

УДК 544.452.1

## ОСОБЕННОСТИ ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ЗАЖИГАНИЯ МИКРОЧАСТИЦ УГЛЯ

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

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

Приведены результаты исследования зажигания девяти марок углей Кузнецкого бассейна лазерными импульсами (120 мкс, 1 064 нм). В зависимости от плотности энергии лазерных импульсов в общем процессе зажигания углей можно выделить три типа процесса, различающихся пороговыми, временными и спектрально-кинетическими характеристиками. Первый тип связан с зажиганием факелов на поверхности угольных частиц, второй и третий — с инициированием различных типов термохимических реакций в объеме частиц. Интенсивность и длительность свечения пламен, а также высота столба пламени определяются плотностью энергии лазерных импульсов.

Ключевые слова: уголь, пламя, спектрально-кинетические характеристики, лазерное зажигание углей.

DOI 10.15372/FGV20220514

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время механизм инициирования термохимических реакций, приводящих к зажиганию ископаемых углей изучен слабо. Это связано как со сложностью строения самих объектов, так и с недостатком разнообразия методов исследования. Для изучения различных механизмов зажигания углей перспективно использование лазерных импульсов [1–5]. Короткая длительность импульсов лазера, требующаяся для нагрева образцов, в сочетании с электронно-оптическими методами регистрации [6, 7] позволяет проводить исследование процесса зажигания на начальном этапе и получать новую информацию о зажигании микрочастиц углей.

В исследованиях [1–5] использовались лазеры с длительностью импульса  $\tau \approx 5$  мс. В этом случае можно потерять информацию о механизме на начальном этапе зажигания. В наших работах [8–12] использовались неодимовый лазер с более короткой длительностью

импульса ( $\tau = 120$  мкс,  $\lambda = 1\,064$  нм) и оптическая схема регистрации с временем разрешения до  $10^{-8}$  с. Исследовалось лазерное зажигание углей Кузнецкого бассейна в ряду метаморфизма от бурого до антрацита. Установлено, что при воздействии на угли лазерными импульсами с различной плотностью энергии можно выделить три типа процесса зажигания, характеризующихся различными временными интервалами и спектрально-кинетическими характеристиками. Каждый тип процесса характеризуется порогом зажигания  $H_{cr}^{(i)}$ , под которым понимается критическая плотность энергии излучения, соответствующая 50%-й вероятности зажигания угольных частиц. Пороги зажигания всех исследуемых марок углей определены экспериментально и представлены в работах [9, 10].

Первый тип процесса зажигания исследуемых образцов при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии  $H_{cr}^{(1)}$  по длительности совпадает с длительностью импульса лазера. При этом над образцом визуально наблюдается пламя высотой  $\approx 1$  мм. В работе [11] сделан вывод, что в данном случае происходят нагрев поверхности и инициирование реакционно-активных центров, предположительно микровыступов на поверхностях частиц углей, которые обнаружены методом электронографии в работе [13].

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 121031500513-4, руководитель Адуев Б. П.) и при совместной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Правительства Кузбасса (проект № 20-43-420019 р.а) (угли марок Д, ОС, СС, Т, А, микрофотографии излучения углей) на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

© Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р., 2022.

При воздействии на частицы углей с пороговой плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$ , помимо свечения во время воздействия лазерного импульса, наблюдается свечение в течение единиц миллисекунд для различных марок углей. Над образцами углей визуальнo наблюдается пламя высотой  $\approx 3$  мм [9].

При плотности энергии лазерного излучения  $H = H_{cr}^{(3)}$  регистрируется свечение пламени в течение  $\approx 10$  мс. Это указывает на то, что при  $H_{cr}^{(3)}$ , помимо термохимических реакций, инициируемых при воздействии на образцы излучением с плотностью энергии  $H_{cr}^{(1)}$  и  $H_{cr}^{(2)}$ , в объеме частиц инициируются и иные термохимические реакции, протекающие в более длительном временном интервале. При этом над образцами углей визуальнo наблюдается пламя высотой  $\approx 3$  см [9].

Для однозначности дальнейших определенных термохимические реакции, возникающие при инициировании реакционно-активных центров на поверхности частиц углей при воздействии лазерных импульсов с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(1)}$ , обозначим как первый тип термохимических реакций, при  $H = H_{cr}^{(2)}$  — как второй тип, при  $H = H_{cr}^{(3)}$  — как третий тип термохимических реакций.

Спектрально-кинетические характеристики излучения при зажигании микровыступов на поверхности частиц при плотности энергии  $H_{cr}^{(1)}$  и пламен углей на расстоянии от поверхности  $1 \div 2$  мм при  $H = H_{cr}^{(2)}$  и  $H_{cr}^{(3)}$  изучались в работах [11, 12]. Здесь кратко отметим основные особенности. В свечение образцов при зажигании их лазерными импульсами вносят вклады, характеризующиеся сплошным спектром, пламя  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_2^*$ ), а также полоса свечения, которая описывается формулой Планка. Последнее свечение мы связываем с раскаленными углеродными частицами. На сплошные спектры накладываются линии  $\text{CO}^*$ ,  $\text{H}_2^*$ ,  $\text{CO}_2^*$ , а также  $\text{H}_2\text{O}^*$ . Различные вклады в свечение названных составляющих дают разнообразные формы спектров в зависимости от конкретных образцов, марки угля и плотности лазерной энергии. Газообразные продукты, идентифицированные в спектральных измерениях, коррелируют с масс-спектрометрическими измерениями с использованием газоанализатора SCR QMS [14]. В масс-спектрах обнаружены

следующие продукты:  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  (положение полосы свечения метана находится за пределами спектрального измерения нашей аппаратуры).

Данная работа является продолжением работ [8–12]. В [12] изучались спектрально-кинетические характеристики свечения пламен на расстоянии  $1 \div 2$  мм от поверхности образцов при плотностях энергии лазерных импульсов  $H_{cr}^{(2)}$  и  $H_{cr}^{(3)}$ . В настоящей работе приводятся результаты измерения амплитудных и спектрально-кинетических характеристик свечения пламен частиц угля на расстоянии от поверхности  $h > 4$  мм при зажигании образцов энергией лазерного излучения плотностью  $H > H_{cr}^{(3)}$ .

## 1. ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследовались угли Кузнецкого угольного бассейна (Россия) различных стадий метаморфизма: длиннопламенный (Д), длиннопламенный газовый (ДГ), газовый (Г), жирный (Ж), коксовый (К), отощенно-спекающийся (ОС), слабоспекающийся (СС), тощий (Т) и антрацит (А).

Помол углей проводился на шаровой мельнице АГО-2. Частицы просеивались через вибрационное сито с размером ячейки 63 мкм. Измерение с помощью прибора Analysette 22 Comfort показало, что для всех марок углей максимум распределения по размерам соответствовал размерам частиц  $15 \div 20$  мкм, а наибольшее количество частиц имели размеры в диапазоне  $l = 10 \div 40$  мкм. Результаты технического анализа углей, содержание углерода и водорода в органической массе приведены в табл. 1. Исследовались образцы насыпной плотности  $\rho = 0.5$  г/см<sup>3</sup>, массой 20 мг, которые помещались в медный капсюль диаметром 5 мм и глубиной 2 мм.

Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1. В качестве источника лазерного излучения использовали YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер, работающий в режиме свободной генерации на длине волны  $\lambda = 1064$  нм.

Длительность импульса равнялась  $\tau = 120$  мкс, максимальная энергия в импульсе 1.3 Дж. Диапазон используемых плотностей энергии в данной работе составлял  $H = 0.5 \div 15$  Дж/см<sup>2</sup>, что соответствовало диапазону плотностей мощности  $W \approx 4 \div 125$  кВт/см<sup>2</sup> при  $\tau = 120$  мкс. Излучение лазера (Л) ослаб-

Таблица 1

Результаты технического анализа аналитических проб углей

№ п/п	Марка угля	Технический анализ, %			С, % (на ОМУ)	Н, % (на ОМУ)
		$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$		
1	Д, разрез “Камышанский”	7.6	6.2	44.5	74.4	4.2
2	ДГ, шахта им. В. Д. Ялевского	5.7	4.7	42.6	74.3	4.0
3	Г, шахта им. С. М. Кирова	1.2	3.3	40.4	81.3	4.1
4	Ж, шахта им. С. Д. Тихова	0.8	7.8	33.3	80.2	3.3
5	К, ООО “Участок Коксовый”	0.6	4.9	21.3	87.7	5.1
6	ОС, разрез “Томусинский”	0.1	6.7	19.8	84.8	5.3
7	СС, разрез “Бачатский”	1.3	4.7	19.0	83.8	5.8
8	Т, АО “Кузнецкинвестстрой”	0.5	6.2	14.4	89.7	4.6
9	А, разрез “Бунгурский”	0.4	3.6	7.7	89.6	5.2

Примечания.  $W^a$  — влага аналитическая,  $A^d$  — зольность,  $V^{daf}$  — показатель выхода летучих веществ; ОМУ — органическая масса угля.

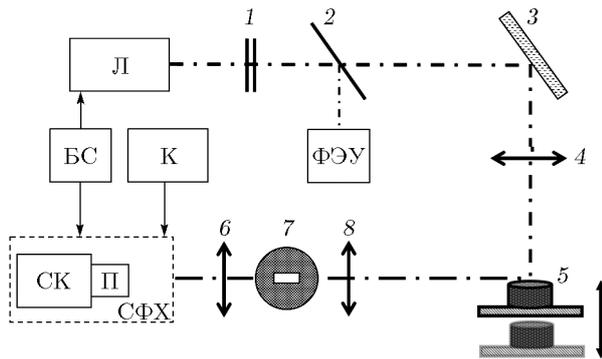


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:

1 — нейтральные светофильтры, 2 — светоделительная пластина, 3 — поворотное зеркало, 4 — линза ( $F = 25$  см), 5 — экспериментальная сборка с образцом, 6, 8 — линзы ( $F = 10$  см), 7 — спектрально-временная щель (на рисунке повернута на  $90^\circ$ ), ФЭУ — фотоэлектронный умножитель, Л — импульсный Nd:YAG-лазер, СК — стрик-камера, П — полихроматор, СФХ — спектрофотохронограф ВЗГЛЯД-2А, БС — блок синхронизации, К — компьютер

лялось нейтральными светофильтрами 1, далее с помощью поворотного зеркала 3 и линзы 4 ( $F = 25$  см) фокусировалось на образец 5. Диаметр пятна составлял 2.5 мм.

Канал регистрации предназначен для измерения спектрально-кинетических характеристик свечения пламени, возникающего при зажигании частиц угля. Для измерения факелов на поверхности частиц при  $H = H_{cr}^{(1)}$  образцы располагались под углом  $45^\circ$  к лазерному лучу и оптической оси схемы (на рис. 1 не показано).

При регистрации свечения пламени плоскость образца располагалась перпендикулярно лучу лазера и параллельно оптической оси установки. При этом образец мог перемещаться перпендикулярно оптической оси, как указано на рис. 2, для регистрации свечения участков пламени на различных расстояниях от поверхности образцов.

Изображение участков пламени с помощью линзы 6 строилось в плоскости спектрально-временной щели 7 (на рис. 1 для наглядности щель развернута на  $90^\circ$ ). Отверстие в щели имело размеры  $0.2 \times 0.1$  мм и определяло спектральное и временное разрешение регистрирующей системы. Изображение спектрально-временной щели с помощью линзы 8 в масштабе 1 : 1 передавалось на вход полихроматора (П). Таким образом, пространственное разрешение в области объекта соответствовало размеру щели. Полихроматор разлагал свечение на составляющие в спектральном интервале  $350 \div 750$  нм. Далее полоска спектра с помощью спектрофотохронографа (СФХ) на базе электронно-оптического преобразователя, работающего в режиме линейной развертки (стрик-камеры, СК), разворачивалась во времени. Световая матрица с выходного экрана преобразователя считывалась ПЗС-матрицей. Сигнал ПЗС-матрицы передавался на запоминающее устройство в компьютер (К) для последующей цифровой обработки. Спектральное разрешение составляло 10 нм. Временное разрешение определялось используемой

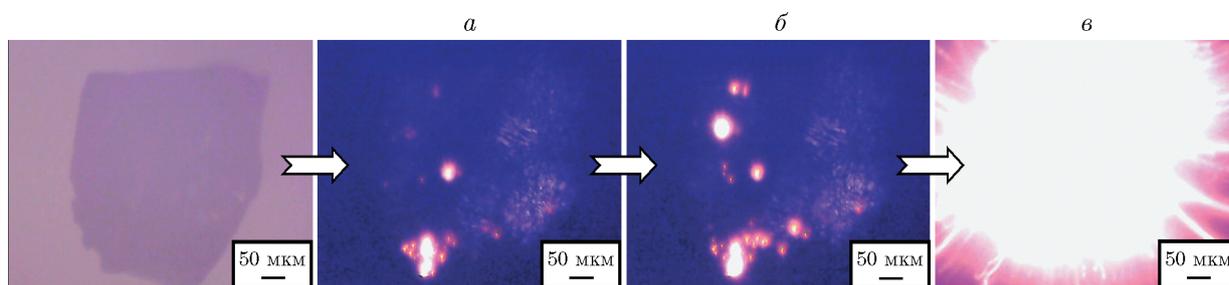


Рис. 2. Микрофотографии излучения частицы угля марки Ж размером  $0.4 \times 0.4$  мм при воздействии импульса лазера с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(1)}$  (а),  $H_{cr}^{(1)} < H < H_{cr}^{(2)}$  (б),  $H = H_{cr}^{(2)}$  (в)

разверткой стрик-камеры, в настоящей работе это 2.3 мс/кадр, что соответствовало временному разрешению 2 мкс. Запуск лазера и развертки стрик-камеры в соответствующие моменты времени осуществлялся с помощью импульсного генератора Г5-56 (БС).

Зарегистрированный сигнал представлял собой матрицу, вертикальные элементы которой позволяют построить спектр свечения образца в диапазоне  $350 \div 750$  нм в определенный момент времени, а горизонтальные элементы — кинетику свечения образца на выбранной длине волны в пределах указанного выше спектрального диапазона. Восстановление истинного спектра свечения проводилось методом эталонной лампы [15].

## 2. РЕЗУЛЬТАТЫ

Вначале исследовалось воздействие лазерных импульсов различной энергии на отдельную частицу угля размером  $0.4 \times 0.4$  мм. Частица помещалась под объектив оптического микроскопа, и в месте расположения окуляра фотографировались видеокамерой ее увеличенное изображение и свечение, возникающее под действием лазерных импульсов.

В качестве примера на рис. 2 представлены результаты эксперимента с частицами угля марки Ж. При  $H = H_{cr}^{(1)} = 0.5$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается инициирование реакционно-активных центров (микровыступов) на поверхности частицы размером несколько микрометров, как и предполагалось в [11], которые регистрируются в виде поверхностных факелов (рис. 2,а). При увеличении плотности энергии ( $H = 0.7$  Дж/см<sup>2</sup>) число приповерхностных факелов растет (рис. 2,б). При  $H = H_{cr}^{(2)} = 1.1$  Дж/см<sup>2</sup> наблюдается свечение всей поверхности (рис. 2,в).

На рис. 3 приведены результаты спектральных измерений, проведенных на образцах

угля марки Ж насыпной плотности с использованием методики, описанной в § 1: свечение поверхностных факелов при  $H = H_{cr}^{(1)}$  (рис. 3,а); спектры свечения пламени на расстоянии 2 мм от поверхности частиц угля в момент времени 700 мкс при  $H = H_{cr}^{(2)}$  (рис. 3,б) и в момент времени 1.5 мс при  $H = H_{cr}^{(3)}$  (рис. 3,в).

Во всех описанных ниже экспериментах используются такие же образцы углей, что и выше. Для однозначного утверждения, что в случае реакций второго и третьего типов (см. рис. 3,б,в) наблюдается свечение пламени, был проведен эксперимент в вакууме при давлении  $p = 2 \cdot 10^{-2}$  Торр. Установлено, что в вакууме свечение во временных интервалах, соответствующих рис. 3,б,в, отсутствует, что свидетельствует о том, что свечение, наблюдаемое в воздухе, обусловлено пламенем.

В предыдущих работах изучались спектры свечения пламени на расстоянии  $h = 1$  и 2 мм от поверхности образцов. Как показали измерения, на расстоянии  $h > 3$  мм от образца при плотности энергии  $H_{cr}^{(2)}$  для всех марок углей свечение практически не регистрируется. Нами была проведена серия экспериментов по измерению спектрально-кинетических характеристик свечения различных марок углей на расстоянии  $h = 6$  мм с использованием лазерных импульсов с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(3)}$ , характерной для каждой марки угля (см. [9, 10]).

На рис. 4 в качестве примера приведена кинетическая кривая свечения угля марки Ж. Момент воздействия лазерного импульса привязан к началу координат рис. 4. Индукционный период связан с временем инициирования термохимической реакции при воздействии излучения с плотностью энергии  $H_{cr}^{(3)}$ . Спектр имеет тепловую природу.

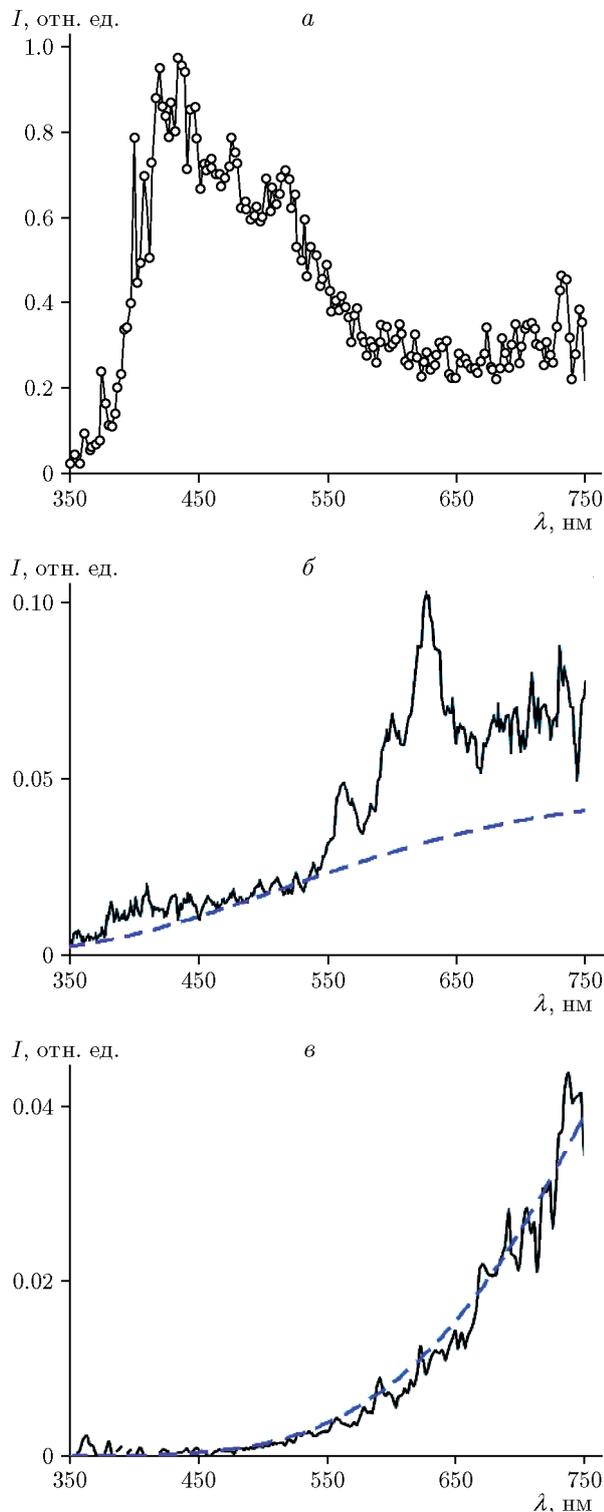


Рис. 3. Спектры излучения угля марки Ж в момент окончания действия лазерных импульсов с различной плотностью энергии:

*a* — свечение поверхностных факелов,  $H = H_{cr}^{(1)}$ ,  
*б* — свечение пламени на расстоянии 2 мм от поверхности частиц угля в момент времени 700 мкс,  $H = H_{cr}^{(2)}$ ,  
*в* — свечение пламени на расстоянии

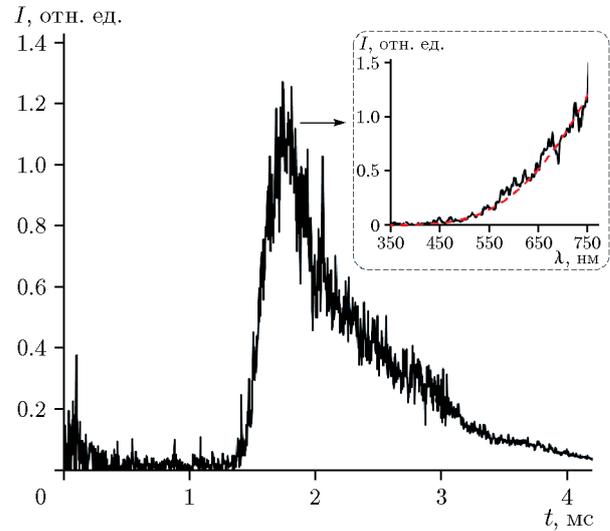


Рис. 4. Зависимость интенсивности свечения от времени на расстоянии 6 мм от поверхности образца угля марки Ж после воздействия излучения лазера с энергией  $H = H_{cr}^{(3)}$ :

на врезке — спектр в максимуме интенсивности свечения; штриховая линия — аппроксимация формулой Планка при  $T = 1900$  К

Как показал эксперимент, при  $H = H_{cr}^{(3)}$  на расстоянии 6 мм от поверхности образцов различных марок углей регистрируется преимущественно тепловое свечение, связанное с третьим типом реакций. Цветовые температуры теплового свечения пламен исследованных марок углей, определенные методом оптической пирометрии [16], представлены в табл. 2.

В следующей серии экспериментов исследовались спектрально-кинетические характеристики свечения пламен углей при воздействии лазерного излучения с плотностью энергии  $H = (1.5 \div 3)H_{cr}^{(3)}$ . Спектрально-кинетические характеристики пламен изменяются, если увеличить плотность энергии до уровня  $H > H_{cr}^{(3)}$  и проводить регистрацию, не меняя выбранного расстояния от поверхности образца (6 мм). В качестве примера на рис. 5 представлены кинетическая зависимость интенсивности свечения пламени и спектры свечения угля марки Ж при воздействии излучения лазера с плотностью энергии 9 Дж/см<sup>2</sup>. Свечению с тепловым спектром 3, связанному с третьим типом реакций (далее называемым

2 мм от поверхности частиц угля в момент времени 1.5 мс,  $H = H_{cr}^{(3)}$ ; спектры рис. 3, б, в изображены в одинаковом масштабе, штриховые линии — аппроксимация формулой Планка

Таблица 2  
Цветовые температуры в максимумах  
интенсивности свечения

Марка угля	$T$ , К
Длиннопламенный (Д)	2000
Длиннопламенный газовый (ДГ)	1900
Газовый (Г)	1900
Жирный (Ж)	1900
Коксовый (К)	2000
Отощено-спекающийся (ОС)	1800
Слабоспекающийся (СС)	1800
Тощий (Т)	2000
Антрацит (А)	2000

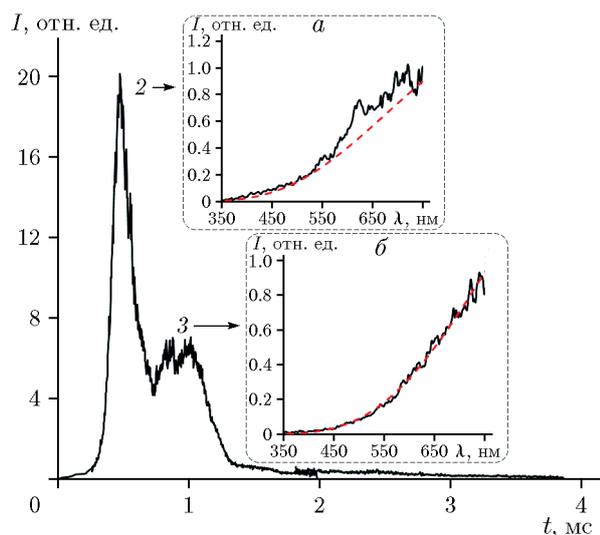


Рис. 5. Зависимость интенсивности свечения пламени от времени на расстоянии 6 мм от поверхности образца угля марки Ж после воздействия лазерного импульса с плотностью энергии  $H = 9 \text{ Дж/см}^2$  ( $H > H_{cr}^{(3)}$ ):

2 — тепловой спектр, связанный со вторым типом реакций, 3 — с третьим типом реакций; на врезке *a* — спектр в максимуме второго компонента свечения, штриховая линия — аппроксимация формулой Планка при  $T = 2500 \text{ К}$ ; на врезке *b* — спектр в максимуме третьего компонента свечения, штриховая линия — аппроксимация формулой Планка при  $T = 1900 \text{ К}$

третьим компонентом свечения), предшествует интенсивное свечение 2, связанное со вторым типом реакций (второй компонент свечения). Качественно аналогичная картина наблюдается для всех марок углей.

Интенсивности второго и третьего компонентов свечения в максимумах кинетических

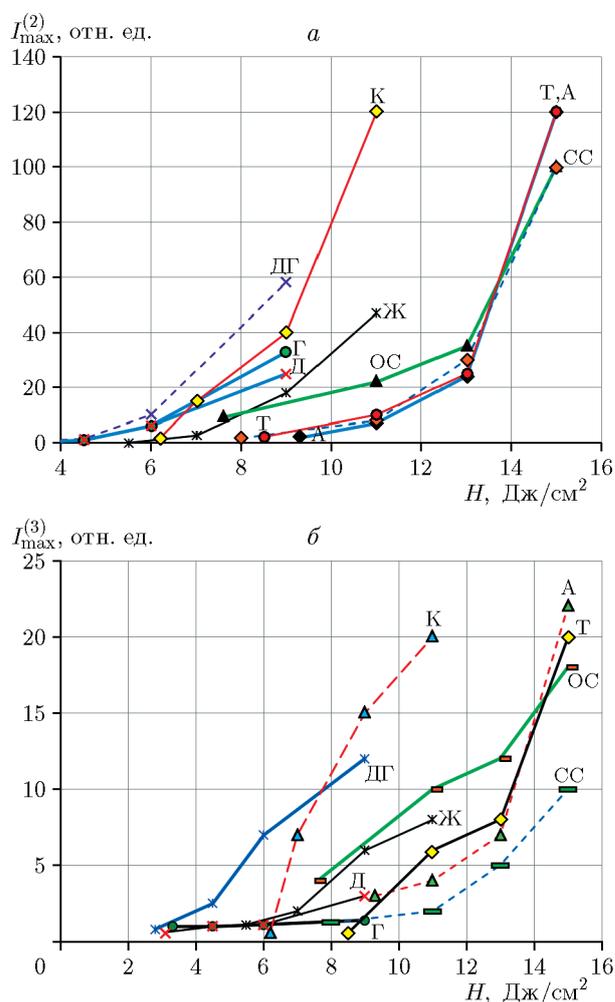


Рис. 6. Максимальная интенсивность второго (*a*) и третьего (*b*) компонентов свечения при воздействии излучения с плотностью энергии  $H \geq H_{cr}^{(3)}$  на образцы углей марок Д, ДГ, Г, Ж, К, ОС, СС, Т и А

кривых для различных марок углей в зависимости от плотности энергии ( $H \geq H_{cr}^{(3)}$ ) представлены на рис. 6. При увеличении плотности энергии время достижения максимума интенсивности в обоих случаях уменьшается для всех марок углей. Для примера на рис. 7 приведены соответствующие зависимости для углей марок СС и К. Отметим также, что увеличение плотности энергии лазерных импульсов приводит к сокращению длительности свечения. Это видно из сравнения результатов, представленных на рис. 4 и 5.

В следующей серии экспериментов измерялись спектрально-кинетические характеристики свечения пламени угля марки СС при изменении расстояния до поверхности образцов в

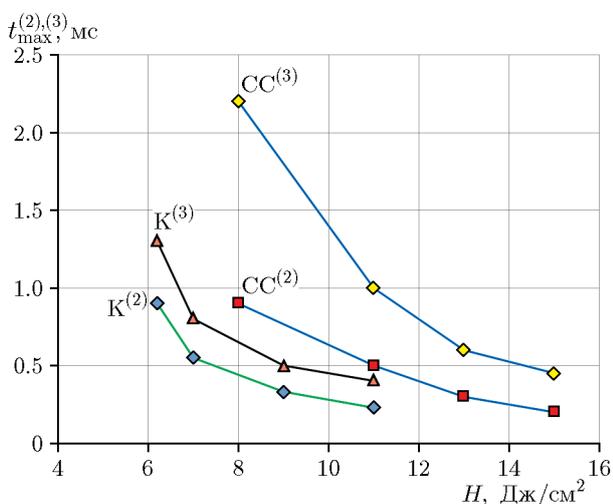


Рис. 7. Время достижения максимума вторым и третьим компонентами свечения пламен углей марок К и СС в зависимости от плотности энергии лазерного излучения

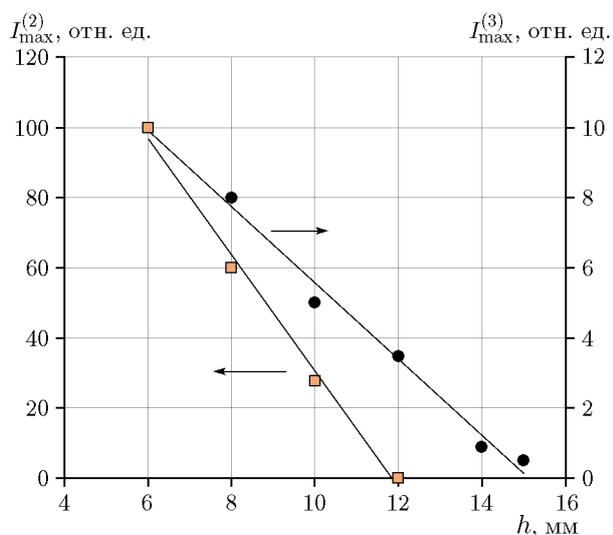


Рис. 8. Максимальная интенсивность свечения второго и третьего компонентов свечения пламени образцов угля марки СС на различных расстояниях от поверхности образцов при воздействии излучения с плотностью энергии  $H = 15 \text{ Дж/см}^2$

диапазоне  $h = 6 \div 15 \text{ мм}$  при фиксированной плотности лазерной энергии  $H = 15 \text{ Дж/см}^2$ , что соответствует  $H \approx 2H_{cr}^{(3)}$ .

На зависимостях интенсивности свечения пламен от времени, измеренных на различных расстояниях от поверхности образцов, наблюдается два компонента свечения, как и в предыдущей серии экспериментов. При увеличении расстояния от поверхности образцов амплитуды

да свечения обоих компонентов уменьшается по линейному закону (рис. 8). При  $h = 12 \text{ мм}$  второй компонент исчезает, а в интервале  $h = 12 \div 15 \text{ мм}$  наблюдается только третий компонент свечения образцов (рис. 8).

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ

Приведенные на рис. 2 экспериментальные результаты однозначно свидетельствуют, что при  $H = H_{cr}^{(1)}$  происходит лазерное инициирование реакционно-активных центров (микровыступов) на поверхности частиц углей.

Для интерпретации последующих результатов следует оценить глубину поглощения энергии лазерных импульсов. В литературе отсутствуют данные по показателю поглощения углей, по-видимому, из-за его очень высоких значений, определение которых встречается с большими экспериментальными трудностями. Известно, что для измерения на просвет в петрографии изготавливают тонкие шлифы бурых углей толщиной  $\geq 10 \text{ мкм}$ . На современных спектрофотометрах (Shimadzu UV-3600) оптическую плотность можно измерять до значения 6. В связи с этим был использован тонкий шлиф, изготовленный по методике [17]. Измерения на спектрофотометре позволили оценить показатель поглощения  $k \approx 5000 \text{ см}^{-1}$  на длине волны  $1064 \text{ нм}$ . Оценка глубины поглощения составила  $d = 1/k = 2 \text{ мкм}$ .

С увеличением зрелости углей показатель поглощения увеличивается [17]. Таким образом, лазерное излучение поглощается в тонком слое поверхности угольных частиц толщиной  $1 \div 2 \text{ мкм}$ . После прохождения лазерного импульса температура в объеме частиц выравнивается за счет теплопроводности. Если при прогреве объема уровень температуры достаточен для инициирования термохимических реакций в объеме, происходит зажигание частиц угля. При  $H = H_{cr}^{(2)}$  поглощенной энергии достаточно для нагрева поверхности частиц во время действия лазерного импульса до температуры  $T \approx 3000 \text{ К}$ . Оценка температуры поверхности частиц углей в момент воздействия лазерных импульсов сделана по измеренным спектрам свечения, которые описываются формулой Планка, с использованием спектрофотохронографа (см., например, [11]).

Время прогрева частиц можно оценить по формуле

$$t = l^2/\alpha, \tag{1}$$

где  $l$  — размер частиц,  $\alpha$  — температуропроводность.

Согласно литературным источникам (например, [18, 19]) при  $T = 300$  К для каменных углей  $\alpha \approx 2 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, для антрацита  $\alpha \approx 2.8 \cdot 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. При нагревании частиц углей до  $T = 1073$  К температуропроводность увеличивается в  $3 \div 4$  раза, а при нагреве до более высоких температур литературных данных для  $\alpha$  нет. В нашем случае уже во время лазерного импульса нагрев поверхности достигает  $T \geq 3000$  К [11]. Следовательно, можно ожидать, что при таких температурах коэффициент  $\alpha$  имеет еще более высокое значение. В связи с этим для последующих оценок приемем  $\alpha \approx 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с.

Как указывалось выше, размеры наибольшего количества частиц находятся в диапазоне  $l = 10 \div 40$  мкм. Расчет по формуле (1) дает оценку характерного времени  $t \approx 0.1 \div 1.6$  мс. Поскольку при  $H \geq H_{cr}^{(2)}$  именно в этом временном интервале экспериментально наблюдаются выход и воспламенение летучих веществ, вполне возможно связать этот процесс с нагревом объема частиц до температуры, при которой инициируются термохимические реакции второго типа (см. «Введение»), приводящие к выходу и зажиганию летучих веществ.

Спектральные измерения, проведенные в воздухе (см. рис. 3) и вакууме, свидетельствуют о том, что в протекании реакций второго и третьего типов принимает участие кислород воздуха (в вакууме свечение в миллисекундном временном интервале отсутствует). Этот результат исключает возможность свечения, связанного с абляцией угольных частиц лазерным импульсом, лазерным пробоем и образованием плазмы, которая возникает при интенсивности излучения  $0.1 \div 1$  ГВт/см<sup>2</sup> [20–22]. Следовательно, спектры, представленные на рис. 3, можно связать со свечением пламени, возникающего в результате лазерного зажигания.

Из анализа экспериментальных данных на рис. 3 можно сделать вывод, что при плотности энергии  $H_{cr}^{(3)}$  в структуру пламени на расстоянии от поверхности образцов  $h = 2 \div 3$  мм дают вклады второй и третий типы реакций. При  $h > 4$  мм (см. рис. 4) пламя связано только с протеканием третьего типа реакций в объеме угольных частиц. Планковский характер спектра, приведенного на рис. 4, а также появление черного налета на оптических элементах

в результате воздействия пламени, образовавшегося над образцами при воздействии на них импульсами с плотностью энергии  $H_{cr}^{(3)}$ , позволяют сделать вывод, что в результате третьего типа реакций из объема частиц вылетают углеродные частицы, нагретые до высокой температуры (см. табл. 2).

Возможно, при таких энергетических воздействиях генерируются и иные продукты, однако их вклад в спектры свечения мал по сравнению со свечением углеродных частиц либо их спектры свечения находятся вне предела измерений нашей спектральной аппаратуры.

При возрастании плотности энергии, воздействующей на образцы, до значений  $H > H_{cr}^{(3)}$  картина резко меняется, о чем свидетельствует пример, приведенный на рис. 5 для угля марки Ж ( $H = 9$  Дж/см<sup>2</sup>). Тепловому свечению 3 с температурой  $T = 2200$  К, которое наблюдалось при  $H = H_{cr}^{(3)}$  на рис. 4, предшествует интенсивное свечение со спектром, характерным для второго типа химических реакций. В его спектре присутствуют составляющие, характерные по положению для свечения  $H_2^*$  и  $H_2O^*$  [23, 24], которые накладываются на тепловую составляющую с температурой  $T = 2500$  К, связанную со свечением раскаленных углеродных частиц (врезка *a* на рис. 5). Максимум свечения, связанного с третьим типом реакций, сдвигается на  $\approx 0.5$  мкс к началу координат относительно максимума осциллограммы на рис. 4 ( $H = 5.5$  Дж/см<sup>2</sup>).

Таким образом, экспериментальные данные, представленные на рис. 4 и 5, свидетельствуют о том, что рост температуры угольных частиц при повышении плотности энергии лазерных импульсов  $H > H_{cr}^{(3)}$  приводит, во-первых, к увеличению высоты пламени, связанного со вторым типом реакций, поскольку оно регистрируется на большем удалении от поверхности образца, и, во-вторых, к увеличению скорости химических реакций. Соответственно, процессы, связанные с третьим типом реакций, протекают быстрее (сдвиг максимума свечения 3 на рис. 5 к началу координат относительно свечения 3 на рис. 4).

Увеличение интенсивности свечения с увеличением плотности энергии лазерных импульсов до уровня  $(2 \div 3)H_{cr}^{(3)}$  наглядно демонстрируют результаты, представленные на рис. 6. Интенсивность обоих типов свечения нелинейно возрастает с ростом  $H$  для всех ма-

рок углей. Рост интенсивности свечения пламен, связанных со вторым типом термохимических реакций, возрастает примерно в 100 раз в исследованном интервале  $H$ . Интенсивность свечения, связанного с третьим типом термохимических реакций, в этом диапазоне плотностей энергии возрастает примерно в 10 раз. С увеличением плотности энергии времени достижения максимумов второго и третьего компонентов свечения пламен уменьшаются по нелинейному закону для всех марок углей. Этот вывод иллюстрирует рис. 7 на примере углей марок К и СС. Представленные на нем результаты свидетельствуют об уменьшении времени инициирования химических реакций второго и третьего типов с ростом температуры (см. рис. 4, 5, 7).

Из вышеперечисленных экспериментальных фактов можно сделать качественный вывод, что термохимические реакции второго типа ускоряются более интенсивно с ростом температуры, обусловленным увеличением плотности поглощенной лазерной энергии, чем реакции третьего типа. Можно также предположить, что эффективная энергия активации реакций второго типа ниже, чем реакций третьего типа.

Для интерпретации природы химических реакций на различных этапах лазерного инициирования угольных частиц экспериментальных данных, приведенных в работе, недостаточно. В будущем необходимо планировать проведение других типов экспериментов, например исследование ИК-спектров или спектров ЯМР после облучения с различными плотностями энергии и установление изменения степеней ароматичности или алифатичности образцов углей.

### ВЫВОДЫ

1. Лазерное зажигание каменных углей и антрацита в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов может включать в себя от одного до трех типов процессов, различающихся временными, спектрально-кинетическими и пороговыми характеристиками.

2. При плотностях энергии  $H_{cr}^{(1)}$ , характерных для каждой марки угля, происходит иницирование факелов с поперечным размером  $\geq 1$  мкм на поверхности угольных частиц (см. рис. 2). Длительность свечения совпадает с длительностью лазерного импульса.

3. При достижении плотности энергии  $H_{cr}^{(2)}$  в миллисекундном временном интервале происходит прогрев за счет теплопроводности объема угольных частиц до температуры, достаточной для воспламенения летучих веществ, а также нагретых до высокой температуры углеродных частиц, которые регистрируются в спектрах свечения пламени.

4. При плотности энергии  $H_{cr}^{(3)}$ , наряду с процессами в химических реакциях первого и второго типов, во временном интервале  $\approx 10$  мс наблюдается свечение пламен с преобладающим вкладом теплового излучения, связанного с раскаленными углеродными частицами.

5. Дальнейшее увеличение плотности энергии в интервале  $H = (1.5 \div 3)H_{cr}^{(3)}$  приводит к увеличению высоты факелов пламени, росту интенсивности и сокращению длительности свечения, связанного со вторым и третьим типами термохимических реакций, развивающихся в объеме частиц.

Авторы выражают благодарность А. Н. Заостровскому за предоставленные образцы углей, Н. И. Федоровой за проведение технического анализа образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. **Phuoc T. X., Mathur M. P., Ekmann J. M.** High-energy Nd-YAG laser ignition of coals: Experimental observations // *Combust. Flame.* — 1993. — V. 93, N 1-2. — P. 19-30. — DOI: 10.1016/0010-2180(93)90081-D.
2. **Chen J. C., Taniguchi M., Narato K., Ito K.** Laser ignition of pulverized coals // *Combust. Flame.* — 1994. — V. 97, N 1. — P. 107-117. — DOI: 10.1016/0010-2180(94)90119-8.
3. **Taniguchi M., Kobayashi H., Auhata S.** Laser ignition and flame propagation of pulverized coal dust clouds // *Symp. (Int.) Combust.* — 1996. — V. 26, N 2. — P. 3189-3195. — DOI: 10.1016/S0082-0784(96)80164-0.
4. **Taniguchi M., Okazaki H., Kobayashi H., Azuhata S., Miyadera H., Muto H., Tsumura T.** Pyrolysis and ignition characteristics of pulverized coal particles // *J. Energy Resour. Technol.* — 2001. — V. 123, N 1. — P. 32-38. — DOI: 10.1115/1.1347989.
5. **Zhang D.-K.** Laser-induced ignition of pulverized fuel particles // *Combust. Flame.* — 1992. — V. 90, N 2. — P. 134-142. — DOI: 10.1016/0010-2180(92)90115-6.

6. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Ковалев Р. Ю., Крафт Я. В., Звекон А. А., Кауленский А. В. Спектрально-кинетические закономерности лазерного инициирования композитов тэна с наночастицами металлов и угля // Изв. вузов. Физика. — 2016. — Т. 59, № 9-2. — С. 136–139.
7. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Белокуров Г. М., Нелюбина Н. В., Гудилин А. В. Спектрально-кинетические характеристики свечения тетранитропентаэритрита с включениями наночастиц железа при инициировании взрыва лазерными импульсами // Оптика и спектроскопия. — 2017. — Т. 122, № 3. — С. 522–528.
8. Адуев Б. П., Крафт Я. В., Нурмухаметов Д. Р., Исмагилов З. Р. Зажигание углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации // Химия в интересах устойчивого развития. — 2019. — Т. 27, № 6. — С. 549–555. — DOI: 10.15372/KhUR2019172.
9. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Зажигание каменных углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации // Оптика и спектроскопия. — 2020. — Т. 128, № 3. — С. 442–448. — DOI: 10.21883/OS.2020.03.49073.302-19.
10. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Энергетические характеристики зажигания и кинетика свечения пламен дисперсных частиц углей различных стадий метаморфизма при воздействии лазерных импульсов // Химия в интересах устойчивого развития. — 2020. — Т. 28, № 6. — С. 535–543. — DOI: 10.15372/KhUR2020260.
11. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Спектральные характеристики свечения поверхности частиц каменных углей во время воздействия лазерных импульсов в режиме свободной генерации // Оптика и спектроскопия. — 2020. — Т. 128, № 12. — С. 1898–1904.
12. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Ковалев Р. Ю., Крафт Я. В., Заостровский А. Н., Гудилин А. В., Исмагилов З. Р. Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля // Оптика и спектроскопия. — 2018. — Т. 125, № 2. — С. 277–283.
13. 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.
14. Крафт Я. В., Нурмухаметов Д. Р., Адуев Б. П., Исмагилов З. Р. Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения // Вест. КузГТУ. — 2019. — № 3. — С. 5–16.
15. Левшин Л. В., Салецкий А. М. Люминесценция и ее измерения. — М.: МГУ, 1989.
16. Magunov A. N. Spectral pyrometry (Review) // Instrum. Exp. Tech. — 2009. — V. 52, N 4. — P. 451–472. — DOI: 10.1134/S0020441209040010.
17. Тайц Е. М., Андреева И. А. Методы анализа и испытания углей. — М.: Недра, 1983.
18. Агроскин А. А., Гончаров Е. И., Тягунов В. М., Зубин И. Г., Глейбман В. Б. Зависимость тепловых свойств углей от насыпной массы, скорости коксования и времени изотермической выдержки // Кокс и химия. — 1977. — № 8. — С. 12–15.
19. Агроскин А. А., Глейбман В. Б. Теплофизика твердого топлива. — М.: Недра, 1980.
20. Liu K., He C., Zhu C., Chen J., Zhan K., Li X. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for coal analysis // TrAC, Trends Anal. Chem. — 2021. — V. 143. — 116357. — DOI: 10.1016/j.trac.2021.116357.
21. 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: Atomic Spectrosc. — 2021. — V. 180. — 106195. — DOI: 10.1016/j.sab.2021.106195.
22. Yao S., Zhao J., Wang Z., Deguchi Y., Lu Z., Lu J. Analysis of spectral properties for coal with different volatile contents by laser-induced breakdown spectroscopy // Spectrochim. Acta, Pt B: Atomic Spectrosc. — 2018. — V. 149. — P. 249–255. — DOI: 10.1016/j.sab.2018.09.002.
23. Гейдон А. Спектроскопия и теория горения. — М.: Изд-во иностр. лит., 1950.
24. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. — М.: Изд-во иностр. лит., 1949.

Поступила в редакцию 16.11.2021.

После доработки 21.02.2022.

Принята к публикации 25.05.2022.