

УДК 66.092-977

ПИРОЛИЗ МИКРОЧАСТИЦ УГЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНЫХ ИМПУЛЬСОВ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Б. П. Адуев, Я. В. Крафт, В. Д. Волков, Н. В. Нелюбина

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово,
lesinko-iuxm@yandex.ru

Приведены результаты пиролиза таблетированных микрочастиц (1 г/см^3) бурого, длиннопламенного газового, газового, жирного и коксового углей в среде аргона при воздействии лазерных импульсов (1064 нм , 12 нс , 6 Гц , $0.2 \div 0.5 \text{ Дж/см}^2$), в результате которого происходит ряд нелинейных процессов: 1) абляция образцов взрывного характера с выбросом микрочастиц размерами $10 \div 60 \text{ мкм}$ при достижении плотности энергии излучения $0.1 \div 0.2 \text{ Дж/см}^2$; 2) оптический пробой, локализованный на микровыступах, на поверхности угольных частиц, испарение микровыступов и напыление тонкой пленки аморфного углерода на стенки реактора; 3) инициирование в каналах пробоя термохимических реакций, приводящих к выходу газообразных продуктов, концентрация которых нелинейно увеличивается с ростом плотности энергии лазерных импульсов. Зарегистрированы молекулярные газы H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 . Установлены зависимости состава газообразных продуктов пиролиза углей от их технических и генетических характеристик.

Ключевые слова: уголь, пиролиз, лазерное излучение, оптический пробой, масс-спектрометрия, абляция.

DOI 10.15372/FGV2023.9422

EDN RGJNAZ

ВВЕДЕНИЕ

В литературе накоплены данные по процессам термохимической конверсии угля (см., например, работы [1–6]). Особый интерес представляют исследования, проведенные в условиях высокоскоростного нагрева угля с быстрым пробоотбором продуктов пиролиза (например, [7, 8]). Подобные условия позволяют ограничить протекание вторичных реакций полимеризации и поликонденсации.

Мы предлагаем использовать лазерное излучение малой длительности для высокоскоростного нагрева угля, а анализ продуктов пиролиза проводить с помощью масс-спектрометра, работающего в режиме онлайн. Лазерное излучение использовалось ранее для исследования процессов термохимической конверсии углей [9–16]. В работах [9–13] показано, что при лазерном пиролизе углей преимущественно образуются низкомолекулярные газы: H_2 , CO и CH_4 . В [12] установлено, что объем образующихся газообразных продуктов лазерного пиролиза углей возрастает с уменьшением размера частиц угля. В работе [14] показано, что с ростом содержания водорода в органической массе угля, а также с увеличением показателя выхода летучих веществ возрастает объем образующихся газообразных продуктов лазерного пиролиза. В [15] установлено, что в результате воздействия излучения CO_2 -лазера секундной длительности при мощности излучения 130 Вт температура поверхности образца угля достигает 2900 К . В [16] показано, что увеличение времени воздействия и мощности лазерного излучения приводит к возрастанию выхода газообразных продуктов пиролиза в ограниченном диапазоне, но чрезмерное их увеличение может снизить выход продуктов пиролиза.

Оригинальность наших исследований заключается в использовании широкого набора углей, отражающего ряд метаморфизма углей. Ранее нами было проведено исследование пиролиза углей различных марок под воздействием импульсно-периодического микросекундного (120 мкс, 1064 нм) и наносекундного (10 нс, 532 нм) лазерного излучения [17–21]. В случае микросекундного лазерного излучения в составе газообразных продуктов пиролиза образцов бурого угля обнаружены H_2 , CH_4 , H_2O , CO и CO_2 [17, 18]. При лазерном пиролизе таблетированных образцов углей различных марок в среде аргона наблюдается корреляционная связь между долей прореагировавшего образца и техническими и генетическими характеристиками углей [18]. В случае наносекундного лазерного излучения, помимо ранее обнаруженных компонентов H_2 , CH_4 , H_2O , CO и CO_2 , зарегистрировано образование C_2H_2 . Установлено, что при воздействии наносекундного лазерного излучения на таблетированные образцы углей в среде аргона объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля возрастает с увеличением плотности энергии в определенном диапазоне [19, 21].

Настоящая работа является продолжением и развитием работ [17–21]. Представлены результаты исследования пиролиза таблетированных образцов углей различных марок при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения наносекундной длительности в условиях, аналогичных [20, 21], но с использованием первой гармоники YAG:Nd³⁺-лазера (14 нс, 1064 нм). Детальный анализ полученных экспериментальных данных позволил разделить вклады абляции и газообразования, предложить модель зависимости выхода газов от плотности энергии излучения в угольных материалах в процессе термохимической конверсии и установить связь образующихся газообразных продуктов с техническими и генетическими характеристиками углей.

Практическая значимость работы обусловлена перспективами разработки новых подходов к управлению процессами термического разложения углей. В частности, полученные результаты могут найти применение при разработке газогенераторов, предназначенных для преобразования угля в газообразное топливо и в сырье для синтеза химических продуктов, к примеру, для получения синтез-газа с последующим производством метанола, диметилового эфира. В [22] предложено газифицировать и воспламенять частицы угля воздействием лазерного излучения. В [23] предложен способ получения кокса сухой перегонкой путем нагревания загруженной в камеру коксования угольной массы до температуры 1100 °С излучением нескольких лазеров с большой плотностью энергии. Технический результат — снижение капитальных затрат, уменьшение себестоимости кокса и увеличение производительности установки для получения кокса [23].

1. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали угли Кузнецкого бассейна: бурый (Б), длиннопламенный газовый (ДГ), газовый (Г), жирный (Ж) и коксовый (К). В табл. 1 представлены результаты технического и элементного анализа углей. На элементном анализаторе Flash 2000 определяли содержание C, H, N, S, O, рассчитанные на органическую массу угля.

Показатели технического анализа углей определялись по стандартным методикам (ГОСТ Р 53357, 52917, 55660, 55661). Предел сходимости (т. е. расхождение результатов двух параллельных измерений, проведенных в одной лаборатории) по влажности бурого угля не превышал 3 %, а каменных углей — 0.3 %. Предел сходимости по выходу летучих веществ бурого угля не превышал 3 %, каменных — 0.5 %. Предел сходимости по зольности образцов углей не превышал 0.3 %.

С использованием этих результатов рассчитаны значения атомных отношений H/C

Таблица 1

Результаты технического и элементного анализа углей

Марка угля	Технический анализ, % (мас.)			Элементный анализ, % (мас.)					Н/С	О/С	f_a	d_r^d [24], г/см ³
	W^a	A^d	V^{daf}	С	Н	Н	С	О				
Б	11.8	10.1	53.3	61.4	5.1	1.0	0.5	31.9	1.00	0.42	0.57	1.65
ДГ	5.7	4.7	42.6	74.3	5.3	2.3	0.3	17.7	0.87	0.19	0.65	1.42
Г	1.2	3.3	40.4	81.3	5.8	3.1	0.2	9.6	0.85	0.09	0.67	1.31
Ж	0.8	7.8	33.3	80.2	5.2	3.0	0.4	11.2	0.78	0.11	0.72	1.40
К	0.6	4.9	21.3	87.7	4.6	2.2	0.4	5.1	0.64	0.05	0.81	1.37

Примечания. W^a — влажность аналитическая, A^d — зольность на сухую массу, V^{daf} — показатель выхода летучих веществ на сухую беззольную массу, f_a — индекс ароматичности, d_r^d — действительная плотность угля, рассчитанная по [24].

и О/С для исследованных марок угля, значения индекса ароматичности взяты из работы [21] (см. табл. 1).

Для изготовления образцов угли измельчали в шаровой мельнице АГО-2, затем просеивали через вибрационное сито с размером ячеек 63 мкм. С использованием лазерного дифрактометра Analysette 22 Comfort установлено, что размер частиц угля находился в диапазоне $0.5 \div 63$ мкм. Максимальное количество частиц приходилось на размер $10 \div 40$ мкм.

Для увеличения механической прочности таблетированных образцов углей использовался 1%-й раствор поливинилового спирта (ПВС) в воде.

Смесевой состав для последующего прессования готовили следующим способом. Навеску угля 2 г помещали в агатовую ступку и смачивали 5 каплями этилового спирта, затем добавляли 1 мл 1%-го раствора ПВС. Полученную суспензию гомогенизировали при помощи пестика. Далее состав нагревали на водяной бане при температуре 80 °С в течение 15 мин. После остывания смесь помещали в стеклянный бюкс.

Таблетированные образцы диаметром 6,2 мм и высотой 2,5 мм получали методом прессования частиц угля при давлении 2,5 МПа. Подготовленные образцы просушивали до воздушно-сухого состояния. Содержание влаги в аналитической пробе углей (см. табл. 1) и в таблетированных образцах идентично. Масса образцов составляла 75 мг, плотность — 1.00 ± 0.02 г/см³. Отношение плотности таблетированных образцов к расчетному значению действительной плотности углей находится в диапазоне $0.61 \div 0.76$. Содержание поливинилового спирта в образцах 0.005 % (мас.).

Функциональная схема экспериментальной установки для исследования состава газообразных продуктов пиролиза образцов углей приведена на рис. 1.

В качестве источника лазерного излучения использовался YAG:Nd³⁺-лазер SOLAR Laser Systems LQ929, работающий в режиме модуляции добротности на длине волны 1064 нм. Длительность импульса 14 нс. Диаметр лазерного пучка в месте расположения образца — 6 мм. Частота следования импульсов лазерного излучения составляла $f = 6$ Гц.

Эксперименты проводились в среде аргона высокой чистоты (99.9 %). Мощность излучения регулировалась с помощью стеклянных нейтральных светофильтров (1) с известными коэффициентами ослабления. Для контроля мощности часть излучения (8 %) отводилась прозрачной стеклянной пластиной (2) на пироэлектрический приемник Ophir

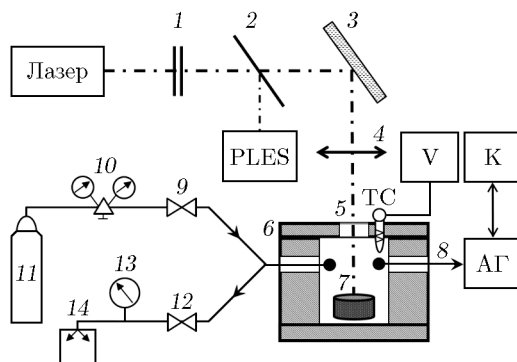


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки:

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 масс-спектрометра, 9, 12 — запорный вентиль, 10 — газовый редуктор, 11 — баллон газовый, 13 — вакуумметр, 14 — форвакуумный насос, PLES — пирозлектрический приемник, АГ — анализатор газов, К — компьютер, ТС — термометр сопротивления, V — милливольтметр

Photonics PE50BF-C (PLES). Нестабильность энергии импульса лазера не превышала 2 %. С помощью поворотного зеркала (3) и фокусирующей линзы (4) излучение направлялось на образец (7).

Из камеры объемом 0.75 л форвакуумным насосом (14) откачивался воздух до остаточного давления 0.01 Торр. Для контроля давления использовался термпарный вакуумметр (13). Поток напускаемого в экспериментальную камеру аргона регулировался газовым редуктором (10) на баллоне (11).

Для регистрации газообразных продуктов использовался анализатор газов SRS QMS 300. Ионизация газов в анализаторе осуществлялась посредством электронного удара пучком с энергией 70 эВ. Первоначально в каждой серии опытов анализ проводился в интервале $1 \div 300$ а.е.м. В зарегистрированных масс-спектрах продуктов, образованных при воздействии лазерного излучения на образцы углей, не обнаружены высокомолекулярные пики, и в дальнейшем анализ выполнялся в интервале $1 \div 65$ а.е.м.

Отбор газов из экспериментальной камеры проводился непрерывно при помощи капиллярной трубки (8), соединенной с анализатором газов.

Как показал эксперимент, механическая прочность образцов в условиях эксперимента нарушалась при плотности энергии лазерных импульсов $H > 0.5$ Дж/см², а чувствительность аппаратуры позволяла регистрировать газообразные продукты при $H > 0.2$ Дж/см². В связи с этим плотность энергии лазерного излучения варьировалась в диапазоне $0.2 \div 0.5$ Дж/см² с шагом 0.1 Дж/см².

Время воздействия лазерного излучения на образцы углей в каждом эксперименте составляло 25 мин. За время эксперимента на образец воздействует $N = ft = 9000$ имп, при этом суммарное время воздействия излучения на образец равно 126 мкс.

Образец угля помещался в экспериментальную камеру, наполненную аргоном до давления 500 Торр.

Перерасчет зарегистрированных анализатором различных ионов газов, образующихся в ионном источнике прибора, в единицы измерения давления p проводился автоматически с помощью программного обеспечения, поставляемого производителем прибора.

Концентрация каждого газообразного продукта n_i вычислялась с использованием ос-

новного уравнения молекулярно-кинетической теории газов:

$$n_i = p_i/kT, \quad (1)$$

где p_i — парциальное давление зарегистрированных газообразных продуктов, k — постоянная Больцмана, T — температура, измеренная термометром сопротивления.

Массы m_i газообразных продуктов рассчитывались по формуле

$$m_i = M_i \frac{p_i V_0}{RT} = M_i \frac{n_i V_0}{N_A}, \quad (2)$$

при этом использовалось уравнение Менделеева — Клапейрона

$$p_i V_0 = \frac{m_i}{M_i} RT. \quad (3)$$

Здесь V_0 — объем экспериментальной камеры, R — универсальная газовая постоянная, M_i — молярная масса газа, N_A — постоянная Авогадро.

До начала эксперимента и после лазерного воздействия образцы взвешивались на аналитических весах SHINKO VIBRA HT-84RCE с точностью до 0.1 мг.

При каждой используемой плотности излучения проводилась серия экспериментов с пятью образцами и регистрировался выход газообразных продуктов во времени. В дальнейших расчетах использовались средние значения. Расчет ошибки измерений проводился по методу Стюдента.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В первой серии экспериментов измерялись масс-спектры газовой фазы над образцами углей, подвергнутых воздействию лазерного излучения с длиной волны 1064 нм в диапазоне плотностей энергии $H = 0.2 \div 0.5$ Дж/см². Для всех марок углей зарегистрированы группы пиков с массовыми числами $m/z = 2, 1$; $m/z = 16, 15, 14, 13$; $m/z = 26, 25, 14, 13$; $m/z = 28, 12, 16, 19$; $m/z = 44, 28, 16, 12$.

Первая группа пиков соответствует молекулярному водороду H_2 с пиком молекулярного иона $m/z = 2$, вторая группа — метану CH_4 с пиком $m/z = 16$, третья — ацетилену C_2H_2 с пиком $m/z = 26$, четвертая — оксиду CO с пиком $m/z = 28$, пятая группа — оксиду CO_2 с пиком $m/z = 44$. Сравнение относительных интенсивностей этих пиков с каталожными значениями, а также учет диссоциативной ионизации молекул H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CO и CO_2 позволяют установить истинную интенсивность этих пиков для перечисленных газообразных продуктов.

На рис. 2 приведены зависимости парциального давления газообразных продуктов пиролиза угля марки ДГ от числа импульсов лазерного излучения в импульсно-периодическом режиме при различных плотностях энергии лазерных импульсов H . Для остальных марок угля наблюдается качественно аналогичная картина.

На рис. 3 приведены результаты расчета концентраций газообразных продуктов пиролиза H_2 , CO и CO_2 для всех марок угля в зависимости от плотности энергии излучения после окончания лазерного воздействия. Газообразные продукты C_2H_2 и CH_4 для большинства марок угля регистрировались только при самых высоких плотностях энергии излучения.

Суммарное расчетное значение масс газообразных продуктов m_g пиролиза для всех марок угля при различных плотностях энергии излучения в момент окончания лазерного воздействия представлены в табл. 2. Кроме того, в табл. 2 приведены значения убыли массы Δm после каждой серии лазерного воздействия, полученные по результатам взвешивания на аналитических весах:

$$\Delta m = m_1 - m_2, \quad (4)$$

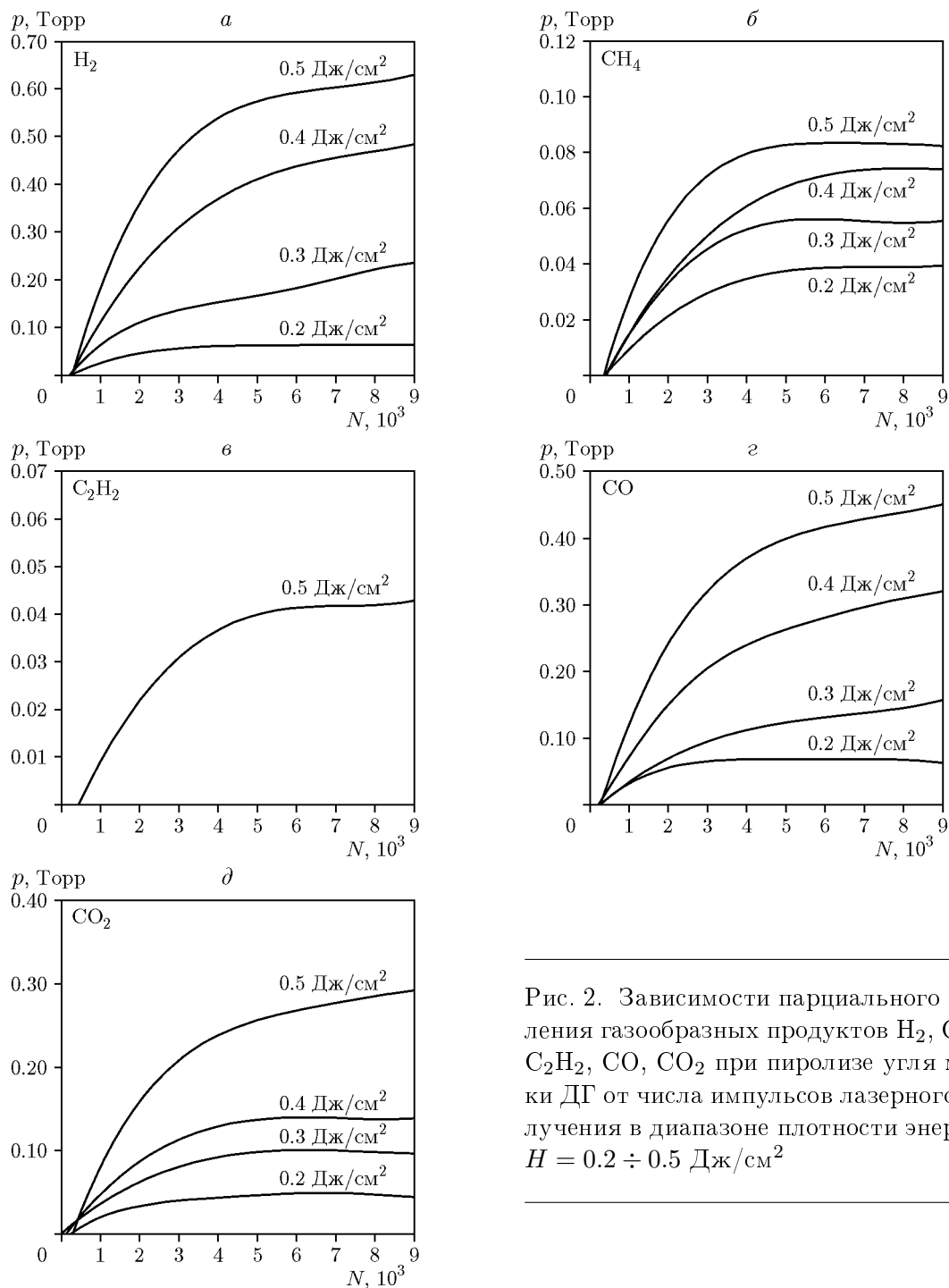


Рис. 2. Зависимости парциального давления газообразных продуктов H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 при пиролизе угля марки ДГ от числа импульсов лазерного излучения в диапазоне плотности энергии $H = 0.2 \div 0.5$ Дж/см²

где m_1 — масса образца угля до лазерного воздействия, m_2 — масса образца угля после лазерного воздействия. В табл. 2 также указана величина

$$m_{abl} = \Delta m - m_g, \quad (5)$$

где m_g — суммарная масса газообразных продуктов, зарегистрированных после окончания лазерного воздействия.

После воздействия лазерного импульса на образцы углей на стенках эксперименталь-

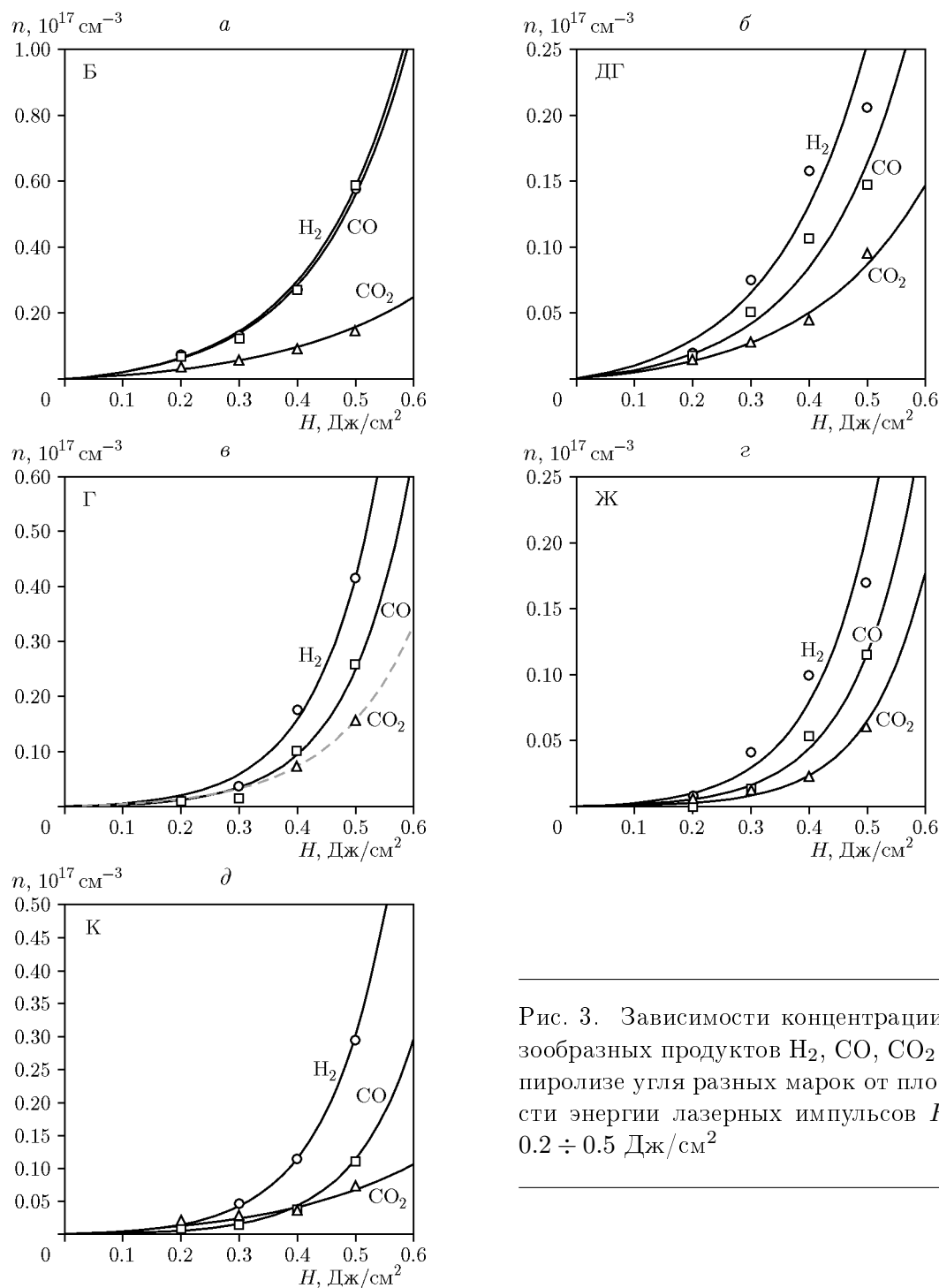


Рис. 3. Зависимости концентрации газообразных продуктов H_2 , CO , CO_2 при пиролизе угля разных марок от плотности энергии лазерных импульсов $H = 0.2 \div 0.5$ Дж/см²

ной камеры наблюдалось напыление продуктов черного цвета. Очевидно, что это связано с абляцией образцов под воздействием лазерных импульсов. В связи с этим мы считаем величину m_{abl} , определяемую по (5) и представленную в табл. 2, массой продуктов абляции образцов. Зависимости m_{abl} от плотности энергии излучения для всех марок угля, построенные по данным табл. 2, представлены на рис. 4.

Для исследования процесса абляции была проведена вторая серия экспериментов. Ис-

Таблица 2
Масса газообразных продуктов, потеря массы и масса абляции
после окончания лазерного воздействия

Марка угля	H , Дж/см ²	m_g , мг	Δm , мг	m_{abl} , мг
Б	0.2	1.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1	0.9 ± 0.1
	0.3	3.1 ± 0.3	0.8 ± 0.1	2.3 ± 0.3
	0.4	8 ± 2	1.7 ± 0.4	6 ± 2
	0.5	16 ± 2	3.5 ± 0.1	12 ± 2
ДГ	0.2	0.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	0.1 ± 0.1
	0.3	2.9 ± 0.4	0.4 ± 0.1	2.5 ± 0.4
	0.4	3.3 ± 0.1	0.7 ± 0.3	2.6 ± 0.3
	0.5	6.2 ± 0.2	1.2 ± 0.1	5.0 ± 0.2
Г	0.2	1.3 ± 0.3	0.1 ± 0.1	1.2 ± 0.3
	0.3	2.8 ± 0.5	0.1 ± 0.1	2.7 ± 0.5
	0.4	8 ± 1	0.9 ± 0.2	7 ± 1
	0.5	16 ± 1	2.2 ± 0.2	14 ± 1
Ж	0.2	1.3 ± 0.1	0.1 ± 0.1	1.2 ± 0.1
	0.3	1.9 ± 0.2	0.1 ± 0.1	1.8 ± 0.2
	0.4	3.5 ± 0.4	0.4 ± 0.1	3.1 ± 0.4
	0.5	4.7 ± 0.6	0.9 ± 0.1	3.8 ± 0.6
К	0.2	1.3 ± 0.1	0.2 ± 0.1	1.1 ± 0.1
	0.3	1.9 ± 0.4	0.2 ± 0.1	1.7 ± 0.4
	0.4	2.9 ± 0.5	0.4 ± 0.1	2.5 ± 0.5
	0.5	5.4 ± 0.6	1.0 ± 0.1	4.4 ± 0.6

пользовались угли марок Б и Г. В камере устанавливалась медная пластина в непосредственной близости от места ввода излучения. После экспериментов напыленные пластины исследовались на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-6390 LV.

На рис. 5 приведена микрофотография напыленного слоя после лазерного воздействия на образец угля марки Г, сделанная в обратнорассеянных электронах. Видно, что в продуктах абляции присутствуют тонкая полупрозрачная сплошная пленка и дискретные частицы разной крупности. Аналогичные микрофотографии продуктов абляции получены для угля марки Б. По ним построено распределение дискретных частиц по размерам, которое представлено на рис. 6.

Элементное картирование образцов в области дискретных частиц и области напыленной пленки в характеристических рентгеновских лучах показало, что тонкая полупрозрачная пленка состоит из атомов аморфного углерода. Состав дискретных частиц характерен для частиц углей и представлен в табл. 3 для марок Б, Г.

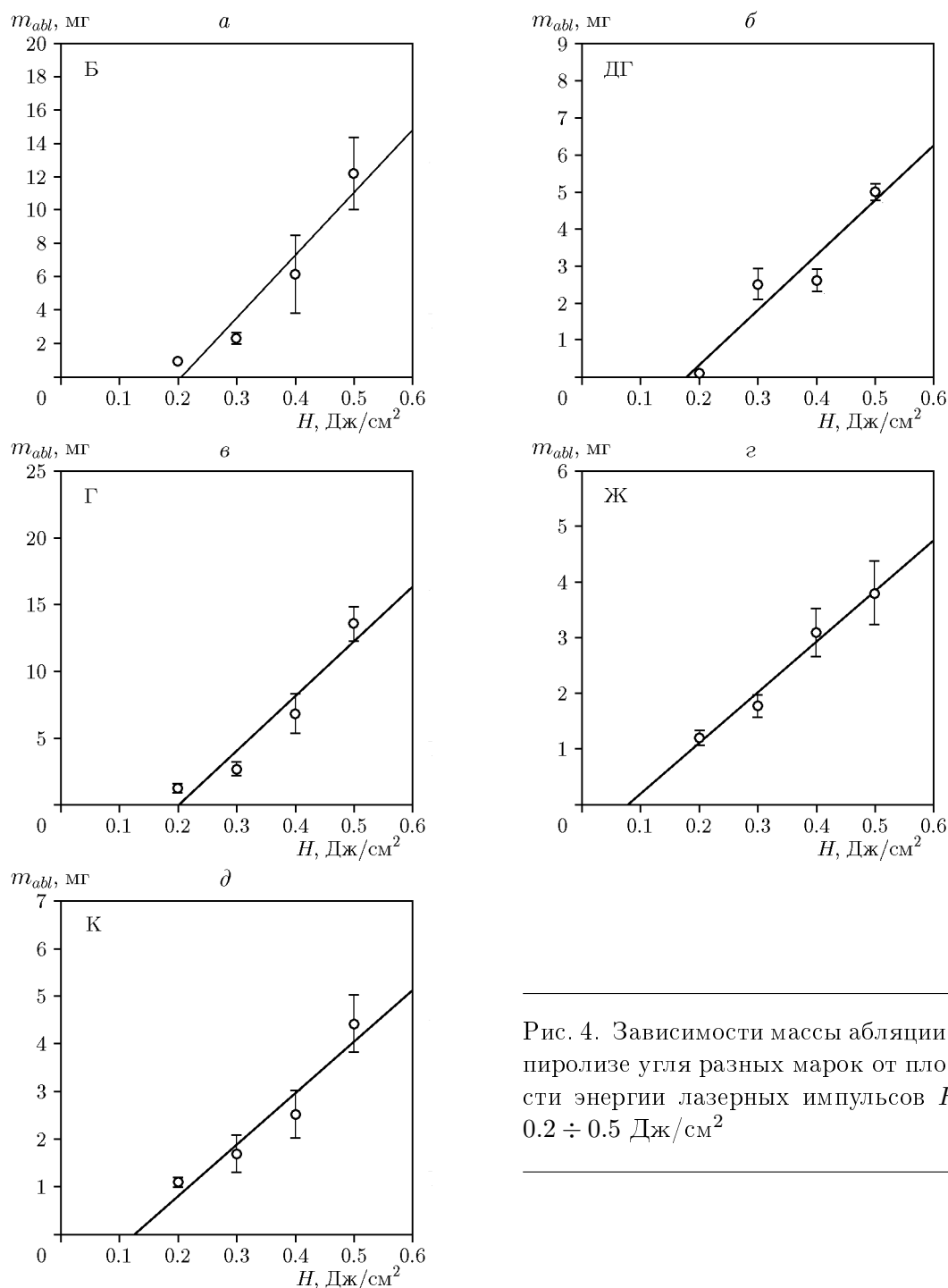


Рис. 4. Зависимости массы абляции при пиролизе угля разных марок от плотности энергии лазерных импульсов $H = 0.2 \div 0.5$ Дж/см²

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Продуктами пиролиза исследованных марок угля в среде аргона при воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности первой гармоники YAG:Nd³⁺-лазера являются газы H₂, CO и CO₂, C₂H₂, CH₄, как и при воздействии второй гармоники лазера на аналогичные образцы [19, 21]. Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что давление газообразных продуктов пиролиза p возрастает при фиксированной плотности

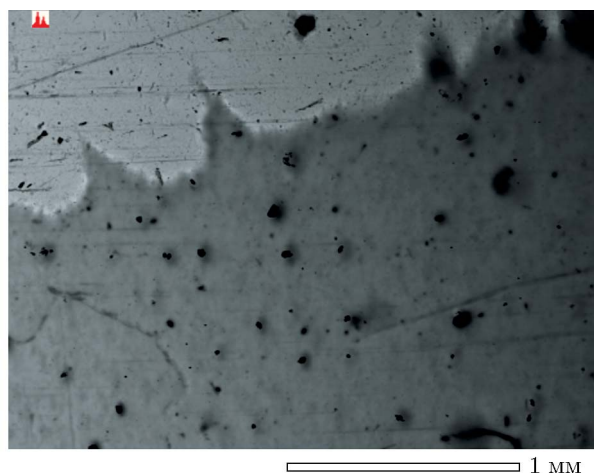


Рис. 5

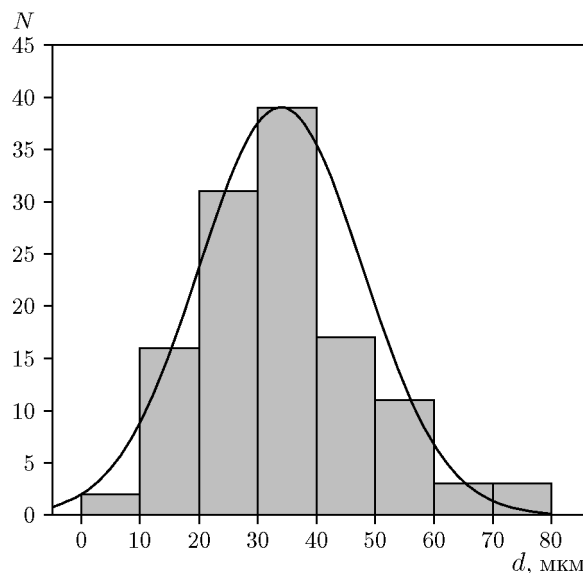


Рис. 6

Рис. 5. Микрофотография частиц угля, напыленных на подложку, при пиролизе угля марки Г под воздействием лазерного излучения с плотностью энергии $H = 0.5 \text{ Дж/см}^2$

Рис. 6. Гистограмма распределения дискретных частиц угля, напыленных на подложку, при пиролизе угля марки Б под воздействием лазерного излучения с плотностью энергии $H = 0.5 \text{ Дж/см}^2$

Таблица 3

Элементный состав частиц углей, напыленных на подложку ($H = 0.5 \text{ Дж/см}^2$), после окончания лазерного воздействия

Марка угля	C, %	O, %	Al, %	Si, %	S, %	Cl, %	Fe, %
Г	93.6	5.8	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1
Б	88.5	10.8	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1

энергии с увеличением времени (ростом дозы) облучения, а при фиксированном моменте времени (дозе облучения) увеличивается с ростом плотности энергии лазерных импульсов H .

Лазерное излучение поглощается в поверхностном слое образца угля толщиной $\approx 1 \text{ мкм}$ [25]. Происходит нагрев поверхностного слоя образца с дальнейшим распространением тепла в объем образца в течение $\approx 10^{-3} \text{ с}$ [25]. Однако во временном интервале $\approx 10^{-8} \div 10^{-6} \text{ с}$ термохимические реакции протекают в нагретом облученном слое образца, что и приводит к образованию экспериментально наблюдаемых продуктов пиролиза. Таким образом, все процессы являются нестационарными, протекают в поверхностном слое, претерпевающим термическое разложение по мере облучения.

Из результатов, представленных на рис. 3, следует, что концентрации газообразных продуктов H_2 , CO и CO_2 увеличиваются нелинейно с ростом плотности энергии лазерных импульсов. Для объяснения нелинейного характера этого увеличения мы предлагаем следующую модель.

Как показано в работах [26, 27] и нашей работе [28], на поверхности угольных частиц

имеются реакционно-активные центры — выступы микронных размеров. Экспериментально показано, что при воздействии лазерных импульсов неодимового лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс) при плотности энергии излучения $H_{cr}^1 = 0.5$ Дж/см² происходит зажигание отдельных микровыступов в виде факелов микронных размеров [28]. При увеличении плотности энергии излучения число зажигаемых микровыступов растет, и при $H = H_{cr}^2$ наблюдается зажигание всей поверхности угольного образца при $T \approx 3000$ К с последующим выходом и зажиганием летучих соединений [28, 29].

При использовании лазерных импульсов длительностью $\tau = 12$ нс ($\lambda = 1064$ нм) в работе [30] показано, что при $H_{cr} \approx 0.15 \div 0.2$ Дж/см² в таблетированных образцах углей плотностью $\rho = 1$ г/см³ с размерами частиц $0.5 \div 63$ мкм происходит оптический пробой и образуется лазерно-индуцированная плазма. Здесь работает следующий механизм. В поле лазерного излучения микровыступы нагреваются до температур, превышающих среднюю температуру образца, как и в случае микросекундных импульсов. В результате нагрева микровыступов «затравочные» электроны выходят на фронт лазерного импульса. При $H \cong 0.15 \div 0.2$ Дж/см² эти электроны нагреваются в электрическом поле электромагнитной волны и идет лавинное (цепное) их размножение. При достижении критической концентрации электронов в лавине на фронте лазерного импульса происходит оптический пробой окружающей среды и поверхности образца, сопровождающийся сплошным спектром излучения и образованием лазерно-индуцированной плазмы с линейчатым спектром в результате испарения и выноса вещества из материала мишени (из каналов пробоя).

Здесь важно отметить, что наиболее вероятно каналы пробоя образуются на вышеописанных микровыступах. Увеличение плотности энергии $H > H_{cr}$ ведет как к увеличению числа электронов в электронной лавине, так и к увеличению числа каналов пробоя, по всей видимости, по нелинейному закону.

В работе [31] мы наблюдали нелинейную зависимость интенсивности свечения лазерно-индуцированной плазмы от плотности энергии лазерных импульсов. Исходя из цепного характера размножения для концентрации электронов в лавине в зависимости от плотности энергии лазерного излучения H , получено выражение [31]

$$n(H) = c(\exp(\alpha H) - 1), \quad (6)$$

где α — энергетическая постоянная развития электронной лавины, см²/Дж; c — константа, не зависящая от H , см⁻³.

Очевидно, что все вышеописанные эффекты надо связывать не с плотностью энергии излучения, а с интенсивностью, так как в случае длительности импульсов излучения $\tau = 120$ мкс при плотности энергии $H = 0.1 \div 10$ Дж/см² наблюдается только зажигание угольных образцов, но отсутствуют оптический пробой и образование лазерно-индуцированной плазмы. Интенсивность излучения при $H_{cr} = 0.2$ Дж/см² для наносекундных импульсов ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 10$ нс) составляет $I = 2 \cdot 10^7$ Вт/см², для импульса с $\tau = 100$ мкс и $H = 1$ Дж/см² интенсивность равна $I = 10^4$ Вт/см². Следует отметить, что экспериментально определяемая величина I является средней по поверхности образца, а каналы пробоя сосредоточены на микровыступах малых размеров, в окрестности которых амплитуда напряженности электрического поля электромагнитной волны повышается. В каналах пробоя температура может достигать очень высоких значений [32, 33]. В связи с этим в областях пробоя, т. е. на микровыступах, идет интенсивное испарение угольного вещества и образуется лазерно-индуцированная плазма, включающая в себя как атомы С, С⁺, С²⁺, Н, О, так и молекулы и радикалы CN, CO, С₂, OH, которые наблюдались различными авторами в экспериментах, использующих лазерно-индуцированную искровую спектроскопию (см., например, [34]).

Измерение амплитуды различных линий и полос свечения или формы колебательного спектра молекул позволяет определить температуру плазмы. В работе [32] образование лазерно-индуцированной плазмы в графите при воздействии импульсов CO_2 -лазера ($\lambda = 9.621$ мкм, $\tau = 64$ нс) исследовали по спектрам свечения, измеренным через 1 мкс после лазерного импульса. В предположении локального термодинамического равновесия в плазме с учетом экспериментальных данных по уравнению Больцмана рассчитана температура плазмы $T = 23\,000 \pm 1\,900$ К при $H = 10$ Дж/см² ($I = 1.56 \cdot 10^8$ Вт/см²). В работе [33] такие же исследования на графите проводились с использованием неодимового лазера ($\lambda = 1\,064$ нм, $\tau = 10$ нс, $I = 1.5 \cdot 10^9$ Вт/см²). Температура плазмы, рассчитанная по формуле Саха — Больцмана, составляла $T = 8\,343$ К. Температура, рассчитанная по форме колебательного спектра молекулы CN, достигала $T = 8\,490$ К. Отметим, что при использованных в этих работах плотностях энергии оценка средней по поверхности температуры составляет $T \approx 3\,000$ К.

Можно достаточно уверенно предполагать, что после выхода электронов в результате развития электронной лавины на микровыступах в макромолекулах углей образуются положительно заряженные радикалы, число которых коррелирует с числом электронов, вышедших в лавину. Эти радикалы могут стать центрами развития различных термохимических реакций в условиях высоких температур, в результате которых образуются наблюдаемые газообразные продукты пиролиза. В этом случае зависимость концентрации таких центров от плотности энергии лазерного излучения должна описываться таким же законом, как и концентрация электронов, вышедших в лавину, т. е. выражением (6).

Предполагаем также, что концентрация образующихся при пиролизе газообразных продуктов пропорциональна концентрации исходных центров развития термохимических реакций. При выполнении этого предположения выход каждого газа i -го сорта в зависимости от плотности энергии лазерного излучения будет описываться законом, аналогичным (6):

$$n_i(H) = c_i(\exp(\alpha_i H) - 1), \quad (7)$$

где $n_i(H)$ — концентрация газа i -го сорта, связанная с увеличением концентрации центров иницирования термохимических реакций в результате развития электронной лавины, α_i — энергетическая постоянная термохимической реакции, приводящей к образованию газообразного продукта пиролиза i -го сорта, c_i — константа, не зависящая от H . В выражении (7) имеется два подгоночных параметра. При обработке подбирались одинаковые значения α_i для H_2 и CO , но разные для разных марок угля и подгонялись параметры c_i . Критериями подгонки служили разумные значения c_i .

Сплошные кривые на рис. 3 для H_2 , CO и CO_2 построены с помощью выражения (7) при значениях параметров c_i и α_i , представленных в табл. 4, которые удовлетворительно аппроксимируют точки, рассчитанные по результатам экспериментов. С точностью до выбранного метода подгонки параметров c_i и α можно предположить, что газы H_2 и CO могут быть продуктами одной и той же термохимической реакции.

Анализ зависимости выхода газообразных продуктов для различных марок углей позволяет установить связь этих величин с техническими и генетическими характеристиками углей.

На рис. 7 представлены концентрации H_2 и CO для различных марок угля в зависимости от параметров C^{daf} , V^{daf} , H/C , O/C и f_a (см. табл. 1). Видно, что выход синтез-газа уменьшается с ростом зрелости углей, что обусловлено уменьшением числа алифатических групп в органической массе углей [35], при пиролизе которых образуются наблюдаемые газы. Уменьшение выхода CO происходит значительно быстрее, чем уменьшение H_2 . По-видимому, это связано с более резким уменьшением кислорода, чем водорода, в углях при переходе от марки Б к марке К (см. табл. 1).

Таблица 4

Параметры аппроксимирующих зависимостей концентрации
газообразных продуктов H_2 , CO , CO_2 пиролиза углей разных марок
от плотности энергии лазерного излучения после окончания его воздействия

Марка	Продукт	$c_i, 10^{15} \text{ см}^{-3}$	$\alpha_i, \text{ см}^2/\text{Дж}$
Б	H_2	2.49	6.3
	CO	2.58	
	CO_2	2.46	4
ДГ	H_2	1.20	6.2
	CO	0.77	
	CO_2	0.82	4.9
Г	H_2	0.36	9.5
	CO	0.22	
	CO_2	—	—
Ж	H_2	0.18	9.5
	CO	0.10	
	CO_2	0.04	10
К	H_2	0.26	9.5
	CO	0.10	
	CO_2	1.11	4

Рассмотрим результаты эксперимента по абляции углей во время лазерного импульса. Абляция материала углей происходит по микровзрывному типу с образованием угольных микрочастиц и вылетом атомов углерода, создающих напыление на конструкционных материалах (см. рис. 5).

Из рис. 4 следует, что абляция угольной мишени наблюдается при превышении плотностью энергии излучения критических значений $H = 0.1 \div 0.2 \text{ Дж/см}^2$. Похожие результаты приведены в [36, 37], где сообщается, что абляция органических материалов при воздействии наносекундных импульсов видимого света наблюдается при плотности энергии излучения выше 0.2 Дж/см^2 .

Из рис. 6 следует, что наибольшее число аблируемых частиц приходится на диапазон размеров $10 \div 50 \text{ мкм}$. Этот результат совпадает с оценкой размеров выброшенных частиц $\approx 35 \text{ мкм}$ (капли воды, микрочастицы угля), полученных в работе [38] при воздействии лазерных импульсов ($\lambda = 532 \text{ нм}$, 10 нс , 8 Гц , $2 \div 17 \text{ Дж/см}^2$) на водоугольную суспензию фильтр-кека угля Г.

Как указывалось в § 1, таблетированные образцы содержали наибольшее число частиц в диапазоне размеров $10 \div 40 \text{ мкм}$. Таким образом, при абляции из таблетированных образцов вылетают частицы исходного порошка.

Линейная зависимость m_{abl} от плотности энергии излучения (см. рис. 4) находится в согласии с теоретическим рассмотрением и экспериментом на графите из работы [39].

Напыление пленки из аморфного углерода связано с испарением поверхности угольных частиц по механизму, описанному в предложенной выше модели образования газообразных продуктов.

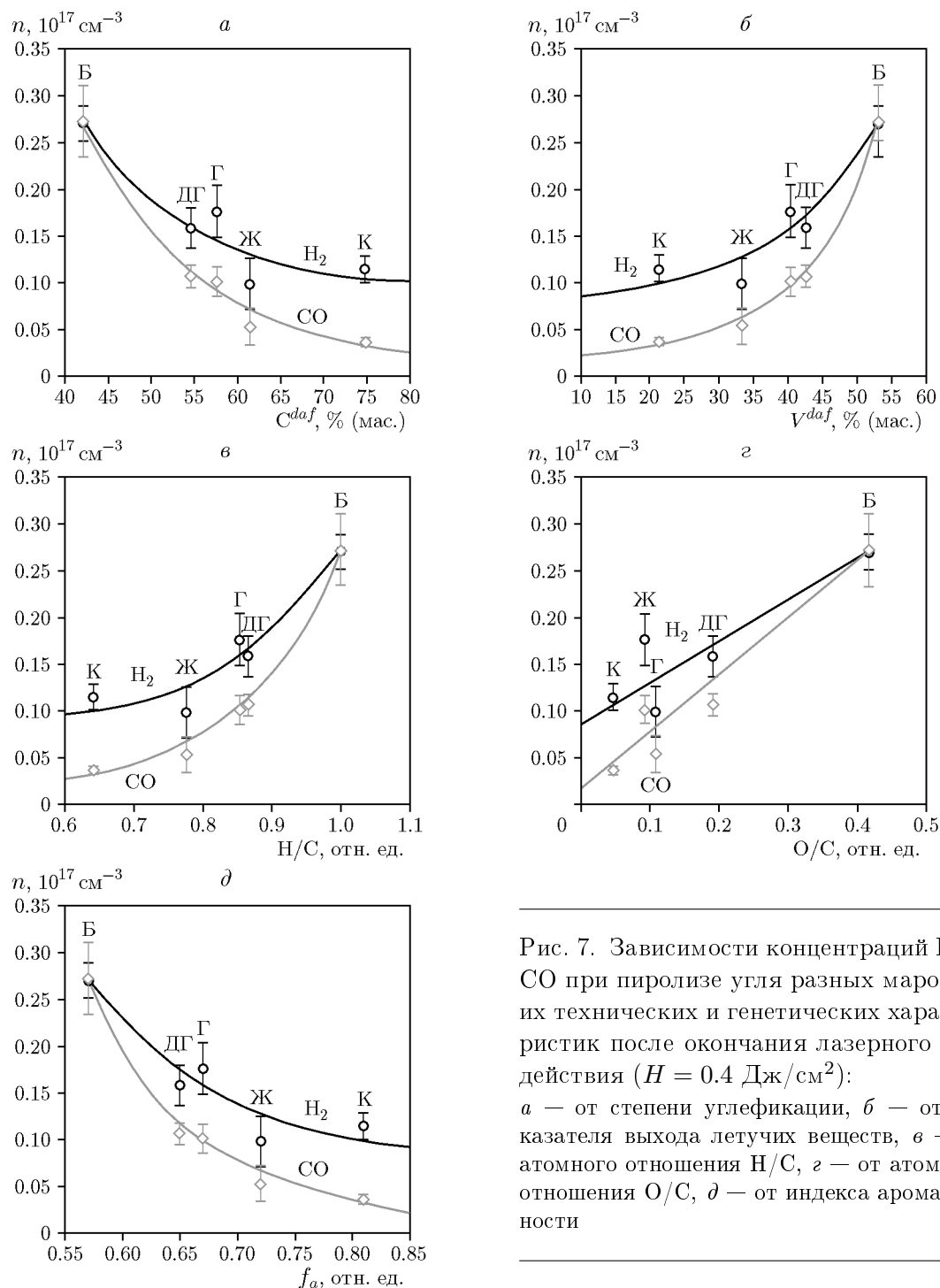


Рис. 7. Зависимости концентраций H_2 и CO при пиролизе угля разных марок от их технических и генетических характеристик после окончания лазерного воздействия ($H = 0.4 \text{ Дж/см}^2$):

а — от степени углефикации, б — от показателя выхода летучих веществ, в — от атомного отношения H/C , г — от атомного отношения O/C , д — от индекса ароматичности

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. При пиролизе таблетированных образцов плотностью 1 г/см^3 , изготовленных из частиц угля марок Б, ДГ, Г, Ж и К, в среде аргона под действием лазерных импульсов ($\lambda = 1064 \text{ нм}$, 12 нс , 6 Гц , $0.1 \div 0.5 \text{ Дж/см}^2$) обнаружены следующие газообразные продукты: H_2 , C_2H_2 , CH_4 , CO и CO_2 .

2. Во время лазерного импульса происходит абляция вещества углей с выбросом микрочастиц исходного порошка при достижении плотности энергии $H \geq 0.1 \div 0.2$ Дж/см² и испарении углерода с напылением на стенки экспериментальной камеры. Величина аблированной массы m_{abl} линейно возрастает с ростом плотности энергии излучения.

3. В результате нелинейных процессов ионизации, развития электронной лавины и оптического пробоя при воздействии на угольные частицы лазерным излучением ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 12$ нс, $H \geq 0.2$ Дж/см²) в макромолекулах углей в области каналов оптического пробоя образуются радикальные центры, в окрестностях которых развиваются термохимические реакции, приводящие к наблюдаемым зависимостям выхода пиролизических газов.

4. Концентрация синтез-газа, образующегося в результате лазерного пиролиза различных марок углей при облучении одинаковыми дозами, убывает с ростом зрелости углей.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Федеральному исследовательскому центру угля и углехимии СО РАН (номер госрегистрации 124041100056-6).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Hu H. Q., Zhou Q., Zhu S. W., Meyer B., Krzack S., Chen G. H** Product distribution and sulfur behavior in coal pyrolysis // *Fuel Process. Technol.* — 2004. — V. 85, N 8-10. — P. 849–861. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2003.11.030.
2. **Zhao Y. P., Hu H. Q., Jin L. J., Wu B., Zhu S. W.** Pyrolysis behavior of weakly reductive coals from northwest China // *Energy Fuels.* — 2009. — V. 23, N 2. — P. 870–875. — DOI: 10.1021/ef800831y.
3. **Matsuoka K., Akiho H., Xu W. C., Gupta R., Wall T. F., Tomita A.** The physical character of coal char formed during rapid pyrolysis at high pressure // *Fuel.* — 2005. — V. 84, N 1. — P. 63–69. — DOI: 10.1016/j.fuel.2004.07.006.
4. **Li C. Z.** Some recent advances in the understanding of the pyrolysis and gasification behaviour of Victorian brown coal // *Fuel.* — 2007. — V. 86, N 12-13. — P. 1664–1683. — DOI: 10.1016/j.fuel.2007.01.008.
5. **Mushtaq F., Mat R., Ani F. N.** A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production // *Renew. Sustain. Energy Rev.* — 2014. — V. 39. — P. 555–574. — DOI: 10.1016/j.rser.2014.07.073.
6. **Saxena S. C.** Devolatilization and combustion characteristics of coal particles // *Prog. Energy Combust. Sci.* — 1990. — V. 16, N 1. — P. 55–94. — DOI: 10.1016/0360-1285(90)90025-X.
7. **Carlsen L., Christiansen J. V.** Flash pyrolysis of coals: A new approach of classification // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 1995. — V. 35, N 1. — P. 77–91. — DOI: 10.1016/0165-2370(95)00901-P.
8. **Kruger M. A., Bensley D. F.** Flash pyrolysis — gas chromatography — mass spectrometry of lower kitting vitrinites: Changes in distributions of polyaromatic hydrocarbons as a function of coal rank // *Vitrinite Reflectance as a Maturity Parameter* / P. K. Mukhopadhyay, W. G. Dow (Eds). — 1994. — V. 570. — P. 136–148. — DOI: 10.1021/bk-1994-0570.ch009.
9. **Granger A. F., Ladner W. R.** The flash heating of pulverized coal // *Fuel.* — 1970. — V. 49, N 1. — P. 17–25. — DOI: 10.1016/0016-2361(70)90004-9.
10. **Hanson R. L., Brookins D., Vanderborgh N. E.** Stoichiometric analysis of oil shales by laser-pyrolysis gas chromatography // *Anal. Chem.* — 1976. — V. 48, N 14. — P. 2210–2213. — DOI: 10.1021/ac50008a040.

11. **Hanson R. L., Vanderborgh N. E., Brookins D. G.** Characterization of coal by laser pyrolysis gas chromatography // *Anal. Chem.* — 1977. — V. 49, N 3. — P. 390–395. — DOI: 10.1021/ac50011a016.
12. **Stout S. A., Hall K.** Laser pyrolysis — gas chromatography/mass spectrometry of two synthetic organic polymers // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 1991. — V. 21, N 1-2. — P. 195–205. — DOI: 10.1016/0165-3709(91)80025-4.
13. **Pyatenko A. T., Bukhman S. V., Lebedinskii V. S., Nasarov V. M., Tolmachev I. Ya.** Experimental investigation of single coal particle devolatilization by laser heating // *Fuel.* — 1992. — V. 71, N 6. — P. 701–704. — DOI: 10.1016/0016-2361(92)90175-N.
14. **Maswadeh W., Arnold N. S., McClenen W. H., Tripathi A., DuBow J., Meuzelaar H. L. C.** Development of a laser devolatilization gas chromatography/mass spectrometry technique for single coal particles // *Energy Fuels.* — 1993. — V. 7, N 6. — P. 1006–1012. — DOI: 10.1021/ef00042a044.
15. **Karn F. S., Friedel R. A., Sharkey A. S., Jr.** Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal // *Fuel.* — 1972. — V. 51, N 2. — P. 113–115. — DOI: 10.1016/0016-2361(72)90059-2.
16. **Li Y., Hua F., An H., Cheng Y.** Experimental study of laser pyrolysis of coal and residual oil // *Fuel.* — 2021. — V. 283. — 119290. — DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119290.
17. **Крафт Я. В., Нурмухаметов Д. Р., Адуев Б. П., Исмагилов З. Р.** Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения // *Вестн. КузГТУ.* — 2019. — № 3. — С. 5–16. — DOI: 10.26730/1999-4125-2019-3-5-15.
18. **Крафт Я. В., Адуев Б. П., Волков В. Д., Исмагилов З. Р.** Масс-спектрометрическое исследование состава газообразных продуктов лазерного пиролиза углей // *Физика горения и взрыва.* — 2023. — Т. 59, № 3. — С. 89–99. — DOI: 10.15372/FGV20230308. — EDN: QXDMLD.
19. **Крафт Я. В., Адуев Б. П., Нелюбина Н. В., Волков В. Д., Исмагилов З. Р.** Пиролиз бурого угля под воздействием частотноимпульсного наносекундного лазерного излучения // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2022. — Т. 30, № 5. — С. 517–525. — DOI: 10.15372/KhUR2022409. — EDN: TWQKZH.
20. **Kraft Ya. V., Aduев A. B., Nelyubina N. V., Volkov V. D., Ismagilov Z. R.** Pyrolysis of high volatile C bituminous coal under the action of nanosecond laser radiation // *Eurasian Chem.-Technol. J.* — 2022. — V. 24, N 3. — P. 173–181. — DOI: 10.18321/ectj1430.
21. **Крафт Я. В., Адуев Б. П., Нелюбина Н. В., Волков В. Д., Исмагилов З. Р.** Пиролиз каменных углей под воздействием наносекундного лазерного излучения // *Кокс и химия.* — 2023. — № 9. — С. 8–17. — DOI: 10.52351/00232815_2023_03_8. — EDN: MSMINE.
22. **Pat. CN101216185A.** Pulverized coal boiler ignition and stable burning device and its use method / Han J., Guo W., Yang Q. — Appl. 16.01.2008, publ. 09.07.2008.
23. **Пат. РФ 2350643 С1.** Способ получения кокса и устройство для его осуществления / Косырев А. И., Шишимиров М. В., Якушев А. М. — Заявл. 26.12.2007, опублик. 27.03.2009.
24. **Добронравов В. Ф.** Действительная плотность углей, измеренная в воде, как функция их элементного состава // *Химия твердого топлива.* — 1983. — № 2. — С. 13–18.
25. **Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р.** Особенности импульсного лазерного зажигания микрочастиц угля // *Физика горения и взрыва.* — 2022. — Т. 58, № 5. — С. 115–124. — DOI: 10.15372/FGV20220514. — EDN: XBPKRP.
26. **Погодаев В. А.** Частица каменного угля в интенсивном лазерном пучке // *Физика горения и взрыва.* — 1984. — Т. 20, № 1. — С. 51–55.
27. **Song Q., Zhao H., Jia J., Yang L., Lv W., Gu Q., Shu X.** Effects of demineralization on the surface morphology, microcrystalline and thermal transformation characteristics of coal // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* — 2020. — V. 145. — 104716. — DOI: 10.1016/j.jaap.2019.104716.

28. **Aduев В. Р., Kraft Ya. V., Nurmukhametov D. R., Ismagilov Z. R.** A study on the ignition of different metamorphic grade coal particles by microsecond laser pulses in the free-running mode // *Combust. Sci. Technol.* — 2024. — V. 196, N 2. — P. 274–288. — DOI: 10.1080/00102202.2022.2075699.
29. **Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Волков В. Д., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р.** Спектрально-кинетические характеристики свечения пламени и плазмы бурого угля после воздействия лазерного излучения высокой плотности мощности // *Журн. прикл. спектроскопии.* — 2023. — Т. 9, № 4. — С. 614–621.
30. **Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Белокуров Г. М., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р.** Зажигание каменных углей лазерными импульсами в режиме модуляции добротности // *Химия твердого топлива.* — 2021. — № 3. — С. 65–70. — DOI: 10.31857/S0023117721030026. — EDN: CGPYMM.
31. **Адуев Б. П., Волков В. Д.** Пиролиз микрочастиц бурого угля, инициируемый воздействием импульсов наносекундной длительности первой гармоники неодимового лазера // *Квант. электроника.* — 2023. — Т. 53, № 9. — С. 731–737.
32. **Camacho J. J., Díaz L., Santos M., Reyman D., Poyato J. M. L.** Optical emission spectroscopic study of plasma plumes generated by IR CO₂ pulsed laser on carbon targets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2008. — V. 41, N 10. — 105201. — DOI: 10.1088/0022-3727/41/10/105201.
33. **Han W., Wang Y., Yin Y., Li X., Sun D., Su M.** Analysis of metal elements contained in graphite target coated with Chinese medicinal material nanoparticles using LIBS // *Front. Phys.* — 2022. — V. 10. — 862578. — DOI: 10.3389/fphy.2022.862578.
34. **Cai J., Dong M., Zhang Y., Chen Y., Liang Y., Lu J.** Temporally and spatially resolved study of laser-induced plasma generated on coals with different volatile matter contents // *Spectrochim. Acta. Pt B: At. Spectrosc.* — 2021. — V. 180. — 106195. — DOI: 10.1016/j.sab.2021.106195.
35. **Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A.** Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // *Fuel.* — 2009. — V. 88, N 1. — P. 139–144. — DOI: 10.1016/j.fuel.2008.07.027.
36. **Körner C., Mayerhofer R., Hartmann M., Bergmann H. W.** Physical and material aspects in using visible laser pulses of nanosecond duration for ablation // *Appl. Phys. A.* — 1996. — V. 63, N 2. — P. 123–131. — DOI: 10.1007/BF01567639.
37. **Chichkov B. N., Momma C., Nolte S., von Alvensleben F., Tünnermann A.** Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids // *Appl. Phys. A.* — 1996. — V. 63, N 2. — P. 109–115. — DOI: 10.1007/BF01567637.
38. **Зайцев А. С., Егоров Р. И., Ткаченко П. П., Белоногов М. В.** Газификация водоугольных композиций лазерными импульсами различной интенсивности // *Химия твердого топлива.* — 2019. — № 1. — С. 54–60. — DOI: 10.1134/S0023117719010109. — EDN: VTBVRQ.
39. **Булгаков А. В., Булгакова Н. М.** Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // *Квант. электроника.* — 1999. — Т. 27, № 2. — С. 154–158. — DOI: 10.1070/QE1999v029n05ABEH001503.

Поступила в редакцию 08.11.2023.

После доработки 06.02.2024.

Принята к публикации 07.02.2024.