

На правах рукописи

**КРАФТ ЯРОСЛАВ ВАЛЕРЬЕВИЧ**

**ЗАЖИГАНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕЙ И  
СМЕСЕВЫХ СОСТАВОВ ТЭН-УГОЛЬ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ  
ИМПУЛЬСНОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

02.00.04 – Физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Кемерово – 2020

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

Научный руководитель: **Исмагилов Зинфер Ришатович**,  
академик Российской академии наук, профессор,  
доктор химических наук, Институт углехимии и  
химического материаловедения ФИЦ УУХ СО  
РАН, директор ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН

Официальные оппоненты: **Коротких Александр Геннадьевич**,  
профессор, доктор физико-математических  
наук, Научно-образовательный центр  
И.Н. Бутакова при Национальном  
исследовательском Томском политехническом  
университете, профессор инженерной школы  
энергетики ТПУ

**Митрофанов Анатолий Юрьевич**,  
кандидат физико-математических наук,  
Кемеровский государственный университет,  
доцент кафедры химии твердого тела и  
химического материаловедения Института  
фундаментальных наук КемГУ

**Ведущая организация:** Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе Сибирского отделения Российской академии наук

Защита диссертации состоится «15» мая 2020 г. в 14:00 часов на заседании Совета по защите диссертаций Д 212.088.03 при ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет» по адресу: 650000, г. Кемерово, ул. Красная, 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет».

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2020 г.

Ученый секретарь  
Совета Д 212.088.03  
доктор физико-математических наук,  
профессор



**А. Г. Кречетов**

## **ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ**

### **Актуальность работы**

Лазерное излучение имеет широкое применение в различных областях науки и техники. В частности, проводятся исследования по воздействию лазерного излучения на угли. В практическом плане изучение лазерного зажигания и пиролиза углей в перспективе позволит разработать новые экономичные методы лазерного розжига угольного топлива, а также методы газификации угля, получения синтез-газа с помощью лазерного пиролиза углей. Однако для решения этих задач необходимо проведение фундаментальных исследований по лазерному зажиганию и пиролизу углей.

Представляет интерес исследование смесевых составов на основе энергетических материалов и поглощающих лазерное излучение включений. Подобные исследования актуальны как с точки зрения изучения механизмов взрывчатого разложения энергетических материалов, так и с практической точки зрения, например, в плане разработки светодетонаторов для штатных взрывчатых веществ. Достаточно хорошо изучены смесевые составы на основе тетранитропентаэритрита (в дальнейшем – тэн) и включений металлов [1]. Смесевые составы тэн-уголь могут составить конкуренцию смесевым составам тэн-наночастицы металлов, однако процессы, происходящие в смесевых составах тэн-уголь при лазерном воздействии в настоящее время изучены недостаточно.

В данной работе проведены исследования процессов зажигания углей марок Б (бурый), ДГ (длиннопламенный газовый), Г (газовый), Ж (жирный), К (коксовый), пиролиза угля марки Б, а также быстрого термического разложения взрывчатого характера смесевых составов на основе тэна и угля марки Б при импульсном лазерном воздействии.

Результаты работы дают вклад в понимание процессов лазерного воздействия на исследуемые объекты. Все вышперечисленное определяет актуальность данной работы.

### **Цели и задачи работы**

Целью данной работы является исследование процессов лазерного зажигания и термических превращений углей в ряду метаморфизма и смесевых составов тэн-уголь при воздействии мощными лазерными импульсами.

Для достижения цели решались следующие задачи:

1. Исследовать процесс зажигания углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К лазерными импульсами. Исследовать кинетические зависимости свечения углей, определить пороговые характеристики зажигания углей.

2. Идентифицировать продукты горения углей марок Б и ДГ, пиролиза угля марки Б при импульсно-периодическом лазерном воздействии масс-спектрометрическим методом.

3. Исследовать быстрое термическое превращение взрывчатого характера смесевых составов тэн-уголь. Идентифицировать первичные продукты разложения при импульсном лазерном воздействии.

## Научная новизна

1. Впервые экспериментально установлены три стадии зажигания углей в ряду метаморфизма с характерными порогами  $H_{cr}$ , связанные с иницированием химических реакций в результате воздействия мощного лазерного импульса ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 120$  мкс) и зависимости порогов  $H_{cr}$  на каждой из стадий зажигания от степени углефикации исследованных углей;

2. Впервые исследованы кинетические зависимости свечения углей в ряду метаморфизма в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 120$  мкс) на различных стадиях зажигания;

3. Впервые установлены продукты горения углей марок Б и ДГ в среде воздуха при импульсно-периодическом лазерном воздействии ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 120$  мкс);

4. Впервые установлены продукты пиролиза угля марки Б в среде аргона при импульсно-периодическом лазерном воздействии ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 120$  мкс), определен выход горючих компонентов в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов;

5. Впервые экспериментально установлено, что при импульсно-периодическом лазерном воздействии ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 120$  мкс) на уголь марки Б в среде аргона происходит структурирование поверхности образца при термическом разложении, связанное с наличием неорганических включений в исходном образце;

6. Впервые установлен один из первичных продуктов разложения молекулы тэна, образующийся в момент воздействия лазерного импульса ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau_u = 14$  нс) на смеси состав тэн-уголь.

## Научная значимость

Полученная в работе совокупность экспериментальных данных лазерного зажигания углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К и пиролиза угля марки Б позволила установить три стадии зажигания указанных марок углей, связанных с химическими реакциями, иницируемыми в частицах угля лазерными импульсами; идентифицировать продукты горения углей марок Б и ДГ в среде воздуха, продукты пиролиза угля марки Б в среде аргона; определить выход горючих газов в условиях эксперимента. Результаты расширяют представление о физико-химических процессах, иницируемых в углях при лазерном воздействии.

Результаты исследований быстрого термического разложения смеси состав тэн-уголь, определение одного из первичных продуктов разложения молекулы тэна, образующегося в момент воздействия лазерного импульса на смеси состав тэн-уголь, дают информацию, которая может быть использована при разработке механизма взрывчатого разложения смесевых энергетических материалов.

## Практическая значимость

Полученные результаты по лазерному зажиганию углей в перспективе дадут возможность разработки системы безмазутного розжига угольного топлива.

Полученные результаты по лазерному пиролизу углей в перспективе могут найти применение при разработке реакторов для получения синтез-газа.

Полученные результаты по взрывчатому разложению смесевых составов тэн-уголь при лазерном иницировании найдут применение при разработке светодетонаторов для штатных взрывчатых веществ.

### **Защищаемые положения**

1. Для углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К определены пороги зажигания  $H_{cr}$  в зависимости от степени углефикации на различных стадиях зажигания угольных частиц. Для исследованных марок углей наблюдаются близкие значения первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1)}$ . Для каменных углей с увеличением степени углефикации наблюдается снижение второго порога  $H_{cr}^{(2)}$  и возрастание третьего порога  $H_{cr}^{(3)}$ . Второй и третий пороги для бурого угля незначительно отличаются от значений  $H_{cr}^{(2)}$  и  $H_{cr}^{(3)}$  для низкометаморфизованных углей марок ДГ и Г.

2. При лазерном зажигании углей марок Б и ДГ в среде воздуха обнаружены следующие продукты горения:  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ . При лазерном пиролизе угля марки Б в среде аргона обнаружены следующие продукты пиролиза:  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $H_2O$ ,  $CO$  и  $CO_2$ . При плотности энергии одиночного импульса лазерного излучения  $H = 1.95 \text{ Дж/см}^2$  выход горючих компонентов достигает  $\sim 1.3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ , сумма горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93 %.

3. Импульсное лазерное воздействие с плотностью энергии  $H \geq 2 \text{ Дж/см}^2$  на смесевые составы тэн-уголь приводит к быстрому термическому разложению взрывчатого характера. Методом спектроскопии с высоким временным разрешением установлено, что одним из первичных продуктов разложения молекулы тэна, образующимся при воздействии лазерного излучения на смесевые составы тэн-уголь, является радикал  $NO_2^{\cdot}$ .

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

### **Личный вклад автора**

Результаты, изложенные в диссертации, получены автором в совместной работе с научным руководителем и сотрудниками лаборатории энергетических соединений и нанокмполитов ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, участие которых отражено в совместных публикациях. В совместных публикациях автору принадлежат результаты, сформулированные в разделе «защищаемые положения» и «основные выводы». Соавторы публикаций согласны с включением результатов работ в диссертацию.

### **Апробация работы**

Основные результаты диссертации докладывались и обсуждались на международных и российских конференциях: Всероссийская школа-конференция с международным участием «Химия и физика горения и дисперсных систем» (Новосибирск, 2016), Совместный IX Международный

Симпозиум «Физика и Химия Углеродных Материалов/Наноинженерия» и Международная Конференция «Наноэнергетические Материалы и Наноэнергетика» (Алма-Ата, 2016), International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2016), Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (Екатеринбург, 2016; Санкт-Петербург, 2019), Ежегодная конференция молодых ученых ФИЦ УУХ СО РАН «Развитие» (Кемерово, 2016, 2017, 2019), Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса» (Кемерово, 2017, 2018, 2019), 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).

### **Публикации по теме работы**

По теме диссертации опубликовано 25 работ, из них 4 публикации в журналах, рекомендованных ВАК РФ.

### **Структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 208 страницах машинописного текста, содержит 13 таблиц, 87 рисунков. Список литературы содержит 246 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность работы, поставлена цель и определены задачи работы, описана научная новизна, научная и практическая значимость, 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, а также работ по инициированию быстрого термического разложения смесевых составов на основе тэна с включениями наночастиц металлов и углей при лазерном воздействии.

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

Объектами исследования в данной работе являлись угли Кузнецкого угольного бассейна марок Б, ДГ, Г, Ж, К, а также смесевые составы на основе тэна и угля марки Б.

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

Результаты технического анализа аналитических проб углей приведены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты технического анализа аналитических проб углей

Марка угля, размер частиц	Технический анализ		
	$W^a$ , %	$A^d$ , %	$V^{daf}$ , %
<b>Б</b> , $\leq 100$ мкм	11.1	9.5	51.4
<b>ДГ</b> , $\leq 100$ мкм	4.0	5.3	40.5
<b>Б</b> , $\leq 63$ мкм	10.7	9.3	51.3
<b>ДГ</b> , $\leq 63$ мкм	4.0	4.6	40.2
<b>Г</b> , $\leq 63$ мкм	6.2	1.6	38.4
<b>Ж</b> , $\leq 63$ мкм	1.2	4.8	34.1
<b>К</b> , $\leq 63$ мкм	1.0	4.9	21.2

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

Для исследования кинетических зависимостей свечения и определения пороговых характеристик зажигания углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К использовались порошкообразные образцы насыпной плотности  $\rho_{нас} = 0.50 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup>, массой 10.0 мг.

Для исследования процесса горения углей марок Б и ДГ в среде воздуха при лазерном воздействии и лазерного пиролиза угля марки Б в среде аргона использовались

таблетированные образцы диаметром 4.2 мм, толщиной 4.7 мм и массой 65.0 мг. Плотность образцов составляла  $1.00 \pm 0.02$  г/см<sup>3</sup>.

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

Для измерения спектрально-кинетических характеристик взрывчатого разложения смесевых составов на основе тэна с включениями 0.1 масс. % угля марки Б использовались таблетированные образцы диаметром 3.0 мм, толщиной 1.0 мм и массой 12.0 мг, впрессованные в медную оправу. Плотность образцов составляла  $1.70 \pm 0.03$  г/см<sup>3</sup>.

В качестве источника лазерного излучения использовался импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер с длиной волны излучения  $\lambda = 1064$  нм, работающий в режиме свободной генерации ( $\tau_u = 120$  мкс) и модуляции добротности ( $\tau_u = 14$  нс). Энергия излучения лазера регулировалась нейтральными светофильтрами.

На базе лазера используется экспериментальная аппаратура, которая позволяет производить исследование кинетической зависимости свечения и определение пороговых характеристик зажигания образцов, масс-спектрометрические исследования газообразных продуктов, образующихся при воздействии лазерного излучения на образцы, измерение спектрально-кинетических характеристик свечения образцов. Исследование морфологии поверхности образцов было выполнено в КемЦКП ФИЦ УУХ СО РАН, использовался сканирующий электронный микроскоп JEOL JSM-6390 LA с энергодисперсионным детектором рентгеновского излучения JED 2300.

**В третьей главе** приведены результаты исследования кинетических зависимостей свечения и определения пороговых характеристик зажигания углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К лазерными импульсами.

По характеру зарегистрированных кинетических зависимостей для всех исследованных марок углей выделено три стадии зажигания с характерными порогами  $H_{cr}$  (плотность энергии, соответствующая 50 % вероятности зажигания образца). Первая стадия соответствует нагреву поверхности частиц углей и

зажиганию микровыступов, вторая стадия соответствует выходу и зажиганию летучих веществ, третья – зажиганию нелетучего остатка частиц углей.

В качестве примера на рис. 1 приведены кинетические зависимости свечения угля марки Ж, соответствующие трем стадиям зажигания.



Рис. 1. Кинетические зависимости свечения угля марки Ж, соответствующие трем стадиям зажигания. А)  $H_{cr}^{(1)} = 0.47$  Дж/см<sup>2</sup>, Б)  $H_{cr}^{(2)} = 1.10$  Дж/см<sup>2</sup>, В)  $H_{cr}^{(3)} = 5.50$  Дж/см<sup>2</sup>

Аналогичные кинетические зависимости свечения получены для всех исследованных марок углей и имеют такой же качественный характер.

Для первой стадии (рис. 1А) в интервале плотностей энергий от  $H_{cr}^{(1)}$  вплоть до плотностей, соответствующих началу второй стадии, длительность свечения для всех исследованных марок углей практически повторяет длительность импульса лазера.

Для интервала плотностей энергий от  $H_{cr}^{(2)}$  до  $(5 \div 6) \cdot H_{cr}^{(2)}$  для кинетических зависимостей, соответствующих второй стадии (рис. 2) наблюдается уменьшение длительности свечения. При достаточно больших плотностях энергии большая часть светосуммы высвечивается уже во время длительности импульса и лишь незначительная часть высвечивается в миллисекундном временном интервале. Аналогичная закономерность наблюдается для всех исследованных марок углей.

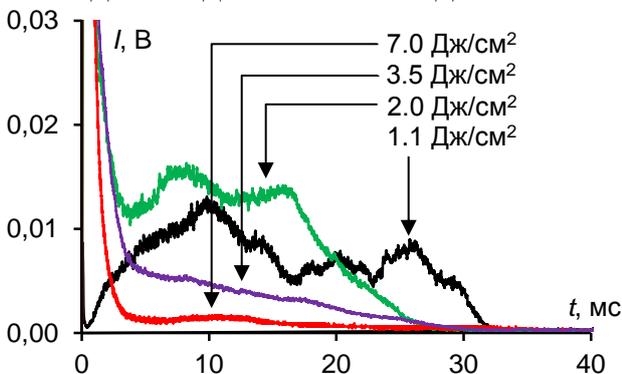


Рис. 2. Кинетическая зависимость свечения угля марки Ж на второй стадии зажигания при воздействии лазерными импульсами с различными плотностями энергии

Измерение кинетических зависимостей свечения углей, соответствующих плотностям энергий  $H \geq H_{cr}^{(3)}$  показало, что длительность свечения на третьей стадии лежит во временном интервале  $40 \div 150$  мс для различных марок углей и практически не зависит от плотности энергии излучения для конкретной марки угля.

При плотностях энергии, соответствующих  $H_{cr}^{(1)}$ , над поверхностью образцов наблюдается

пламя высотой  $h \leq 1$  мм, при достижении  $H_{cr}^{(2)}$  высота пламени достигает  $h \sim 3 \div 5$  мм над поверхностью образцов. При достижении  $H_{cr}^{(3)}$  для всех марок углей наблюдается вертикальное пламя высотой до 10 см.

На рис. 3 представлена зависимость первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1)}$  от степени углефикации исследованных марок углей.

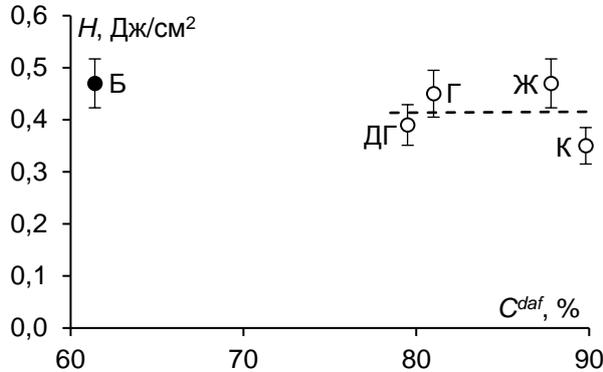


Рис. 3. Зависимость первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1)}$  от степени углефикации исследованных марок углей

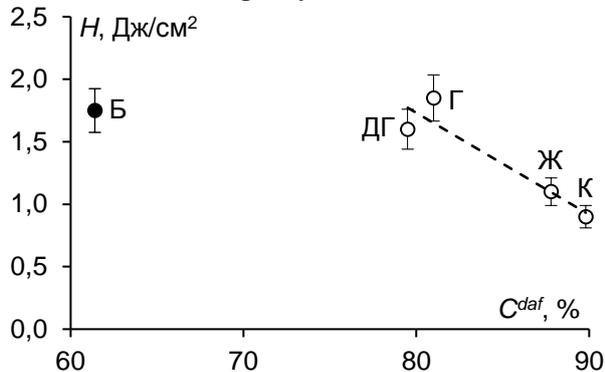


Рис. 4. Зависимость второго порога зажигания  $H_{cr}^{(2)}$  от степени углефикации исследованных марок углей

С увеличением степени углефикации наблюдаются практически постоянные значения  $H_{cr}^{(1)} = 0.35 \div 0.47$  Дж/см<sup>2</sup> с значительным статистическим разбросом.

На рис. 4 представлена зависимость второго порога зажигания  $H_{cr}^{(2)}$  от степени углефикации исследованных марок углей.

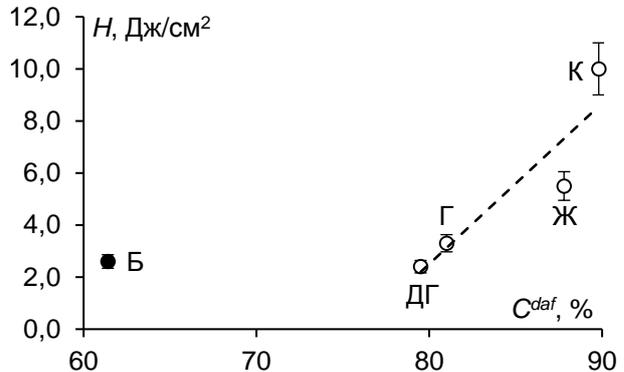


Рис. 5. Зависимость третьего порога зажигания  $H_{cr}^{(3)}$  от степени углефикации исследованных марок углей

Для каменных углей с увеличением степени углефикации наблюдается снижение  $H_{cr}^{(2)}$ . Для бурого угля второй порог незначительно отличается от значений  $H_{cr}^{(2)}$  для низкометаморфизованных углей марок ДГ и Г.

На рис. 5 представлена зависимость третьего порога зажигания  $H_{cr}^{(3)}$  от степени углефикации исследованных марок углей.

Для каменных углей с увеличением степени углефикации наблюдается возрастание  $H_{cr}^{(3)}$ . Для бурого угля третий порог незначительно отличается от значений  $H_{cr}^{(3)}$  для низкометаморфизованных углей марок ДГ и Г.

Для объяснения изложенной выше совокупности экспериментальных результатов можно сделать следующие предположения.

На первой стадии зажигания при достижении плотности энергии излучения  $H \sim H_{cr}^{(1)}$ , осуществляется нагрев поверхности частицы угля за время лазерного импульса и зажигание микровыступов. После окончания лазерного импульса поверхность частицы угля охлаждается за счет конвективного и излучательного процессов, осуществляется отвод тепла вглубь частицы, что приводит к выравниванию температуры по ее объему. Согласно [2] время

выравнивания температуры по объему частицы размером 96 мкм составляет  $t = 220$  мкс.

На второй стадии зажигания при достижении плотности энергии излучения  $H \sim H_{cr}^{(2)}$ , температура частицы становится достаточной для инициирования химических реакций, приводящих к выходу и зажиганию летучих веществ.

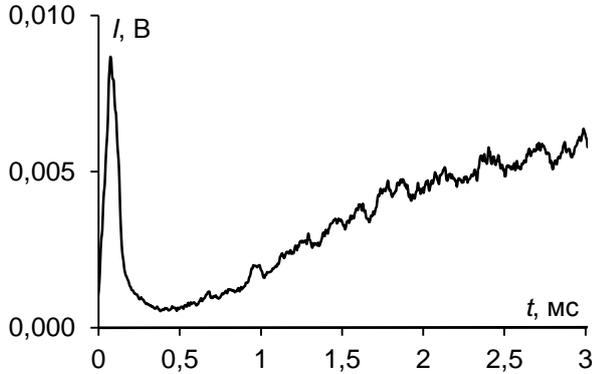


Рис. 6. Начальный участок кинетической зависимости свечения угля марки Ж при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии  $H_{cr}^{(2)} = 1.1$  Дж/см<sup>2</sup>

На рис. 6 представлен начальный участок кинетической зависимости свечения угля марки Ж при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$ . Из рис. 6 видно, что наблюдается спад интенсивности свечения за время  $\sim 300$  мкс. Начиная с момента времени 500 мкс от начала лазерного импульса интенсивность свечения снова нарастает. Этот результат позволяет сделать вывод, что за время  $\sim 400$  мкс происходит выравнивание

температуры по объему угольной частицы. Можно считать, что индукционный период инициирования химических реакций, приводящих к выходу и зажиганию летучих веществ, при плотности энергии  $H = H_{cr}^{(2)}$  составляет  $\sim 400 \div 500$  мкс. Аналогичные значения индукционного периода инициирования химических реакций, приводящих к выходу и зажиганию летучих веществ, получены для всех исследованных марок углей.

При воздействии лазерного излучения с плотностью энергии  $H > H_{cr}^{(2)}$ , возрастает скорость химических реакций, что приводит к закономерностям, представленным на рис. 2.

На третьей стадии зажигания при достижении плотности энергии излучения  $H \sim H_{cr}^{(3)}$ , осуществляется зажигание нелетучего остатка частиц углей.

Зависимости порогов зажигания  $H_{cr}$  от степени углефикации исследованных марок углей (рис. 3-5) на данном этапе исследований можно объяснить следующим образом.

Первый порог зажигания  $H_{cr}^{(1)}$  связан с размерами частиц углей и микровыступами на их поверхности [3], которые имеют значительный статистический разброс, что и приводит к слабой зависимости (либо к ее отсутствию)  $H_{cr}^{(1)}$  от степени углефикации исследованных марок углей.

Снижение второго порога зажигания  $H_{cr}^{(2)}$  с увеличением степени углефикации объясняется следующим. С увеличением степени углефикации, возрастает показатель поглощения углей  $k$  [4]. Температура лазерного зажигания углей  $T_{лз}$  в ряду метаморфизма почти не изменяется [5], следовательно, при зажигании различных марок углей для достижения  $T_{лз}$ , объемная плотность поглощенной энергии  $Q_v$  изменяется слабо. Поскольку  $Q_v \sim H \cdot k$ , то с увеличением степени углефикации и возрастанием  $k$  уменьшается  $H_{cr}^{(2)}$ .

Возрастание третьего порога зажигания  $H_{cr}^{(3)}$  с увеличением степени углефикации объясняется следующим. На третьей стадии нагрев угольных частиц до температуры зажигания осуществляется в результате действия двух факторов: нагрев за счет поглощения энергии лазерного импульса, нагрев частиц углей в результате сгорания газовой фазы. С увеличением степени углефикации уменьшается масса сгоревших летучих веществ, что приводит к относительно меньшему нагреву угольных частиц. Для достижения температуры зажигания требуется увеличение энергии лазерного импульса, что и приводит к возрастанию третьего порога зажигания  $H_{cr}^{(3)}$ .

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

При исследовании процесса горения углей марок Б и ДГ в среде воздуха параметры лазерного излучения были следующими: длина волны 1064 нм, длительность импульса 120 мкс, плотность энергии 1.5 Дж/см<sup>2</sup>. Частота следования импульсов лазерного излучения варьировалась от 3 до 9 Гц.

Для примера, на рис. 7 представлена зависимость изменения концентрации газообразных продуктов реакции от времени воздействия лазерного излучения с частотой следования импульсов 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса 1.5 Дж/см<sup>2</sup> на образец угля марки Б.

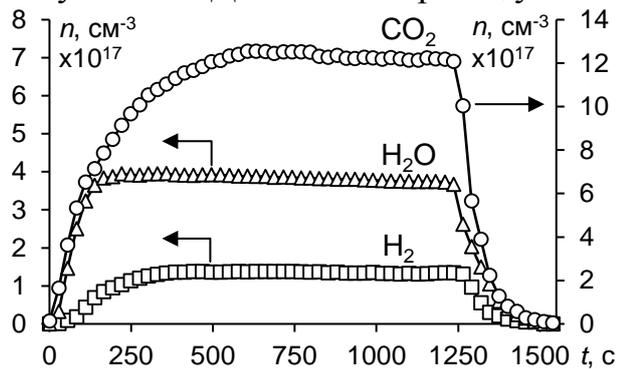


Рис. 7. Зависимость изменения концентрации газообразных продуктов реакции от времени воздействия лазерного излучения с частотой следования импульсов 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса лазерного излучения 1.5 Дж/см<sup>2</sup> на образец угля марки Б. В момент времени 1250 с эксперимент был завершен

1.15 до 1.95 Дж/см<sup>2</sup>. Частота следования импульсов лазерного излучения составляла 6 Гц.

На рис. 8 приведены зависимости изменения концентрации продуктов пиролиза от времени воздействия лазерного излучения с частотой следования импульсов 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса лазерного излучения 1.95 Дж/см<sup>2</sup>.

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

Воздействие лазерного излучения с частотой следования импульсов 9 Гц в течение 500 с приводит к сгоранию до 90 % массы образца угля марки Б, что соответствует содержанию золы в образце ( $A^d = 9.5 \%$ , табл. 1).

При исследовании лазерного пиролиза угля марки Б в среде аргона параметры лазерного излучения были следующими: длина волны 1064 нм, длительность импульса 120 мкс, плотность энергии варьировалась от

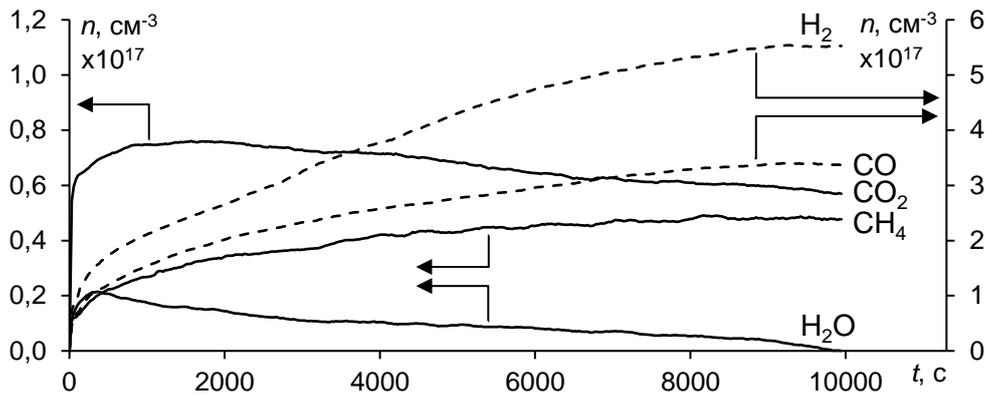


Рис. 8. Зависимость изменения концентрации продуктов пиролиза от времени воздействия лазерного излучения с частотой следования импульсов 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса лазерного излучения  $1.95 \text{ Дж/см}^2$

Обнаружены следующие продукты лазерного пиролиза угля марки Б:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ .

Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени  $9.5 \cdot 10^3 \text{ с}$  приведена на рис. 9.

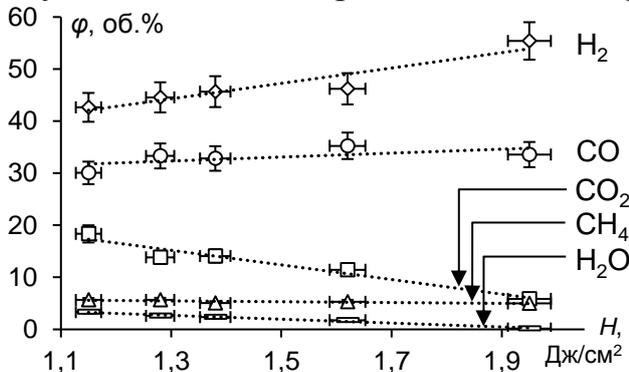


Рис. 9. Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени  $9.5 \cdot 10^3 \text{ с}$

При увеличении плотности энергии в импульсе от  $1.15$  до  $1.95 \text{ Дж/см}^2$  выход горючих компонентов линейно возрастает и при  $H = 1.95 \text{ Дж/см}^2$  достигает  $\sim 1.3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ .

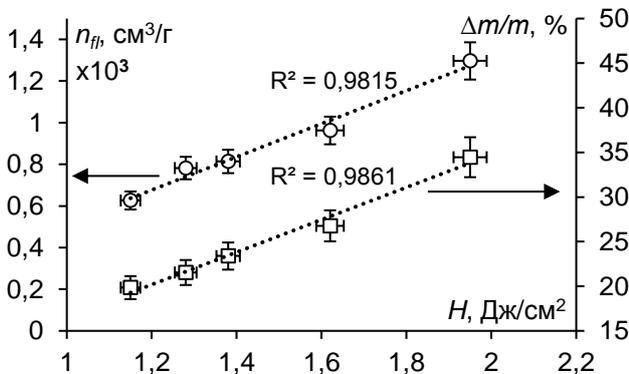


Рис. 10. Зависимость выхода горючих газов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ) от плотности энергии в импульсе. По вспомогательной оси — зависимость потери массы образца от плотности энергии лазерного излучения

Сумма горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза при воздействии лазерного излучения с плотностью энергии в импульсе  $1.95 \text{ Дж/см}^2$  достигает 93 %.

На рис. 10 представлены данные по выходу горючих компонентов ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ) на единицу массы прореагировавшего образца угля от плотности энергии в импульсе в момент времени  $9.5 \cdot 10^3 \text{ с}$ .

Установлено, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения, возрастает потеря массы образца (рис. 10). Линейный рост потери массы указывает на то, что в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения эффект экранирования поверхности образца продуктами пиролиза проявляется слабо.

Выполнено исследование морфологии поверхности образца до и после лазерного воздействия (в среде

аргона) с помощью сканирующего электронного микроскопа. Микрофотографии представлены на рис. 11, 12.

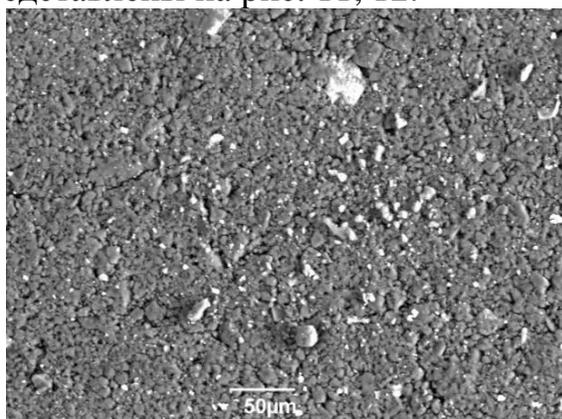


Рис. 11. Микрофотография поверхности образца угля марки Б до лазерного воздействия

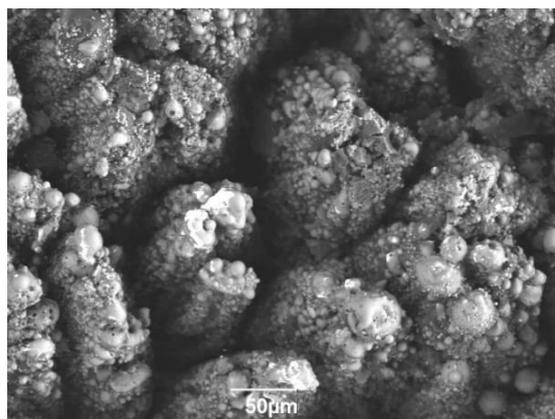


Рис. 12. Микрофотография поверхности образца угля марки Б после лазерного воздействия с частотой следования импульсов 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса  $1.95 \text{ Дж/см}^2$  в течение  $10^4 \text{ с}$

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

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

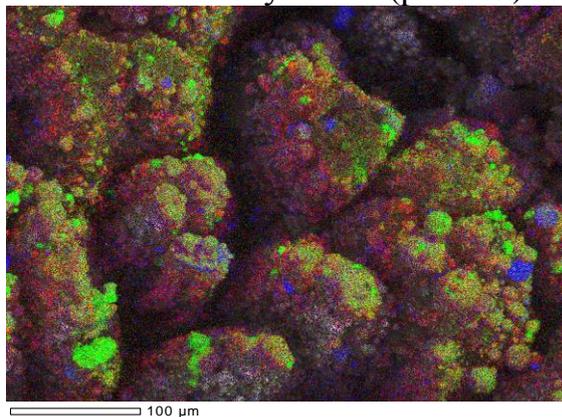


Рис. 13. Микрофотография поверхности образца угля марки Б после лазерного воздействия, полученная в характеристическом рентгеновском излучении. Синий цвет – Fe, красный цвет – Ca, зеленый цвет – Si

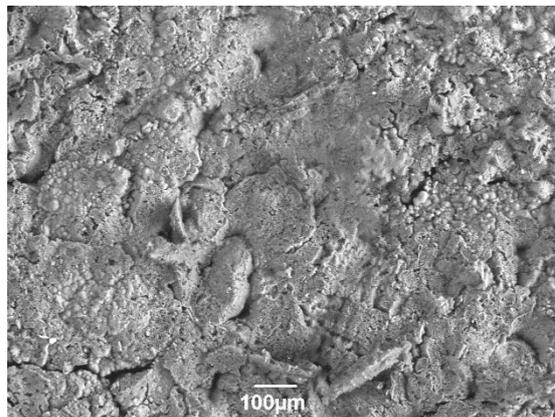


Рис. 14. Микрофотография поверхности деминерализованного образца угля марки Б после лазерного воздействия с частотой следования импульсов 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса  $1.95 \text{ Дж/см}^2$  в течение  $10^4 \text{ с}$

Сфероподобные образования – оксидные соединения кремния и железа. Сферическая форма указывает на то, что соединения кремния и железа за время лазерного облучения нагреваются до температуры плавления. Согласно [6] температура плавления  $\text{SiO}_2$  достигает  $T_{пл} = 1995 \text{ К}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 - T_{пл} = 1838 \text{ К}$ . Таким

образом можно заключить, что за время лазерного облучения температура поверхности образца может достигать  $T > 2000$  К.

Аналогичное исследование проведено для деминерализованного угля. На рис. 14 приведена микрофотография поверхности деминерализованного образца угля марки Б после лазерного воздействия. Наблюдается совершенно иной рельеф поверхности. Таким образом приходим к выводу, что образование столбчатой структуры (рис. 12) является следствием наличия минеральных включений в угле.

**В пятой главе** приведены результаты исследования некоторых характеристик взрыва смесевых составов тэн-уголь при лазерном инициировании.

Проведено измерение спектрально-кинетических характеристик взрывчатого разложения смесевых составов на основе тэна с включениями 0,1 масс. % угля марки Б. Размер частиц угля в максимуме распределения составлял 750 нм. Параметры лазерного излучения были следующими: длина волны 1064 нм, длительность импульса 14 нс, плотность энергии 2 Дж/см<sup>2</sup>.

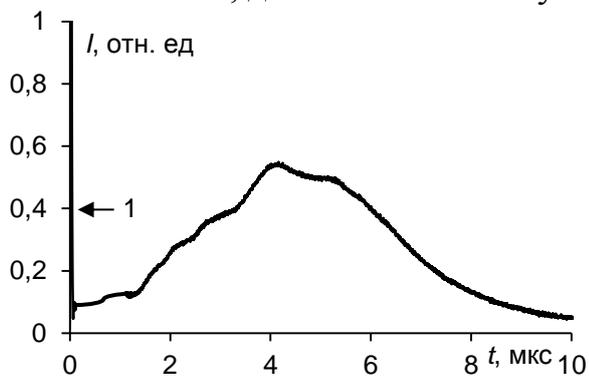


Рис. 15. Кинетическая зависимость взрывчатого свечения смесевых составов тэн-уголь. 1 — момент воздействия лазерного импульса

На рис. 15 приведена полная кинетическая зависимость свечения смесевых составов тэн-уголь, возникающего при взрыве образца.

Кинетическая зависимость свечения при взрыве исследованных смесевых составов после воздействия лазерного импульса лежит в микросекундном диапазоне и связана со свечением продуктов взрыва, образующихся в процессе развития химической реакции.

Кинетическая зависимость свечения в наносекундном временном интервале представлена на рис. 16 (пик 1 на рис. 15). Интенсивность свечения нарастает за время импульса и релаксирует за время  $\sim 60$  нс. Спектр свечения в максимуме кинетической зависимости приведен на рис. 17.

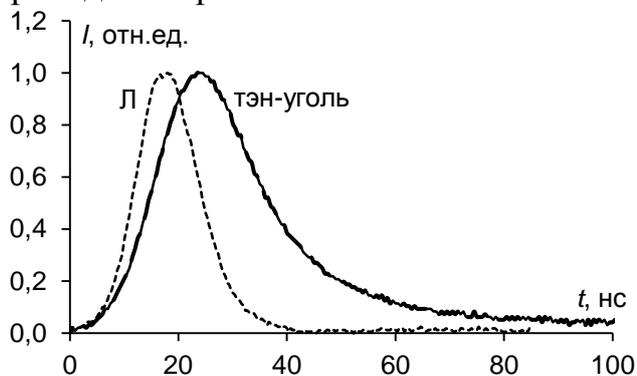


Рис. 16. Кинетическая зависимость свечения в момент воздействия лазерного импульса. Л — лазерный импульс

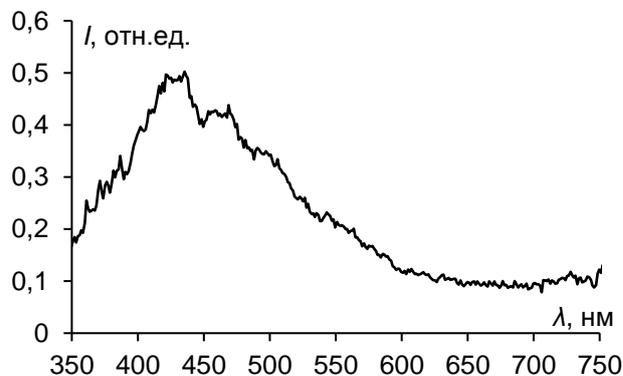


Рис. 17. Спектр в максимуме кинетической зависимости свечения рис. 16

Максимум интенсивности свечения приходится на длину волны  $\lambda \approx 420$  нм. Наблюдаемое свечение не является тепловым, поскольку не описывается формулой Планка, следовательно, является люминесценцией.

Анализ литературных данных [7, 8], и эксперименты по измерению фотолюминесценции порошка  $\text{KNO}_2$  позволяют сделать вывод, что спектр на рис. 17 можно отнести к свечению возбужденного радикала  $\text{NO}_2^\cdot$ .

Роль частиц углей связана с их нагревом в результате поглощения энергии лазерного импульса и адиабатическим прогревом слоя тэна, окружающего включения, за счет теплопроводности.

Толщину прогретого слоя  $d$  можно оценить по формуле [9]:

$$d = (\chi \cdot \tau_u)^{1/2} \quad (1)$$

где  $\chi$  – температуропроводность тэна,  $\tau_u$  – длительность импульса лазера.

Расчет по формуле (1) дает величину прогретого слоя  $\approx 40$  нм.

При превышении порога взрывчатого разложения в прогретом слое происходит дальнейшее повышение температуры уже на фронте лазерного импульса за счет инициирования экзотермической химической реакции [10]. В результате в прогретом слое происходит диссоциация молекулы тэна с образованием возбужденного радикала  $\text{NO}_2^\cdot$ .

**В заключении** сформулированы выводы работы.

#### **Основные выводы**

1. При лазерном воздействии на порошкообразные образцы углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К выделено три стадии зажигания, имеющие пороговый характер. Первая стадия связана с нагревом поверхности частиц углей и зажиганием микровыступов. Вторая стадия связана с выходом и зажиганием летучих веществ, третья – с зажиганием нелетучего остатка.

2. Длительность свечения на первой стадии зажигания для углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К совпадает с длительностью лазерного импульса и составляет 120 мкс. Длительность свечения на второй стадии зависит от плотности энергии лазерного импульса  $H$ . При  $H = H_{cr}^{(2)}$  составляет величину  $\tau \geq 10$  мс. При увеличении  $H$  до значений  $(5 \div 6) \cdot H_{cr}^{(2)}$  большая часть летучих веществ зажигается во время воздействия лазерного импульса. Длительность свечения на третьей стадии составляет величину  $40 \div 150$  мс для различных марок углей и практически не изменяется для конкретной марки угля при увеличении плотности энергии лазерного импульса.

3. Для углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К наблюдаются близкие значения первого порога зажигания  $H_{cr}^{(1)}$ . Для каменных углей с увеличением степени углефикации наблюдается снижение второго порога  $H_{cr}^{(2)}$  и возрастание третьего порога  $H_{cr}^{(3)}$ . Второй и третий пороги для бурого угля незначительно отличаются от значений  $H_{cr}^{(2)}$  и  $H_{cr}^{(3)}$  для низкометаморфизованных углей марок ДГ и Г.

4. При лазерном зажигании углей марок Б и ДГ в среде воздуха обнаружены следующие продукты горения:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ .

5. При лазерном пиролизе угля марки Б в среде аргона обнаружены следующие продукты пиролиза:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

6. При воздействии лазерного излучения ( $H = 1.95$  Дж/см<sup>2</sup>,  $F_u = 6$  Гц) на недеминерализованный образец угля марки Б в среде аргона за время  $10^4$  с выход горючих компонентов достигает  $\sim 1.3 \cdot 10^3$  см<sup>3</sup>/г, при этом сумма горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93 %. В этих условиях облучения температура поверхности образца может достигать  $T > 2000$  К.

7. Минеральная составляющая угля марки Б влияет на структуру поверхности образца, формирующуюся в результате воздействия лазерного излучения с частотой следования импульсов 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса  $1.95$  Дж/см<sup>2</sup> в течение  $10^4$  с.

8. При импульсном лазерном воздействии с плотностью энергии  $H \geq 2$  Дж/см<sup>2</sup> на смесевые составы тэн-уголь во время воздействия импульса наблюдается полоса свечения с максимумом при  $\lambda = 420$  нм, связанная со свечением возбужденного радикала  $\text{NO}_2^*$ , являющимся одним из первичных продуктов разложения молекулы тэна.

### Цитируемая литература

1. Адуев, Б. П. Модификация свойств взрывчатых материалов добавками нанодисперсных энергоемких металлических частиц / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, А.А. Звекон и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2015. – Т. 23 – № 2. – С. 183-192.

2. **Chen, J. C.** Laser ignition of pulverized coals / J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato et al. // Combustion and Flame. – 1994. – Vol. 97. – No. 1. – pp. 107-117.

3. **Погодаев, В. А.** Частица каменного угля в интенсивном лазерном пучке / В.А. Погодаев // Физика горения и взрыва. – 1984. – Т. 20. – № 1. – С. 51-55.

4. **Тайц, Е. М.** Методы анализа и испытания углей / Е.М. Тайц, И.А. Андреева. – М.: Недра, 1983. – 301 с.

5. **Korotkikh, A. G.** Studying solid fuel ignition by CO<sub>2</sub>-laser / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, I.V. Sorokin // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 115. – No. 03003.

6. **Lide, D. R.** (ed). CRC Handbook of Chemistry and Physics. 84th edition. CRC Press LLC, 2004. – 2660 p. – ISBN: 9780849304842.

7. **Окабе, Х.** Фотохимия малых молекул / Х. Окабе. – М.: Мир, 1981. – 504 с.

8. **Oh, D.** Nitrogen dioxide fluorescence from N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> photolysis/ D. Oh., S. Sisk, A. Young et al. // J. Chem. Phys. – 1986. – Vol. 85. – No. 12. – pp. 7146-7159.

9. **Либенсон, М. Н.** Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние / М.Н. Либенсон. – СПб.: Наука, 2007. – 423 с. – ISBN: 5-02-025109-7.

10. **Каленский, А. В.** Кинетические закономерности взрывчатого разложения таблеток тетранитропентаэритрит-алюминий / А.В. Каленский, М.В. Ананьева, А.А. Звекон и др. // Журнал технической физики. – 2015. – Т. 85. – № 3. – С. 119-123.

### Список публикаций

1. **Адуев, Б. П.** Спектрально-кинетические закономерности лазерного инициирования композитов тэна с наночастицами металлов и угля / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, Я.В. Крафт, А.А. Звекон, А.В. Каленский // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2016. – Т. 59. – № 9-2. – С. 136-139.
2. **Адуев, Б. П.** Измерение температуры продуктов взрыва тэна с включениями железа / 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.
3. **Адуев, Б. П.** Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, Я.В. Крафт, А.Н. Заостровский, А.В. Гудилин, З.Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – № 2. – С. 277-283.
4. **Крафт, Я. В.** Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения / Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ. – 2019. – № 3. – С. 5-16.
5. **Адуев, Б. П.** Зажигание углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации / Б.П. Адуев, Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, З.Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27. – № 6. – С. 549-555.
6. **Ismagilov, Z. R.** Study on spectral characteristics of laser ignition of fossil coals. Comparison with ignition of benzene in a model porous matrices / Z.R. Ismagilov, Y.V. Kraft, D.R. Nurmukhametov, B.P. Aduiev // IX International Voevodsky Conference «Physics and Chemistry of Elementary Chemical Processes»: book of Abstracts, Novosibirsk, 25-30 June 2017. – P. 64.
7. **Крафт, Я. В.** Масс-спектрометрическое исследование выхода летучих продуктов из углей различной степени метаморфизма при лазерном воздействии / Я.В. Крафт, Д.Р. Нурмухаметов, Б.П. Адуев, З.Р. Исмагилов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 16-18 октября 2017. – С. 35.
8. **Крафт, Я. В.** Пороговые характеристики зажигания углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации / Я.В. Крафт, Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, З.Р. Исмагилов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 6-10 октября 2019. – С. 38.
9. **Крафт, Я. В.** Кинетические характеристики зажигания углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации / Я.В. Крафт, Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, З.Р. Исмагилов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 6-10 октября 2019. – С. 35.
10. **Крафт, Я. В.** Лазерное микроструктурирование поверхности угольного образца / Я.В. Крафт, Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, З.Р. Исмагилов // Международный Российско-Казахстанский симпозиум «Углекимия и экология Кузбасса»: сб. тез. докл., Кемерово, 6-10 октября 2019. – С. 36.

Кроме перечисленных, опубликовано 15 работ в сборниках трудов и тезисов докладов международных и российских конференций, зарегистрированных в базе РИНЦ.

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 деминерализации угля, к.ф.-м.н. Никитину А.П. за помощь в работе, к.х.н. Нелюбиной Н.В. за синтез тэна и смесевых составов на его основе, к.ф.-м.н. Ковалеву Р.Ю. за помол углей, 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 химического состава золы углей.