

ЗАЖИГАНИЕ АНТРАЦИТА ЛАЗЕРНЫМ ИМПУЛЬСОМ

© 2025 г. Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, И. Ю. Лисков*

Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук, Кемерово, Россия

*E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Поступила в редакцию 02.10.2024

После доработки 16.10.2024

Принята в печать 21.10.2024

Изучено зажигание таблетированных образцов микрочастиц антрацита плотностью $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ и диаметром $d \leq 63 \text{ мкм}$ лазерными импульсами. При превышении критической плотности энергии $H_{cr}^{(1)} \approx 0.15 \text{ Дж/см}^2$ во время лазерного импульса происходят оптический пробой поверхности образцов и образование плазменного факела с временем жизни $\geq 5 \text{ мкс}$. Амплитуда свечения плазмы в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов описывается в рамках модели оптического пробоя. По спектрам свечения идентифицировано наличие в плазме следующих атомов и молекул: С, С⁺, Ca⁺, Fe⁺, Fe, CN, C₂, CO. При плотности $H > H_{cr}^{(2)}$ в образцах антрацита, как и в образцах каменного угля, происходят инициирование термохимических реакций в объеме микрочастиц, выход и воспламенение летучих веществ и нелетучего остатка в субмиллисекундном временном интервале.

Ключевые слова: уголь, пылеугольное топливо, лазерное зажигание, горение.

DOI: 10.31857/S0207401X25030047

1. ВВЕДЕНИЕ

Ископаемые угли являются одними из основных материалов, применяемых в энергетике. Нахождение рациональных методов сжигания угольного топлива всегда было актуальной проблемой [1].

Одна из проблем, которую нужно решать, – это разработка безмазутного розжига топлива в угольных котлах. Применение мазута вызывает коррозию конструкционных материалов и наносит ущерб окружающей среде [2]. Для решения этой задачи перспективно применение физических методов розжига пылеугольного топлива, например с использованием для розжига плазмотронов [3–6]. Розжиг угольного топлива целесообразно также осуществлять с помощью импульсного лазерного излучения, которое за короткое время нагревает частицы и вызывает их воспламенение [7, 8]. Кроме того, имеется патент, в котором предлагается осуществить лазерный розжиг пылеугольного топлива в воздушном потоке [9]. Таким образом, можно сделать вывод, лазерный розжиг угольного топлива является перспективным для практического применения.

Другой важный аспект проблемы – это разработка взрывобезопасных методов работы в шахтах и угольных печах. Важной практической характеристикой процесса зажигания угля является минимальная тепловая энергия, при которой происходит воспламенение пылевоздушной или метановоздушной смеси [10]. Изучение этой проблемы ведется с использованием в том числе и лазерного излучения [11–13]. В связи с этим необходима разработка методов розжига угольных частиц в любых условиях, а не только в воздушном потоке.

Для разработки таких технологий необходимо проведение фундаментальных исследований механизма лазерного зажигания угольных частиц. Такие исследования ведутся на протяжении более 40 лет с использованием лазеров, работающих в режиме свободной генерации, с регистрацией энергетических и спектрально-кинетических характеристик горения частиц (см., например, работы [14–20]). В последние годы в наших работах установлены временные этапы развития зажигания угольной частицы после воздействия лазерного излучения (длительностью $\tau = 120 \text{ мкс}$, $\lambda = 1064 \text{ нм}$) и значений критических энергий на

каждом этапе, связанных с зажиганием поверхностных микроострий, выходом из объема частиц и зажиганием летучих веществ, зажиганием нелетучего остатка [21].

В целях развития этих работ начаты исследования механизмов зажигания углей лазерными импульсами наносекундной длительности [22–27]. Установлено, что механизм зажигания углей марок Б (бурый) и каменных углей марок ДГ (длиннопламенный газовый), Г (газовый), Ж (жирный) и К (коксовый) с использованием лазерных импульсов в режиме модуляции добротности резко отличается от механизма зажигания в режиме свободной генерации под воздействием лазерных импульсов на образцы с одинаковыми плотностями энергии. При превышении критической плотности энергии $H_{cr}^{(1)}$, характерной для каждой марки угля, при воздействии первой и второй гармоник лазера ($\lambda = 1064$ и 532 нм, $\tau = 10^{-8}$ с, мощность излучения $W \geq 10^8$ Дж/см³) происходят оптический пробой на поверхности угольных частиц и образование плазмы с временем жизни ≥ 1 мкс. При плотности энергии $H_{cr}^{(2)}$, конкретной для каждой марки угля, происходят инициирование термохимических реакций в объеме микрочастиц и их зажигание в субмиллисекундном временном интервале [22, 24, 25]. При инициировании зажигания углей второй гармоникой лазера зарегистрированы спектры свечения плазмы и пламен углей с высоким временным разрешением [26, 27].

В углях, в зависимости от возраста и места залегания, происходят необратимые процессы изменения химического состава, физических и технологических свойств. Наиболее молодым углем является бурый, наиболее зрелым — антрацит. Эти необратимые процессы перехода угля из бурого в каменный и далее — в антрацит принято называть метаморфизмом углей.

Настоящая статья является продолжением работ [26, 27] и посвящена исследованию зажигания наиболее зрелого в ряду метаморфизма угля марки А (антрацит) под воздействием мощных наносекундных лазерных импульсов. Проведены измерения спектрально-кинетических характеристик свечения микрочастиц угля марки А при воздействии лазерных импульсов ($\lambda = 532$ нм, длительность импульса $\tau_i = 10$ нс, плотность мощности — $(0.1 \div 0.5) \cdot 10^9$ Вт/см²). Определены спектральный состав лазерно-индуцированной плазмы и кинетические

характеристики свечения на стадии зажигания нелетучего остатка угольных частиц.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах применялись образцы угля марки А, добытого в разрезе “Бургунский” Кузнецкого угольного бассейна. Помол углей проводили на шаровой мельнице АГО-2 производства ООО “НПО НОВИЦ” (Россия) и просеивали через сито размером с ячейки 63 мкм. Просеянный порошок собирался в специальной посуде, закрытой для доступа воздуха. Результаты технического анализа порошков углей, измеренные согласно ГОСТ Р.53357-2013, представлены в табл. 1.

Измерение распределения частиц по размерам проводилось с помощью лазерного дифрактометра Analysette 22 Comfort производства компании Fritsch (Germany). Размеры частиц находятся в диапазоне от 0.5 до 63 мкм с максимумом распределения при 20 мкм.

В экспериментах использовались прессованные образцы в виде таблеток с плотностью $\rho = 1$ г/см³ диаметром 5 мм и толщиной 2 мм. Эксперименты проводили на установке, функциональная схема которой представлена на рис. 1. Зажигание углей осуществляли с помощью единичных импульсов излучения второй гармоники ($\lambda = 532$ нм) YAG:Nd³⁺-лазера, работающего в режиме модуляции добротности с длительностью импульса $\tau_i = 10$ нс и энергией в импульсе до 0.5 Дж. Излучение лазера (Л) ослаблялось нейтральными светофильтрами 1. Для контроля энергии часть излучения (8%) отводилась прозрачной стеклянной пластиной 2 на калиброванный фотодиод (Ф). При помощи поворотного зеркала 3 и фокусирующей линзы 4 с фокусным расстоянием $F = 25$ см излучение направлялось на образец 5, находящийся на массивном основании в экспериментальной камере (ЭК). Конструкция держателя позволяла устанавливать образец 5 под углом 45° к лазерному лучу и оптической оси из-

Таблица 1. Результаты технического анализа аналитических проб антрацита

Марка угля	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	C , %
А	0.4	3.6	7.7	89.6

Примечание: W^a — влага аналитическая, A^d — зольность, V^{daf} — показатель выхода летучих веществ, C — содержание углерода.

мерительной схемы. Диаметр лазерного пятна на образце составлял $d = 2.5$ мм.

Для регистрации свечения в приповерхностной области образца использовались три канала. В первом канале изображение поверхности образца с помощью линзы 9 (рис. 1) с фокусным расстоянием 10 см строилось на фотокатоде фотоэлектронного умножителя Н10721-20 производства компании Hamamatsu (Japan) в масштабе 1 : 1. По данному каналу регистрировалась кинетика интегрального по спектру свечения. Второй канал включает полихроматор (П) и фотохронограф (ФХ) СХ-1А на базе электронно-оптического преобразователя (ЭОП), работающего в режиме линейной развертки. Полихроматор и фотохронограф в едином комплексе представляют собой спектрофотохронограф (СФХ). Изображение поверхности образца с помощью линзы 6 строилось в плоскости спектрально-временной щели 7. Размером отверстия в щели, равным 0.2×0.1 мм, определялось спектральное и временное разрешение регистрирующей системы. Изображение

спектрально-временной щели с помощью линзы 8 в масштабе 1 : 1 передавалось на вход полихроматора. Таким образом, пространственное разрешение в области объекта соответствовало размеру щели. Полихроматор раскладывал свечение на составляющие в спектральном диапазоне 350–750 нм. Далее полоска спектра с помощью фотохронографа разворачивалась во времени. Световая матрица с выходного экрана ЭОП считывалась ПЗС-матрицей (ПЗС — прибор с зарядовой связью). Сигнал ПЗС-матрицы передавался на запоминающее устройство в компьютер (К) для последующей цифровой обработки. Спектральное разрешение составляло 10 нм, временное разрешение определялось используемой разверткой. Синхронизация запуска лазера и развертки спектрометра осуществлялась с помощью блока синхронизации (БС).

Зарегистрированный сигнал представлял собой матрицу, вертикальные элементы которой позволяли построить спектр свечения образца в диапазоне 350–750 нм в определенный момент времени,

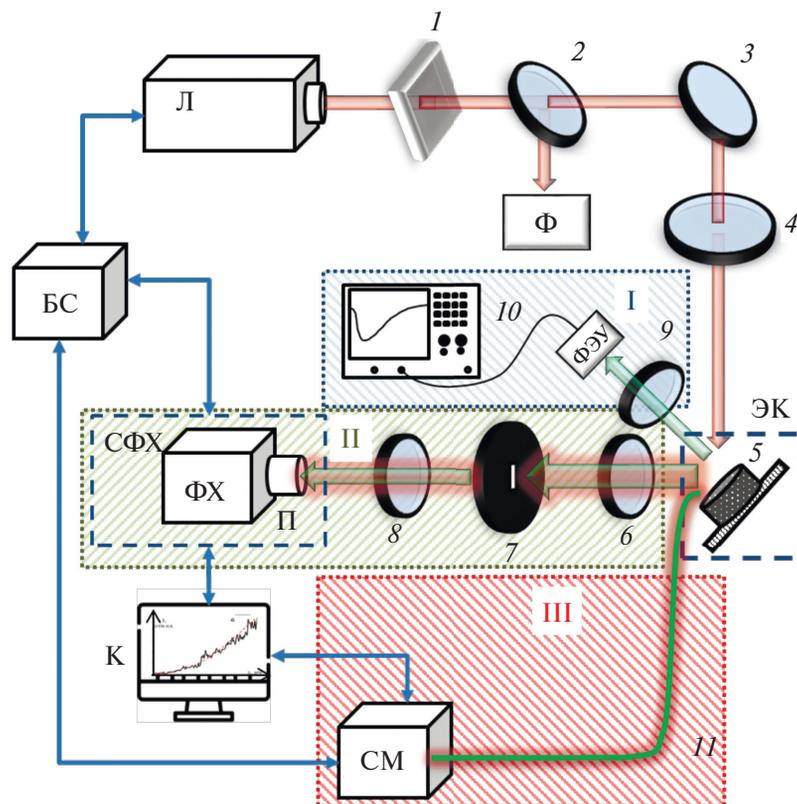


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки: 1 – стеклянные нейтральные светофильтры, 2 – прозрачная стеклянная пластина, 3 – поворотное зеркало, 4 – линза, 5 – образец, 6 – линза, 7 – щель (0.1×3 мм), 8 – линза, 9 – линза, 10 – осциллограф, 11 – световод, ФЭУ – фотоумножитель, Ф – фотодиод, БС – блок синхронизации, СМ – спектрометр, П – полихроматор, ФХ – фотохронограф, СФХ – спектрофотохронограф, Л – лазер, К – компьютер; I – первый канал, II – второй канал, III – третий канал.

а горизонтальные — кинетику свечения образца на выбранной длине волны в пределах указанного выше спектрального диапазона. Учет спектральной чувствительности регистрирующего тракта проводили с помощью нахождения коэффициента коррекции $k(\lambda)$ с использованием калибровочной лампы накаливания ТРШ 2850–3000 с известной цветовой температурой [28].

Третий канал установки позволял проводить измерение спектров свечения образца в различные моменты времени от начала облучения при помощи спектрометра (СМ) АТР2000Н производства компании Optosky (Taiwan) с временем экспозиции 10 мкс. Свечение от образца к спектрометру передавалось при помощи световода Π диаметром 0.6 мм. Сигнал со спектрометра передавался для обработки в компьютер. Спектральный диапазон измерения составлял $\Delta\lambda = 200\text{--}890$ нм при воздействии единичного лазерного импульса на образец, спектральное разрешение определялось размером входной щели спектрометра и составляло 1.2 нм. Синхронизация запуска лазера и спектрометра осуществлялась с помощью блока синхронизации (БС).

Учет спектральной чувствительности спектрометра проводился с помощью нахождения коэффициента корреляции $k(\lambda)$ с использованием блока, входящего в комплект спектрометра, который включает дейтериевую и галогеновые лампы с известным спектром.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В первой серии экспериментов использовался первый канал измерительной схемы (рис. 1). Эксперименты проводили в среде воздуха при атмосферном давлении. Измерялись кинетические характеристики приповерхностного свечения, возникающего при зажигании образцов. Выделено два типа свечения, имеющих резко различающиеся кинетические характеристики в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов. Типичные осциллограммы представлены на рис. 2. Кинетика свечения первого типа (рис. 2а) аналогична кинетике свечения каменных углей [25, 26]. Интенсивность свечения достигает максимального значения в момент окончания лазерного импульса (вставка на рис. 2а). Далее следует быстрый спад за время ~ 40 нс и последующая релаксация свечения во временном интервале $t \geq 5$ мкс. Интенсивность второго типа свечения нарастает во временном интервале 2–30 мкс с последующим спадом за время $t \sim 200$ мкс (рис. 2б, на вставке показан начальный этап свечения).

Измерялись также вероятности обнаружения обоих типов свечения в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов. Проводилось облучение единичным импульсом $N = 10$ образцов, регистрировалось число вспышек n и вычислялась вероятность зажигания

$$P = n/N = n/10. \quad (1)$$

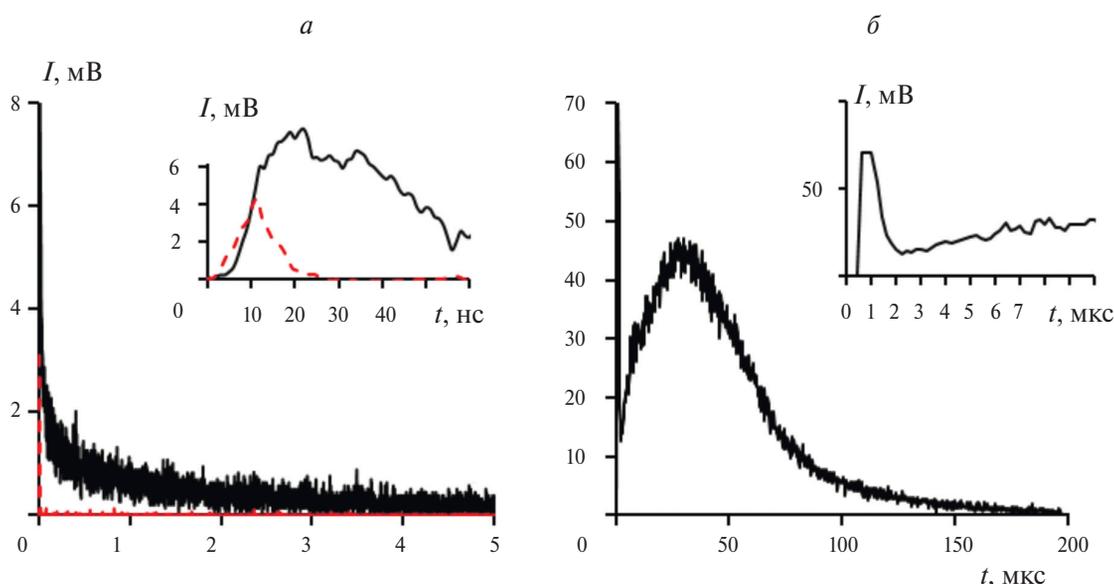


Рис. 2. Типичные осциллограммы свечения, возникающие при зажигании образцов антрацита: а — $H_{cr} = 0.2$ Дж/см²; б — $H_{cr} = 2.5$ Дж/см². Штриховой линией на рис. 2а показан лазерный импульс.

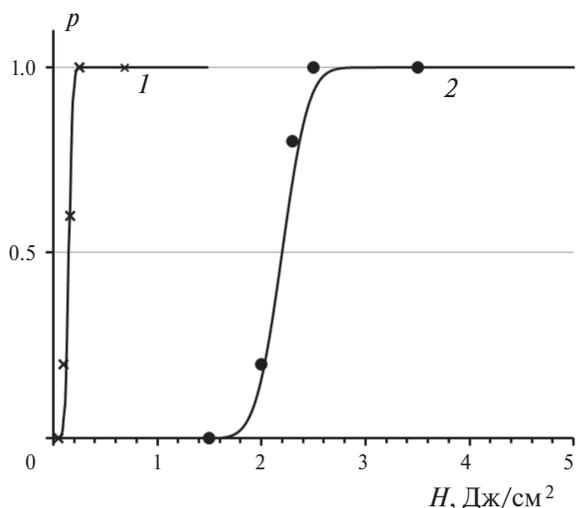


Рис. 3. Зависимость вероятности появления свечения образцов антрацита (p) от плотности энергии лазерных импульсов: 1 – первый тип свечения (рис. 2а), $H_{cr}^{(1)} = (0.15 \pm 0.03)$ Дж/см²; 2 – второй тип свечения (рис. 2б), $H_{cr}^{(2)} = (2.20 \pm 0.02)$ Дж/см².

Эксперименты повторялись при различных плотностях энергии для обоих типов свечения. Результаты представлены на рис. 3. Сплошные кривые на этом рисунке аппроксимировались интегралом вероятности:

$$p(H) = \frac{1}{\sqrt{2\delta}} \int_0^H \exp\left(-\frac{H - H_{cr}}{2\Delta H}\right)^2 dH, \quad (2)$$

где H – плотность энергии лазерного излучения, H_{cr} – критическая плотность энергии лазерного излучения, соответствующая 50%-ной вероятности появления вспышки, ΔH – среднеквадратичное отклонение.

С использованием этого же канала были проведены измерения амплитуды интегрального по спектру свечения в момент времени, соответствующий окончанию лазерного импульса. Результаты представлены на рис. 4.

В следующей серии экспериментов использовался второй канал экспериментальной установки (рис. 1). Измерялись спектры свечения образцов в различные моменты времени от начала лазерного импульса.

Спектр свечения первого типа в момент времени $t = 40$ нс от начала лазерного импульса приведен на рис. 5а. На рис 5б представлен спектр свечения второго типа, соответствующий моменту времени $t = 30$ мкс от начала лазерного импульса.

На рис. 6 представлен спектр свечения образца антрацита, измеренный с использованием

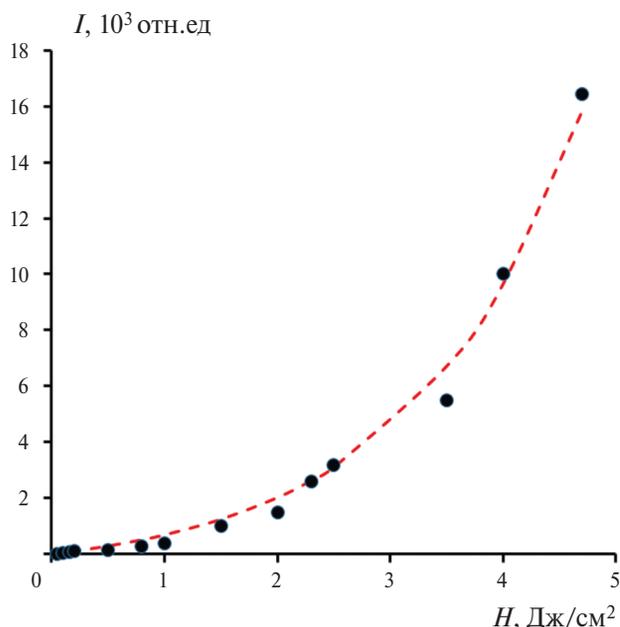


Рис. 4. Зависимость амплитуды свечения I образцов антрацита от плотности энергии в момент окончания лазерного импульса. Штриховая кривая построена с использованием формулы (4) при значениях параметров $A = 720$ отн.ед. и $H_0 = 1.5$ Дж/см².

третьего канала экспериментальной установки (рис. 1) с помощью спектрометра АТР2000Н. Время экспозиции спектрометра составляло $\Delta t = 0.3\text{--}10$ мкс от начала лазерного импульса. Этот спектр благодаря хорошему спектральному разрешению позволяет провести более точную расшифровку линий свечения образца в наносекундном временном интервале, чем спектр, представленный на рис. 5а. Для удобства расшифровки линий и полос свечения спектральный диапазон был разделен на четыре интервала.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнение кинетических характеристик свечения образцов антрацита с результатами работ [21–27] показывает, что они аналогичны характеристикам свечения бурого и каменных углей под воздействием лазерных импульсов наносекундной длительности.

Критические плотности энергии излучения, характерные для первого, $H_{cr}^{(1)}$, и второго, $H_{cr}^{(2)}$, типа свечения определены из математической обработки зависимости $P(H)$ по формуле (2) (рис. 3). Сравнение с результатами аналогичных измерений для бурого [24] и каменных [25] углей показывает, что критическая энергия уменьшается

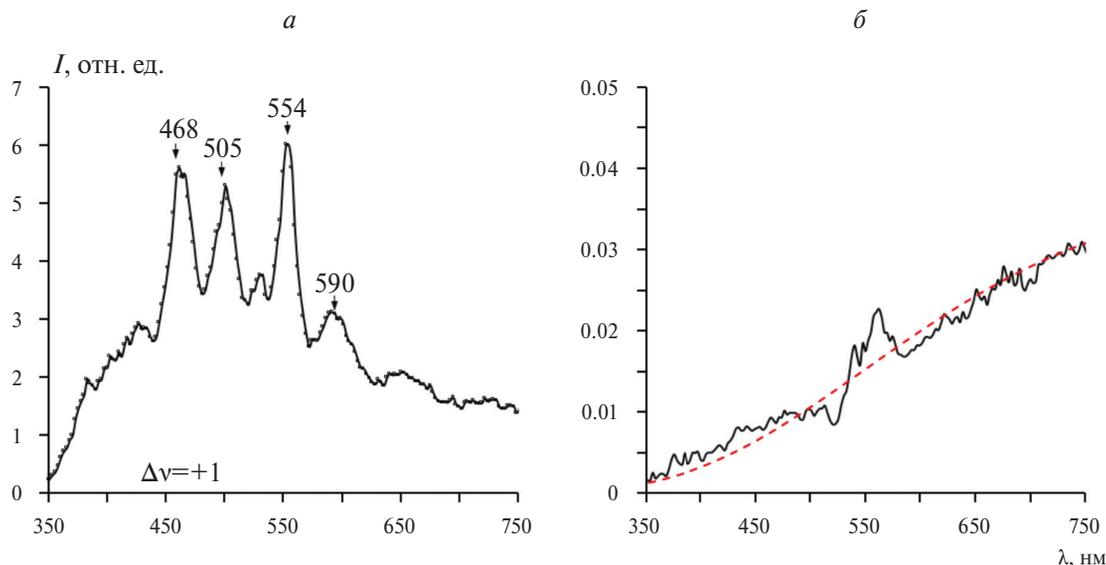


Рис. 5. Спектры свечения образцов антрацита (а) и второго типа (б), первого типа соответствующие моментам времени $t = 40$ нс и 30 мкс от начала лазерного импульса.

Таблица 2. Значения коэффициента отражения углей различных марок на длине волны $\lambda = 532$ нм

Марка угля	R
Б	0.22
ДГ	0.10
Г	0.14
Ж	0.13
К	0.082
А	0.056

в ряду метаморфизма и наименьшие значения $H_{cr}^{(1)}$ и $H_{cr}^{(2)}$ имеют образцы антрацита.

Поглощающая способность углей в видимом диапазоне спектра соответствует модели серого тела, поэтому более корректно проводить сравнение H_{cr} с учетом коэффициента отражения. Поглощенная образцами энергия

$$H_{cr}^{(p)} = (1 - R) H_{cr}^{(exp)} \quad (3)$$

где $H_{cr}^{(p)}$ – плотность энергии, поглощенной образцом; $H_{cr}^{(exp)}$ – плотность энергии излучения, подведенной к образцу; R – коэффициент отражения.

Было проведено измерение коэффициентов отражения различных марок углей с помощью фотометрического шара аналогично работе [29]. Результаты измерений на длине волны $\lambda = 532$ нм представлены в табл. 2.

С учетом данных табл. 2, формулы (3), результатов измерений $H_{cr}^{(exp)}$, проведенных в работах

Таблица 3. Пороги зажигания углей на различных стадиях

Марка угля	$H_{cr}^{(1)}$, Дж/см ²	$H_{cr}^{(2)}$, Дж/см ²
Б	0.40 ± 0.05	4.0 ± 0.4
ДГ	0.36 ± 0.04	3.5 ± 0.4
Г	0.26 ± 0.04	3.3 ± 0.3
Ж	0.22 ± 0.03	2.6 ± 0.2
К	0.18 ± 0.02	2.3 ± 0.2
А	0.15 ± 0.02	2.1 ± 0.2

[25, 26] и в данной работе, в табл. 3 представлены пороги зажигания $H_{cr}^{(p)}$, связанные с плотностью энергии, поглощенной образцами углей в ряду метаморфизма. Как видно из этой таблицы, даже с учетом среднеквадратичного отклонения критические энергии зажигания уменьшаются с ростом зрелости углей, что, по-видимому, связано с особенностями их строения.

В настоящей работе использованы значения плотности мощности лазерного излучения в диапазоне $(0.1 \div 5) \cdot 10^8$ Дж/см², как и при исследовании зажигания бурого и каменных углей [25, 26]. Согласно литературным данным [30], в этом диапазоне плотностей мощности лазерных импульсов наносекундной длительности при поглощении излучения непрозрачными материалами происходят плавление, испарение, оптический пробой пара и образование плазмы в процессе лавинной ионизации веществ.

В работах [25, 26] показано, что в буром и каменных углях при плотности энергии $H > H_{cr}^{(1)}$ в соответствующих марках углей во время лазер-

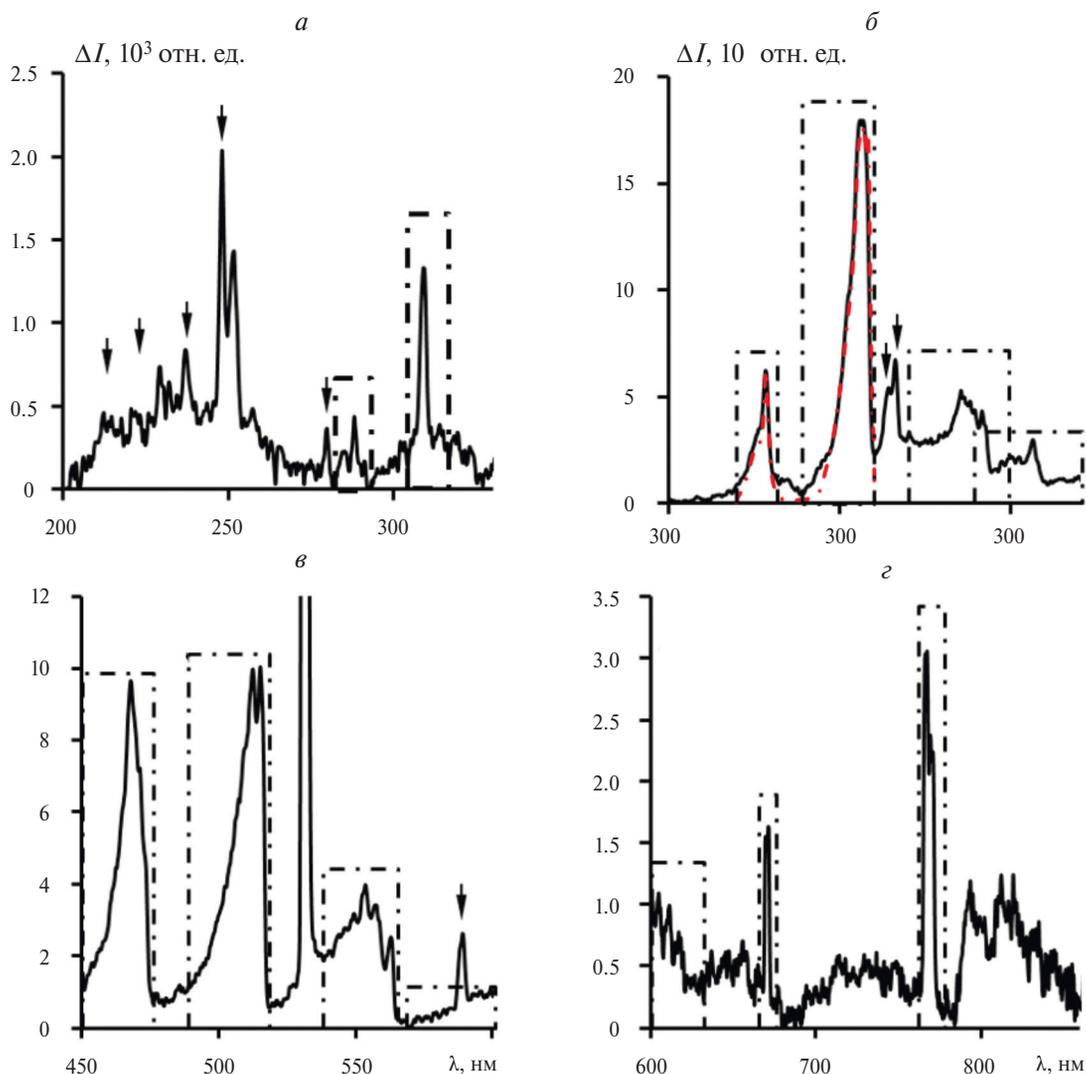


Рис. 6. Спектр свечения антрацита в области $\lambda = 200\text{--}860$ нм при воздействии лазерного излучения с $\lambda = 532$ нм, длительностью импульса 10 нс и плотностью мощности $W = 0.5$ ГВт/см²: *а* – диапазон 200–300 нм, наблюдаются линии C, C⁺, C²⁺, Al, полосы свечения OH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$); *б* – диапазон 330–450 нм, наблюдаются полосы CN ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$), CH ($A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$) и линии Ca⁺; *в* – диапазон 450–600 нм, наблюдаются полосы свечения C₂ ($e^3\Pi_g - a^3\Pi_u$); *г* – диапазон 600–860 нм, наблюдаются линии свечения Fe и Fe⁺.

ного импульса осуществляются приповерхностной пробой образцов, развитие электронной лавины и образование угольной плазмы. Свечение первого типа возникает в результате рекомбинации электронов с ионами или в результате неупругого столкновения электронов с атомами в плазменном факеле. Исходя из этой модели, в работе [26] была получена формула для обработки зависимости амплитуды свечения I от плотности энергии лазерного импульса H :

$$I = A[\exp(H/H_0) - 1], \quad (4)$$

где A и H_0 – подгонные параметры. Параметр H_0 имеет смысл характеристической плотности энер-

гии, при которой интенсивность свечения при размножении электронов во время лазерного импульса в процессе лавинной ионизации возрастает в 1.7 раза.

Экспериментальные точки на зависимости амплитуды свечения образцов антрацита от плотности мощности лазерных импульсов (рис. 4) удовлетворительно описываются формулой (4) при следующих значениях параметров: $A = 720$ отн. ед., $H_0 = 1.5$ Дж/см². Отметим, что параметр H_0 для антрацита меньше, чем для каменных углей [25], а амплитуда свечения имеет большее значение, чем в каменных углях, при одинаковых значениях H [25]. Таким образом, в усло-

виях эксперимента в антраците, как и в других углях в ряду метаморфизма, во время лазерного импульса осуществляются приповерхностный оптический пробой, лавинная ионизация и образование плазменного факела.

Рассмотрим результаты спектральных измерений, проведенных с использованием второго и третьего каналов экспериментальной установки. При этом следует учитывать две особенности. Спектральное разрешение первого канала $\Delta\lambda = 10$ нм. В результате линии свечения с $\Delta\lambda \leq 10$ нм будут интегрироваться по амплитуде в измерениях во втором канале и могут быть неразличимы на фоне сплошного спектра. В третьем канале регистрируется интегральное по времени свечение за $\Delta t = 10$ мкс. Спектральное разрешение составляет $\Delta\lambda = 1.2$ нм, поэтому линии, неразличимые из-за слабого спектрального разрешения во втором канале, в спектрах, зарегистрированных в третьем канале, будут видны. Следующая особенность связана с временем жизни возбужденных состояний атомов и молекул. Если время жизни относительно мало, то вклад в интенсивность соответствующих линий свечения, измеренных в третьем канале, может быть меньше интенсивности свечения долгоживущих состояний.

С учетом этих особенностей рассмотрим спектры, представленные на рис. 5а и б. Удобнее начать идентификацию спектра свечения, представленного на рис. 6.

1. В спектральном диапазоне 200–330 нм (рис. 6а) можно выделить линии свечения атомов и ионов углерода на длинах волн $\lambda = 2294$ нм (C^{2+}), 237.6 нм (C^+), 247.86 нм (C), 251.8 нм (C^+), 279.8 нм (C^+); линию свечения Al, а также полосу свечения $OH A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ с $\Delta v = +1$ (280–290 нм) и $\Delta v = 0$ (306–318 нм).

2. В спектральном диапазоне 330–450 нм (рис. 6б) можно выделить полосу $CN B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ с $\Delta v = +1$ (350–360 нм); $\Delta v = 0$ (370–388 нм) и $\Delta v = -1$ (404–429 нм) – ультрафиолетовые полосы циана, полосу $CN A^2\Sigma^+ - A^2\Delta - X^2\Pi$ (420–445 нм) и линии свечения Ca и Al с $\lambda = 393.3$ и 396.6 нм.

3. В спектральном диапазоне 450–600 нм можно выделить полосу свечения молекул углерода $C_2 e^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ с $\Delta v = +1$ (450–475 нм), $\Delta v = 0$ (490–517 нм), $\Delta v = -1$ (517–564 нм) и $\Delta v = -2$ (564–630 нм) – полосы Свана. Линию с

$\lambda = 589.2$ нм можно связать со свечением атомов C.

4. В спектральном диапазоне 630–860 нм наиболее заметно свечение дуплета линий с $\lambda = 669.6$ и 671.4 нм, которые связаны с серией линий атомов и ионов Fe.

5. Свечение в области $\lambda = 766$ –770 нм связано с серией линий атомов и ионов Fe и Fe^+ : пять линий в диапазоне 765.75–766.47 нм и пять линий в диапазоне 770.18–771.62 нм.

6. Свечение в диапазоне 780–850 нм является артефактом, возникающим при перегрузке спектрометра рассеянным лазерным излучением с длиной волны 532 нм.

Идентификация линий свечения атомов и ионов проведена с помощью базы данных NIST [31], а идентификация полос свечения – с использованием результатов работы [32] по спектроскопии графита после лазерного воздействия, данных из справочника [33] а также пакета прикладных программ [34].

С помощью пакета прикладных программ [34] определена колебательная температура в полосе $CN B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ с $\Delta v = 0$ и $\Delta v = +1$, которая составила $T = 6000$ К (см. штрих-пунктирная линия на рис. 6б). При измерениях спектров свечения первого типа с помощью спектрофотохронографа временным разрешением до 10^{-8} с (второй канал) используется временная развертка 500 нс и возможно получение спектров в заданный момент времени от начала лазерного импульса во временном интервале 20–200 нс. При $t \sim 200$ нс амплитуда сигнала сравнима с аппаратными шумами. При достаточной для измерения амплитуде сигнала во временном интервале 40–150 нс спектры подобны друг другу, поэтому рассматриваем спектр свечения образца через 40 нс от начала лазерного импульса (рис. 5б), у которого амплитуда сигнала близка к максимальной.

В диапазоне длин волн 350–440 нм в спектрах на рис. 5а нет выраженных полос свечения. В спектре на рис. 6 в этом же спектральном диапазоне имеется ряд интенсивных линий свечения, идентифицированных выше. Такое различие связано с различным спектральным разрешением. На рис. 5а линии проинтегрированы по спектру и выглядят как небольшие пички.

Полосы с максимумом при $\lambda = 468, 554$ и 590 нм из сравнения с рис. 6 можно идентифицировать

как полосы свечения молекулы углерода C_2 (полосы Свана): $e^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ с $\Delta v = +1, -1, -2$. В последней полосе максимум при $\lambda = 590$ нм определяется присутствием линии С с $\lambda = 589.2$ нм, проинтегрированной по спектру и потому не выделяющейся в виде отдельной линии. Головные линии полосы свечения молекулы углерода с $\Delta v = 0$ на рис. 6 находятся при $\lambda = 512.5$ и 516.2 нм, что соответствует литературным данным [32, 33]. На рис. 5 эта полоса свечения имеет максимум при $\lambda = 505$ нм.

Такое различие данных полос свечения молекулярного углерода на рис. 5а и б можно объяснить следующим образом. В свечение полосы дают вклады линии возбужденных молекул CO^* ($\lambda = 503.1, 505.3, 507.1$ нм) [33] и C_2^* ($\lambda = 509.8, 513.2, 516.3$ нм) [32, 33]. В наносекундном временном интервале максимум с $\lambda = 505$ нм (рис. 5а) формируется линиями свечения CO , а на спаде — линиями свечения C_2 .

По результатам данного эксперимента можно предположить, что излучение CO относительно короткоживущее, поэтому в спектре на рис. 6 его амплитуда меньше, чем амплитуда более длительного излучения молекулы C_2 . В таком случае излучение CO формирует коротковолновой фронт, а максимумы интенсивности свечения на рис. 6 связаны с излучением молекулы C_2 .

При достижении критической плотности энергии $H_{cr}^{(2)}$ в образцах антрацита регистрируется свечение в субмиллисекундном временном диапазоне (рис. 2б). При $H_{cr}^{(2)}$ происходят объемный прогрев угольных частиц, инициирование в объеме термохимических реакций, выход и воспламенение летучих веществ и зажигание нелетучего остатка. Спектр свечения образца, соответствующий максимуму на кинетической кривой рис. 2б, представлен на рис. 5б. В спектре свечения присутствует тепловая составляющая с температурой $T = 3100$ К, рассчитанная по формуле Планка (штриховая линия на рис. 5б). Тепловая составляющая связана со свечением нагретой поверхности образца и вылетающими раскаленными углеродными частицами. На планковские спектры накладывается свечение, связанное с выходом и воспламенением летучих веществ (рис. 5б). Аналогичные процессы наблюдаются в буром и каменных углях при зажигании наносекундными лазерными импульсами [25, 26].

ВЫВОДЫ

1. При воздействии лазерных импульсов ($\lambda = 532$ нм, $\tau_i = 10$ нс, плотность мощности — $(0.1 \div 0.5) \cdot 10^8$ Вт/см²) на таблетированные образцы из микрочастиц антрацита (диаметром $d \leq 63$ мкм) выделено две стадии, различающиеся по кинетическим характеристикам и критическим плотностям энергии зажигания.

2. При превышении плотности энергии $H_{cr}^{(1)} = 0.15$ Дж/см² происходят испарение поверхности угольных частиц, оптический пробой и образование плазмы.

3. Максимум интенсивности свечения плазмы наблюдается по окончании лазерного импульса при длительности свечения ≤ 5 мкс. Амплитуда свечения плазмы нелинейно возрастает с ростом плотности энергии при $H > H_{cr}^{(1)}$, что согласуется с моделью оптического пробоя и лавинного характера образования центров свечения во время лазерного импульса.

4. В спектрах свечения плазмы идентифицировано свечение следующих возбужденных атомов и молекул $C, C^+, Ca^+, Al, Fe^+, CO, CN$ (ультрафиолетовые полосы циана), C_2 (полосы Свана).

5. При превышении плотности энергии излучения $H > H_{cr}^{(2)} = 2.2$ Дж/см² в антраците, как и в буром и каменных углях, происходят инициирование термохимических реакций в объеме микрочастиц углей, выход и зажигание летучих веществ и нелетучего остатка в субмиллисекундном временном интервале.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-20041 (<https://rscf.ru/project/22-13-20041/>) и гранта Кемеровской области — Кузбасса (соглашение с №2 от 22.03.2022).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кислов В.М., Цветков М.В., Зайченко А.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 9. С. 27. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21090053>
2. Paul L.D., Seeley R.R. // Corrosion. 1991. V. 47. № 2. P. 152. <https://doi.org/10.5006/1.3585231>
3. Askarova A.S., Karpenko E.I., Lavrishcheva Y.I. et al. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2007. V. 35. P. 1607. <https://doi.org/10.1109/TPS.2007.910142>
4. Masserle V.E., Karpenko E.I., Ustimenko A.B., Lavrichshev O.A. // Fuel Proc. Tech. 2013. V. 107. P. 93. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.001>

5. Туктакиев Г.С., Лайко Л.Л. Способ сжигания пылевидного топлива: Патент РФ 2557967 С1 // Б.И. 2015. № 21. С. 11.
6. Туктакиев Г.С., Лайко Л.Л. Способ сжигания пылевидного топлива: Патент РФ 2559658 С1 // Б.И. 2015. № 22. С. 11.
7. Коротких А.Г., Сорокин И.В., Селихова Е.А., Архипов В.А. // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 7. С. 32. <https://doi.org/10.31857/S0207401X20070080>
8. Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // Combust. and Flame. 1993. V. 93. № 1–2. P. 19. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90081-D](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90081-D)
9. Vartak S.D., Gubba S.R., Narayanan K.L. et al. System and method for laser ignition of fuel in a coal-fired burner WO2022/126074 A1. 2022. P. 37.
10. Валиулин С.В., Онищук А.А., Палеев Д.Ю. и др. // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 4. С. 41. <https://doi.org/10.31857/S0207401X21040130>
11. Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y. // Fuel. 2009. V. 88. № 8. P. 1478.
12. Yang Q., Peng Z. // Intern. J. Hydrogen Energy. 2010. V. 35. № 10. P. 4715.
13. Манжос Е.В., Коржавин А.А., Козлов Я.В., Намятов И.Г. // Горение и взрыв. 2021. Т. 14. № 3. С. 98. <https://doi.org/10.30826/CE21140309>
14. Chen J.C., Taniguchi M., Narato K., Ito K. // Combust. and Flame. 1994. V. 97. № 1. P. 107. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)
15. Глова А.Ф., Лысков А.Ю., Зверев М.М. // Квантовая электрон. 2009. Т. 39. № 6. С. 537. <https://doi.org/10.1070/QE2009v039n06ABEH013906>
16. Taniguchi M., Kobayashi H., Kiyama K., Shimogori Y. // Fuel. 2009. V. 88. № 8. P. 1478. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.009>
17. Boiko V.M., Volan'skii P., Klimkin V.F. // Combust. Explos. Shock. Waves. 1981. V. 17. № 5. P. 545. <https://doi.org/10.1007/BF00798143>
18. Погодаев В.А. // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20. № 1. С. 51. <https://doi.org/10.1007/BF00749917>
19. Kuzikovskii A.V., Pogodaev V.A. // Combust. Explos. Shock. Waves. 1977. V. 13. № 5. P. 666. <https://doi.org/10.1007/BF00742231>
20. Phuoc T.X., Mathur M.P., Ekmann J.M. // Combust. and Flame. 1993. V. 94. № 4. P. 349. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90119-Ng](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90119-Ng)
21. Aduев В.П., Крафт Я.В., Нурмухаметов Д.Р., Исмагилов З.Р. // Combust. Sci. Tech. 2024. V. 196. № 2. P. 274. <https://doi.org/10.1080/00102202.2022.2075699>
22. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Крафт Я.В., Исмагилов З.Р. // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 3. С. 13. <https://doi.org/10.31857/S0207401X22030025>
23. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В. и др. // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 3. С. 3. <https://doi.org/10.31857/S0207401X23030032>
24. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Нелюбина Н.В. и др. // ЖПС. 2021. Т. 88. № 4. С. 582.
25. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Белокуров Г.М. и др. // ХТТ. 2021. № 3. С. 65. <https://doi.org/10.31857/S0023117721030026>
26. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Лисков И.Ю., Исмагилов З.Р. // Квантовая электрон. 2023. Т. 53. № 5. С. 430.
27. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Волков В.Д. и др. // ЖПС. 2023. Т. 90. № 4. С. 614.
28. Левшин Л.В., Салецкий А.М. Люминесценция и ее измерения. М.: Изд-во МГУ, 1989.
29. Адуев Б.П., Нурмухаметов Д.Р., Звекоев А.А. и др. // ПТЭ. 2015. № 6. С. 60. <https://doi.org/10.7868/S0032816215050018>
30. Делоне Н.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Курс лекций. М.: Наука, 1989.
31. NIST. Standard Reference Database 78. <https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>
32. Camacho J.J., Santos M., Diaz L., Poyato J.M.L. // J. Phys. D. 2018. V. 41. Issue 21. P. 215206. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/21/215206>
33. Пирс Р., Гейдон А. Отождествление молекулярных спектров. М.: Изд-во иностр. лит., 1949.
34. LIFBASE. Database and spectral simulation for diatomic molecules (v. 1.6); <https://www.sri.com/platform/lifbase-spectroscopy-tool/>

IGNITION OF ANTHRACITE BY A LASER PULSE

B. P. Aduyev, D. R. Nurmukhametov, I. Y. Liskov*

*Federal Research Center of Coal and Coal-Chemistry of Siberian Branch,
Russian Academy of Sciences, Kemerovo, Russia***E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru*

The ignition of tableted samples ($\rho = 1 \text{ g/cm}^3$) of microparticles ($d \leq 63$ microns) of anthracite by laser pulses (532 nm, 10 ns, $(0.15-0.5) 10^9 \text{ W/cm}^2$) was studied. When the critical energy density $H_{cr}^{(1)} \approx 0.15 \text{ J/cm}^2$ is exceeded, an optical breakdown of the sample surface occurs during the laser pulse and the formation of a plasma flare with a lifetime of ≥ 5 microseconds. The amplitude of the plasma glow, depending on the energy density of the laser pulses, is described in the framework of the optical breakdown model. The presence of the following atoms and molecules in plasma was identified by the luminescence spectra: C, C+, Ca+, Fe+, Fe, CN, C2, CO. At a density of $H > H_{cr}^{(2)}$, in anthracite samples, as in hard coals, thermochemical reactions are initiated in the volume of microparticles, the release and ignition of volatile substances and Non-volatile residue in a submillisecond time interval.

Keywords: coal, pulverized coal fuel, laser ignition, combustion.

REFERENCES

1. V.M. Kislov, M.V. Tsvetkov, A.Y. Zaichenko et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. № 5. P. 819.
<https://doi.org/10.1134/S1990793121050055>
2. L.D. Paul, R.R. Seeley. *Corrosion.* 1991. V. 47. № 2. P. 152.
<https://doi.org/10.5006/1.3585231>
3. A.S. Askarova, E.I. Karpenko, Y.I. Lavrishcheva et al. *IEEE Transactions on Plasma Sci.* 2007. V. 35. P. 1607.
<https://doi.org/10.1109/TPS.2007.910142>
4. V.E. Masserle, E.I. Karpenko, A.B. Ustimenko, O.A. Lavrichshev. *Fuel Proc. Tech.* 2013. V. 107. P. 93.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.07.001>
5. G.S. Tuktakiev, L.L. Laiko. Method of burning pulverized fuel RU 2557967 C1. 2015. № 21. P. 11.
6. G.S. Tuktakiev, L.L. Laiko. Method of burning pulverized fuel RU 2559658 C1. 2015. № 22. P. 11.
7. A.G. Korotkikh, I.V. Sorokin, E.A. Selikhova, V.A. Arkhipov. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2020. V. 14. № 4. P. 592.
<https://doi.org/10.1134/S1990793120040089>
8. T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.M. Ekmann. *Combust. and Flame.* 1993. V. 93. № 1–2. P. 19.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90081-D](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90081-D)
9. S.D. Vartak, S.R. Gubba, K.L. Narayanan et al. System and method for laser ignition of fuel in a coal-fired burner WO2022/126074 A1 // 2022. P. 37.
10. S.V. Valiulin, A.A. Onischuk, V.V. Zamashchikov et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2021. V. 15. № 2. P. 291.
<https://doi.org/10.1134/S199079312102024X>
11. M. Taniguchi, H. Kobayashi, K. Kiyama, Y. Shimogori. *Fuel.* 2009. V. 88. № 8. P. 1478.
12. Q. Yang, Z. Peng. *Interb. J. Hydrogen Energy.* 2010. V. 35. № 10. P. 4715.
13. E.V. Manzhos, A.A. Korzhavin, Ya.V. Kozlov, I.G. Namyatov. *Comb. and expl.* 2021. V. 14. № 3. P. 98.
<https://doi.org/10.30826/CE21140309>
14. J.C. Chen, M. Taniguchi, K. Narato, K. Ito. *Combust. and Flame.* 1994. V. 97. № 1. P. 107.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(94\)90119-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(94)90119-8)
15. A.F. Glova, A.Yu. Lysikov, M.M. Zverev. *Quantum Electron.* 2009. V. 39. № 6. P. 537.
<https://doi.org/10.1070/QE2009v039n06ABEH013906>
16. M. Taniguchi, H. Kobayashi, K. Kiyama, Y. Shimogori. *Fuel.* 2009. V. 88. № 8. P. 1478.
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.02.009>
17. V.M. Boiko, P. Volan'skii, V.F. Klimkin. *Combust. Explos. Shock. Waves.* 1981. V. 17. № 5. P. 545.
<https://doi.org/10.1007/BF00798143>
18. V.A. Pogodaev. *Comb., Expl. Shock Waves.* 1984. V. 20. P. 46.
<https://doi.org/10.1007/BF00749917>
19. A.V. Kuzikovskii, V.A. Pogodaev. *Combust. Explos. Shock. Waves.* 1977. V. 13. № 5. P. 666.
<https://doi.org/10.1007/BF00742231>
20. T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.M. Ekmann. *Combust. Flame.* 1993. V. 94. № 4. P. 349.
[https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90119-Ng](https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90119-Ng)
21. B.P. Aduyev, Y.V. Kraft, D.R. Nurmukhametov, Z.R. Ismagilov. *Combust. Sci. Tech.* 2024. V. 196. № 2. P. 274.
<https://doi.org/10.1080/00102202.2022.2075699>
22. B.P. Aduyev, D.R. Nurmukhametov, Y.V. Kraft, Z.R. Ismagilov. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2022. V. 16. № 6. P. 227.
<https://doi.org/10.1134/S1990793122020026>
23. B.P. Aduyev, D.R. Nurmukhametov, N.V. Nelyubina et al. *Russ. J. Phys. Chem. B.* 2023. V. 17. P. 361.
<https://doi.org/10.31857/S0207401X23030032>
24. B.P. Aduyev, D.R. Nurmukhametov, N.V. Nelyubina et al. *J. Appl. Spectrosc.* 2021. V. 88. № 4. P. 761.
<https://doi.org/10.1007/s10812-021-01237-w>
25. B.P. Aduyev, D.R. Nurmukhametov, G.M. Belokurov et al. *Solid Fuel Chem.* 2021. V. 55. № 3. P. 194.
<https://doi.org/10.3103/S0361521921030022>

26. B.P. Aduев, D.R. Nurmukhametov, I.Yu. Liskov, Z.R. Ismagilov. *Quantum Electron.* 2023. V. 53. № 5. P. 430.
27. B.P. Aduев, D.R. Nurmukhametov, V.D. Volkov et al. *J. Appl. Spectrosc.* 2023. V. 90. № 4. P. 805.
<https://doi.org/10.1007/s10812-023-01599-3>
28. L.V. Levshin, A.M. Saletsky. *Luminescence and its measurements.* Moscow: Moscow University Press, 1989.
29. B.P. Aduев, D.R. Nurmukhametov, A.A. Zvekov et al. *Instrum. Exp. Techniq.* 2015. V. 58. № 6. P. 765.
<https://doi.org/10.1134/S0020441215050012>
30. N.B. Delone *Basics of Interaction of Laser Radiation with Matter.* France: Atlantica Séguier Frontières, 1993.
31. NIST. Standard Reference Database 78.
<https://dx.doi.org/10.18434/T4W30F>
32. J.J. Camacho, M. Santos, L. Diaz, J.M.L. Poyato. *J. Phys. D.* 2018. V. 41. № 21. P. 215206.
<https://doi.org/10.1088/0022-3727/41/21/215206>
33. R. Pierce, A. Geydon. *The identification of molecular spectra.* London: Chapman & Hall Ltd., 1941.
34. LIFBASE. Database and spectral simulation for diatomic molecules (v. 1.6).
<https://www.sri.com/platform/lifbase-spectroscopy-tool/>