей.

Таблица 3.3. Коэффициенты отражения *R* и поглощения *A* образцов углей

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

Следовательно, значения порогов зажигания *H*<sub>cr</sub> частиц углей с учетом экранирования поверхности образцов углей продуктами их термического разложения, пламенем и с учетом коэффициента отражения определяются как:

$$H_{\rm cr}^{(1_{\rm HCT})} = (1-R) \cdot H_{\rm cr}^{(1)}, \tag{3.1}$$

$$H_{\rm cr}^{(2\rm HCT)} = (1-R) \cdot k_2 \cdot H_{\rm cr}^{(2)}, \qquad (3.2)$$

$$H_{\rm cr}^{(3\rm HCT)} = (1-R) \cdot k_3 \cdot H_{\rm cr}^{(3)}$$
(3.3)

В таблице 3.4 приведены значения первого  $H_{cr}^{(1ист)}$ , второго  $H_{cr}^{(2ист)}$  и третьего  $H_{cr}^{(3ист)}$  порогов зажигания частиц углей, полученные при учете доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами их термического разложения, пламенем и с учетом коэффициента отражения.

Таблица 3.4. Значения первого  $H_{cr}^{(1ист)}$ , второго  $H_{cr}^{(2ист)}$  и третьего  $H_{cr}^{(3ист)}$  порогов зажигания частиц углей, полученные при учете доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами их термического разложения, пламенем и с учетом коэффициента отражения

Марка угля	<i>H</i> <sub>cr</sub> <sup>(1ист)</sup> , Дж/см <sup>2</sup>	$H_{\rm cr}^{(2и { m cr})},$ Дж/см <sup>2</sup>	<i>H</i> <sub>cr</sub> <sup>(3ист)</sup> , Дж/см <sup>2</sup>
Б	$0,37{\pm}0,05$	0,7±0,2	1,0±0,2
ДГ	0,35±0,05	0,9±0,2	1,4±0,3
Г	0,39±0,04	0,8±0,1	1,6±0,2
Ж	0,41±0,04	0,8±0,1	2,0±0,5
К	0,32±0,04	0,8±0,1	3,2±0,3

В дальнейшем пороги зажигания частиц углей, полученные при учете доли поглощенной энергии импульса лазера продуктами их термического разложения, пламенем и с учетом коэффициента отражения будут именоваться истинными порогами зажигания  $H_{cr}^{(ист)}$ .

На рисунках 3.22–3.24 представлены зависимости истинных порогов зажигания частиц углей от содержания летучих веществ и степени их углефикации.



Рисунок 3.22. Зависимость истинного первого порога зажигания  $H_{\rm cr}^{(1ист)}$  частиц углей: (*a*) – от содержания летучих веществ; (*б*) – от степени углефикации



Рисунок 3.23. Зависимость истинного второго порога зажигания  $H_{\rm cr}^{(2ист)}$  частиц углей: (*a*) – от содержания летучих веществ; (*б*) – от степени углефикации



Рисунок 3.24. Зависимость истинного третьего порога зажигания  $H_{cr}^{(3ист)}$  частиц углей: (*a*) – от содержания летучих веществ; (*б*) – от степени углефикации

Рассмотрим зависимости истинных порогов зажигания частиц углей от содержания летучих веществ и степени их углефикации (рисунки 3.22–3.24). С уменьшением содержания летучих веществ значения истинного первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1ист)}$  частиц углей практически не изменяются ( $H_{cr}^{(1ист)} = 0,32-0,41$  Дж/см<sup>2</sup>). Истинный второй порог зажигания  $H_{cr}^{(2ист)}$  частиц углей слабо зависит от содержания летучих веществ. Истинный третий порог зажигания  $H_{cr}^{(3ист)}$  частиц углей углей возрастает с уменьшением содержания летучих веществ.

В настоящее время считается, что зажигание угля происходит как минимум в три стадии. На первой стадии зажигания, при увеличении температуры, происходит нагрев частиц угля. На второй стадии, при достаточной температуре нагрева, происходит выход и зажигание летучих веществ. На третьей стадии происходит зажигание нелетучего остатка частиц угля [30, 69, 74].

Лазерные импульсы можно рассматривать как источник быстрого теплового нагрева. Тем не менее лазерный нагрев частиц углей и связанные с ним стадии зажигания с характерными порогами *H*<sub>cr</sub> имеют свои особенности. Длительность первой стадии зажигания при воздействии на образец угля с плотностью энергии  $H_{\rm cr}^{(1)}$  совпадает с длительностью лазерного импульса и повторяет его пичковую структуру в режиме свободной генерации (раздел 3.2, рисунок 3.7*a*). Как отмечалось ранее, при  $H = H_{cr}^{(1)}$  над поверхностью образца угля наблюдается небольшое пламя высотой *h* ~ 1 мм. В разделе 3.1 показано, что во время воздействия лазерного импульса с  $H = H_{cr}^{(1)}$  спектры излучения поверхности частиц углей связаны с пламенем CO и свечением возбужденных молекул  $H_2^*$  и  $H_2O^*$ . Эти два экспериментальных факта свидетельствуют о том, что регистрируемое излучение частиц углей связано с протеканием химических реакций, а не тепловым дополнительный Производилась нагревом. Был проведен эксперимент. видеосъемка излучения частицы угля марки Ж размером 0,4×0,4 мм при воздействии импульса лазера с различными плотностями энергии. Отдельные кадры видеозаписи приведены на рисунках 3.25 и 3.26. При плотности энергии лазерного импульса  $H = H_{cr}^{(1)}$  (рисунок 3.26*a*) наблюдаются отдельно светящиеся точки размером ≥ 1 мкм. При увеличении плотности энергии лазерного излучения число светящихся точек увеличивается (рисунок 3.26б). При достижении плотности энергии лазерного импульса  $H = H_{cr}^{(2)}$  наблюдается зажигание частицы угля с выходом летучих веществ (рисунок 3.26в).



Рисунок 3.25. Микрофотография частицы угля марки Ж размером 0,4×0,4 мм



(в)

Рисунок 3.26. Микрофотографии излучения пламени частицы угля марки Ж размером 0,4×0,4 мм при воздействии импульса лазера с различными плотностями энергии: (*a*) –  $H = H_{cr}^{(1)}$ ; (*б*) –  $H_{cr}^{(1)} < H < H_{cr}^{(2)}$ ; (*в*) –  $H = H_{cr}^{(2)}$ 

Эти факты позволяют сделать вывод, что на первой стадии 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. При этом летучие вещества, выделяющиеся при термическом разложении микровыступов, перекрывают доступ кислорода воздуха к ним и гасят реакцию горения, что и приводит к наблюдаемой пичковой форме импульса излучения пламени образца угля (раздел 3.2, рисунок 3.7*a*). Такой механизм первой стадии зажигания характерен для всех частиц исследованных марок углей и определяется наличием микровыступов. Первые пороги зажигания частиц углей (рис 3.19*a*) практически не зависят от содержания летучих веществ. Большие доверительные интервалы при  $H = H_{cr}^{(1)}$  связаны с индивидуальными особенностями частиц углей, количеством и размерами микровыступов. Необходимо отметить, что в работе [139] продемонстрировано наличие микровыступов на частицах угля методами сканирующей электронной и атомносиловой микроскопии.

При увеличении плотности энергии  $H_{cr}^{(1)} < H < H_{cr}^{(2)}$  происходит развитие химических реакций на всей облученной поверхности частиц углей, что вызывает их нагрев.

При плотности энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$  наблюдается выход и зажигание летучих веществ (рисунок 3.26*в*). В разделе 3.2 показано, что при плотности энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$  выход и зажигание летучих веществ начинается через ~ 400–500 мкс после начала лазерного импульса и продолжается в миллисекундном временном интервале. Как отмечалось ранее, при достижении  $H = H_{cr}^{(2)}$  над образцами углей появляется пламя высотой  $h \sim 3-5$  мм.

Продолжительность горения на второй стадии зажигания сокращается при увеличении плотности энергии лазерного излучения  $H > H_{cr}^{(2)}$  (раздел 3.2, рисунок 3.8 и 3.9). Поскольку увеличение H приводит к росту температуры частиц угля, можно сделать вывод, что химические реакции на второй стадии зажигания являются термоактивированными.

Теоретические расчеты [140, 141] показывают, что увеличение температуры частиц углей, в первую очередь, приводит к разрыву алифатических цепочек в макромолекуле угля, что может приводить к образованию полукокса, смолы и летучих веществ. По-видимому, на второй стадии зажигания наблюдается именно этот процесс. В работе [74] 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, описывающееся формулой Планка. Последнее может принадлежать вылетающим раскаленным частицам угля, либо макромолекулам смолы, как это считается в [142].

Истинный второй порог зажигания  $H_{cr}^{(2ист)}$  слабо зависит от содержания летучих веществ в исследованных углях в погрешности эксперимента. Объяснение этого факта требует отельных исследований.

На третьей стадии зажигания с уменьшением содержания летучих веществ сокращается продолжительность горения частиц углей (раздел 3.2, рисунки 3.10–3.12) и возрастает истинный третий порог зажигания  $H_{cr}^{(3ист)}$ . Как уже говорилось, при  $H = H_{cr}^{(3)}$  над образцами углей наблюдается пламя. Высота пламени для частиц угля марки Б достигает 10 см, для частиц каменных углей – 5 см. В теоретической работе [141] 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 [143]. Если принять качественное объяснение процессов на второй стадии зажигания, изложенное выше, то на третьей стадии, по-видимому, происходит зажигание ароматической части нелетучего остатка угля. В этом случае понятно возрастание истинного третьего порога зажигания  $H_{cr}^{(3ист)}$  и сокращение длительности горения. С увеличением степени ароматичности углей возрастает термическая стойкость макромолекулы угля, что и приводит к наблюдаемым эффектам.

#### 3.4. Выводы по третьей главе

- 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  $H_{cr}^{(1)}$ , обнаружено свечение пламени СО и возбужденных молекул  $H_2^*$  и  $H_2O^*$ . При превышении плотности энергии лазерного излучения значений  $H \ge H_{cr}^{(2)}$  происходит зажигание поверхности частиц угля с выходом летучих веществ. Спектры включают свечение вылетающих углеродных частиц, пламени СО, возбужденных молекул  $H_2^*$  и  $H_2O^*$  [144, 145].
- 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*<sub>cr</sub> для каждой марки угля [146–148].
- 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 ~ 10 мс, длительность горения на третьей стадии зажигания лежит во временном интервале 40–150 мс для частиц углей различных марок [146–148].
- 4. Для частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К наблюдаются близкие значения первого порога зажигания H<sub>cr</sub><sup>(1ист)</sup>. Второй порог зажигания H<sub>cr</sub><sup>(2ист)</sup> частиц углей слабо зависит от содержания летучих веществ. Третий порог зажигания H<sub>cr</sub><sup>(3ист)</sup> частиц углей возрастает с уменьшением содержания летучих веществ.

### ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГОРЕНИЯ ТАБЛЕТИРОВАННЫХ ОБРАЗЦОВ УГЛЕЙ МАРОК Б И ДГ В СРЕДЕ ВОЗДУХА, ПИРОЛИЗА ТАБЛЕТИРОВАННЫХ ОБАРЗЦОВ УГЛЯ МАРКИ Б В СРЕДЕ АРГОНА МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

В данной главе приведены результаты исследований процесса горения таблетированных образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха при лазерном воздействии, а также лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона масс-спектрометрическим методом.

# 4.1. Исследование процесса горения таблетированных образцов углей марок Б и ДГ при лазерном воздействии в среде воздуха масс-спектрометрическим методом

Характеристика используемых углей приведена в разделе 2.1.2. Методика подготовки таблетированных образцов из микронных частиц углей подробно описана в разделе 2.2.2. Методика проведения масс-спектрометрических исследований газообразных продуктов описана в разделе 2.8.

Для проведения эксперимента образец угля помещался в герметическую экспериментальную камеру (раздел 2.8.3, рисунок 2.13, поз. 6). Затем камера закрывалась. В камере создавалось начальное давление 8,8<sup>·104</sup> Па. Системы напуска и откачки перекрывались запорными вентилями (раздел 2.8.3, рисунок 2.13, поз. 9 и 12).

При исследовании процесса горения таблетированных образцов углей энергетические характеристики лазерного излучения были следующими: энергия в лазерном импульсе W = 210 мДж, плотность энергии импульса H = 1,5 Дж/см<sup>2</sup>, мощность в импульсе P = 1,75 кВт, плотность мощности в импульсе E = 12,5 кВт/см<sup>2</sup>. Длительность импульса  $\tau_u = 120$  мкс. Частота следования импульсов  $F_u = 3, 6$  и 9 Гц.

В первой серии опытов  $F_u = 3$  Гц. Длительность воздействия лазерного излучения и время анализа газообразных продуктов составляло  $1,2 \cdot 10^3$  с. При этом суммарная доза энергии лазерного излучения  $W_{sum} = 0,75$  кДж, а суммарная плотность энергии  $H_{sum} = 5,4$  кДж/см<sup>2</sup>.

В аналогичных условиях проводились эксперименты при  $F_u = 6$  и 9 Гц. Во второй серии опытов с  $F_u = 6$  Гц  $W_{sum} = 1,5$  кДж, а  $H_{sum} = 10,8$  кДж/см<sup>2</sup>. В третьей серии опытов с  $F_u = 9$  Гц  $W_{sum} = 2,3$  кДж, а  $H_{sum} = 16,2$  кДж/см<sup>2</sup>. После прекращения воздействия лазерного излучения образец угля выдерживался в камере в течение 1 мин., затем камера разгерметизировалась. Перед проведением следующего эксперимента производилась очистка экспериментальной камеры от продуктов предыдущего опыта.

Предварительные эксперименты проводились в интервале м.е. от 1 до 300. При этом в масс-спектрах газообразных продуктов не были зарегистрированы высокомолекулярные пики. В последующих экспериментах массспектрометрический анализ проводился в интервале м.е. от 1 до 64. Время проведения одного измерения (от 1 до 64 м.е.) составляло 27 с.

Из зарегистрированных масс-спектров газообразных продуктов реакции воздействия лазерного излучения на образцы угля вычитался фоновый масс-спектр газообразных веществ. При регистрация фонового масс-спектра образец угля располагался в герметически закрытой экспериментальной камере.

В качестве примера на рисунке 4.1 приведены масс-спектры продуктов реакции воздействия лазерного излучения с *F*<sub>u</sub> = 6 Гц на образец, изготовленный из частиц угля марки Б (в дальнейшем – образец угля марки Б), в момент времени 1000 с после начала воздействия.



Рисунок 4.1. Масс-спектры продуктов реакции воздействия лазерного излучения на образец угля марки Б в момент времени *t* = 1000 с после начала лазерного воздействия (*F<sub>u</sub>* = 6 Гц): (*a*) – CO<sub>2</sub>; (*б*) – H<sub>2</sub>; (*в*) – H<sub>2</sub>O. На вставке для наглядности, пики с малой интенсивностью представлены увеличенные в масштабе в 87 раз (рисунок 4.1*a*).

При импульсно-периодическом лазерном воздействии в масс-спектрах газообразных продуктов зарегистрированы пики с массовыми числами  $m/z = 44 [CO_2]^+$ , 28 [CO]<sup>+</sup>, 16 [O]<sup>+</sup>, 12 [C]<sup>+</sup>, 22 [CO<sub>2</sub>]<sup>++</sup> (рисунок 4.1*a*), соответствующие диоксиду углерода с пиком молекулярного иона m/z = 44.

Одновременно в опытах зарегистрированы пики с массовыми числами m/z = 2 [H<sub>2</sub>]<sup>+</sup> и 1 [H]<sup>+</sup>, соответствующие водороду с пиком молекулярного иона m/z = 2 (рисунок 4.16).

Также зарегистрированы пики с массовыми числами m/z = 18 [H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>, 17 [OH]<sup>+</sup>, 16 [O]<sup>+</sup> (рисунок 4.1*в*). Данные пики соответствуют парам воды с пиком

молекулярного иона m/z = 18. Достаточно высокие интенсивности пиков, соответствующих парам воды, свидетельствуют о протекании следующих процессов: осуществляется испарение влаги из образца угля, инициируется горение летучих веществ с образованием диоксида углерода и воды.

Увеличенное содержание водорода и диоксида углерода в зарегистрированных продуктах можно объяснить возможным протеканием реакции взаимодействия водяных паров с углеродом и протеканием реакции паровой конверсии СО [149].

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 + 131 \, \mathrm{к} \mathrm{Д} \mathrm{ж}/\mathrm{моль}$$
 (4.1)

$$CO + H_2O \to CO_2 + H_2 - 41.2$$
 кДж/моль (4.2)

Согласно [149] реакции (4.1, 4.2) протекают при температуре, превышающей 1300 К. Образование водорода обнаружено при пиролизе углей в ряде работ, например, при пропускании смеси азота с водяным паром через образец кокса в интервале температур 1100–1700 К [150], при лазерном пиролизе в высоком вакууме в интервале температур 540–1300 К [88, 97] и инертных средах в интервале температур 1100–1500 К [94, 98, 100], а также при фильтрационном горении древесных [151] и ископаемых углей [152, 153].

В [154] показано, что при воздействии непрерывного излучения CO<sub>2</sub>-лазера поверхность образца угля может достигать T = 1350-1450 К. При импульсном лазерном воздействии температура поверхность образца угля может достигать больших значений. К примеру, в разделе 3.3 показано, что поверхность образца угля во время воздействия лазерного импульса с плотностью энергии  $H_{cr}^{(1)} \leq H < H_{cr}^{(2)}$  достигает температуры  $T \sim 3100$  К (подробное описание методики исследования спектров излучения поверхности образцов углей во время воздействия лазерных импульсов приведено в разделе 2.4).

На рисунке 4.2 представлены зависимости изменения концентрации газообразных продуктов от времени воздействия лазерного излучения на образец угля марки Б при частотах следования импульсов лазерного излучения *F<sub>u</sub>* = 3, 6 и 9 Гц.



Рисунок 4.2. Зависимости изменения концентрации газообразных продуктов от времени воздействия лазерного излучения на образец угля марки Б при  $F_u = 3, 6$  и

9 Гц (
$$H = 1,5$$
 Дж/см<sup>2</sup>): ( $a$ ) – CO<sub>2</sub>; ( $\delta$ ) – H<sub>2</sub>; ( $e$ ) – H<sub>2</sub>O

В момент времени t = 1250 с экспериментальная камера разгерметизировалась

Увеличение концентрации диоксида углерода с увеличением *F*<sub>u</sub> объясняется возрастанием доли прореагировавшего образца угля, что видно из рисунка 4.3.

Снижение концентрации водорода с увеличением  $F_u$  также объясняется возрастанием доли прореагировавшего образца угля, что приводит к разложению органической массы угля, снижению концентрации углерода в образце и, как следствие, к уменьшению количества водорода, образующегося при взаимодействии паров воды с раскаленным углем (реакция 4.6 приведена далее по тексту, в обсуждении схемы образования конечных продуктов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O при нагреве угля лазерным излучением, на стр. 130).

На рисунке 4.3 приведены зависимости доли прореагировавших образцов углей марок Б и ДГ от частоты следования импульсов лазерного излучения.



Рисунок 4.3. Зависимости доли прореагировавших образцов углей марок Б и ДГ от частоты следования импульсов лазерного излучения. *H* = 1,5 Дж/см<sup>2</sup>, время воздействия лазерного излучения 500 с

Аналогичные измерения были проведены для угля марки ДГ. На рисунке 4.4 представлены зависимости изменения концентрации газообразных продуктов от времени воздействия лазерного излучения на образец, изготовленный из частиц угля марки ДГ (в дальнейшем – образец угля марки ДГ), при частотах следования импульсов лазерного излучения  $F_u = 3, 6$  и 9 Гц.







Рисунок 4.4. Зависимости изменения концентрации газообразных продуктов от времени воздействия лазерного излучения на образец угля марки ДГ при  $F_u = 3, 6$  и 9 Гц (H = 1,5 Дж/см<sup>2</sup>): (a) – CO<sub>2</sub>; (b) – H<sub>2</sub>; (b) – H<sub>2</sub>O

В момент времени t = 1250 с экспериментальная камера разгерметизировалась

Увеличение концентрации диоксида углерода с увеличением *F*<sub>u</sub>, как и в случае с образцом угля марки Б, объясняется возрастанием доли прореагировавшего образца, что видно из рисунка 4.3.

Увеличение концентрации водорода, а не уменьшение, как в случае с образцом угля марки Б, с увеличением F<sub>u</sub>, возможно, объясняется различием в теплофизических параметрах используемых марок углей и различной реакционной способностью используемого бурого и низкометаморфизованного каменного угля. Из рисунка 4.3 видно, что при воздействии лазерного излучения ( $H = 1.5 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 3 \ \Gamma$ ц) в течение 500 с на образец угля марки Б доля прореагировавшего образца составила ~ 0,67, на образец угля марки ДГ ~ 0,20. При поглощении энергии лазерного импульса поверхность образца угля нагревается до определенной После воздействия лазерного температуры. импульса происходит перераспределение поглощенной энергии по объему образца угля, вследствие чего нагреваются поверхностные слои образца. С увеличением F<sub>u</sub> возрастает температура нагрева поверхностных слоев образца угля. Можно предположить, что при импульсно-периодическом лазерном воздействии температура поверхностных слоев образца угля марки ДГ ниже, чем температура поверхностных слоев образца угля марки Б.

Предложим схему образования конечных продуктов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O при нагреве образца угля лазерным излучением.

Угольное вещество состоит из углеродного каркаса (C) наполненного смесью индивидуальных углеводородов ( $C_xH_y$ ). Тогда основные макрохимические реакции окисления компонентов можно записать следующим образом:

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO - 110.5$$
кДж/моль (4.3)

$$C + O_2 \to CO_2 - 393.5$$
кДж/моль (4.4)

$$C_{x}H_{y} + \left(x + \frac{y}{2}\right)O_{2} \rightarrow xCO_{2} + \left(\frac{y}{2}\right)H_{2}O$$

$$(4.5)$$

$$C + H_2 O \rightarrow CO + H_2 + 131.3$$
кДж/моль (4.6)

 $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2 - 41.2$  кДж/моль (4.7)

$$C + CO_2 \rightarrow 2CO + 172.5$$
кДж/моль (4.8)

Взаимодействие углерода и кислорода может протекать с образованием СО и CO<sub>2</sub> по реакциям (4.3) и (4.4). В случае избытка углерода, в результате протекания реакций (4.3) и (4.4) кислород будет полностью израсходован. Газообразные продукты реакции будут состоять из СО и CO<sub>2</sub>. В этих условиях равновесный состав газовой фазы будет определяться протеканием реакции (4.8).

Необходимо отметить, что регистрация СО в указанных условиях эксперимента затруднительна, поскольку в масс-спектрах пик молекулярного иона  $[CO]^+$  (m/z = 28) совпадает с пиком молекулярного иона  $[N_2]^+$  и пиком фрагментного иона  $[CO_2]^+$ , пики фрагментных ионов  $[CO]^+$  (m/z = 29, 14) совпадают с пиками фрагментных ионов  $[N_2]^+$ , пик фрагментного иона  $[CO]^+$  (m/z = 12) совпадает с пиком фрагментного иона  $[CO_2]^+$ , пик фрагментного иона  $[CO]^+$  (m/z = 12) совпадает с пиком фрагментного иона  $[CO_2]^+$ , пик фрагментного иона  $[CO]^+$  (m/z = 12)

Нагрев углеродного каркаса приводит к нагреву окружающих его углеводородов, которые при взаимодействии с кислородом воздуха могут привести к горению с образованием продуктов диоксида углерода и воды (реакция (4.5)).

При взаимодействии паров воды с раскаленным углем может образоваться монооксид углерода и молекулярный водород, который, возможно, является конечным продуктом (реакция (4.6)).

Монооксид углерода из реакции (4.6), в свою очередь, может вступать в реакцию с парами воды из реакции (4.5) с образованием конечных продуктов диоксида углерода и водорода (реакция (4.7)).

Таким образом даже на элементарных реакциях механизм окисления многокомпонентного вещества на примере углерода и смеси углеводородов является сложным многостадийным процессом, который включает в себя ряд параллельно-последовательных химических реакций.

Реальный механизм воздействия лазерного излучения на образце угля является сложным процессом, который не описывается несколькими реакциями. Для образования конечных продуктов CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O экспериментально

зарегистрированных в данной работе, необходимо протекания десятков параллельно-последовательных реакций с образованием промежуточных продуктов.

## 4.1.1. Оценка эффективности лазерного зажигания таблетированнных образцов угля марки Б

Проведена оценка эффективности лазерного зажигания таблетированных образцов угля марки Б. Характеристика угля приведена в разделе 2.1.2. Методика подготовки таблетированных образцов из микронных частиц угля подробно описана в разделе 2.2.2.

Методика проведения эксперимента следующая. Производилось взвешивание образцов угля до облучения. Затем 10 образцов последовательно подвергались воздействию лазерного излучения с частотой следования импульсов  $F_u = 3, 6$  и 9 Гц и плотностью энергии одиночного импульса H = 1,5 Дж/см<sup>2</sup> в течение 500 с. Производилось взвешивание после облучения и определение доли прореагировавшего образца на единицу массы:

$$\eta = \frac{\Delta m}{m_1},\tag{4.9}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \tag{4.10}$$

где *m*<sub>1</sub> и *m*<sub>2</sub> – масса образца угля до и после воздействия лазерного излучения.

Зависимость доли прореагировавшего образца угля марки Б от частоты следования импульсов лазерного излучения приведена на рисунке 4.3 (рисунок 4.3 приведен выше по тексту, на стр. 128).

При воздействии одиночным импульсом на образец угля наблюдается пламя высотой до 1 см. Из рисунка 4.3 видно, что продолжительное воздействие лазерного излучения с частотой следования импульсов  $F_u = 3$  Гц в течение 500 с приводит к сгоранию ~ 67 % массы образца. За 500 с образец угля подвергался воздействию 1500 импульсами лазерного излучения. Суммарная доза энергии лазерного излучения, воздействующая на образец, составила величину 0,32 кДж.

Теплота сгорания  $Q_i^r$  используемого угля на рабочее состояние составляет 15,6 МДж/кг [155], т.е. при доле прореагировавшего образца угля  $\eta = 0,67$  (~ 43,5 мг) выделяется 0,68 кДж теплоты. В [32] также установлено, что энергия, выделяемая при взаимодействии лазерного излучения с образцом угля, превышает падающую на него энергию лазерного излучения.

Для установления влияния  $F_u$  на величину  $\eta$  был проведен дополнительный эксперимент. Определялась доля прореагировавшего образца угля на единицу массы при одинаковой дозе энергии, воздействующей на образцы, равной 0,32 кДж при  $F_u = 3$ , 6 и 9 Гц. Время воздействия с  $F_u = 3$  Гц составляло 500 с, 6 Гц – 250 с, 9 Гц – 169 с. Независимо от  $F_u$  при дозе энергии, воздействующей на образцы угля, равной 0,32 кДж наблюдаются практически постоянные значения  $\eta = 0,65-0,71$ .

Приведенные экспериментальные данные получены без оптимизации камеры сгорания, окислительной газовой среды, а также длительности и плотности энергии лазерных импульсов. Это дает возможности повышения эффективности лазерноиндуцированного горения углей как по степени прореагировавшей массы образца, так и по отношению выделенной химической энергии к вложенной энергии лазерных импульсов.

## 4.2. Исследование лазерного пиролиза таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона масс-спектрометрическим методом

#### 4.2.1. Лазерный пиролиз таблетированных образцов угля марки Б

Характеристика угля приведена в разделе 2.1.2. Методика подготовки таблетированных образцов из микронных частиц угля подробно описана в разделе 2.2.2. Методика проведения масс-спектрометрических исследований газообразных продуктов описана в разделе 2.8.

Образец угля помещался в экспериментальную камеру, затем камера герметически закрывалась (раздел 2.8.3, рисунок 2.13, поз. 6). Производилась

откачка газов из объема камеры до остаточного давления 1 Па. После этого производился напуск аргона в камеру до давления 9,5·10<sup>4</sup> Па.

Как отмечалось в главе 3, при исследовании зависимостей интенсивности излучения пламен частиц углей от времени после воздействия единичных лазерных импульсов в режиме свободной генерации выделено три стадии зажигания с характерными порогами  $H_{cr}$  (критическая плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности зажигания). Значения порогов зажигания, приведенные в главе 3 разделе 3.3, получены с использованием частиц углей с размером  $l \le 63$  мкм. При исследовании лазерного пиролиза использовались образцы, изготовленные из частиц бурого угля с размером  $l \le 100$  мкм. Ранее в [74, 156, 157] установлены пороги зажигания  $H_{cr}$  частиц бурого угля с размером  $l \le 100$  мкм. На рисунке 4.5 представлены зависимости вероятности зажигания частиц угля марки Б от плотности энергии лазерного излучения H.



Рисунок 4.5. Зависимость вероятности зажигания частиц угля марки Б от плотности энергии лазерного излучения. Размер частиц угля *l* ≤ 100 мкм [74]

Согласно рисунку 4.5, выход летучих веществ (вторая стадия зажигания, порог  $H_{cr}^{(2)}$ ) из частиц угля марки Б в окислительной среде происходит при воздействии одиночным импульсом с плотностью энергии в диапазоне 1,4–2,5 Дж/см<sup>2</sup>.

Предварительные эксперименты по пиролизу показали, что при импульснопериодическом лазерном воздействии с плотностью энергии H > 1,95 Дж/см<sup>2</sup> образец угля разрушается, осуществляется вынос мелких частиц в газовую фазу. Стенки экспериментальной камеры покрываются налетом черного цвета. В то же время происходит забивание капиллярной трубки анализатора газов продуктами абляции образца угля, ЧТО затрудняет возможность проведения массспектрометрических измерений  $H > 1.95 \ \text{Дж/см}^2$ . Вследствие при ЭТОГО исследование лазерного пиролиза таблетированных образцов, изготовленных из частиц бурого угля (в дальнейшем – образец угля), было проведено при импульснопериодическом лазерном воздействии с H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup>.

В таблице 4.1 приведены энергетические характеристики импульсов лазерного излучения, используемых в опытах.

	Энергия в	Плотность	Мощность	Плотность
N⁰	импульсе <i>W</i> ,	энергии Н,	излучения Р,	мощности Е,
	мДж	Дж/см $^2$	кВт	$\kappa B T/c M^2$
1	160	1,15	1,33	9,62
2	177	1,28	1,48	10,65
3	190	1,38	1,58	11,43
4	225	1,62	1,88	13,53
5	270	1,95	2,25	16,24

Таблица 4.1. Энергетические характеристики импульсов лазерного излучения

Частота следования импульсов лазерного излучения составляла  $F_u = 6$  Гц. Длительность импульса составляла  $\tau_u = 120$  мкс.

Предварительные эксперименты проводились в интервале м.е. от 1 до 300. При этом в масс-спектрах газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов угля не были зарегистрированы высокомолекулярные пики. В последующих экспериментах масс-спектрометрический анализ проводился в интервале м.е. от 1 до 64. Время проведения одного измерения (от 1 до 64 м.е.) составляло 27 с. Из зарегистрированных масс-спектров газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов угля вычитался фоновый масс-спектр газообразных веществ. При регистрация фонового масс-спектра образец угля располагался в герметически закрытой экспериментальной камере, при этом в камере среда воздуха замещена на аргон.

Длительность воздействия лазерного излучения и время анализа газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов угля составляло 10<sup>4</sup> с.

В масс-спектрах газообразных продуктов зарегистрированы группы пиков с массовыми числами m/z = 2, 1 [H<sub>2</sub>]<sup>+</sup>; m/z = 18, 17, 16 [H<sub>2</sub>O]<sup>+</sup>; m/z = 16, 15, 14, 13 [CH<sub>4</sub>]<sup>+</sup>; m/z = 28, 12, 16, 29, 14 [CO]<sup>+</sup>; m/z = 44, 28, 16, 12, 22 [CO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>.

Первая группа пиков соответствует H<sub>2</sub> с пиком молекулярного иона m/z = 2, вторая группа пиков соответствует H<sub>2</sub>O с пиком молекулярного иона m/z = 18, третья группа пиков соответствует CH<sub>4</sub> с пиком молекулярного иона m/z = 16, четвертая группа пиков соответствует CO с пиком молекулярного иона m/z = 28 и пятая группа пиков соответствует CO<sub>2</sub> с пиком молекулярного иона m/z = 44.

На рисунках 4.6–4.10 приведены зависимости изменения концентрации продуктов пиролиза (CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub>) от времени воздействия лазерного излучения (H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) на образец угля.



Рисунок 4.6. Зависимость изменения концентрации диоксида углерода от времени воздействия лазерного излучения (H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) на

образец угля

Из рисунка 4.6 видно, что концентрация CO<sub>2</sub> возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения H и, независимо от H, достигает максимального значения за ~ 2000 с воздействия. При лазерном воздействии с H = (1,15-1,62) Дж/см<sup>2</sup> концентрация CO<sub>2</sub> после достижения максимального значения практически не изменяется. Однако при лазерном воздействии с H = 1,95 Дж/см<sup>2</sup> концентрация CO<sub>2</sub> после достижения максимального значения сос



Рисунок 4.7. Зависимость изменения концентрации паров воды от времени воздействия лазерного излучения (H = 1,15 и 1,95 Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) на образец угля

Для удобства восприятия рисунка 4.7, на нем не показаны кривые для H = (1,28–1,62) Дж/см<sup>2</sup>.

Концентрация H<sub>2</sub>O достигает максимального значения за ~ 500 с воздействия лазерного излучения. После ~ 500 с воздействия концентрация H<sub>2</sub>O снижается. Максимальная концентрация H<sub>2</sub>O слабо зависит от плотности энергии лазерного излучения *H*. Однако, чем выше *H*, тем быстрее снижается концентрация H<sub>2</sub>O после достижения максимального значения.



Рисунок 4.8. Зависимость изменения концентрации водорода от времени воздействия лазерного излучения (H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) на образец угля



Рисунок 4.9. Зависимость изменения концентрации монооксида углерода от времени воздействия лазерного излучения (H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) на образец угля



Рисунок 4.10. Зависимость изменения концентрации метана от времени воздействия лазерного излучения (*H* = (1,15–1,95) Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на образец угля

Из рисунков 4.8–4.10 видно, что концентрации H<sub>2</sub>, CO и CH<sub>4</sub> возрастают с увеличением плотности энергии лазерного излучения.

В разделе 3.3 показано, что поверхность порошкообразного образца угля во время воздействия лазерного импульса с плотностью энергии  $H_{cr}^{(1)} \le H < H_{cr}^{(2)}$ достигает температуры *T* ~ 3100 К (подробное описание методики исследования спектров излучения поверхности образцов углей во время воздействия лазерных импульсов приведено в разделе 2.4). При поглощении энергии лазерного импульса поверхность образца угля нагревается до определенной температуры. После воздействия лазерного импульса происходит перераспределение поглощенной энергии по объему образца угля, вследствие чего нагреваются поверхностные слои образца. Температура поверхностных слоев образца угля возрастает при воздействии, импульсно-периодическом лазерном результате В чего осуществляется образование газообразных продуктов пиролиза (рисунки 4.6-4.10).

Уменьшение концентрации CO<sub>2</sub> после ~ 2000 с лазерного воздействия с плотностью энергии H = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, возможно, объясняется протеканием реакции Белла-Будуара [150, 158, 159]:

$$C + CO_2 = 2CO + 172.5$$
 кДж/моль (4.11)

139

Действительно, при воздействии лазерного излучения с  $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$  концентрация CO<sub>2</sub> уменьшается (рисунок 4.6), а концентрация CO, наоборот, возрастает (рисунок 4.9) во временном интервале t > 2000 с.

Образование СО возможно также при термическом разложении угля в результате разрыва химических связей [160].

Снижение концентрации H<sub>2</sub>O объясняется возможным протеканием реакций взаимодействия водяного пара с раскаленным углеродом и протеканием реакции конверсии CO [150, 158, 159]:

$$C + H_2 O = CO + H_2 + 131.3$$
кДж/моль (4.12)

$$C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2 + 90.2$$
кДж/моль (4.13)

$$CO + H_2O = CO_2 + H_2 - 41.2$$
 кДж/моль (4.14)

С увеличением плотности энергии лазерного излучения возрастает температура нагрева образцов углей, что приводит к снижению концентрации H<sub>2</sub>O и увеличению концентрации H<sub>2</sub> (реакции (4.12–4.14).

Образование H<sub>2</sub> возможно также при термическом разложении угля.

Известно, что ископаемые угли обладают развитой пористой структурой [161, 162]. Метан в углях содержится в свободном состоянии в порах, адсорбирован на поверхности, а также может быть внедрен в матрицу угля [163, 164]. В работах [165, 166] установлено, что интенсивность десорбции CH<sub>4</sub> резко возрастает при размерах частиц угля менее 2 мм. В [167] для частиц угля марки Д с размером 0,2–0,25 мм показано, что продолжительность десорбции CH<sub>4</sub> составляет ~ 80 ч. При размере частиц угля 74–300 мкм продолжительность десорбции CH<sub>4</sub> составляет ~ 80 ч. При размере частиц угля 74–300 мкм продолжительность десорбции CH<sub>4</sub> составляет ~ 40 ч., при размере частиц угля < 74 мкм ~ 20 ч. [168]. В настоящей работе, при исследовании лазерного пиролиза, использовались частицы угля размером  $l \le 100$  мкм. Таким образом, учитывая большую продолжительность операций пробоотбора, пробоподготовки и подготовки эксперимента можно заключить, что зарегистрированный в экспериментах CH<sub>4</sub> – продукт лазерного пиролиза образцов угля, а не продукт десорбции.

Наличие CH<sub>4</sub> в продуктах пиролиза подтверждает возможное протекание реакции (4.15) [158, 159].

$$2C + 2H_2O = CH_4 + CO_2 + 15.3$$
 кДж/моль (4.15)

Образование СН<sub>4</sub> также может происходить по реакции (4.16) [158, 159]:

$$C + 2H_2 = CH_4 - 74.9$$
кДж/моль (4.16)

Следует отметить, что в диапазоне H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup> выход газообразных продуктов пиролиза с молекулярной массой больше ~ 44 м.е. не был обнаружен.

Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени  $t = 10^4$  с для образца, изготовленного из частиц угля марки Б, приведена на рисунке 4.11.



Рисунок 4.11. Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени 10<sup>4</sup> с для образца, изготовленного из частиц угля марки Б. *F*<sub>u</sub> = 6 Гц

В диапазоне H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup> объемная доля H<sub>2</sub> в составе газообразных продуктов пиролиза возрастает с увеличением плотности энергии в импульсе H, а объемная доля CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, наоборот, снижается. Значения объемных долей CO и CH<sub>4</sub> в этом диапазоне H близки постоянным.

Объемная доля горючих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) в смеси газообразных продуктов пиролиза при воздействии с H = 1,95 Дж/см<sup>2</sup> достигает  $\varphi = (93\pm4)$  %.

На рисунке 4.12 представлена зависимость выхода горючих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) на единицу массы прореагировавшего образца угля от плотности энергии в импульсе *H*. Методика расчета выхода горючих газов подробно описана в разделе 2.8.3, стр. 85.



Рисунок 4.12. Зависимость выхода горючих газов от плотности энергии в импульсе. По вспомогательной оси – зависимость доли прореагировавшего

образца угля от плотности энергии лазерного излучения.

 $F_u = 6 \ \Gamma$ ц, время воздействия лазерного излучения  $10^4 \ c$ 

В диапазоне H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup> выход горючих газов линейно возрастает и при H = 1,95 Дж/см<sup>2</sup> достигает  $n_{\rm fl} = (1,3\pm0,2)\cdot10^3$  см<sup>3</sup>/г (рисунок 4.12).

Известно, что образующиеся в момент воздействия лазерного импульса продукты термического разложения образца угля частично экранируют его поверхность от дальнейшего воздействия [28, 51, 53, 55, 56, 169]. Однако установлено, что доля прореагировавшего образца угля линейно возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения *H* (рисунок 4.12, по вспомогательной оси). Тогда, по-видимому, можно предположить, что в диапазоне

*H* = (1,15–1,95) Дж/см<sup>2</sup> эффект экранирования поверхности образца угля продуктами его термического разложения проявляется достаточно слабо.

Из рисунка 4.12 следует, что при  $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$  доля прореагировавшего образца угля составляет  $\Delta m/m_1 = 0,34\pm0,03$ . Содержание летучих веществ в образце угля составляет  $V^{\text{daf}} = 51,4$  % (раздел 2.1.2, таблица 2.2). Если учесть линейную зависимость выхода горючих газов от плотности энергии лазерного излучения (рисунок 4.12), то можно допустить, что в пределе возможен выход горючих газов  $n_{\text{fl}} \sim 1,9\cdot10^3 \text{ см}^3/\Gamma$ , что соответствует литературным данным при других способах инициирования пиролиза [150].

Было выполнено исследование морфологии поверхности образцов угля до и после лазерного воздействия с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390 LA с энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения JED 2300 (разрешение 133 эВ).

Микрофотографии поверхности образцов угля получены в режиме регистрации обратно рассеянных электронов и характеристического рентгеновского излучения.

Расчет процентного содержания каждого элемента на поверхности образцов угля проводился по полученным спектрам рентгеновского излучения с помощью программного обеспечения Analysis Station версии 3.62.07 компании JEOL Engineering с использованием бесстандартного метода ZAF.

На рисунке 4.13 приведены микрофотографии поверхности образца угля до лазерного воздействия.



Рисунок 4.13. Микрофотографии поверхности образца угля до лазерного воздействия

На рисунке 4.14 приведена микрофотография поверхности образца угля до лазерного воздействия, полученная в характеристическом рентгеновском излучении.


Рисунок 4.14. Микрофотография поверхности образца угля до лазерного воздействия, полученная в характеристическом рентгеновском излучении.

Синий цвет – Fe, красный цвет – Са, зеленый цвет – Si

В таблице 4.2 приведен химический состав поверхности, приведено относительное содержание химических элементов на поверхности образца угля до лазерного воздействия.

Таблица 4.2.	Относительное	содержание	химических	элементов	на	поверхности
образца угля	до лазерного во	здействия				

Element	Mass, %	Error, %	Atom, %
С	66,41	0,09	73,86
0	29,19	0,68	24,37
Na	0,04	0,20	0,03
Mg	0,15	0,15	0,08
Al	0,80	0,14	0,39
Si	1,12	0,14	0,53
S	0,44	0,11	0,18
K	0,03	0,17	0,01
Ca	1,13	0,20	0,38
Ti	0,02	0,25	0,01
Fe	0,68	0,47	0,16

На рисунке 4.15 приведены микрофотографии поверхности образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ }\Gamma\text{i}$ ) в течение  $10^4 \text{ c}$ .



Рисунок 4.15. Микрофотографии поверхности образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ Гц}$ ) в течение  $10^4 \text{ c}$ .

В таблице 4.3 приведен химический состав поверхности, приведено относительное содержание химических элементов на поверхности образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1.95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ }\Gamma\text{t}$ ) в течение  $10^4 \text{ c}$ .

Таблица 4.3. Относительное содержание химических элементов на поверхности образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ Гц}$ ) в течение  $10^4 \text{ c}$ 

Element	Mass, %	Error, %	Atom, %
С	30,78	0,08	45,82
0	32,78	0,20	36,64
Na	0,18	0,11	0,14
Mg	1,03	0,08	0,76
Al	4,38	0,07	2,90
Si	6,55	0,07	4,17
S	0,67	0,05	0,37
K	0,40	0,08	0,18
Ca	12,41	0,09	5,54
Ti	0,38	0,12	0,14
Fe	10,44	0,21	3,34

Из таблиц 4.2 и 4.3 видно, что в результате лазерного воздействия происходит термическое разложение органической массы угля, что приводит к значительному снижению концентрации углерода на поверхности образца угля и увеличению (в процентном отношении) содержания компонентов минеральной массы угля. Увеличенное содержание О на поверхности образца после лазерного воздействия, возможно, объясняется повторным окислением реакционноспособных центров поверхности образца при экспозиции на воздухе.

Анализ микрофотографий, приведенных на рисунках 4.13 и 4.15, показывает, что на поверхности образца угля после лазерного воздействия образуется оригинальная квазипериодическая столбчатая структура, диаметр единичных фрагментов достигает 100 мкм. Расстояние между этими столбчатыми фрагментами достигает 50 мкм. На вершинах фрагментов имеются сфероподобные образования, размер которых достигает 10 мкм.

На рисунке 4.16 приведена микрофотография поверхности образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ Гц}$ ) в течение  $10^4 \text{ с}$ , полученная в характеристическом рентгеновском излучении.



Рисунок 4.16. Микрофотография поверхности образца угля после лазерного воздействия (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) в течение 10<sup>4</sup> с, полученная в характеристическом рентгеновском излучении. Синий цвет – Fe, красный цвет – Ca, зеленый цвет – Si

Из рисунка 4.16 видно, что сфероподобные образования – оксидные соединений кремния и железа. Сферическая форма указывает на то, что соединения кремния и железа за время лазерного облучения нагреваются до температуры плавления. Согласно [170, 171] температура плавления SiO<sub>2</sub> достигает 1995 K, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 1838 K. Таким образом, можно заключить, что за время лазерного облучения температура поверхности образца угля может достигать T > 2000 K.

В [172, 173] установлено, что минеральная масса угля может оказывать каталитическое влияние на реакционную способность органической массы угля в процессе пиролиза. Тогда образование столбчатой структуры на поверхности образца угля при лазерном воздействии объясняется наличием минеральных включений в угле. При облучении образца, минеральные включения, не проявляющие каталитическую активность, претерпевают термическое воздействие и экранируют нижележащий участок органической массы угля от прямого лазерного воздействия. Неэкранированная органическая масса угля, находящаяся в контакте с каталитически активными минеральными включениями, подвергается

лазерному воздействию, происходит интенсивный пиролиз, и образуются глубоко проникающие пустоты между экранированными столбиками.

На рисунке 4.17 приведена предлагаемая схема формирования столбчатой структуры на поверхности образца угля при воздействии лазерного излучения. Для ясности понимания, включения, не проявляющие каталитическую активность и оказывающие экранирующий эффект, на схеме собирательно обозначены как Si, а включения, проявляющие каталитическую активность как Ca.



Рисунок 4.17. Схема формирования столбчатой структуры на поверхности образца угля при воздействии лазерного излучения

Полобные явления образования квазипериодических поверхностных структур наблюдаются на поверхностях металлов или полупроводников после лазерного воздействия с интенсивностью излучения близкой к порогу плавления материала, при этом образуется периодическая решетчатая структура с периодом, равным ~ длине волны излучения [174]. При высоких интенсивностях лазерного воздействия может осуществляться испарение, абляция материала. Воздействие с интенсивностью абляции, излучения, превышающей порог приводит к формированию на поверхности материалов квазипериодических конусов [175, 176].

Установленное явление эффекта экранирования поверхности образца включениями ранее наблюдалось при воздействии лазерного излучения на другие объекты, отличные от ископаемых углей. Эффект экранирования был показан в [177] при абляции ряда полимеров, содержащих инородные микровключения, при этом наблюдалось образование конусных структур. Также эффект экранирования наблюдается при использовании фазовых масок [178], а в [179] отмечалось образование столбчатой структуры, формирующейся при каталитической газификации графита барием.

## 4.2.2. Лазерный пиролиз таблетированных образцов частично деминерализованного угля марки Б

Как отмечалось в разделе 4.2.1, в [172, 173] установлено, что минеральная масса угля может оказывать влияние на реакционную способность органической массы угля в процессе пиролиза. Деминерализация угля может приводить к снижению реакционной способности органической массы [180, 181]. Включения щелочных и щелочноземельных металлов в угле оказывают каталитическое действие на процесс газификации [182–184]. Среди щелочноземельных металлов высокую каталитическую активность проявляют соединения кальция [185–187], соединения магния и бария менее активны [186, 188]. Также в [189, 190] установлено, что металлы подгруппы железа являются активными катализаторами процесса газификации углеродных материалов. Авторами [191] установлен ряд каталитической активности: Са > Na > Fe > Mn.

В этом отношении бурый уголь Тисульского месторождения представляет особый интерес для газификации, поскольку в составе его золы зарегистрировано высокое содержание CaO (23,1 %) и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12,4 %). Подробные результаты анализа элементного состава золы приведены в разделе 2.1.2, таблица 2.3.

Для установления влияния минеральной составляющей угля марки Б на процесс лазерного пиролиза была проведена частичная деминерализация угля методом кислотного разложения в концентрированной азотной кислоте с последующей фильтрацией и промыванием остатка до нейтральной реакции pH.

В таблице 4.4 приведены результаты технического анализа аналитических проб угля марки Б до и после частичной деминерализации.

Таблица 4.4. Результаты технического анализа аналитических проб угля марки Б до и после частичной деминерализации

Марка угля, месторождение,	Технический анал		ИЗ
размер частиц	$W^a,~\%$	$A^d$ , %	V <sup>daf</sup> , %
Б недеминерализованный, Тисульское месторождение, ≤ 100 мкм	11,1	9,5	51,4
Б частично деминерализованный, Тисульское месторождение, ≤ 100 мкм	8,3	1,1	46,6

 $W^{a}$  – содержание влаги,  $A^{d}$  – зольность,  $V^{daf}$  – выход летучих веществ.

Из таблицы 4.4 видно, что после частичной деминерализации содержание влаги в угле несколько снизилось, значительно снизилась зольность угля, незначительно снизилось содержание летучих веществ.

Методика проведения исследования процесса лазерного пиролиза образцов частично деминерализованного угля аналогична методике исследования, проведенного для образцов недеминерализованного угля (раздел 4.2.1).

На рисунках 4.18–4.22 приведены зависимости изменения концентрации продуктов пиролиза от времени воздействия лазерного излучения (H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) на образец, изготовленный из частиц частично деминерализованного угля марки Б (в дальнейшем – частично деминерализованный образец угля).



Рисунок 4.18. Зависимость изменения концентрации диоксида углерода от времени воздействия лазерного излучения (*H* = (1,15–1,95) Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на частично деминерализованный образец угля

Концентрация CO<sub>2</sub> возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения *H*. При  $H = 1,15 \text{ Дж/см}^2$  концентрация CO<sub>2</sub> достигает максимального значения за ~ 6000 с, при  $H = 1,38 \text{ Дж/см}^2$  за ~ 3500 с, а при H = 1,62 и 1,95 Дж/см<sup>2</sup> за ~ 1500 с. Сравнивая рисунки 4.6 и 4.18 видно, что как при воздействии лазерного излучения на недеминерализованные образцы угля ( $A^d = 9,5$  %), так и при воздействии лазерного излучения на частично деминерализованные образцы ( $A^d = 1,1$  %), образуется сопоставимое количество диоксида углерода.



Рисунок 4.19. Зависимость изменения концентрации паров воды от времени воздействия лазерного излучения (*H* = 1,15 и 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на частично деминерализованный образец угля

Для удобства восприятия рисунка 4.19, на нем не показаны кривые для *H* = 1,38 и 1,62 Дж/см<sup>2</sup>.

Концентрация H<sub>2</sub>O достигает максимального значения за ~ 500 с воздействия лазерного излучения. После 500 с воздействия концентрация H<sub>2</sub>O снижается.

Из рисунков 4.7 и 4.19 видно, что количество образующихся паров воды практически не зависит от минеральной составляющей исследуемого угля и от плотности энергии лазерного излучения.



Рисунок 4.20. Зависимость изменения концентрации водорода от времени воздействия лазерного излучения (*H* = (1,15–1,95) Дж/см<sup>2</sup>, *F*<sub>u</sub> = 6 Гц) на частично деминерализованный образец угля

Концентрация Н<sub>2</sub> возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения *H*. При  $H = 1,15 \text{ Дж/см}^2$  концентрация  $H_2$  возрастает в течение длительности эксперимента, при H = 1,38 и 1,62 Дж/см<sup>2</sup> концентрация H<sub>2</sub> достигает максимального значения за ~ 6000 с, при  $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$  за ~ 2000 с. Сравнивая рисунки 4.8 и 4.20 видно, что при воздействии лазерного излучения на недеминерализованные образцы угля ( $A^d = 9.5$  %) образуется значительно большее количество водорода, чем при воздействии лазерного излучения на частично  $(A^d = 1, 1 \%).$ образцы К примеру, деминерализованные при импульсновоздействии  $(H = 1.95 \text{ Дж/см}^2,$ периодическом лазерном  $F_u = 6 \Gamma$ ц) на недеминерализованный образец угля в течение 10<sup>4</sup> с концентрация образующегося

водорода в ~17 раз превышает концентрацию водорода, образующегося при аналогичных условиях воздействия на частично деминерализованный образец угля.



Рисунок 4.21. Зависимость изменения концентрации монооксида углерода от времени воздействия лазерного излучения (*H* = (1,15–1,95) Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на частично деминерализованный образец угля

Концентрация СО возрастает с увеличением Н. Для всех плотностей энергии Н наблюдается резкий рост концентрации СО в первые ~ 1000 с с последующим замедлением роста концентрации. Сравнивая рисунки 4.9 и 4.21 видно, что при воздействии лазерного излучения на недеминерализованные образцы угля ( $A^d = 9,5 \%$ ) образуется значительно большее количество монооксида воздействии углерода, чем при лазерного излучения на частично  $(A^d = 1, 1 \%).$ деминерализованные образцы К примеру, при импульсно- $(H = 1.95 \ \text{Дж/см}^2,$ лазерном воздействии  $F_u = 6 \Gamma$ ц) периодическом на недеминерализованный образец угля в течение 10<sup>4</sup> с концентрация образующегося монооксида углерода в ~ 4,5 раза превышает концентрацию монооксида углерода, образующегося воздействия при аналогичных условиях на частично деминерализованный образец угля.



Рисунок 4.22. Зависимость изменения концентрации метана от времени воздействия лазерного излучения (*H* = (1,15–1,95) Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на частично деминерализованный образец угля

Концентрация СН<sub>4</sub> возрастает с увеличением Н. Для всех плотностей энергии *H* наблюдается резкий рост концентрации CH<sub>4</sub> в первые ~ 2000 с с последующим замедлением роста концентрации. Сравнивая рисунки 4.10 и 4.22 видно, что при воздействии лазерного излучения на недеминерализованные образцы угля ( $A^d = 9.5$  %) образуется большее количество метана, чем при воздействии лазерного излучения на частично деминерализованные образцы (A<sup>d</sup> = 1,1 %). К примеру, при импульсно-периодическом лазерном воздействии  $(H = 1,95 \text{ Дж/см}^2, F_u = 6 \text{ } \Gamma \text{ц})$  на недеминерализованный образец угля в течение 10<sup>4</sup> с концентрация образующегося метана в ~ 1,7 раз превышает концентрацию метана, образующегося при аналогичных условиях воздействия частично на деминерализованный образец.

Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени  $t = 10^4$  с для частично деминерализованного образца угля приведена на рисунке 4.23.



Рисунок 4.23. Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени 10<sup>4</sup> с для частично деминерализованного образца угля. *F*<sub>u</sub> = 6 Гц

В диапазоне H = (1,15-1,95) Дж/см<sup>2</sup> объемная доля CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O в составе газообразных продуктов пиролиза снижается с увеличением плотности энергии в импульсе *H*, а объемная доля CO и H<sub>2</sub>, наоборот, возрастает. Значения объемной доли CH<sub>4</sub> в этом диапазоне *H* близки постоянным.

Объемная доля горючих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) в смеси газообразных продуктов пиролиза при лазерном воздействии с  $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$  на частично деминерализованный образец угля ( $A^d = 1,1$  %) достигает  $\varphi = (69\pm3)$  %. При аналогичных условиях эксперимента, объемная доля горючих газов в смеси газообразных продуктов пиролиза при воздействии лазерного излучения на недеминерализованный образец угля ( $A^d = 9,5$  %) достигает 93 % (раздел 4.2.1, рисунок 4.11), т.е. после частичной деминерализации, объемная доля горючих газов уменьшилась на ~ 24 %.

На рисунке 4.24 представлена зависимость выхода горючих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO) на единицу массы прореагировавшего частично деминерализованного образца угля от плотности энергии в импульсе *H*. Методика расчета выхода горючих газов подробно описана в разделе 2.8.3, стр. 85.



Рисунок 4.24. Зависимость выхода горючих газов от плотности энергии в импульсе. По вспомогательной оси – зависимость доли прореагировавшего частично деминерализованного образца угля от плотности энергии лазерного

излучения.  $F_u = 6 \Gamma \mu$ , время воздействия лазерного излучения  $10^4 c$ 

При лазерном воздействии ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ Гц}$ ) на частично деминерализованный образец угля ( $A^d = 1, 1$  %), выход горючих газов достигает  $n_{\rm fl} = (0.33 \pm 0.04) \cdot 10^3 \, \text{см}^3/\text{г}$ . При аналогичных условиях эксперимента, выход горючих газов из недеминерализованного образца ( $A^d = 9,5$  %) достигает ~ 1,3·10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>/г (раздел 4.2.1, рисунок 4.12), т.е. после частичной деминерализации, выход горючих газов снизился в ~ 4 раза. Незначительное снижение содержания после частичной деминерализации (51,4 % летучих веществ В угле недеминерализованном угле, 46,6 % в частично деминерализованном угле) не могло оказать такого сильного влияния на выход горючих газов. Таким образом, можно заключить, что минеральная составляющая Тисульского бурого угля оказывает существенное влияние на процесс пиролиза под воздействием лазерного излучения.

Зависимость доли прореагировавшего частично деминерализованного образца угля от плотности энергии лазерного излучения приведена на рисунке 4.24 (по вспомогательной оси).

Доля прореагировавшего частично деминерализованного образца угля  $(A^d = 1,1 \%)$  за время воздействия лазерного излучения  $(H = 1,95 \ \text{Дж/см}^2, F_u = 6 \ \Gamma \text{ц})$  составила  $\Delta m/m_1 = 0,20\pm0,02$ . При аналогичных условиях эксперимента, доля прореагировавшего недеминерализованного образца  $(A^d = 9,5 \%)$  составила ~ 0,34 (раздел 4.2.1, рисунок 4.12), т.е. после частичной деминерализации, доля прореагировавшего образца угля за время облучения снизилась практически в ~ 1,7 раз.

Как и в случае с недеминерализованным образцом угля, было выполнено исследование морфологии поверхности частично деминерализованного образца после лазерного воздействия с использованием сканирующего электронного микроскопа. Описание режимов исследования приведено в раздел 4.2.1, стр. 143.

На рисунке 4.25 приведены микрофотографии поверхности частично деминерализованного образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ }\Gamma \text{i}$ ) в течение  $10^4 \text{ c}$ .

В таблице 4.5 приведен химический состав поверхности, приведено относительное содержание химических элементов на поверхности частично деминерализованного образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \Gamma$ ц) в течение 10<sup>4</sup> с.

Таблица 4.5. Относительное содержание химических элементов на поверхности частично деминерализованного образца угля после лазерного воздействия  $(H = 1.95 \text{ Дж/см}^2, F_u = 6 \text{ }\Gamma\text{ц})$  в течение  $10^4$  с

Element	Mass, %	Error, %	Atom, %
С	92,35	0,27	94,17
0	7,58	4,22	5,81
S	0,07	0,54	0,03



Рисунок 4.25. Микрофотографии поверхности частично деминерализованного образца угля после лазерного воздействия (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) в течение 10<sup>4</sup> с

На рисунке 4.26 приведена микрофотография поверхности частично деминерализованного образца угля после лазерного воздействия ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \text{ Гц}$ ) в течение  $10^4$  с, полученная в характеристическом рентгеновском излучении.



Рисунок 4.26. Микрофотография поверхности частично деминерализованного образца угля после лазерного воздействия (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) в течение 10<sup>4</sup> с, полученная в характеристическом рентгеновском излучении.

Синий цвет – S, красный цвет – C, зеленый цвет – O

Из таблицы 4.5 и рисунка 4.26 видно, что поверхность частично деминерализованного образца угля содержит лишь органическую часть, минеральная часть отсутствует.

Из анализа рисунка 4.25 следует, что в результате импульснопериодического лазерного воздействия в течение  $10^4$  с на поверхности частично деминерализованного образца угля образуется губчатая структура. Таким образом приходим к выводу, что минеральная составляющая Тисульского бурого угля влияет на структуру поверхности образца, формирующуюся в результате воздействия лазерного излучения (H = 1.95 Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) в течение  $10^4$  с.

## 4.3. Выводы по четвертой главе

- При лазерном зажигании таблетированных образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха обнаружены следующие продукты горения: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O [192, 193].
- При лазерном пиролизе таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона обнаружены следующие продукты пиролиза: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub> [194].
- 3. При воздействии лазерного излучения (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на недеминерализованный образец угля марки Б в среде аргона за время 10<sup>4</sup> с выход горючих компонентов достигает *n*<sub>fl</sub> ~ 1,3·10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>/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 К [194].
- 4. При воздействии лазерного излучения (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на частично деминерализованный образец угля марки Б в среде аргона за время 10<sup>4</sup> с выход горючих компонентов достигает *n*<sub>fl</sub> ~ 0,33 · 10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>/г, при этом объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 69 % [195, 196].
- 5. Минеральная составляющая угля марки Б влияет на структуру поверхности таблетированного образца, формирующуюся в результате воздействия лазерного излучения (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) в среде аргона в течение 10<sup>4</sup> с. При воздействии лазерных импульсов на недеминерализованный образец образуется столбчатая структура, при воздействии на частично деминерализованный образец – губчатая структура [197, 198].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, серией разноплановых экспериментов, проведенных на частицах углей марок Б, ДГ, Г, Ж и К показана перспектива использования лазерного излучения для разработки новых методов лазерного розжига пылеугольного топлива; показана перспектива использования лазерного излучения для газификации угля, получения синтез-газа с помощью лазерного пиролиза углей.

Ниже приведена сводка выводов работы.

- 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  $H_{cr}^{(1)}$ , обнаружено свечение пламени СО и возбужденных молекул  $H_2^*$  и  $H_2O^*$ . При превышении плотности энергии лазерного излучения значений  $H \ge H_{cr}^{(2)}$  происходит зажигание поверхности частиц угля с выходом летучих веществ. Спектры включают свечение вылетающих углеродных частиц, пламени СО, возбужденных молекул  $H_2^*$  и  $H_2O^*$  [144, 145].
- 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*<sub>cr</sub> для каждой марки угля [146–148].
- 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 ~ 10 мс, длительность горения на третьей стадии зажигания лежит во временном интервале 40–150 мс для частиц углей различных марок [146–148].
- 4. Для частиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К наблюдаются близкие значения первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1ист)}$ . Второй порог зажигания  $H_{cr}^{(2ист)}$  частиц

углей слабо зависит от содержания летучих веществ. Третий порог зажигания  $H_{\rm cr}^{(3и {
m cT})}$  частиц углей возрастает с уменьшением содержания летучих веществ.

- При лазерном зажигании таблетированных образцов углей марок Б и ДГ в среде воздуха обнаружены следующие продукты горения: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O [192, 193].
- При лазерном пиролизе таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона обнаружены следующие продукты пиролиза: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, CO и CO<sub>2</sub> [194].
- 7. При воздействии лазерного излучения ( $H = 1,95 \text{ Дж/см}^2$ ,  $F_u = 6 \Gamma \mu$ ) на недеминерализованный образец угля марки Б в среде аргона за время  $10^4$  с выход горючих компонентов достигает  $n_{\rm fl} \sim 1,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\Gamma$ , при этом объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93 %. В этих условиях облучения температура поверхности образца может достигать T > 2000 К [194].
- При воздействии лазерного излучения (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) на частично деминерализованный образец угля марки Б в среде аргона за время 10<sup>4</sup> с выход горючих компонентов достигает *n*<sub>fl</sub> ~ 0,33 · 10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>/г, при этом объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 69 % [195, 196].
- 9. Минеральная составляющая угля марки Б влияет на структуру поверхности таблетированного образца, формирующуюся в результате воздействия лазерного излучения (*H* = 1,95 Дж/см<sup>2</sup>, *F<sub>u</sub>* = 6 Гц) в среде аргона в течение 10<sup>4</sup> с. При воздействии лазерных импульсов на недеминерализованный образец образуется столбчатая структура, при воздействии на частично деминерализованный образец – губчатая структура [197, 198].

Автор считает своим приятным долгом выразить искреннюю благодарность научному руководителю академику РАН, д.х.н., профессору Исмагилову З.Р., д.ф.-м.н., профессору Адуеву Б.П. и к.ф.-м.н. Нурмухаметову Д.Р. за всестороннюю помощь в работе, постоянное внимание и поддержку на протяжении всех этапов

исследования, а также к.ф.-м.н. Белокурову Г.М. за непосредственное участие в разработке методик экспериментов, д.ф.-м.н. Звекову А.А. за помощь в работе и обсуждение полученных результатов, к.х.н. Михайловой Е.С. за помощь в работе и проведение частичной деминерализации угля, к.х.н. Нелюбиной Н.В., к.ф.-м.н. Никитину А.П. за помощь в работе, к.т.н. Заостровскому А.Н. за проведение технического и элементного анализа углей, к.ф.-м.н. Созинову С.А. за проведение исследования морфологии поверхности угля методом сканирующей электронной микроскопии, к.х.н. Колмыкову Р.П. за проведение исследования элементного состава золы углей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 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.
- 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.
- 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.
- 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. Воробьев, Б. М. Уголь мира [Текст]. В 3 т. Т. 1. Глобальный аспект / Б.М. Воробьев. М.: Горная книга, 2007. 296 с. ISBN: 978-5-98672-048-7.
- 6. Воробьев, Б. М. Уголь мира [Текст]. В 3 т. Т. 3. Уголь Евразии / Б.М. Воробьев. М.: Горная книга, 2013. 752 с. ISBN: 978-5-98672-348-8.
- BP statistical review of World energy 2018. 2018. Vol. 67. P. 56. [Электронный pecypc]. URL: https://www.bp.com/content/dam/bp/businesssites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf (дата обращения: 13.04.2021).
- Конторович, А. Э., Эпов М.И., Эдер Л.В. Долгосрочные и среднесрочные факторы и сценарии развития глобальной энергетической системы в XXI веке [Текст] / А.Э. Конторович, М.И. Эпов, Л.В. Эдер // Геология и геофизика. – 2014. – Т. 55, № 5–6. – С. 689–700.
- 9. Мессерле, В. Е. Плазмохимические технологии переработки топлив [Текст] / В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко // Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2012. – Т. 55, № 4. – С. 30–34.

- 10.Ваврив, Д. М. Исследования процесса сжигания угольной пыли в экспериментальной СВЧ-плазменной горелке [Текст] / Д.М. Ваврив, П.М. Канило, Н.И. Расюк, А.В. Тымчик, В.Н. Бормотов, К.В. Костенко, А.В. Шевченко, Г.В. Соловьев, Л.В. Шевцова, С.А. Ермак, К. Шунеман // Промышленная теплотехника. – 2007. – Т. 29, № 2. – С. 47–54.
- 11.Попов, В. И. Влияние механохимической активации и микропомола на интенсивность горения твердого топлива [Текст] / В.И. Попов // Химия твердого топлива. – 2017. – № 1. – С 36–43.
- 12.Burdukov, A. P. Study of mechanically activated coal combustion / A.P. Burdukov,
   V.I. Popov, V.A. Faleev // Thermal science. 2009. Vol. 13, No. 1. P. 127–138.
- 13.Букатый, В. И. Горение углеродных частиц в мощном оптическом поле [Текст]
  / В.И. Букатый, А.М. Сагалаков, А.А. Тельнихин, А.М. Шайдук // Физика горения и взрыва. 1979. Т. 15, № 6. С. 46–50.
- 14.Букатый, В. И. Горение углеродных частиц, инициированное лазерным излучением [Текст] / В.И. Букатый, Ю.Д. Копытин, В.А. Погодаев // Известия ВУЗов СССР. – Физика. – 1983. – № 2. – С. 14–22.
- 15. Кузиковский, А. В. О горении твердых аэрозольных частиц под действием излучения СО<sub>2</sub>-лазера [Текст] / А.В. Кузиковский, В.А. Погодаев // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 5. С. 783–788.
- 16.Bunkin, F. V. Optical breakdown of gases induced by the thermal explosion of suspended macroscopic particles / F.V. Bunkin, V.V. Savranskil // JETP. – 1974. – Vol. 38. – P. 1091–1096.
- 17.Букатый, В. И. Динамика твердой микрочастицы в поле импульсного лазерного излучения [Текст] / В.И. Букатый, В.А. Погодаев, Д.П. Чапоров // ПМТФ. 1979. № 1. С. 30–34.
- 18.Калинчак, В. В. Устойчивые и критические режимы тепло- и массообмена углеродной частицы, находящейся в поле лазерного излучения [Текст] / В.В. Калинчак, С.Г. Орловская, А.В. Мандель // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 2. С. 27–32.

- 19.Букатый, В. И. Высокотемпературное горение углеродных частиц в поле интенсивного лазерного излучения [Текст] / В.И. Букатый, И.А. Суторихин // Физика горения и взрыва. – 1988. – Т. 24, № 3. – С. 9–11.
- 20.Калинчак, В. В. Горение и самопроизвольное потухание углеродной частицы в поле лазерного излучения [Текст] / В.В. Калинчак, С.Г. Орловская, А.В. Евдокимов, А.В. Мандель // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 50–56.
- 21.Калинчак, В. В. Гетерогенное воспламенение и потухание частицы с учетом теплопотерь излучением [Текст] / В.В. Калинчак, С.Г. Орловская, А.И. Калинчак // Инженерно-физический журнал. 1992. Т. 62, № 3. С. 436–442.
- 22. Глова, А. Ф. Особенности взаимодействия лазерного излучения с газопылевой средой [Текст] / А.Ф. Глова, А.Ю. Лысиков, М.М. Зверев // Квантовая электроника. 2009. Т. 39, № 6. С. 537–540.
- 23. Chen, J. C. Observation of laser ignition and combustion of pulverized coals / J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Ito // Fuel. 1995. Vol. 74, No. 3. P. 323–330.
- 24. Ubhayakar, S. K. Burning and extinction of a laser-ignited carbon particle in quiescent mixtures of oxygen and nitrogen / S.K. Ubhayakad, F.A. Williams // J. Electrochem. Soc.: Solid-state Science and Technology. 1976. Vol. 123, No. 5. P. 747–756.
- 25. Chen, J. C. Laser ignition of pulverized coals / J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato, K. Ito // Combustion and Flame. 1994. Vol. 97, No. 1. P. 107–117.
- 26.Chen, J. C. Ignition behavior of pulverized coals: experiments and modeling / J.C. Chen, M.D. Richardson, J. Zheng // 1998. – P. 157–162.
- 27.Yang, Q. Characteristics of plasma induced by interaction of a free-oscillated laser pulse with a coal target in air and combustible gas / Q. Yang, Z. Peng // International Journal of Hydrogen Energy. – 2010. – Vol. 35. – P. 4715–4722.
- 28.Бойко, В. М. Особенности развития инициируемого лазерным излучением зажигания угольных частиц [Текст] / В.М. Бойко, П. Воланьский, В.Ф. Климкин // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 71–77.

- 29. Taniguchi, M. Comparison of flame propagation properties of petroleum coke and coals of different rank / M. Taniguchi, H. Kobayashi, K. Kiyama, Y. Shimogori // Fuel. – 2009. – Vol. 88, No. 8. – P. 1478–1484.
- 30.**Zhang, DK.** Laser induced ignition of pulverized fuel particles / DK. Zhang // Combustion and Flame. 1992. Vol. 90, No. 2. P. 134–142.
- 31.**Dodoo, J. N. D.** Swelling of coal particles irradiated with well-characterized laser pulses / J.N.D. Dodoo, A.R. Ochran // Fuel. 1994. Vol. 73, No. 5. P. 773–778.
- 32.Воробьев, А. Я. Сжигание твердого топлива лазерным импульсом [Текст] / А.Я. Воробьев, М.Н. Либенсон // Письма в ЖТФ. 1990. Т. 16, № 19. С. 79– 83.
- 33.**Погодаев, В. А.** Частица каменного угля в интенсивном лазерном пучке [Текст] / В.А. Погодаев // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 1. С. 51–55.
- 34. Кузиковский, А. В. О горении твердых аэрозольных частиц под действием излучения СО<sub>2</sub>-лазера [Текст] / А.В. Кузиковский, В.А. Погодаев // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13, № 5. С. 783–788.
- 35.**Криндач,** Д. П. / Д.П. Криндач, Н.П. Новиков, Ю.И. Юдин // Механика полимеров. 1968. № 2.
- 36.Qu, M. Ignition and combustion of laser-heated pulverized coal / M. Qu, M. Ishigaki,
  M. Tokuda // Fuel. 1996. Vol. 75, No. 10. P. 1155–1160.
- 37.Norman, F. The dust explosion characteristics of coal dust in an oxygen enriched atmosphere / F. Norman, J. Berghmans, F. Verplaetsen // Procedia Engineering. – 2012. – Vol. 45. – P. 399–402.
- 38.Norman, F. The minimum ignition energy of coal dust in an oxygen enriched atmosphere / F. Norman, J. Berghmans, F. Verplaetsen // Chemical Engineering Transactions. – 2013. – Vol. 31. – P. 739–744.
- 39.Zhang, DK. The ignition of single pulverized coal particles: minimum laser power required / DK. Zhang, T.F. Wall, P.C. Hills // Fuel. – 1994. – Vol. 73, No. 5. – P. 647– 655.

- 40. Dubaniewicz, T. H. Ignition of methane-air mixtures by laser heated small particles/ T.H. Dubaniewicz, K.L. Cashdollar, G.M. Green, R.F. Chaiken // Journal of Loss Prevention in the Process Industries. – 2000. – Vol. 13, No. 3–5. – P. 349–359.
- 41.Hills, P. C. Explosion hazards of optical fibres in combustible environments / P.C. Hills, P.J. Samson // 7th International conference on optical fibre sensors: book of abstract, Sydney, 2–6 december 1990. P. 63–65.
- 42. Hills, P. C. Laser ignition of combustible gases by radiative heating of small particles / P.C. Hills, DK. Zhang, P.J. Sampson, T.F. Wall // Combustion and Flame. 1992. Vol. 91, No. 3–4. P. 399–412.
- 43. Zhang, DK. The ignition of coal particles and explosions in surrounding combustible gases during heating by laser irradiation / DK. Zhang, P.C. Hills, T.F. Wall, A.G. Tate // Fuel. 1992. Vol. 71, No. 10. P. 1206–1207.
- 44. Ассовский, И.Г. К теории зажигания топлива световым импульсом [Текст] / И.Г. Ассовский, О.И. Лейпунский // Физика горения и взрыва. 1980. Т. 16. № 1. С. 3–10.
- 45. Страковский, Л. Г. Воспламенение некоторых вторичных ВВ лазерным излучением [Текст] / Л.Г. Страковский, И.И. Улеков, Е.И. Фролов // Горение конденсированных систем: сб. тез. докл., Черноголовка, 1977. С. 8–12.
- 46. **Андреев, К. К.** Термическое разложение и горение взрывчатых веществ [Текст] / К.К. Андреев. М.: Наука, 1966. 347 с.
- 47.**Вилюнов, В. Н.** К тепловой теории зажигания [Текст] / В.Н. Вилюнов // Физика горения и взрыва. 1966. Т. 2, № 2. С. 77–82.
- 48.Ковальский, А. А. К вопросу о зажигании баллиститных порохов [Текст] / А.А. Ковальский, С.С. Хлевной, В.Ф. Михеев // Физика горения и взрыва. 1967. Т. 3, № 4. С. 527–541.
- 49.Merzhanov, A. G. The present state of the thermal ignition theory: An invited review
  / A.G. Merzhanov, A.E. Averson // Combustion and Flame. 1971. Vol. 16, No. 1. – pp. 89–124.

- 50. Вилюнов, В. Н. Зажигание конденсированного вещества при наличии боковых теплопотерь [Текст] / В.Н. Вилюнов, С.С. Хлевной // Физика горения и взрыва. 1974. Т. 10, № 4. С. 512–517.
- 51.Phuoc, T. X. High-energy Nd-YAG laser ignition of coals: Modeling analysis / T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.M. Ekmann // Combustion and Flame. – 1993. – Vol. 94, No. 4. – P. 349–362.
- 52. Annamalai, A. A theory on transition of ignition phase of coal particles / A. Annamalai, P. Durbetaki // Combustion and Flame. 1977. Vol. 29. P. 193–208.
- 53.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.
- 54. Kashiwagi, T. Experimental observation of radiative ignition mechanisms /
  T. Kashiwagi // Combustion and Flame. 1979. Vol. 34. P. 231–244.
- 55.Amos, B. Model of the ignition and flame development on a vaporizing combustible surface in a stagnation point flow: ignition by vapor fuel radiation absorption / B. Amos, A.C. Fernandez-Pello // Combustion Science and Technology. 1988. Vol. 62, No. 4–6. P. 331–343.
- 56.Blasi, C. Di. Numerical model of ignition processes of polymeric materials including gas-phase absorption of radiation / C.Di Blasi, S. Crescitelli, G. Russo, G. Cinque // Combustion and Flame. – 1991. – Vol. 83, No. 3–4. – P. 333–344.
- 57. Рябчук, Л. И. Воспламенение и потухание таблетки торфа при возбуждении химических реакций на поверхности [Текст] / Л.И. Рябчук, М.Н. Чесноков // Физика аэродисперсных систем. 2001. Т. 38. С. 118–126.
- 58.Рябчук, Л. И. Роль импульсного CO<sub>2</sub> лазерного облучения в теплообмене твердого топлива с газовой средой [Текст] / Л.И. Рябчук, М.Н. Чесноков // Физика аэродисперсных систем. – 2004. – Т. 41. – С. 163–168.
- 59. Рябчук, Л. И. Динамика воспламенения твердого топлива (торфа) при импульсном лазерном облучении [Текст] / Л.И. Рябчук, Т.Ф. Смагленко,

М.Н. Чесноков, С.Г. Орловская, И.С. Андрианова // Физика аэродисперсных систем. – 2005. – Т. 42. – С. 97–103.

- 60. Ассовский, И. Г. Эффекты нестационарного горения при зажигании топлива [Текст] / И.Г. Ассовский, З.Г. Закиров, О.И. Лейпунский // Химическая физика. – 1985. – Т. 4, № 10. – С. 1417–1422.
- 61.Дик, И.Г. Роль газовой фазы на переход в горение конденсирорванного вещества при зажигании радиационным потоком [Текст] / И.Г. Дик, Е.А. Саженова, А.М. Селиховкин // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 4. С. 7–12.
- 62.Михеев, В.Ф. Экспериментальное изучение критических условий при зажигании и горении порохов [Текст] / В.Ф. Михеев, Ю.В. Левашов // Физика горения и взрыва. – 1973. – Т. 9, № 4. – С. 506–510.
- 63.Бородаенко, Д. А. Методы исследования угля лазерными импульсами [Текст]
  / Д.А. Бородаенко, Р.Ю. Ковалев, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев,
  Н.В. Нелюбина, А.П. Никитин // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения: сб. тез. докл., Кемерово, 23–24 апреля 2015. С. 9.
- 64.Ковалев, Р. Ю. Исследование зажигания бурого угля лазерными импульсами [Текст] / Р.Ю. Ковалев, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев, Н.В. Нелюбина, А.Н. Заостровский // Актуальные вопросы углехимии и химического материаловедения: сб. тез. докл., Кемерово, 23–24 апреля 2015. – С. 28.
- 65.Ковалев, Р. Ю. Спектрально-кинетические закономерности воспламенения бурого угля лазерными импульсами наносекундной длительности [Текст] / Р.Ю. Ковалев, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев, Н.В. Нелюбина, А.Н. Заостровский, З.Р. Исмагилов, А.В. Гудилин // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 04–07 октября 2015. С. 10.
- 66. Адуев, Б. П. Зажигание бурого угля лазерными импульсами неодимового лазера в режиме свободной генерации [Текст] / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, А.Н. Заостровский, З.Р. Исмагилов // Международный

Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 04–07 октября 2015. – С. 9.

- 67. Ковалев, Р. Ю. Исследование зажигания угля лазерными импульсами [Текст] / Р.Ю. Ковалев // Конференция молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие 2016»: сб. тез. докл., Кемерово, 11–13 мая 2016. С. 129–137.
- 68.Ковалев, Р.Ю. Спектрально-кинетические и пороговые характеристики зажигания углей при воздействии лазерного излучения [Текст] / Р.Ю. Ковалев, Д.Р. Нурмухаметов, А.Н. Заостровский, Б.П. Адуев, З.Р. Исмагилов // Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации»: сб. тез. докл., Кемерово, 09 декабря 2016. – С. 449–451.
- 69. Адуев, Б. П. Лазерное зажигание низкометаморфизованного угля [Текст] / 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.
- 70. Адуев, Б. П. Лазерное зажигание смесевых составов бурого угля и тетранитропентаэритрита [Текст] / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, А.П. Никитин, Н.В. Нелюбина, Г.М. Белокуров // Вестник Кемеровского государственного университета. 2015. Т. 64, № 4–3. С. 225–228.
- 71.Ковалев, Р. Ю. Влияние размера частиц угольной пыли на порог лазерного зажигания [Текст] / Р.Ю. Ковалев // Конференция молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие – 2017»: сб. тез. докл., Кемерово, 16–18 мая 2017. – С. 178– 184.
- 72.Ковалев, Р. Ю. Спектрально-кинетические характеристики и пороговые характеристики воспламенения угля в виде таблеток, при воздействии лазерных импульсов различной длительностью [Текст] / Р.Ю. Ковалев, А.Н. Заостровский, Д.Р. Нурмухаметов // Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации»: сб. тез. докл., Кемерово, 15 декабря 2017. С. 392–395.

- 73.Ковалев, Р.Ю. Спектрально-кинетические характеристики и пороговые характеристики воспламенения углей Кузнецкого угольного бассейна [Текст] / Р.Ю. Ковалев // Конференция молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие 2018»: сб. тез. докл., Кемерово, 10–12 апреля 2018. С. 98–109.
- 74. Адуев, Б. П. Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля [Текст] / 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.
- 75.Lesch, J. E. (ed.). The German Chemical Industry in the Twentieth Century. / J.E. Lesch. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2000. –472 p. ISBN: 0-7923-6487-2.
- 76. Ахметов, С. А. Технология глубокой переработки нефти и газа [Текст] / С.А. Ахметов. Уфа: Гилем, 2002. 672 с. ISBN: 5-7501-0296-3.
- 77.Dyk, J. C. Syngas production from South African coal sources using Sasol-Lurgi gasifiers / J.C. Dyk, M.J. Keyser, M. Coertzen // International Journal of Coal Geology. – 2006. – Vol. 65, No. 3–4. – P. 243–253.
- 78. Исламов, С. Р. Расчет пылеугольной газификации с использованием равновесной модели [Текст] / С.Р. Исламов, В.А. Суслов, В.В. Иванов // Химия твердого топлива. 1987. № 4. С. 103–106.
- 79. Исламов, С. Р. Расчет основных технологических параметров при газификации канско-ачинских углей в пылевидном состоянии [Текст] / С.Р. Исламов // Химия твердого топлива. 1991. № 1. С. 127–130.
- 80. Степанов, С. Г. Математическая модель газификации угля в слоевом реакторе [Текст] / С.Г. Степанов, С.Р. Исламов // Химия твердого топлива. 1991. № 2. С. 52–58.
- 81. Степанов, С. Г. Технология совмещенного производства полукокса и горючего газа из угля [Текст] / С.Г. Степанов, С.Р. Исламов, А.Б. Морозов // Уголь. – 2002. – № 6. – С. 27–29.

- 82.Пат. 2287011 Российская Федерация, МКИ С10Ј 3/68. Способ слоевой газификации угля [Текст] / Исламов С.Р., Степанов С.Г., Морозов А.Б. № 2005124137/04; заявл. 29.07.2005; опубл. 10.11.2006, бюл. 31.
- 83.Пат. 2345116 Российская Федерация, МКИ С10В 57/00, С10Ј 3/02. Способ получения кокса и синтез-газа при переработке угля [Текст] / Исламов С.Р., Степанов С.Г., Михалев И.О. – № 2007131530/04; заявл. 21.08.2007; опубл. 27.01.2009, бюл. 3.
- 84. Espinoza, R. L. Low temperature Fischer-Tropsch synthesis from a Sasol perspective
  / R.L. Espinoza, A.P. Steynberg, B. Jager, A.C. Vosloo // Applied Catalysis A:
  General. 1999. Vol. 186, No. 1–2. P. 13–26.
- 85.Comolli, A. G. The Shenhua coal direct liquefaction plant / A.G. Comolli, T.L.K. Lee, G.A. Popper, P. Zhou // Fuel Processing Technology. – 1999. – Vol. 59, No. 2–3. – P. 207–215.
- 86. Nolan, P. Coal Liquefaction, Shenhua Group, and China's energy security / P. Nolan,
  A. Shipman, H. Rui // European Management Journal. 2004. Vol. 22, No. 2. –
  P. 150–164.
- 87.Minchener, A. J. Coal gasification for advanced power generation / A.J. Minchener
  // Fuel. 2005. Vol. 84, No. 17. P. 2222–2235.
- 88.Moreland, H. Siemens Gasification and IGCC Update / H. Moreland // Power-GEN International, Orlando, 03 december 2008.
- 89. Галкин, Г. А. Лазерный пиролиз бурого угля в области низких энергий [Текст]
  / Г.А. Галкин, В.Н. Григорьев // Химия твердого топлива. 1981. № 3. С. 76–
  83.
- 90.Vanderborgh, N. E. High-energy (neodymium) laser pyrolysis of U.S. coals / N.E. Vanderborgh, W.J. Verzino, M.A. Fletcher, B.A. Nichols // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 1982. – Vol. 4, No. 1. – P. 21–31.
- 91.Dodoo, J.N.D. Structure and thermochemical kinetic studies of coal pyrolysis: Final technical report / J.N.D. Dodoo. Contract No. DEFG22-90PC90296. Maryland. 64 p.

- 92.Pyatenko, A. T. Experimental investigation of single coal particle devolatilization by laser heating / A.T. Pyatenko, S.V. Bukhman, V.S. Lebedinskii, V.M. Nasarov, I.Ya Tolmachev // Fuel. – 1992. – Vol. 71, No. 6. – P. 701–704.
- 93. Tripathi, A. Measurements and modeling of individual carbonaceous particle temperature profiles during fast CO<sub>2</sub> laser heating. Part 1: Model char / A. Tripathi, C.L. Vaughn, W. Meswadeh, H.L.C. Meuzelaar // Thermochimica Acta. – 2002. – Vol. 388, No. 1–2. – P. 183–197.
- 94. Tripathi, A. Measurements and modeling of individual carbonaceous particle temperature profiles during fast CO<sub>2</sub> laser heating. Part 2: Coals / A. Tripathi, C.L. Vaughn, W. Meswadeh, H.L.C. Meuzelaar // Thermochimica Acta. – 2002. – Vol. 388, No. 1–2. – P. 199–213.
- 95.Hanson, R. L. Characterization of coal by laser pyrolysis gas chromatography / R.L. Hanson, N.E. Vanderborgh, D.G. Brookins // Analytical Chemistry. – 1977. – Vol. 49, No. 3. – P. 390–395.
- 96.Joy, W. K. Laser heating of coal in the source of "time-of-flight" mass spectrometer / W.K. Joy, W.R. Ladner, E. Pritchard // Nature. 1968. Vol. 217. P. 640–641.
- 97.Joy, W. K. Laser heating of pulverized coal in the source of a time-of-flight mass spectrometer / W.K. Joy, W.R. Ladner, E. Pritchard // Fuel. – 1970. – Vol. 49, No. 1. – P. 26–38.
- 98.Sharkey, A. G. Gases from flash and laser irradiation of coal / A.G. Sharkey, J.L. Shultz, R.A. Friedel // Nature. – 1964. – Vol. 202. – P. 988–989.
- 99.Karn, F. S. Coal pyrolysis laser irradiation / F.S. Karn, R.A. Friedel, A.S. Sharkey // Fuel. – 1969. – Vol. 48, No. 3. – P. 297–303.
- 100. Karn, F. S. Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal / F.S. Karn, R.A. Friedel, A.S. Sharkey // Fuel. 1972. Vol. 51, No. 2. P. 113–115.
- 101. Karn, F. S. / F.S. Karn, J.M. Singer // Fuel. 1968. Vol. 4. P. 235-240.
- 102. Thomsen, M. S. Pressurized laser pyrolysis of coal / M.S. Thomsen, H. Egsgaard
  // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1995. Vol. 34, No. 2. P. 243–250.

- 103. Janitschke, W. Investigations of coals by on-line coupled laser desorption/gas chromatography/mass spectrometry (LD:GC:MS) / W. Janitschke, U. Möller, E. Uherek, K. Kleinermanns // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2000. Vol. 56, No. 1. P. 99–111.
- 104. Morgan, T. J. Isolation of size exclusion chromatography elution-fractions of coal and petroleum-derived samples and analysis by laser desorption mass spectrometry / T.J. Morgan, A. George, P. Alvarez, A.A. Herod, M. Millan, R. Kandiyoti // Energy Fuels. 2009. Vol. 23, No. 12. P. 6003–6014.
- 105. Mullins, O. C. contrasting perspective on asphaltene molecular weight. This comment vs the overview of A. A. Herod, K. D. Bartle, and R. Kandiyoti / O.C. Mullins, B. Martínez-Haya, A.G. Marshall // Energy Fuels. 2008. Vol. 3, No. 3. P. 1765–1773.
- 106. Karn, F. S. Distribution of gaseous products from laser pyrolysis of coals of various ranks / F.S. Karn, R.A. Friedel, A.S. Sharkey // Carbon. – 1967. – Vol. 5, No. 1. – P. 25–32.
- 107. Gao, H. Devolatilization characteristics of coal particles heated with a CO<sub>2</sub> laser controlled by double shutters: a simulation investigation / H. Gao, J. He, M. Nomura // Energy Fuels. 2010. Vol. 24, No. 1. P. 18–28.
- 108. Gao, H. Devolatilization characteristics of coal particles heated with CO<sub>2</sub> laser controlled by double shutters.
  1. An experimental investigation / H. Gao, M. Qu, M. Ishigaki // Energy Fuels. 2006. Vol. 20, No. 5. P. 2072–2078.
- 109. Thomas, C. G. Reactive (fusible) inertinite in pulverized fuel combustion:
  1. A laser microreactor technique / C.G. Thomas, M. Shibaoka, E. Gawronski,
  M.E. Gosnell, L.F. Brunckhorst, D. Phong-anant // Fuel. 1993. Vol. 72, No. 7. –
  P. 907–912.
- 110. Thomas, C.G. Reactive (fusible) inertinite in pulverized fuel combustion:
  2. Determination of reactive (fusible) inertinite / C.G. Thomas, M. Shibaoka,
  E. Gawronski, M.E. Gosnell, L.F. Brunckhorst, D. Phong-anant // Fuel. 1993. –
  Vol. 72, No. 7. P. 903–919.

- 111. Maswadeh, W. Development of a laser devolatilization gas chromatography/mass spectrometry technique for single coal particles / W. Maswadeh, N.S. Arnold, W.H. McClennen, A. Tripathi, J. DuBow, H.L.C. Meuzelaar // Energy Fuels. 1993. Vol. 7, No. 6. P. 1006–1012.
- 112. Stout, S. A. Lasers in organic petrology and organic geochemistry, II. In-situ laser micropyrolysis-GC:MS of coal macerals / S.A. Stout // International Journal of Coal Geology. – 1993. – Vol. 24, No. 1–4. – P. 309–331.
- 113. **Hadjizadah, R.** Laser pyrolysis of coal / R. Hadjizadah, D.L. Begley // Optics and Lasers in Engineering. 1990. Vol. 12, No. 1. P. 43–54.
- 114. Gasner, L. L. Microwave and conventional pyrolysis of a bituminous coal /
   L.L. Gasner, A.O. Denloye, T.M. Regan // Chemical Engineering Communications. –
   1986. Vol. 48. P. 349–354.
- 115. Nicholson, R. Plasma pyrolysis of coal / R. Nicholson, K. Littlewood // Nature. –
  1972. Vol. 236. P. 397–400.
- 116. Graves, R. D. Reactions of coal in a plasma jet / R.D. Graves, W. Kawa, R.W. Hiteshue // Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development. – 1966. – Vol. 5, No. 1. – P. 59–62.
- 117. Kodama, T. Fluidized bed coal gasification with CO<sub>2</sub> under direct irradiation with concentrated visible light / T. Kodama, Y. Kondoh, T. Tamagawa, A. Funatoh, KI. Shimizu, Y. Kitayama // Energy & Fuels. 2002. Vol. 16. P. 1264–1270.
- 118. Granger, A. F. The flash heating of pulverized coal / A.F. Granger, W.R. Ladner // Fuel. – 1970. – Vol. 49, No. 1. – P. 17–25.
- 119. Granger A. F. Letters to the editor / A.F. Granger, W.R. Ladner // Combustion and Flame. 1967. Vol. 11, No. 6. P. 517–520.
- 120. Швайко, В. Н. Экспериментальный комплекс для исследования спектрально-кинетических и пространственно-динамических характеристик взрывного разложения энергетических материалов [Текст] / В.Н. Швайко, А.Г. Кречетов, Б.П. Адуев // Журнал технической физики. – 2005. – Т.75, № 6. – С. 59–62.

- 121. А.с. 2004610837 от 05.04.04 РФ, РОСПАТЕНТ. Управление фотохронографом «Взгляд-2А» Сервер (Sight-2A Server) [Текст] / В.Н. Швайко.
- 122. А.с. 2004610835 от 05.04.04 РФ, РОСПАТЕНТ. Управление фотохронографом «Взгляд-2А» Клиент (Sight-2A Client) [Текст] / В.Н. Швайко.
- 123. А.с. 2004610836 от 05.04.04 РФ, РОСПАТЕНТ. Управление фотохронографом «Взгляд-2А» – Обработка (Sight-2A Processing) [Текст] / В.Н. Швайко.
- 124. **Magunov, A. N.** Spectral pyrometry (review) / A.N. Magunov // Instruments and Experimental Techniques. 2009. Vol. 52, No. 4. P. 451–472.
- 125. Адуев, Б. П. Измерение температуры продуктов взрыва тэна с включениями железа [Текст] / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, И.Ю. Лисков, Р.Ю. Ковалёв, Я.В. Крафт // Физика горения и взрыва. – 2017. – Т. 53, № 3. – С. 115–118.
- 126. Ван дер Варден, Б. Л. Математическая статистика [Текст] / Б.Л. Ван дер Ваден. М.: Издательство иностранной литературы, 1960. 436 с.
- 127. Зинченко, А. Д. Оптические характеристики некоторых порошкообразных ВВ [Текст] / А.Д. Зинченко, А.И. Погребнов, В.И. Таржанов, Б.Б. Токарев // Физика горения и взрыва. – 1992. – Т. 28, № 5. – С. 80–87.
- 128. Тиходеев, П. М. Световые измерения в светотехнике. (Фотометрия) [Текст]
   / П.М. Тиходеев. М.: Госэнергоиздат, 1962. 466 с.
- 129. Вейнберг, И. Каталог цветного стекла [Текст] / И. Вейнберг. М.: Машиностроение, 1967. 62 с.
- 130. SRS QMS 100 Series Gas Analyser. User's Manual [Электронный ресурс]. URL: https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/QMSm.pdf (дата обращения: 13.04.2021).
- 131. NIST Chemistry WebBook. Standard Reference Database [Электронный ресурс].
   URL: http://webbook.nist.gov/chemistry/ (дата обращения: 13.04.2021).

- 132. Рафальсон, А.Э. Масс-спектрометрические приборы [Текст] / А.Э. Рафальсон, А.М. Шерешевский. М.: Атомиздат, 1968. 236 с. ISBN: 978-5-4475-8009-4.
- 133. Боровая, М. С. Лаборант нефтяной и газовой лаборатории [Текст] / М.С. Боровая, Л.Г. Нехамкина. М.: Недра, 1990. 316 с. ISBN 5-247-00562-7.
- 134. Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения [Текст] / А. Гейдон М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.
- 135. Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров [Текст] / Р. Пирс,
   А. Гейдон М.: Издательство иностранной литературы, 1949. 248 с.
- 136. Адуев, Б. П. Лазерное зажигание и температура пламени низкоплотных смесевых составов бурого угля и тетранитрата пентаэритрита [Текст] / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов // Журнал прикладной спектроскопии. – 2020. – Т. 87, № 1. – С. 50–55.
- 137. Канторович, Б. В. Основы теории горения и газификации твердого топлива [Текст] / Б.В. Канторович. – М.: Издательство академии наук СССР, 1958. – 601 с.
- 138. Головина, Е.С. Исследование гетерогенного горения и газификации углерода и твердого топлива (обзор) // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 4. С. 25–34.
- 139. Song, Q. Effects of demineralization on the surface morphology, microcrystalline and thermal transformation characteristics of coal / Q. Song, H. Zhao, J. Jia, L. Yang, W. Lv, Q. Gu, X. Shu // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2020. Vol. 145. 104716.
- 140. 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.
- 141. 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.

- 142. 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.
- 143. 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.
- 144. Адуев, Б. П. Спектральные характеристики свечения поверхности частиц каменных углей во время воздействия лазерных импульсов в режиме свободной генерации [Текст] / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 12. – С. 1898–1904.
- 145. Aduev, B. P. Spectral-kinetic characteristics glow of fat coal at different stages of laser ignition / B.P. Aduev, Y.V. Kraft, D.R. Nurmukhametov, Z.R. Ismagilov, G.M. Belokurov // Proceedings - 2020 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020. – 2020. – No. 9241941. – P. 878–880.
- 146. Адуев, Б. П. Зажигание углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации [Текст] / Б.П. Адуев, Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, З.Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 6. – С. 549–555.
- 147. Адуев, Б. П. Зажигание каменных углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации [Текст] / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 3. – С. 442–448.
- 148. Адуев, Б. П. Энергетические характеристики зажигания и кинетика свечения пламен дисперсных частиц углей различных стадий метаморфизма при воздействии лазерных импульсов [Текст] / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, З.Р. Исмагилов //Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28, № 6. – С. 535–543.
- 149. Реми, Г. Курс неорганической химии [Текст] В 2 т. Т. 1. / Г. Реми. М.: Издательство иностранной литературы, 1963. – 922 с.
- 150. Головина, Е.С. Газификация кокса углей водяным паром [Текст] / Е.С. Головина, Б.Г. Арабаджиев, В.М. Кочан // Теплоэнергетика. 1995. № 8. С. 56–61.
- 151. Салганский, Е. А. Фильтрационное горение системы углерод-инертный материал в режиме со сверхадиабатическим разогревом / Е.А. Салганский, В.М. Кислов, С.В. Глазов, А.Ф. Жолудев, Г.Б. Манелис // Физика горения и взрыва. 2008. Т. 44, № 3. С. 30–38.
- 152. Toledo, T. M. Hybrid filtration combustion of natural gas and coal / T.M. Toledo, K.S. Utria, F.A. González, J.P. Zuñiga, A.V. Saveliev // International Journal of Hydrogen Energy. – 2012. – Vol. 37, No. 8. – P. 6942–6948.
- 153. Toledo, T. M. Syngas production from coal in presence of steam using filtration combustion / T.M. Toledo, S.K. Araus, A.D. Vasconcelo // International Journal of Hydrogen Energy. – 2015. – Vol. 40, No. 19. – P. 6340–6345.
- 154. Korotkikh, A. G. Ignition study of solid fuel samples by CO<sub>2</sub>-laser / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, I.V. Sorokin // 9th International seminar on flame structure: book of abstracts, Novosibirsk, 10–14 July 2017. – P. 60.
- 155. Марочный состав и потребительские свойства российских углей. Справочник [Текст]. – М.: Росинформуголь, 2017. – 355 с.
- 156. Nurmuhametov, D. R. Spectral and kinetic features of glow and gaseous products evolution from coals during irradiation with laser pulses / D.R. Nurmuhametov, R.Yu. Kovalev, Ja.V. Kraft, B.P. Aduev, G.M. Belokurov, Z.R. Ismagilov // 9th International seminar on flame structure: book of abstracts, Novosibirsk, 10–14 July 2017. – P. 72.
- 157. Ковалев, Р. Ю. Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания углей различной степени метаморфизма [Текст] / Р.Ю. Ковалев, Д.Р. Нурмухаметов, Я.В. Крафт, А.Н. Заостровский, Б.П. Адуев, З.Р. Исмагилов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 16–18 октября 2017. – С. 62.

- 158. Афанасьев, В. В. Анализ технологий газификации твердого топлива [Текст]
  / В.В. Афанасьев, В.Г. Ковалев, В.А. Тарасов // Вестник Чувашского университета. 2010. № 2. С. 194–205.
- 159. **Хузеев, М. В.** Паровая конверсия древесного угля с получением генераторного газа [Текст] / М.В. Хузеев, З.Г. Саттарова, В.И. Петров // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17, № 1. С. 94–96.
- 160. Solomon, P. R. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms / P.R. Solomon, A.S. Serio, E.M. Suuberg // Prog. Energy Combust. Sci. – 1992. – Vol. 18, No. 2. – P. 133–220.
- 161. Anderson, R. B. Sorption studies on American coals / R.B. Anderson, W.K. Hall, J.A. Lecky, K.C. Stein // The Journal of Physical Chemistry. – 1956. – Vol. 60, No. 11. – P. 1548–1558.
- 162. Gan, H. Nature of porosity in American coals / H. Gan, P.L. Walker, S.P. Nandi // Fuel. – 1972. – Vol. 51, No. 4. – P. 272–277.
- 163. Алексеев, А. Д. Закрытые поры ископаемых углей [Текст] / А.Д. Алесксеев, Т.А. Василенко, В.В. Сиполицкий // ФТПРПИ. – 1992. – № 2. – С. 96–106.
- 164. Алексеев А. Д. / А.Д. Алексеев, В.В. Синолицкий, Т.А. Василенко // ФТВД. 1993. – Т. 3, № 2. – С. 3–10.
- 165. Васильковский, В. А. Масштабный эффект в десорбции метана из каменного угля [Текст] / В.А. Васильковский, Д.А. Пономаренко // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2013. – № 13, ч. 1. – С. 75–84.
- 166. Barker-Read, G. R. Methane emission from coal and associated strata samples / G.R. Barker-Read, S.A. Radchenko // International Journal of Mining and Geological Engineering. – 1989. – Vol. 7, No. 2. – P. 101–126.
- 167. Васильковский, В. А. Особенности кинетики десорбции метана из каменного угля [Текст] / В.А. Васильковский, Е.В. Ульянова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2018. – № 49. – С. 235–248.
- 168. Airey, E. M. Gas emission from broken coal. An experimental and theoretical investigation / E.M. Airey // Int. J. Rack Mech. Min. Scl. – 1968. – Vol. 5, No. 6. – P. 475–494.

- 169. Длугунович, В. А. Оптические измерения температуры при лазерном нагреве поверхности твердых тел [Текст] / В.А. Длугунович, В.Н. Снопко // ЖПС. – Т. 28, № 2. – С. 233–237.
- 170. Мищенко, К. П. Краткий справочник физико-химических величин [Текст] / К.П. Мищенко, А.А. Равдель. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
- 171. Lide, D. R. (ed.). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th edition / D.R. Lide. Boca Raton: CRC Press LLC, 2004. 2660 p. ISBN: 9780849304842.
- 172. Li, Chun-Zhu. Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal / Chun-Zhu Li // Fuel. 2007. Vol. 86, No. 12–13. P. 1664–1683.
- 173. Samaras, P. The effect of mineral matter and pyrolysis conditions on the gasification of Greek lignite by carbon dioxide / P. Samaras, E. Diamadopoulos, G.P. Sakellaropoulos // Fuel. 1996. Vol. 75, No. 9. P. 1108–1114.
- 174. Young, J. F. Laser-induced periodic surface structure. III. Fluence regimes, the role of feedback, and details of the induced topography in germanium / J.F. Young, J.E. Sipe, H.M. van Driel // Physical Review B. 1984. Vol. 30, No. 4. P. 2001–2015.
- 175. Dolgaev, S. I. Formation of conical microstructures upon laser evaporation of solids / S.I. Dolgaev, S.V. Lavrishev, A.A. Lyalin, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev // Applied Physics A. – 2001. – Vol. 73, No. 2. – P. 177–181.
- 176. Crouch, C. H. Comparison of structure and properties of femtosecond and nanosecond laser-structured silicon / C.H. Crouch, J.E. Carey, J.M. Warrender, M.J. Aziz, E. Mazur, F.Y. Génin // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 84, No. 11. – P. 1850–1852.
- 177. Zakaria, R. B. 157 nm F<sub>2</sub> laser characterization and application to polymer ablation / R.B. Zakaria // Thesis Ph.D. University of Hull. 2009. 209 р. [Электронный ресурс]. URL: https://hydra.hull.ac.uk/assets/hull:5803a/content (дата обращения: 13.04.2021).
- 178. Lippert, T. Interaction of photons with polymers: from surface modification to ablation / T. Lippert // Plasma Processes and Polymers. 2005. Vol. 2, No. 7. P. 525–546.

- 179. Baker, R.T.K. Catalytic gasification of graphite by barium in steam, carbon dioxide, oxygen, and hydrogen / R.T.K. Baker, R.F. Lund, J.J. Chludzinski // Journal of Catalysis. – 1984. – Vol. 87, No. 1. – P. 255–264.
- 180. Kyotani, T. A TPD study of coal chars in relation to the catalysis of mineral matter
  / T. Kyotani, S. Karasawa, A. Tomita // Fuel. 1986. Vol. 65, No. 10. P. 1466– 1469.
- 181. Matsuoka, K. Transformation of alkali and alkaline earth metals in low rank coal during gasification / K. Matsuoka, T. Yamashita, K. Kuramoto, Y. Suzuki, A. Takaya, A. Tomita // Fuel. – 2008. – Vol. 87, No. 6. – P. 885–893.
- 182. Miura, K. Factors affecting the reactivity of coal chars during gasification, and indices representing reactivity / K. Miura, K. Hashimoto, P.L. Silveston // Fuel. – 1989. – Vol. 68, No. 11. – P. 1461–1475.
- 183. Lemaignen, L. Factors governing reactivity in low temperature coal gasification.
  Part II. An attempt to correlate conversions with inorganic and mineral constituents /
  L. Lemaignen, Y. Zhuo, G.P. Reed, D.R Dugwell, R Kandiyoti // Fuel. 2002. –
  Vol. 81, No. 3. P. 315–326.
- 184. Li, S. Catalytic gasification of gas-coal char in CO<sub>2</sub> / S. Li, Y. Cheng // Fuel. 1995. – Vol. 74, No. 3. – P. 456–458.
- 185. Hashimoto, K. Correlation of gasification rates of various coals measured by a rapid heating method in a steam atmosphere at relatively low temperatures / K. Hashimoto, K. Miura, T. Ueda // Fuel. 1986. Vol. 65, No. 11. P. 1516–1523.
- 186. Ohtsuka, Y. Calcium catalysed steam gasification of Yallourn brown coal /
  Y. Ohtsuka, A. Tomita // Fuel. 1986. Vol. 65, No. 12. P. 1653–1657.
- 187. Bayarsaikhan, B. Kinetics of steam gasification of nascent char from rapid pyrolysis of a Victorian brown coal / B. Bayarsaikhan, J.-I. Hayashi, T. Shimada, C. Sathe, T. Chiba // Fuel. – 2005. – Vol. 84, No. 12–13. – P. 1612–1621.
- 188. Kapteijn, F. CO<sub>2</sub> gasification of activated carbon catalyzed by earth alkaline elements / F. Kapteijn, H. Porre, J.A. Moulijn // AIChE J. – 1986. – Vol. 32, No. 4. – P. 691–695.

- 189. Hlittinger, K.J. Iron-catalyzed water vapour gasification of carbon / K.J. Hlittinger, J. Adler, G. Hermann // Carbon and coal gasification. Science and Technology (J.L. Figueiredo, J.A. Moulijn eds.). – Dordrecht/Boston/Lancaster: Martinus Nijhoff Publishers, 1986. – P. 213–230. – ISBN: 978-94-009-4382-7.
- 190. Tomita, A. Catalysis of carbon-gas reactions / A. Tomita // Catalysis Surveys from Asia. – 2001. – Vol. 5, No. 1. – P. 17–24.
- 191. Tomkow K. Capillary structure and reactivity of chars from brown coal humic acids containing Ca, Fe, Mn and Na / K. Tomkow, T. Sieminiewska, A. Jankowska, E. Broniek, M. Jasienko // Fuel. – 1986. – Vol. 65, No. 10. – P. 1423–1428.
- 192. Крафт, Я. В. Масс-спектрометрическое исследование выхода летучих продуктов из углей различной степени метаморфизма при лазерном воздействии [Текст] / Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев, З.Р. Исмагилов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 16–18 октября 2017. – С. 35.
- 193. 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.
- 194. Крафт, Я. В. Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения [Текст] / Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. – 2019. – № 3. – С. 5–16.
- 195. Крафт, Я. В. Влияние минеральной составляющей Кайчакского бурого угля на пиролиз под воздействием лазерного излучения / Я.В. Крафт // Ежегодная конференция молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие – 2019»: сб. тез. докл., Кемерово, 23–25 апреля 2019. – С. 134–144.
- 196. Kraft, Y. V. Pyrolysis of lignite under the laser radiation exposure / Y.V. Kraft,
  B.P. Aduev, D.R. Nurmukhametov, Z.R. Ismagilov // Proceedings 2020 7th
  International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects, EFRE 2020. –
  2020. No. 9242113. P. 900–905.

- 197. Крафт, Я.В. Лазерное микроструктурирование поверхности угольного образца [Текст] / Я.В. Крафт, Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, З.Р. Исмагилов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углехимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 6–10 октября 2019. – С. 36.
- 198. 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.