

На правах рукописи



ВОЛКОВ ВАЛЕРИЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ПИРОЛИЗ МИКРОЧАСТИЦ УГЛЕЙ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

специальность 1.4.4. Физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Кемерово – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук».

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Адуев Борис Петрович.

Официальные оппоненты:

Черкасова Татьяна Григорьевна, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», научный руководитель института химических и нефтегазовых технологий.

Слюсарский Константин Витальевич, кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доцент.

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук».

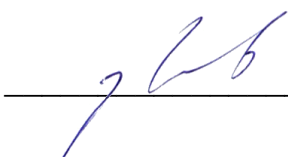
Защита состоится **09 октября 2026 года в 12:00** на заседании диссертационного совета 24.2.315.09, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Кемеровский государственный университет», 650000, г. Кемерово, у. Красная, д. 6.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Кемеровский государственный университет»

<https://kemsu.ru/science/dissertation-councils/diss-24-2-315-09/protects/140059/>

Автореферат разослан «06» августа 2026 г.

Учёный секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук,
профессор

 А.А. Звеков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

В настоящее время угольная промышленность сталкивается с серьезными вызовами, связанными с ужесточением экологических требований, новыми экономическими факторами и смещением интереса потребителей к другим источникам энергии. Ключевым фактором структурного преобразования угольной промышленности выступает переход от прямого сжигания к глубокой переработке сырья. Внедрение технологии пиролиза угля вместо его прямого сжигания с выбросом вредных веществ, таких как парниковые газы, оксиды серы и зола-уноса, позволяет снизить экологическую нагрузку и увеличить экономическую отдачу за счет получения продуктов с высокой добавленной стоимостью. Низкомолекулярные газообразные продукты пиролиза (H_2 , CO , CH_4 и др.) могут использоваться как топливо и химическое сырьё, например, в получении аммиака, метанола, углеводородов, в нефтепереработке и металлургии, что позволяет эффективно решать задачи рационального использования углей, особенно бурых.

Лазерный пиролиз – метод термохимического разложения вещества, в котором нагревание осуществляется лазерным излучением. К преимуществам использования лазерного излучения перед традиционными методами пиролиза угля можно отнести простоту и локальный характер подвода энергии, легкость контроля временных и энергетических характеристик воздействия, возможность регистрировать физико-химические характеристики образца и определять состав продуктов в процессе воздействия. Использование лазеров, работающих в различных режимах, позволяет изменять интенсивность излучения в широких пределах. Импульсный режим модуляции добротности при длительности импульса порядка 10^{-8} с позволяет получить интенсивности излучения до $10^7 - 10^8$ Вт/см². Импульсный режим свободной генерации при длительности импульса порядка 10^{-4} с позволяет получить интенсивности излучения до $10^4 - 10^5$ Вт/см². В режиме непрерывного действия интенсивность излучения составляет $10^2 - 10^3$ Вт/см².

Актуальность темы исследования определяется необходимостью исследования сложных физико-химических высокотемпературных процессов образования газообразных молекулярных соединений в продуктах пиролиза углей при воздействии высокоинтенсивных потоков лучистой энергии, которые недоступны для изучения при традиционном тепловом нагреве, но становятся возможным благодаря применению лазерного излучения в импульсно-периодическом и непрерывном режимах различной интенсивности, что сочетает фундаментальную научную новизну с практической значимостью для энергетики и решения экологических задач.

Степень разработанности темы исследования. Пиролитические методы исследования процессов термического разложения угля проводятся уже более века, однако из-за большого числа одновременно протекающих физико-химических процессов до сих пор нет единой прогностической модели пиролиза угля. Значительная часть исследований пиролиза угля проведена в условиях низко- и среднескоростного нагрева угля ($10^{-1} - 10^2$ К/с). Известно, что при пиролизе угля с увеличением температуры и скорости нагрева возрастает конверсия угля в низкомолекулярные газы. Высокие скорости нагрева (до $\sim 10^8$ К/с) и температуры

(до ~4000 K) при термическом разложении углей можно достичь с применением лазерного излучения.

В современных исследованиях отсутствуют сравнительные эксперименты с использованием различных режимов работы лазеров, в то время как механизмы сложных физико-химических процессов образования газообразных молекулярных соединений в процессе пиролиза угля могут различаться в зависимости от характеристик лазерного воздействия. В связи с этим литературные данные по интерпретации результатов лазерного пиролиза углей могут сильно различаться.

В работах акад. РАН Исмагилова З. Р., проф. Адуева Б. П., Крафт Я. В. выполнено исследование термического разложения в инертной среде микрочастиц Кайчакского бурого угля исходной генетической зольности и деминерализованного при воздействии импульсов YAG:Nd³⁺-лазера, работающего в режиме свободной генерации. Сделан вывод, что минеральная составляющая угля влияет как на выход газообразных продуктов при лазерном пиролизе, так и на структуру поверхности образца, образующуюся под действием лазерного излучения. Настоящая работа является продолжением и развитием этих исследований.

Цель диссертационного исследования. Исследование закономерностей образования газообразных молекулярных соединений при лазерном инициировании высокотемпературного пиролиза углей в импульсно-периодическом (нано- и микросекундной длительности импульсов) и непрерывном режимах воздействия.

Для достижения этой цели необходимо решить следующие **задачи диссертационного исследования:**

1. Экспериментальное исследование пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К исходной генетической зольности и деминерализованных при воздействии мощных потоков энергии импульсно-периодического лазерного излучения наносекундной длительности с оценкой роли минеральной составляющей угля на образование газообразных молекулярных соединений.
2. Экспериментальное исследование влияния примесей солей кальция, магния и железа на образование газообразных молекулярных соединений в процессе пиролиза предварительно деминерализованного угля марки Б в условиях воздействия импульсно-периодического лазерного излучения микросекундной длительности.
3. Экспериментальное исследование высокотемпературного пиролиза угля марки Б при воздействии непрерывного лазерного излучения с определением вклада термохимических превращений в макрокинетику образования смолы и газов в продуктах реакции.
4. Интерпретация результатов с выделением ключевых особенностей режимов лазерного воздействия, приводящих к изменениям химических процессов и макрокинетики образования газообразных молекулярных соединений, с определением вклада абляции и изменением атомного состава твердого вещества угля марки Б.

Научная новизна.

1. Впервые выполнено экспериментальное исследование пиролиза угля марки Б при лазерном инициировании реакций в импульсно-периодическом (нано- и микросекундной длительности импульсов) и непрерывном режимах воздействия.
2. Впервые для углей различной степени метаморфизма (марок Б, ДГ, Г, Ж, К) показана роль абляционных процессов с выносом частично карбонизованных микрочастиц углей в условиях импульсно-периодического лазерного воздействия наносекундной длительности.
3. Впервые установлено, что относительная концентрация водорода в газообразных продуктах пиролиза деминерализованного угля марки Б при пропитке растворами солей увеличивается в ряду $Mg < Fe < Ca$ в условиях импульсно-периодического лазерного воздействия микросекундной длительности.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты исследования закономерностей образования газообразных молекулярных соединений в процессе высокотемпературного нагрева сложных многокомпонентных систем на примере ископаемых углей позволяют определить условия химических превращений в зависимости от степени неравновесности системы при воздействии мощных потоков энергии импульсно-периодического и непрерывного лазерного излучения.

Полученные фундаментальные результаты исследования воздействия лазерного излучения на угли могут быть использованы при оптимизации сложных термохимических процессов в условиях высокоскоростного и высокотемпературного нагрева угля.

Методология и методы исследования. Физико-химические методы исследования углей включали проведение элементного и технического анализов, измерение состава неорганических включений атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой, а также исследование структуры углеродных фрагментов методом ЯМР ^{13}C -спектроскопии. Методика подготовки таблетированных образцов углей состояла из деминерализации углей исходной генетической зольности, дробления и измельчения до микрочастиц, а также последующее формирование таблеток из микрочастиц методом прессования для экспериментальных исследований.

Методологической особенностью работы являлось воздействие лазерного излучения на таблетированные образцы микрочастиц углей в инертной среде для исследования газообразных продуктов пиролиза. В качестве основного аналитического метода исследования использовалась масс-спектрометрия: газообразные продукты лазерного воздействия на образцы углей регистрировались в режиме реального времени квадрупольным масс-спектрометром. Измерения тепловых спектров свечения поверхности образцов углей при лазерном воздействии проводились методом спектральной пирометрии. Продукты абляции таблетированных образцов микрочастиц углей при воздействии лазерного излучения исследовались методом электронной микроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Применение импульсно-периодического и непрерывного режимов лазерного инициирования пиролиза позволяет управлять степенью неравновесности процесса, что приводит к изменению зависимости относительной концентрации газообразных продуктов от интенсивности излучения от сверхлинейной при воздействии интенсивных наносекундных импульсов к линейной при воздействии менее интенсивных микросекундных импульсов и непрерывного излучения.
2. Минеральная составляющая в процессе пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К, инициируемого импульсно-периодическим излучением наносекундной длительности, оказывает каталитический эффект на образование газообразных продуктов, причем величина эффекта снижаются с ростом степени метаморфизма.
3. Каталитический эффект включений, вводимых в деминерализованную матрицу угля марки Б методом пропитки растворами солей, на относительную концентрацию водорода увеличивается в ряду $Mg < Fe < Ca$ в условиях импульсно-периодического лазерного воздействия микросекундной длительности.
4. Использование лазерного излучения непрерывного действия и импульсно-периодического микро- и наносекундной длительности позволяет эффективно управлять вкладом макрокинетических процессов пиролиза угля: деструкцией и абляцией органической массы, образованием газообразных и жидких молекулярных соединений.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась современным высокоточным оборудованием, калибровкой приборов, высокой статистикой экспериментальных измерений, соответствием с литературными данными.

Все экспериментальные данные и результаты расчётов получены автором лично. Обсуждение результатов и подготовка публикаций осуществлялось совместно с научным руководителем и сотрудниками лаборатории энергетических соединений и нанокмполитов ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, что отражено в публикациях.

По материалам диссертации опубликовано 24 работы, из которых 10 статей опубликованы в российских рецензируемых журналах из перечня ВАК и 6 статей в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus. Кроме того, результаты докладывались и обсуждались на конференциях международного, всероссийского, регионального уровня и представлены в 13 сборниках трудов и тезисов докладов.

Работа выполнена в рамках государственного задания Федеральному исследовательскому центру угля и углехимии СО РАН по проектам № 121031500513-4 и 124041100056-6 при поддержке гранта Кемеровской области – Кузбасса (соглашение с № 2 от 22.03.2022) и Российского научного фонда № 22-13-20041.

Диссертация соответствует пунктам паспорта специальности № 5, 6, 7.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 15 таблиц и 30 рисунков. Список литературы состоит из 184 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, поставлена цель и определены задачи работы. Описана научная новизна, научная и практическая значимости, сформулированы защищаемые положения. Обоснована достоверность результатов работы, описан личный вклад автора, апробация работы, указано количество публикаций по теме работы.

В первой главе представлен литературный обзор работ, посвященных различным методам исследования пиролиза углей. Приведены работы, посвященные исследованию изменений молекулярной структуры углей в процессе пиролиза, а также механизмы реакций, приводящих к образованию продуктов пиролиза углей различной степени метаморфизма. Рассмотрены работы, в которых исследуются каталитические процессы, протекающие при пиролизе углей с различным содержанием минеральных включений, вопросы влияния температуры и газовой среды на образование продуктов пиролиза углей. Проанализированы экспериментальные исследования, посвященные пиролизу углей при воздействии одиночных импульсов, импульсно-периодического лазерного излучения различной длительности и непрерывного лазерного излучения. Сделан вывод, что в современных исследованиях отсутствуют сравнительные эксперименты с использованием различных режимов работы лазеров, а существующие литературные данные по лазерному пиролизу углей требуют дополнительных исследований.

Во второй главе описаны подготовка объектов исследования и методика проведения экспериментов. В качестве объектов исследования использовались образцы углей Канско-Ачинского и Кузнецкого угольных бассейнов марок: Б – бурый, ДГ – длиннопламенный газовый, Г – газовый, Ж – жирный, К – коксовый. Для удаления минеральной составляющей угли последовательно обрабатывали растворами HCl и HF, после чего методом влажной пропитки вводили добавки Ca, Mg и Fe в виде растворов соответствующих солей. Уголь измельчали в планетарной мельнице и просеивали через сито (63 мкм). Полученный порошок таблетировали в пресс-форме, доводя плотность образцов до ~ 1 г/см³. Приведены результаты элементного и технического анализа углей, содержания минеральных компонентов, распределения микрочастиц углей по размерам в таблетированных образцах.

В качестве источника лазерного излучения использовался импульсный YAG:Nd³⁺-лазер ($\lambda = 532$ и 1064 нм), с энергией в импульсе до 1 Дж, работающий в режимах модулированной добротности ($\tau = 10$ и 12 нс) и свободной генерации ($\tau = 120$ мкс), а также полупроводниковый диодный лазер непрерывного действия ($P = 12$ Вт, $\lambda = 808$ нм). Для исследования состава газообразных продуктов лазерного пиролиза углей методом масс-спектрометрии использовался газоанализатор QMS 300, SRS. Для исследования температуры поверхности образцов углей методом оптической пирометрии использовался оптический спектрометр АТР2000, Optosky ($\lambda = 200 - 860$ нм). В герметичной экспериментальной камере ($V = 0.83$ л) формировалась инертная среда (аргон) и в процессе воздействия лазерного излучения на образцы угля осуществлялась

регистрация масс-спектров газообразных продуктов и спектров свечения. Из полученных масс-спектров проводились идентификация молекулярных газов и расчет концентрации газообразных продуктов, отнесенной к площади лазерного пучка на поверхности образца, далее называемой относительной концентрацией, в зависимости от условий эксперимента по формуле (1):

$$n_i = P_i / (skT) \quad (1)$$

где P_i – парциальное давление зарегистрированного i -го газообразного продукта, k – постоянная Больцмана, T – температура среды в камере, s – облучаемая площадь образца.

В третьей главе проведены результаты исследования закономерностей образования газообразных продуктов пиролиза углей при использовании различных режимов работы лазеров.

В первом разделе измерение относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности первой ($\tau = 12$ нс, $\lambda = 1064$ нм) и второй гармоник ($\tau = 10$ нс, $\lambda = 532$ нм), производилось при частоте следования импульсов $F = 6$ Гц и числе импульсов $N = 9000$, в диапазоне плотности энергии $H = 0.2 - 0.6$ Дж/см². Газообразными продуктами пиролиза углей марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности, являются газы H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 .

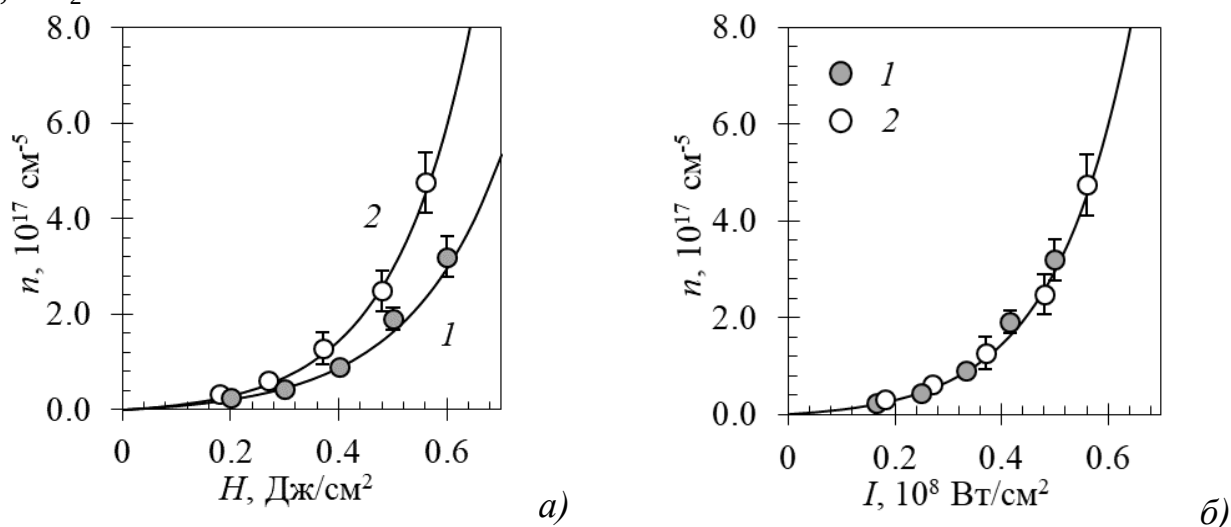


Рисунок 1 – Суммарная относительная концентрация H_2 и CO газообразных продуктов пиролиза угля марки Б при воздействии лазерных импульсов ($N = 9000$); *а* – в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов, *б* – в зависимости от интенсивности лазерных импульсов, 1 – первая гармоника ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 12$ нс), 2 – вторая гармоника ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 10$ нс).

Известно, что при генерации второй гармоники ввиду нелинейности этого процесса происходит, в общем случае, сокращение длительности импульса за счет снижения эффективности преобразования на фронте и спаде импульса первой гармоники. Различие зависимостей относительных концентраций газообразных продуктов лазерного пиролиза таблетированных микрочастиц угля Б от плотности

энергии лазерных импульсов первой и второй гармоник (рисунок 1, а) можно связать с различием длительностей. Использование координат «относительная концентрация газообразных продуктов – средняя интенсивность излучения» приводит к единой зависимости для обеих гармоник неодимового лазера (рисунок 1, б), свидетельствуя о тепловом характере наблюдаемых процессах и отсутствии вклада фотохимических реакций.

Как и для угля марки Б (рисунок 1, б), относительная концентрация газообразных продуктов пиролиза углей марок ДГ, Г, Ж, К увеличивается с ростом интенсивности лазерных импульсов по сверхлинейному закону.

Сверхлинейная зависимость относительной концентрации газообразных продуктов от интенсивности лазерного излучения может быть аппроксимирована экспоненциальной функцией вида:

$$n_i(I) = n_0(e^{\gamma_i I} - 1) \quad (2)$$

где γ_i – энергетическая постоянная термохимических реакций, приводящих к образованию газообразного продукта пиролиза i -ой молекулы; n_0 – константа, не зависящая от I . Подобные выражения характерны для разветвленных цепных процессов.

Согласно другой модели, воздействие интенсивного лазерного излучения приводит к ионизации органической массы угля с дальнейшим развитием электронной лавины, сопровождающейся нагревом вещества. Центры ионизации далее служат первичными центрами деструкции органической массы угля. Поскольку рост концентрации электронов и центров ионизации в лавине оптического пробоя экспоненциально зависит от интенсивности излучения, аналогичную зависимость должна иметь и относительная концентрация продуктов, образуемых в дальнейших термически активируемых процессах. Данные рассуждения обосновывают применимость (2), если зарождение исходных реакционных центров в органической массе угля связано с предпробойными явлениями.

Относительная концентрация газообразных продуктов пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К уменьшается с ростом степени метаморфизма при одинаковых условиях лазерного облучения (рисунок 2). Этот результат является следствием уменьшения содержания водорода и кислорода в углях с ростом степени метаморфизма.

Относительная концентрация газообразных продуктов пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К уменьшается после деминерализации образцов при одинаковых условиях лазерного облучения (рисунок 2). Этот результат позволяет сделать вывод о каталитическом влиянии минеральной составляющей на пиролиз образцов углей при воздействии импульсов наносекундной длительности аналогично ее роли при традиционном нагреве углей в пиролизных печах. Каталитическое влияние минеральных включений наиболее выражено для образца угля марки Б и снижается с ростом степени метаморфизма углей. Суммарная относительная концентрация газообразных продуктов после деминерализации угля марки Б уменьшается приблизительно в 1.5 раза.

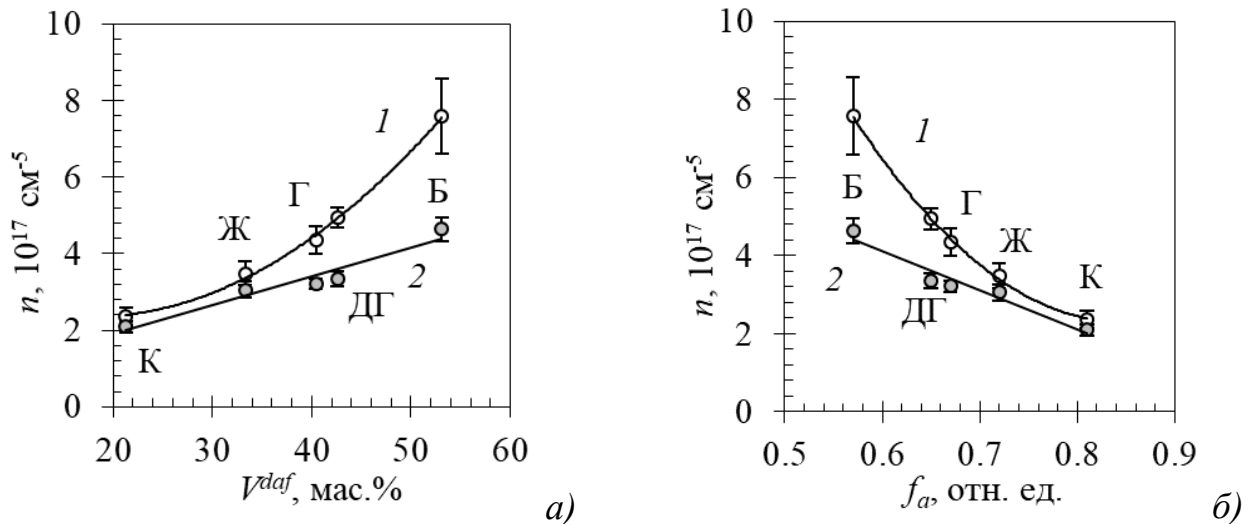


Рисунок 2 – Суммарная относительная концентрация газообразных продуктов лазерного пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К ($\tau = 12 \text{ нс}$, $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $N = 9000$, $H = 0.4 \text{ Дж/см}^2$); а – в зависимости от показателя выхода летучих веществ, б – в зависимости индекса ароматичности углей, 1 – образцы углей исходной генетической зольности, 2 – образцы деминерализованных углей.

Во втором разделе измерение относительной концентрации газообразных продуктов пиролиза угля марки Б при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации первой гармоники ($\tau = 120 \text{ мкс}$, $\lambda = 1064 \text{ нм}$) производилось при частоте следования импульсов $F = 6 \text{ Гц}$ и числе импульсов $N = 9000$, в диапазоне плотности энергии $H = 0.3 - 2.0 \text{ Дж/см}^2$. Продуктами пиролиза угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации, являются газы H_2 , CH_4 , CO и CO_2 (рисунок 3).

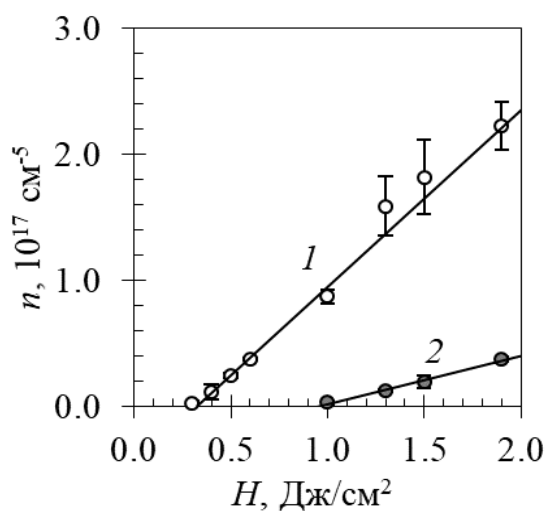
После деминерализации угля марки Б исходной генетической зольности $A^d = 10.5 \text{ мас.}\%$ до содержания золы $A^d = 0.5 \text{ мас.}\%$ критическая плотность энергии H_0 , необходимая для инициирования образования H_2 , CO и CO_2 в продуктах пиролиза, возрастает в ~ 3 раза (рисунок 3). Для H_2 значение H_0 составляет 0.3 и 0.9 Дж/см^2 для образцов с исходной генетической зольностью и деминерализованных соответственно (рисунок 3, а). Для CO соответствующие значения H_0 равны 0.3 и 1.0 Дж/см^2 (рисунок 3, б). Для CO_2 значения H_0 составляют 0.2 и 0.6 Дж/см^2 (рисунок 3, в).

Относительные концентрации газообразных продуктов H_2 , CO , CO_2 линейно возрастают с ростом плотности энергии лазерного излучения (рисунок 3).

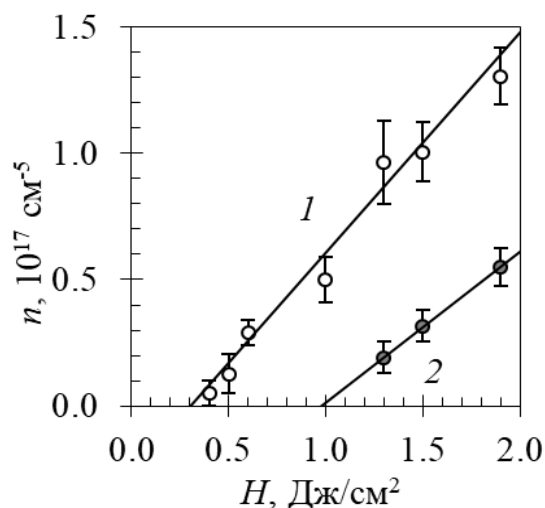
Семейство прямых рисунка 3 можно аппроксимировать выражением (3):

$$n_i = k_i \cdot (H - H_0) \quad (3)$$

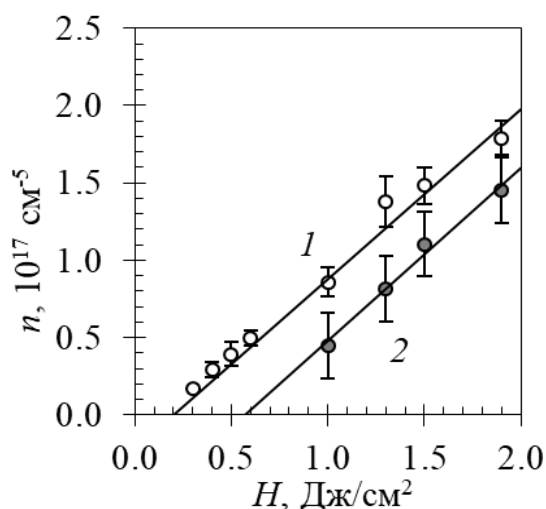
где k_i – эффективный размерный параметр, характеризующий среднее значение относительной концентрации i -го газообразного продукта при облучении импульсом с единичной плотностью энергии (угловой коэффициент).



а)



б)



в)

Рисунок 3 – Относительные концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов микрочастиц угля марки Б в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов ($\tau = 120$ мкс, $\lambda = 1064$ нм, $N = 9000$); а – H_2 , б – CO , в – CO_2 , 1 – образцы исходной генетической зольности, 2 – деминерализованные образцы.

Угловым коэффициент k линейной зависимости относительной концентрации H_2 от плотности энергии лазерного излучения в ~ 3.5 раза выше для образцов исходной генетической зольности, чем для деминерализованных.

Увеличение критического значения плотности энергии образования газообразных продуктов и снижение углового коэффициента зависимости в случае водорода после деминерализации угля свидетельствуют о каталитическом влиянии минеральной части на пиролиз образцов углей при воздействии лазерного излучения микросекундной длительности.

После пропитки деминерализованного угля марки Б солью кальция содержание Са в образце угля возрастает с 0.78 мас.% до 5.88 мас.%. Угловым коэффициент k линейной зависимости относительной концентрации H_2 для образца с 5.88 мас.% Са в ~ 3 раза выше, чем для образца с 0.78 мас.% Са без изменения критического значения плотности энергии образования водорода (рисунок 4).

Относительные концентрации CO и CO_2 в газообразных продуктах лазерного пиролиза в погрешности измерений слабо отличается для образцов деминерализованного угля марки Б и пропитанных солью кальция. Относительные концентрации CH_4 в продуктах пиролиза всех типов образцов угля марки Б незначительны.

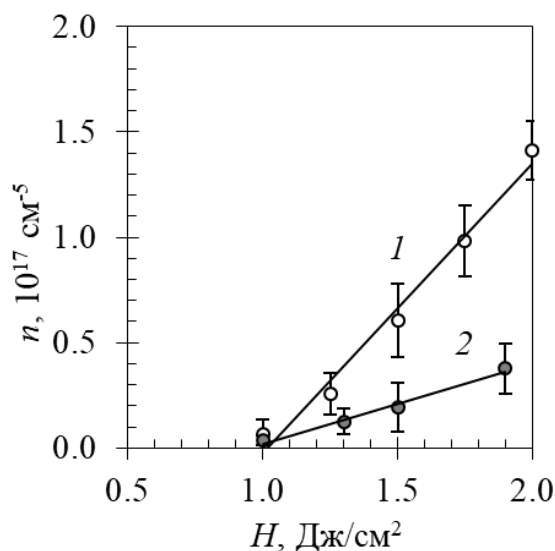


Рисунок 4 – Относительные концентрации H_2 в газообразных продуктах пиролиза угля марки Б в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов в момент окончания лазерного воздействия ($N = 9000$, $H = 1.0 - 2.0 \text{ Дж/см}^2$); содержание Са в образце угля: 1 – 5.88 мас.%, 2 – 0.78 мас.%.

Относительная концентрация H_2 в газообразных продуктах пиролиза деминерализованного угля марки Б линейно возрастает с увеличением степени пропитки микрочастиц угля солями Са, Fe и Mg, что обусловлено их каталитическим влиянием (рисунок 5).

Угловые коэффициенты линейных зависимостей составляют 0.2, 0.1, 0.07 для солей кальция, железа и магния соответственно. Влияние пропитки солями металлов на образование CO , CO_2 и CH_4 в продуктах лазерного пиролиза деминерализованного угля марки Б незначительно.

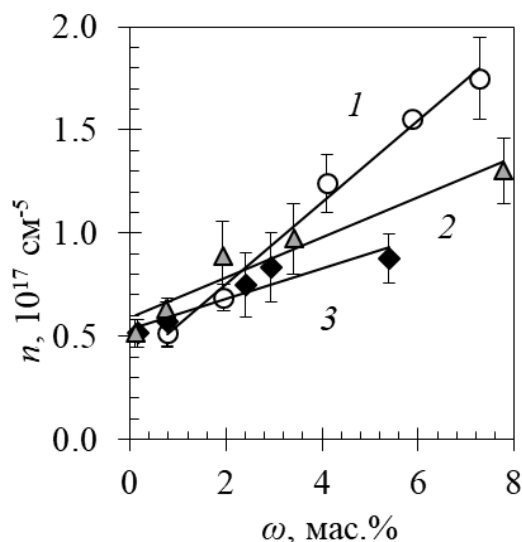


Рисунок 5 – Относительная концентрация H_2 в газообразных продуктах пиролиза деминерализованного угля марки Б в зависимости от содержания включений ($\tau = 120 \text{ мкс}$, $\lambda = 1064 \text{ нм}$, $N = 9000$, $H = 2 \text{ Дж/см}^2$); 1 – Са, 2 – Fe, 3 – Mg.

В третьем разделе измерение относительной концентрации газообразных продуктов пиролиза угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в непрерывном режиме ($\lambda = 808$ нм) производилось в течении $t = 1500$ с в диапазоне интенсивности излучения $I = 45 - 125$ Вт/см². Продуктами пиролиза угля марки Б при воздействии непрерывного лазерного излучения являются газы H₂, CO и CO₂ (рисунок 6).

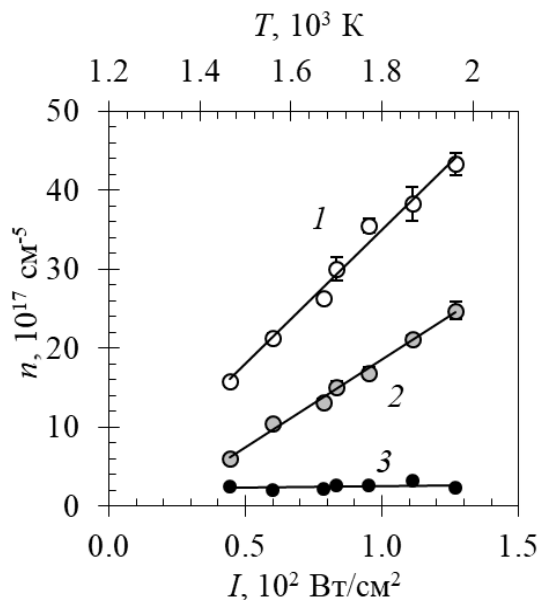


Рисунок 6 – Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза образца угля марки Б в зависимости от интенсивности непрерывного лазерного излучения и температуры на поверхности образца угля ($t = 1500$ с); 1 – H₂, 2 – CO, 3 – CO₂.

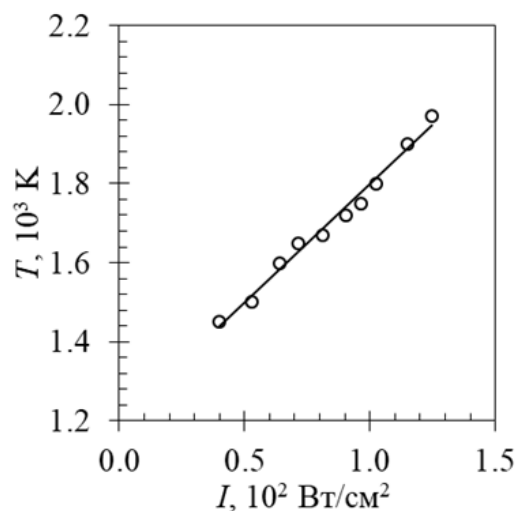


Рисунок 7 – Температура на поверхности образца угля марки Б в зависимости от интенсивности непрерывного лазерного излучения.

Относительные концентрации H₂ и CO в газообразных продуктах пиролиза угля марки Б линейно возрастают с ростом интенсивности непрерывного лазерного излучения (рисунок 6). Относительная концентрация CO₂ в газообразных продуктах пиролиза незначительна.

Исходя из измерений теплового спектра свечения, температура на поверхности образца угля марки Б линейно возрастает в диапазоне $T = 1400 - 2100$ К с ростом интенсивности лазерного излучения в диапазоне $I = 40 - 125$ Вт/см² (рисунок 7). На рисунке 6 представлены результаты относительной концентрации продуктов в зависимости от температуры на поверхности образца угля на вспомогательной оси, полученной из данных рисунка 7.

В первые несколько минут в процессе лазерного пиролиза образца угля на подложке образуется значительное количество смолы ~ 20 % от массы исходного образца, образование которой характерно для процесса пиролиза в условиях медленного нагревания (рисунок 8).

Данный результат можно интерпретировать следующим образом. При воздействии лазерного излучения непрерывной длительности происходит быстрый нагрев поверхности до высоких температур и появление теплового потока от

нагретой поверхности в глубину образца. Этот процесс инициирует протекание термохимических реакций в глубине образца, характерных для низко- и среднетемпературного пиролиза с образованием жидких продуктов.

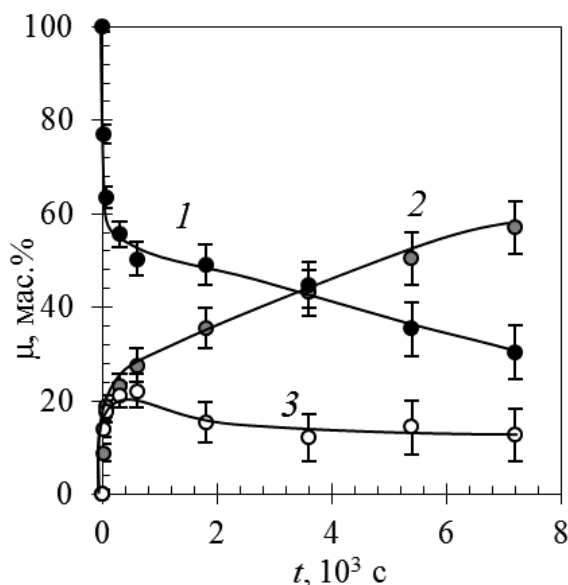


Рисунок 8 – Доля потерянной массы образца угля (1), газообразных продуктов (2) и смолы (3) в зависимости от длительности лазерного воздействия.

В четвертом разделе проведены сравнительные исследования закономерностей образования и состава газообразных продуктов пиролиза угля марки Б для рассмотренных в работе видов лазерного излучения: импульсно-периодического излучения неодимового лазера, работающего в режимах модулированной добротности и свободной генерации, и полупроводникового лазера, работающего в непрерывном режиме.

Плотность энергии импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности первой гармоники, составляла $H = 0.75 \text{ Дж/см}^2$, частота следования импульсов $F = 6 \text{ Гц}$, облучаемая площадь образца $s = 0.3 \text{ см}^2$. Плотность энергии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации первой гармоники, составляла $H = 6.0 \text{ Дж/см}^2$, облучаемая площадь образца $s = 0.07 \text{ см}^2$. Интенсивность лазерного излучения непрерывного действия составляла $I = 125 \text{ Вт/см}^2$, облучаемая площадь образца $s = 0.07 \text{ см}^2$.

Конверсия в газообразные продукты пиролиза угля марки Б при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режимах модулированной добротности составляет величину 10 %, а при воздействии излучения лазеров, работающих в режимах свободной генерации и непрерывном достигает 60 % (рисунок 9).

Во время воздействия лазерных импульсов на образцы углей происходит абляция вещества с вылетом микрочастиц угля. Более низкая конверсия в газообразные продукты пиролиза при импульсно-периодическом воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности, предположительно связана с быстрым выносом угольного вещества из области лазерного воздействия.

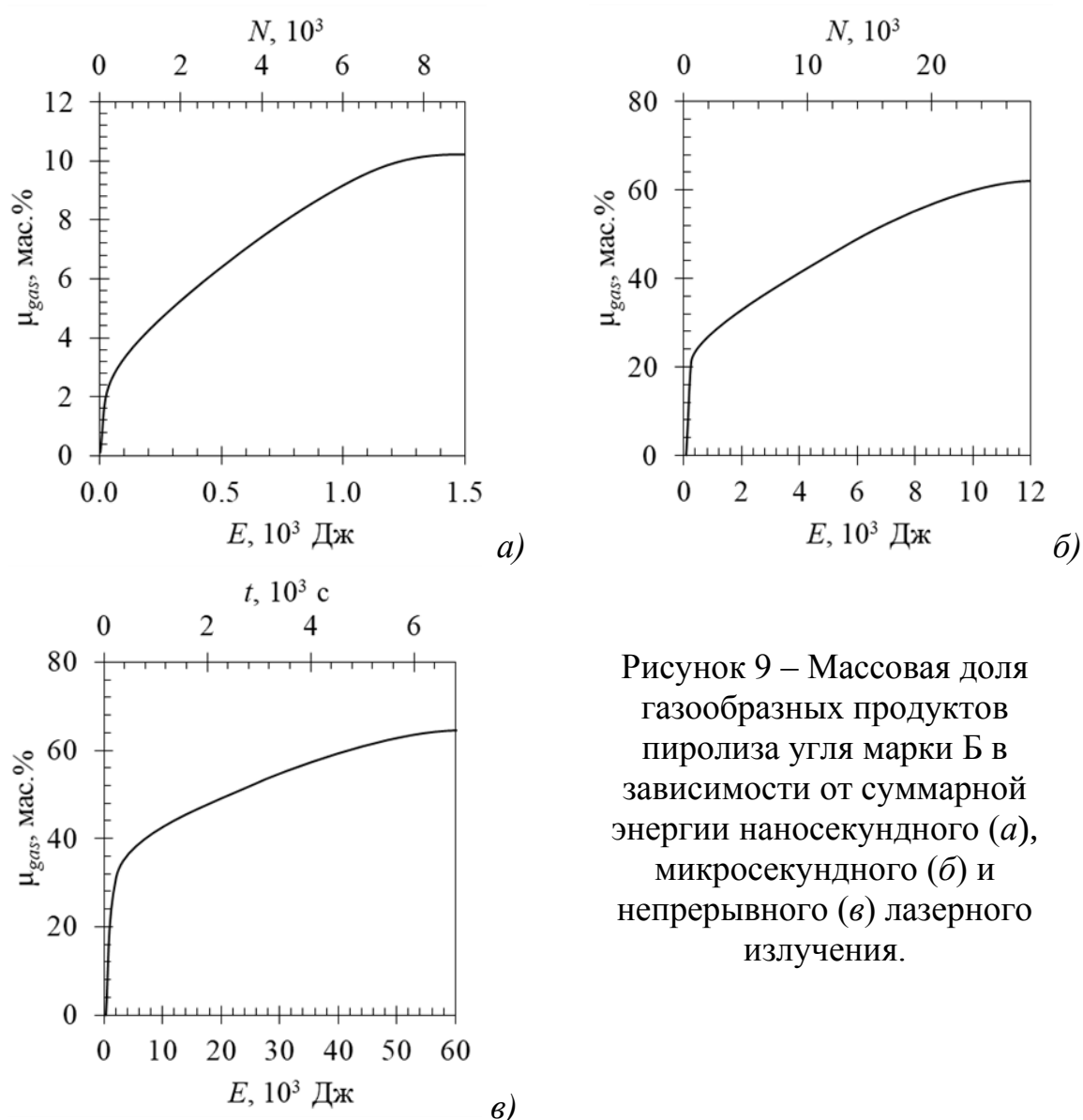


Рисунок 9 – Массовая доля газообразных продуктов пиролиза угля марки Б в зависимости от суммарной энергии наносекундного (а), микросекундного (б) и непрерывного (в) лазерного излучения.

С помощью сканирующей электронной микроскопии выполнены снимки напыленных на медную пластину слоев, образованных при лазерном пиролизе микрочастиц углей, в режимах обратно рассеянных электронов и характеристических рентгеновских лучей (рисунок 10).

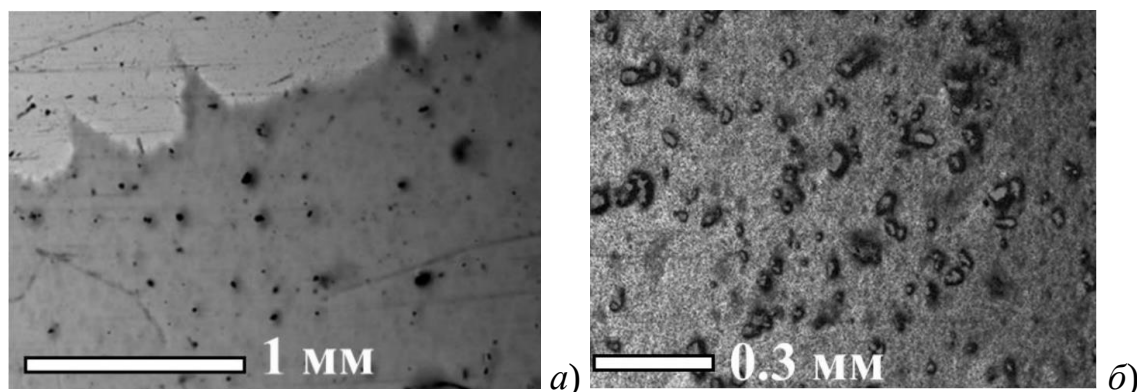


Рисунок 10 – Микрофотографии частиц угля, напыленных на медную пластину в результате лазерного воздействия на образцы углей марок Г (а) и Б (б) импульсов наносекундной длительности с плотностью энергии $H = 0.5 \text{ Дж/см}^2$.

На полученных микрофотографиях зафиксированы дискретные микрочастицы углей размером 10 – 50 мкм и сплошная пленка, напыленная на медную пластину. Состав микрочастиц соответствует частично карбонизованному материалу углей, а сплошная пленка состоит из аморфного углерода. Таким образом, во время воздействия лазерных импульсов на образцы углей происходит их абляция с вылетом дисперсных микрочастиц, нагрев и испарение атомов углерода.

Величина аблированной массы линейно возрастает с ростом плотности энергии лазерного излучения. Угловой коэффициент линейной зависимости массовой доли продуктов абляции образцов угля марки Б от плотности энергии импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности, в ~ 8.5 раз выше, чем при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации (рисунок 11).

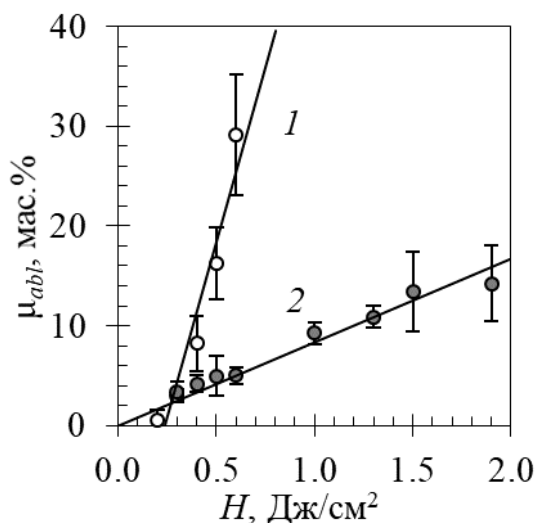


Рисунок 11 – Массовая доля продуктов абляции от исходного образца угля марки Б в зависимости от плотности энергии импульсов лазера, работающего в различных режимах ($N = 9000$); 1 – модулированной добротности, 2 – свободной генерации.

Для оценки изменения элементного состава угля марки Б в процессе пиролиза из абсолютных масс элементов в органической массе исходного образца вычитали их массы в газообразных продуктах.

С ростом суммарной энергии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности, элементный состав органической массы образца угля (С, О, Н) меняется незначительно (рисунок 12, а).

С ростом суммарной энергии излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации и непрерывном режимах, содержание водорода и кислорода в угле марки Б снижается, а содержание углерода увеличивается вследствие карбонизации органической массы образца угля (рисунок 12, б, в).

Снижение конверсии в газообразные продукты пиролиза при импульсно-периодическом воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности относительно режимов свободной генерации и непрерывного излучения, а также слабое изменение элементного состава при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности, связано

со значительным вкладом выноса массы при абляции частично карбонизованных микрочастиц углей из зоны облучения (рисунок 11).

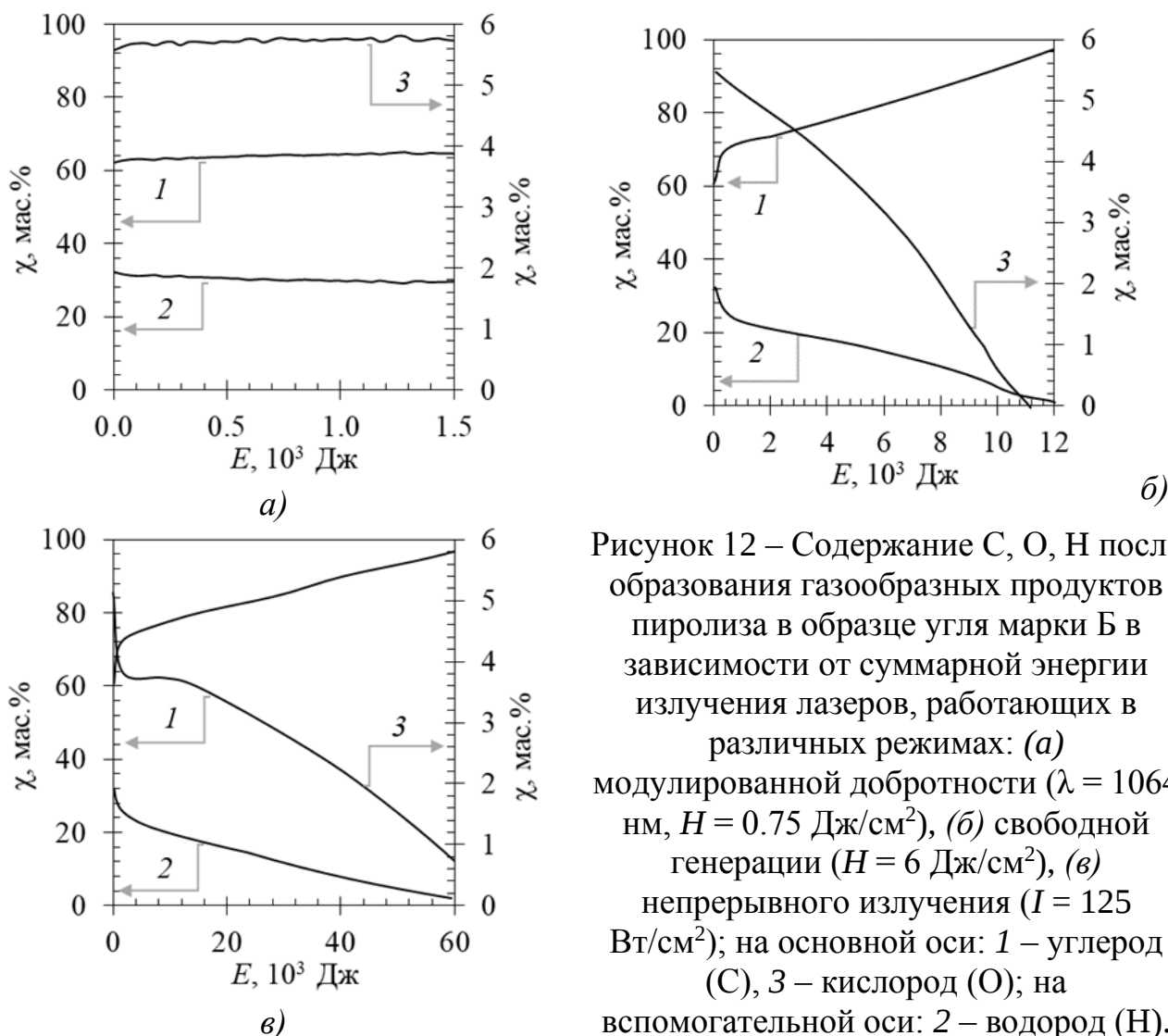


Рисунок 12 – Содержание С, О, Н после образования газообразных продуктов пиролиза в образце угля марки Б в зависимости от суммарной энергии излучения лазеров, работающих в различных режимах: (а) модулированной добротности ($\lambda = 1064$ нм, $H = 0.75$ Дж/см²), (б) свободной генерации ($H = 6$ Дж/см²), (в) непрерывного излучения ($I = 125$ Вт/см²); на основной оси: 1 – углерод (С), 3 – кислород (О); на вспомогательной оси: 2 – водород (Н).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили сформулировать основы моделей сложных термохимических процессов образования газообразных молекулярных соединений в продуктах пиролиза углей при воздействии мощных потоков энергии импульсно-периодического излучения лазеров, работающих в режимах модулированной добротности, свободной генерации и непрерывного действия.

Результаты экспериментов подтверждают целесообразность использования лазеров для исследования механизмов термохимических превращений и разработки технологий получения газообразных молекулярных соединений в условиях высокоскоростного и высокотемпературного нагрева угля.

Основные результаты и выводы:

1. Продуктами пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности ($F = 6$ Гц, $H = 0.2 - 0.75$ Дж/см²) первой ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 12$ нс) и второй ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 10$ нс) гармоник являются газы H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 . Продуктами пиролиза угля марки Б при воздействии лазера, работающего в режиме свободной генерации ($F = 6$ Гц, $H = 0.3 - 6.0$ Дж/см²) первой ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс) гармоники являются газы H_2 , CH_4 , CO , CO_2 . Продуктами пиролиза угля марки Б при воздействии лазера, работающего в непрерывном режиме ($I = 45 - 125$ Вт/см², $\lambda = 808$ нм) являются газы H_2 , CO , CO_2 .
2. Снижение интенсивности лазерного излучения при переходе с импульсно-периодического воздействия нано- и микросекундной длительности к непрерывному режиму воздействия приводит к снижению степени неравновесности в сложных термохимических процессах карбонизации, изменению макрокинетической картины лазерного пиролиза угля и росту вклада реакций образования жидких и газообразных молекулярных соединений в продуктах пиролиза.
3. Особенностью пиролиза при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения наносекундной длительности является сильный вклад абляционных процессов с выбросом как газов, так и твердых частично карбонизованных частиц угля, что приводит к сверхлинейной зависимости относительной концентрации газообразных молекулярных соединений от интенсивности потоков лазерной энергии и сохранению исходного атомного состава угля в ходе пиролиза при сильном уменьшении массы образцов.
4. Минеральная составляющая в углях марок Б, ДГ, Г, Ж, К при пиролизе оказывает каталитический эффект на процессы образования газообразных молекулярных соединений в условиях воздействия импульсно-периодического лазерного излучения наносекундной длительности.
5. Введение солей кальция, железа и магния в деминерализованный уголь марки Б методом пропитки приводит к увеличению выхода водорода в газообразных продуктах пиролиза при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения микросекундной длительности. Генетическая зольность углей дает более выраженный каталитический эффект образования газообразных молекулярных соединений, чем искусственно введенная указанным методом.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК

1. Крафт, Я. В. Пиролиз бурого угля под воздействием частотно-импульсного наносекундного лазерного излучения / Я. В. Крафт, Б. П. Адуев, **В. Д. Волков** [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30, № 5. – С. 517–525. – DOI 10.15372/KhUR2022409.
2. Крафт, Я. В. Пиролиз каменных углей под воздействием наносекундного лазерного излучения / Я. В. Крафт, Б. П. Адуев, **В. Д. Волков** [и др.] // Кокс и химия. – 2023. – № 9. – С. 8–17. – DOI 10.52351/00232815_2023_03_8.
3. Адуев, Б. П. Пиролиз микрочастиц бурого угля, инициируемый воздействием импульсов наносекундной длительности первой гармоники неодимового лазера / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков** // Квантовая электроника. – 2023. – Т. 53, № 9. – С. 731–737.
4. Адуев, Б. П. Лазерный пиролиз бурого угля с различным содержанием минеральных включений / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков**, Я. В. Крафт, Н. В. Нелюбина // Кокс и химия. – 2024. – № 11. – С. 7–16. – DOI 10.52351/00232815_2024_11_7.
5. Адуев, Б. П. Лазерный пиролиз высокометаморфизованных углей / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков**, Н. В. Нелюбина // Химия в интересах устойчивого развития. – 2024. – Т. 32, № 6. – С. 795–802. – DOI 10.15372/KhUR2024612.
6. Адуев, Б. П. Влияние деминерализации на пиролиз бурого угля при импульсном лазерном воздействии / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков**, Н. В. Нелюбина // Химическая физика. – 2025. – Т. 44, № 10. – С. 3–15. – DOI 10.7868/S3034612625100016.
7. Адуев, Б. П. Пиролиз углей при воздействии наносекундными импульсами первой и второй гармоник неодимового лазера / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков**, А. Ю. Митрофанов // Квантовая электроника. – 2025. – Т. 55, № 1. – С. 45–52.
8. Адуев, Б. П. Пиролиз микрочастиц углей при воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности / Б. П. Адуев, Я. В. Крафт, **В. Д. Волков**, Н. В. Нелюбина // Физика горения и взрыва. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 35–51. – DOI 10.15372/FGV2023.9422.
9. Адуев, Б. П. Пиролиз микрочастиц бурого угля при воздействии лазерных импульсов различной длительности / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков**, Д. Р. Нурмухаметов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2025. – Т. 33, № 6. – С. 705–712. – DOI 10.15372/KhUR2025698.
10. Адуев, Б. П. Лазерный пиролиз бурого угля с включениями металлов Ca, Mg, Fe / Б. П. Адуев, Н. В. Нелюбина, **В. Д. Волков** // Химическая физика. – 2026. – Т. 45, № 4. – С. 17–30. – DOI 10.7868/S3034612626040028.

Статьи в рецензируемых журналах, не входящих в список ВАК)

11. Kraft, Ya. V. Pyrolysis of High Volatile C Bituminous Coal under the Action of Nanosecond Laser Radiation / Ya. V. Kraft, B. P. Aduiev, **V. D. Volkov** [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2022. – Vol. 24, No. 3. – P. 173–181. – DOI 10.18321/ectj1430.

Тезисы докладов конференций различного уровня

12. Адуев, Б. П. Пиролиз низкометаморфизованного каменного угля под воздействием наносекундного лазерного излучения / Б. П. Адуев, Я. В. Крафт, **В. Д. Волков** [и др.] // Углекислотная и экология Кузбасса : сборник тезисов докладов XI Международного Российско-Казахстанского симпозиума, Кемерово, 04–06 июня 2022 года. – Кемерово : Федеральный исследовательский центр угля и углекислотной Сибирского отделения Российской академии наук, 2022. – С. 50. – DOI 10.53650/9785902305651_50.
13. **Волков, В. Д.** Анализ газообразных продуктов пиролиза бурого угля лазерными импульсами различных длин волн / **В. Д. Волков** // Развитие – 2023 : сборник трудов конференции, Кемерово, 11–13 мая 2023 года. – Кемерово : ФИЦ УУХ СО РАН, 2023. – С. 87–96.
14. Крафт, Я. В. Пиролиз газовых и жирных углей наносекундными лазерными импульсами второй гармоники / Я. В. Крафт, Б. П. Адуев, Н. В. Нелюбина, **В. Д. Волков** // Углекислотная и экология Кузбасса : XII Международный российско-казахстанский симпозиум : сборник тезисов докладов, Кемерово, 03–06 июля 2023 года. – Кемерово : Федеральный исследовательский центр угля и углекислотной Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 51.
15. **Волков, В. Д.** Пиролиз бурого угля инфракрасными лазерными импульсами наносекундной длительности / **В. Д. Волков**, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Кузбасс: образование, наука, инновации : материалы XI Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2023 года. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2023. – С. 414–418.
16. Aduiev, B. P. Pyrolysis of coals under the influence of nanosecond laser radiation / B. P. Aduiev, Ya. V. Kraft, **V. D. Volkov** [et al.] // Pulsed lasers and laser applications : materials of the 16th International Conference AMPL-2023, Tomsk, 10–15 сентября 2023 года. – Tomsk : Общество с ограниченной ответственностью «СТТ», 2023. – Р. 203–204.
17. **Волков, В. Д.** Анализ газообразных продуктов лазерного пиролиза микрочастиц углей / В. Д. Волков // Развитие – 2024 : научное электронное издание, Кемерово, 14–16 мая 2024 года. – Кемерово : Федеральный исследовательский центр угля и углекислотной Сибирского отделения Российской академии наук, 2024. – С. 72–83.
18. **Волков, В. Д.** Пиролиз бурого угля при воздействии наносекундного лазерного излучения различных длин волн / **В. Д. Волков** // Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации» : материалы XII Инновационного конвента, Кемерово, 08 февраля 2024 года. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2024. – С. 339–343.
19. Адуев, Б. П. Пиролиз углей при воздействии наносекундных импульсов первой и второй гармоник неодимового лазера / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков**, А. Ю. Митрофанов, Н. В. Нелюбина // XII Всероссийская конференция с международным участием «Горение топлива: теория, эксперимент, приложения» : сборник тезисов докладов, Новосибирск, 11–14 ноября 2024 года. – Новосибирск : ИТ СО РАН, 2024. – С. 7.

20. **Volkov, V. D.** Coals pyrolysis under nanosecond laser pulses influence / **V. D. Volkov, B. P. Aduев** // 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2024) : abstracts, Tomsk, September 16–21, 2024. – Tomsk : Akademizdat Publishing, 2024. – P. 486.
21. Адуев, Б. П. Пиролиз высокометаморфизированных углей лазерными импульсами второй гармоники / Б. П. Адуев, **В. Д. Волков**, Н. В. Нелюбина // Углекислотная и экология Кузбасса-2024 : XIII Международный Российско-Казахстанский симпозиум : сборник тезисов докладов, Кемерово, 15–17 октября 2024 года. – Кемерово : Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН, 2024. – С. 11.
22. **Волков, В. Д.** Влияние включений хлоридов магния и железа на выход газообразных продуктов лазерного пиролиза бурого угля / **В. Д. Волков** // Развитие – 2025 : научное электронное издание, Кемерово, 14–15 мая 2025 года. – Кемерово : ФИЦ УУХ СО РАН, 2025. – С. 98–109.
23. **Волков, В. Д.** Влияние включений кальция на выход газообразных продуктов лазерного пиролиза микрочастиц бурого угля / **В. Д. Волков**, Б. П. Адуев, Н. В. Нелюбина // XIII Инновационный конвент «Кузбасс: образование, наука, инновации», посвященный 80-й годовщине победы в Великой Отечественной войне 1941-1945 годов : сборник тезисов докладов : в 2 частях, Кемерово, 14 февраля 2025 года. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2025. – Ч. 1 – С. 354–356.
24. **Волков, В. Д.** Пиролиз микрочастиц углей при воздействии непрерывного лазерного излучения / **В. Д. Волков** // Инновационный конвент "Кузбасс: образование, наука, инновации" : сборник тезисов докладов, Кемерово, 13 февраля 2026 года. – Кемерово : Кемеровский государственный университет, 2026. – С. 466–468.

Подписано в печать 23.07.2026 г. Формат 60×841/16.
Гарнитура Times New Roman. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 1,0. Тираж 80 экз. Заказ № 125.

Отпечатано в салоне оперативной печати «Яркий мир»
650099, г. Кемерово, ул. 50 лет Октября, 21
Тел.: +7(3842)75-42-22
E-mail: yar_mir@mail.ru