



FEDERAL RESEARCH CENTER OF
COAL AND COAL-CHEMISTRY SB RAS



Ignition and pyrolysis of coal microparticles under the action of pulsed laser radiation

Kraft Yaroslav V., Aduiev Boris P., Nurmukhametov
Denis R., Ismagilov Zinfer R.



X International Voevodsky Conference "Physics and
Chemistry of Elementary Chemical Processes" (VVV-2022)

2022 Novosibirsk 05-09 Sep 2022



The relevance of the work

The study of the processes of thermal decomposition of coal is an important direction for improving the technologies for deep processing of coal.

The literature has accumulated material on the physicochemistry of the thermal decomposition of hydrocarbon fuels, in particular, fossil coal, for example, reviews [1–4]. However, most of the research is devoted to the description of processes at the macro level. To clarify the processes of thermal phenomena initiation in fossil coals under the action of laser radiation, it is necessary to carry out complex fundamental research at the initial stages of coal ignition.

Note

- 1) Essenhigh, R. H. Combustion and flame propagation in coal systems: A review / R.H. Essenhigh // Symposium (International) on Combustion. – 1977. – Vol. 16. – No. 1. – P. 353–374.
- 2) Essenhigh, R. H. Ignition of coal particles: A review / R.H. Essenhigh, M.K. Misra, D.W. Shaw // Combustion and Flame. – 1989. – Vol. 77. – No. 1. – P. 3–30.
- 3) Annamalai, K. Interactive processes in gasification and combustion–II. Isolated carbon, coal and porous char particles / K. Annamalai, W. Ryan // Progress in Energy and Combustion Science. – 1993. – Vol. 19. – No. 5. – P. 383–446.
- 4) Annamalai, K. Interactive processes in gasification and combustion–Part III: Coal/char particle arrays, streams and clouds / K. Annamalai, W. Ryan, S. Dhanapalan // Progress in Energy and Combustion Science. – 1994. – Vol. 20. – No. 6. – P. 487–618.

Goal of the work

Establishment of regularities in the development of thermal processes in coals of the Kuznetsk coal basin in air and inert media under the action of laser pulses.

Tasks of the work

1. Study the emission spectra of the coal samples surface during the action of a single laser pulse in air.
2. Study the time dependences of the emission intensity of flames of coal samples flames after action of a single laser pulse in air.
3. Determine the threshold characteristics of the ignition of coal samples when exposed to a single laser pulse in air.
4. Identify pyrolysis products of lignitic coal samples under repetitively pulsed laser action in an inert medium by mass spectrometric method.
5. Determine the effect of the mineral component of lignitic coal on the yield of combustible components and on the structure of the sample surface, which is formed as a result of repetitively pulsed laser action in an inert medium.



**Ignition of coal microparticles
under the action of pulsed
laser radiation**

Objects of study

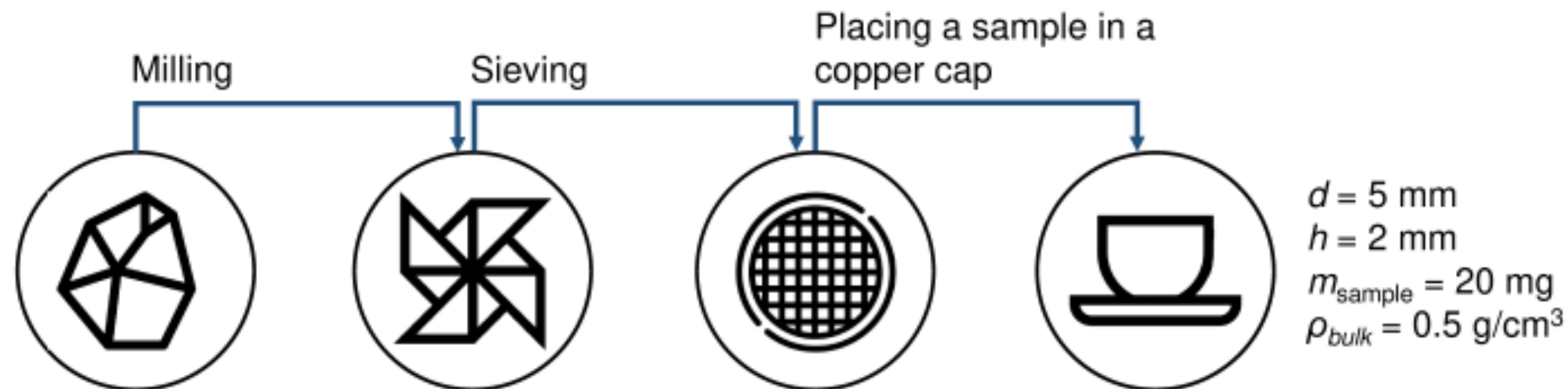
Table 1. Results of proximate analysis of coal samples

№	Mark of coal			Proximate analysis , wt. %			f_a
	ASTM D388	Russian coal classification system	Sampling site	W^a	A^d	V^{daf}	
1	Lignitic	B	Kaychaksky section	11.8	10.1	53.1	0.57
2	Subbituminous	D	Kamyshansky section, seam No. 73	7.6	6.2	44.5	0.65
3	Subbituminous	DG	Yalevskiy mine, seam No. 52	5.7	4.7	42.6	0.65
4	Bituminous	G	Kirov mine, Polenovsky seam	1.2	3.3	40.4	0.67
5	Bituminous	Zh	Tikhov mine, seam No. 23	0.8	7.8	33.3	0.72
6	Bituminous	K	Uchastok Koksovy Ltd, seam II internal	0.6	4.9	21.3	0.81
7	Bituminous	OS	Tomusinsky section	0.1	6.7	19.8	0.82
8	Bituminous	SS	Bachatsky section	1.3	4.7	19.0	0.83
9	Anthracitic	T	Kuznetskinveststroy JSC, seam No. 19a	0.5	6.2	14.4	0.86
10	Anthracitic	A	Bungur section	0.4	3.6	7.7	0.93

Note

W^a – moisture content, A^d – ash content, V^{daf} – volatile matter, f_a – aromaticity index.

Method for preparation of powdered samples of coals



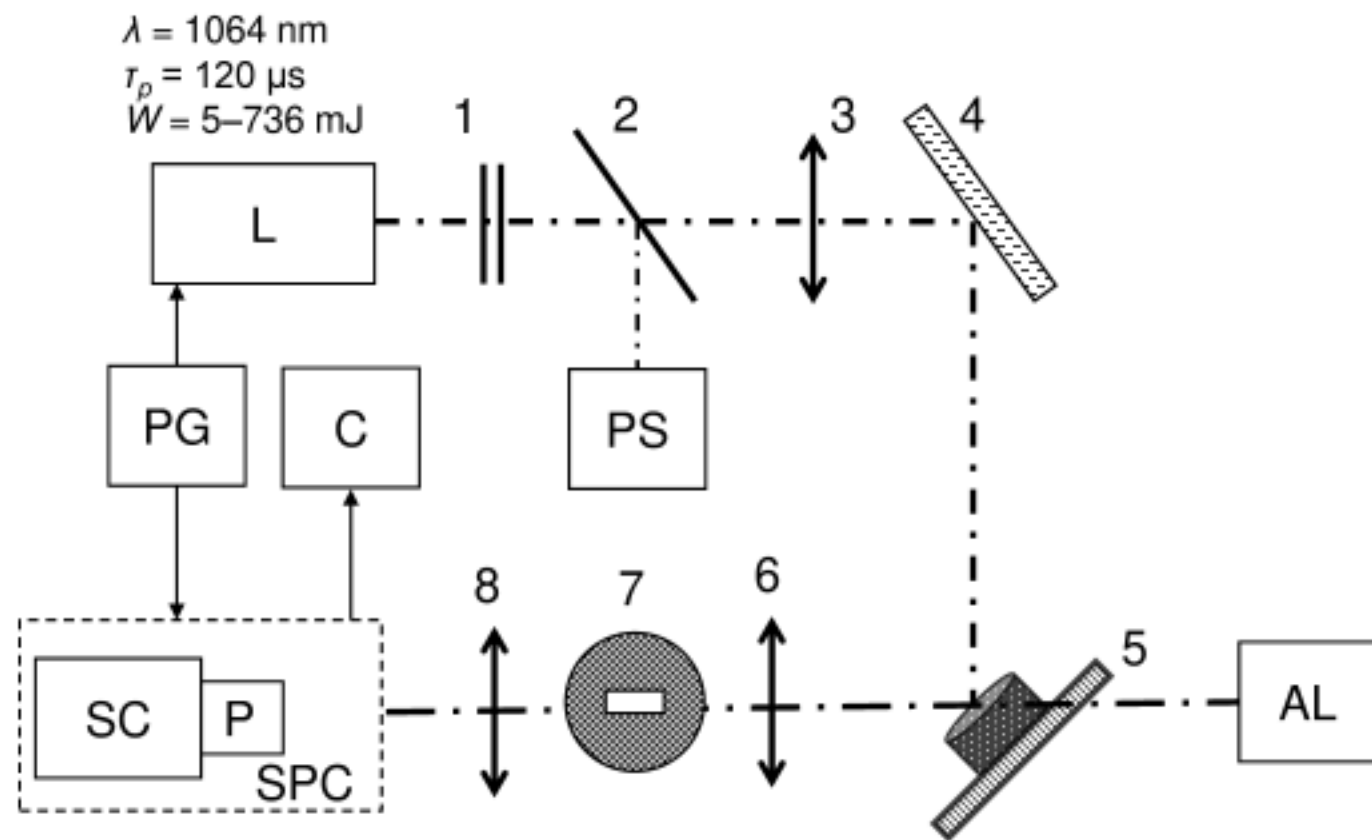
Coal marks (in Russian coal classification system):

- Lignitic (B)
- Subbituminous (D)
- Subbituminous (DG)
- Bituminous (G)
- Bituminous (Zh)
- Bituminous (K)
- Bituminous (OS)
- Bituminous (SS)
- Anthracitic (T)
- Anthracitic (A)

Mesh size $63 \mu\text{m}$

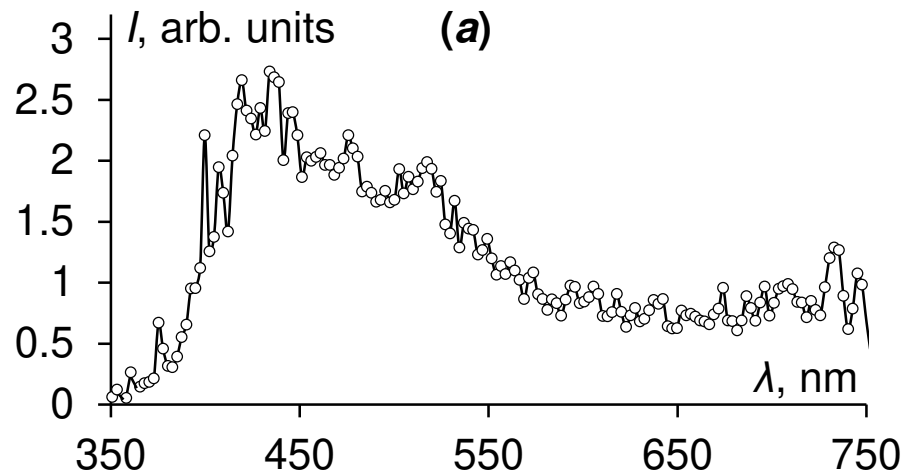
The maximum size distribution of coal particles falls at $\sim 20 \mu\text{m}$.

Functional diagram of the setup for studying the emission spectra of the coal particles surface during the action of laser pulses



- 1 – neutral density filters,
- 2 – beam-splitting plate,
- 3 – lens ($f = 25 \text{ cm}$),
- 4 – rotating mirror,
- 5 – experimental assembly with a sample,
- 6, 8 – lens ($f = 10 \text{ cm}$),
- 7 – spectral-time gap,
- L – pulsed YAG:Nd³⁺-laser,
- PG – pulse generator,
- C – computer,
- PS – pyroelectric laser energy sensors,
- SPC – spectrophotochronograph (SC – streak camera, P – polychromator),
- AL – alignment laser.

Emission spectra of the coal particles surface during the action of laser pulses at different energy densities



$H = H_{cr}^{(1)}$: A flame ~ 1 mm high is observed above the surface of the coal samples.

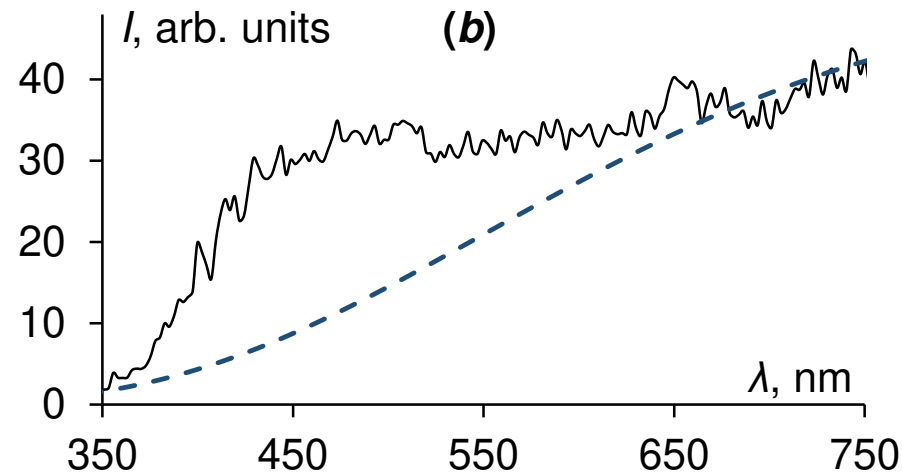
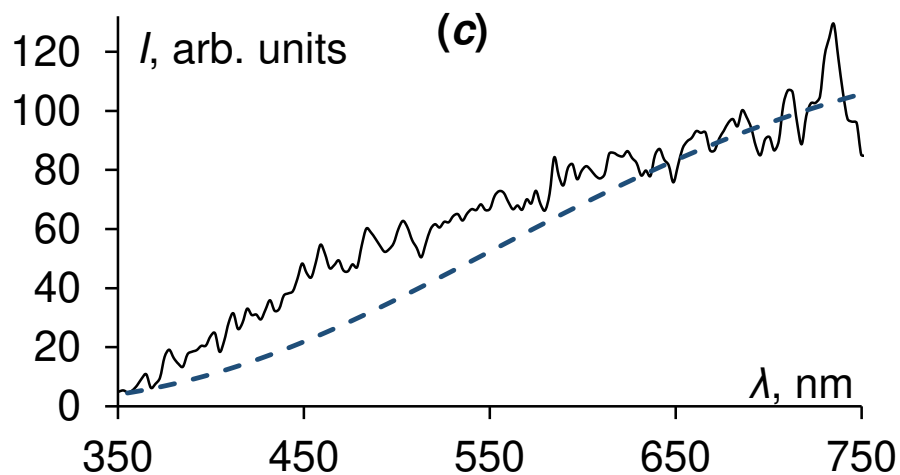


Fig. 1. Emission spectra of the Zh coal particles surface during the action of laser pulses with different energy densities H :

(a) – $H_{cr}^{(1)} = 0.47$ J/cm²;

(b) – $H_{cr}^{(2)} = 1.10$ J/cm²;

(c) – $H_{cr}^{(3)} = 5.50$ J/cm².

Conclusion: The emission spectra of the coal particles surface during the action of laser pulses depend on the radiation energy density.

Emission spectra of the coal particles surface during the action of laser pulses at different energy densities

Laser pulse energy density $H = H_{cr}^{(1)}$

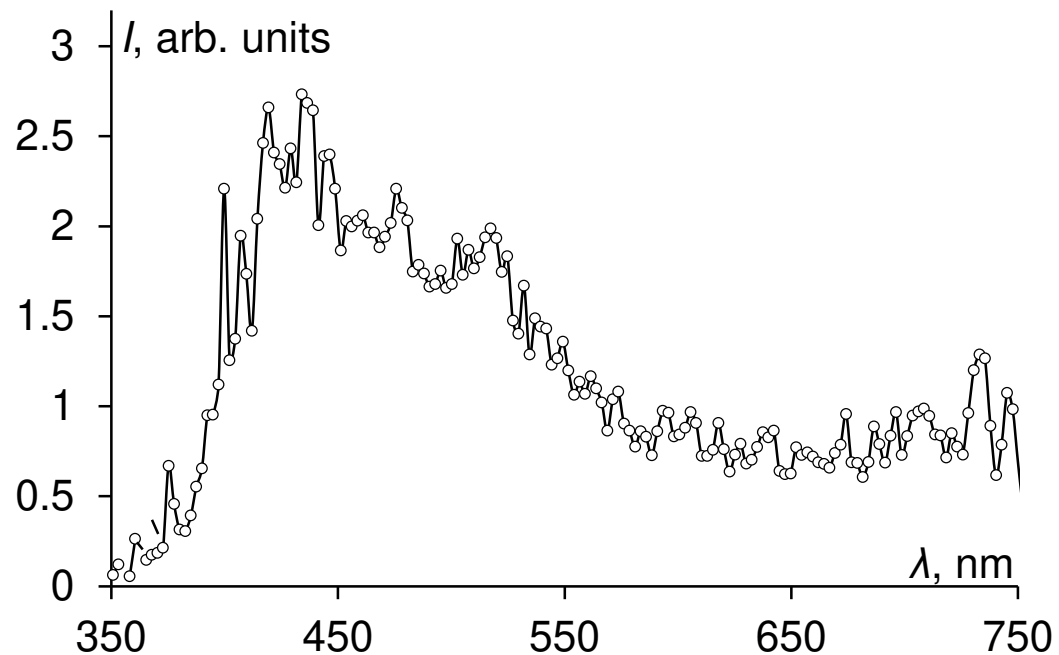


Fig. 1a. Emission spectrum of the Zh coal particles surface during the action of a laser pulse with energy density $H = H_{cr}^{(1)} = 0.47 \text{ J/cm}^2$

The emission is associated with the ignition of carbon monoxide in air ($2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$) and the emission of excited H_2^* and H_2O^* molecules [5, 6]

Conclusion: At a laser radiation energy density corresponding to $H_{cr}^{(1)}$, the emission of a CO flame and excited H_2^* and H_2O^* molecules was observed.

Note

5) Gaydon, A. Spectroscopy and Combustion Theory / A. Gaydon – London: Chapman and Hall, 1948.

6) Pearse, R. The Identification of Molecular Spectra / R. Pearse, A. Gaydon – London: Chapman and Hall, 1963.

Emission spectra of the coal particles surface during the action of laser pulses at different energy densities

Laser pulse energy density $H = H_{cr}^{(2)}$

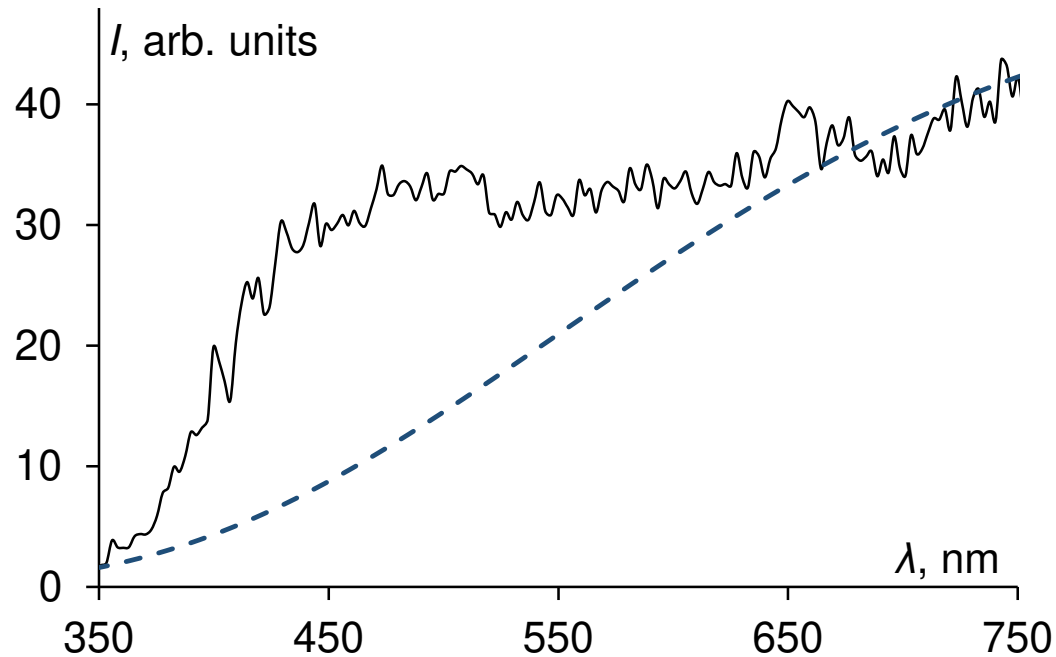


Fig. 1b. Emission spectrum of the Zh coal particles surface during the action of a laser pulse with energy density $H = H_{cr}^{(2)} = 1.10 \text{ J/cm}^2$

The blue curve corresponds to the possible contribution of the thermal component at $T = 3100 \text{ K}$.

At $H = H_{cr}^{(2)}$ a flame 3–5 mm high is observed above the surface of the coal samples.

Non-elementary emission spectra are recorded, including the thermal component, which is superimposed by the emission of volatile matter formed as a result of ignition of the coal particle surface.

The thermal component is due to the emission of the coal particles surface and the emission of hot carbon particles.

Emission spectra of the coal particles surface during the action of laser pulses at different energy densities

Laser pulse energy density $H = H_{cr}^{(3)}$

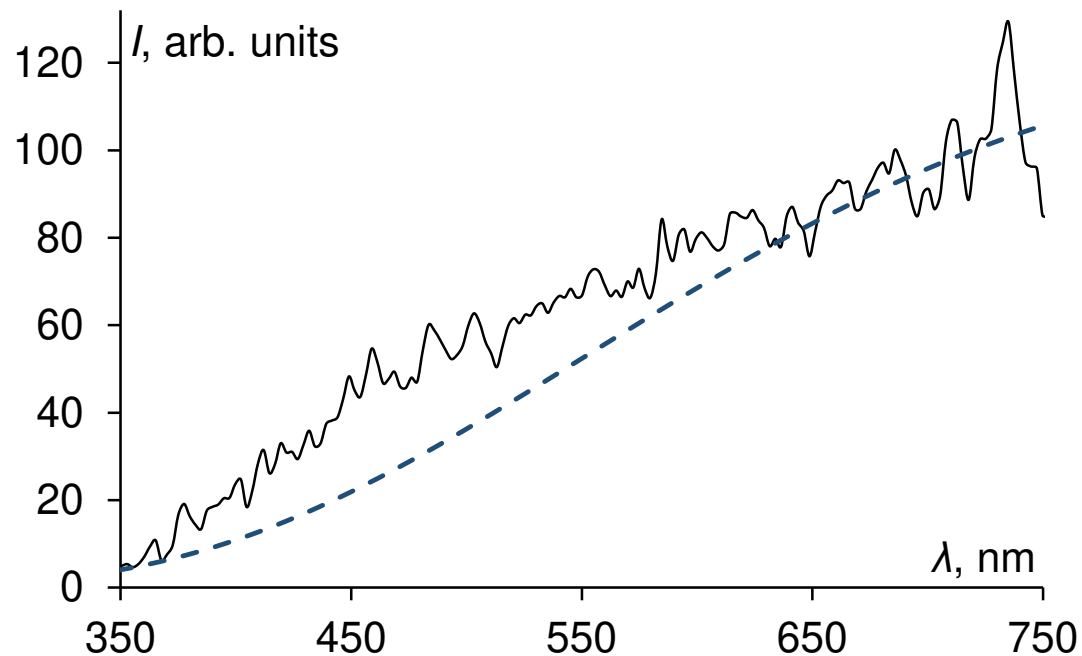


Fig. 1c. Emission spectrum of the Zh coal particles surface during the action of a laser pulse with energy density $H = H_{cr}^{(3)} = 5.50 \text{ J/cm}^2$

The blue curve corresponds to the possible contribution of the thermal component at $T = 3100 \text{ K}$.

At $H \geq H_{cr}^{(3)}$ a flame up to 5 cm high is observed above the surface of the coal samples.

Non-elementary emission spectra are recorded.

The shape of the spectra suggests that the same processes occur during the action of the laser pulse as at the energy density $H = H_{cr}^{(2)}$.

Conclusion: When the laser radiation energy density $H \geq H_{cr}^{(2)}$ is exceeded, the coal particles surface is ignited with the yield of volatile matter. The spectra include the emission of emitted carbon particles, CO flame, excited H_2^* and H_2O^* molecules.

Study of the ignition of a coal particle by laser pulses in the free-running mode

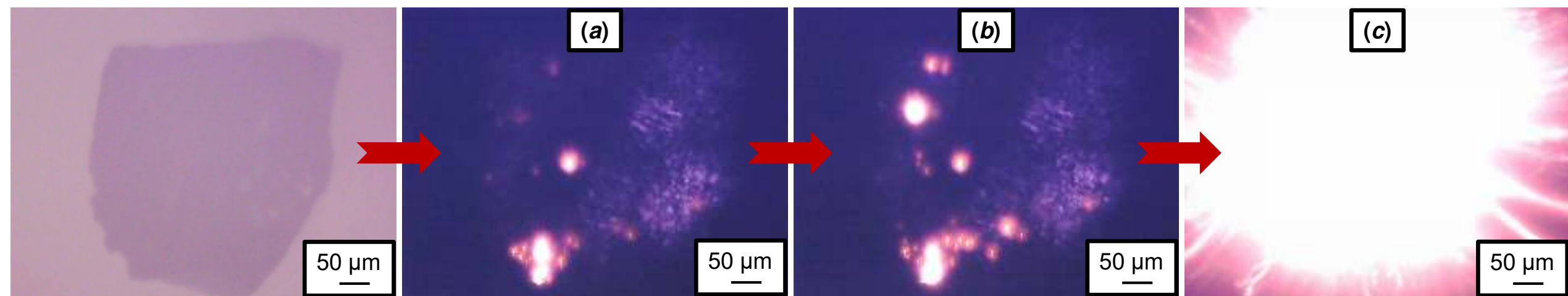


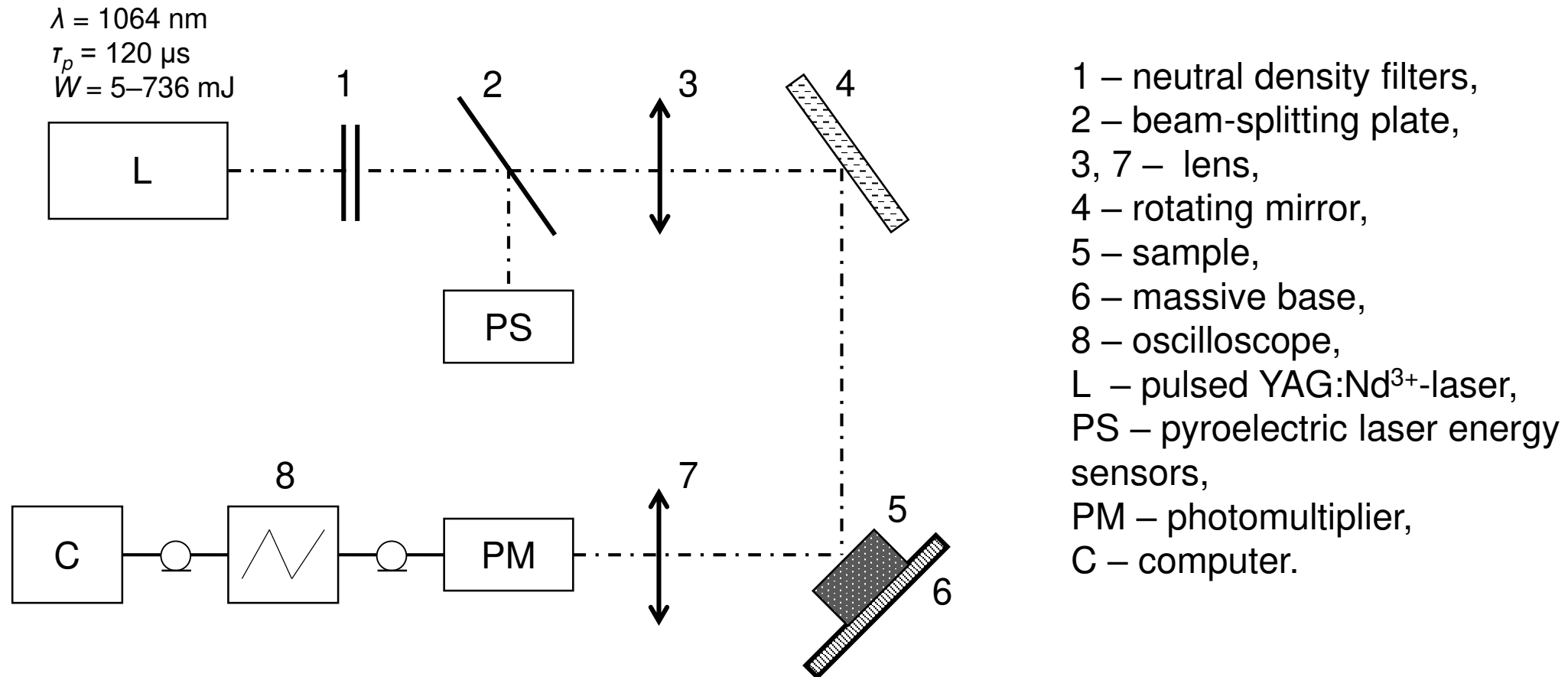
Fig. 2. Photomicrographs of the emission of the Zh coal particles with a size of 0.4×0.4 mm during the action of a laser pulses at different energy densities:

(a) – $H = H_{cr}^{(1)}$;

(b) – $H_{cr}^{(1)} < H < H_{cr}^{(2)}$;

(c) – $H = H_{cr}^{(2)}$.

Functional diagram of the setup for studying the dependences of the emission intensity of the flames of coal particles on time, determining the threshold characteristics of the coal particles ignition



Study of the dependences of the emission intensity of flames of coal particles on time after action of single laser pulses, determination of the threshold characteristics of the coal particles ignition

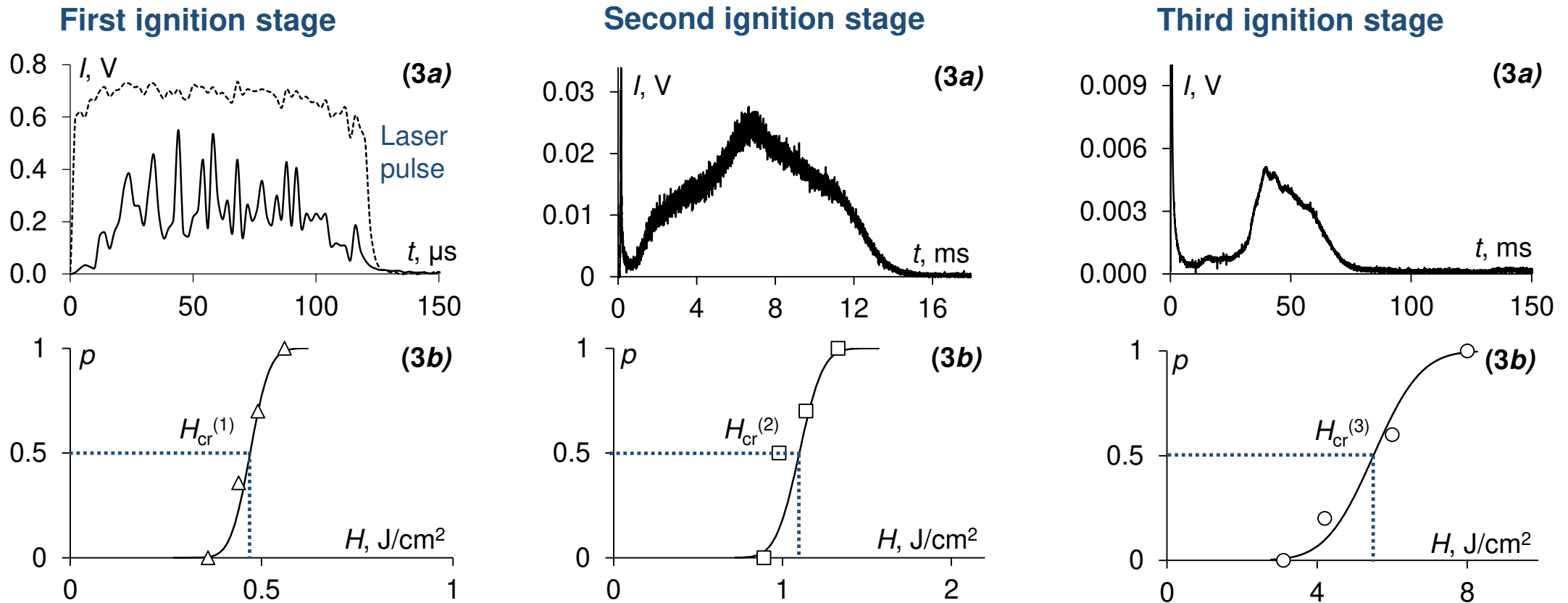


Fig. 3a. Dependence of the emission intensity of flames of the Zh coal particles on time after action of a single laser pulse

Fig. 3b. Frequency curves for three ignition stages of the Zh coal particles

The ignition threshold characteristics of the coal particles by laser pulses

Table 2. Ignition thresholds of coal particles at various stages

Mark of coal	$H_{cr}^{(1)}, \text{J/cm}^2$	$H_{cr}^{(2)}, \text{J/cm}^2$	$H_{cr}^{(3)}, \text{J/cm}^2$
B	0.47±0.05	1.8±0.2	2.6±0.3
D	0.51±0.09	2.4±0.1	3.1±0.3
DG	0.39±0.05	1.6±0.3	2.4±0.4
G	0.45±0.04	1.9±0.2	3.3±0.2
Zh	0.47±0.04	1.1±0.1	5.5±0.5
K	0.35±0.04	0.9±0.1	7.0±0.4
OS	0.49±0.05	1.1±0.1	7.5±0.8
SS	0.46±0.04	1.0±0.1	7.9±0.8
T	0.38±0.09	0.9±0.1	8.5±1.1
A	0.41±0.07	1.10±0.05	9.3±1.1

Conclusion: There are three ignition stages which have a threshold character. The combustion duration in the first stage coincides with the duration of the laser pulse. The combustion duration in the second stage lies in the time interval of 5–10 ms, the combustion duration in the third stage lies in the time interval of 20–150 ms for coal particles of various marks.

Study of the effect of thermal decomposition products of coal particles and flame on the energy density reaching the coal sample surface

Table 3. Attenuation coefficients k_2 and k_3 for the second $H_{cr}^{(2)}$ and third $H_{cr}^{(3)}$ ignition thresholds, respectively

Mark of coal	k_2	k_3
B	0.51±0.01	0.491±0.008
D	0.635±0.005	0.523±0.007
DG	0.38±0.01	0.361±0.007
G	0.523±0.009	0.445±0.005
Zh	0.20±0.02	0.59±0.01
K	0.058±0.002	0.499±0.005
OS	0.142±0.006	0.617±0.004
SS	0.16±0.01	0.577±0.005
T	0.029±0.006	0.572±0.003
A	0.133±0.003	0.578±0.004

Table 4. Reflection coefficients R and absorption coefficients A of coal samples

Mark of coal	R	A
B	0.21±0.01	0.79±0.01
D	0.10±0.01	0.90±0.01
DG	0.10±0.01	0.90±0.01
G	0.14±0.02	0.86±0.02
Zh	0.13±0.02	0.87±0.02
K	0.082±0.004	0.918±0.004
OS	0.056±0.004	0.944±0.004
SS	0.060±0.004	0.940±0.004
T	0.069±0.006	0.931±0.006
A	0.056±0.002	0.944±0.002

The threshold characteristics of the coal particles ignition by laser pulses

$$H_{cr}^{(1cor)} = (1-R) \cdot H_{cr}^{(1)}$$

$$H_{cr}^{(2cor)} = (1-R) \cdot k_2 \cdot H_{cr}^{(2)}$$

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

Table 2. Ignition thresholds of coal particles at various stages

Mark of coal	$H_{cr}^{(1)}$, J/cm ²	$H_{cr}^{(2)}$, J/cm ²	$H_{cr}^{(3)}$, J/cm ²
B	0.47±0.05	1.8±0.2	2.6±0.3
D	0.51±0.09	2.4±0.1	3.1±0.3
DG	0.39±0.05	1.6±0.3	2.4±0.4
G	0.45±0.04	1.9±0.2	3.3±0.2
Zh	0.47±0.04	1.1±0.1	5.5±0.5
K	0.35±0.04	0.9±0.1	7.0±0.4
OS	0.49±0.05	1.1±0.1	7.5±0.8
SS	0.46±0.04	1.0±0.1	7.9±0.8
T	0.38±0.09	0.9±0.1	8.5±1.1
A	0.41±0.07	1.10±0.05	9.3±1.1



Table 5. Correct ignition thresholds of coal particles at various stages

Mark of coal	$H_{cr}^{(1cor)}$, J/cm ²	$H_{cr}^{(2cor)}$, J/cm ²	$H_{cr}^{(3cor)}$, J/cm ²
B	0.37±0.05	0.7±0.2	1.0±0.2
D	0.46±0.09	0.8±0.1	1.3±0.2
DG	0.35±0.05	0.9±0.2	1.4±0.3
G	0.39±0.04	0.8±0.1	1.6±0.2
Zh	0.41±0.04	0.8±0.1	2.0±0.5
K	0.32±0.04	0.8±0.1	3.2±0.3
OS	0.46±0.05	0.9±0.1	3.4±0.5
SS	0.43±0.04	0.8±0.1	3.2±0.5
T	0.35±0.09	0.9±0.1	3.4±0.6
A	0.39±0.07	0.90±0.05	3.7±0.6

The threshold characteristics of the coal particles ignition by laser pulses

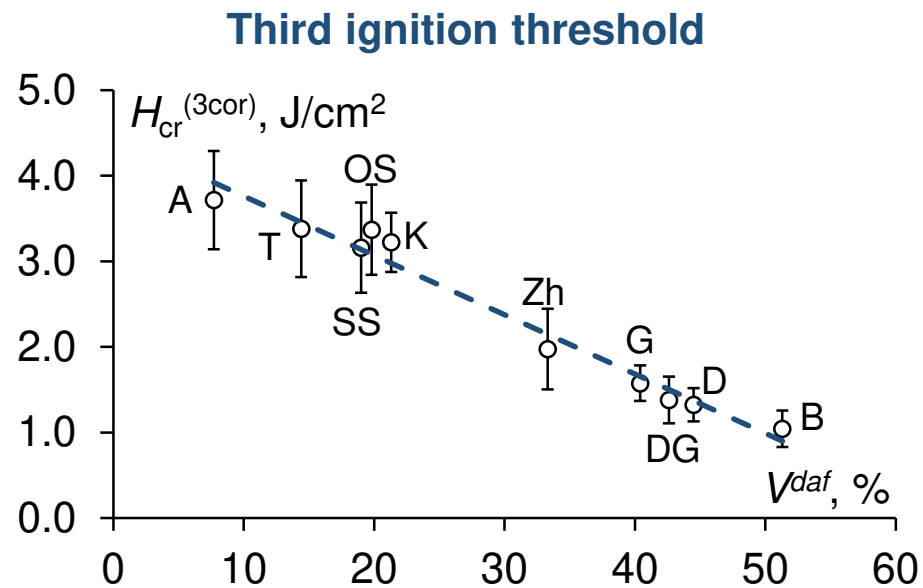
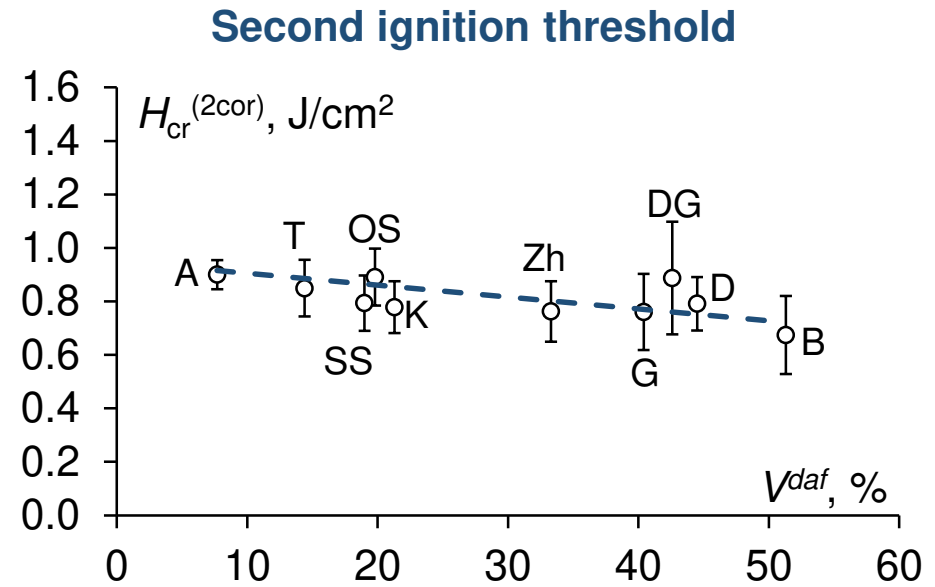
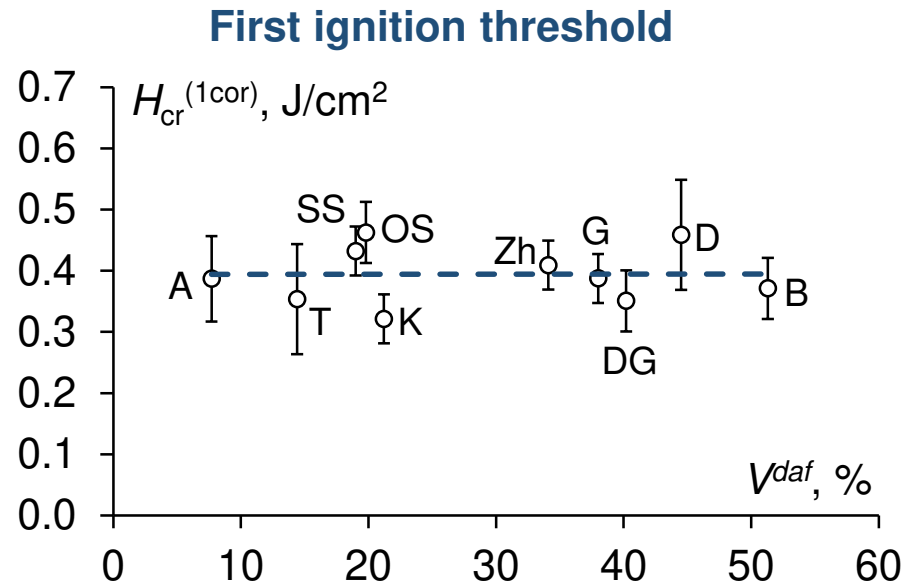
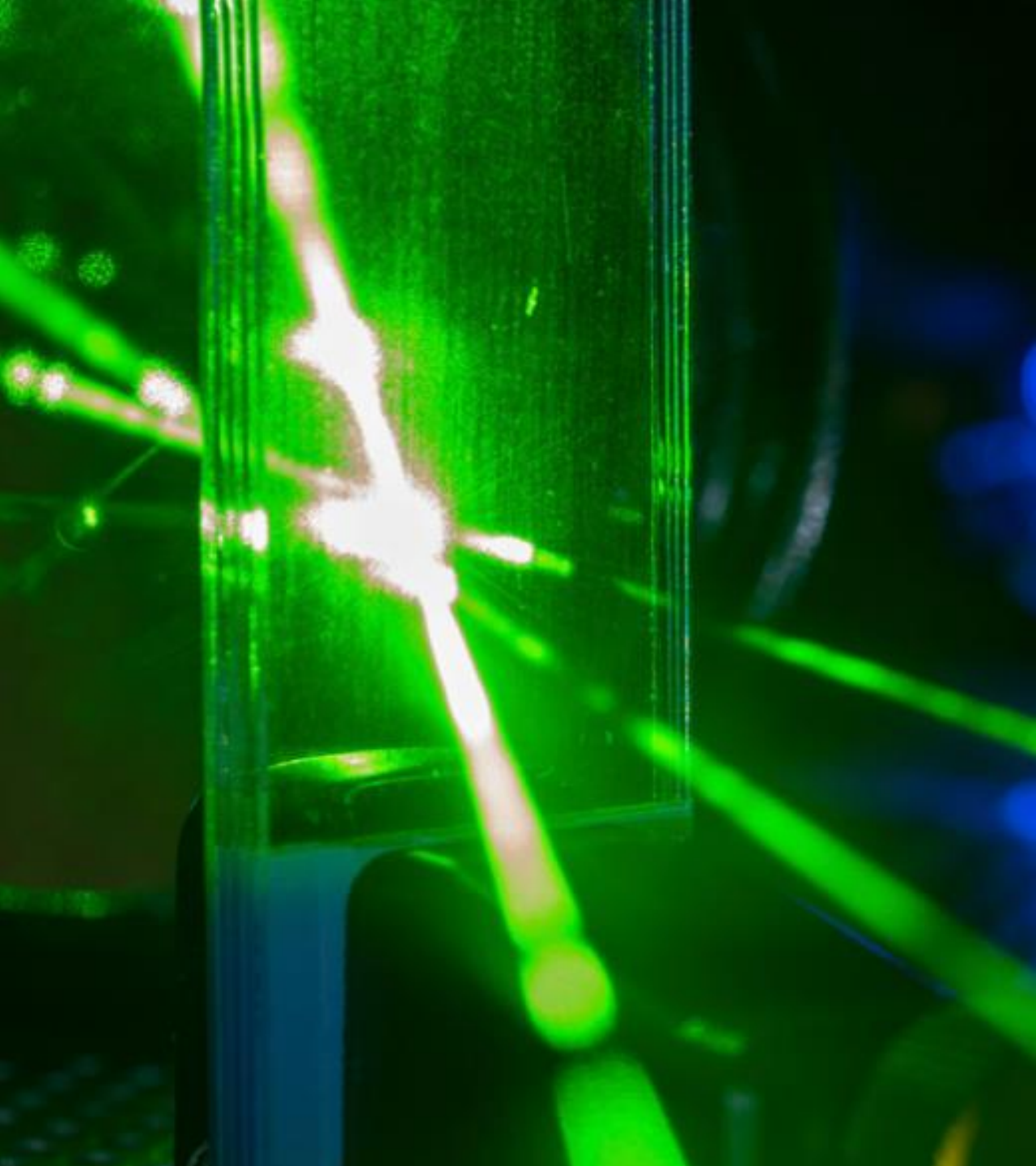


Fig. 4. Dependences of ignition thresholds of coal particles on the volatile matter

Conclusion: For coal particles, close values of the first ignition threshold are observed. The second ignition threshold of coal particles weakly depends on the volatile matter. The third ignition threshold of coal particles increases with a decrease in the volatile matter.

Conclusions

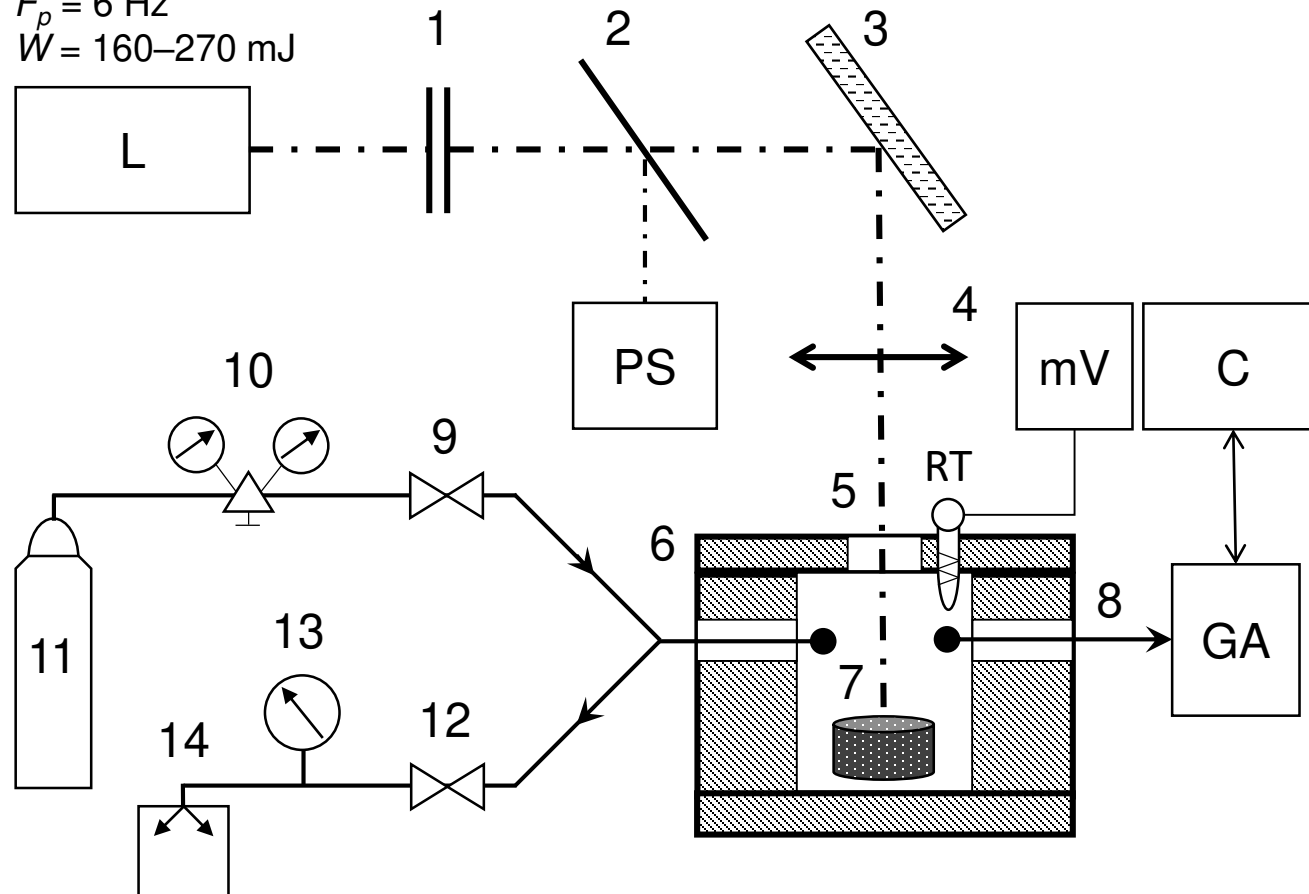
1. The emission spectra of the coal particles surface during the action of laser pulses depend on the radiation energy density: at laser radiation energy densities corresponding to the ignition detection threshold $H_{cr}^{(1)}$, the emission of a CO flame and excited H_2^* and H_2O^* molecules was detected. When the energy density of laser radiation exceeds the values $H \geq H_{cr}^{(2)}$, the coal particles surface is ignited with the yield of volatile matter. The spectra include the emission of emitted carbon particles, CO flames, excited H_2^* and H_2O^* molecules.
2. Time spectroscopy of the laser ignition processes of coal particles made it possible to detect three ignition stages with characteristic times and characteristic thresholds H_{cr} for each mark of coal.
3. The combustion duration of coal particles at the first ignition stage coincides with the duration of the laser pulse and is 120 μ s. The combustion duration at the second ignition stage lies in the time interval of 5–10 ms, the combustion duration at the third ignition stage lies in the time interval of 20–150 ms for coal particles of various marks.
4. For coal particles, close values of the first ignition threshold $H_{cr}^{(1cor)}$ are observed. The second ignition threshold $H_{cr}^{(2cor)}$ of coal particles weakly depends on the volatile matter. The third ignition threshold $H_{cr}^{(3cor)}$ of coal particles increases with a decrease in the volatile matter.



**Pyrolysis of coal microparticles
under the action of a repetitively
pulsed laser radiation**

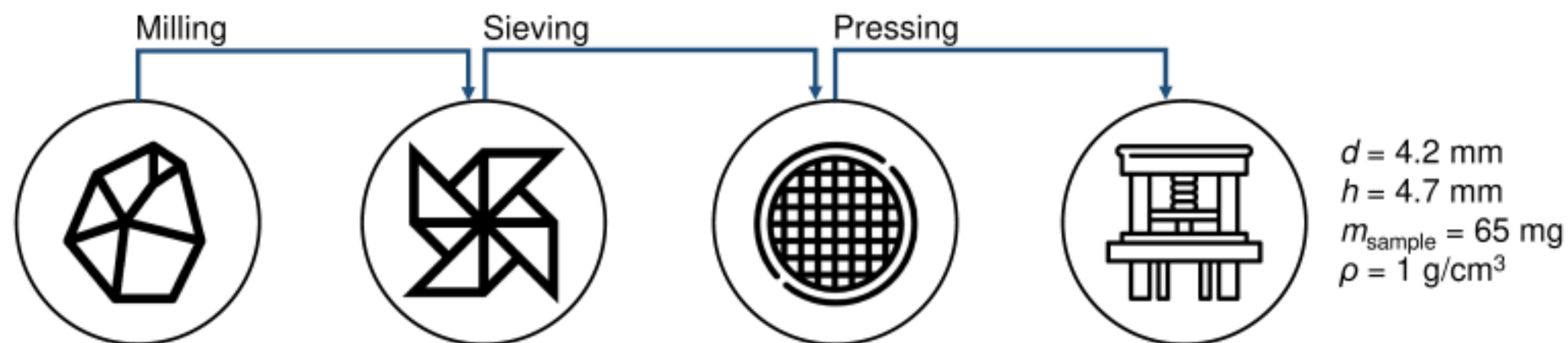
Functional diagram of the setup for studying the gaseous products of the action of laser radiation on coal samples

$\lambda = 1064 \text{ nm}$
 $\tau_p = 120 \mu\text{s}$
 $F_p = 6 \text{ Hz}$
 $W = 160\text{--}270 \text{ mJ}$



- 1 – neutral density filters,
- 2 – beam-splitting plate,
- 3 – rotating mirror,
- 4 – lens,
- 5 – experimental chamber window,
- 6 – experimental chamber ,
- 7 – sample,
- 8 – mass spectrometer capillary tube,
- 9, 12 – shut-off valve,
- 10 – gas reducer,
- 11 – gas cylinder,
- 13 – vacuum gauge,
- 14 – backing pump,
- L – pulsed YAG:Nd³⁺-laser,
- PS – pyroelectric laser energy sensors,
- GA – gas analyzer,
- C – computer,
- TC – resistance thermometer,
- mV – millivoltmeter.

Method for preparation of pelletized coal samples



Coal mark (in Russian coal classification system):

- Lignitic (B)

Mesh size 63 μm

The maximum size distribution of coal particles falls at $\sim 20 \mu\text{m}$.

Studying of the laser pyrolysis process of lignitic coal in argon by mass spectrometric method

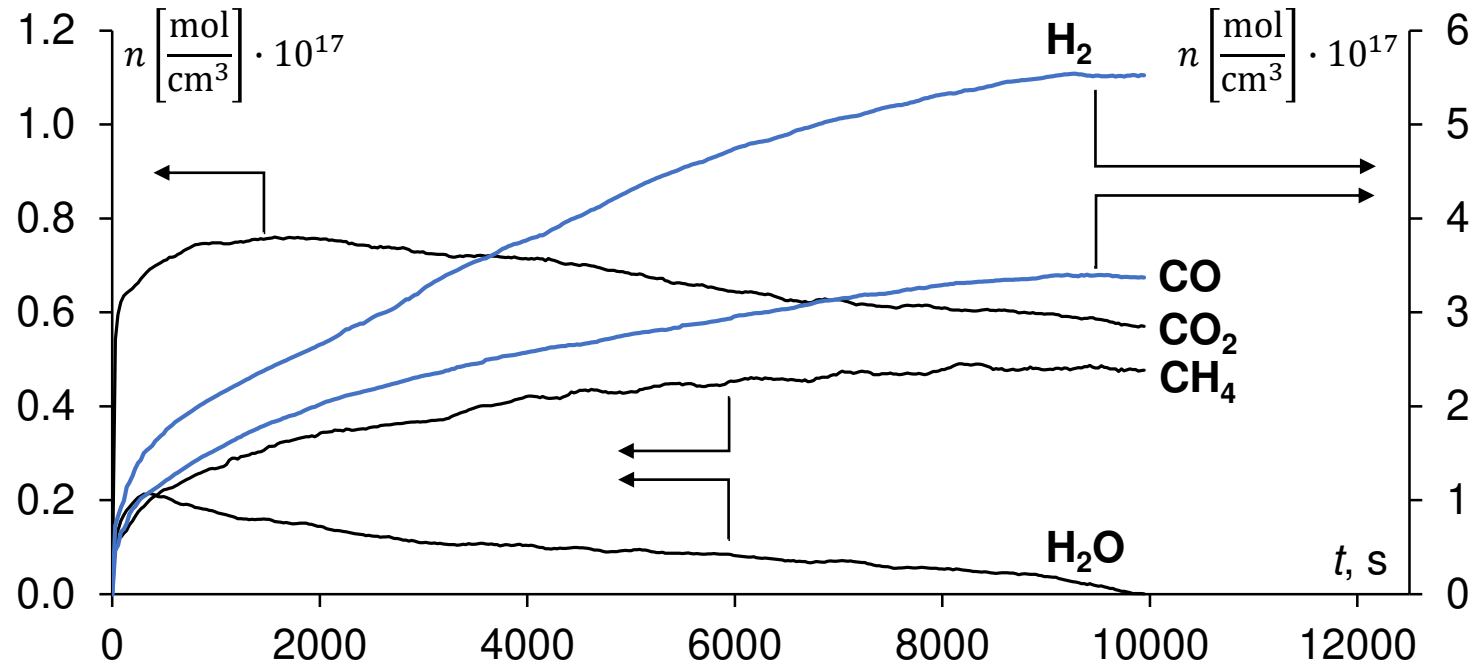


Fig. 5. Dependence of the change in the pyrolysis products concentration on the time of exposure to laser radiation on a sample ($H = 2 \text{ J/cm}^2$, $F_p = 6 \text{ Hz}$)

Conclusion: During laser pyrolysis of pelletized samples in argon, the following pyrolysis products were found: H_2 , CH_4 , H_2O , CO and CO_2 .

Studying of the laser pyrolysis process of lignitic coal in argon by mass spectrometric method

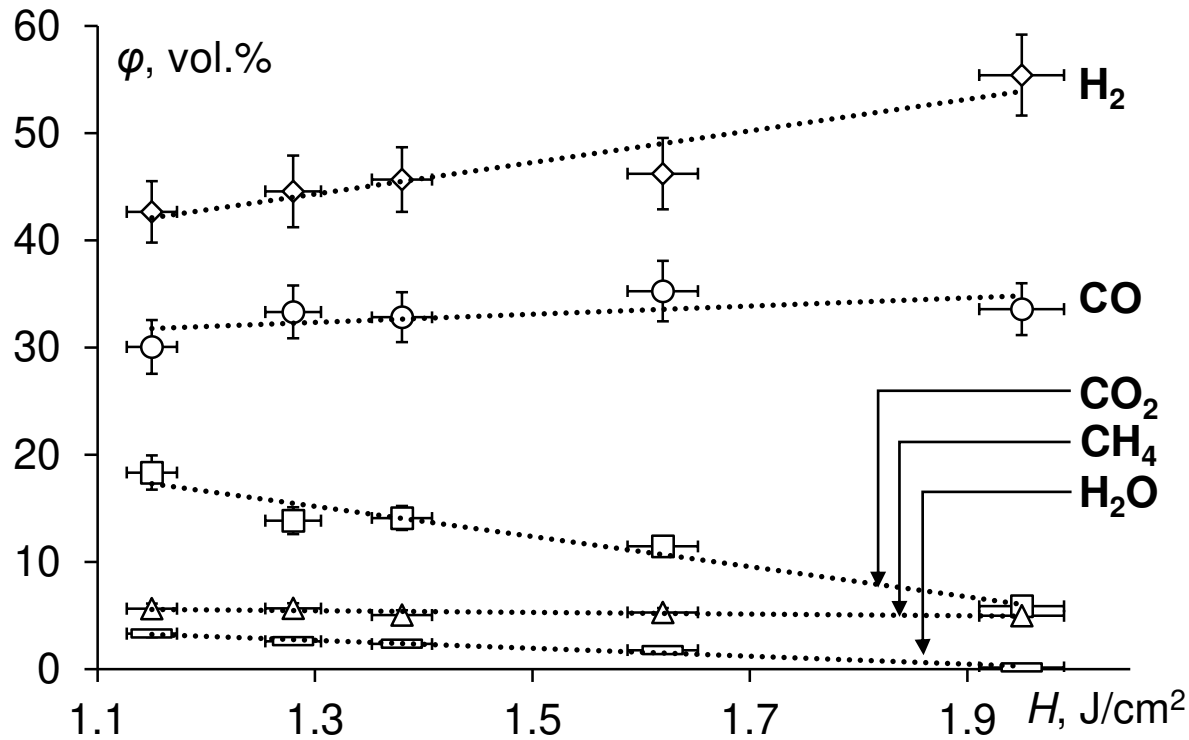


Fig. 6. Dependence of the gas mixture composition on the energy density of laser radiation at time 10^4 s ($F_p = 6$ Hz).

Table 6. The ratio value of the volume fraction of H_2/CO

$H, \text{J/cm}^2$	H_2/CO
1.2	1.4 ± 0.2
1.3	1.3 ± 0.2
1.4	1.4 ± 0.2
1.6	1.3 ± 0.2
2.0	1.6 ± 0.2

Conclusion: When exposed to laser radiation ($H = 2 \text{ J/cm}^2$, $F_p = 6 \text{ Hz}$) on a non-demineralized sample in argon, the volume fraction of combustible components (H_2 , CH_4 , CO) in the mixture of gaseous pyrolysis products is 93%.

Studying of the laser pyrolysis process of lignitic coal in argon by mass spectrometric method

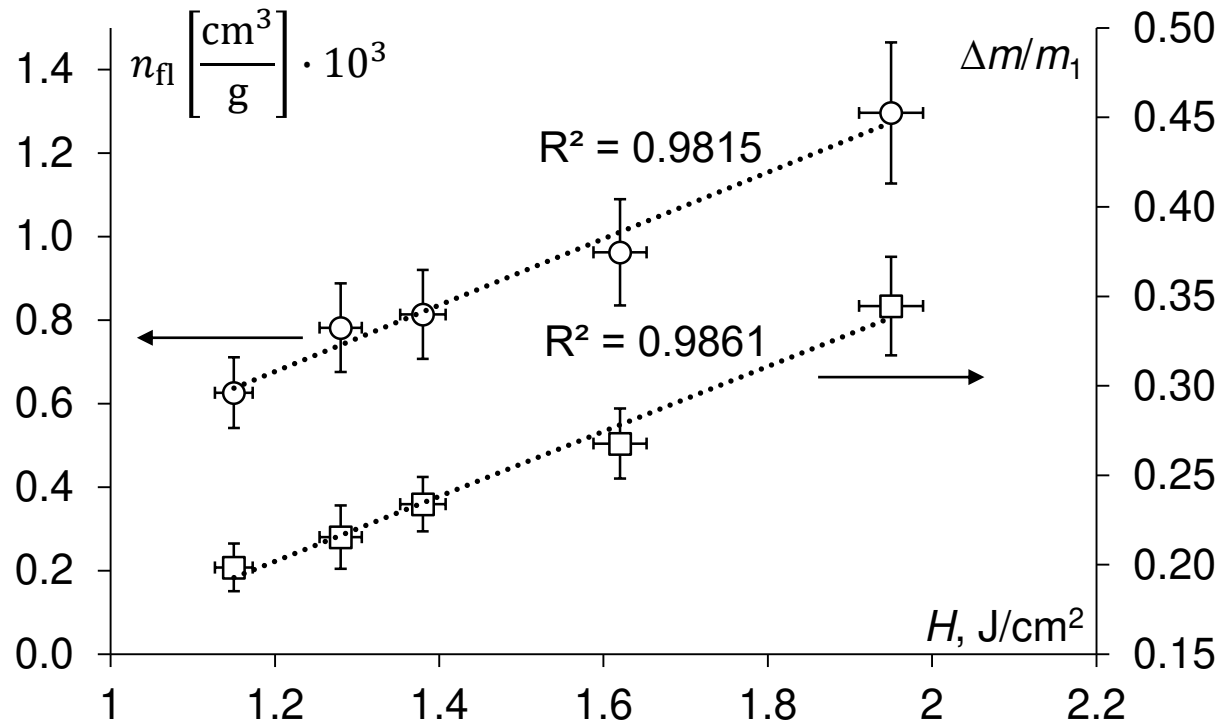


Fig. 7. Dependence of the yield of combustible gases (H_2 , CH_4 , CO) on the energy density in a pulse. On the auxiliary axis - the proportion of the reacted coal sample on the energy density of laser radiation.

Table 7. Net calorific value of the combustible gas mixture (H_2 , CH_4 , CO)

H , J/cm^2	Q_l , MJ/m^3
1.2	10.4 ± 0.8
1.3	11.0 ± 0.8
1.4	10.9 ± 0.8
1.6	11.3 ± 0.9
2.0	12.0 ± 0.9

Conclusion: When exposed to laser radiation ($H = 2 \text{ J/cm}^2$, $F_p = 6 \text{ Hz}$) on a non-demineralized sample in an argon medium, the yield of combustible components reaches $n_{fl} \sim 1.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ in 10^4 s .

Study of the surface morphology of a sample before and after laser action

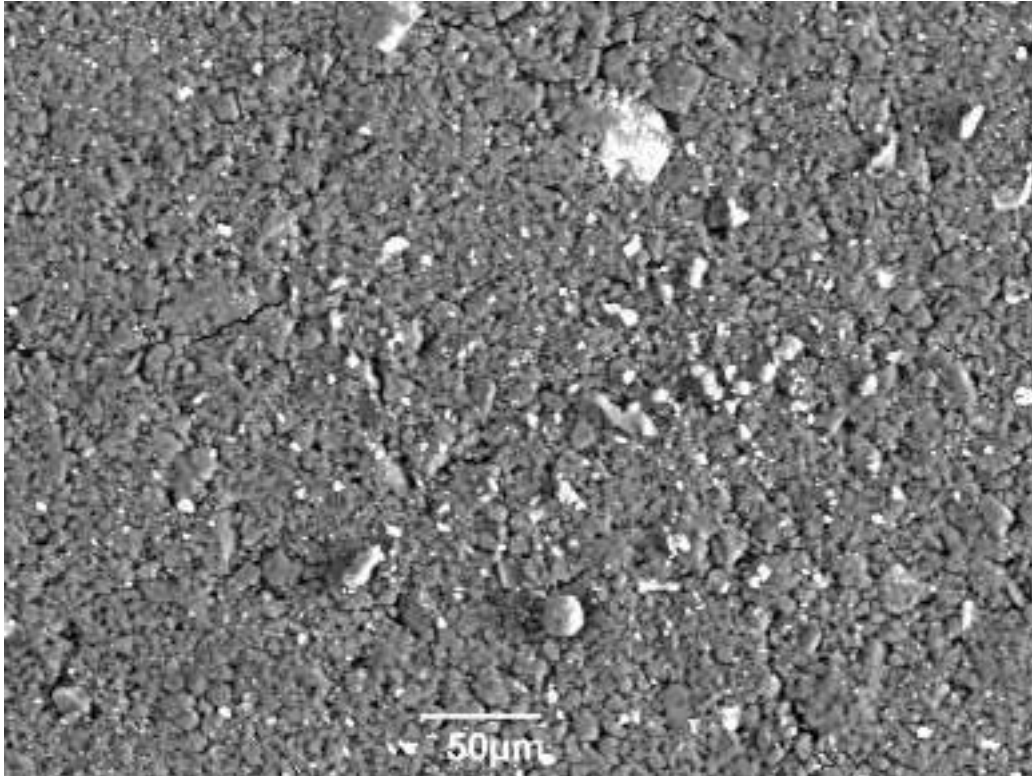


Fig. 8. Micrograph of the sample surface before laser action

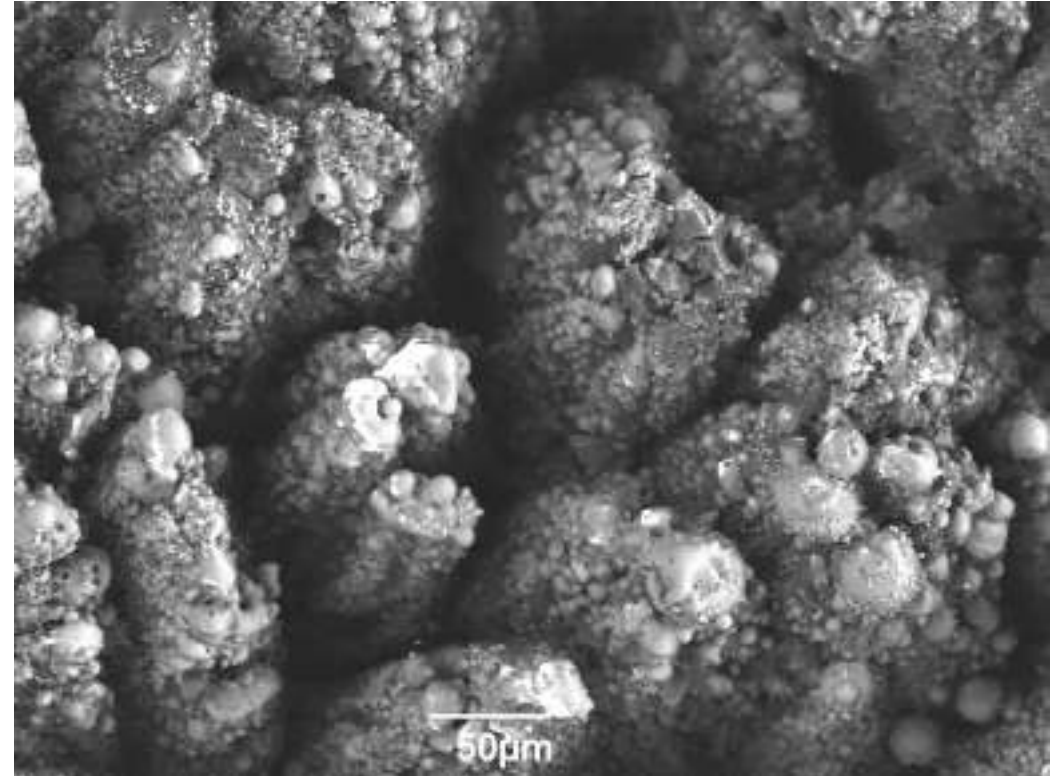
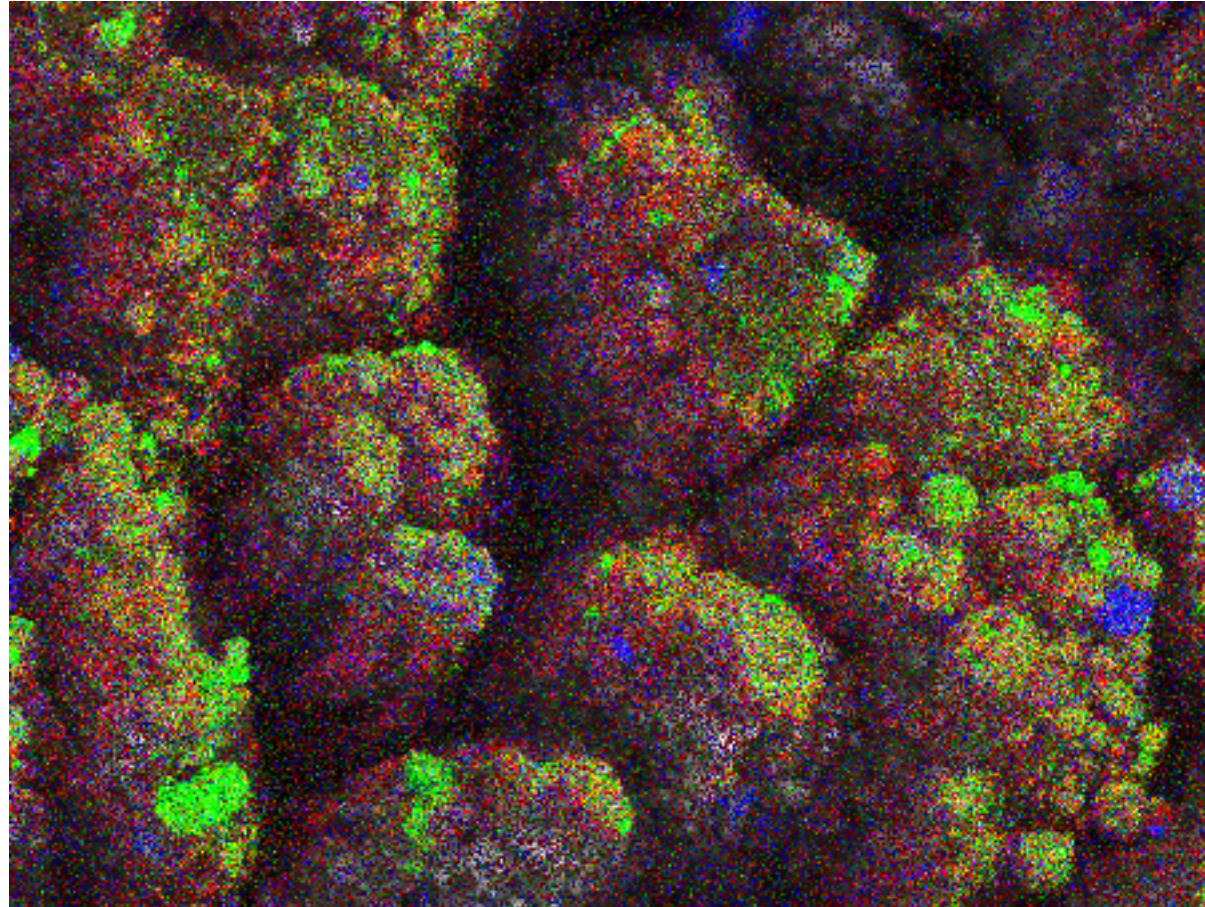


Fig. 9. Micrograph of the sample surface after laser action for 10^4 s ($H = 2$ J/cm², $F_p = 6$ Hz)

Conclusion: As a result of repetitively pulsed laser action ($\lambda = 1064$ nm, $\tau_p = 120$ μs) on pelleted samples in an argon, the surface of the samples is structured during thermal decomposition.

Study of the surface morphology of a sample before and after laser action



100 μm

Fig. 10. Micrograph of the sample surface after laser action for 10^4 s ($H = 2$ J/cm², $F_p = 6$ Hz), obtained in characteristic X-ray radiation.

Blue color – Fe,
Red color – Ca,
Green color – Si.

Conclusion: During laser irradiation, the surface temperature of a coal sample can reach > 2000 K.

$$T_{\text{melt}} \text{SiO}_2 = 1995 \text{ K [7]}$$

$$T_{\text{melt}} \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1838 \text{ K [7]}$$

Note

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

Study of the surface morphology of a sample before and after laser action

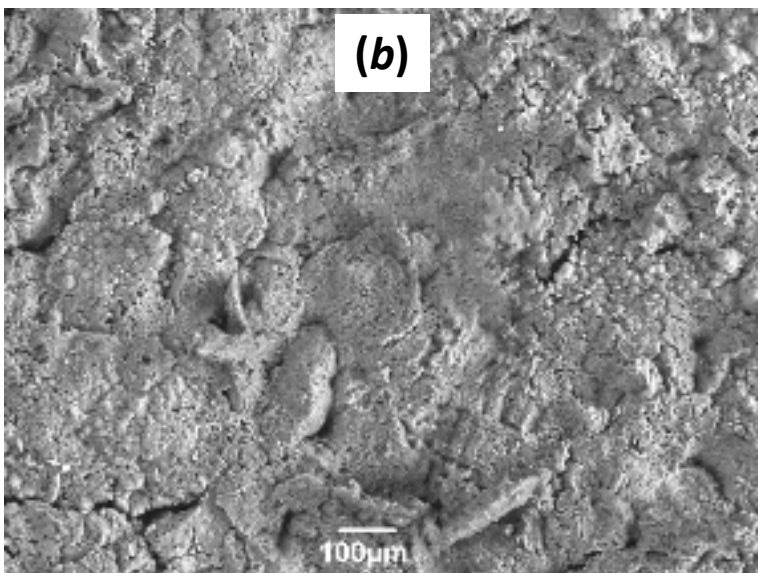
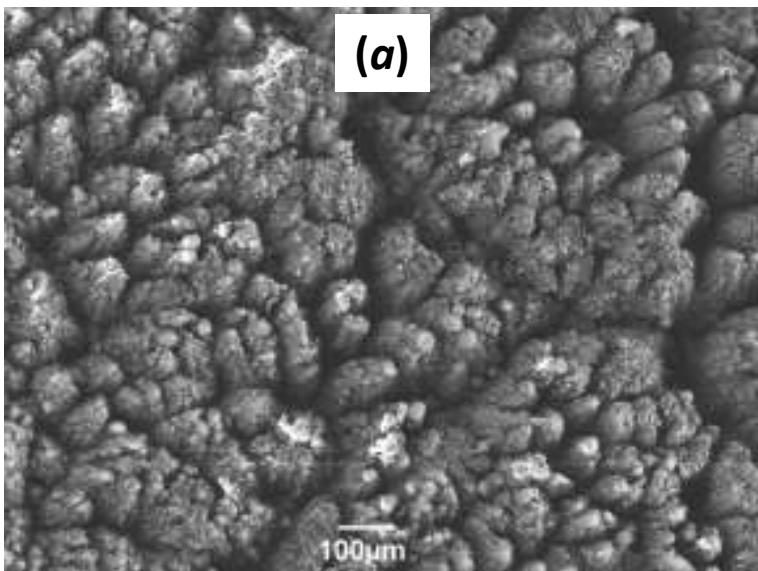


Fig. 11. Micrographs of the samples surface after laser action for 10^4 s ($H = 2$ J/cm², $F_p = 6$ Hz):
(a) – before demineralization;
(b) – after partial demineralization

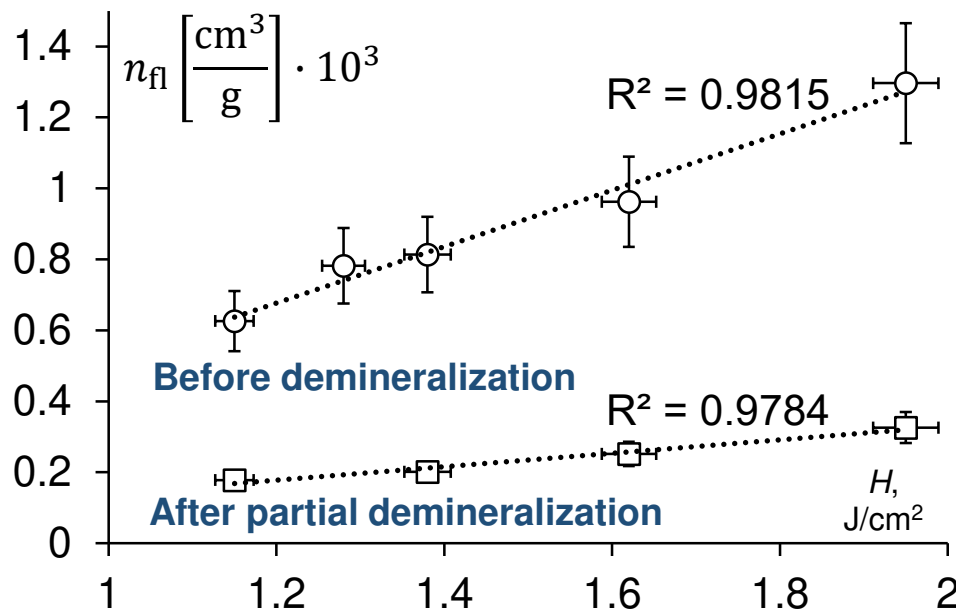


Fig. 13. Dependence of the yield of combustible gases (H_2 , CH_4 , CO) on the energy density in a pulse

Note

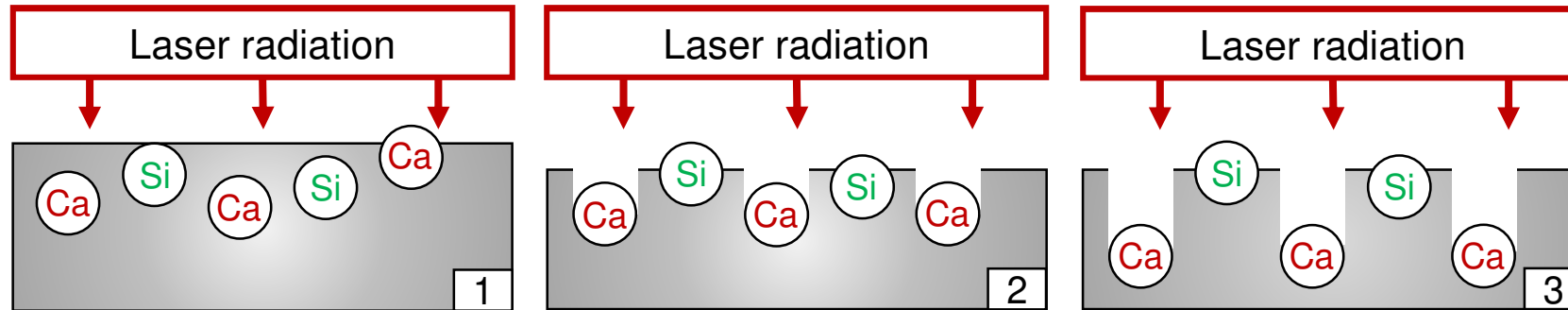
8) Samaras, P. et al. The effect of mineral matter and pyrolysis conditions on the gasification of Greek lignite by carbon dioxide // *Fuel*. – 1996. – Vol. 75. – No. 9. – P. 1108–1114.



9) Lemaigen, L. et al. Factors governing reactivity in low temperature coal gasification. Part II. An attempt to correlate conversions with inorganic and mineral constituents // *Fuel*. – 2002. – Vol. 81. – No. 3. – P. 315–326.

Conclusion: The mineral component of lignitic coal affects the surface structure of the pelletized sample, which is formed as a result of exposure to laser radiation ($H = 1.95$ J/cm², $F_p = 6$ Hz) for 10^4 s. Partial demineralization of coal leads to a sharp decrease in the yield of combustible components.

The mineral mass of coal can have a catalytic effect on the reactivity of the organic mass of coal during pyrolysis [8, 9].

Proposed scheme for the formation of a columnar structure on the coal sample surface under laser irradiation



-  Inclusions that do not exhibit catalytic activity and have a screening effect are collectively designated in the scheme as Si
-  Inclusions exhibiting catalytic activity are collectively designated as Ca in the scheme.

Conclusions

1. During laser pyrolysis of pelletized lignitic samples in argon, the following pyrolysis products were found: H_2 , CH_4 , H_2O , CO and CO_2 .
2. When exposed to laser radiation ($H = 2 \text{ J/cm}^2$, $F_p = 6 \text{ Hz}$) on a non-demineralized lignitic sample in an argon, the yield of combustible components reaches $n_{fl} \sim 1.3 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ in 10^4 s , while the volume the share of combustible components in the mixture of gaseous pyrolysis products is 93 %. Under these irradiation conditions, the sample surface temperature can reach $T > 2000 \text{ K}$.
3. When exposed to laser radiation ($H = 2 \text{ J/cm}^2$, $F_p = 6 \text{ Hz}$) on a partially demineralized lignitic sample in an argon, the yield of combustible components reaches $n_{fl} \sim 0.33 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$ in 10^4 s , while the volume the share of combustible components in the mixture of gaseous pyrolysis products is 69 %.
4. The mineral component of lignitic sample affects the surface structure of the pelletized sample, which is formed as a result of exposure to laser radiation ($H = 2 \text{ J/cm}^2$, $F_p = 6 \text{ Hz}$) in argon for 10^4 s . When exposed to laser pulses on a non-demineralized sample, a columnar structure is formed; when exposed to a partially demineralized sample, a spongy structure is formed.

Reports of the Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites

- 7 September, Wednesday

Denis Nurmukhametov

Explosive decomposition of high explosives with inclusions of ultrafine metal particles under the influence of pulsed laser radiation

14:50-15:10, Parallel session 2 - Combustion and Energetic Materials (ICKC Conference hall)

- 7 September, Wednesday

Valeriy Volkov

Study of laser pyrolysis of coals with analysis of gaseous products

15:10-15:30, Parallel session 2 - Combustion and Energetic Materials (ICKC Conference hall)

- 8 September, Thursday

Denis Nurmukhametov

Influence of dispersion of coal particles on the characteristics of laser ignition

15:30-15:50, Parallel session 2 - Combustion and Energetic Materials (ICKC Conference hall)

Thank you for attention!

**FEDERAL RESEARCH CENTER OF
COAL AND COAL-CHEMISTRY SB RAS**

Laboratory of Energy Compounds and Nanocomposites

lesinko-iuxm@yandex.ru

The threshold characteristics of the coal particles ignition by laser pulses

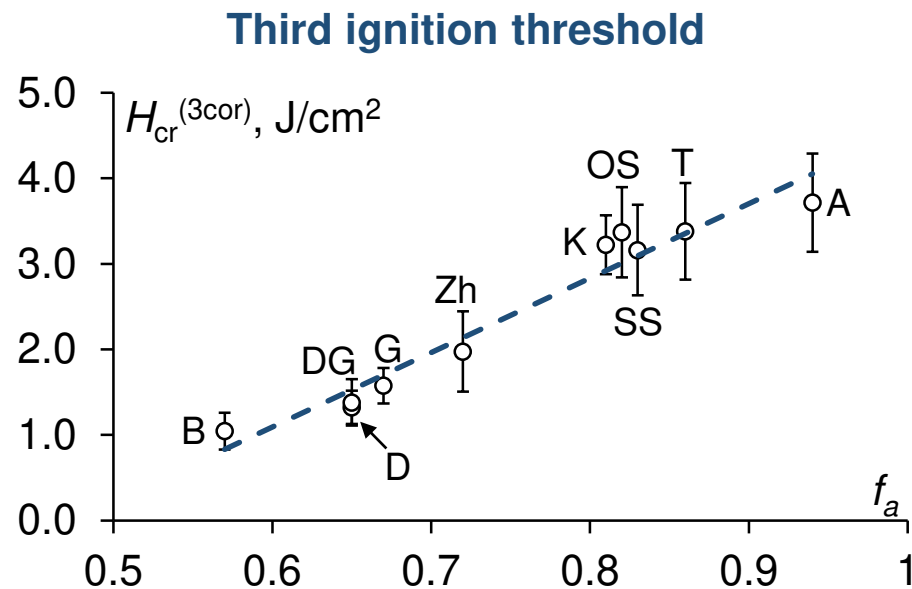
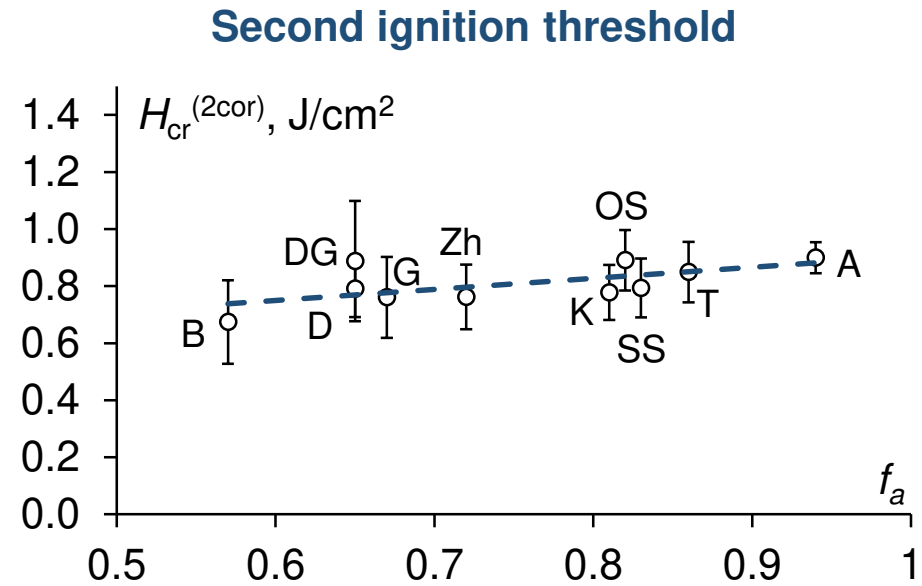
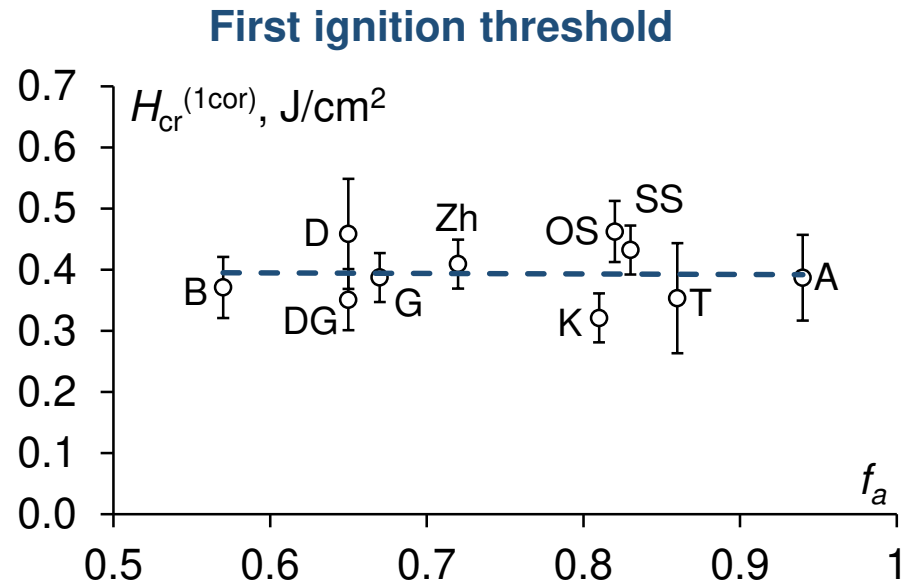
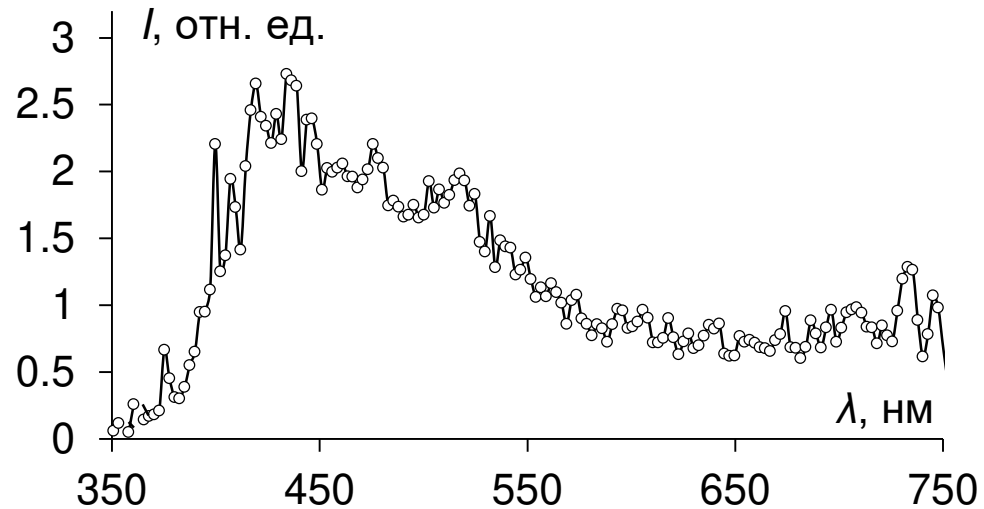


Fig. 5. Dependences of ignition thresholds of coal particles on the aromaticity index

Conclusion: For coal particles, close values of the first ignition threshold are observed. The second ignition threshold of coal particles weakly depends on the aromaticity index. The third ignition threshold of coal particles increases with an increase in the aromaticity index.

Спектры излучения поверхности углей во время воздействия лазерных импульсов при различных плотностях энергии

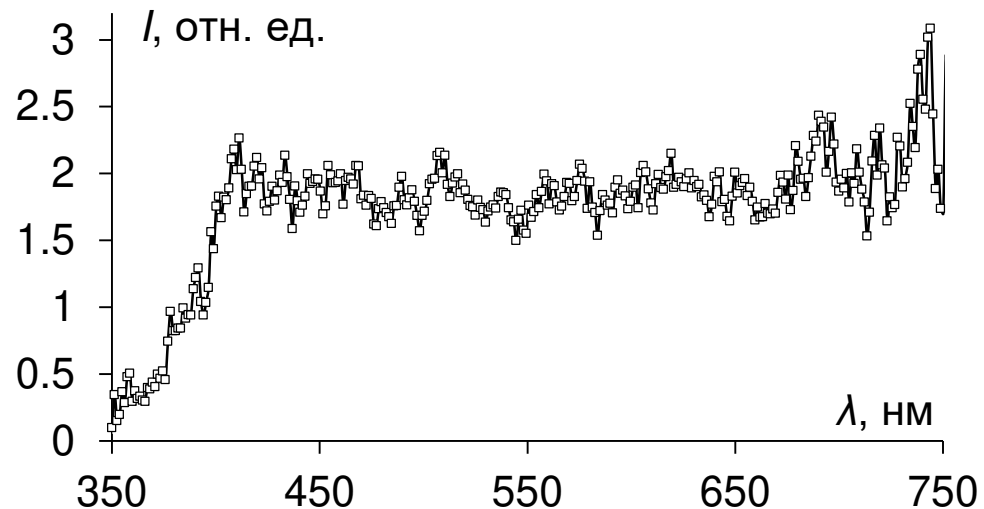


Пламя окиси углерода дает интенсивный сплошной спектр, простирающийся от 3000 Å до длин волн больше 5000 Å, а также большое число узких полос, не имеющих кантов, которые накладываются на этот континуум [1, 2].

Спектр излучения поверхности частиц угля марки Ж при воздействии лазерным импульсом с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(1)} = 0,47 \text{ Дж/см}^2$

- [1] Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.
[2] Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.

Спектры излучения поверхности углей во время воздействия лазерных импульсов при различных плотностях энергии



Вклад в спектр дают несколько составляющих. Во-первых, это вращательно-колебательный спектр воды. Эти составляющие наблюдаются в спектрах всех пламен, содержащих водород. Во-вторых, это свечение водородных молекул в оранжевой области [1, 2].

Спектр излучения поверхности частиц угля марки Ж при воздействии лазерным импульсом с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(1)} = 0,47 \text{ Дж/см}^2$

[1] Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.

[2] Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.

Спектр водородной молекулы («второй» спектр водорода) обладает лишь немногими характерными чертами, т. к. его вращательная структура столь разрежена, что не дает ни кантов, ни тесных групп линий, которые бы давали нечто сходное с обычной структурой полос. Наиболее интенсивна эта система в оранжевой области, но простирается по всему видимому спектру. Отождествление облегчается почти неизменным присутствием атомных линий водорода:

H_{α} 6552,79, H_{β} 4861,33, H_{γ} 4340,47 Å.

Приведены наиболее интенсивные линии спектра, оцененные баллами 8, 9 и 10:

8349,52	6135,39	5878,50	5505,52	5039,82	4709,54	4069,63
8273,26	6121,79	5849,32	5499,58	5030,37	4683,82	4066,88
8164,64	6098,22	5836,13	5495,96	5015,07	4662,81	
7524,64	6095,96	5822,76	5481,08	5013,04	4661,40	
7253,28	6080,78	5812,59	5459,60	5011,19	4631,85	
7195,66	6069,99	5806,10	5434,82	5007,99	4627,99	
7168,81	6063,28	5775,05	5425,89	5003,40	4617,53	
6428,11	6031,90	5736,88	5419,89	4973,31	4582,59	
6399,47	6027,98	5731,92	5401,05	4934,24	4579,99	
6327,06	6021,27	5728,55	5388,17	4928,79	4575,88	
6299,42	6018,29	5689,19	5303,10	4928,64	4572,71	
6285,39	6002,82	5655,75	5291,60	4873,01	4568,13	
6238,39	5994,06	5634,81	5272,30	4856,55	4554,16	
6224,81	5975,44	5612,54	5266,04	4849,30	4498,11	
6201,18	5949,89	5597,64	5196,37	4822,94	4212,50	
6199,39	5938,62	5552,53	5084,84	4763,84	4205,10	
6182,99	5931,37	5537,47	5055,09	4723,03	4177,12	
6161,60	5888,17	5518,47	5041,63	4719,04	4171,31	

[1] Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.

[2] Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.

Вращательно-колебательный спектр воды.

Очень сложные полосы, обнаруживающие довольно разреженную вращательную структуру, без явных кантов.

Наиболее интенсивные индивидуальные линии каждой полосы:

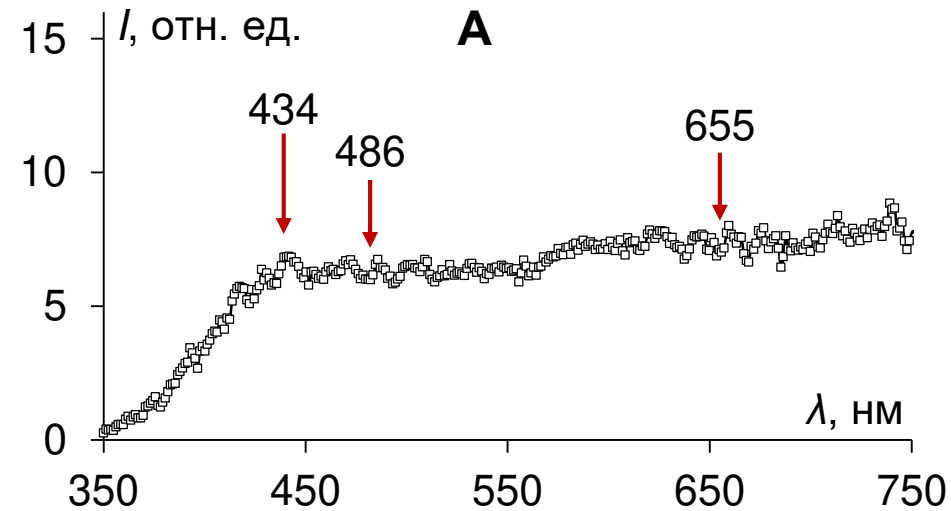
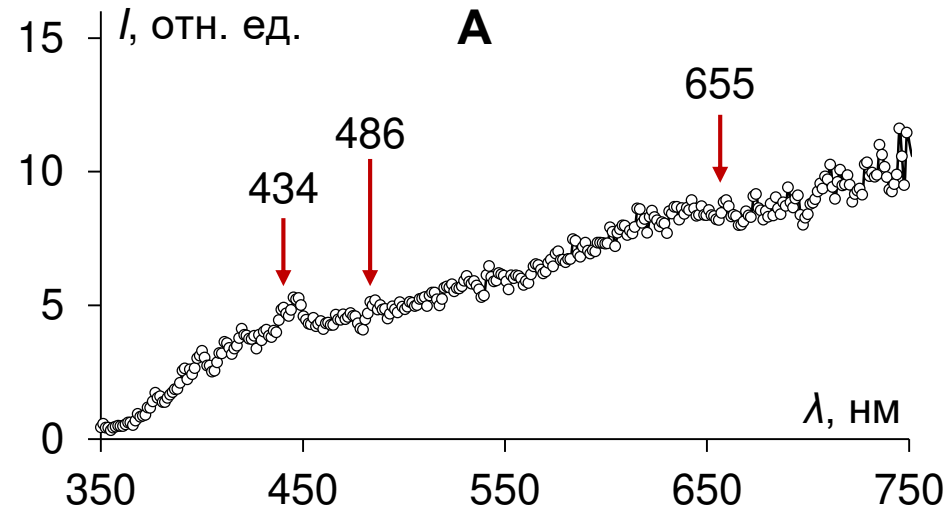
[1] Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.

[2] Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.

(9420)	(8227)	(7227)	(6324)
9543,93	8287,94	7272,98	6324,00
9522,30	8282,03	7265,60	(5952 и 5924)
9461,16	8274,35	7206,43	5941,08
9459,96	8256,52	7204,32	5932,09
9440,89	8228,31	7191,50	5924,27
9437,90	8226,96	7187,39	5919,65
9428,36	8197,70	7186,38	5919,06
9426,85	8193,11	(6994)	5918,42
9386,84	8189,27	7016,45	5914,22
9381,22	8176,97	6989,00	5901,42
9377,74	8170,00	6886,59	5900,05
9371,58	8164,54	6977,49	5898,17
9344,05	8162,36	6961,27	5885,98
(9060)	8161,43	6956,41	(5722)
9155,68	(7957)	6943,81	5737,69
9072,01	7901,78	(6524)	5719,58
9016,76		6543,91	5692,42
9003,80		6533,95	
9000,22		6516,63	
8991,88		6495,86	
		6514,74	

Спектр водородной молекулы («второй» спектр водорода) обладает лишь немногими характерными чертами, т. к. его вращательная структура столь разрежена, что не дает ни кантов, ни тесных групп линий, которые бы давали нечто сходное с обычной структурой полос. Наиболее интенсивна эта система в оранжевой области, но простирается по всему видимому спектру. Отождествление облегчается почти неизменным присутствием атомных линий водорода:

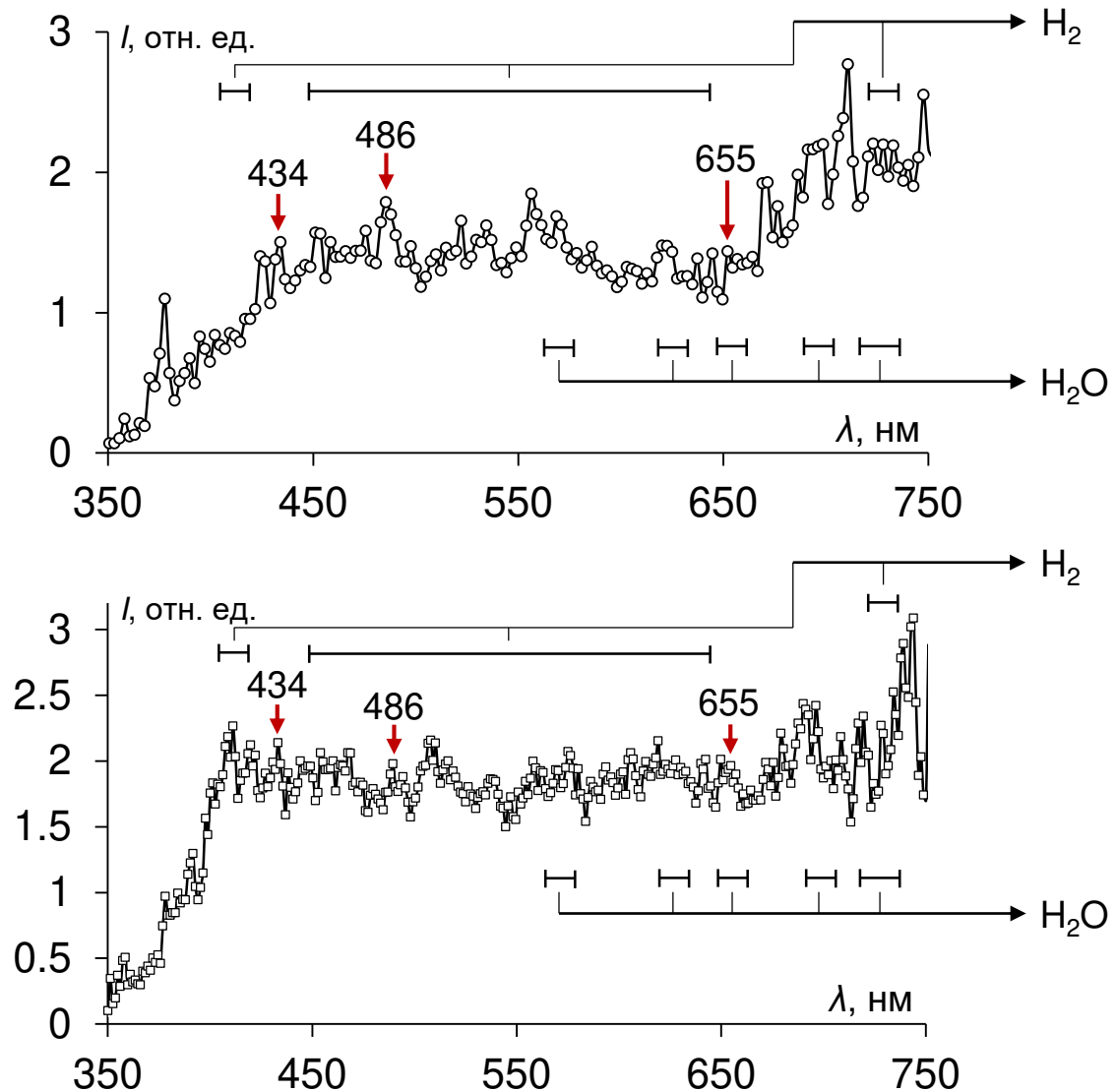
H_{α} 6552,79, H_{β} 4861,33, H_{γ} 4340,47 Å.



Спектры излучения поверхности частиц угля марки К при воздействии лазерным импульсом с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(1)} = 0,35 \text{ Дж/см}^2$

[1] Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.

[2] Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.



Спектры излучения поверхности частиц углей марок ДГ и Ж при воздействии лазерным импульсом с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(1)}$

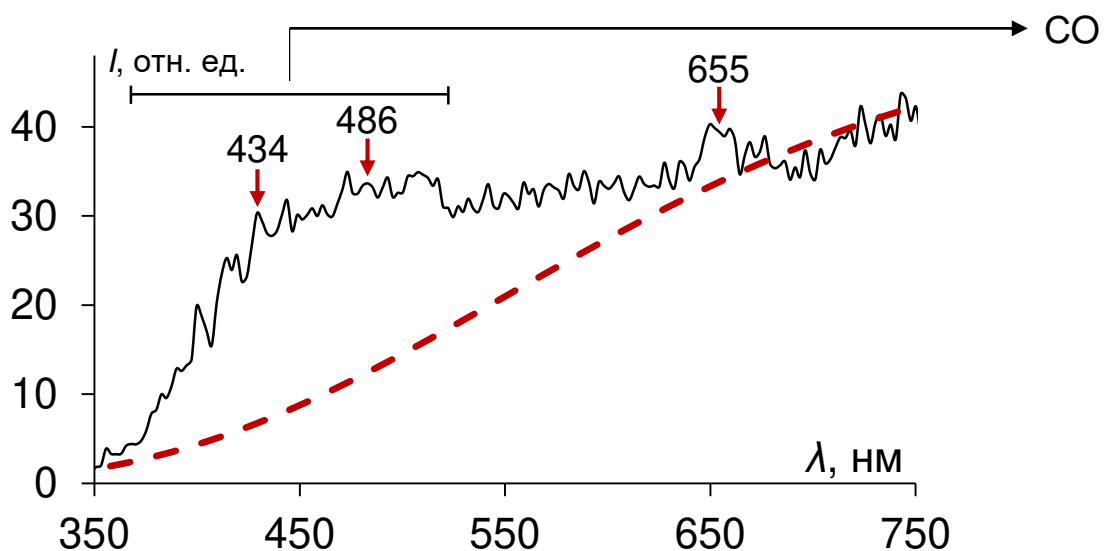
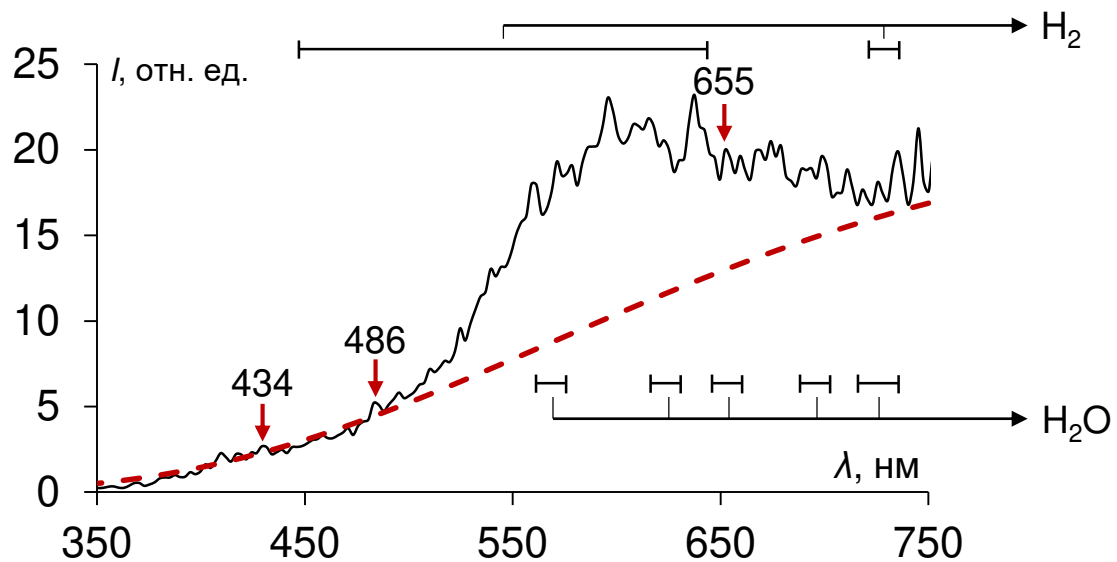
Вклад в спектры дают несколько составляющих. Во-первых, это вращательно-колебательный спектр воды. Эти составляющие наблюдаются в спектрах всех пламен, содержащих водород. Во-вторых, это свечение водородных молекул в оранжевой области [1, 2]. Спектр водородной молекулы обладает лишь немногими характерными чертами, т. к. его вращательная структура столь разрежена, что не дает ни кантов, ни тесных групп линий, которые бы давали нечто сходное с обычной структурой полос. Наиболее интенсивна эта система в оранжевой области, но простирается по всему видимому спектру. Отождествление облегчается почти неизменным присутствием атомных линий водорода:

$$H_{\alpha} 6552,79, H_{\beta} 4861,33, H_{\gamma} 4340,47 \text{ \AA}.$$

Спектральное расстояние между линиями свечения H_2O и H_2 [1, 2] гораздо меньше спектрального разрешения нашей аппаратуры, поэтому на рисунке нанесены горизонтальные линии, в которых достаточно густо расположены линии H_2O и H_2 согласно [1, 2].

[1] Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.

[2] Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.



Спектры излучения поверхности частиц углей марок ДГ и Ж при воздействии лазерным импульсом с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(2)}$

Вклад в спектры дают несколько составляющих. Во-первых, это вращательно-колебательный спектр воды. Эти составляющие наблюдаются в спектрах всех пламен, содержащих водород. Во-вторых, это свечение водородных молекул в оранжевой области [1, 2]. Спектр водородной молекулы обладает лишь немногими характерными чертами, т. к. его вращательная структура столь разрежена, что не дает ни кантов, ни тесных групп линий, которые бы давали нечто сходное с обычной структурой полос. Наиболее интенсивна эта система в оранжевой области, но простирается по всему видимому спектру. Отождествление облегчается почти неизменным присутствием атомных линий водорода:

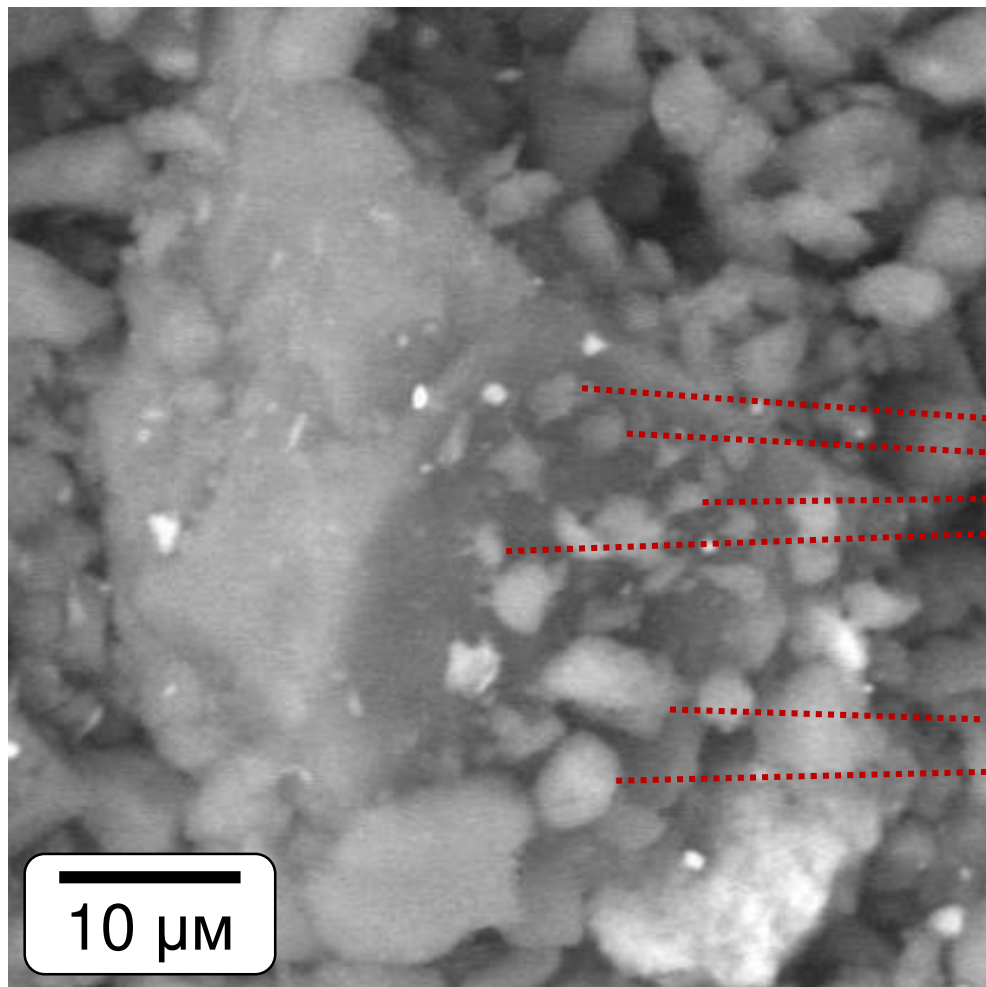
$$H_{\alpha} 6552,79, H_{\beta} 4861,33, H_{\gamma} 4340,47 \text{ \AA}.$$

Пламя окиси углерода дает интенсивный сплошной спектр, простирающийся от 3000 Å до длин волн больше 5000 Å, а также большое число узких полос, не имеющих кантов, которые накладываются на этот континуум [1, 2].

[1] Гейдон, А. Спектроскопия и теория горения / А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1950. – 308 с.

[2] Пирс, Р. Отождествление молекулярных спектров / Р. Пирс, А. Гейдон – М.: Издательство иностранной литературы, 1949. – 248 с.

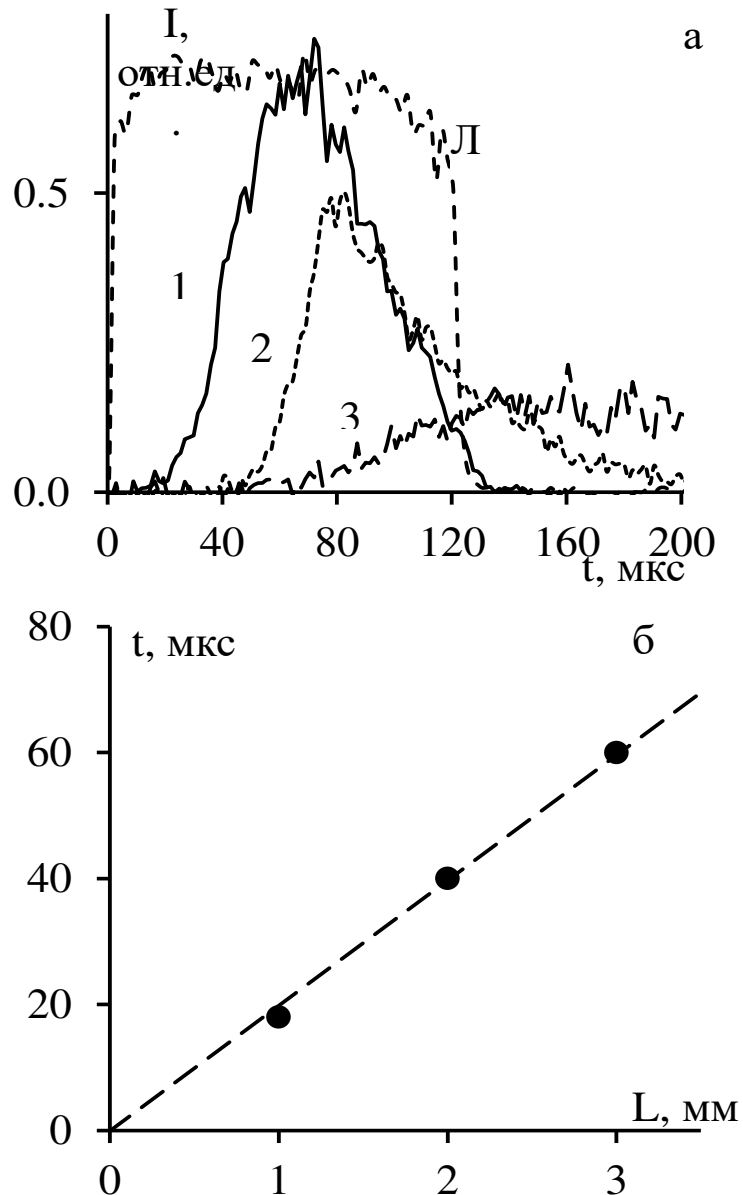
Микрофотография частицы угля марки ДГ



Микровыступы

Мелкие частицы угля

Скорость распространения пламени



Излучение пламени, возникающего во время воздействия лазерного импульса на частицы угля марки Б:

(а) – зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля на фиксированной длине волны $\lambda = 560$ нм от расстояния поверхности образца до оптической оси измерительной схемы. Плотность энергии лазерного импульса $H = H_{cr}^{(2)} = 1,8$ Дж/см². Л – лазерный импульс, 1 – 1 мм, 2 – 2 мм, 3 – 3 мм;

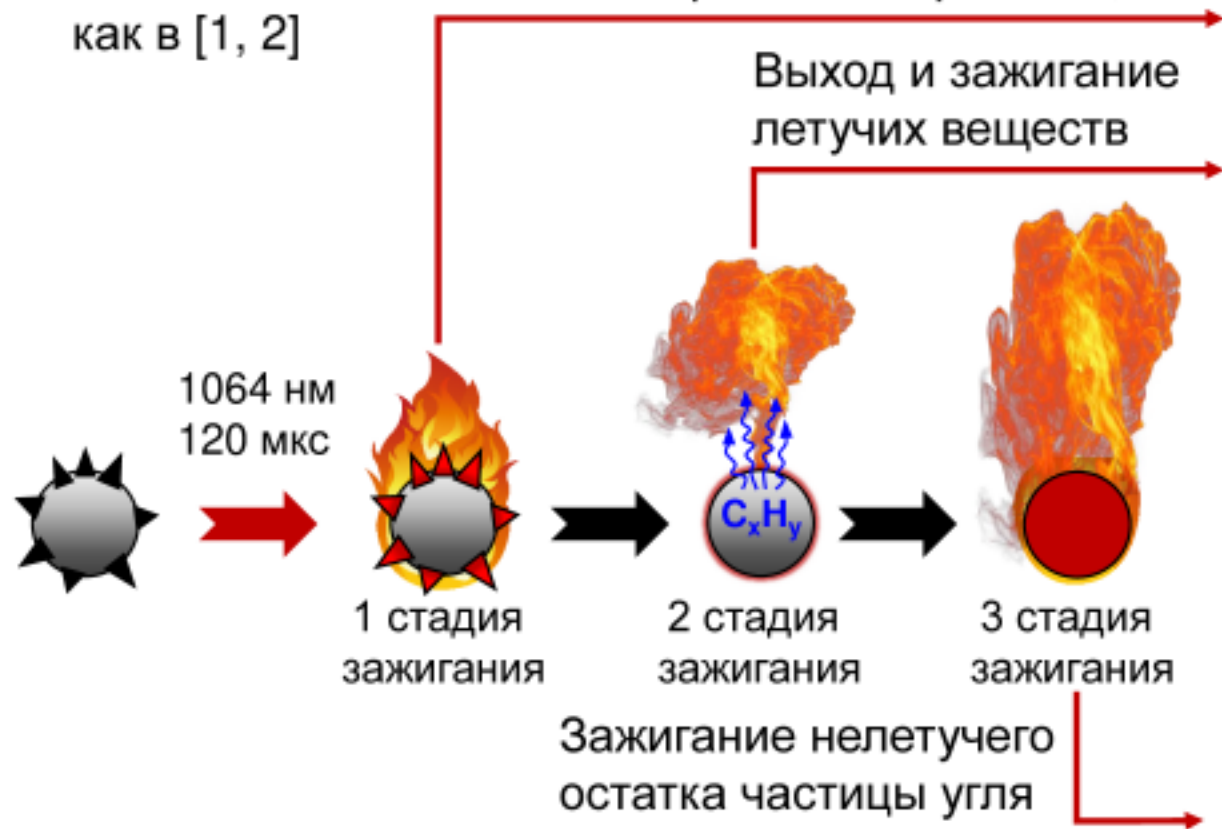
(б) – зависимость времени появления регистрируемого излучения пламени частиц угля от расстояния поверхности образца до оптической оси измерительной схемы. Плотность энергии лазерного импульса $H = 1,8$ Дж/см².

Экстраполяция прямой к началу координат позволяет сделать вывод, что в погрешности измерений пламя на поверхности частиц возникает сразу после начала воздействия лазерного импульса на образец угля. Таким образом, воспламенение поверхности образца угля начинается в начальный момент воздействия лазерного импульса с плотностью энергии $H \geq H_{cr}^{(2)}$.

Скорость распространения пламени $V = 50$ м/с

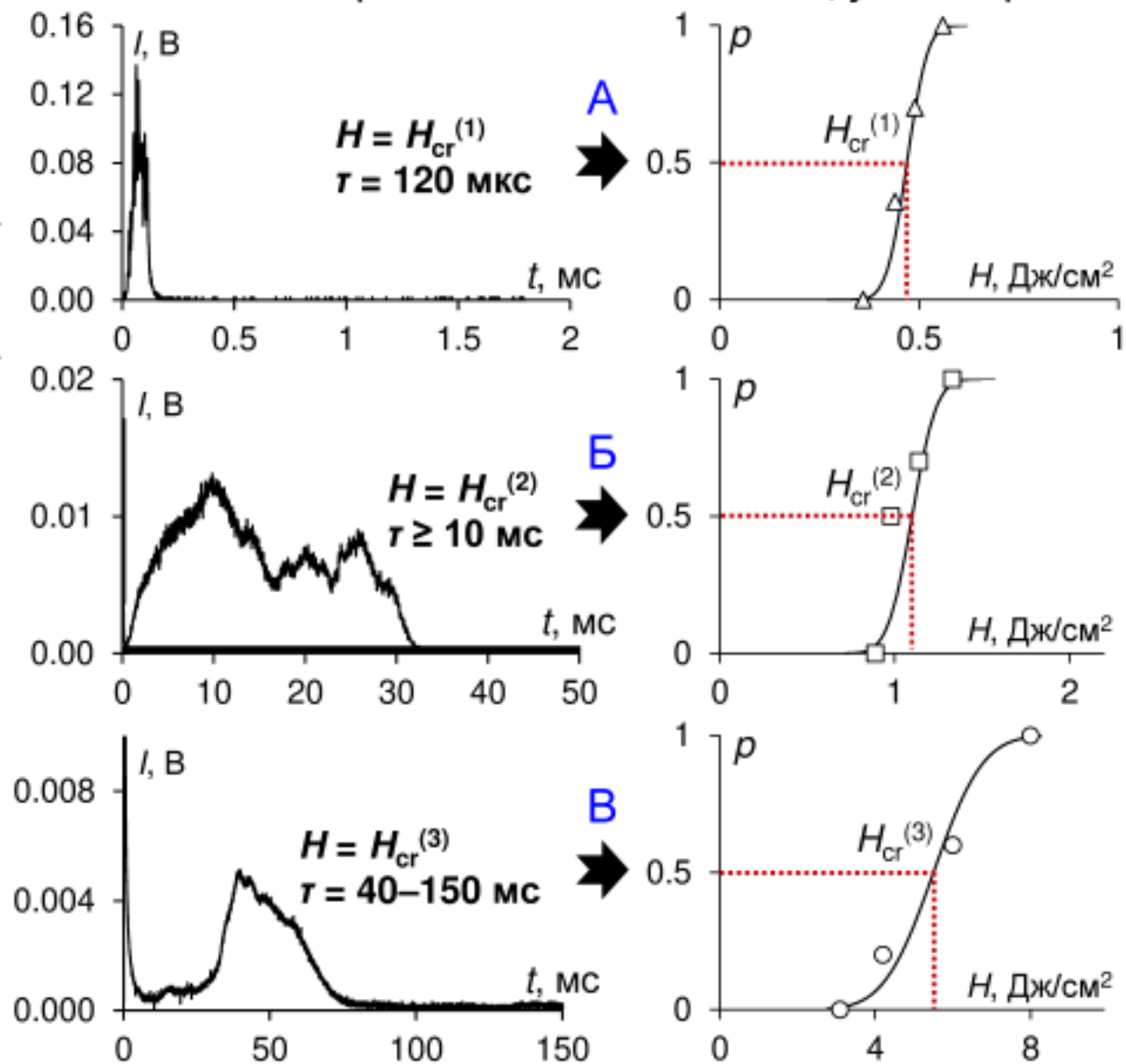
Зависимости интенсивности излучения пламени и пороговые характеристики зажигания частиц углей при воздействии лазерными импульсами

Зажигание микровыступов на поверхности частиц, а не тепловое свечение нагретой поверхности, как в [1, 2]



Вывод: Выделено три стадии зажигания, имеющие пороговый характер

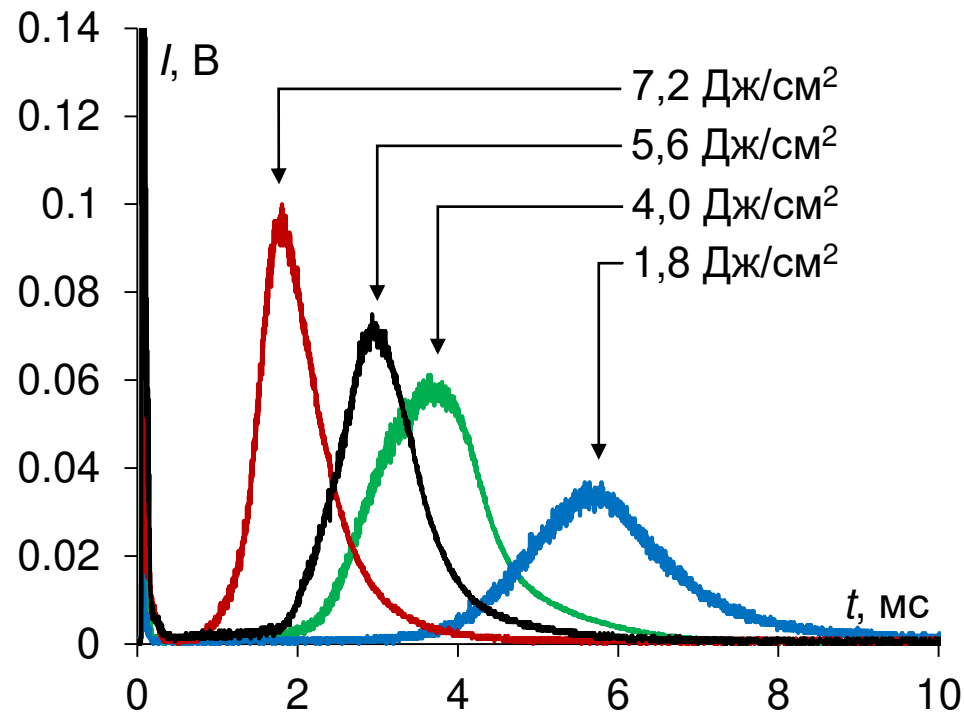
Рис. 1. Зависимости интенсивности излучения пламени и кривые частоты частиц угля марки Ж



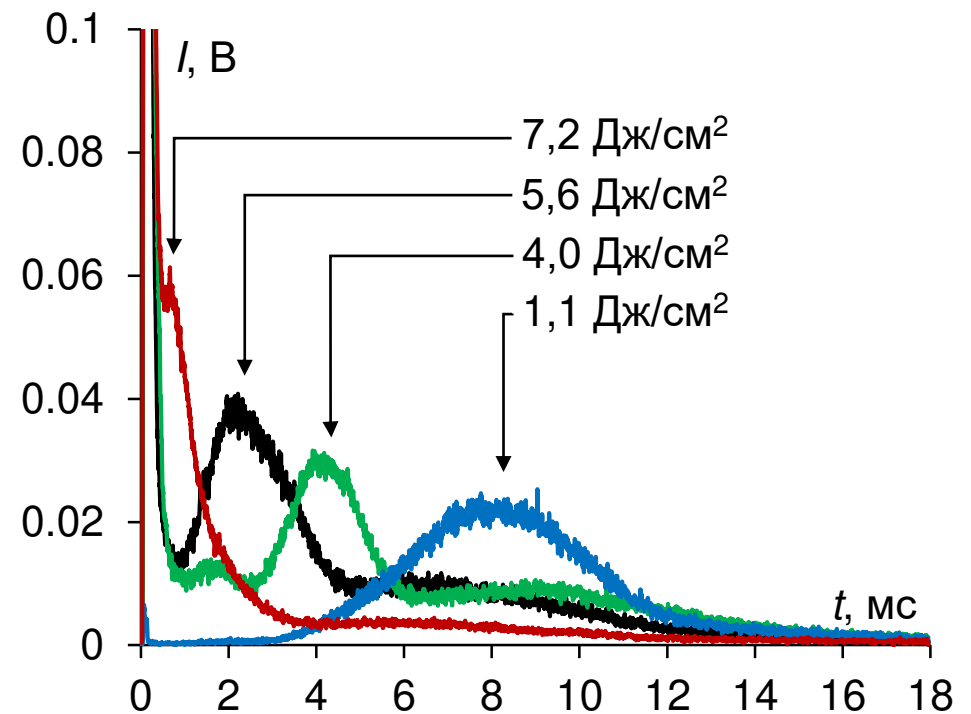
[1] Адуев, Б. П. Лазерное зажигание низкометаморфизованного угля // Химическая физика. – 2016. – Т. 35. – № 12. – С. 47–47.

[2] Адуев, Б. П. Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 125. – № 2. – С. 277–283.

Зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей при воздействии лазерными импульсами в режиме свободной генерации

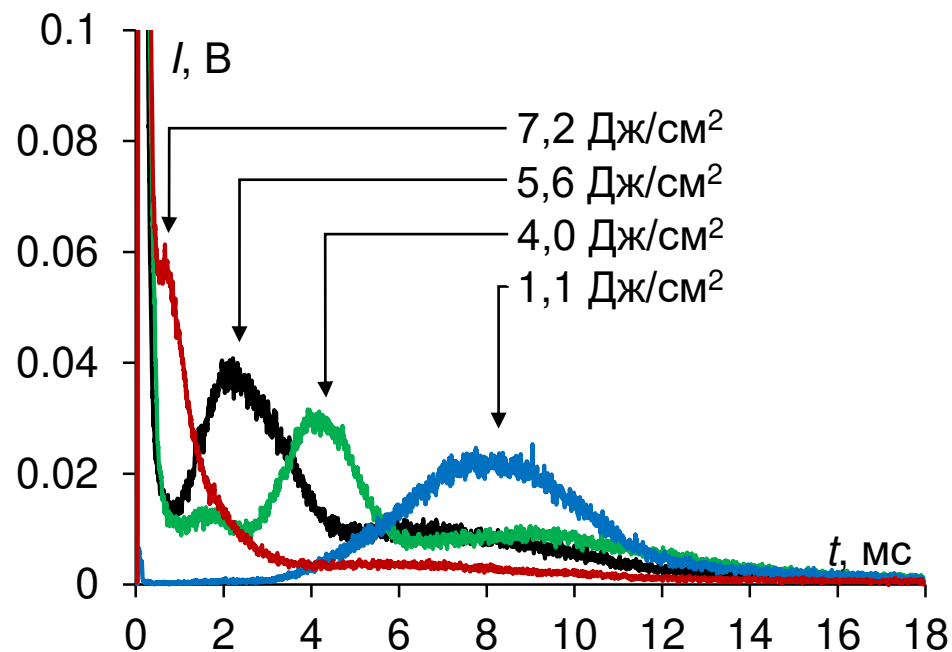


Зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля марки Б на второй стадии зажигания при воздействии лазерными импульсами с различными плотностями энергии

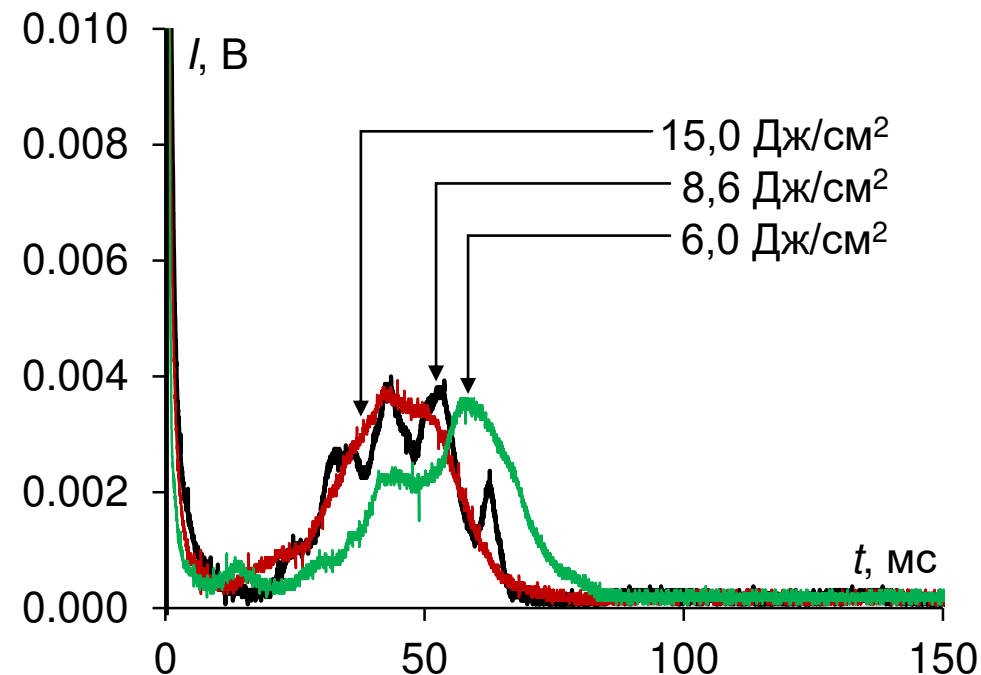


Зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж на второй стадии зажигания при воздействии лазерными импульсами с различными плотностями энергии

Зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей при воздействии лазерными импульсами в режиме свободной генерации



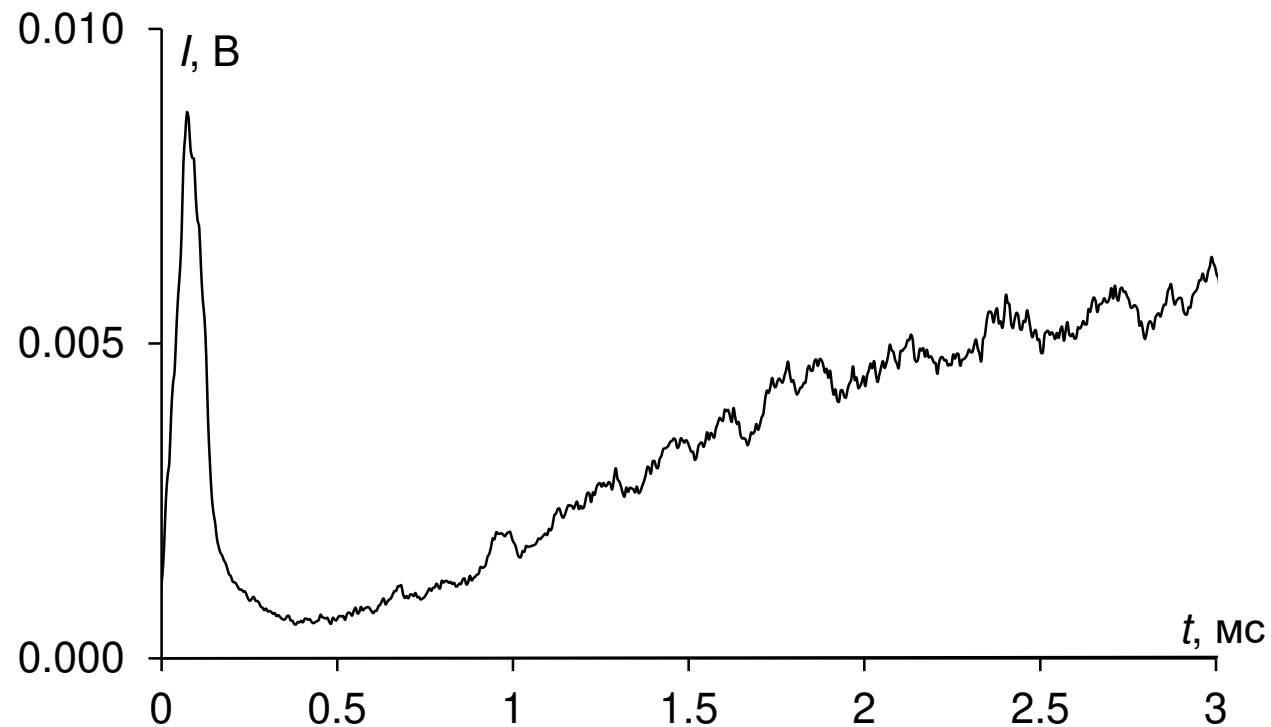
Зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж на второй стадии зажигания при воздействии лазерными импульсами с различными плотностями энергии



Зависимость интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж на третьей стадии зажигания при воздействии лазерными импульсами с различными плотностями энергии

Вывод: Длительность горения на первой стадии зажигания совпадает с длительностью лазерного импульса. Длительность горения на второй стадии зависит от плотности энергии лазерного импульса H . При $H = H_{cr}^{(2)}$ составляет величину $\tau \geq 10$ мс. При $H = (5-6) \cdot H_{cr}^{(2)}$ большая часть летучих веществ загорается во время воздействия лазерного импульса. Длительность горения на третьей стадии составляет величину 20–150 мс для различных марок углей и практически не изменяется для конкретной марки угля при увеличении H .

Зависимости интенсивности излучения пламен частиц углей при воздействии лазерными импульсами в режиме свободной генерации



За время ~ 400 мкс происходит выравнивание температуры по объему частицы угля

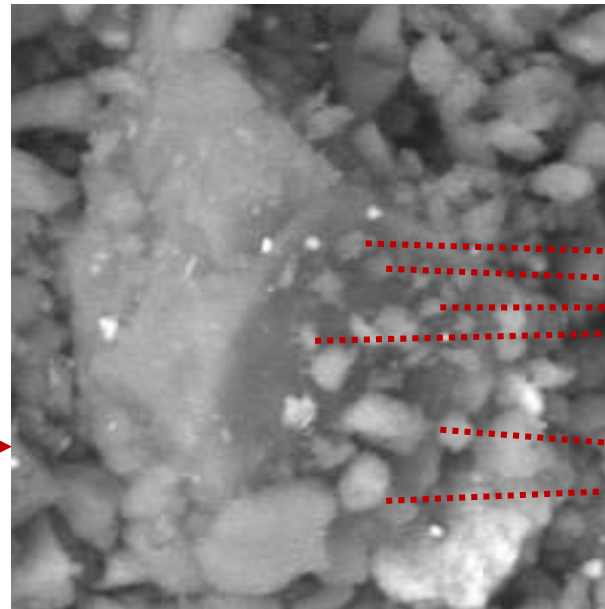
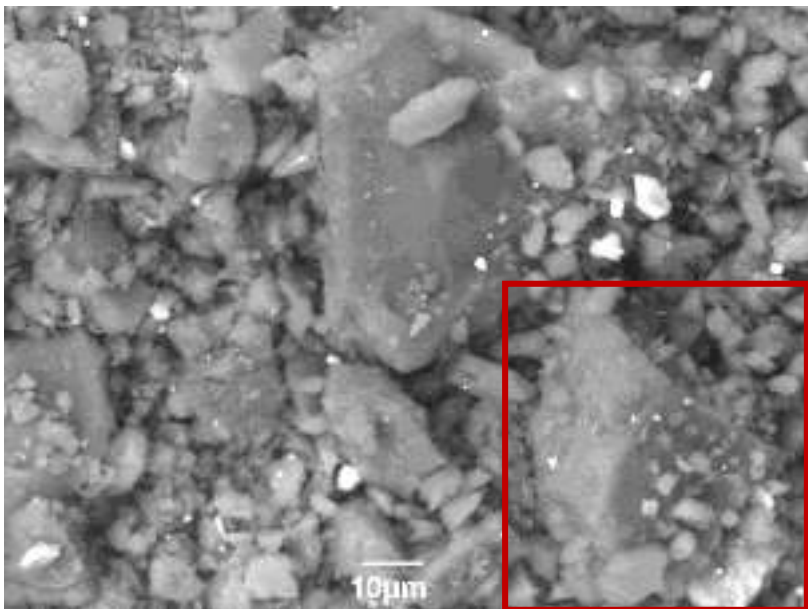
Начальный участок зависимости интенсивности излучения пламени частиц угля марки Ж при воздействии лазерного импульса с плотностью энергии $H = H_{cr}^{(2)}$

Зависимость первого порога зажигания $H_{cr}^{(1)}$ частиц углей от степени их углефикации

Процесс зажигания микровыступов связан с размерами частиц углей и геометрией их поверхностей, которые имеют значительный статистический разброс



Слабая зависимость первого порога зажигания $H_{cr}^{(1)}$ от показателя выхода летучих веществ и степени углефикации



Микровыступы

Мелкие частицы угля

Зависимость второго порога зажигания $H_{cr}^{(2)}$ частиц углей от степени их углефикации

01

Показатель поглощения углей k возрастает с увеличением степени углефикации [1]

02

Температура лазерного зажигания углей $T_{лз}$ в ряду метаморфизма почти не изменяется [2]



$$c\rho\Delta t = Q_v$$

Истинная теплоемкость каменных углей c изменяется незначительно.

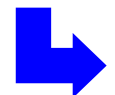

Для угля марки Г $c_{300^\circ\text{K}} \sim 1,00$ кДж/(кг·К), а для угля марки К $c_{300^\circ\text{K}} \sim 1,05$ кДж/(кг·К) [3]

Истинная плотность каменных углей ρ изменяется незначительно.

Для угля марки Г $\rho \sim 1,28$ г/см³, а для угля марки К $\rho \sim 1,25$ г/см³ [4]



При лазерном зажигании различных марок углей для достижения $T_{лз}$, объемная плотность поглощенной энергии Q_v изменяется слабо


$$Q_v \sim Hk$$


С увеличением степени углефикации и возрастанием k уменьшается второй порог зажигания $H_{cr}^{(2)}$

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

[2] Korotkikh, A. G. Studying solid fuel ignition by CO₂-laser / A.G. Korotkikh, K.V. Slyusarskiy, I.V. Sorokin // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 115.

[3] Агроскин, А. А. Теплофизика твердого топлива / А.А. Агроскин, В.Б. Глейбман – М.: Недра, 1980. – 240 с.

[4] Агроскин, А. А. Химия и технология угля / А.А. Агроскин – М.: Недра, 1969. – 256 с.

Зависимость третьего порога зажигания $H_{cr}^{(3)}$ частиц углей от степени их углефикации

На третьей стадии зажигания нагрев частиц углей до температуры зажигания осуществляется в результате действия двух факторов:

01 Нагрев за счет поглощения энергии лазерного импульса

02 Нагрев частиц углей в результате сгорания газовой фазы [1]. Сгорание газовой фазы при плотностях энергии $H_{cr}^{(3)}$ происходит во время импульса излучения



С увеличением степени углефикации, уменьшается масса сгоревших летучих веществ, что приводит к меньшему нагреву частиц углей.



Для достижения температуры зажигания требуется увеличение плотности энергии лазерного импульса



С увеличением степени углефикации возрастает третий порог зажигания $H_{cr}^{(3)}$

Зависимость третьего порога зажигания $H_{cr}^{(3)}$ частиц углей от степени их углефикации

Экспериментально [1, 2] и теоретически [3–5] показано, что часть излучения лазера поглощается летучими веществами.



С увеличением показателя выхода летучих веществ, увеличивается степень экранирования лазерного излучения, что требует увеличения плотности энергии лазера $H_{cr}^{(3)}$, необходимой для зажигания нелетучего остатка частиц углей.

[1] Phuoc, T. X High-energy Nd-YAG laser ignition of coals: Experimental observations / T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.E. Ekmann // Combustion and Flame. – 1993. – Vol. 93, No. 1–2. – P. 19–30.

[2] Бойко, В. М. Особенности развития инициируемого лазерным излучением зажигания угольных частиц [Текст] / В.М. Бойко, П. Воланьский, В.Ф. Клишкин // Физика горения и взрыва. – 1981. – Т. 17, № 5. – С. 71–77.

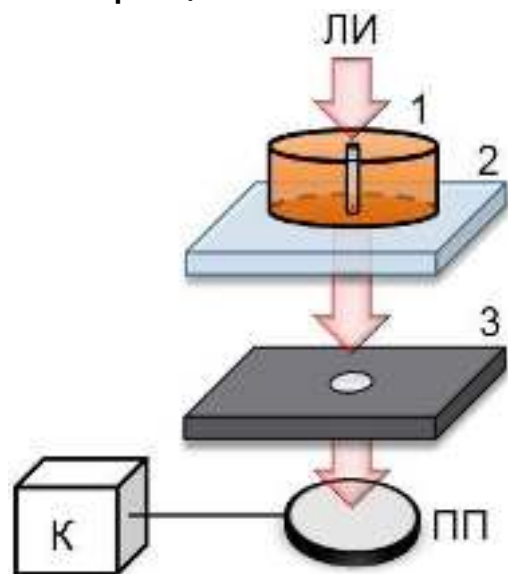
[3] Phuoc, T. X High-energy Nd-YAG laser ignition of coals: Experimental observations / T.X. Phuoc, M.P. Mathur, J.E. Ekmann // Combustion and Flame. – 1993. – Vol. 93, No. 1–2. – P. 19–30.

[4] Amos, B. Model of the ignition and flame development on a vaporizing combustible surface in a stagnation point flow: ignition by vapor fuel radiation absorption / B. Amos, A.C. Fernandez-Pello // Combustion Science and Technology. – 1988. – Vol. 62, No. 4–6. – P. 331–343.

[5] Blasi, C. Di. Numerical model of ignition processes of polymeric materials including gas-phase absorption of radiation / C.Di Blasi, S. Crescitelli, G. Russo, G. Cinque // Combustion and Flame. – 1991. – Vol. 83, No. 3–4. – P. 333–344.

Исследование влияния продуктов термического разложения частиц углей и пламени на плотность энергии, достигающей поверхность образца

Функциональная схема канала регистрации



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

Для $H = H_{cr}^{(2)}$:

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

$$T_2 = \frac{W_{2T}}{W_2},$$

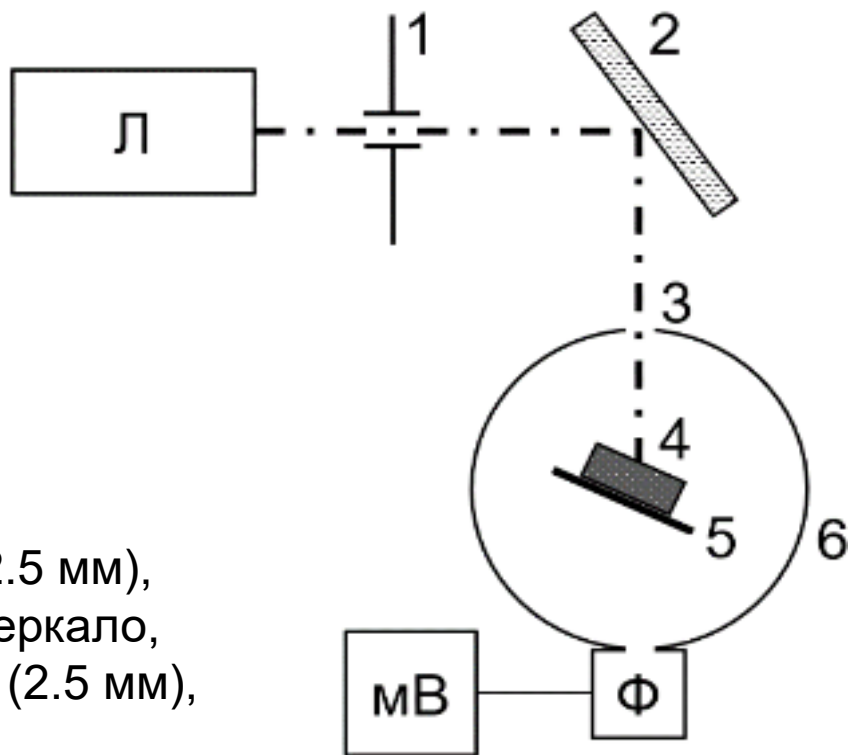
$$k_2 = 1 - \frac{T_2}{T_0},$$

где T_0 и T_2 – коэффициенты пропускания пустой и заполненной частицами угля экспериментальной ячейки при воздействии импульса лазера с энергией W_2 , соответствующей $H_{cr}^{(2)}$.

W_{0T} и W_{2T} – энергия лазерного излучения прошедшая через пустую и заполненную частицами угля экспериментальную ячейку при воздействии с энергией в импульсе W_2 .

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

Методика измерения коэффициента отражения образцов углей методом фотометрического шара



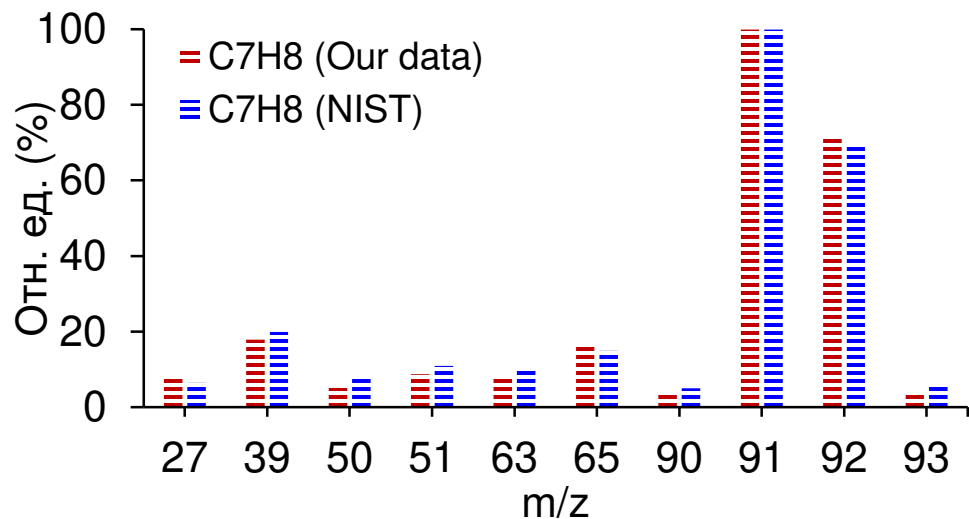
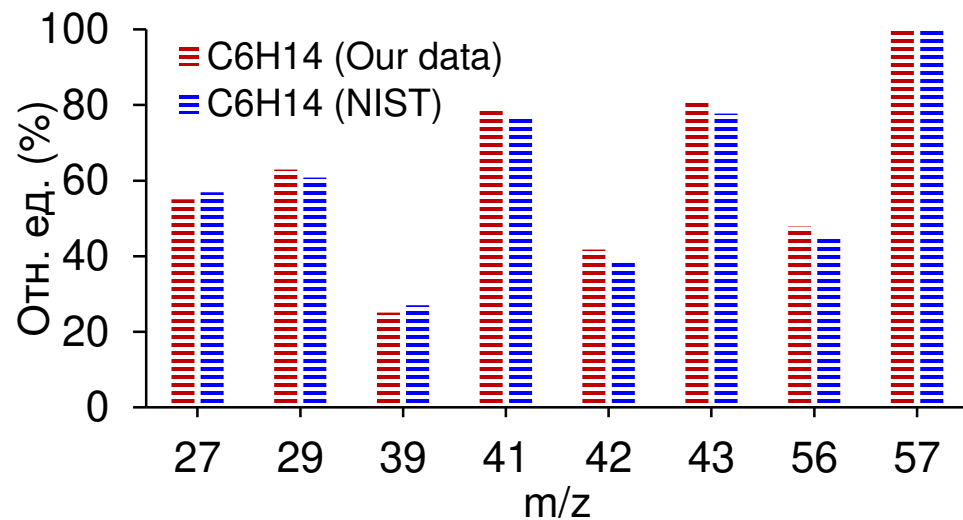
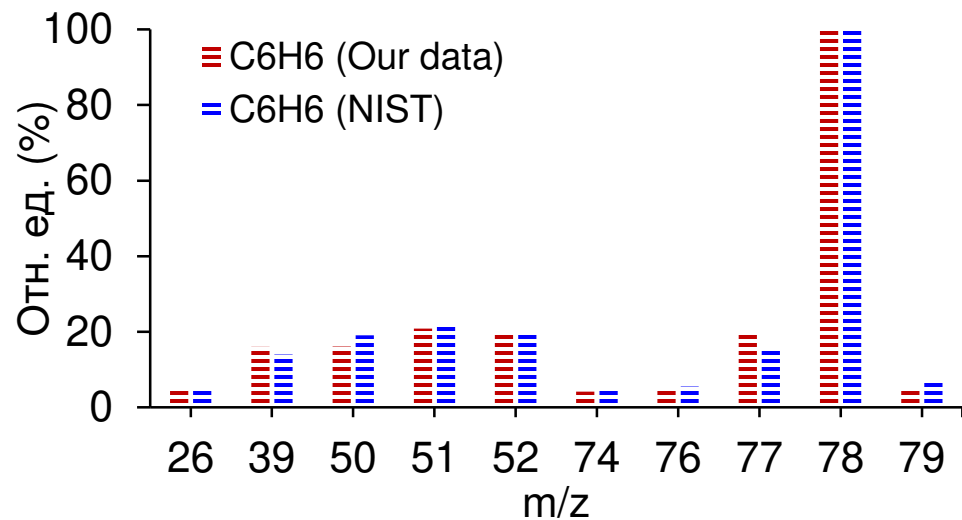
- 1 – диафрагма (2.5 мм),
- 2 – поворотное зеркало,
- 3 – входное окно (2.5 мм),
- 4 – образец угля;
- 5 – светоотражатель;
- 6 – фотометрический шар (D = 110 мм),
- Л – источник лазерного излучения,
- мВ – милливольтметр,
- Ф – фотодиод.

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

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

Апробация методики проводилась с использованием светофильтров с известными коэффициентами пропускания и отражения

Калибровка анализатора газов

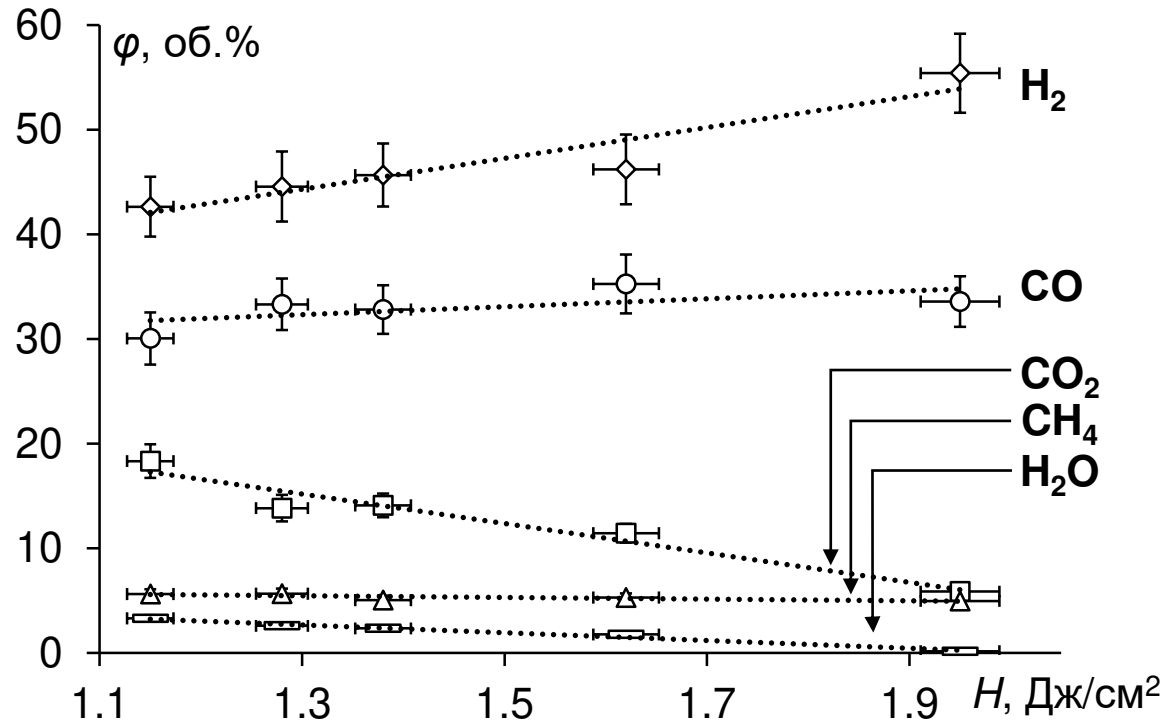


Масс-спектры химически чистого бензола, гексана и толуола

Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени 10^4 с.

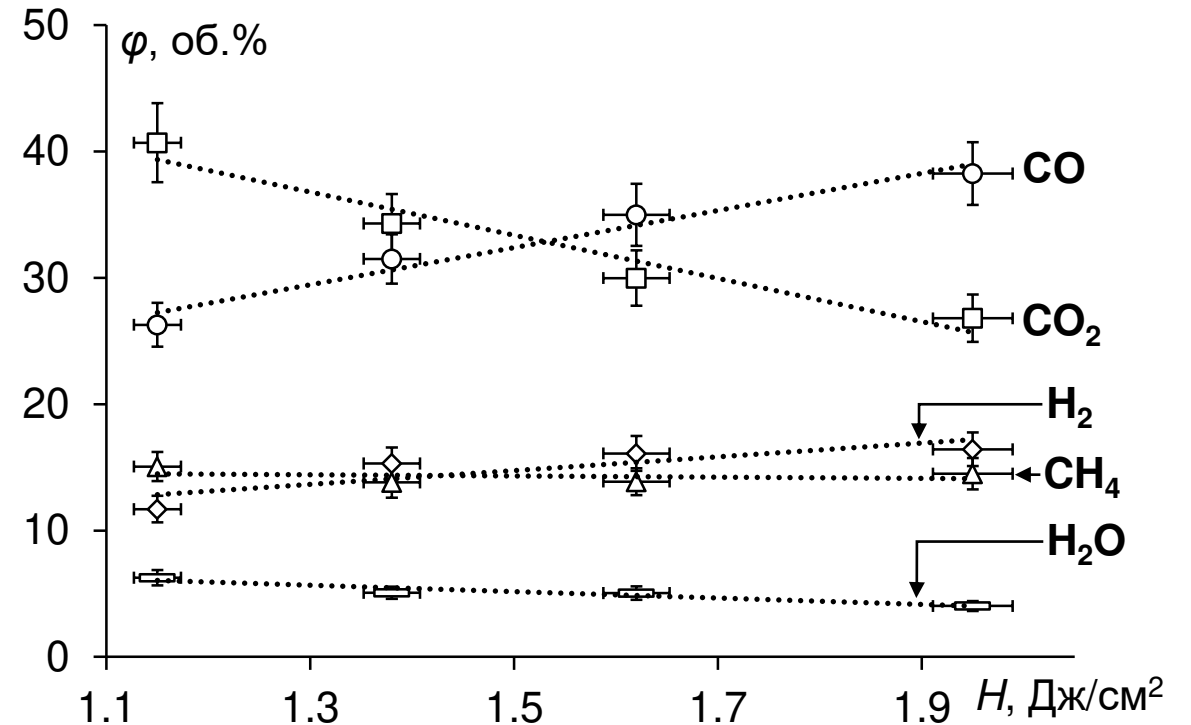
Частота следования импульсов лазерного излучения 6 Гц

Б недеминерализованный



$H = 1,95$ Дж/см²: $\phi_{fl} = 93\%$

Б частично деминерализованный

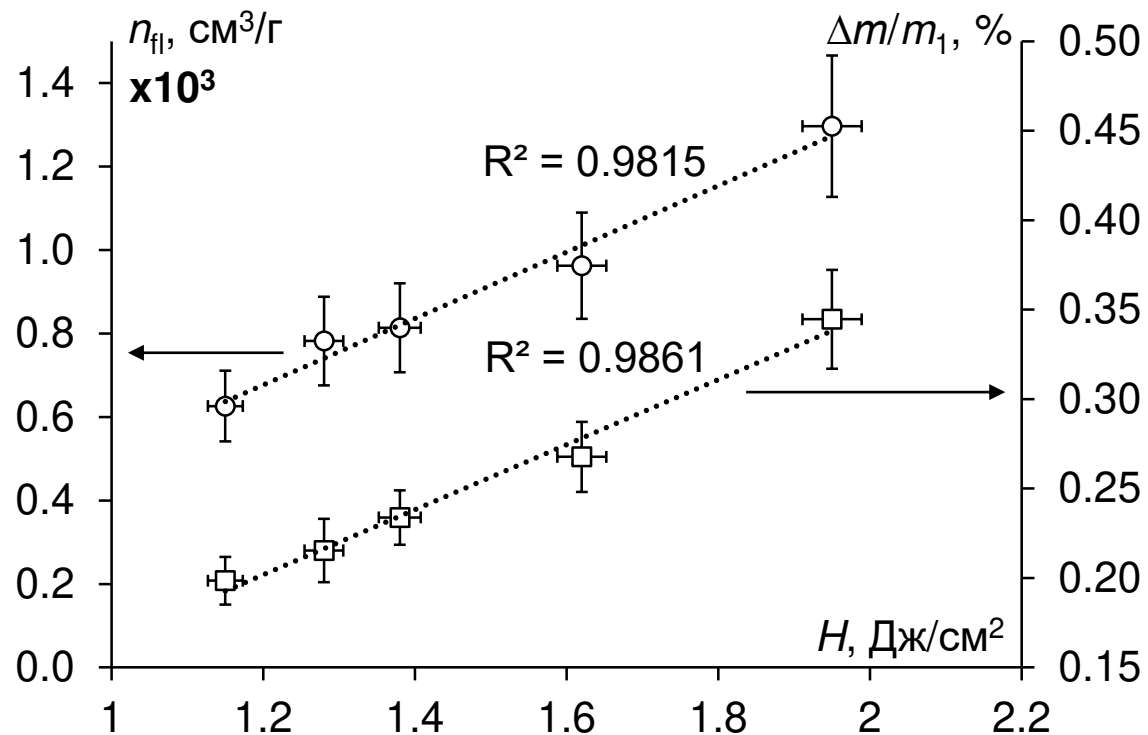


$H = 1,95$ Дж/см²: $\phi_{fl} = 69\%$

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

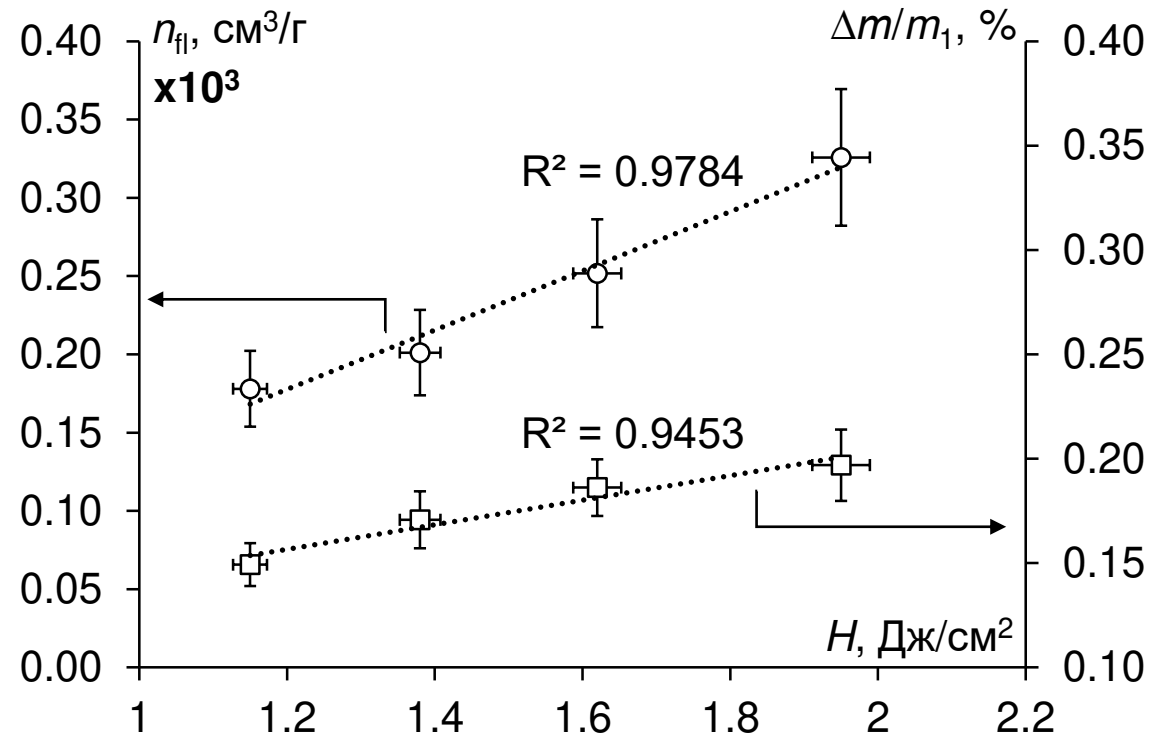
Частота следования импульсов лазерного излучения 6 Гц, время воздействия лазерного излучения 10^4 с

Б недеминерализованный



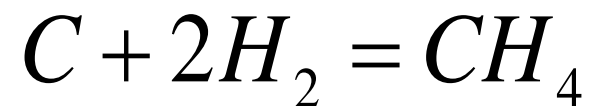
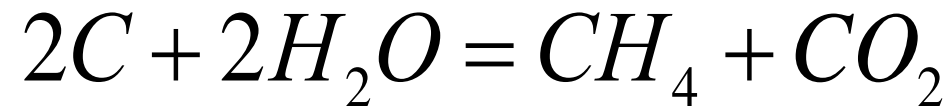
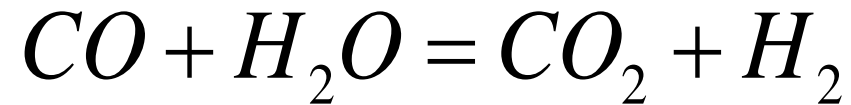
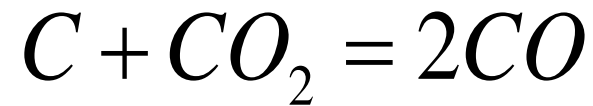
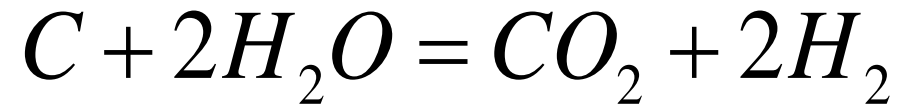
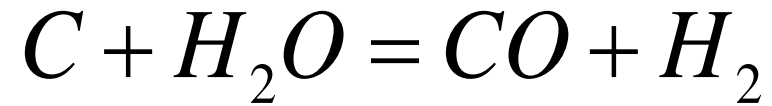
$H = 1,95 \text{ Дж}/\text{см}^2$: $n_{fi} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$
 $\Delta m/m_1 = 0,34$

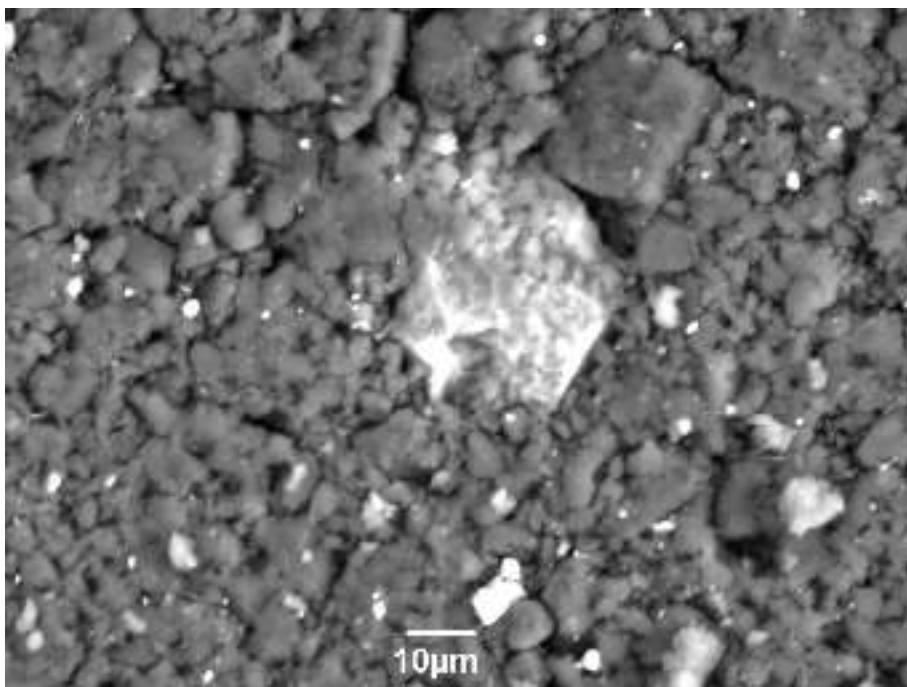
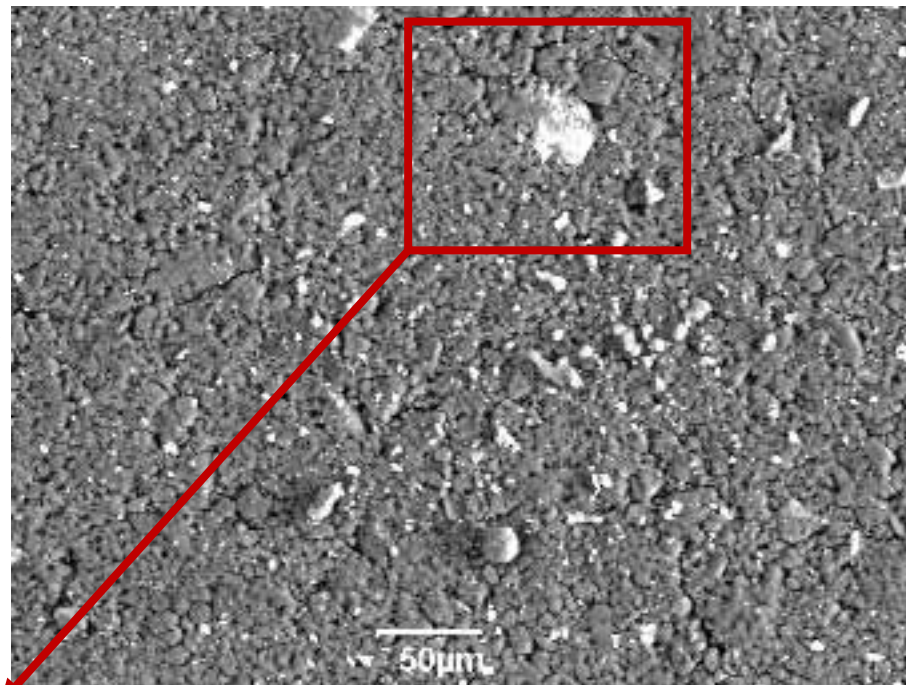
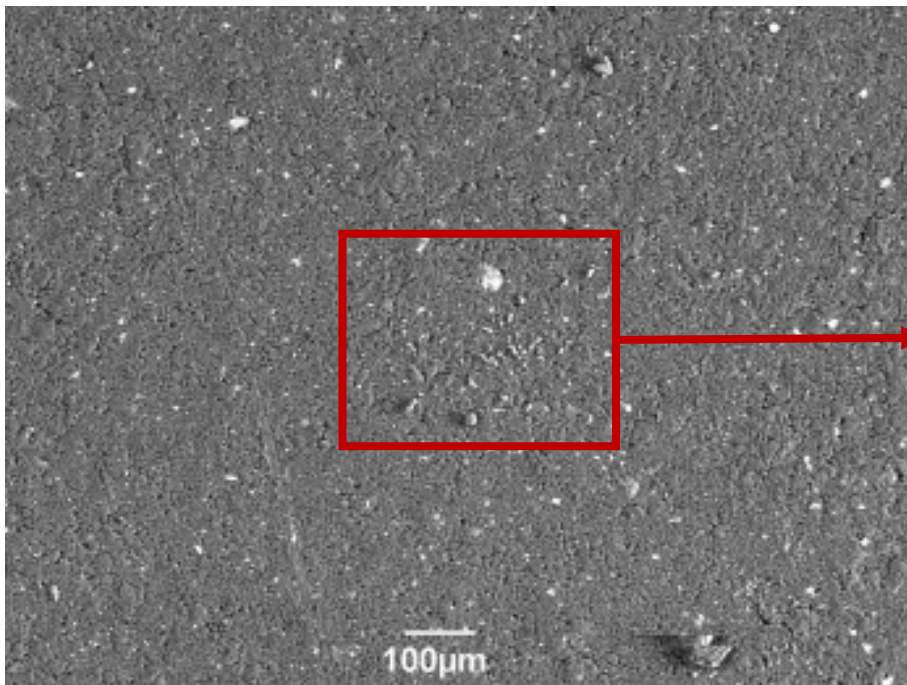
Б частично деминерализованный



$H = 1,95 \text{ Дж}/\text{см}^2$: $n_{fi} = 0,3 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$
 $\Delta m/m_1 = 0,20$

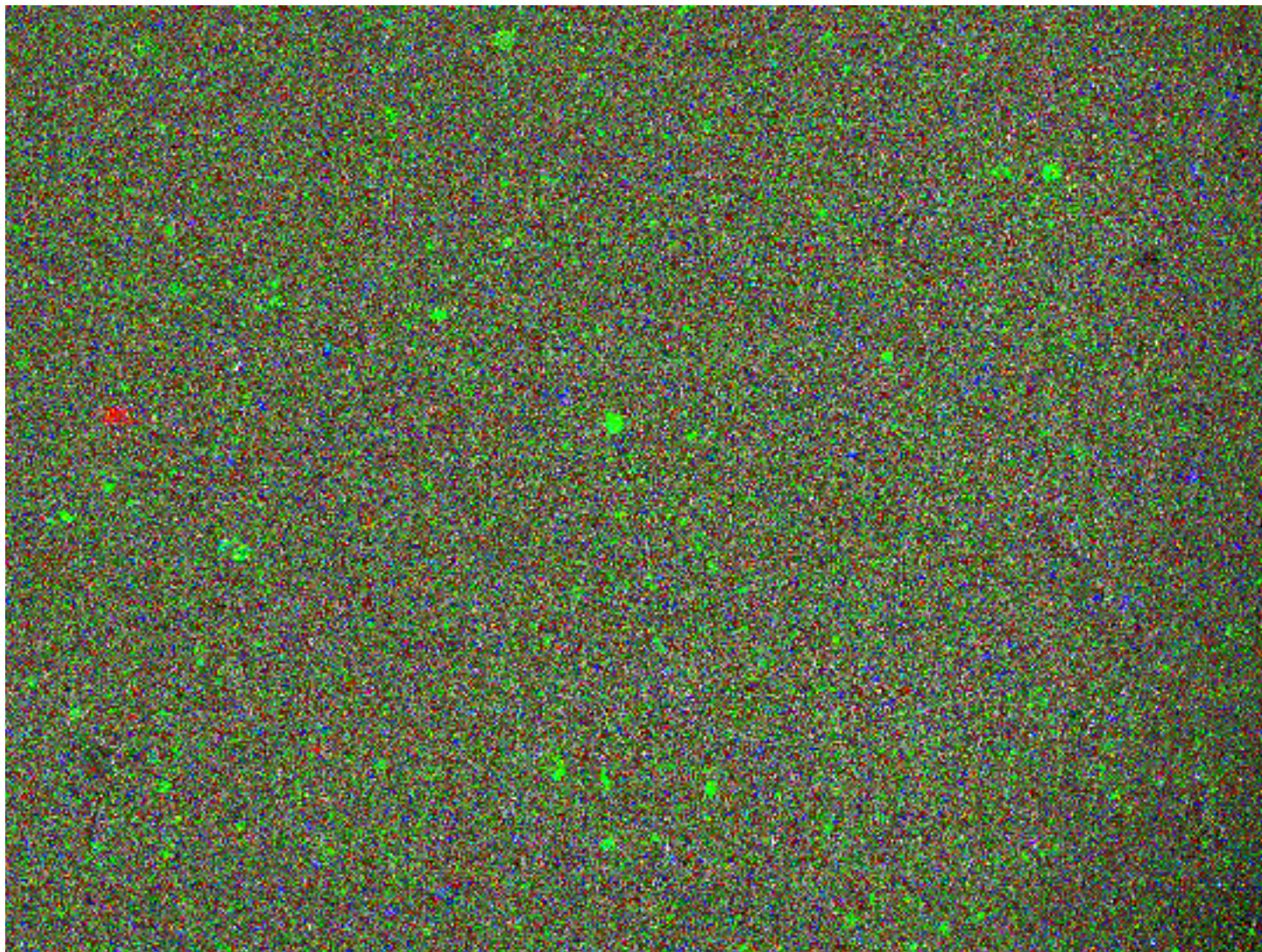
Пути образования продуктов лазерного пиролиза образцов угля





**Микрофотографии
поверхности образца,
изготовленного из частиц
угля марки Б, до лазерного
воздействия**

Исследование морфологии поверхности образца, изготовленного из частиц угля марки Б, до и после лазерного воздействия



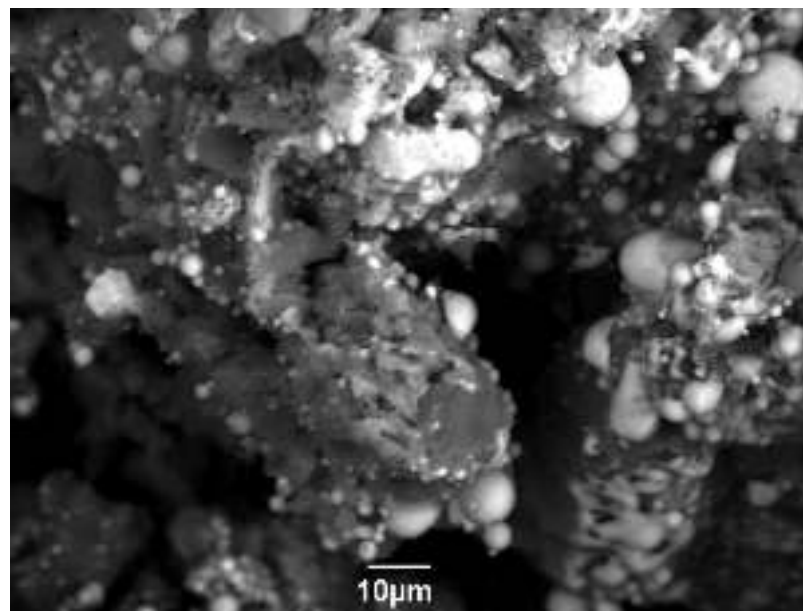
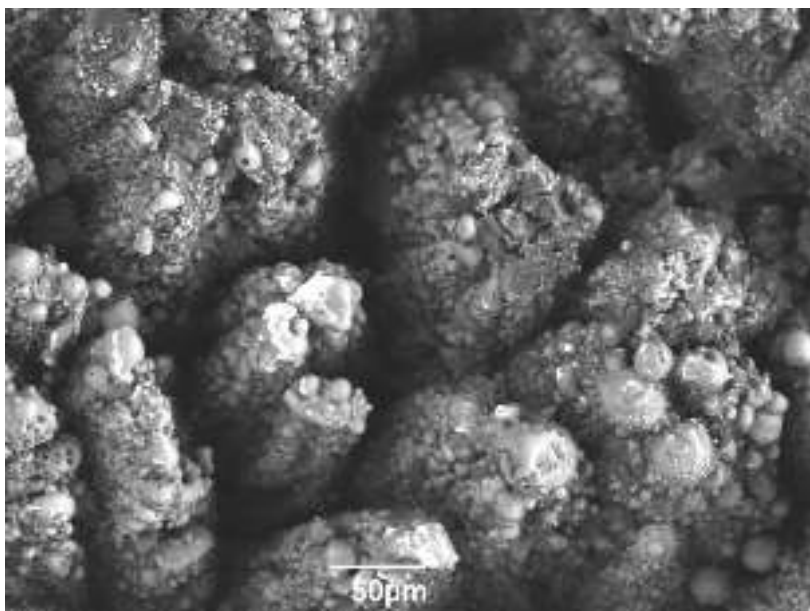
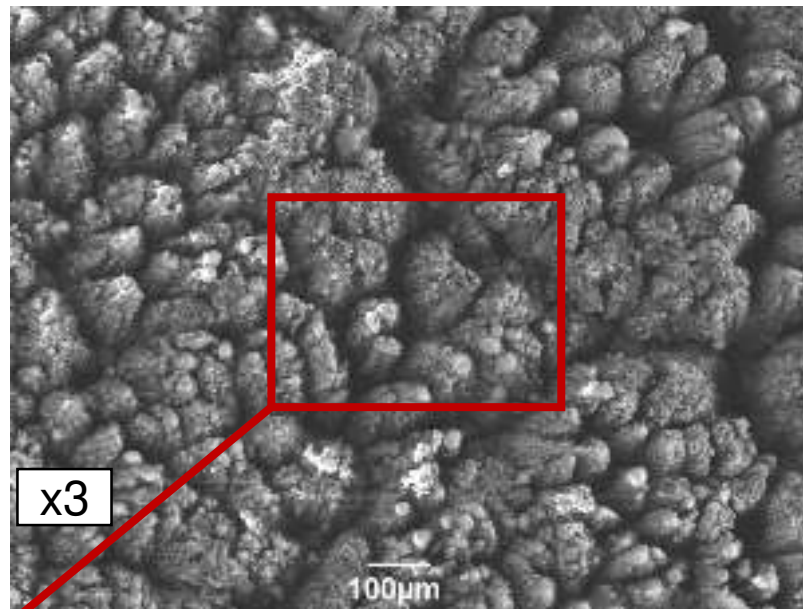
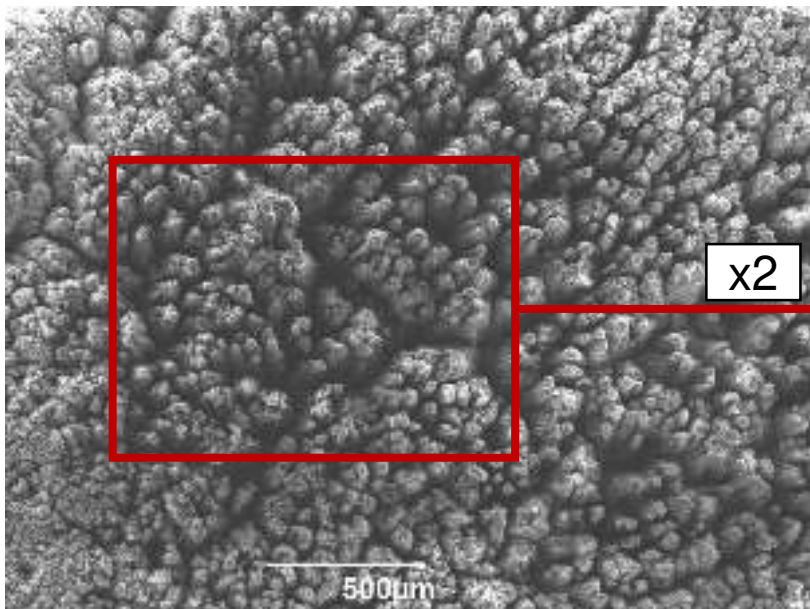
Микрофотография поверхности образца угля до лазерного воздействия, полученная в характеристическом рентгеновском излучении.

Синий цвет – Fe,

Красный цвет – Ca,

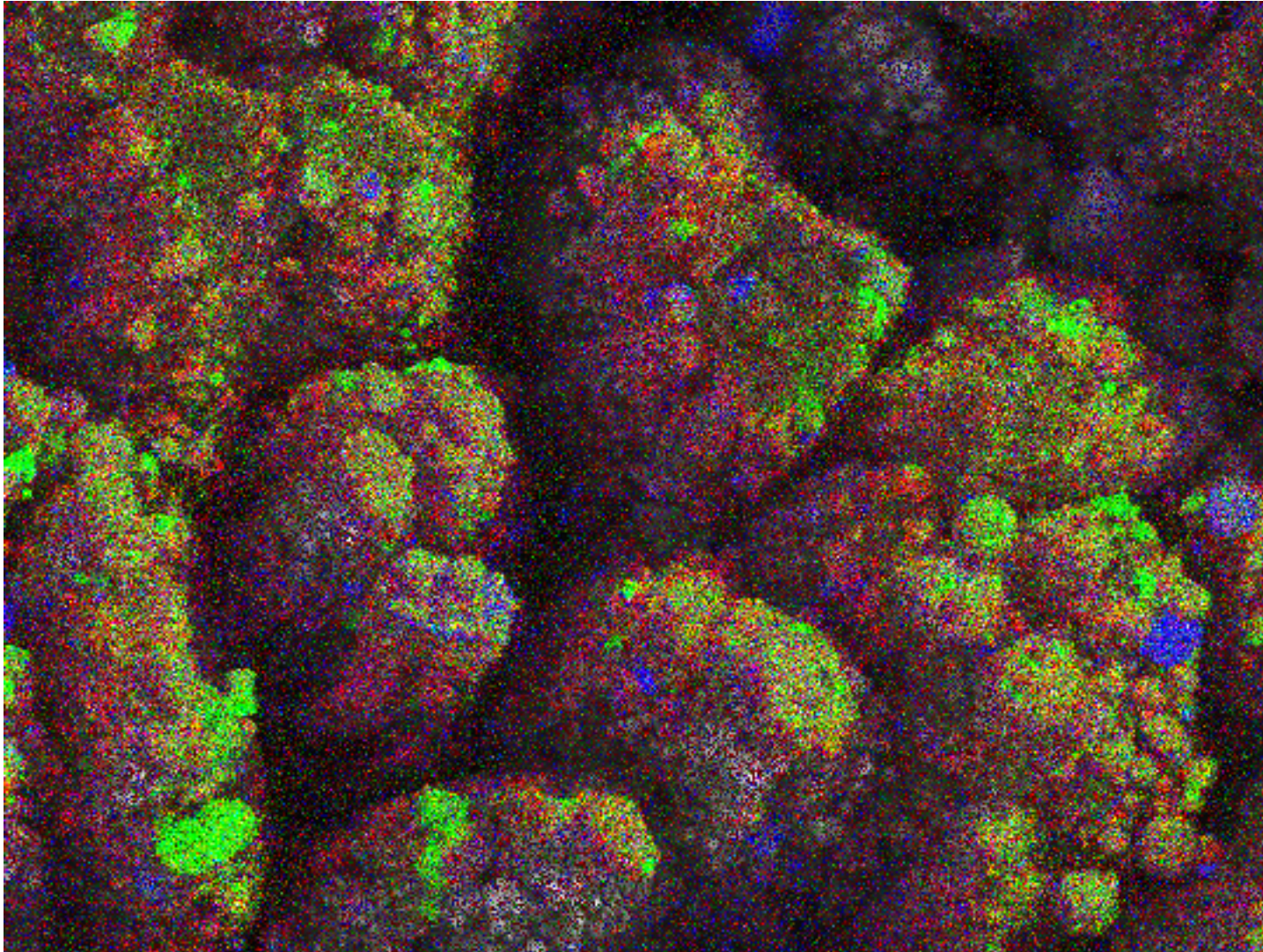
Зеленый цвет – Si.

1.0 mm



Микрофотографии поверхности образца, изготовленного из частиц угля марки Б, после лазерного воздействия с плотностью энергии одиночного импульса $1,95 \text{ Дж/см}^2$ в течение 10^4 с. Частота следования импульсов лазерного излучения 6 Гц

Исследование морфологии поверхности образца, изготовленного из частиц угля марки Б, до и после лазерного воздействия

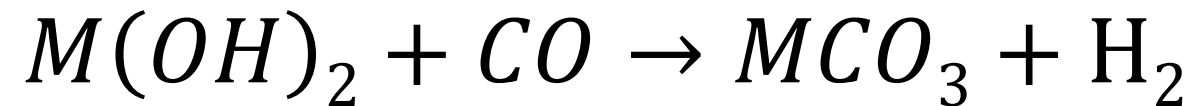
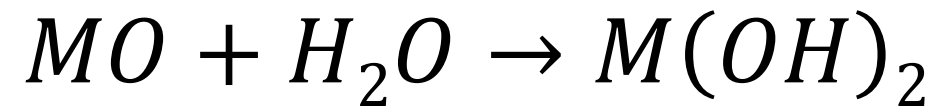


100 μm

Микрофотография поверхности образца угля после лазерного воздействия с плотностью энергии одиночного импульса $1,95 \text{ Дж/см}^2$ в течение 10^4 с , полученная в характеристическом рентгеновском излучении. Частота следования импульсов лазерного излучения 6 Гц.

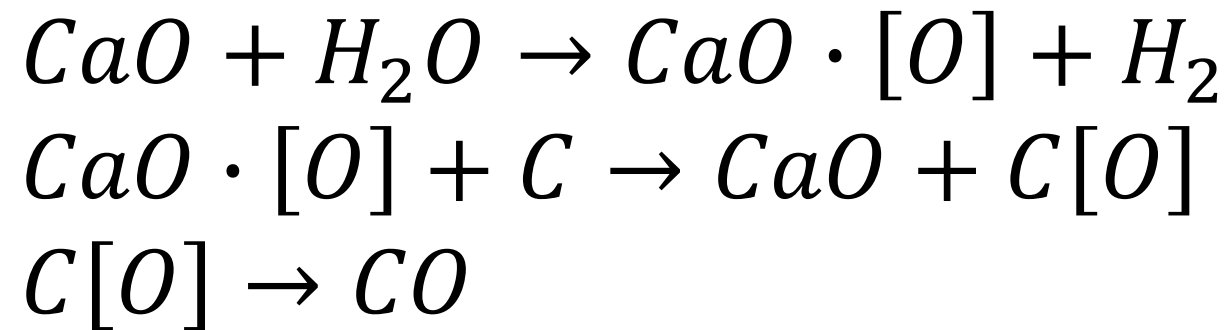
Синий цвет – Fe,
Красный цвет – Ca,
Зеленый цвет – Si.

Механизм каталитического влияния соединений щелочноземельных металлов на процесс газификации углеродных материалов



где M – Mg, Ca, Sr, Ba

«Пероксидный» механизм каталитического влияния соединений щелочноземельных металлов на процесс газификации углеродных материалов



Относительное содержание химических элементов на поверхности образца, изготовленного из частиц угля марки Б

До лазерного воздействия

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

После лазерного воздействия с плотностью энергии одиночного импульса $1,95 \text{ Дж/см}^2$ в течение 10^4 с

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

Результаты технического анализа угля до и после частичной деминерализации

Марка угля, месторождение, размер частиц	Технический анализ		
	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %
Б, Тисульское месторождение, ≤ 100 мкм	11,1	9,5	51,4
Б частично деминерализованный, Тисульское месторождение, ≤ 100 мкм	8,3	1,1	46,6

W^a – содержание влаги,

A^d – зольность,

V^{daf} – показатель выхода летучих веществ.

Химический состав золы частиц угля марки Б до и после частичной деминерализации

До деминерализации

Оксид	Содержание, %
Na ₂ O	0,3
MgO	3,5
Al ₂ O ₃	18,3
SiO ₂	26,7
P ₂ O ₅	0,1
SO ₃	14,2
K ₂ O	0,6
CaO	23,1
TiO ₂	0,9
Fe ₂ O ₃	12,3

После частичной деминерализации

Оксид	Содержание, %
Na ₂ O	3,9
MgO	10,9
Al ₂ O ₃	16,27
SiO ₂	20,4
P ₂ O ₅	–
SO ₃	21
K ₂ O	1,97
CaO	17,9
TiO ₂	7,23
Fe ₂ O ₃	–

Влияние частичной деминерализации углей на элементный состав их органической массы [1]

Характеристика углей

Код образца угля	Технический анализ, %		Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
	<i>W^a</i>	<i>A^d</i>	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C
1	1,3	20,6	88,5	4,8	6,7	0,65	0,06
1*	1,5	4,0	88,3	4,9	6,8	0,66	0,06
2	1,0	19,8	89,1	4,6	6,3	0,62	0,05
2*	1,5	2,4	88,8	4,8	6,5	0,64	0,05
3	1,1	20,0	89,9	4,5	5,6	0,60	0,05
3*	1,5	4,2	89,3	4,5	6,2	0,60	0,05

* – частично деминерализованные образцы углей

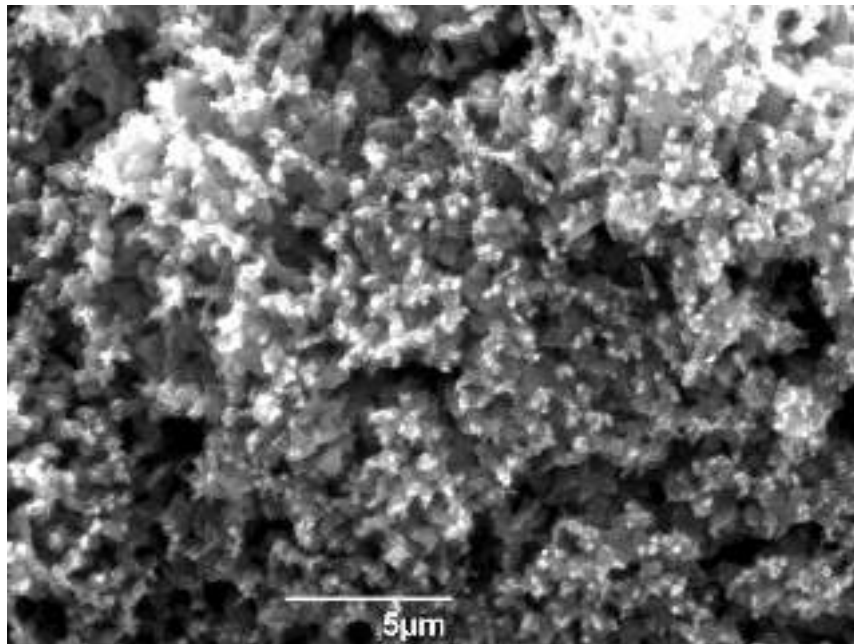
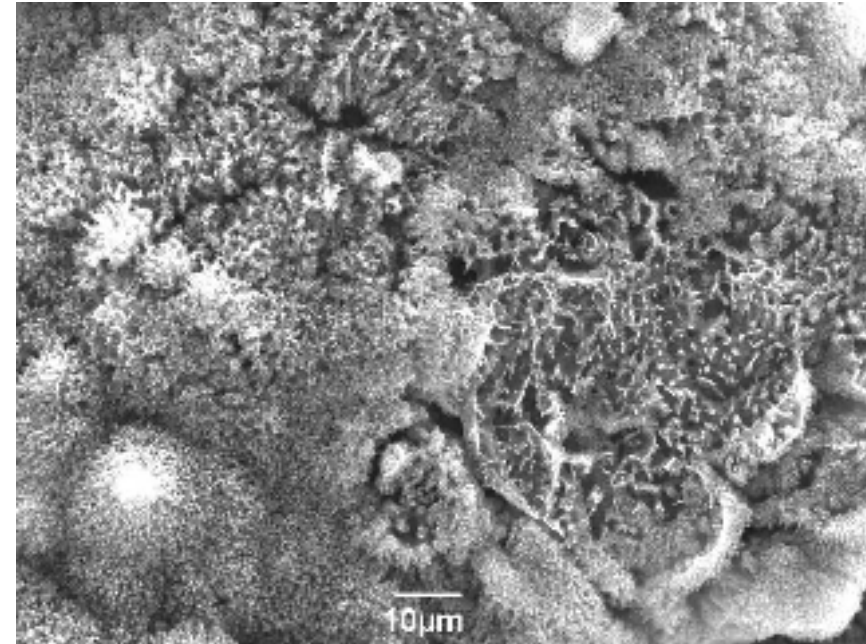
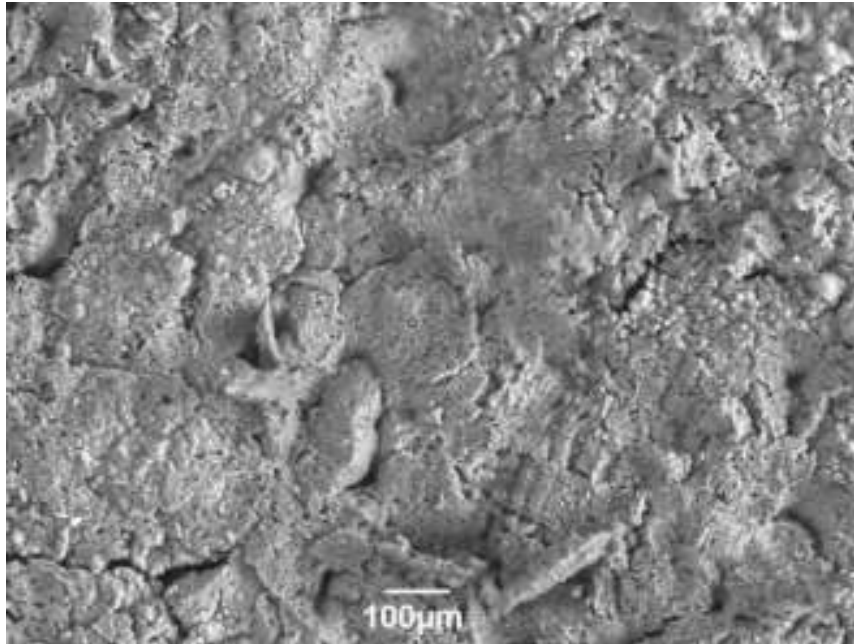
Распределение кислорода по функциональным группам

Код образца угля	Функциональный состав, мг-экв/г на <i>daf</i>			Кислород в группах, % на <i>daf</i>	
	>C=O	–COOH	–OH	«активных»	«неактивных»
1	0,222	–	0,126	0,6	6,1
1*	0,389	0,159	0,003	0,8	6,0
2	0,204	–	0,123	0,4	6,0
2*	0,433	0,148	0,102	1,0	5,5
3	0,259	–	0,063	0,4	5,2
3*	0,352	0,107	0,078	0,7	5,5

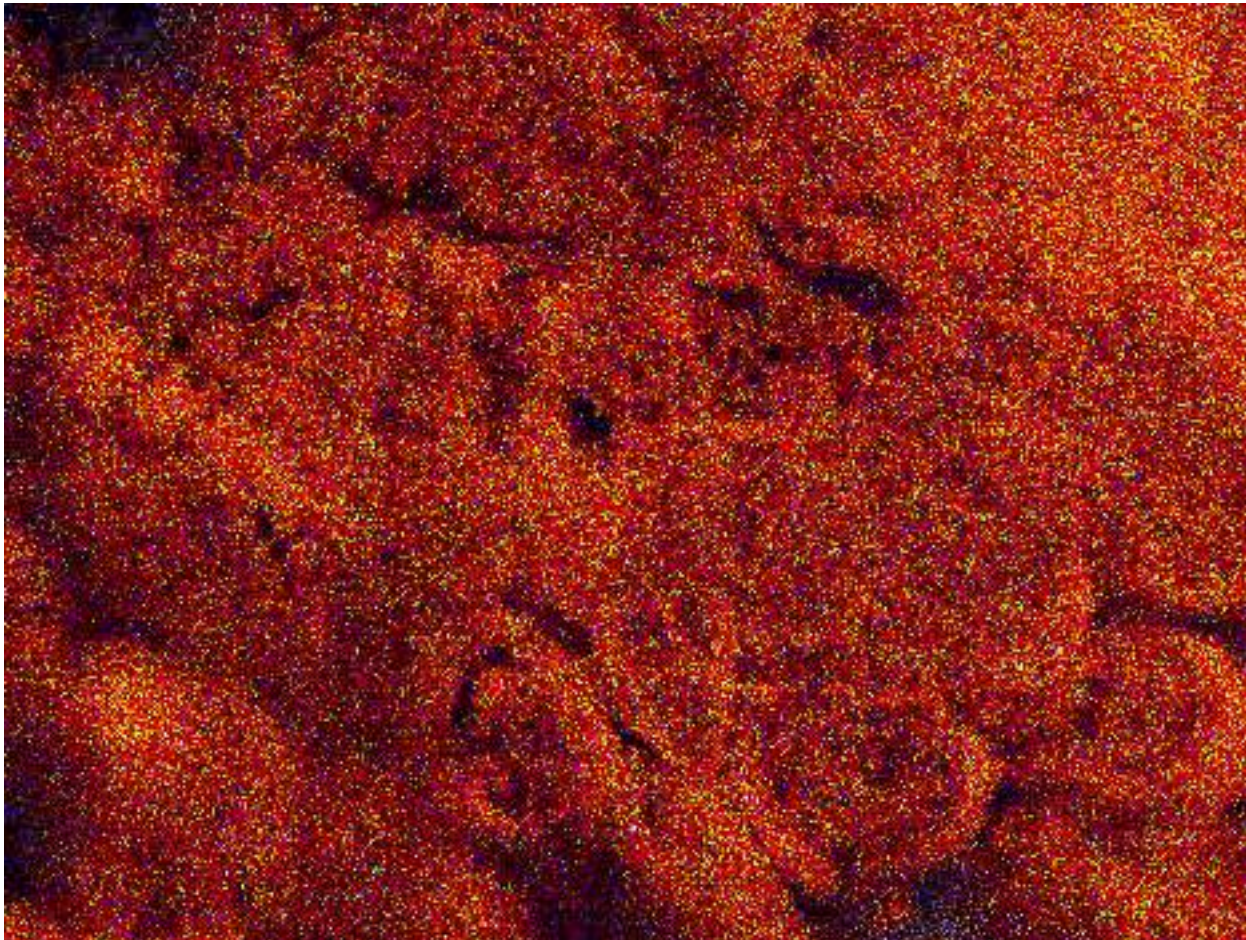
После деминерализации углей не отмечается существенных изменений в элементном составе их органической массы.

При малозаметных изменениях общего содержания кислорода наблюдается перераспределение в его составе групп и форм. Увеличивается количество кислорода в «активной» форме.

[1] Федорова, Н.И. и др. Влияние зольности каменных углей на качественные характеристики их ИК-спектров // Вестник КузГТУ. – 2016. – № 2. – С. 111–116.



**Микрофотографии поверхности образца, изготовленного из частиц частично деминерализованного угля марки Б, после лазерного воздействия с плотностью энергии одиночного импульса $1,95 \text{ Дж/см}^2$ в течение 10^4 с .
Частота следования импульсов лазерного излучения 6 Гц**



30 μm

Микрофотография поверхности образца, изготовленного из частиц частично деминерализованного угля марки Б, после лазерного воздействия с частотой следования импульсов 6 Гц с плотность энергии одиночного импульса $1,95 \text{ Дж/см}^2$ в течение 10^4 с , полученная в характеристическом рентгеновском излучении.

Красный цвет – С,
Зеленый цвет – О,
Синий цвет – S.

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

Относительное содержание химических элементов на поверхности образца, изготовленного из частиц частично деминерализованного угля марки Б, после лазерного воздействия с плотность энергии одиночного импульса $1,95 \text{ Дж/см}^2$ в течение 10^4 с