

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное научное учреждение
Федеральный исследовательский центр угля и углехимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

ВОЛКОВ ВАЛЕРИЙ ДМИТРИЕВИЧ

**ПИРОЛИЗ МИКРОЧАСТИЦ УГЛЕЙ
ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ**

специальность 1.4.4. «Физическая химия»

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Адуев Б. П.

Кемерово 2026

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	12
1.1. Исследования процессов пиролиза углей.....	12
1.1.1. Реакции образования продуктов пиролиза углей.....	12
1.1.2. Каталитический пиролиз углей	17
1.2. Исследования воздействия лазерного излучения на угли	21
1.2.1. Лазерное зажигание и горение углей.....	21
1.2.2. Лазерный пиролиз углей	26
1.3. Основные выводы по литературному обзору	32
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ	34
2.1. Физико-химические исследования углей	34
2.2. Подготовка таблетированных образцов микрочастиц углей	37
2.3. Методика проведения исследований газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов углей масс-спектрометрическим методом ..	41
2.3.1. Схема экспериментальной установки.....	41
2.3.2. Калибровка газоанализатора	44
2.3.3. Расчёт относительной концентрации газообразных продуктов.....	48
2.4. Методика проведения исследований температуры поверхности образцов углей при воздействии лазерного излучения методом спектральной пирометрии.....	50
ГЛАВА 3. ПИРОЛИЗ УГЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРОВ, РАБОТАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ	52
3.1. Воздействие импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности	52

3.1.1. Пиролиз углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии импульсов первой и второй гармоники.....	52
3.1.2. Пиролиз углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К исходной генетической зольности и деминерализованных	59
3.1.3. Основные результаты по пиролизу углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности.	63
3.2. Воздействие импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации	64
3.2.1. Пиролиз угля марки Б исходной генетической зольности и деминерализованного	64
3.2.2. Пиролиз образцов деминерализованного угля марки Б с включениями Са, Mg, Fe	71
3.2.3. Основные выводы по пиролизу угля марки Б при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации.	78
3.3. Воздействие излучения лазера, работающего в непрерывном режиме.....	79
3.3.1. Пиролиз угля марки Б при фиксированной интенсивности и различной длительности лазерного воздействия	79
3.3.2. Пиролиз углей при различной интенсивности лазерного воздействия.....	82
3.3.3. Основные выводы по пиролизу угля марки Б при воздействии лазера, работающего в непрерывном режиме.	86
3.4. Сравнение результатов пиролиза угля марки Б при воздействии лазеров, работающих в различных режимах.....	87
3.4.1. Конверсия бурого угля в газообразные продукты пиролиза	87

3.4.2. Исследование продуктов абляции при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения	89
3.4.3. Изменение элементного состава угля в процессе пиролиза	93
3.4.4. Основные результаты по сравнению пиролиза угля марки Б при воздействии лазеров, работающих в различных режимах ...	96
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	97
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	99

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Уголь является одним из самых ценных и распространённых видов ископаемого топлива. Он обеспечивает до 37% мирового производства электроэнергии и до 70% необходимого кокса для выплавки стали [1]. В настоящее время угольная промышленность сталкивается с серьезными вызовами, связанными с ужесточением экологических требований, новыми экономическими факторами и смещением интереса потребителей к другим видам энергии [2-4].

Ключевым фактором структурного преобразования угольной промышленности выступает переход от прямого сжигания к глубокой переработке сырья [4]. Внедрение технологии пиролиза увеличивает экономическую отдачу за счет получения продуктов с высокой добавленной стоимостью вместо его прямого сжигания с выбросом вредных веществ, таких как парниковые газы, окислы серы и летучая зола, что позволяет снизить экологическую нагрузку. Низкомолекулярные газообразные продукты пиролиза (H_2 , CO, CH_4 и др.) могут использоваться как топливо и химическое сырьё, например в получении аммиака, метанола, углеводородов [5], в нефтепереработке и металлургии, что способствует решению комплексной задачи рационального использования углей, особенно бурых.

Лазерный пиролиз – метод термохимического разложения вещества, в котором источником тепла выступает лазерное излучение. В отличие от традиционных методов пиролиза угля, например, при использовании пиролизных печей, воздействие лазерного излучения имеет ряд преимуществ, таких как возможность проведения оптических наблюдений *in situ*, достижение высоких температур и скоростей нагрева, простота регулирования временных и энергетических параметров и минимизация тепловых потерь в условиях бесконтактного подвода энергии [6,7].

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 интенсивности излучения составляет величину до $10^2 - 10^3$ Вт/см².

Актуальность работы 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 становится 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

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 [8]. Значительная часть исследований пиролиза угля проведена в условиях низко- и среднескоростного нагрева угля ($10^{-1} - 10^2$ К/с) [9,10]. Известно, что при пиролизе угля с увеличением температуры и скорости нагрева возрастает конверсия угля в низкомолекулярные газы [11,12]. Высокие скорости нагрева (до $\sim 10^8$ К/с) и температуры (до ~ 4000 К) при термическом разложении углей можно достичь с применением лазерного излучения [6].

Лазерные методы пиролиза угля, несмотря на их потенциал, остаются недостаточно изученными. В современных исследованиях отсутствуют сравнительные эксперименты с использованием различных режимов работы лазеров, в то время как механизмы, протекающие в процессе пиролиза, могут

различаться в зависимости от режима лазерного излучения [11]. В связи с этим литературные данные по интерпретации лазерного пиролиза могут сильно различаться.

В работах акад. РАН Исмагилова З. Р., проф. Адуева Б. П., Крафт Я. В. выполнено исследование термического разложения микрочастиц бурого угля исходной генетической зольности [13] и деминерализованного [14] при воздействии импульсов неодимового лазера в инертной среде [15]. Результаты предыдущих исследований показали, что минеральные компоненты угля оказывают каталитическое воздействие на образование газообразных продуктов в процессе лазерного пиролиза и формирование столбчатой [13] и пористой [14] структуры поверхности образца под действием лазерного излучения [15]. Данная работа развивает и дополняет положения, изложенные в работах [13–15].

Цель работы

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

Задачи работы

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 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.

Практическая значимость работы

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 наносекундных импульсов к линейной при воздействии 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 работы

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 нанокомпозитов ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, что отражено в публикациях.

По материалам диссертации опубликовано 24 работы [16-39], из которых 10 статей опубликованы в российских рецензируемых журналах из

перечня ВАК [16-25] и 6 статей в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus [21-26]. Кроме того, результаты докладывались и обсуждались на конференциях международного, всероссийского, регионального уровнях и представлены в 13 сборниках трудов и тезисов докладов [27-39].

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4 – Физическая химия (физико-математические науки) в части развития модельных представлений о макрокинетике, механизмах сложных химических процессов и химических превращений молекулярных соединений при воздействии внешних электромагнитных полей (лазерное излучение), экстремально высоких температур, потоков энергии и массы в неравновесных системах (пп. 5, 6, 7).

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 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.

Автор выражает благодарность научному руководителю д.ф.-м.н., проф. Адуеву Б. П., а также коллегам д.ф.-м.н., проф. Нурмухаметову Д. Р., к.х.н. Нелюбиной Н. В., к.ф.-м.н. Белокурову Г. М., к.ф.-м.н., доц. Митрофанову А. Ю., к.ф.-м.н. Лискову И. Ю., к.ф.-м.н. Крафт Я. В. за помощь в проведении исследований, поддержку и обсуждение результатов работы.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Пиролиз угля – это сложная совокупность химических и физических процессов термического разложения угля, протекающих при нагреве до высоких температур в инертной среде (без доступа кислорода). Продуктами пиролиза угля являются твердые вещества (кокс, полукокс) [40-48], жидкости (смолы) [12,41,44-65] и газы (H_2 , CO , CH_4 и др.) [6,44-49,61-89].

Исследования газообразных продуктов пиролиза углей в работах проводились с использованием методов газовой хроматографии [12,42-44,58-62,80,87-94] и масс-спектрометрии [12,13,42-44,58-62,72-80,91-98]. Методом термогравиметрического анализа [12,15,57,58,62,63,78-84,92,96-110] исследовался процесс пиролиза углей при различных скоростях нагрева. Методами инфракрасной спектроскопии [9,42-44,57,79-82,85,91,92,108-112], спектроскопии ядерного магнитного резонанса на ядрах углерода-13 [97-99,108], спектроскопии комбинационного рассеяния [57,97,98,111,112], сканирующей электронной микроскопии [14,42,61,113] проведены исследования изменений химической структуры угля в процессе пиролиза. С помощью различных теоретических методов [41,66,92,98-101,114,115] проведены моделирования процессов пиролиза углей и расчеты изменения их структуры, кинетических параметров и возможных реакций пиролиза.

1.1. Исследования процессов пиролиза углей

1.1.1. Реакции образования продуктов пиролиза углей

В работе [66] показано, что первичные реакции разложения угля начинаются с внутримолекулярных изменений, таких как разрыв нестабильных связей $C-C$ и $C-O$. Реакции образования летучих соединений приводит к снижению содержания алифатических соединений и фенолов и увеличению содержания аренов и полярных соединений [80].

Начальный путь образования CO – декарбонилирование карбонильной или карбоксильной группы, в то время как CO_2 в основном образуется путем переноса водорода и декарбоксилирования карбоксильных групп [66]. CH_4 может образовываться в основном путем отрыва атома водорода свободным

радикалом CH_3 от гидроксильной группы. H_2 образуется путем связывания двух атомов водорода из одной или двух групп, что делает остаточные фрагменты более стабильными, и может реагировать с кислородсодержащими свободными радикалами или ненасыщенными связями [66].

Проницаемость образцов каменного угля экспоненциально увеличивается с ростом температуры, что свидетельствует о значительных структурных изменениях, произошедших в образцах в процессе пиролиза [116], например разрыв различных типов химических связей с различной энергией активации [100].

После пиролиза ароматическая доля в структуре угольного остатка увеличивается, количество ненасыщенных связей в угле уменьшается, структура угля становится более стабильной и зрелой [85]. Алифатические углероды постепенно превращаются в ароматические, и ароматические кластеры увеличиваются как в размере, так и в весе с повышением качества угля в процессе пиролиза [114]. Боковые цепи ароматических кластеров укорачиваются и удаляются, что повышает ароматичность [114]. Потеря массы в процессе пиролиза угля обусловлена в основном выделением влаги, разложением макромолекул угля и поликонденсацией ароматических соединений [79]. Поверхность образца угля в процессе пиролиза находится в расплавленном состоянии и постепенно затвердевает [41].

В работе [117] результаты показывают, что когда уголь достигает определенной температуры, кислородсодержащие функциональные группы поглощают тепло и подвергаются разложению с образованием активных центров и газообразных продуктов. Затем активные центры окисляются, образуя кислородсодержащие функциональные группы и выделяя большое количество тепла и газа [117]. Таким образом, вся реакция представляет собой непрерывный циклический процесс, в котором комбинированные эффекты двух реакций приводят к быстрому накоплению тепла и самовозгоранию угля [117].

Во время пиролиза наблюдаются очевидные различия в структуре ароматических колец и плотности поперечных связей между поверхностью и центром частиц, и на эти различия существенно влияла температура пиролиза [111]. За первые 2 минуты пиролиза алифатическая структура C–H в центре изменяется незначительно, но на поверхности почти полностью разрушилась [111].

Степень карбонизации углей увеличивается с повышением температуры и давления [116]. Внутренняя реакционная способность реакции C–O₂ в основном зависит от структуры ароматических колец, а не от структуры пор [118]. Основной числовой характеристикой дефектности углеродного каркаса и продуктов пиролиза низкометаморфизованных углей можно считать степень графитизации и долю краевых дефектов графитовых плоскостей [112]. В процессе пиролиза происходит перестройка углеродного каркаса исходного угля, которая привела к уменьшению его дефектности [112].

Летучие вещества выделяются быстрее при более высокой скорости нагрева [80], что указывает на то, что образец угля разлагался за меньшее время [12]. Результаты пиролиза бурого угля показывают, что повышение температуры пиролиза приводит к снижению выхода смолы и увеличению выхода газа и кокса [41]. Более высокая скорость нагрева при пиролизе снижает содержание алифатических и полярных соединений и увеличивает содержание аренов и фенолов в легкой смоле [44]. По сравнению с битуминозным углем, из лигнита можно было получить больше ценных горючих газов с меньшими затратами тепловой энергии [85].

При температуре 673 К водородные связи в угле разрушаются [41]. Температура окончания термического преобразования для бурого угля составляет 850 °С, а каменного угля – 900 °С [105]. Кинетические параметры пиролиза ряда каменных углей, антрацита и бурого угля имеют связь с химической структурой, составом и выделением летучих веществ в угле [109].

В работе [49] при медленном и поступательном нагревании бурых углей до 550 °С градусов образуются первичные газы и смола. Наибольший выход

смолы при температуре 580 °C составляют 5.0 – 6.4%. С увеличением температуры более, чем 600 °C, смола меняет свой состав, увеличивается выход коксового газа и ценных продуктов – сырого бензола, подсмольной воды и аммиака [49]. Характерные температуры пиролиза и кинетики низкосортных углей и максимальные скорости потери массы увеличиваются с увеличением скорости нагрева [99]. Оптимальная температура пиролиза – 500 – 550 °C [91].

Структура углеродных кристаллитов угольного полукокса, полученного в процессе пиролиза антрацита, становится более упорядоченной с повышением температуры [40]. Повышение температуры пиролиза в целом подавляло реакционную способность к газификации антрацита [40]. Характерные температуры пиролиза угля смещаются в сторону более высоких значений с ростом как ранга угля, так и скорости нагрева [67].

Установлено, что энергия активации изменяется с увеличением степени разложения органической массы углей различной стадии метаморфизма, поэтому пиролиз угля нельзя классифицировать как одностадийную реакцию [97,101]. Значения энергий активации для углей находятся в диапазоне 104 – 116 кДж/моль [115].

Анализ каменноугольной смолы, полученной в процессе пиролиза, показал, что большинство обнаруженных химических соединений были фенольными [12]. Основным источником фенолов является термическое разложение кислородсодержащих структур, а не улетучивание уже присутствующих в исходном угле фенолов [12]. Выход фенолов во время пиролиза лигнита был выше, чем при пиролизе каменных углей [93].

Полициклические ароматические углеводороды образуются в основном в результате сложных химических реакций пиролиза угля, и с большей вероятностью образуются из-за увеличения пор на поверхности угля [117]. Выходы и виды полициклических ароматических углеводородов в значительной степени зависят от структуры угля и температуры пиролиза [119,120]. Они образуются не только при термическом разложении структуры

угля, но и при взаимодействии различных низкомолекулярных соединений друг с другом [119].

Размер угольных частиц значительно влияет на потерю массы и количество золы [110]. Кроме того, с увеличением размера частиц начальная температура выхода летучих и показатель выхода летучих увеличиваются, тогда как конечная температура выхода летучих уменьшается [110]. Реакционная способность углей снижалась с увеличением размера частиц [104].

В работах [51,58] полученные жидкие продукты пиролиза угля являются сложной смесью насыщенных и ароматических углеводородов. Ароматические углеводороды исследованных смол содержат в молекулах от одного до пяти бензольных колец [51,58].

В работе [92] результаты показали, что процесс пиролиза можно разделить на стадии активации, разложения и рекомбинации. Было установлено, что образование газов было вызвано расщеплением кислородсодержащих функциональных групп на стадии активации [92].

Во время окисления тепловые свойства угля представляли стадийные характеристики [106]. Например, пиролиз углей можно разделить на 3 – 4 стадии [53,98], соответствующие реакциям с различными ковалентными связями. В работе [103] выделены три основные стадии термического разложения углей в окислительных и инертных средах. Реакции интенсивного выделения летучих продуктов на стадиях быстрого пиролиза исследуемых углей завершаются экзотермическими (500 – 550 °C) и эндотермическими (примерно 650 °C) процессами конденсации образующихся ароматических структур и формирования коксовых остатков [103]. Вторичные реакции в процессе пиролиза битуминозного угля снижают выход смолы, но увеличивают выход газа и кокса [94].

В работе [47] показано, что проведение низкотемпературного пиролиза угля в инертной среде способствует увеличению выхода полукокса, в восстановительной - выходу смолы, а в окислительной - выходу газа. Выход

смолы в смеси CH_4/CO_2 больше, чем при пиролизе в средах H_2 и N_2 соответственно [47]. Высокий выход смолы объясняется тем, что свободные радикалы, расщепляемые при пиролизе угля, были заметно стабилизированы группами H и CH_x , диссоциированными при риформинге метана с CO_2 [53]. По сравнению с пиролизом угля в атмосфере N_2 , результаты пиролиза угля с паровым риформингом пропана показывают более высокий выход смолы [54].

На выделение CO_2 и CH_4 в процессе пиролиза низкосортных углей в основном влияет содержание карбоксильных групп и содержание алифатических цепей в низкосортных углях соответственно [81]. Характеристики пиролиза и кинетика низкосортных углей тесно связаны с их сложной химической структурой [81].

Масс-спектры летучих веществ пиролиза различных марок углей выявляют преимущественно молекулярные ионы четырех категорий: алкены, бензолы, фенолы и дифенолы [95]. Алкильные, так и кислородсодержащие группы, присоединенные к бензольным кольцам, могут снижать пиковые температуры выхода основных продуктов, причем влияние кислородсодержащей группы сильнее, чем алкильной [95].

Основными газообразными продуктами пиролиза угля в инертных средах являются легкие углеводороды, такие как низкомолекулярные алканы и ненасыщенные углеводороды [79], CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_4 , алифатические соединения C^{2+} , легкие арены, соединения, содержащие $\text{C}-\text{O}$ и $\text{C}=\text{O}$ связи [80], а также смесь углеводородов C_1-C_6 , сероводорода и аммиака [67,71]. В работе [58] в составе газообразных продуктов пиролиза углей были идентифицированы молекулы CO_2 , H_2 , H_2S , NH_3 , HCN , $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$, C_6H_{12} , CH_4 , CO . Также при окислении образцов угля в большом количестве выделяются такие газообразные продукты, как CO и CO_2 , с образованием кислородсодержащих функциональных групп [98,121].

1.1.2. Каталитический пиролиз углей

В работе [65] чтобы изучить влияние кислотной обработки на химическую структуру и характеристики пиролиза угля исследовали

низкосортный уголь, предварительно обработанный четырьмя одиночными кислотами (HCl , HF , H_2SO_4 , HNO_3) и комбинированной кислотой (HCl-HF-HCl). Результаты показали, что содержание карбоновых и фенольных гидроксидов в угле увеличилось, в то время как содержание алифатического и ароматического водорода уменьшилось после выщелачивания [65]. Азотная кислота разрушала длинные алифатические цепи в угле, что приводило к тому, что ключевая стадия пиролиза протекала при более низкой температуре, увеличивалось количество летучих веществ и повышалась скорость пиролиза [65].

Удаление неорганических элементов при помощи HCl снижает выход летучих углеводородов и что HNO_3 незначительно влияет на конверсию органических веществ в реакциях пиролиза [90]. Напротив, удаление неорганических элементов при помощи HF увеличивает конверсию в реакциях пиролиза [90]. Результаты газификации показывают, что деминерализация снижает реакционную способность при газификации не только низкосортных, но и высокосортных углей [122]. Процедура кислотной промывки практически не повлияла на структуру угля [82]. Влияние щелочей и кислот в процессе пиролиза угля способствует как увеличению выхода, так и улучшению качества целевых продуктов – в качестве модификаторов [123]. Удаление щелочных и щелочноземельных металлов увеличило выход смолы в процессе пиролиза угля [52].

Анализ кинетики пиролиза углей показал, что кажущаяся энергия активации составила для исходного угля 76 – 463 кДж/моль и деминерализованного 84 – 758 кДж/моль соответственно при различных скоростях нагрева [108]. Реакционная способность деминерализованного угольного угля более чувствительна к скорости нагрева [83] и была в некоторой степени подавлена [62,104], поскольку кажущаяся энергия активации пиролиза увеличилась после деминерализации [108].

Анализ продуктов пиролиза угля показывает, что количество H_2 и CH_4 увеличивается из-за присутствия в угле минеральных веществ [62].

Минеральные вещества также могут способствовать крекингу алифатических углеводородов, полициклических ароматических углеводородов и кислородсодержащих соединений в пиролизной смоле [62].

Лимонит обладает самой высокой каталитической активностью в отношении образования легких ароматических соединений при пиролизе угля, чем сидерит, гематит и магнетит [94]. Добавление катализатора на основе красного шлама может улучшить качество смолы, тем самым увеличивая выход легкой смолы и снижая выход тяжелой смолы в процессе пиролиза [48]. Низкое содержание натрия в сочетании с кислотами высокой концентрации способствовали образованию кокса [48]. С увеличением содержания натрия в катализаторе коксование было подавлено, но при этом образовалось больше газообразных продуктов [48].

Применение катализаторов в процессе низкотемпературного пиролиза углей способствует увеличению выхода смолы и легких углеводородных фракций [47]. В работе [54] исследовался интегрированный процесс пиролиза угля с использованием $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в качестве катализатора для повышения выхода смолы. Увеличение содержания Ni в составе катализатора приводит к увеличению выхода смолы при пиролизе в среде CH_4/CO_2 [53].

Присутствие щелочных и щелочноземельных металлов в образцах угля значительно препятствовало выделению крупных ароматических кольцевых систем во время пиролиза [124]. Также их присутствие снижает влияние скорости нагрева на выделение ароматических колец в системах при более низких температурах [124].

Включения CaO , K_2CO_3 и Al_2O_3 оказывают каталитическое воздействие на реакционную способность пиролиза угля, их влияние тесно связано с температурным диапазоном и типом угля [102]. Процесс пиролиза всех исследованных образцов может быть описан тремя независимыми кинетическими моделями первого порядка [102].

Каталитическое обогащение металлами при пиролизе угля привело к снижению общего выхода смолы и повышению выхода газа, но доля

низкомолекулярной смолы увеличилась [64]. С добавлением катализаторов KCl, CaO и Fe₂O₃ выход газа увеличивался, а выход смолы сначала увеличивался, а затем уменьшался [63]. По сравнению с термическим крекингом, адсорбция на катализаторах и минералах в угле, высокая удельная поверхность и относительно большее количество дефектов в углеродных катализаторах являются основными факторами улучшения качества смолы [57].

Выходы H₂ и CO увеличиваются с увеличением содержания Na₂CO₃ [84]. Энергия активации с использованием 10 мас.% Na₂CO₃ на 31.5 кДж/моль меньше, чем при некаталитическом пиролизе, что указывает на то, что Na₂CO₃ может улучшить кинетику образования газообразных продуктов из угля.

Включения KCl, ZnCl₂ и MnCl₂ оказывали хорошее каталитическое действие на количество образующегося CH₄, но оказывали противоположное влияние на производство CO [82]. Обработка ионами металлов (Ca, Mn, Cu и Co) может увеличить содержание ароматических углеводородов и снизить содержание кислотных соединений в каменноугольной смоле [59].

При пиролизе лигнита на выход H₂ оказывали положительное влияние включения ZnCl₂ > MnCl₂ > NiCl₂ > KCl > CaCl₂ [68]. Конверсия органических веществ в остальные газообразные продукты пиролиза угля ингибировалась KCl и MnCl₂, в то время как NiCl₂ и CaCl₂ способствовали газообразованию. [68]. В каталитическом механизме щелочные и щелочноземельные металлы имеют тенденцию связываться с кислородсодержащими группами и многократно соединяться с угольной матрицей, в то время как переходные металлы могут работать в процессе превращения в стабильные металлические состояния [68].

Концентрации H₂, CO и CO₂ в газообразных продуктах пиролиза битуминозного угля увеличивались с добавлением CaO [78]. Концентрация CH₄ уменьшалась с добавлением CaO [78].

Установлено, что наилучшее влияние на выход продуктов термодеструкции и качество образующегося карбонизата оказывает

предварительная обработка образцов угля раствором КОН в соотношении компонентов 1:5 [125].

Катализаторы на основе K, Na и Ca проявили активность, но преимущественно при низких температурах [126]. 3 мас.% Na было наиболее активной добавкой независимо от температуры процесса, хотя пропитка Na-катализаторами была наименее эффективной. Наиболее эффективными оказались композиты 3 мас.% K/Na/Ca и 2 мас.% K/Na, хотя пропитка Na была наименее эффективной, при которой каталитический эффект наблюдался только при низких температурах [127]. Другие типы катализаторов, включая наиболее эффективно применяемые Ca-катализаторы, были менее активны, и их оптимальные количества менялись в зависимости от условий процесса [126]. Таким образом, тип катализатора имел большее значение, чем его количество или эффективность пропитки [126,127].

1.2. Исследования воздействия лазерного излучения на угли

1.2.1. Лазерное зажигание и горение углей

Воздействие CO₂-лазера на битуминозный уголь, антрацит и лигнит приводит к графитоподобной структуре после лазерной абляции [128].

Лазерное облучение мелкодисперсной частицы угля или кокса в среде горючего газа может привести к её воспламенению до того, как произойдёт взрыв в газе [129].

В работе [130] представлен модельный анализ лазерно-индуцированного зажигания углей. Модель предсказывает быстрое сокращение как времени зажигания поверхности, так и времени зажигания в газовой фазе с увеличением потоков лазерной энергии [130].

В работе [131] представлен эксперимент по изучению воспламенения угольной пыли. Также представлены расчеты, описывающие физическое поведение нагретой лазером частицы, а также теплопередачу и химию гетерогенного воспламенения [131].

Измеренная минимальная мощность лазера (YAG:Nd, $\lambda = 1.06$ мкм) для воспламенения частицы уменьшается с увеличением размера частицы [132].

Были обнаружены три различных механизма зажигания при лазерном нагреве, зависящих от летучего состава частицы [132].

Для высоколетучего битуминозного и суббитуминозного угля высокоскоростные видеозаписи показали, что два последовательных облака летучих веществ окружали частицы, и каждое облако было связано с одним из широких выбросов [133].

В работе [134] рассматриваются экспериментальные измерения и модельное прогнозирование времени выгорания и температуры воспламенения отдельных частиц угля при высокой температуре (2500 – 3000 К) и малом характерном времени реакции (30 – 100 мс).

Профиль температуры угольной частицы, нагретой лазером на углекислом газе до точки воспламенения, показывает задержку воспламенения, предсказываемую общим условием воспламенения теории теплового взрыва Семенова [135].

Летучие вещества влияют на начальную стадию нагрева и стадию воспламенения источником тепла в качестве CO₂-лазера (до 300 Вт/см² при $\lambda = 10.6$ мкм) [136]. Диаметр частиц не оказывал наблюдаемого эффекта ни на одной из стадий. Входная интенсивность лазера в основном влияла на нагрев на начальной стадии. Высокое содержание кислорода в среде повышает температуру устойчивого горения и сокращает период горения, дает высокую скорость нагрева на стадии воспламенения и повышает температуру при устойчивом горении [136,137].

В работе [138] была разработана система пиролиза на основе CO₂-лазера с двухцветной микропирометрией для нагрева отдельных частиц в диапазоне 50 – 120 мкм до 1400 – 1800 К за 50 мс и измерения температурно-временного профиля. На основании результатов моделирования была сделана оценка температурных градиентов внутри частицы [138].

Мелкодисперсная пыль из битуминозного угля, диспергированная в воздухе, наиболее легко воспламенялась при помощи непрерывного лазера ($\lambda = 803$ нм) в концентрации в диапазоне 600 – 2000 г/м³ [139]. Пороговая

мощность воспламенения была пропорциональна диаметру пучка, а пороговая интенсивность воспламенения уменьшалась с увеличением диаметра волокна [139].

Приблизительное содержание летучих веществ, размер частиц и интенсивность лазерного излучения являются тремя наиболее важными факторами в процессе разложения частиц угля в условиях нагрева CO_2 -лазером [140].

На стабильность пламени при лазерном зажигании углей сильно влияли количество летучих веществ и скорость пиролиза [141]. На предел распространения пламени сильно влияло количество летучих веществ. Распространение пламени наблюдалось, когда пиролизуемые летучие вещества смешивались с окружающим воздухом или кислородом, пока концентрация пиролизуемых летучих веществ не достигала постоянного значения [141]. С увеличением скорости пиролиза скорость распространения пламени увеличивалась [141].

В работе [142] была разработана эмпирическая модель на основе измерений характеристик разложения частиц угля, нагретых со скоростью нагрева 10^{3-4} К/с с помощью хорошо управляемого CO_2 -лазера. Температуру частиц, выход летучих веществ, скорость нагрева и плотность энергии во время разложения можно точно рассчитать, решив уравнение сохранения энергии и уравнение скорости разложения с двумя скоростями реакции; энергии активации двух реакций равны 26 – 35 кДж/моль и 167 кДж/моль, соответственно [142]. Конечный выход летучих веществ зависит от интенсивности лазерного излучения, размера частиц и приблизительного содержания летучих веществ [142].

В работе [143] было показано влияние качества угля с рядом ключевых качественных и количественных параметров, таких как режимы воспламенения и горения, температуры воспламенения, время задержки воспламенения, температуры горения и время выгорания (как на фазах

горения летучих веществ, так и на фазах горения угля), а также размеры пламени летучих веществ как степень фрагментации частиц [143].

В работах [144,145] измерены спектрально-кинетические характеристики процесса воспламенения частиц пылевидного угля с размером частиц ≤ 100 мкм. Предполагается, что процессы в частицах угля, происходящие на стадии воспламенения и горения коксового остатка, связаны с зажиганием ароматической части макромолекул углей [146].

В работах [147-153] исследовано зажигание углей различной степени метаморфизма при воздействии микросекундных лазерных импульсов. В исследованиях [147-149] обнаружены три последовательные стадии зажигания с характерными критическими плотностями энергии лазерного излучения для каждой марки угля. Приведены результаты кинетических зависимостей свечения пламен на различных стадиях зажигания, возникающих при воздействии лазерных импульсов на частицы угля [149]. Установлено, что зависимости порогов зажигания от размеров частиц имеют немонотонный характер [150].

Установлено, что порог зажигания на всех трех стадиях немонотонно зависят от размеров частиц углей [154,155]. Минимальные значения трех изученных пороговых плотностей лазерной энергии для стадий зажигания получены для фракции частиц углей марок ДГ, Г, Ж, К размером 0.7 – 4.0 мкм [154,155]. При работе с угольной пылью следует учитывать, что при воздействии тепловых источников энергии наиболее легко воспламеняемыми являются частицы с размерами 1 – 10 мкм [154].

В работах [156,157] измерены пороги зажигания углей различной степени метаморфизма при воздействии лазерных импульсов наносекундной длительности. Показано, что во время импульса осуществляются процессы выхода летучих веществ, испарения, парообразования и нелинейное размножение центров свечения [156].

Во время воздействия лазерных импульсов (1064 нм, 14 нс, 1 ГВт/см²) над образцами углей в вакууме наблюдается пароплазменный факел,

выделены линии свечения ионизированного углерода и атомов водорода [158]. При атмосферном давлении в спектрах преобладает свечение пламени СО. После лазерного воздействия в спектрах выделяются вращательно-колебательное свечение H_2O и тепловое свечение углеродных частиц [158].

В работе [159] установлено, что при достижении плотности энергии $H_{cr}^1 = 0.4 \text{ Дж/см}^2$ ($\tau = 10 \text{ нс}$, $\lambda = 532 \text{ нм}$) происходит оптический пробой и образование плазменного факела сразу после лазерного импульса с временем жизни $\sim 1 \text{ мкс}$ (рисунок 1.1).

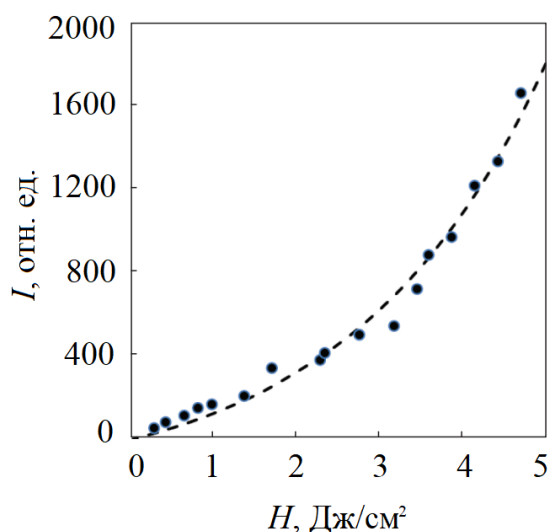


Рисунок 1.1 – Зависимость амплитуды свечения от плотности энергии лазерного импульса H [159].

При превышении критической плотности энергии излучения H_{cr}^1 происходят оптический пробой и образование плазмы со сплошным спектром свечения [160,161].

В работе [162] проведено измерение характеристик зажигания порошков микрочастиц каменных углей при воздействии лазерного излучения непрерывного действия. В спектрах излучения угля наблюдается свечение, связанное с выходом и воспламенением летучих веществ и тепловое свечение, связанное нагреванием поверхности образцов и вылетом раскаленных углеродных частиц [163].

Плотность энергии лазерного излучения, необходимая для воспламенения летучих соединений и зажигания нелетучего остатка, больше

в деминерализованных образцах ($A^d = 0.5$ мас.%), чем в исходных ($A^d = 10.1$ мас.%) [164]. Зажигание производилось излучением импульсного неодимового лазера (1064 нм, 120 мкс) и непрерывным излучением диодного лазера (808 нм). Величина выгоревшей массы образца (0.5 г/см^2) при облучении одинаковыми дозами лазерной энергии больше в исходных образцах, чем в деминерализованных, что свидетельствует о каталитическом влиянии минеральной части угля на реакционную способность в процессе горения [124].

В работе [165] показано значительное различие в кинетических, спектральных и энергетических характеристиках зажигания микрочастиц бурого угля при воздействии различных режимов работы лазеров.

При облучении микрочастиц бурого угля одинаковыми дозами лазерного излучения (1064 нм, 120 мкс, 3 Гц) величина выгоревшей массы больше у образцов с более высокой зольностью, что свидетельствует о каталитическом влиянии минеральной части угля на скорость выгорания [113]. Установлено, что на поверхности высокзольных образцов наблюдаются оплавленные капли минералов, а на поперечных сколах - каналы выгоревшей органической части и образование фазы оксида кальция [113].

1.2.2. Лазерный пиролиз углей

В работах [72,73] исследовались газообразные продукты, образующиеся при быстром нагревании до высоких температур образцов угля (hvb) лазерными импульсами. В качестве объекта исследования использовался кусковой уголь и его частицы с размером $d < 10$ мкм. Для нагревания образцов применялся рубиновый лазер ($\lambda = 694.3$ нм, $E = 1.7, 8$ и 10 Дж, $\tau = 1$ мс, $d = 300$ мкм). Облучение образцов угля проводилось в вакууме и среде гелия [72,73]. При использовании сфокусированной энергии $E = 2 - 10$ Дж процент газификации угля близок к 60 мас.% [72,73]. Продуктами лазерного пиролиза образцов угля являлись газы H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 [72,73].

В работе [69] были проанализированы газообразные продукты лазерного облучения антрацита, каменных (lvb, mvb, hvab, hvcb) и бурых углей. На

образцы углей воздействовали 5 лазерными импульсами с энергией $E = 1.5$ Дж, длительностью $\tau = 1$ мс, длиной волны $\lambda = 694.3$ нм и диаметром облучаемой области $d = 2$ мм в вакууме [69]. В составе газообразных продуктов лазерного воздействия обнаружены H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 и HCN. Угли низкой степени метаморфизма производили примерно в 4 раза больше газа, чем угли высокой степени метаморфизма, такие как антрацит. Ненасыщенных соединений (в основном ацетилена) было значительно больше, а метана меньше, чем при карбонизации угля при $900^\circ C$ [69].

В работе [70] проведено исследования газообразных продуктов лазерного воздействия на образцы каменного угля (hvab) в средах аргона, азота, водной, водородной и гелиевой среде (20 торр) и в вакууме. На уголь воздействовали 5 лазерными импульсами с энергией $E = 1.5$ Дж, длительностью $\tau = 1$ мс, длиной волны $\lambda = 694.3$ нм и диаметром облучаемой области $d = 2$ мм [70]. В составе газообразных продуктов лазерного воздействия обнаружены H_2 , CO, CO_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , C_4H_2 , и HCN [70]. Среда оказывает значительное влияние на состав газообразных продуктов воздействия лазерных импульсов на уголь [70]. Доля C_2H_2 в газообразных продуктах более чем в 3 раза ниже в присутствии гелия, чем в остальных средах [70]. Доля CO_2 в газообразных продуктах в более чем 3 раза ниже в вакууме, чем в остальных средах. Доля C_4H_2 более чем в 4 раза выше в аргоне, чем в остальных средах [70].

В работах [74,75] исследовалось воздействие рубинового лазера ($\tau = 0.7$ мс) для быстрого нагрева угля частиц каменного и бурого углей (<10 мкм) в условиях вакуума. Максимальная энергия в импульсе составляла $E = 0.85$ Дж, что соответствует плотности энергии $H = 80$ Дж/см² при фокусировке луча на круговую область диаметром приблизительно 1 мм [74,75]. В газообразные продукты в основном состоят из H_2 , CH_4 , C_2H_2 , C_2H_6 , H_2O . При высокой энергии лазера (т.е. высокой температуре) продукты разложения угля включают ионы, радикалы и полиацетилены [74,75].

В работе [7] исследовалось влияние различных видов лазерного излучения на газификацию каменного угля (h_{vab}). Использовался рубиновый (R) импульсный лазер ($\lambda = 694.3$ нм, $\tau = 1$ мс, $I = 7.4 / 18.2 / 54.6$ кВт/см², $s = 1.34 / 0.44 / 0.16$ см²), неодимовый (Nd) лазер ($\lambda = 1060$ нм, $\tau = 0.4$ мс, $I = 875$ кВт/см², $s = 0.016$ см²), CO₂-лазер ($\lambda = 10600$ нм, $I = 0.032$ кВт/см², $s = 0.071$ см²) [7]. Выход H₂, CH₄, CO увеличивался в ряду лазеров CO₂ < R < Nd, что связано с ростом интенсивности лазерного излучения в ряду лазеров [7]. Исследовалось влияние среды на выход газообразных продуктов при воздействии рубинового лазера ($E = 6 - 7.5$ Дж) на каменный уголь (h_{vab}) [7]. С увеличением парциального давления инертных газов He, Ar, N₂ в среде выход газообразных продуктов увеличивается и достигает максимума при 200 – 400 Торр [7].

В работе [76] исследовалось воздействие на образцы каменного угля (h_{vab}) непрерывного CO₂- ($\lambda = 10600$ нм, $I = 0.14$ кВт/см²) и импульсного рубинового ($\lambda = 694.3$ нм, $\tau = 1$ мс, $I = 55$ кВт/см²) лазеров в вакууме. В составе продуктов лазерного пиролиза обнаружены в основном газы H₂, C₂H₂ и CO [76].

В работе [87] проведено исследование газообразных продуктов воздействия на частицы бурых углей ($d = 1 - 2$ мм) импульсного излучения рубинового лазера ($E = 2.64$ Дж, $s = 0.01$ см², $H = 0.26$ кДж/см²) в зависимости от расчётных значений температуры. Представлены корреляции между экспериментальными выходами газообразных продуктов и элементным составом исследуемых углей [87]. Выход C₂H₂ в продуктах лазерного воздействия с увеличением расчетной температуры увеличивается, а CH₄ уменьшается [87].

В работе [88] показано, что при воздействии на образцы каменных углей различной степени метаморфизма импульсного неодимового лазера ($\lambda = 1060$ нм, $\tau = 1$ мс, $H = 1$ кДж/см²) инертная или восстановительная среды (гелий, водород или дейтерий) практически не влияют на состав газообразных продуктов.

В работе [77] проведено исследование пиролиза каменного угля (hvb) в среде аргона при воздействии различных видов лазерного излучения: аргон-ионного лазера ($\lambda = 488.0 - 514.5$ нм, $\tau = 60$ мс, $P = 0.1 - 0.54$ Вт,) и импульсного CO₂-лазера ($\lambda = 10600$ нм, $P = 50$ Вт). Показано, что взаимодействие лазерного излучения с углем происходит в основном на поверхности материала [77]. В газообразных продуктах пиролиза обнаружены молекулы H₂, CH₄, H₂O, C₂H₂, HCN, CO, N₂, O₂, HS, H₂S, HCl, CO₂ [77]. Сероводород образовывался путем разложения FeS₂ или органической серы при облучении угля аргон-ионным лазером [77]. Другие газы, такие как метан и этан, были образованы в результате разложения органической части угля. Облучение образцов угля CO₂-лазером привело к образованию твердого остатка, имеющего другой элементный состав, чем исходный образец угля [77].

В работе [86] исследован высокоинтенсивный нагрев частиц бурого угля ($d = 100 - 300$ мкм) при помощи лазерного излучения в вакууме. В качестве источника лазерного излучения использован непрерывный CO₂-лазер ($\lambda = 10600$ нм, $I = 212$ Вт/см² и 71 Вт/см²) [86]. Выход газообразных продуктов из частиц угля регистрировалось манометром [86]. Время достижения максимальной расчетной температуры $T = 1700$ К при лазерном воздействии (при $I = 212$ Вт/см²) уменьшается с размерами частиц угля. Удельный выход летучих веществ составляет ~ 50 мас.% от массы частицы и не зависит ни от массы частицы, ни от интенсивности нагрева.

В работе [89] на частицы углей различной степени метаморфизма с диаметром $1 - 5$ мм воздействовали импульсно-периодическим излучением YAG:Nd-лазера ($\lambda = 1064 / 532$ нм, $H = 90 - 700$ мДж/см², $F = 10$ Гц, $\tau = 5$ нс) в течении 45 мин в различных средах: водной, инертной (аргон) и воздушной [89]. Объем газа, генерируемого лазерными импульсами с длиной волны 532 нм, было выше, чем с длиной волны 1064 нм из-за более высокой скорости поглощения [89]. Было показано, что объем газообразных продуктов лазерного воздействия в водной среде растет с увеличением степени

метаморфизма угля [89]. Объем газообразных продуктов на момент окончания лазерного воздействия в водной среде увеличивался с ростом плотности энергии лазерного излучения [89].

В работе [6] исследовалось воздействие непрерывного излучения CO₂-лазера ($\lambda = 10600$ нм, $d = 10$ мм, $I_{\max} = 150$ Вт/см², $t = 5$ с) на образцы битуминозного угля в инертной среде (аргон). В продуктах лазерного воздействия обнаружены молекулы H₂, CH₄, CO, C₂H₂, C₂H₄ и незначительное содержание C₂H₆ и CO₂ [6]. Температура образца во время воздействия лазерного излучения увеличивается до $T = 2500 - 3000$ К в зависимости от мощности и длительности лазерного воздействия [6]. Экспериментальные результаты показали, что более длительное время лазерного облучения и большая мощность могут увеличить выход газообразных продуктов в ограниченном диапазоне [6].

В работах [13,14] проведено исследование пиролиза бурого угля под действием импульсного лазерного излучения YAG:Nd³⁺-лазера ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс, $F = 6$ Гц, $H = 1.15 - 1.95$ Дж/см², $s = 0.14$ см²) в среде аргона. Уголь измельчали до микрочастиц диаметром до $d = 100$ мкм и прессовали в таблетки диаметром $d = 4.2$ мм. В газообразных продуктах пиролиза зарегистрированы молекулы H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂ [13].

В работах [13-15] показано, что воздействие импульсов лазера микросекундной длительности приводит к формированию на поверхности бурого угля разных типов структур: столбчатой – для образца с исходной генетической зольностью, и губчатой – для частично деминерализованного образца (рисунок 1.2).

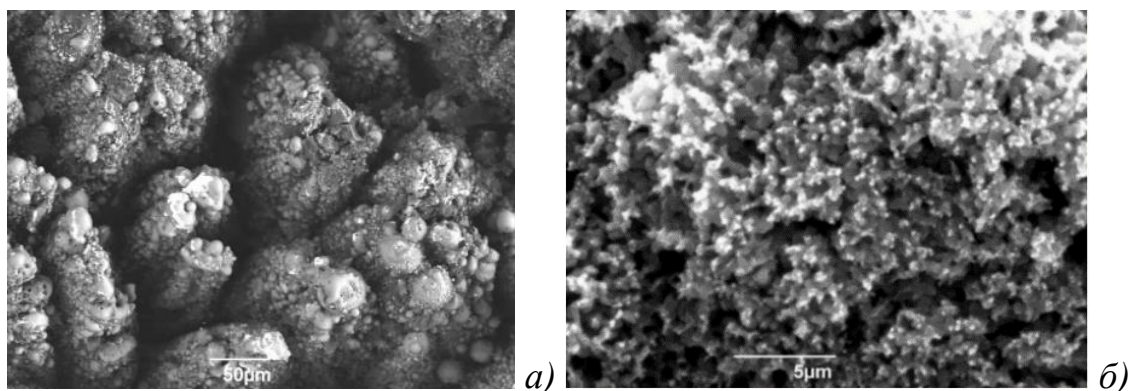


Рисунок 1.2 – Столбчатая (а) и губчатая (б) структуры на поверхности образца угля после воздействия лазерного излучения [15].

В работе [166] исследованы газообразные продукты воздействия наносекундных лазерных импульсов на водоугольную смесь. Показано, что при интенсивности лазерного излучения более 8 Дж/см^2 скорость образования СО и H_2 резко возрастает [166].

В работе [60] проведено исследование состава каменноугольной смолы, полученной в результате лазерного пиролиза каменных углей ($\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\tau = 120 \text{ мкс}$, $F = 10 \text{ Гц}$, $H = 1.5 \text{ Дж/см}^2$). Установлено, что с увеличением зрелости углей в ряду метаморфизма состав растворов каменноугольной смолы в гексане содержит большее число индивидуальных соединений [60]. В составе каменноугольной смолы угля марки ОС идентифицированы ароматические углеводороды и ациклические углеводороды линейного строения, углей марок СС и Т - ароматические углеводороды, ациклические углеводороды линейного строения и эфиры [60].

1.3. Основные выводы по литературному обзору

В ходе термического разложения угля происходят различные физико-химические процессы, такие как выделение влаги, декарбонилирование карбонильной и карбоксильной группы, перенос и связывание водорода, преобразование ароматических фрагментов в алифатические, а также плавление и затвердевание угольного вещества. Из-за большого числа одновременно протекающих физико-химических процессов существующие модели пиролиза угля сильно различаются. Существенное влияние на процессы пиролиза оказывает минеральная часть угля, проявляющая каталитические свойства. Также установлено, что тип катализатора играет более важную роль, чем его количественное содержание.

Газообразными продуктами пиролиза угля являются преимущественно низкомолекулярные газы, такие как H_2 , CO , CH_4 и другие углеводороды. При этом важную роль на выход газообразных продуктов оказывает степень метаморфизма угля, так как основными реагентами реакций образования газообразных продуктов являются алифатические, карбоксильные и карбонильные фрагменты, доля которых снижается с ростом степени метаморфизма. Минеральные включения оказывают каталитическое влияние на образование продуктов пиролиза угля, в особенности на выход газа.

Изменение температуры пиролиза также сильно влияет процессы пиролиза, влияя на компонентный состав продуктов. При пиролизе угля с увеличением скорости нагрева и температуры возрастает конверсия угля в низкомолекулярные газы. Высокие скорости нагрева при термическом разложении углей и высокие температуры можно достичь с применением лазерного излучения.

Исследования спектрально-кинетических и энергетических характеристик взаимодействия лазерного излучения с микрочастицами угля показали, что с поглощение лазерного излучения приводит к нагреву и инициированию химических реакций, в которых можно выделить стадии с определенными пороговыми значениями плотности энергии. Существенное

влияние на характер взаимодействия лазерного излучения с веществом угля оказывает режим работы лазера.

Несмотря на развитие исследований в области пиролиза угля, в современной научной литературе отсутствуют сравнительные эксперименты с использованием различных режимов работы лазеров. В то же время механизмы, протекающие в процессе пиролиза, могут различаться в зависимости от этих режимов. Кроме того, недостаточно изучено каталитическое влияние неорганических включений различного состава на процессы лазерного пиролиза.

В связи с этим представляет научный интерес исследование закономерностей образования газообразных пиролиза углей при воздействии различных режимов лазерного излучения, а также оценка влияния минеральных включений различного состава на образование газообразных продуктов пиролиза, чему посвящена настоящая работа.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве объектов исследования использовались образцы углей Канско-Ачинского и Кузнецкого угольного бассейнов марок Б – бурый, разрез Кайчакский, ДГ – длиннопламенный газовый, шахта «им. В.Д. Ялевского», пласт № 52, Г – газовый, шахта «им. Кирова», пласт Поленовский, Ж – жирный, шахта «Тихова», пласт № 23, К – коксовый, ООО «Участок Коксовый», пласт II внутренний. Образцы углей предоставлены Банком углей ФИЦ УУХ СО РАН.

2.1. Физико-химические исследования углей

Отобранные образцы подвергались предварительному ручному дроблению в чугунной ступке, после чего проводилось сухое просеивание образцов углей на ситовом анализаторе А30 на базе вибропривода ВП50 через сито с размером ячейки 3 мм. Образцы углей с размерами частиц ≤ 3 мм помещались в пластиковую тару и герметично закрывались. Хранение образцов в герметичной таре обусловлено высокой абсорбционной способностью угля, как к влаге из атмосферы, так и иных продуктов, что может приводить к изменению физико-химических свойств образцов и как следствие неверным и неповторяемым результатам исследования.

Образцы углей с размерами частиц ≤ 3 мм измельчались в фарфоровой ступке, затем подвергались сухому рассеиванию на сите с размером ячеек 0.2 мм. Далее аналитические пробы углей с размерами частиц ≤ 0.2 мм использовались для проведения физико-химических исследований.

Определение влажности, зольности и показателя выхода летучих веществ в исследуемых образцах углей выполняли в соответствии с требованиями ГОСТ [167]. Полученные данные представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Результаты технического анализа исследуемых марок углей.

Марка угля	Технический анализ, мас.%		
	Влажность, W^a	Зольность, A^d	Показатель выхода летучих веществ, V^{daf}
Б	11.8	10.1	53.1
ДГ	5.7	4.7	42.6
Г	1.2	3.3	40.4
Ж	0.8	7.8	33.3
К	0.6	4.9	21.3

Исследование минерального состава зол проводили методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором на приборе ICAP 6500 Duo LA в соответствии с требованиями ГОСТ [168]. Полученные данные о минеральном составе зольных продуктов приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Минеральный состав зол исследуемых марок углей.

Состав, мас.%	Марка угля				
	Б	ДГ	Г	Ж	К
SiO_2	30.4	44.4	28.4	46.4	47.9
Al_2O_3	26.4	31.8	42.3	27.3	44.3
CaO	19.1	5.4	6.1	8.0	0.34
$\text{Fe}_2\text{O}_{3\text{общ}}$	16.6	9.5	12.0	9.3	2.9
K_2O	0.9	1.0	1.6	3.7	0.5
MgO	2.5	2.2	3.2	2.0	0.6
MnO	0.08	0.04	0.02	0.04	0.02
Na_2O	0.3	0.8	1.6	1.0	0.4
P_2O_5	0.05	1.9	2.0	0.2	1.2
TiO_2	1.0	1.2	0.8	0.9	1.0

Элементный состав образцов углей выполнялся на автоматическом элементном анализаторе содержания С, Н, N, S, О «Flash 2000». Результаты анализа, рассчитанные на органическую массу угля, представлены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Результаты элементного анализа на органическую массу образцов исследуемых марок углей.

Марка угля	Элементный состав, мас.%				
	С	Н	N	S	O
Б	61.4	5.1	1.0	0.5	31.9
ДГ	74.3	5.3	2.3	0.3	17.7
Г	81.3	5.8	3.1	0.2	9.6
Ж	80.2	5.2	3.0	0.4	11.2
К	87.7	4.6	2.2	0.4	5.1

Результаты анализа, рассчитанные на общую массу угля, представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Результаты элементного анализа на общую массу образцов исследуемых марок углей.

Марка угля	Элементный состав, мас.%			
	С	Н	N	S
Б	57.6	4.8	1.0	0.5
ДГ	69.3	5.0	2.2	0.3
Г	77.4	5.5	3.0	0.2
Ж	77.3	5.0	2.9	0.4
К	82.3	4.4	2.0	0.4

Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле регистрировались на спектрометре Bruker Avance III 300 WB. Индекс ароматичности углей рассчитывался как $f_a = (\text{Ar-O} + \text{Ar-C} + \text{Ar-H})/100$ [169]. Данные представлены в таблице 2.5.

Таблица 2.5 – Распределение углерода по структурным фрагментам исследуемых марок углей.

Марка угля	Углеродные фрагменты, %									f_a
	CH ₃	CH ₂	OCH ₃	C-O-C	Ar-H	Ar-C	Ar-O	COOH	C=O	
Б	1.25	26.82	0.39	8.36	10.58	42.03	4.64	4.52	1.41	0.57
ДГ	3.74	26.28	0.58	2.37	10.22	50.23	4.35	1.50	0.73	0.65
Г	5.63	23.03	2.42	0.53	7.19	55.44	4.79	0.98	-	0.67
Ж	6.32	17.31	3.41	0.02	7.08	62.23	2.89	0.75	-	0.72
К	4.58	11.45	1.66	0.32	5.92	73.60	1.90	0.59	-	0.81

2.2. Подготовка таблетированных образцов микрочастиц углей

Для деминерализации использовали фракцию угля 100-200 мкм. Образец массой 50 г обрабатывали последовательно в 10% растворах HCl при 100 °C (2 ч) и HF (12 ч), промывали водой до нейтральной реакции и сушили на воздухе. Влажность, зольность и показатель выхода летучих веществ деминерализованного угля определяли в соответствии с требованиями ГОСТ [167], результаты приведены в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Результаты технического анализа исследуемых марок деминерализованных углей.

Марка угля	Технический анализ, мас.%		
	Влажность, W^a	Зольность, A^d	Показатель выхода летучих веществ, V^{daf}
Б	10.5	0.5	53.3
ДГ	6.3	1.5	42.6
Г	2.2	1.6	40.4
Ж	1.3	1.5	33.3
К	1.2	0.9	21.3

Минеральный состав золы исходных (до деминерализации) и деминерализованных углей определяли методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором. Результаты, пересчитанные на общую массу угля, приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Содержание золообразующих компонентов в пересчете на общую массу исследуемых марок углей исходной генетической зольности (И) и деминерализованных (Д).

Марка угля	И/Д	Элементный состав, мас.%				
		Si	Al	Ca	Fe	K
Б	И	1.4	1.4	1.1	1.2	0.08
	Д	0.04	0.06	0.05	0.03	0.004
ДГ	И	1.0	0.8	0.1	0.3	0.04
	Д	0.2	0.22	0.1	0.1	0.009
К	И	1.1	1.1	0.01	0.1	0.02
	Д	0.1	0.2	0.01	0.02	0.003
Г	И	0.4	0.7	0.1	0.3	0.04
	Д	0.1	0.3	0.09	0.08	0.02
Ж	И	1.7	1.1	0.4	0.5	0.2
	Д	0.2	0.3	0.03	0.06	0.06
		Mg	Mn	Na	P	Ti
Б	И	0.2	0.006	0.02	0.002	0.06
	Д	0.02	0.0001	0.02	-	0.01
ДГ	И	0.06	0.002	0.02	0.04	0.03
	Д	0.03	0.0005	0.03	0.006	0.02
К	И	0.02	0.0008	0.01	0.02	0.03
	Д	0.005	0.0002	0.05	0.02	0.03
Г	И	0.06	0.0004	0.03	0.03	0.02
	Д	0.04	0.0002	0.04	0.01	0.02
Ж	И	0.09	0.002	0.04	0.007	0.04
	Д	0.03	0.0001	0.06	0.003	0.04

Деминерализованные угли допировали соединениями хлоридов Ca, Mg и Fe методом влажной пропитки. Выбор данных соединений обусловлен их хорошей растворимостью в воде (что обеспечивает проникновение в поры) и высоким массовым отношением катиона к аниону (позволяет ввести больше металла при меньшей навеске добавки).

Навеска вещества включений m в случае кристаллогидратов рассчитывалась по формуле:

$$m = m_0 \frac{\omega M_{crg}}{108 \cdot M_{cat}} \quad (2.1)$$

где m_0 – масса образца, ω – концентрация включений металла в образце, M_{crg} – молярная масса кристаллогидрата, M_{cat} – молярная масса катиона (металла включения), 108 – молярная масса шести молекул кристаллизационной воды.

Рассчитанные навески деминерализованного угля (фракция 100-200 мкм) и соответствующих солей помещали в термостойкие стаканчики, добавляли 10 мл бидистиллированной воды и последовательно обрабатывали ультразвуком (30 мин) и нагреванием до 90 °С (30 мин). Циклы повторяли до получения пастообразной консистенции. Затем смеси сушили при 105 °С (1 ч), измельчали в агатовой ступке, просеивали через сито 63 мкм и досушивали при 105 °С до постоянной массы.

Для установления истинного содержания примесей металлов в образцах деминерализованных углей был проведен количественный анализ методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и лазерным пробоотбором. Результаты представлены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Расчетное (Р) и истинное (И) содержание включений металлов Ca, Mg, Fe в образцах деминерализованного угля марки Б.

Содержание включений, мас. %					
Ca		Mg		Fe	
Р	И	Р	И	Р	И
0	0.05	0	0.02	0	0.03
0.95	1.22	1	0.62	1	0.65
3.92	3.37	3.5	2.25	3.5	1.52
6.46	5.17	6	2.48	6	3.30
8.24	6.56	10	5.23	10	7.67

Образцы технических проб углей загружались в планетарную мельницу АГО-2 предназначенную для быстрого сверхтонкого измельчения и активации твердых тел, где производилось дальнейшее измельчение образцов угля в течение 2 мин. Таким образом, получали порошки углей с широким гранулометрическим распределением.

Полученные порошки представляли собой как отдельные гранулы, так и слипшиеся между собой в агломераты более мелкие частицы. При проведении сухого просеивания слипшиеся частицы ведут себя как одна крупная и не проходят через ячейку сита. Таким образом, получается не истинное гранулометрическое распределение.

Для корректного фракционного разделения порошок угля, измельченный с помощью планетарной мельницы АГО-2, подвергался мокрому рассеиванию через сито с размерами ячейки 63 мкм. Угольные порошки плохо смачиваются дистиллированной водой, так как являются неполярными веществами, состоящими из углеводов. Поэтому была подобрана промывочная жидкость (10% раствор этилового спирта в дистиллированной воде), обеспечивающая минимальное растворение элементов, входящих в состав использованных марок углей. Помолотые образцы углей смачивали промывной жидкостью и перемешивались в ультразвуковой ванне (35 кГц, 50 Вт) в течение 10 минут. Ультразвуковое перемешивание применялось для надежного разделения слипшихся частиц порошка угля и разбивания образованных конгломератов.

Смесь порошка угля и промывочной жидкости переносили на сито (63 мкм) и проводили мокрый рассев с подачей промывочной жидкости в течение 10 мин. Распыляющую головку устанавливали над ситом таким образом, чтобы струи из сопел были сконцентрированы непосредственно на ситовой фракции, а поверхность сита и микрочастицы угля полностью ополаскивались. Распыляющие сопла направлены так, что материал для отсева распылялся от края сита к центру. Смесь промывочной жидкости и угля с размером частиц менее 63 мкм подвергали сушке в воздушной среде при температуре 95 °С. В результате получали фракцию угля с размером частиц < 63 мкм.

Измерение гранулометрического распределения частиц в полученных порошках производили при помощи лазерного дифрактометра Fritsch Analysics-22. Распределения частиц угля представлены на рисунке 2.1.

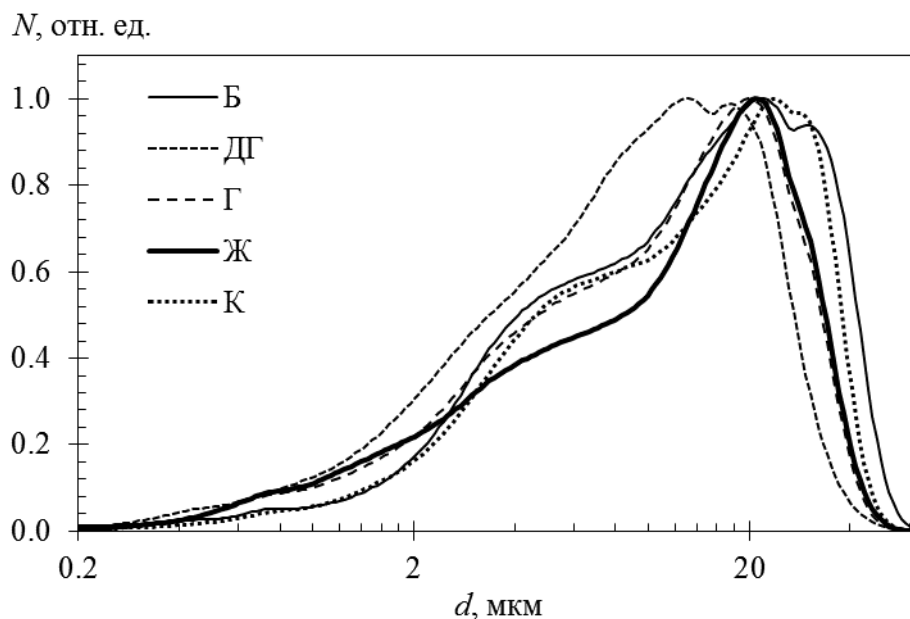


Рисунок 2.1 – Гранулометрическое распределение микрочастиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К.

Далее методом прямого прессования в специальных пресс-формах с диаметром 3 мм и 6.2 мм при давлении 2.5 МПа получали образцы угля в форме таблетки высотой 2.5 мм и плотностью $\rho = 1.02 \pm 0.07$ г/см³.

2.3. Методика проведения исследований газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов углей масс-спектрометрическим методом

2.3.1. Схема экспериментальной установки

Схема экспериментальной установки для исследования газообразных продуктов лазерного пиролиза углей представлена на рисунке 2.2.

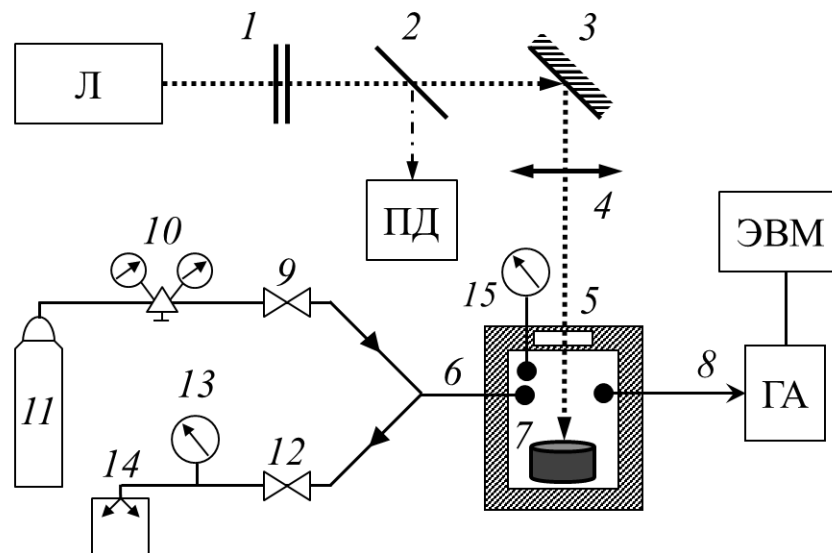


Рисунок 2.2 – Схема экспериментальной установки.

1 – стеклянные светофильтры, 2 – светоделительная пластина, 3 – поворотное зеркало, 4 – линза, 5 – окно экспериментальной камеры, 6 – экспериментальная камера, 7 – образец, 8 – капилляр газоанализатора, 9, 12 – запорный вентиль, 10 – газовый редуктор, 11 – баллон газовый (Ar), 13 – вакуумметр, 14 – форвакуумный насос, 15 – манометр, Л – импульсный Nd:YAG-лазер, ПД – пирозлектрический детектор, ГА – газоанализатор, ЭВМ – компьютер.

В работе в качестве источника лазерного излучения использовались импульсный неодимовый лазер и непрерывный полупроводниковый диодный лазер.

Импульсный YAG:Nd³⁺-лазер работал в режимах свободной генерации на первой гармонике ($\tau = 120$ мкс, $\lambda = 1064$ нм) и модуляции добротности на первой ($\tau = 12$ нс, $\lambda = 1064$ нм) и второй ($\tau = 10$ нс, $\lambda = 532$ нм) гармониках. В случае воздействия импульсного излучения (рисунок 2.2) мощность регулировалась с помощью нейтральных светофильтров (1). Для контроля мощности 8% излучения отводилось прозрачной стеклянной пластиной (2) на пирозлектрический детектор Ophir Photonics PE50BF-C (ПД). С помощью поворотного зеркала (3) и фокусирующей линзы (4) излучение направлялось через окно (5) экспериментальной камеры (6) на образец (7).

С помощью форвакуумного насоса (14) из объема камеры производилась откачка до остаточного давления воздуха $5 \cdot 10^{-2}$ Торр. Для контроля давления использовался термопарный вакуумметр (13). После откачки воздуха экспериментальная камера наполнялась аргоном до давления ~ 450 Торр, которое регистрировалось манометром (15). Поток напускаемого в экспериментальную камеру аргона регулировался газовым редуктором (10) на баллоне (11). Для регистрации газообразных продуктов использовался газоанализатор SRS QMS 300 (ГА). Ионизация газов в анализаторе осуществлялась посредством электронного удара пучком с энергией 70 эВ. Измеряемый диапазон m/z в масс-спектрах газоанализатора составлял от 1 до 300 а.е.м. Ввиду отсутствия в экспериментах газов тяжелее $m/z = 44$ а.е.м. в составе продуктов измеряемый диапазон m/z уменьшали до 65 а.е.м. Отбор газов из экспериментальной камеры проводился непрерывно при помощи капиллярной трубки (8), соединенной с анализатором газов.

В качестве источника непрерывного лазерного излучения использовался диодный лазер с длиной волны $\lambda = 808$ нм и мощностью 12 Вт. В этом случае элементы (1), (2), (3) и пирозлектрический детектор (ПД) на схеме экспериментальной установки из рисунка 2.2 отсутствовали, так как мощность лазерного излучения контролировался техническим обеспечением лазера, а лазерный луч направлялся напрямую на образец через окно экспериментальной камеры (рисунок 2.3).

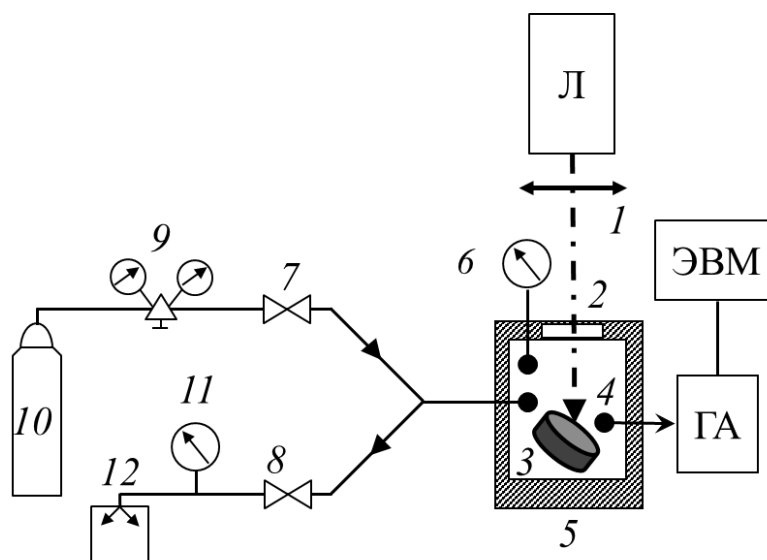


Рисунок 2.3 – Функциональная схема экспериментальной установки.

1 – линза, 2 – окно экспериментальной камеры, 3 – образец, 4 – капилляр газоанализатора, 5 – экспериментальная камера, 6 – манометр, 7, 8 – запорный вентиль, 9 – газовый редуктор, 10 – баллон газовый (Ar), 11 – вакуумметр, 12 – форвакуумный насос, Л – полупроводниковый лазер непрерывного действия, ГА – газоанализатор, ЭВМ – компьютер.

2.3.2. Калибровка газоанализатора

В ходе исследования масс-спектров газовой фазы над образцами углей, подвергнутых воздействию лазерного излучения в среде аргона, были зарегистрированы пики с отношениями массы иона к заряду $m/z = 2, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 24, 25, 26, 28, 36, 38, 40, 44$ а.е.м. На рисунке 2.4 в качестве примера представлен масс-спектр газовой фазы над образцами угля после воздействия лазерного излучения в среде аргона.

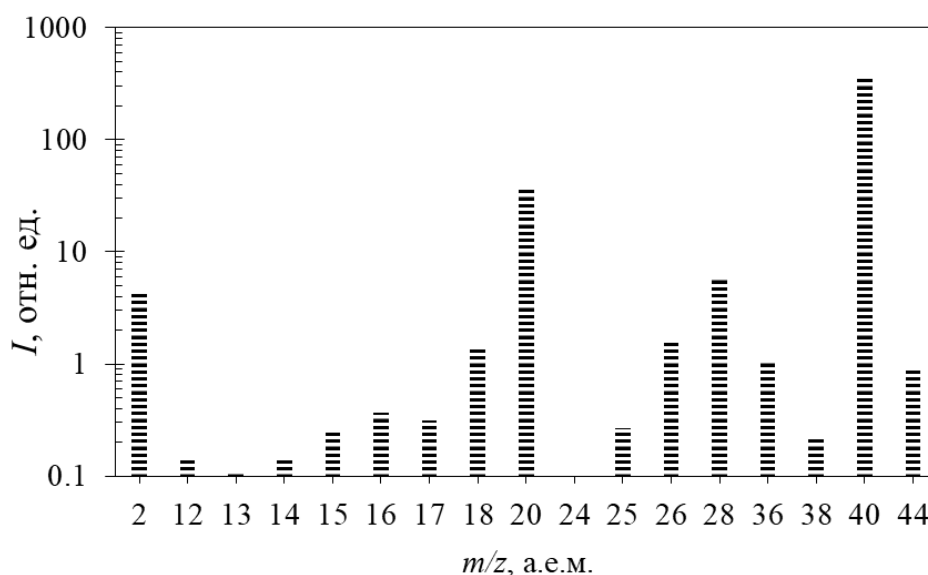


Рисунок 2.4 – Относительная интенсивность сигнала ионного тока для зарегистрированных отношений массы иона к заряду m/z в масс-спектрах продуктов лазерного пиролиза.

Поэтому для определения качественного и количественного состава смеси по ее масс-спектру перед началом экспериментов была проведена калибровка по чистым газам и контрольным смесям. Контрольные смеси были выбраны таким образом, чтобы их зарегистрированные пики отношений массы иона к заряду в масс-спектре соответствовали тем, что можно зарегистрировать в газообразных продуктах лазерного пиролиза углей. Используемые в калибровке чистые газы и контрольные смеси представлены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Чистые газы и контрольные смеси, используемые в калибровке газоанализатора.

Имя	Состав	Доля, об. %	m/z , а.е.м.
ПГС-4	H ₂	35.0	1, 2
	CO	50.0	28, 12, 16
	CH ₄	15.0	16, 15, 14, 13
ПГС-1	C ₂ H ₄	6.2	28, 27, 26, 25, 14, 24, 13
	CO ₂	10.5	44, 28, 16, 12
	CH ₄	35.8	16, 15, 14, 13
	H ₂	47.5	1, 2
Воздух	N ₂	78.1	28, 14
	O ₂	21.0	32, 16
	Ar	0.9	40
Аргон (ВЧ)	Ar	99.998	40, 20, 36, 38, 18

Для каждого газа в составе смеси в масс-спектрах соответствовала группа пиков с относительными интенсивностями, соотношение которых соответствует фактору фрагментации и индивидуально для каждого газа при его ионизации. Факторы фрагментации определены производителем газоанализатора и приведены в каталоге программного обеспечения газоанализатора. Определение коэффициента, связывающего зарегистрированный анализатором ионный ток газов, образующихся в ионном источнике прибора в единицы измерения давления P производился при помощи манометра (15) (рисунок 2.2).

Сравнение относительных интенсивностей обнаруженных пиков с каталожными значениями, а также учет диссоциативной ионизации молекул позволяют идентифицировать газообразные продукты и установить истинные интенсивности этих пиков. Установлено, что зарегистрированные группы пиков с отношениями массы иона к заряду $m/z = 2, 1$ соответствуют молекулам H₂; $m/z = 16, 15, 14, 13$ – молекулам CH₄; $m/z = 26, 25, 14, 13$ – C₂H₂;

$m/z = 28, 12, 16 - \text{CO}$; $m/z = 44, 28, 16, 12 - \text{CO}_2$, $m/z = 18, 20, 36, 38, 40 - \text{Ar}$
(рисунок 2.5).

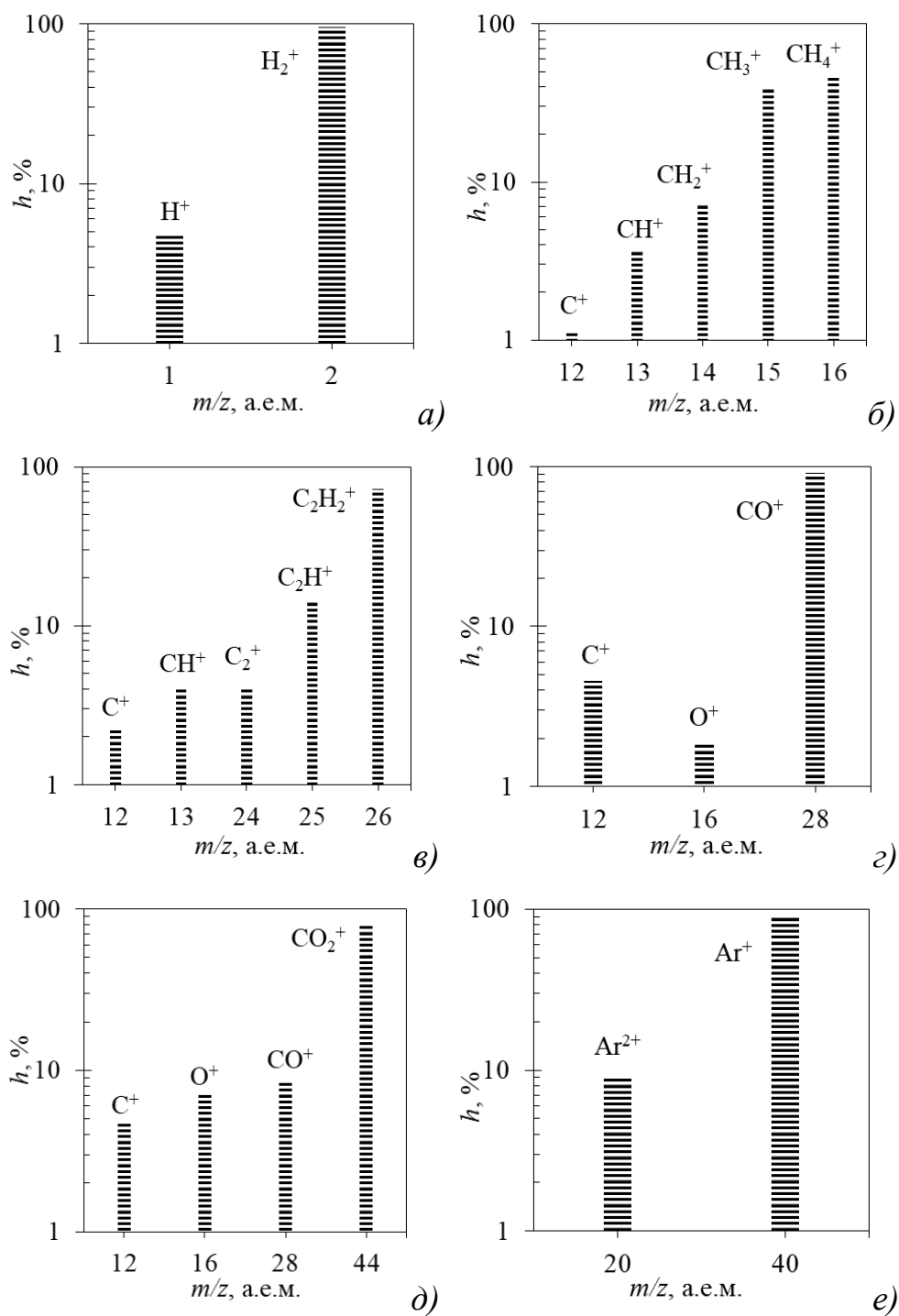


Рисунок 2.5 – Факторы фрагментации при диссоциативной ионизации молекул в масс-спектрах; *a* – H_2 , *б* – CH_4 , *в* – C_2H_2 , *г* – CO , *д* – CO_2 , *е* – Ar .

2.3.3. Расчёт относительной концентрации газообразных продуктов

Концентрация i -го газообразного продукта, отнесенная к единице облучаемой площади (далее «относительная концентрация» газообразных продуктов), вычислялся с использованием уравнений:

$$n_i = P_i / (kTs) \quad (2.2)$$

где P_i – парциальное давление зарегистрированного i -го газообразного продукта, k – постоянная Больцмана, T – температура среды в камере (300 K), s – облучаемая площадь образца.

Масса m_i газообразных продуктов рассчитывались с использованием уравнения Менделеева-Клапейрона:

$$\begin{aligned} P_i V_0 &= \nu_i RT \\ \nu_i &= \frac{m_i}{M_i} \\ m_i &= M_i \frac{P_i V_0}{RT} \end{aligned} \quad (2.3)$$

где ν_i – количество вещества зарегистрированного газа, V_0 – объем экспериментальной камеры ($V_0 = 0.8$ л), m_i – масса газа, R – универсальная газовая постоянная, M_i – молярная масса газа.

Перед началом эксперимента и по окончании каждой серии экспериментов измерялась масса образцов на аналитических весах с точностью 0.1 мг и определялись массы m_1 и m_2 соответственно. Потеря массы Δm рассчитывалась по уравнению:

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (2.4)$$

После импульсно-периодического лазерного воздействия на образцы углей на стенках экспериментальной камеры наблюдался напыленный слой, аблируемый с угольной мишени. После воздействия непрерывного лазерного излучения на подложке под образцом были обнаружены жидкие продукты пиролиза угля. Для расчёта массы абляции при импульсно-периодическом лазерном воздействии или образовавшихся жидких продуктов при

воздействии непрерывного лазерного излучения использовалась общая формула (2.5):

$$m_{abl/tar} = \Delta m - m_g \quad (2.5)$$

где $m_{abl/tar}$ – масса абляции/жидких продуктов, m_g – суммарная масса продуктов пиролиза, рассчитанных по формуле (2.3).

Долю продуктов абляции μ_{abl} , газообразных μ_g и жидких μ_{tar} продуктов, а также потерянную долю образца угля μ рассчитывались как:

$$\mu_{abl/tar} = m_{abl/tar} / m_1 \cdot 100\% \quad (2.6)$$

$$\mu_g = m_g / m_1 \cdot 100\% \quad (2.7)$$

$$\mu = m_2 / m_1 \cdot 100\% \quad (2.8)$$

Изменение содержание С, О, Н в составе органической массы образца угля в процессе воздействия лазерного излучения χ рассчитывалось по выражению (2.9):

$$\chi = (m_1 \cdot M_i \cdot (1 - A) - m_g \cdot \varepsilon_i) / m_1 \cdot 100\% \quad (2.9)$$

где M_i – доля i -го элемента в угле (согласно элементному составу из таблицы 2.3), A – суммарное содержание включений металлов (таблица 2.7), ε_i – доля i -го элемента в массе газообразных продуктов.

Для каждого значения плотности энергии лазерных импульсов (или интенсивности непрерывного лазерного излучения) экспериментально определяли зависимости относительных концентраций газообразных продуктов лазерного пиролиза в зависимости от числа импульсов (или длительности непрерывного лазерного воздействия), используя параллельные измерения для трех образцов. По результатам измерений вычисляли средние значения относительных концентраций продуктов и массы образцов, которые в дальнейшем использовали в расчетах. Погрешность измерений оценивали по методу Стьюдента с доверительной вероятностью $\alpha = 0.9$.

2.4. Методика проведения исследований температуры поверхности образцов углей при воздействии лазерного излучения методом спектральной пирометрии.

Схема экспериментальной установки для исследования температуры на поверхности образца угля при воздействии лазерного излучения представлена на рисунке 2.6.

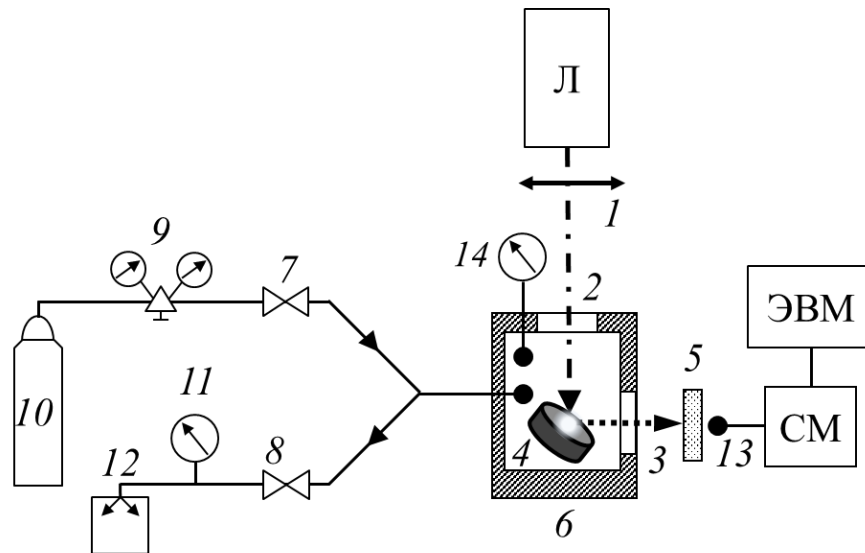


Рисунок 2.6 – Схема экспериментальной установки.

1 – линза, 2,3 – окна экспериментальной камеры, 4 – образец, 5 – фильтр (СЗС23), 6 – экспериментальная камера, 7, 8 – запорный вентиль, 9 – газовый редуктор, 10 – баллон газовый (аргон), 11 – вакуумметр, 12 – форвакуумный насос, 13 – детектор спектрометра, 14 – манометр, Л – полупроводниковый лазер непрерывного действия, СМ – спектрометр, ЭВМ – компьютер.

Измерение спектров свечения образцов угля при воздействии лазера проводилось с использованием спектрометра АТР2000 (Optosky, Китай) (СМ). Свечение от образца к спектрометру регистрировалось при помощи световода диаметром 0.6 мм. Сигнал со спектрометра передавался для обработки в компьютер и в случае воздействия импульсно-периодического лазерного излучения синхронизировался с генератором лазера. Спектральный диапазон измерения составлял $\Delta\lambda = 200 - 890$ нм, спектральное разрешение 1.2 нм, минимальное время экспозиции 10 мкс.

Спектрометр калибровался с использованием лампы накаливания ТРШ 2850-3000 (ВНИИИС, Россия) с известным спектром температуры свечения (рисунок 2.7, а).

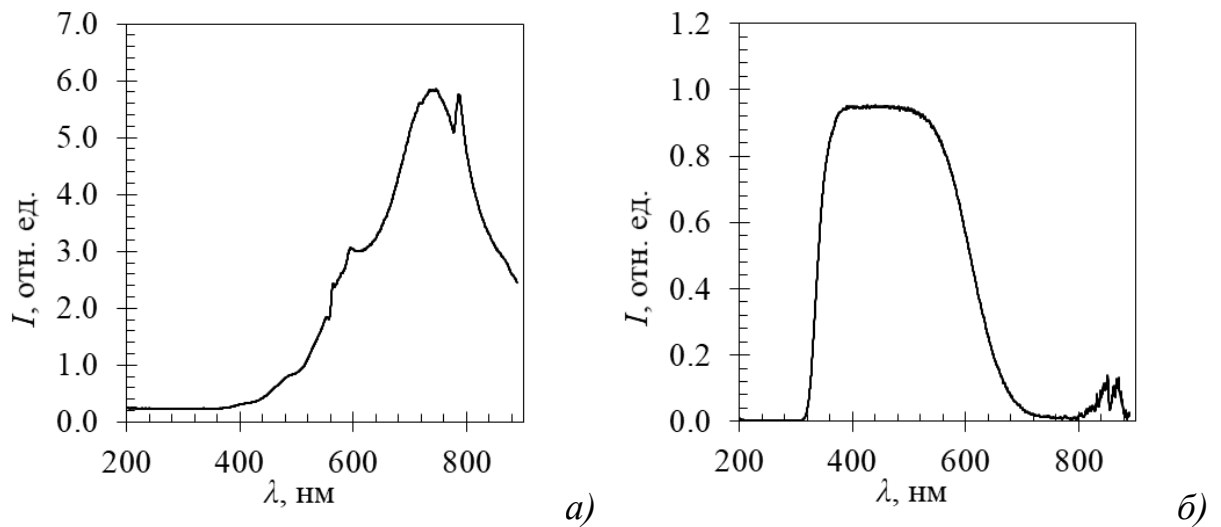


Рисунок 2.7 – Калибровочные коэффициенты спектра свечения лампы накаливания (а) и светофильтра СЗС23 (б) в зависимости от длины волны.

Перед детектором спектрометра помещался светофильтр (СЗС23) для уменьшения вклада лазерного излучения в интенсивность свечения образца угля. Коэффициент ослабления светофильтра на спектр свечения измерялся аналогично на лампе накаливания (рис. 2.7, б).

Перед началом лазерного воздействия измерялся фоновый спектр, который вычитался программным обеспечением спектрометра из спектров облучаемых образцов. Полученный спектр свечения делился на коэффициенты калибровки лампы накаливания и светофильтра для получения температурной полосы свечения.

Полученные в спектрах полосы свечения описываются формулой Планка при определенной температуре T :

$$I = \frac{I_0}{\lambda^5 (e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1)} \quad (2.10)$$

где h – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана, c – скорость света, λ – длина волны, I_0 – нормировочный множитель, T – температура.

ГЛАВА 3. ПИРОЛИЗ УГЛЕЙ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ЛАЗЕРОВ, РАБОТАЮЩИХ В РАЗЛИЧНЫХ РЕЖИМАХ

3.1. Воздействие импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности

Научные результаты третьей главы параграфа 3.1 получены в соавторстве с Адуевым Б. П., Крафт Я. В., Исмагиловым З. Р., Нелюбиной Н. В., Нурмухаметовым Д. Р. и отражены в работах [16,17,19,21-24,26-36] из списка литературы диссертации. Общий вклад авторского материала составляет 70 %.

3.1.1. Пиролиз углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии импульсов первой и второй гармоники

Проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности первой ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 12$ нс) и второй ($\lambda = 532$ нм, $\tau = 10$ нс) гармоник. Частота следования импульсов составляла $F = 6$ Гц, число импульсов $N = 9000$, плотность энергии $H = 0.2 - 0.6$ Дж/см², облучаемая площадь образца $s = 0.3$ см².

В газообразных продуктах пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности первой и второй гармоник, обнаружены молекулы H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 .

На рисунке 3.1 в качестве примера представлены относительные концентрации H_2 и CO в газообразных продуктах пиролиза угля марки Б, которые были рассчитаны по формуле (2.2), в зависимости от количества лазерных импульсов N первой гармоники с плотностью энергии $H = 0.2 - 0.6$ Дж/см².

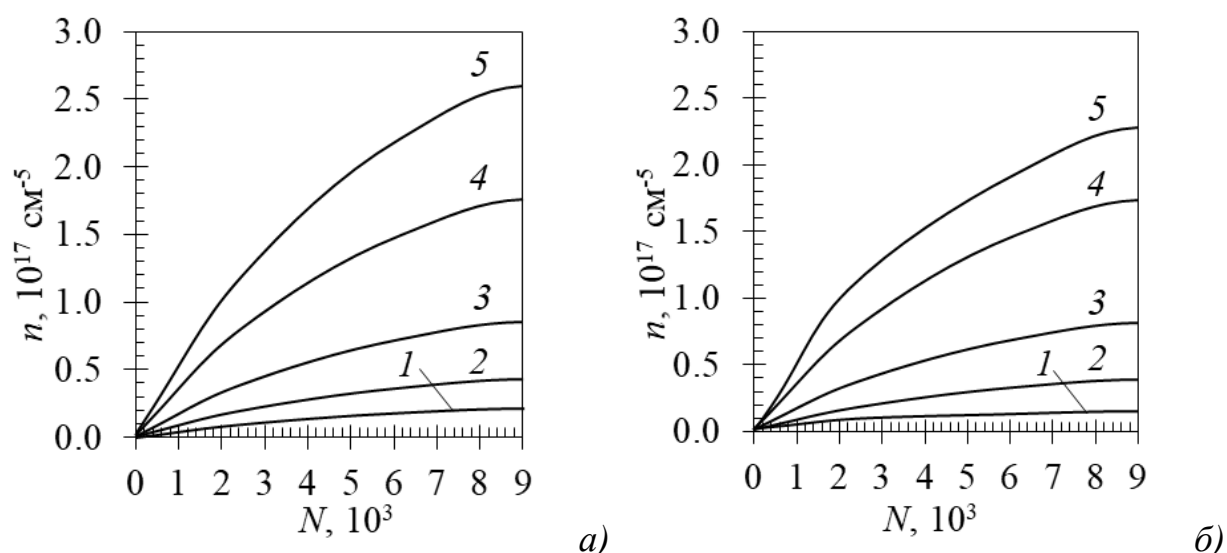


Рисунок 3.1 – Относительные концентрации H_2 (а) и CO (б) в газообразных продуктах лазерного пиролиза угля марки Б в зависимости от числа лазерных импульсов N с различной плотностью энергии: 1 – 0.2 Дж/см^2 , 2 – 0.3 Дж/см^2 , 3 – 0.4 Дж/см^2 , 4 – 0.5 Дж/см^2 , 5 – 0.6 Дж/см^2 .

При фиксированной плотности энергии относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза угля возрастают с увеличением числа лазерных импульсов N .

Относительные концентрации газообразных продуктов увеличиваются по сверхлинейному закону с увеличением плотности энергии лазерных импульсов N при фиксированном числе импульсов (рисунок 3.2).

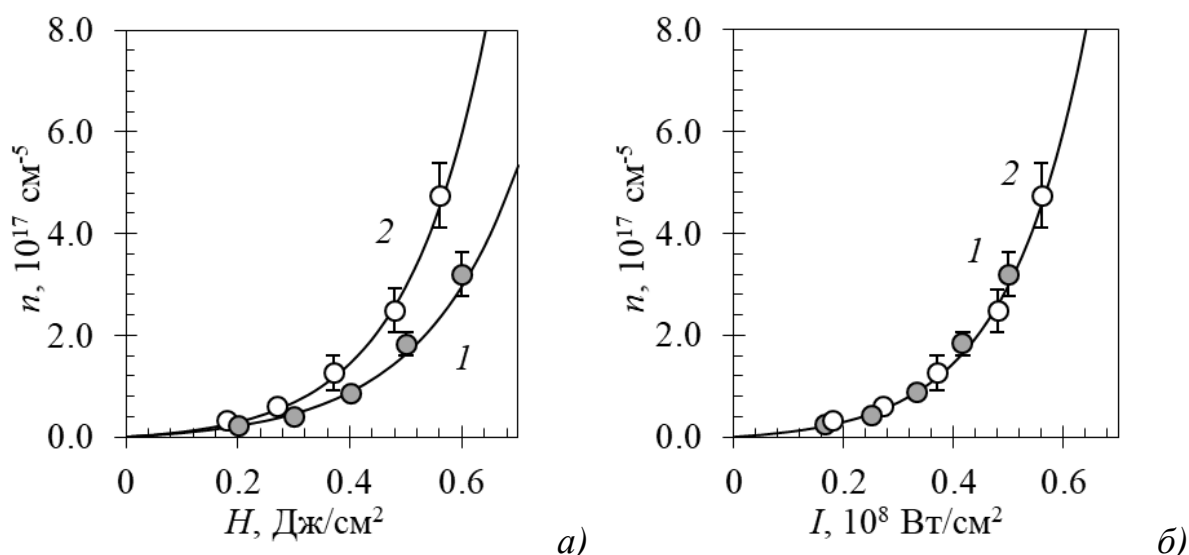


Рисунок 3.2 – Относительные концентрации H_2 и CO в газообразных продуктах пиролиза углей марки Б в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов (а) и интенсивности (б) первой (1) и второй (2) гармоник в момент окончания лазерного воздействия ($N = 9000$).

Для объяснения этого результата рассмотрим несколько моделей, связанных с нелинейными процессами поглощения углем излучения импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности.

Уголь является непрозрачным твердым телом; его органическая часть не имеет температуры плавления, так как при нагреве он разлагается. В инертной среде уголь подвергается пиролизу с выделением летучих веществ ($> 300^\circ\text{C}$) [103], а затем при очень высоких температурах (около 3600°C) сублимируется [170].

При высокой интенсивности лазерного воздействия плазма образуется непосредственно при взаимодействии излучения с твердым телом [171]. Для этого необходимо, чтобы энергия, переданная излучением поверхности твердого тела, превышала энергию, требуемую для плавления, испарения и ионизации вещества [171].

В случае угля плавление отсутствует, а испарение происходит при более высоких температурах, чем инициирование реакций и выход летучих веществ. Экспоненциальная зависимость относительных концентраций газообразных продуктов позволяет предположить наличие цепных реакций, связанных с

образованием летучих веществ. Например, первичный разрыв связей (C–C, C–H) дает свободные радикалы [66], которые инициируют цепную деструкцию макромолекул угля с лавинообразным ростом относительных концентраций газа.

В рамках этой модели для зависимостей относительных концентраций продуктов от плотности энергии излучения $n_i^{(1)}(H)$ можно записать уравнение:

$$\frac{dn_i^{(1)}}{dH} = q_i + \alpha_i n_i^{(1)} \quad (3.1)$$

В результате решения уравнения (3.1) можно получить выражение:

$$n_i^{(1)}(H) = \frac{q_i}{\alpha_i} (e^{\alpha_i H} - 1) \quad (3.2)$$

где α – энергетическая постоянная развития цепи.

Вводя обозначение $n_0 = \frac{q_i}{\alpha_i}$ и $n_i(H) = n_i^{(1)}(H) \cdot N$ получим выражение, описывающее зависимость относительных концентраций газообразных продуктов от плотности энергии излучения:

$$n_i(H) = n_0 (e^{\alpha_i H} - 1) \quad (3.3)$$

Поскольку в литературе отсутствуют данные по цепным реакциям в углях, рассмотрим еще одну возможную модель, объясняющую сверхлинейные зависимости относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза от плотности энергии лазерных импульсов.

Особенностью воздействия лазера, работающего в режиме модулированной добротности, на угли – возникновение оптического пробоя. В результате быстрого нагрева вещества при оптическом пробое, происходят выбросы вещества из каналов пробоя с образованием плазменных факелов [159]. Процесс, предшествующий оптическому пробое – развитие электронной лавины. В работе [159] экспериментально показано, что воздействие лазерных импульсов на угли с плотностью энергии выше критического значения $H_{cr} > 0.4$ Дж/см² вызывает электронную лавину и

оптический пробой вблизи микродефектов. Концентрации электронов n в лавине в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов можно описать выражением:

$$n(H) = C(e^{\alpha H} - 1) \quad (3.4)$$

где α – энергетическая постоянная развития электронной лавины, C – константа, независящая от H [159].

Порог оптического пробоя ($H_{cr} > 0.4$ Дж/см²) находится в диапазоне используемой плотности энергии ($H = 0.2 - 0.6$ Дж/см²) в условиях эксперимента данной работы. Поэтому в нашем случае в основном происходят предпробойные явления: концентрация электронов в лавине не достигает критической, однако цепное размножение происходит. Для осуществления рассмотренного процесса необходимо появление «затравочного» электрона, который при ускорении в поле электромагнитной волны даст начало цепному размножению. Затравочные электроны могут возникать при взаимодействии излучения с дефектами решетки: царапинами, микровыступами. Экспериментально показано, что оптический пробой инициируется на дефектах угольных частиц микронных размеров [159]. Таким образом, можно полагать, что в результате ионизации макромолекул угольных частиц с ростом плотности энергии излучения в угольных частицах будет увеличиваться концентрация радикальных центров термохимических реакций, причем эта концентрация пропорциональна концентрации электронов в лавине и растет по экспоненциальному закону.

Согласно литературным данным [172, 173], температура плазмы в каналах пробоя при воздействии высокоинтенсивных наносекундных импульсов достигается температура порядка $\sim 10^4$ К. Это инициирует испарение угольного вещества в зонах пробоя и формирование угольной плазмы [174].

Развитие электронной лавины в каналах-предшественниках оптического пробоя (областях дефектов) приводит к ионизации и образованию радикалов, число которых коррелирует с числом вышедших в лавину электронов.

Предполагается, что при высоких температурах эти радикалы – первичные центры термохимических реакций образования газообразных продуктов пиролиза. Поэтому зависимость концентрации этих центров от плотности энергии лазерного излучения должна быть аналогична зависимости концентрации электронов в лавине, то есть соответствовать выражению, близкому к (3.4).

В данной модели отсутствует гипотеза цепного механизма термохимических реакций, протекающих в молекулах углей, но показана связь с развитием электронной лавины, которая экспериментально доказана, поэтому вторая модель более предпочтительна.

Также из рисунка 3.2 следует, что относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза углей при воздействии одинаковых плотностей энергии лазерного излучения H на второй гармонике выше, чем первой гармоники.

Известно, что при генерации второй гармоники ввиду нелинейности этого процесса происходит сокращение длительности импульса. Измерения фотоэлектронным умножителем Hamamatsu H 10707-09 с разрешением 0.5 нс показали, что длительность импульса первой гармоники равна 12 нс, а на второй гармоники – 10 нс.

Поэтому эффекты, рассматриваемые в данной работе, в первую очередь надо связывать с интенсивностью лазерных импульсов I :

$$I = H / \tau \quad (3.5)$$

где τ – длительность лазерных импульсов.

В предположении, что концентрация, а следовательно и относительная концентрация i -го газообразного продукта пиролиза n_i , пропорциональны концентрации исходных радикалов, для $n_i(H)$ можно записать выражение аналогичное (3.4):

$$n_i(H) = n_0(e^{\beta_i H} - 1) \quad (3.6)$$

Согласно определению интенсивности (3.5), выражение (3.6) можно переписать как:

$$n_i(I) = n_0(e^{\gamma_i I} - 1) \quad (3.7)$$

где n_i – относительная концентрация газа i -й молекулы, пропорциональная концентрации центров инициирования термохимических реакций, образующихся в результате развития электронной лавины; β_i , γ_i – энергетические постоянные термохимической реакции, приводящей к образованию газообразного продукта пиролиза i -й молекулы; n_0 – константы, не зависящие от H , I .

Из рисунка 3.2, б следует, что при одинаковой интенсивности импульсов первой и второй гармоник относительные концентрации газов, образующихся при лазерном пиролизе угля, совпадают. Наблюдаемые же различия в зависимостях относительных концентраций от плотности энергии (рисунок 3.2, а) обусловлены неодинаковой длительностью импульсов, а следовательно, и их интенсивностью.

Отсутствие различия зависимости относительных концентраций газообразных продуктов от интенсивности лазерного излучения на первой и второй гармониках свидетельствует о тепловом характере наблюдаемых процессах и отсутствии вклада фотохимических реакций.

Сплошные кривые на рисунке 3.2 построены с помощью выражения (3.7) при значениях параметров n_0 и γ_i , представленных в табл. 2. Расчетные кривые, полученные с использованием формулы (3.7) удовлетворительно аппроксимируют точки, рассчитанные по экспериментальным результатам.

Таблица 3.1 – Параметры аппроксимирующих кривых относительных концентраций H_2 , CO и суммарной относительной концентрации продуктов Σ в зависимости от интенсивности лазерных импульсов.

Марка угля	Параметр	H_2	CO	Σ
Б	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.10 ± 0.01		0.26 ± 0.03
	$\gamma, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{Вт}$	6.9 ± 0.2		6.7 ± 0.2
ДГ	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.03 ± 0.02	0.05 ± 0.03	0.10 ± 0.07
	$\gamma, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{Вт}$	9.2 ± 1.1	7.6 ± 1.3	8.5 ± 1.3
Г	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.04 ± 0.01	0.018 ± 0.003	0.09 ± 0.02
	$\gamma, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{Вт}$	8.4 ± 0.6	9.0 ± 0.4	8.5 ± 0.4
Ж	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.04 ± 0.01	0.03 ± 0.01	0.09 ± 0.03
	$\gamma, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{Вт}$	8.5 ± 0.5	7.2 ± 0.6	8.1 ± 0.5
К	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.12 ± 0.03	0.11 ± 0.02	0.27 ± 0.04
	$\gamma, 10^{-8} \text{ см}^2/\text{Вт}$	6.5 ± 0.4	5.2 ± 0.2	6.2 ± 0.3

3.1.2. Пиролиз углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К исходной генетической зольности и деминерализованных

Проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К исходной генетической зольности (далее «исходных») и деминерализованных при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности первой ($\lambda = 1064 \text{ нм}$, $\tau = 12 \text{ нс}$) гармоники. Частота следования импульсов составляла $F = 6 \text{ Гц}$, число импульсов $N = 9000$, плотность энергии $H = 0.2 - 0.5 \text{ Дж/см}^2$, облучаемая площадь образца $s = 0.3 \text{ см}^2$.

В газообразных продуктах пиролиза исходных и деминерализованных углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности, обнаружены молекулы H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO, CO_2 .

На рисунке 3.3 в качестве примера представлены относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза n_i , рассчитанные по формуле

(2.2), исходных и деминерализованных углей марок Б в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов H .

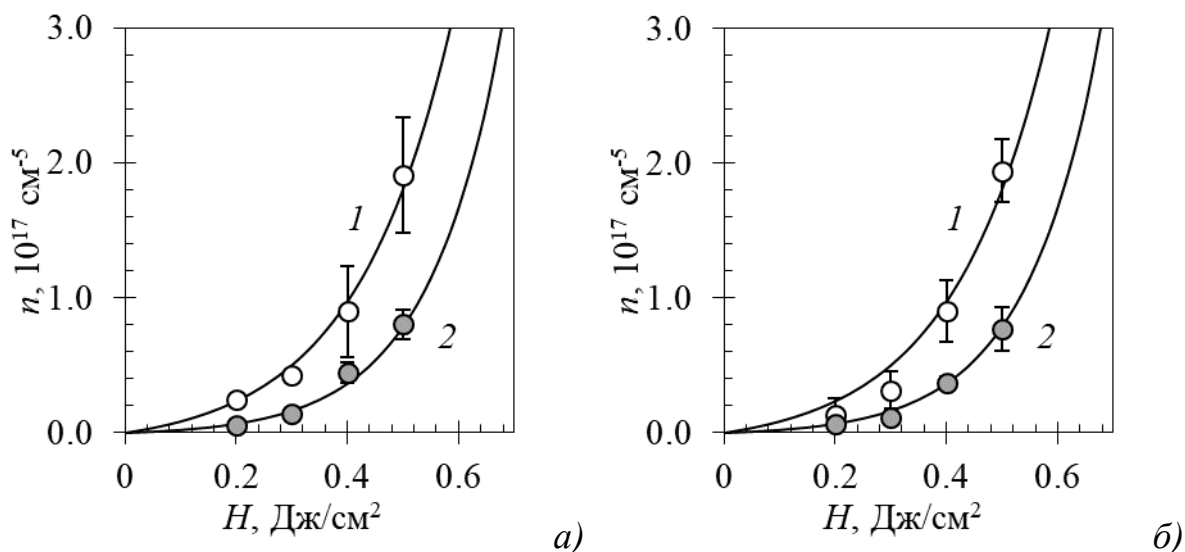


Рисунок 3.3 – Относительные концентрации газообразных продуктов H_2 (а) и CO (б) пиролиза исходного (1) и деминерализованного (2) угля марки Б в зависимости от плотности энергии лазерного излучения H в момент окончания воздействия ($N = 9000$, $\lambda = 1064 \text{ нм}$).

Аппроксимация экспериментальных результатов сверхлинейной зависимости относительных концентраций H_2 , CO и суммарной относительной концентрации продуктов Σ от плотности энергии лазерных импульсов на рисунке 3.3, построены с использованием выражения (3.6) при значениях параметров β_i , n_0 , приведенных в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Параметры относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза исходных (И) и деминерализованных (Д) углей марок Б, ДГ, Г в зависимости от плотности энергии для H_2 , CO и суммарной относительной концентрации продуктов Σ .

Марка угля	Зольность	Параметр	H_2	CO	Σ
Б	И	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.10±0.01		0.26±0.03
		$\beta, \text{ см}^2/\text{Дж}$	5.7±0.1		5.6±0.2
	Д	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.02±0.01		0.12±0.05
		$\beta, \text{ см}^2/\text{Дж}$	7.4±0.7		6.1±0.8
ДГ	И	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.009±0.005	0.05±0.03	0.03±0.01
		$\beta, \text{ см}^2/\text{Дж}$	8.7±1.1	6.3±1.1	8.7±0.8
	Д	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.03±0.02	-	0.10±0.07
		$\beta, \text{ см}^2/\text{Дж}$	7.6±0.9	-	7.1±1.1
Г	И	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.04±0.01	0.018±0.003	0.09±0.02
		$\beta, \text{ см}^2/\text{Дж}$	7.0±0.5	7.5±0.3	7.1±0.3
	Д	$n_0, 10^{17} \text{ см}^{-5}$	0.02±0.01	-	0.05±0.02
		$\beta, \text{ см}^2/\text{Дж}$	7.1±1.2	-	7.4±0.9

Заметное различие в относительных концентрациях газообразных продуктов пиролиза для исходных и деминерализованных образцов наблюдается только для углей марок Б, ДГ, Г (таблица 3.2). В образце марки Б относительные концентрации H_2 и CO выше для исходных образцов, чем для деминерализованных. Параметры β и n_0 , для исходных образцов угля марки Б имеют большее значение, чем для деминерализованных, и можно предположить, что для углей марок Б наблюдается каталитическое влияние минеральных включений образование газообразных продуктов при лазерном пиролизе.

По формуле (2.2) рассчитывались относительные концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж и К в зависимости от показателя выхода летучих веществ и индекса ароматичности при воздействии импульсов первой гармоники с плотностью энергии $H = 0.4 \text{ Дж/см}^2$, графические представления расчетных результатов приведены на рисунке 3.4.

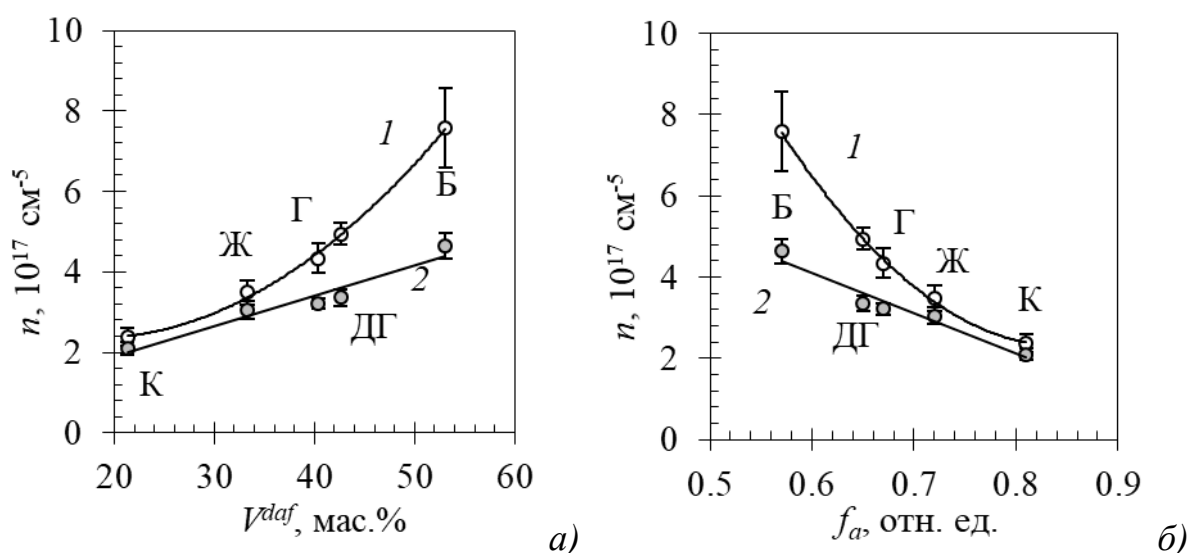


Рисунок 3.4 – Суммарные относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж и К в зависимости от показателя выхода летучих веществ (а) и индекса ароматичности (б) в момент окончания лазерного воздействия ($\lambda = 1064 \text{ нм}$, $H = 0.4 \text{ Дж/см}^2$, $N = 9000$); 1 – исходный образец, 2 – деминерализованный.

Относительные концентрации газообразных продуктов с ростом степени метаморфизма углей уменьшаются в связи со снижением доли алифатических групп в органической массе углей [176], при разложении которых в процессе пиролиза образуются наблюдаемые газы. Каталитическое влияние минеральных включений выше всего для угля марки Б: суммарная относительная концентрация газообразных продуктов после деминерализации угля марки Б уменьшается в ~ 1.5 раза.

3.1.3. Основные результаты по пиролизу углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности.

1. Продуктами пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности ($F = 6$ Гц, $H = 0.2 - 0.6$ 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 .
2. Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К при воздействии лазерных импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности, увеличивается по экспоненциальному закону с ростом интенсивности лазерных импульсов вследствие нелинейного поглощения излучения, не зависит от длины волны лазерного излучения и уменьшается в следствие уменьшения содержания водорода и кислорода в углях с ростом степени метаморфизма.

3.2. Воздействие импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации

Научные результаты третьей главы параграфа 3.2 получены в соавторстве с Адуевым Б. П., Нелюбиной Н. В., Нурмухаметовым Д. Р. и отражены в работах [18,20,25,37,38] из списка литературы диссертации. Общий вклад авторского материала составляет 75 %.

3.2.1. *Пиролиз угля марки Б исходной генетической зольности и деминерализованного*

Проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц угля марки Б исходной генетической зольности (далее «исходных») и деминерализованного при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации первой ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс) гармоники. Частота следования импульсов составляла $F = 6$ Гц, число импульсов $N = 9000$, плотность энергии $H = 0.3 - 1.9$ Дж/см².

В газообразных продуктах пиролиза угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности, обнаружены молекулы H_2 , CH_4 , CO , CO_2 .

В первой серии экспериментов измерялись кинетические зависимости относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза от числа лазерных импульсов N с площадью облучаемой поверхности образцов $s = 0.125$ см² в диапазоне плотности энергии $H = 1.0 - 1.9$ Дж/см². В качестве примера на рисунке 3.5 представлены результаты, полученные на исходных и деминерализованных образцах.

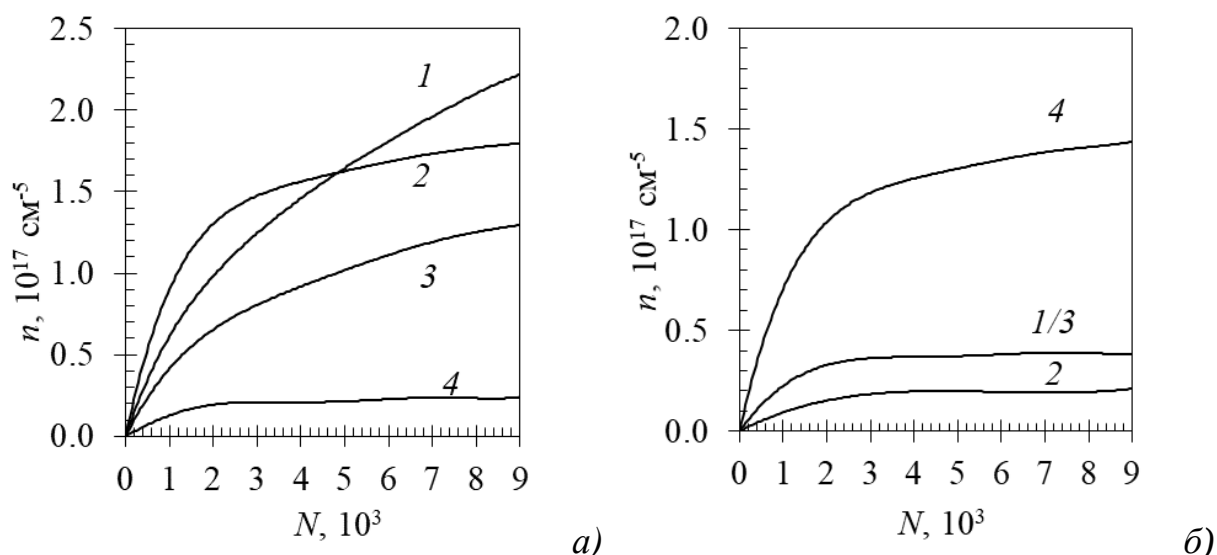


Рисунок 3.5 – Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза исходных (а) и деминерализованных (б) углей марки Б в зависимости от количества лазерных импульсов N при плотности энергии излучения $H = 1.9 \text{ Дж/см}^2$; 1 – H_2 , 2 – CO_2 , 3 – CO , 4 – CH_4 .

Во второй серии экспериментов проведено измерение относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза исходного угля с увеличением облучаемой площади до $s = 0.3 \text{ см}^2$ в диапазоне плотности энергии $H = 0.3 - 0.6 \text{ Дж/см}^2$.

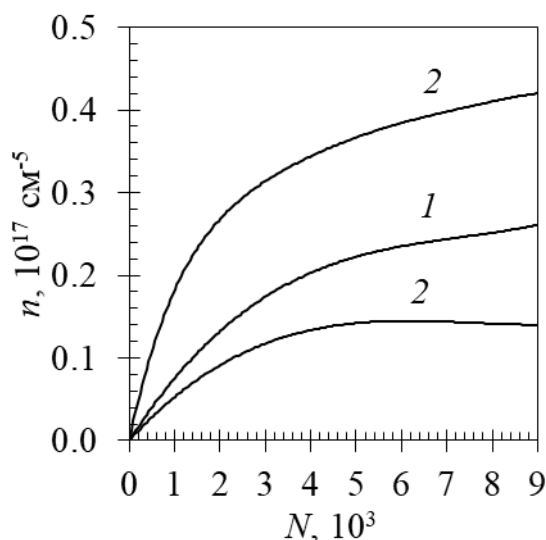


Рисунок 3.6 – Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза исходных углей марки Б в зависимости от количества лазерных импульсов N при плотности энергии излучения $H = 0.6 \text{ Дж/см}^2$; 1 – H_2 , 2 – CO_2 , 3 – CO , 4 – CH_4 .

Данная процедура имела две цели: во-первых, установить зависимость относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза от плотности энергии излучения; во-вторых, расширить диапазон плотностей энергии $H = 0.3 - 1.9$ Дж/см² для построения более точной соответствующей зависимости. На деминерализованных образцах эта серия экспериментов не проводилась.

По объединенным данным рисунков 3.5 и 3.6 определялись относительные концентрации H_2 , CO, CO₂ при различных плотностях энергии лазерных импульсов для $N = 9000$. Результаты представлены на рисунке 3.7.

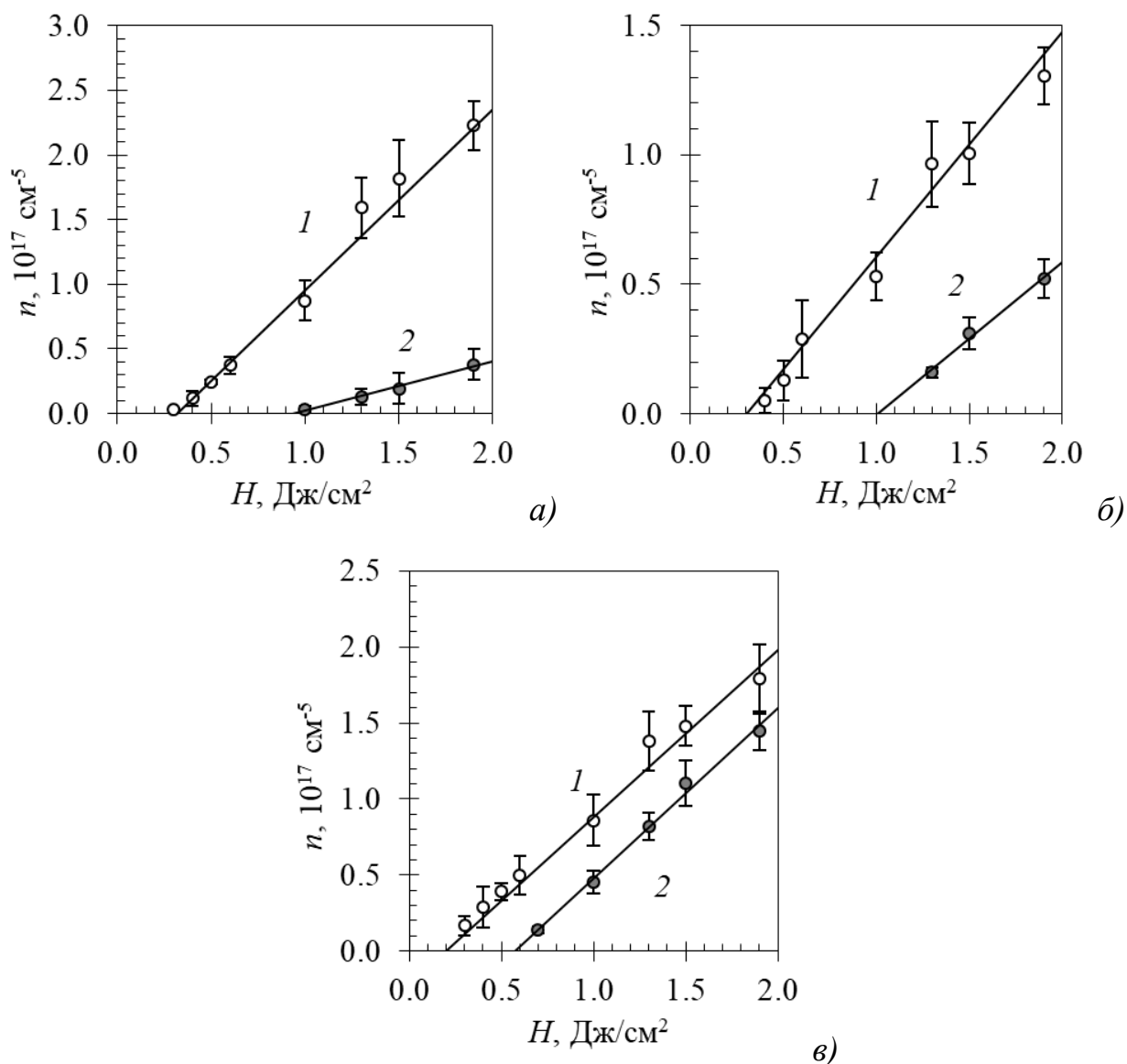


Рисунок 3.7 – Относительные концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов исходного угля марки Б в зависимости от плотности энергии излучения ($N = 9000$) ; а – H_2 , б – CO , в – CO_2 .

Из рисунка 3.7 следует, что в пределах погрешности экспериментальных измерений относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов можно аппроксимировать линейными функциями. Семейство прямых рисунка 3.7 аппроксимируются выражением:

$$n_i = k_i(H - H_0) \quad (3.8)$$

где k – эффективный размерный параметр, характеризующий среднее значение относительных концентраций газообразных продуктов при

облучении импульсом с единичной плотностью энергии, H_0 – критическая плотность энергии образования газообразных продуктов лазерного пиролиза.

Параметры линейной аппроксимации результатов, представленных на рисунке 3.7 зависимостей относительных концентраций пиролитических газов от плотности энергии излучения приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Параметры линейной аппроксимации H_0 и k зависимостей относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза исходных (И) и деминерализованных (Д) образцов угля марки Б от плотности энергии излучения.

Газ	Параметр	И	Д
H_2	H_0 , Дж см ⁻²	0.32±0.08	1.0±0.2
	k , 10 ¹⁷ см ⁻³ Дж ⁻¹	1.4±0.2	0.41±0.06
CO	H_0 , Дж см ⁻²	0.35±0.03	0.96±0.04
	k , 10 ¹⁷ см ⁻³ Дж ⁻¹	0.9±0.2	0.53±0.06
CO ₂	H_0 , Дж см ⁻²	0.20±0.03	0.70±0.04
	k , 10 ¹⁷ см ⁻³ Дж ⁻¹	1.1±0.1	

После деминерализации угля марки Б исходной генетической зольности $A^d = 10.5$ мас.% до содержания золы $A^d = 0.5$ мас.% критическая плотность энергии H_0 , необходимая для инициирования образования H_2 , CO и CO₂ в продуктах пиролиза, возрастает в ~3 раза (рисунок 3.7). Для H_2 значение H_0 составляет 0.3 и 0.9 Дж/см² для образцов с исходной генетической зольностью и деминерализованных соответственно (рисунок 3.7, а). Для CO соответствующие значения H_0 равны 0.3 и 1.0 Дж/см² (рисунок 3.7, б). Для CO₂ значения H_0 составляют 0.2 и 0.6 Дж/см² (рисунок 3.7, в).

Из рисунка 3.7, а и таблицы 3.3 следует, что увеличение относительных концентраций водорода с ростом плотности энергии излучения, характеризуемое константами k , для исходных образцов ($k = 1.4 \cdot 10^{17}$ см⁻⁵Дж⁻¹) в 3.5 раза выше, чем для минерализованных ($k = 0.4 \cdot 10^{17}$ см⁻⁵Дж⁻¹)

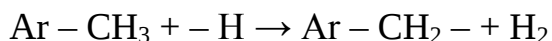
Это указывает на каталитическое влияние минеральных включений на термохимические реакции образования CO и H_2 . В деминерализованных

образцах реакции протекают исключительно в макромолекуле угля, без участия минералов, что приводит к снижению относительной концентрации газообразных продуктов (рисунок 3.7, а,б).

Рассмотрим вероятную модель каталитических процессов с участием минеральных включений при пиролизе угля марки Б в условиях воздействия импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации.

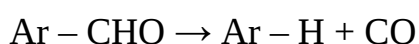
Можно выделить наиболее важные реакции разложения в процессе пиролиза угля, которые могут протекать вне зависимости от наличия катализатора [177]:

1. Расщепление алифатических боковых цепей при нагревании приводит к образованию газообразных углеводородов, таких как CH_4 , C_2H_6 и C_2H_4 [177].

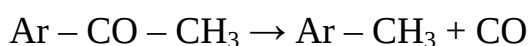


2. Расщепление кислородсодержащих функциональных групп происходит таким образом, что порядок термической стабильности кислородсодержащих функциональных групп в угле следующий: $-\text{OH} > \text{C}=\text{O} > -\text{COOH} > -\text{OCH}_3$ [177].

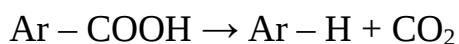
Декарбонилирование альдегидной группы



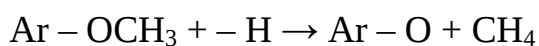
Расщепление кетонной группы



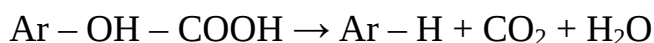
Декарбоксилирование карбоксильных групп



Гомолитический разрыв связи метоксильных групп

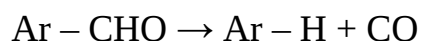


Декарбоксилирование и дегидратация



3. Расщепление карбонильных групп при температуре около 400 °C приводит к образованию CO [177].

Расщепление арилальдегидной группы

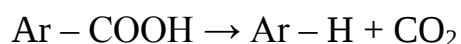


Расщепление арилкетонов



4. При температуре 200 °С и выше карбоксильные группы разлагаются до CO₂.

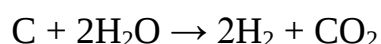
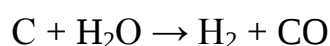
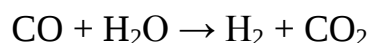
Декарбоксилирование карбоксильных групп



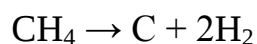
5. При температуре 500 °С и выше кислородсодержащие гетероциклические кольца разрываются и расщепляются, образуя CO [177].

Кроме того, возможно протекание реакций между газообразными продуктами пиролиза угля [15]:

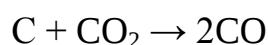
Реакция с водой в паровой фазе:



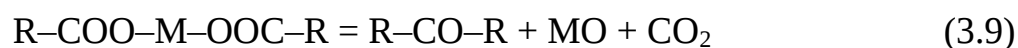
Разложение метана



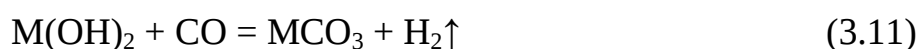
Восстановление диоксида углерода раскалённым углём



При участии минеральных включений в процессе пиролиза, например в виде ионов металлов в макромолекуле угля, возможно выделение оксида металла и диоксида углерода:



Далее возможно протекание следующих реакций [13,14]:



При высоких температурах может происходить прямое разложение карбоната [13,14]:



Возможно восстановление карбоната углеродом по реакции [13,14]:



Таким образом, стадии каталитического процесса могут описываться последовательностью реакций $(3.10) \rightarrow (3.11) \rightarrow (3.12) \rightarrow (3.10)$ или $(3.10) \rightarrow (3.11) \rightarrow (3.13) \rightarrow (3.10)$.

3.2.2. Пиролиз образцов деминерализованного угля марки Б с включениями Са, Mg, Fe

В первой серии экспериментов проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц деминерализованного угля марки Б с различным содержанием включений Са, Mg, Fe при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации первой ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс) гармоники. Частота следования импульсов составляла $F = 6$ Гц, число импульсов $N = 9000$, плотность энергии $H = 2.0$ Дж/см², облучаемая площадь образца $s = 0.125$ см².

В газообразных продуктах пиролиза деминерализованного угля марки Б с включениями Са, Mg, Fe при воздействии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности, обнаружены молекулы H_2 , CH_4 , CO , CO_2 .

По формуле (2.2) рассчитывались относительные концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза в зависимости от содержания включений, графические представления расчетных результатов приведены на рисунке 3.8.

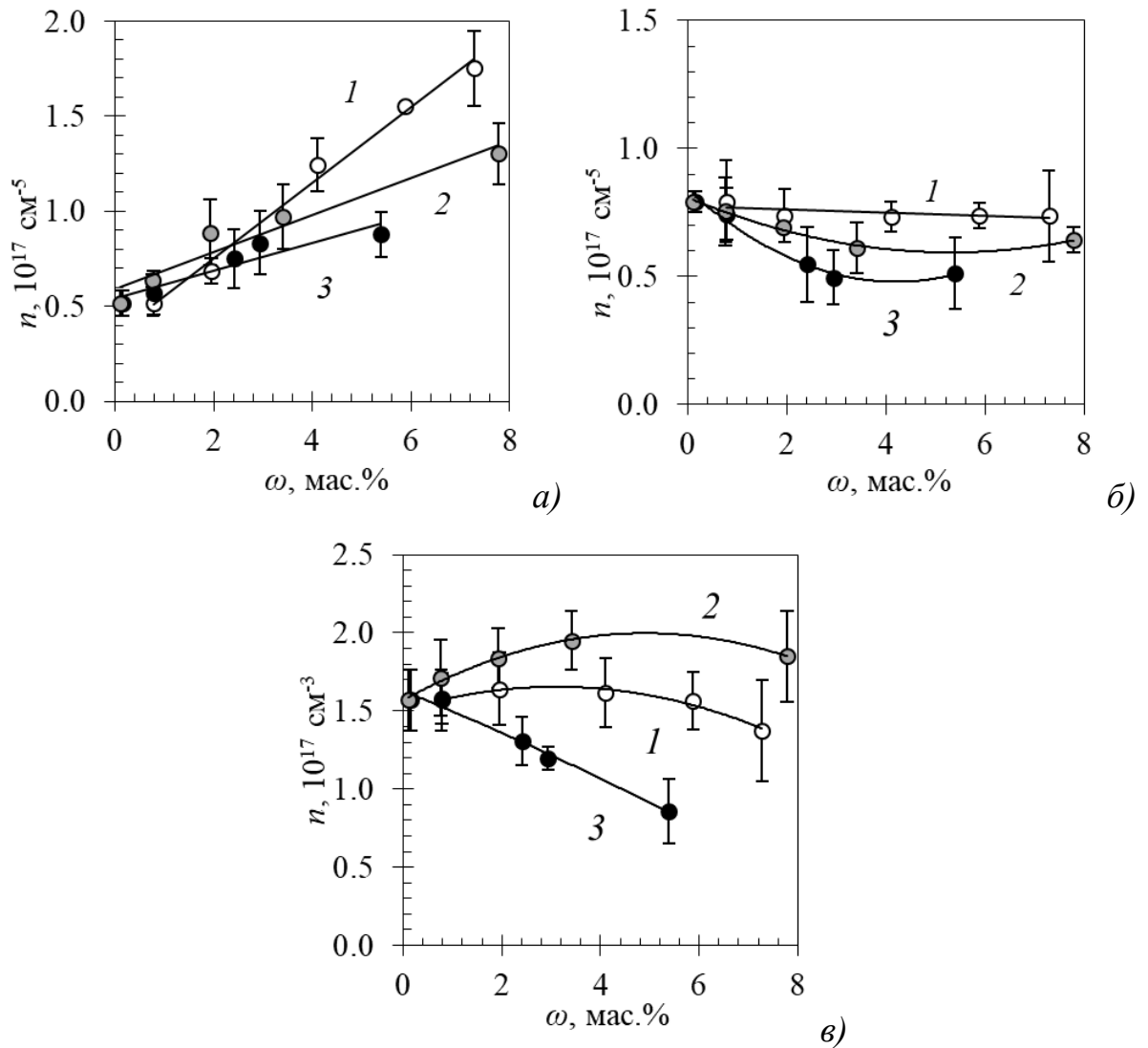


Рисунок 3.8 – Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза деминерализованного угля марки Б в зависимости от содержания включений в момент окончания лазерного воздействия ($N = 9000$, $H = 2$ Дж/см²); а – H_2 , б – CO , в – CO_2 ; 1 – Ca, 2 – Fe, 3 – Mg.

Анализ результатов рисунка 3.8 показывает, что включения Ca, Mg, Fe оказывают каталитическое влияние на относительную концентрацию H_2 . Угловой коэффициент линейной зависимости относительной концентрации H_2 от содержания включений составляет величину 0.2/0.1/0.07 для включений Ca/Fe/Mg соответственно (рисунок 3.8). Исходя из величин углового коэффициента линейной зависимости относительной концентрации H_2 от содержания включений, каталитическая активность увеличивается в ряду $\text{Mg} < \text{Fe} < \text{Ca}$ (рисунок 3.8). Относительные концентрации CO практически не зависят или незначительно снижается с ростом содержания всех типов

включений. Относительные концентрации CO_2 в зависимости от содержания всех типов включений металлов имеет тенденцию к слабо выраженному максимуму при содержании включений 2 – 3 масс. %.

Во второй серии экспериментов проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц деминерализованного угля марки Б с включениями Са фиксированной величины ($\omega = 5.88$ мас. %) при воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации первой ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс) гармоники. Частота следования импульсов составляла $F = 6$ Гц, число импульсов $N = 9000$, плотность энергии $H = 1.0 - 2.0$ Дж/см², облучаемая площадь образца $s = 0.125$ см².

В газообразных продуктах пиролиза деминерализованного угля марки Б с включениями Са при воздействии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности, обнаружены молекулы H_2 , CH_4 , CO , CO_2 .

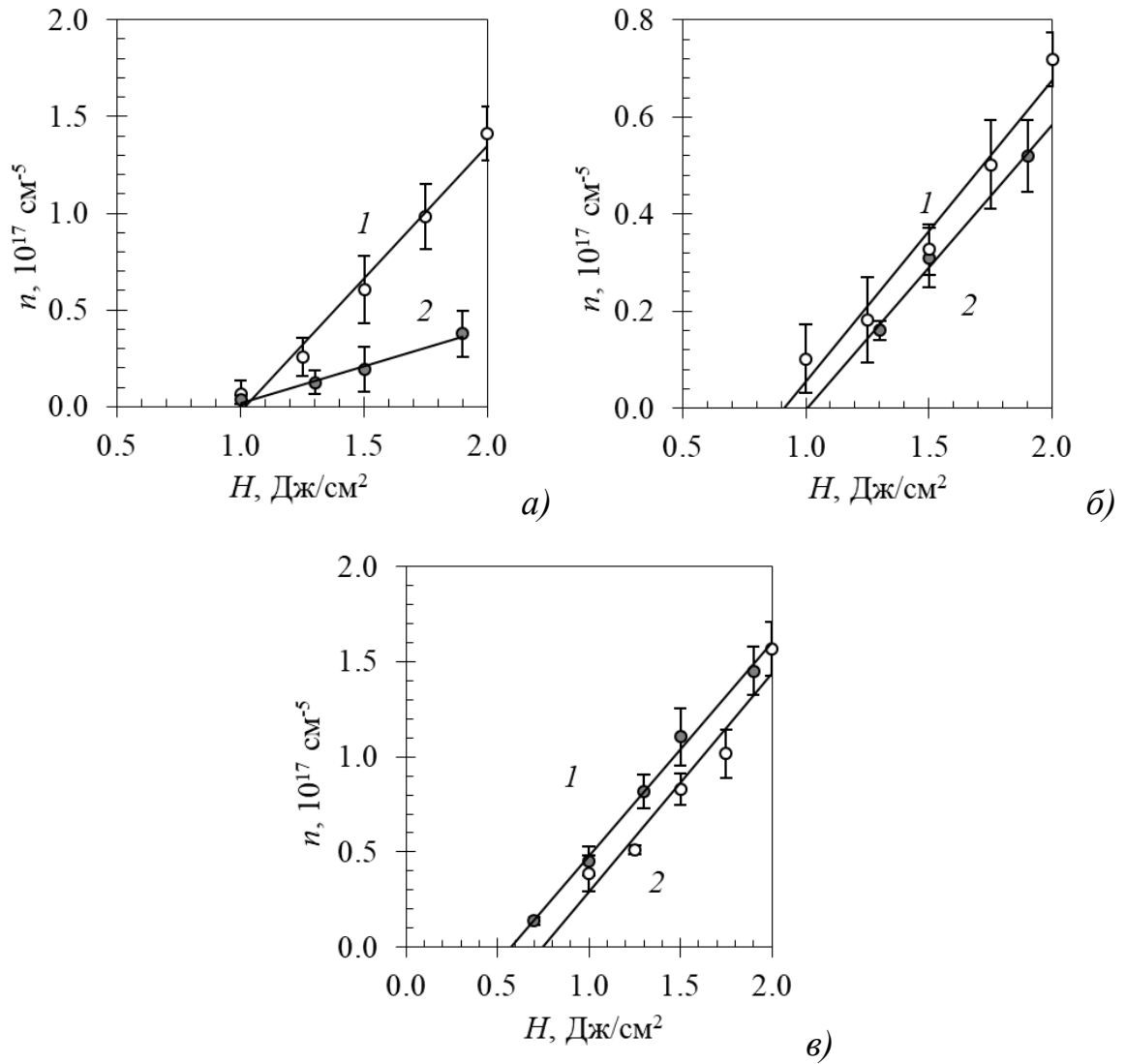


Рисунок 3.9 – Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза угля марки Б в зависимости от плотности энергии лазерных импульсов в момент окончания лазерного воздействия ($N = 9000$, $H = 1.0 - 2.0 \text{ Дж/см}^2$); а – H_2 , б – CH_4 , в – CO , г – CO_2 ; Содержание Са в образце угля: 1 – 5.88 масс.%, 2 – 0.78 масс.%.

Из рисунка 3.9 следует, что результаты для образцов углей, содержащих 5.88 масс.%. Са аналогично результатам предыдущего раздела можно аппроксимировать линейной функцией (3.8).

Результаты аппроксимации представлены в таблице 3.4. Для сравнения также представлены параметры для деминерализованных образцов без дополнительных включений Са, полученные в предыдущем разделе.

Таблица 3.4 – Параметры линейной аппроксимации H_0 , k зависимостей относительных концентраций газообразных продуктов от плотности энергии излучения для числа импульсов $N = 9000$

Газ	Параметр	Са	Д
H ₂	H_0 , Дж/см ²	1.0±0.2	
	k , 10 ¹⁷ см ⁻³ Дж ⁻¹	1.2±0.2	0.41±0.06
CO	H_0 , Дж/см ²	0.96±0.04	
	k , 10 ¹⁷ см ⁻³ Дж ⁻¹	0.53±0.06	
CO ₂	H_0 , Дж/см ²	0.70±0.04	
	k , 10 ¹⁷ см ⁻³ Дж ⁻¹	1.1±0.1	

Угловой коэффициент зависимости относительных концентраций H₂ в три раза выше для с содержанием включений Са 5.88 масс.% (таблица 3.4), чем деминерализованных с содержанием Са 0.78 масс.%. Таким образом, каталитический эффект хлорида кальция на относительные концентрации водорода возрастает как при увеличении содержания включений (при постоянной плотности энергии лазерного излучения), что подтверждается первой серией экспериментов, так и при повышении плотности энергии лазерных импульсов (при постоянном содержании включений).

Относительные концентрации CH₄ в допированных образцах незначителен, также как и в деминерализованных образцах и наблюдается при плотностях энергии лазерного излучения $H = 1.75 - 2.00$ Дж/см². Относительные концентрации CO и CO₂ (рисунок 3.9, в) в газообразных продуктах лазерного пиролиза в погрешности измерений слабо отличается в допированных и деминерализованной образцах.

Из представленных в разделе результатов следует, что хлориды Са, Mg, Fe оказывают каталитическое влияние на относительные концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза угля. В литературе описано несколько гипотетических моделей структуры угля, обзор которых приведён в работе [178]. Для анализа возможных химических реакций, объясняющих каталитическое действие включений Са, Mg, Fe на выход водорода из бурого

угля, рассмотрим модель молекулярной ячейки, предложенной G.E. Gavalas в [179].

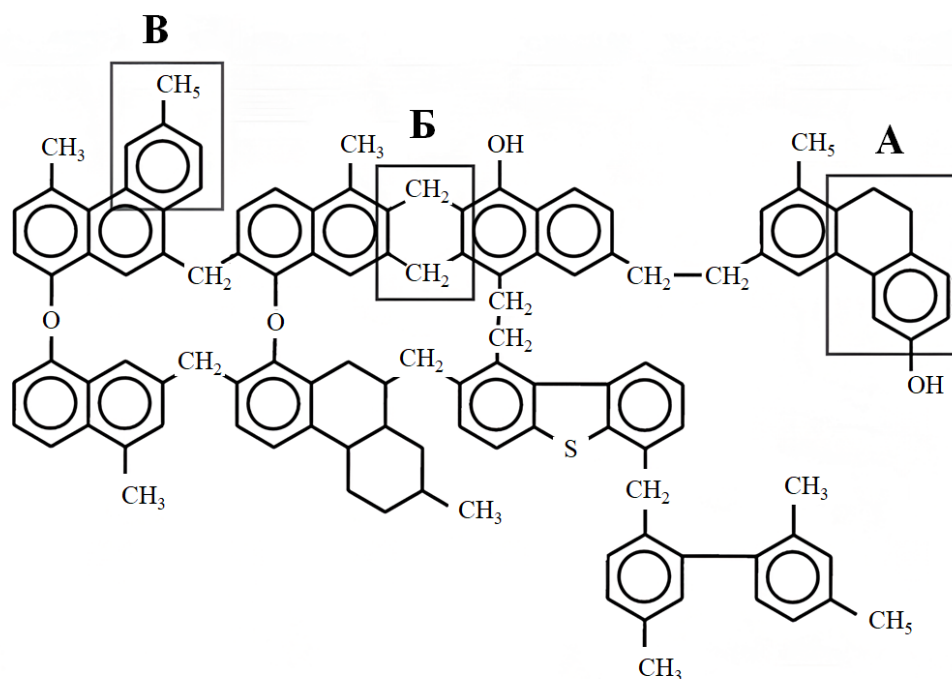
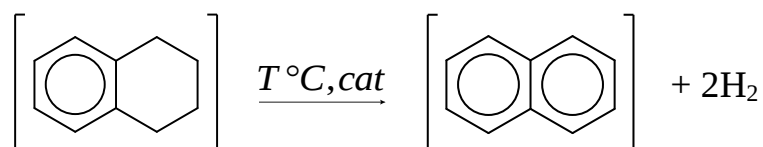
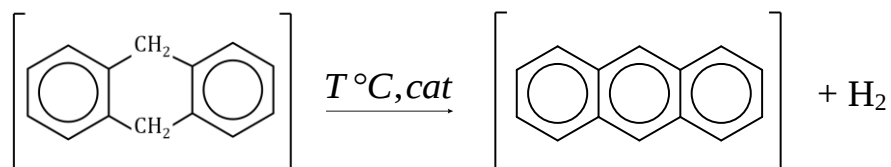


Рисунок 3.10 – Строение молекулярной ячейки угля по Gavalas [179].

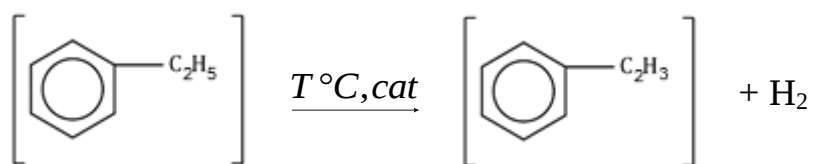
На рисунке 3.10 выделены фрагменты А, Б и В, в которых могут протекать химические реакции с выделением водорода при участии катализатора. Ароматизация циклического фрагмента молекулярной ячейки (фрагмент А, рисунок 3.10):



Дегидрирование алифатических мостиков и конденсация ароматических ядер (фрагмент Б, рисунок 3.10):



Дегидрирование алифатических заместителей (фрагмент В, рисунок 3.10):



Инициирование любой из этих реакций при нагреве до высоких температур в присутствии катализатора может объяснить наши экспериментальные результаты по влиянию Ca, Mg, Fe на относительные концентрации водорода при лазерном воздействии на бурый уголь.

3.2.3. Основные выводы по пиролизу угля марки Б при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации.

1. Продуктами пиролиза угля марки Б при воздействии лазера, работающего в режиме свободной генерации ($F = 6$ Гц, $H = 0.3 - 2.0$ Дж/см²) первой ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 120$ мкс) гармоники являются газы H_2 , CH_4 , CO , CO_2 .
2. Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза угля марки Б увеличивается по линейному закону с ростом плотности энергии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации, что свидетельствует об отсутствии нелинейных процессов в поглощении излучения, а угловой коэффициент зависимости относительных концентраций H_2 от плотности энергии лазерного излучения в 3.5 раза выше для образцов исходной генетической зольности, чем для деминерализованных в следствие каталитического влияния минеральных включений.
3. Угловой коэффициент линейной зависимости относительной концентрации H_2 в газообразных продуктах пиролиза деминерализованного угля марки Б от содержания включений Ca/Fe/Mg составляет величины 0.2/0.1/0.07 соответственно при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации, в следствие каталитического влияния включений.

3.3. Воздействие излучения лазера, работающего в непрерывном режиме

Научные результаты третьей главы параграфа 3.3 получены в соавторстве с Адуевым Б. П. и отражены в работе [39] из списка литературы диссертации. Общий вклад авторского материала составляет 80 %.

3.3.1. Пиролиз угля марки Б при фиксированной интенсивности и различной длительности лазерного воздействия

Проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в непрерывном режиме ($\lambda = 808$ нм). Интенсивность лазерного излучения составляла $I = 100$ Вт/см², облучаемая площадь образца $s = 0.07$ см².

В газообразных продуктах пиролиза угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего непрерывном режиме, обнаружены молекулы H_2 , CO , CO_2 .

На рисунке 3.11 представлены зависимости относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза угля марки Б, которые были рассчитаны по формуле (2.2), от длительности лазерного воздействия с интенсивностью $I = 100$ Вт/см².

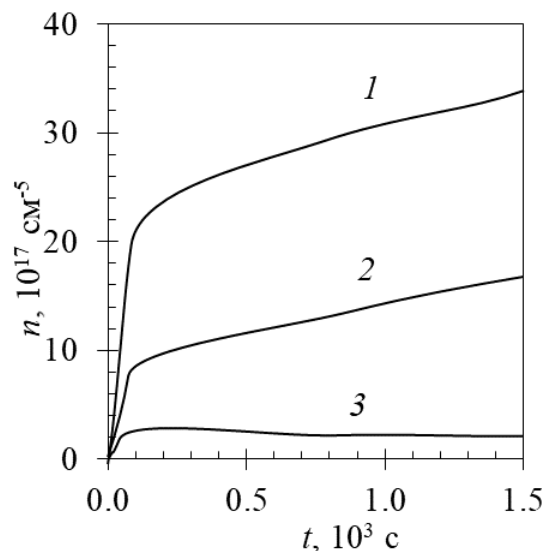


Рисунок 3.11 – Относительные концентрации газообразных продуктов H_2 , CO и CO_2 пиролиза угля марки Б в зависимости от длительности непрерывного лазерного излучения ($I = 100$ Вт/см²).

Как видно из рисунка 3.11, концентрация газообразных продуктов растет с увеличением длительности лазерного воздействия с тенденцией к уменьшению скорости роста спустя 100 – 200 с после начала лазерного воздействия. В результате лазерного воздействия на образец угля на подложке под образцом были обнаружены жидкие продукты, предположительно угольной смолы.

Для подробного исследования потери массы образцом угля при воздействии лазера непрерывного действия были произведены измерения массы образцов углей после лазерного воздействия в различные моменты времени. Расчетные массовые доли газообразных продуктов, потерянной массе образца угля и смолы, рассчитанные по формулам (2.6) – (2.8), представлены на рисунке 3.12.

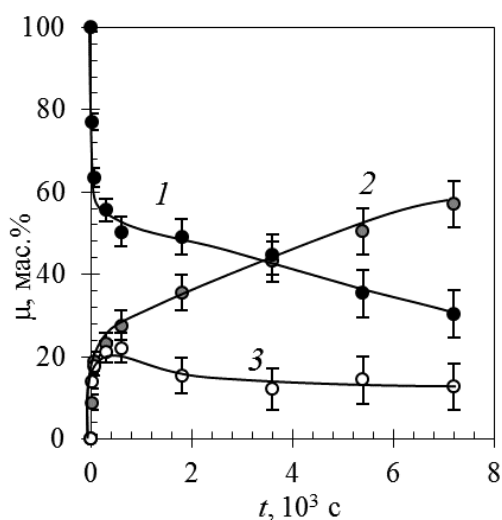


Рисунок 3.12 – Доля потерянной массы образца угля (1), газообразных продуктов (2) и смолы (3) в зависимости от длительности лазерного воздействия.

Из рисунка 3.12 следует, что в первые несколько минут в процессе лазерного пиролиза образца угля на подложке образуется значительное количество смолы ~ 20 мас.% от массы исходного образца, образование которой характерно для процесса пиролиза. На рисунке 3.13 представлен ИК-спектр пропускания полученной в процессе непрерывного лазерного

воздействия угольной смолы. Соединения, обнаруженные в спектрах, представлены в таблице 3.5

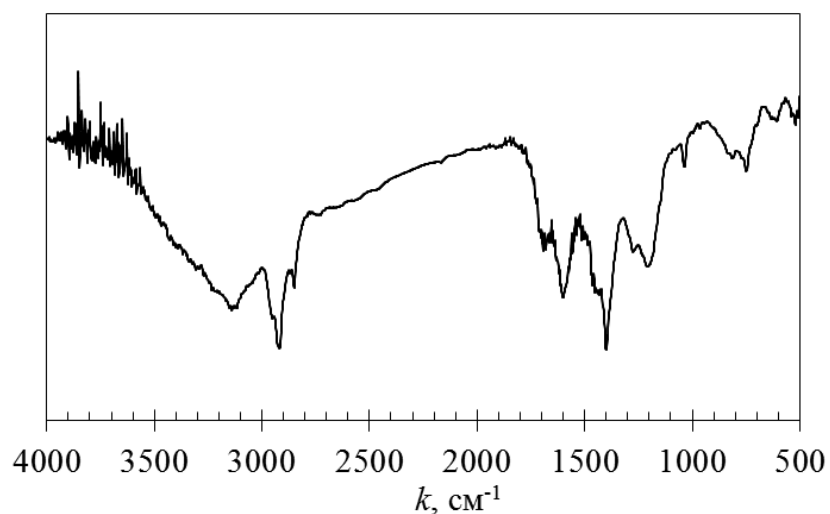


Рисунок 3.13 – ИК-спектр угольной смолы, образованной при воздействии непрерывного лазерного излучения ($I = 100 \text{ Вт/см}^2$, $t = 5 \text{ мин}$).

Таблица 3.5 – Соединения, обнаруженные в ИК-спектрах пропускания угольной смолы.

Волновое число, $k, \text{см}^{-1}$	Соединения
1600, 3040, 700-870	Конденсированные ароматические соединения
2925, 2850, 1470, 970, 720	Гидрированные циклы
3400, 1310-1410	Фенольные гидроксилы
2850	Метоксильные группы
1645	Хиноидные группы
1640-1675	Кетонные и альдегидные группы
1700-1750	Карбоксильные группы
1030-1120	Эфиры
1260-1350	Циклические спирты

Результаты измерения ИК-спектров смолы, полученной при воздействии лазера, соответствуют литературным данным по измерению ИК-спектров каменноугольной смолы, которая образуется в пиролизном реакторе

[180,181]. Более подробное исследование выхода смолы в процессе пиролиза угля марки Б при воздействии лазера, работающего в непрерывном режиме, выходит за рамки данной работы.

Этот результат свидетельствует о том, что при воздействии лазерного излучения непрерывной длительности происходит быстрый нагрев поверхности до высоких температур и перераспределение температуры в объеме образца. Этот процесс инициирует протекание термохимических реакций в глубине образца, характерных для низко- и среднетемпературного пиролиза. Аналогичные результаты были получены в процессе пиролиза образцов углей при воздействии высокочастотного ($F = 10$ Гц) импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации, когда температура на поверхности образца угля не успевала релаксировать между импульсами, что привело к образованию смолы [60].

3.3.2. Пиролиз углей при различной интенсивности лазерного воздействия

В первой серии экспериментов проведено исследование температуры на поверхности таблетированных образцов микрочастиц угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в непрерывном режиме ($\lambda = 808$ нм). Интенсивность лазерного излучения составляла $I = 40 - 125$ Вт/см², облучаемая площадь образца $s = 0.07$ см².

В качестве примера на рисунке 3.14, *а* представлен аппаратный спектр свечения образца угля при воздействии непрерывного лазерного излучения с интенсивностью $I = 100$ Вт/см². На рисунке 3.14, *б* в качестве примера представлен спектр после корректировки на спектральную чувствительность оптического тракта, который удовлетворительно аппроксимируются формулой Планка по формуле (2.10) при температуре 1800 К.

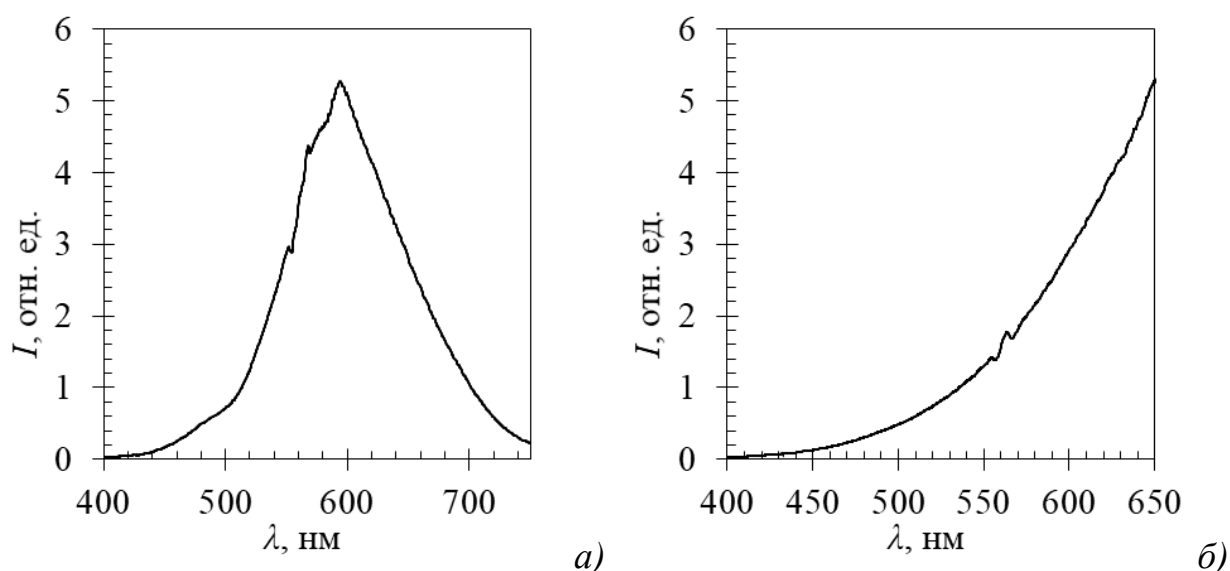


Рисунок 3.14 – Спектры свечения поверхности угля при воздействии лазерного излучения с интенсивность $I = 100 \text{ Вт/см}^2$ с температурой $T = 1800 \text{ К}$: (а) аппаратный спектр; (б) спектр после исправления на чувствительность оптического тракта.

Полученные зависимости температуры на поверхности образца угля от интенсивности лазерного излучения представлены на рисунке 3.15.

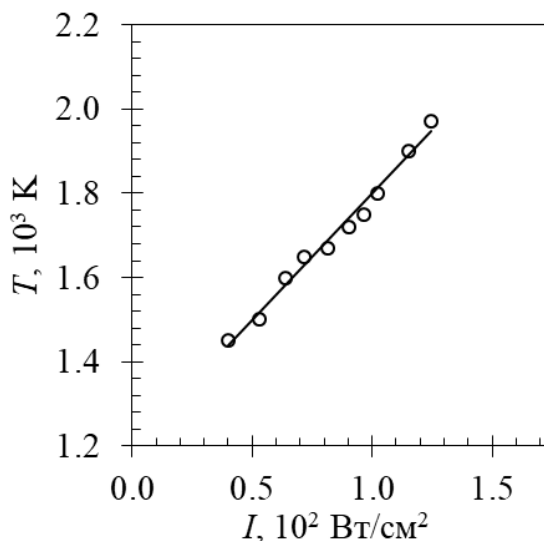


Рисунок 3.15 – Температура на поверхности образца угля в зависимости от интенсивности лазерного излучения.

Из рисунка 3.15, видно, что в условиях эксперимента температура на поверхности образца угля линейно возрастает с ростом интенсивности лазерного излучения непрерывной длительности и составляет величину 1400 – 2000 К.

Во второй серии экспериментов проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в непрерывном режиме ($\lambda = 808$ нм). Длительность лазерного воздействия составляла $t = 25$ мин, интенсивность лазерного излучения $I = 45 - 125$ Вт/см², облучаемая площадь образца $s = 0.07$ см².

В газообразных продуктах пиролиза угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего непрерывном режиме, обнаружены молекулы H_2 , CO, CO₂.

Максимальное значение интенсивность лазерного излучения ограничено мощностью лазера (12 Вт). Минимальное значение интенсивности ограничено чувствительностью газоанализатора, при котором возможно обнаружение газообразных продуктов.

На рисунке 3.16 представлены относительные концентрации H_2 , CO и CO₂ в газообразных продуктах пиролиза бурого угля, рассчитанные по формуле (2.2), в зависимости от интенсивности непрерывного лазерного излучения в момент времени $t = 25$ мин после начала лазерного воздействия. Используя данные рисунка 3.15 можно построить аналогичную зависимости относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза угля от температуры, измеренной по спектрам свечения (рисунок 3.16, вспомогательная ось).

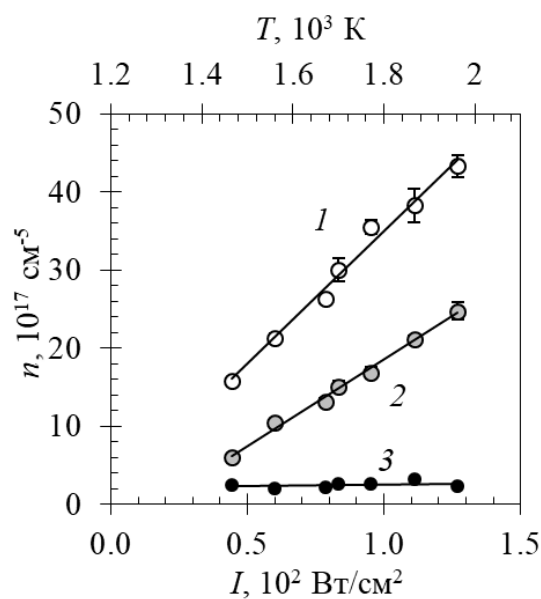


Рисунок 3.16 – Относительные концентрации H_2 , CO и CO_2 в газообразных продуктах пиролиза угля марки Б в зависимости от интенсивности непрерывного лазерного излучения (на основной оси) и температуры на поверхности образца угля (на вспомогательной оси).

Как видно из рисунка 3.16, относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза угля марки Б линейно увеличиваются с ростом плотности энергии лазерного излучения и температуры на поверхности образца угля в диапазоне 1400 – 2000 К.

3.3.3. Основные выводы по пиролизу угля марки Б при воздействии лазера, работающего в непрерывном режиме.

1. Продуктами пиролиза угля марки Б при воздействии непрерывного лазерного излучения ($I = 45 - 130 \text{ Вт/см}^2$, $\lambda = 808 \text{ нм}$) являются газы H_2 , CO , CO_2 .
2. Относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза и температура на поверхности образца угля марки Б увеличиваются по линейному закону, что свидетельствует об отсутствии нелинейных процессов в поглощении излучения в диапазоне интенсивности $I = 40 - 125 \text{ Вт/см}^2$ непрерывного лазерного излучения.
3. Температура на поверхности образца угля марки Б, измеренная методом оптической пирометрии, при воздействии непрерывного лазерного излучения в диапазоне интенсивности $I = 45 - 130 \text{ Вт/см}^2$ линейно возрастает в диапазоне $1400 - 2000 \text{ К}$.

3.4. Сравнение результатов пиролиза угля марки Б при воздействии лазеров, работающих в различных режимах.

Научные результаты третьей главы параграфа 3.4 получены в соавторстве с Адуевым Б. П., Крафт Я. В., Нелюбиной Н. В., Нурмухаметовым Д. Р. и отражены в работах [19,22] из списка литературы диссертации. Общий вклад авторского материала составляет 85 %.

3.4.1. Конверсия бурого угля в газообразные продукты пиролиза

Проведено исследование образования газообразных продуктов пиролиза образцов микрочастиц угля марки Б при воздействии излучения лазера, работающего в непрерывном режиме ($\lambda = 808$ нм) и импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режимах модулированной добротности и свободной генерации до окончания выхода газообразных продуктов. Плотность энергии импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности, составляла $H = 0.75$ Дж/см², частота следования импульсов $F = 6$ Гц, облучаемая площадь образца $s = 0.3$ см². Плотность энергии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации, составляла $H = 6.0$ Дж/см², облучаемая площадь образца $s = 0.07$ см². Интенсивность лазерного излучения непрерывного действия составляла $I = 125$ Вт/см², облучаемая площадь образца $s = 0.07$ см².

Для сравнения эффективности образования газообразных продуктов пиролиза обозначим E как величину суммарной энергии, которая направляется на образец угля в течении лазерного воздействия.

Суммарная энергия импульсно-периодического микросекундного и наносекундного лазерного излучения рассчитывалась как:

$$E = NHs \quad (3.14)$$

где N – число импульсов, H – плотность энергии излучения, s – облучаемая площадь поверхности образца.

Суммарная энергия для непрерывного лазерного излучения:

$$E = tIs \quad (3.15)$$

где t – длительность лазерного воздействия, I – интенсивность лазерного излучения.

Результаты, рассчитанные на массовую долю газообразных продуктов от исходного образца угля по формуле (2.7), представлены на рисунке 3.17.

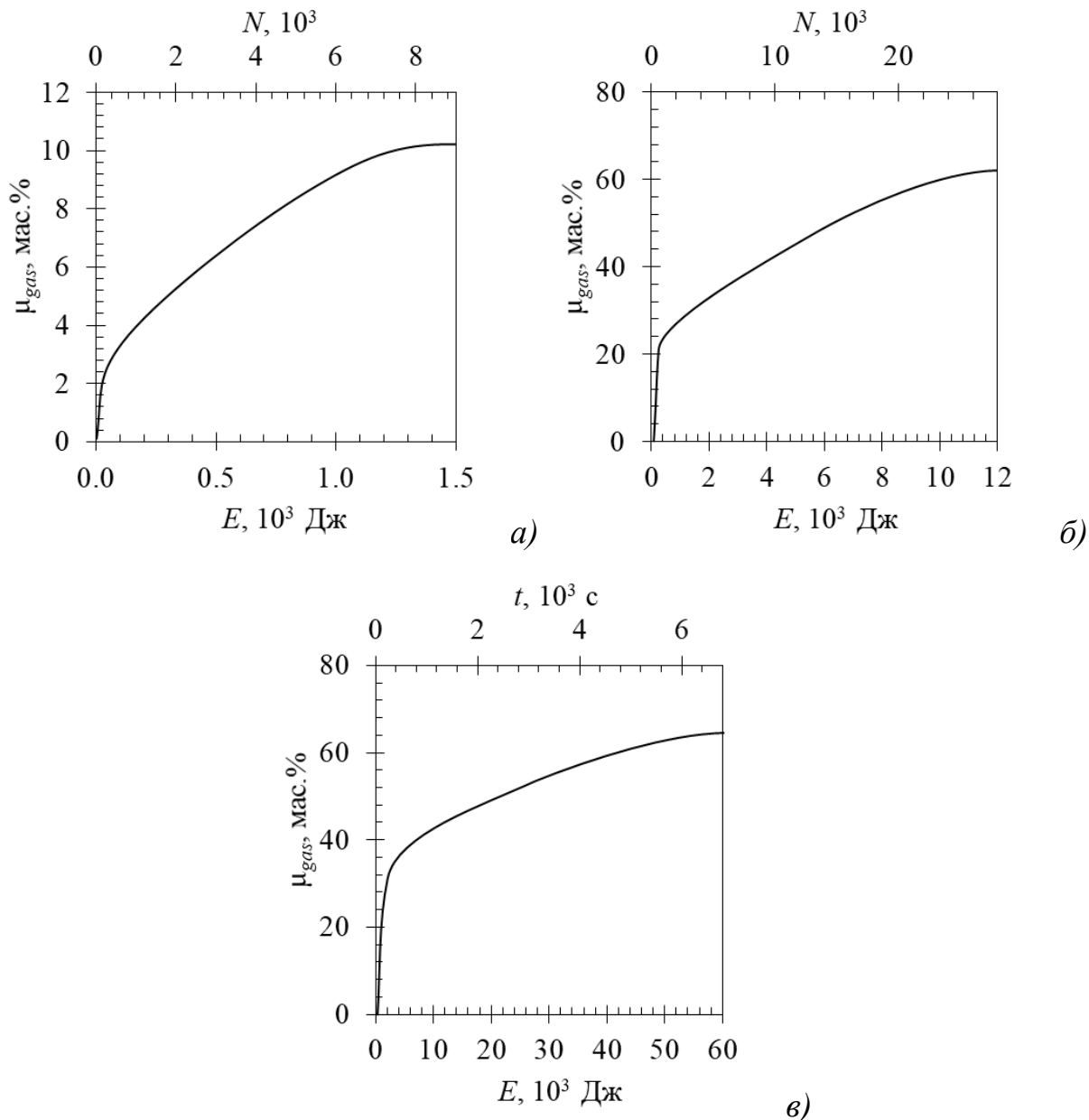


Рисунок 3.17 – Массовая доля газообразных продуктов пиролиза бурого угля в зависимости от суммарной энергии наносекундного (1), микросекундного (2) и непрерывного (3) лазерного излучения.

Из рисунка 3.17 видно, что доля продуктов пиролиза достигает максимального значения в размере 10 мас.% при воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности. Массовая доля

газообразных продуктов пиролиза бурого угля при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации и лазерного излучения непрерывной длительности составляет величину 60 мас.%, что согласуется с литературными данными по лазерному пиролизу угля [72,73]. Более низкая доля газообразных продуктов пиролиза при импульсно-периодическом воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности, предположительно связана с быстрым выносом угольного вещества из области лазерного воздействия и высокой потерей непрореагировавшей массы образца угля в результате абляции.

3.4.2. Исследование продуктов абляции при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения

При облучении таблетированных образцов микрочастиц углей импульсно-периодическим лазерным излучением в режимах свободной генерации и модулированной добротности на внутренних стенках экспериментальной камеры наблюдалось напыление продуктов абляции.

С помощью сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6390LV были получены изображения продуктов абляции в режимах обратно рассеянных электронов и характеристических рентгеновских лучей. На рисунке 3.18 представлены микрофотографии напыленного слоя после лазерного воздействия на образцы углей марок Б и Г.

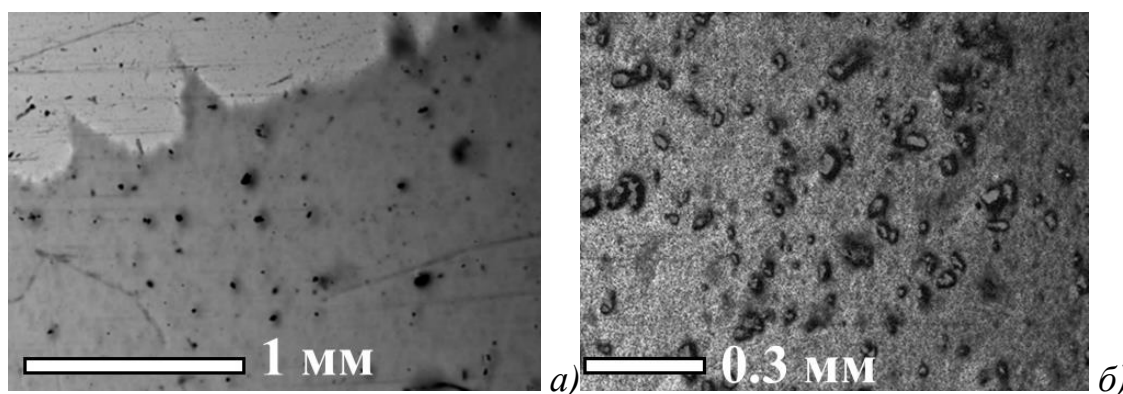


Рисунок 3.18 – Микрофотографии частиц угля, напыленных на подложку в результате лазерного воздействия на образцы углей марок Г (а) и Б (б) наносекундными импульсами с плотностью энергии $H = 0.5 \text{ Дж/см}^2$

Из рисунка 3.18 видно, что в продуктах абляции присутствует тонкая полупрозрачная сплошная пленка и дискретные частицы разной крупности. По микрофотографии продуктов абляции угля марки Б построено распределение дискретных частиц по размерам, которое представлено на рисунке 3.19.

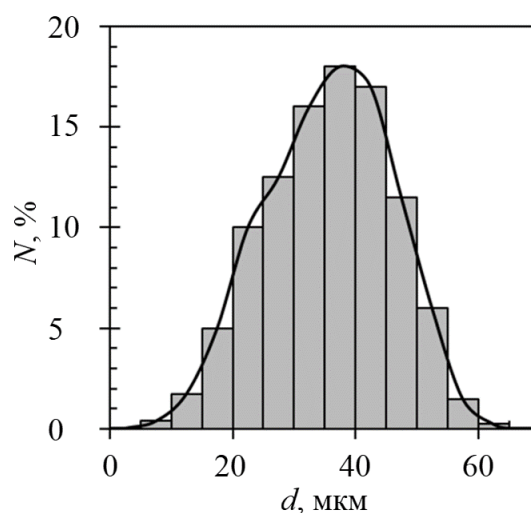


Рисунок 3.19 – Гистограмма распределения дискретных частиц угля, напыленных на подложку в результате пиролиза угля марки Б при воздействии лазерного излучения с плотностью энергии $H = 0.5 \text{ Дж/см}^2$

Из рисунка 3.19 следует, что наибольшее число аблируемых частиц приходится на диапазон 30 – 40 мкм. Этот результат совпадает с оценкой размеров выброшенных частиц $\sim 35 \text{ мкм}$ (капли воды, микрочастицы угля), полученных в работе [166] при воздействии лазерных импульсов ($\lambda = 532 \text{ нм}$, $\tau = 10 \text{ нс}$, $F = 8 \text{ Гц}$, $H = 2 - 17 \text{ Дж/см}^2$) на водоугольную суспензию фильтра-кека угля Г.

Из рисунков 3.18, 3.19 следует, что результатом абляции являются дискретные микрочастицы углей размером $d \leq 60 \text{ мкм}$ и сплошная пленка, напыленная на медную пластину. Измерения, проведенные в характеристических рентгеновских лучах, показали, что состав микрочастиц соответствует исходному материалу углей, а сплошная пленка состоит из аморфного углерода. Состав дискретных частиц характерен для частиц углей и представлен в таблице 3.6 для углей марок Б и Г.

Таблица 3.6 – Элементный состав дискретных частиц углей, напыленных на подложку в результате воздействия на образцы угля марок Б и Г наносекундных лазерных импульсов с плотностью энергии $H = 0.5 \text{ Дж/см}^2$.

Марка угля	Элементный состав, %						
	C	O	Al	Si	S	Cl	Fe
Б	88.5	10.8	0.4	0.1	0.2	0.1	0.1
Г	93.6	5.8	0.1	0.1	0.2	0.1	0.1

Таким образом, во время воздействия лазерных импульсов на образцы углей происходит их абляция с вылетом дисперсных микрочастиц, нагрев и испарение атомов углерода.

В качестве примера на рисунке 3.20 представлены доли аблированной массы μ_{abl} , рассчитанные по формуле (2.6), от массы исходного образца угля в зависимости от плотности энергии импульсов лазеров, работающих в режимах модулированной добротности и свободной генерации, для углей марок Б.

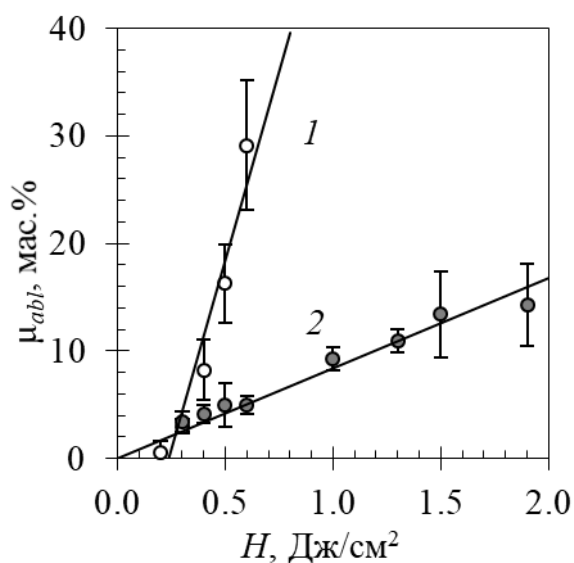


Рисунок 3.20 – Массовая доля продуктов абляции угля марки Б в зависимости от плотности энергии импульсов лазера ($N = 9000$), работающего в режимах: 1 – модулированной добротности, 2 – свободной генерации.

Угловой коэффициент линейной зависимости массы абляции образцов угля марки Б от плотности энергии импульсов наносекундной длительности в ~ 8.5 раз выше, чем при воздействии лазерных импульсов микросекундной длительности (рисунок 3.20).

Экспериментальные точки рисунка 3.20 описываются линейным законом, что находится в соответствии с теоретическими расчетами для лазерной абляции графита в использованном интервале плотностей энергии [182]. Из рисунка 3.20 следует, что при воздействии лазера, работающего в режиме модулированной добротности, этот эффект имеет пороговое значение $H = 0.1 - 0.2$ Дж/см². Похожие результаты приводятся в [182,183], где сообщается, что порог абляции органических материалов наносекундными импульсами видимого света превышает 0.2 Дж/см².

Как отмечалось в разделе 2.2, в таблетированных образцах использовались образцы углей с наибольшим числом частиц в диапазоне 20 – 30 мкм. Таким образом, при абляции из таблетированных образцов вылетают фрагменты микрочастиц угля.

Как указывалось в разделе 3.1.1, испарение углерода происходит при $T > 4000$ К, а инициирование термохимических реакций в молекулах углей, приводящих к образованию газообразных продуктов пиролиза, происходит при значительно более низкой температуре. Можно предполагать, что на фронте импульса инициируются как раз эти реакции, приводящие к наблюдаемым газообразным продуктам, а испарение углерода происходит в окрестностях микродефектов, в которых развиваются экзотермические реакции образования продуктов при повышенной температуре, поскольку наблюдается углеродная пленка на элементах конструкции. Таким образом, процесс сублимации является вторичным по отношению к реакциям, приводящим к образованию газообразных продуктов пиролиза.

Рассмотрим механизм образования продуктов абляции. При поглощении излучения поверхностным слоем образца в результате адиабатического нагрева генерируется ударная волна, которая проходит через образец и отражается от акустически жесткой преграды (подложки образца), в результате чего амплитуда ударной волны практически удваивается [184]. Отраженная волна воздействует на частицы, из которых спрессован образец, приводя к выбросу некоторых из них в процессе:

$$\tau = 2h / c$$

где h – толщина образца (2.5 мм), c – скорость звука в угле, которая ориентировочно составляет $(1.0 - 1.5) \cdot 10^3$ м/с.

Вылет частиц из образца происходит с задержкой в единицы микросекунд относительно момента воздействия лазерного импульса. Амплитуда давления ударной волны P пропорциональна плотности поглощенной объемной энергии $E_v = \frac{H}{h}$:

$$P = GE_v = G \frac{H}{h}$$

Отсюда следует линейная зависимость аблированной массы от плотности энергии излучения, представленная на рисунке 3.20.

Большая величина углового коэффициента массовой доли продуктов абляции при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме модуляции добротности, чем при свободной генерации, связана с возникновением более сильной ударной волны (рисунок 3.20). По-видимому, генерация сильной ударной волны вызвана уменьшением длительности, за которое поверхностный слой поглощает лазерное излучение высокой интенсивности — с микросекунд до наносекунд.

3.4.3. Изменение элементного состава угля в процессе пиролиза

Для оценки изменения элементного состава угля в процессе пиролиза было произведено вычитание элементного состава газообразных продуктов из элементного состава органической массы образца угля по формуле (2.9).

При воздействии импульсно-периодического лазерного излучения наносекундной длительности полная карбонизация органической массы образца угля марки Б не достигается: с ростом суммарной энергии излучения лазера, работающего в режиме модулированной добротности, элементный состав органической массы образца угля (С, О, Н) меняется незначительно (рисунок 3.21, а).

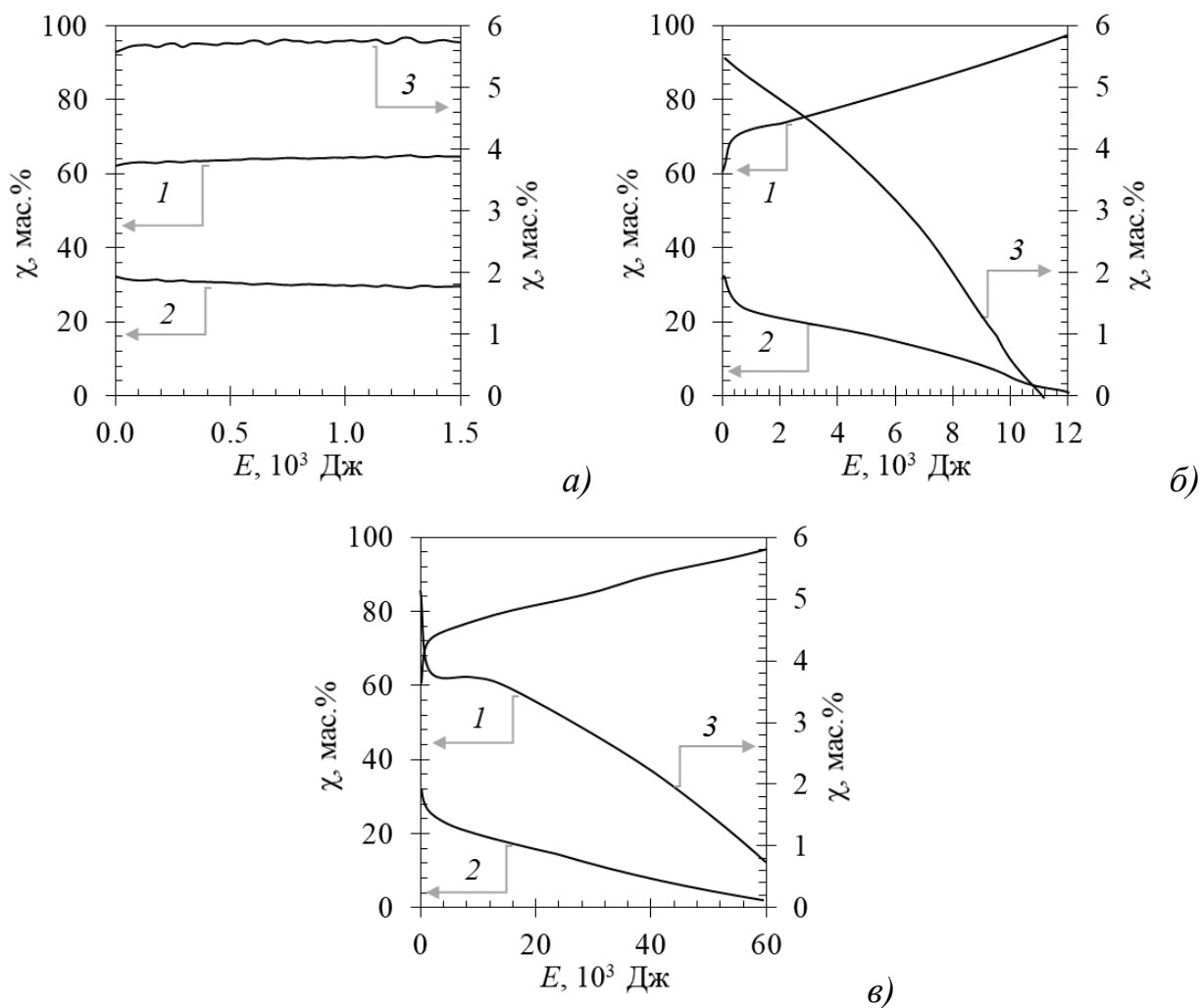


Рисунок 3.21 – Содержание С, О, Н после выхода газообразных продуктов пиролиза в образце угля марки Б в зависимости от суммарной энергии лазерного излучения: (а) импульсов наносекундной длительности ($\lambda = 1064$ нм, $H = 0.75$ Дж/см²), (б) импульсов микросекундной длительности ($H = 6$ Дж/см²), (в) непрерывного излучения ($I = 125$ Вт/см²); на основной оси: 1 – углерод (С), 2 – кислород (О), на вспомогательной оси: 3 – водород (Н).

При воздействии импульсно-периодического излучения лазера, работающего в режиме свободной генерации и воздействии непрерывного излучения с ростом суммарной энергии содержание водорода и кислорода в угле марки Б снижается, а содержание углерода увеличивается вследствие карбонизация органической массы образца угля (рисунок 3.21, б,в).

Снижение выхода газообразных продуктов пиролиза при воздействии импульсно-периодического лазера в режиме модулированной добротности по сравнению с режимом свободной генерации и непрерывным излучением, а

также незначительное изменение элементного состава в этом режиме обусловлены интенсивной абляцией непрореагировавшей массы микрочастиц угля из зоны облучения (рисунок 3.21).

3.4.4. Основные результаты по сравнению пиролиза угля марки Б при воздействии лазеров, работающих в различных режимах .

1. При воздействии на образцы микрочастиц углей марки Б, ДГ, Г, Ж, К импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности, и на образцы микрочастиц углей марки Б импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации, происходит абляция вещества углей с выбросом микрочастиц размером 10 – 50 мкм и испарение углерода.
2. Угловой коэффициент линейной зависимости массы абляции образцов угля марки Б от плотности энергии импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности, в ~ 8.5 раз выше вследствие высокой интенсивности излучения, чем при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации.
3. Конверсия в газообразные продукты пиролиза угля марки Б при воздействии импульсов лазера, работающего в режиме модулированной добротности, достигает величины 10 % от органической массы образца угля вследствие высокой величины абляции непрореагировавших микрочастиц угля. При воздействии импульсов лазера, работающего в режиме свободной генерации, и лазерного излучения непрерывного действия конверсия в газообразные продукты пиролиза угля марки Б достигает величины 60 % от органической массы образца угля.
4. С ростом суммарной энергии непрерывного лазерного излучения содержание водорода и кислорода в угле марки Б снижается, а содержание углерода увеличивается до максимальной величины вследствие полной карбонизации органической массы образца угля. Полная карбонизация образца угля марки Б при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения не достигается вследствие абляции непрореагировавшей массы микрочастиц углей из зоны облучения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили сформулировать модели 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.

Ниже приведены основные результаты и выводы работы:

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 относительных концентраций 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 ЛИТЕРАТУРЫ

1. Паздникова, Н. П. Анализ состояния и перспектив развития угольной промышленности в России / Н. П. Паздникова, А. Д. Нерослов, А. В. Бобков // Уголь. – 2025. – № 6. – С. 58-61. – DOI 10.18796/0041-5790-2025-6-58-61.
2. Абузов, А. Ю. Реструктуризация угольной промышленности: экономические и экологические приоритеты / А. Ю. Абузов, Л. Ф. Бердникова // Уголь. – 2025. – № 7. – С. 50-53. – DOI 10.18796/0041-5790-2025-7-50-53.
3. Ланцева, В. Ю. Оценка эффективности газификации угля марки Д для использования в парогазовых установках / В. Ю. Ланцева, Е. А. Гусева, М. В. Константинова [и др.] // Уголь. – 2025. – № 6. – С. 109-113. – DOI 10.18796/0041-5790-2025-6-109-113.
4. Абузов, А. Ю. Структурная перестройка угольной промышленности России: вызовы, перспективы и стратегии развития / А. Ю. Абузов, Я. С. Митрофанова // Уголь. – 2025. – № 8. – С. 71-75. – DOI 10.18796/0041-5790-2025-8-71-75.
5. Recent advances in bifunctional synthesis gas conversion to chemicals and fuels with a comparison to monofunctional processes / J. L. Weber et al. // Catalysis Science & Technology. — 2024. — Vol. 14, № 17. — P. 4799–4842. — DOI 10.1039/D4CY00437J.
6. Li, Y. Experimental study of laser pyrolysis of coal and residual oil / Y. Li, F. Hua, H. An, Y. Cheng // Fuel. – 2021. – Vol. 283. – 119290. – DOI 10.1016/j.fuel.2020.119290.
7. Karn, F.S. Coal investigations using laser irradiation / F.S. Karn, A.G. Sharkey Jr., A.F. Logar, R.A. Friedel // U.S. Department of Interior. Bureau of Mines. – 1970. – P. 36.
8. Pyrolysis of a typical low-rank coal: application and modification of the chemical percolation devolatilization model / T. Lv et al. // RSC Advances.

- 2021. — Vol. 11. — P. 17993–18002. — DOI 10.1039/D1RA01981C
9. Ofoe, J. T. A review on coal pyrolysis and gasification: understanding the chemistries and influence of operating conditions / J. T. Ofoe, M. Yusuf, H. Ibrahim // *Clean Energy*. — 2025. — Vol. 9, No. 5. — P. 3–21. — DOI 10.1093/ce/zkaf021.
 10. Morgan, T. J.; Kandiyoti, R. Pyrolysis of coals and biomass: analysis of thermal breakdown and its products // *Chemical Reviews*. — 2014. — Vol. 114, no. 1. — P. 573–623. — DOI 10.1021/cr400194p.
 11. Kobayashi H., Howard J. B., Sarofim A. F. Coal devolatilization at high temperatures // *Symposium (International) on Combustion*. 1977. Vol. 16, No. 1. P. 411–425.
 12. Thermal properties and product distribution from pyrolysis at high heating rate of Naomaohu coal / T. Chen et al. // *Fuel*. – 2021. – Vol. 292. – 120238. – DOI 10.1016/j.fuel.2021.120238.
 13. Крафт, Я. В. Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения / Я. В. Крафт, Д. Р. Нурмухаметов, Б. П. Адиев, З. Р. Исмагилов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2019. – № 3(133). – С. 5-15. – DOI 10.26730/1999-4125-2019-3-5-15.
 14. Kraft Y., Aduev B., Nurmukhametov D., Ismagilov Z. Pyrolysis of lignite under the laser radiation exposure // *Proceedings of the 7th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE 2020)*, Tomsk, Russia, September 14–26, 2020. – Tomsk: IEEE, 2020. – P. 900–905. – DOI 10.1109/EFRE47760.2020.9242113
 15. Крафт, Я. В. Зажигание и пиролиз микрочастиц углей при воздействии импульсного лазерного излучения : специальность 01.04.17 "Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества" : диссертация на соискание ученой степени кандидата

физико-математических наук / Крафт Ярослав Валерьевич. – Томск, 2021. – 186 с.

16. Крафт, Я. В. Пиролиз каменных углей под воздействием наносекундного лазерного излучения / Я. В. Крафт, Б. П. Адуев, Н. В. Нелюбина [и др.] // Кокс и химия. – 2023. – № 9. – С. 8-17. – DOI 10.52351/00232815_2023_03_8.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Крафт, Я. В. Пиролиз бурого угля под воздействием частотно-импульсного наносекундного лазерного излучения / Я. В. Крафт, Б. П. Адуев, Н. В. Нелюбина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2022. – Т. 30, № 5. – С. 517-525. – DOI 10.15372/KhUR2022409.
22. 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.

23. 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.
24. 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.
25. 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.
26. Kraft, Ya. V. Pyrolysis of High Volatile C Bituminous Coal under the Action of Nanosecond Laser Radiation / Ya. V. Kraft, B. P. Aduiev, N. V. Nelyubina [et al.] // Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2022. – Vol. 24, No. 3. – P. 173-181. – DOI 10.18321/ectj1430.
27. Адуев, Б. П. Пиролиз низкометаморфизованного каменного угля под воздействием наносекундного лазерного излучения / Б. П. Адуев, Я. В. Крафт, Д. Р. Нурмухаметов [и др.] // Углекими́я и экология Кузбасса : Сборник тезисов докладов XI Международного Российско-Казахстанского Симпозиума, Кемерово, 04–06 июня 2022 года. – Кемерово: Федеральный исследовательский центр угля и углекими́и Сибирского отделения Российской академии наук, 2022. – С. 50. – DOI 10.53650/9785902305651_50.
28. 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.
29. 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 // Угলেখимия и экология Кузбасса: XII Международный российско-казахстанский симпозиум : СБОРНИК ТЕЗИСОВ ДОКЛАДОВ, Кемерово, 03–06 июля 2023 года / . – RUS: Федеральный исследовательский центр угля и угলেখимии Сибирского отделения Российской академии наук, 2023. – С. 51.
30. 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.
 31. Aduев, В. Р. Pyrolysis of coals under the influence of nanosecond laser radiation / В. Р. Aduев, 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.
 32. 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 угলেখимии Сибирского отделения Российской академии наук, 2024. – С. 72-83.
 33. 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.
 34. Адуев, Б. П. Пиролиз углей при воздействии наносекундных импульсов первой и второй гармоник неодимового лазера / Адуев Б. П., Волков В. Д. Митрофанов А. Ю., Нелюбина Н. В. // 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.
35. Volkov, V. D. Coals pyrolysis under nanosecond laser pulses influence / V. D. Volkov, B. P. Aduyev // 9th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects (EFRE-2024): Abstracts, Tomsk, September 16–21, 2024 : Academizdat Publishing, 2024. — P. 486.
36. Адуев, Б. П. Пиролиз высокометаморфизированных углей лазерными импульсами второй гармоники / Б. П. Адуев, В. Д. Волков, Н. В. Нелюбина // Углехимия и экология Кузбасса-2024 : XIII Международный Российско-Казахстанский Симпозиум: сборник тезисов докладов, Кемерово, 15–17 октября 2024 года. – Кемерово: Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 2024. – С. 11.
37. 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.
38. 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-х частях, Кемерово, 14 февраля 2025 года. – Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2025. – С. 354-356.
39. 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.

40. Xiao, J. Effect of high-temperature pyrolysis on the structure and properties of coal and petroleum coke / J. Xiao, F. Li, Q. Zhong, H. Huang, B. Wang, Y. Zhang // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 117. – P. 64-71. – DOI 10.1016/j.jaap.2015.12.015.
41. Yan, J. Investigation of kinetic and thermodynamic parameters of coal pyrolysis with model-free fitting methods / J. Yan, Z. Lei, Z. Li, Z. Wang, S. Ren, H. Shui, S. Kang, H. Yan, C. Pan // *Carbon Resources Conversion*. – 2020. – Vol. 3. – P. 173-181. – DOI 10.1016/j.crcon.2020.11.002.
42. Mongush, G. R. The influence of retention of volatile substances in pyrolysis zone Kaa-Khemsky and Mezhegeisky coal deposits on component composition of coal tar / G. R. Mongush, K. K. Chuldum, N. V. Garyntseva, B. N. Kuznetsov // *Journal of Siberian Federal University. Chemistry*. – 2020. – Vol. 13, № 4. – P. 606-619. – DOI 10.17516/1998-2836-0209.
43. Purevsuren, B. Investigation on pyrolysis of coal from Ulan-Ovoo deposit in Mongolia / B. Purevsuren, J. G. Bazarova, A. Ariunaa [et al.] // *Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика*. – 2020. – Вып. 2. – С. 28-45.
44. Dong, L. Effect of volatile reactions on the yield and quality of tar from pyrolysis of Shenhua bituminous coal / L. Dong, X. Han, Z. Huang, G. Chen, J. Gao // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2019. – Vol. 140. – P. 321-330. – DOI 10.1016/j.jaap.2019.04.009.
45. Jin, X. Coke formation on activated carbon during catalytic upgrading of coal pyrolysis volatiles / X. Jin, J. Zhao, J. Li, H. Zhang, C. Zhang // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2021. – Vol. 49, № 5. – P. 609-616. – DOI 10.1016/S1872-5813(21)60047-6.
46. Lishtvan, I. I. Pyrolysis of brown coals of the Lelchitsy deposit / I. I. Lishtvan, P. L. Falyushin, V. M. Kraiko, V. M. Dudarchik // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2012. – Vol. 85, № 6. – P. 1360-1365. – DOI 10.1007/s10891-012-0792-9.

47. Романова, Т. А. Низкотемпературный пиролиз углей / Т. А. Романова, Е. С. Михайлова, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2017. – Т. 25, № 6. – С. 599-606. – DOI 10.15372/KhUR20170602.
48. Wang, D. Role of alkali sodium on the catalytic performance of red mud during coal pyrolysis / D. Wang, D. Li, Y. Liu, J. Wang, Y. Zhao // Fuel Processing Technology. – 2019. – Vol. 186. – P. 81-87. – DOI 10.1016/j.fuproc.2018.12.023.
49. Михайлова, Е. С. Анализ термических превращений ископаемых углей различной степени метаморфизма с помощью комплекса физико-химических методов исследования / Е. С. Михайлова, О. М. Гаврилюк, З. Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 4(146). – С. 34-40. – DOI 10.26730/1999-4125-2021-4-34-40.
50. Zhang, D. Upgrading of low rank coal by hydrothermal treatment: Coal tar yield during pyrolysis / D. Zhang, P. Liu, X. Lu, L. Wang, T. Pan // Fuel Processing Technology. – 2016. – Vol. 141. – P. 117-122. – DOI 10.1016/j.fuproc.2015.06.037.
51. Михайлова, Е. С. Анализ термических превращений ископаемых углей различной степени метаморфизма с помощью комплекса физико-химических методов исследования / Е. С. Михайлова, О. М. Гаврилюк, З. Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2021. – № 4(146). – С. 34-40. – DOI 10.26730/1999-4125-2021-4-34-40.
52. Liu, H. Effects of alkali and alkaline-earth metals and retention time on the generation of tar during coal pyrolysis in a horizontal fixed-bed reactor / H. Liu, L. Xu, Y. Jin, B. Fan, X. Qiao, Y. Yan // Fuel Processing Technology. – 2018. – Vol. 179. – P. 399-406. – DOI 10.1016/j.fuproc.2018.07.032.
53. Liu, J. Integrated coal pyrolysis with CO₂ reforming of methane over Ni/MgO catalyst for improving tar yield / J. Liu, H. Hu, L. Jin, P. Wang, S. Zhu // Fuel

- Processing Technology. – 2010. – Vol. 91, № 4. – P. 419-423. – DOI 10.1016/j.fuproc.2009.05.003.
54. Xu, M. Study on the physical properties of coal pyrolysis in underground coal gasification channel / M. Xu, H. Li, L. Wang, C. Wang, S. Liu // Powder Technology. – 2020. – Vol. 376. – P. 573-592. – DOI 10.1016/j.powtec.2020.08.067.
55. Батбилег, С. Состав и реакционная способность угля месторождения Хоот Монголии / С. Батбилег, Я. Давааджав, Б. Пуревсурен [и др.] // Химия твердого топлива. – 2014. – № 3. – С. 5-11. – DOI 10.7868/S0023117714030037.
56. Ушаков, К. Ю. Исследование термических превращений низкометаморфизованных кузбасских углей в различных средах и прогнозирование их гидрируемости в процессах прямого ожижения / К. Ю. Ушаков, И. Я. Петров, А. Р. Богомолов // Химия твердого топлива. – 2021. – № 4. – С. 3-12. – DOI 10.31857/S0023117721040083.
57. Jin, L. In-situ catalytic upgrading of coal pyrolysis tar on carbon-based catalyst in a fixed-bed reactor / L. Jin, X. Bai, Y. Li, C. Dong, H. Hu, X. Li // Fuel Processing Technology. – 2016. – Vol. 147. – P. 41-46. – DOI 10.1016/j.fuproc.2015.12.028.
58. Михайлова, Е. С. Исследование состава продуктов низкотемпературной термической деструкции углей Кузбасса трех марок / Е. С. Михайлова, О. М. Гаврилюк, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2021. – № 11. – С. 2-9. – DOI 10.52351/00232815_2021_11_2.
59. Sun, M. Pyrolysis characteristics of Shendong coal by CH₃OH-THF swelling coupled with in-situ loading of metal ions / M. Sun, J. Chen, X. Dai, X. Zhao, K. Liu, Y. Ma // Fuel. – 2019. – Vol. 253. – P. 409-419. – DOI 10.1016/j.fuel.2019.04.154.
60. Крафт, Я. В. Исследование состава каменноугольной смолы, полученной в результате лазерного пиролиза каменных углей / Я. В.

- Крафт, Б. П. Адуев, Т. В. Дикунова, З. Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2022. – № 9. – С. 22-28. – DOI 10.52351/00232815_2022_09_22.
61. Нургалиев, Н. У. Физико-химические характеристики углей и их продуктов, полученных методом пиролиза / Н. У. Нургалиев, Е. К. Айбульдинов, Ж. Б. Искакова [и др.] // Вестник Казахского университета технологии и бизнеса. – 2025. – Т. 3, вып. 28. – С. 45-53. – DOI 10.58805/kazutb.v.3.28-1207.
62. Song, Q. Effects of demineralization on the surface morphology, microcrystalline and thermal transformation characteristics of coal / Q. Song, H. Zhao, J. Jia, L. Yang, W. Lv, Q. Bao, X. Shu, Q. Gu, P. Zhang // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2020. – Vol. 145. – Art. no. 104716. – DOI 10.1016/j.jaap.2019.104716.
63. Fu, Y. Effect of three different catalysts (KCl, CaO, and Fe₂O₃) on the reactivity and mechanism of low-rank coal pyrolysis / Y. Fu, Y. Guo, K. Zhang // Energy & Fuels. – 2016. – Vol. 30, № 3. – P. 2428-2435. – DOI 10.1021/acs.energyfuels.5b02720.
64. Han, J. Catalytic upgrading of coal pyrolysis tar over char-based catalysts / J. Han, X. Wang, J. Yue, S. Gao, G. Xu // Fuel Processing Technology. – 2014. – Vol. 122. – P. 98-106. – DOI 10.1016/j.fuproc.2014.01.033.
65. Lin, D. Chemical structure and pyrolysis characteristics of demineralized Zhundong Coal / D. Lin, P. Qiu, X. Xie, Y. Zhao, G. Chen, L. Zeng // Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects. – 2017. – Vol. 39, № 22. – P. 2119-2126. – DOI 10.1080/15567036.2017.1403504.
66. Zhan, J. Preliminary understanding of initial reaction process for subbituminous coal pyrolysis with molecular dynamics simulation / J. Zhan, R. Wu, X. Liu, S. Gao, G. Xu // Fuel. – 2014. – Vol. 134. – P. 283-292. – DOI 10.1016/j.fuel.2014.06.005.
67. Крафт, Я. В. Продукты низкотемпературного пиролиза углей Кузбасса: компонентный состав / Я. В. Крафт, О. М. Гаврилюк, З. Р. Исмагилов //

- Кокс и химия. – 2023. – № 1. – С. 21-26. – DOI 10.52351/00232815_2023_01_21.
68. Wang, Z. Catalytic effect of metal chloride additives on the volatile gas release characteristics for high-temperature lignite pyrolysis / Z. Wang, Y. He, Q. Li, J. Liu, S. Kumar, K. Zhang // *Energy & Fuels*. – 2019. – Vol. 33, № 10. – P. 9437-9445. – DOI 10.1021/acs.energyfuels.9b01342.
69. Karn, F. S. Distribution of gaseous products from laser pyrolysis of coals of various ranks / F. S. Karn, R. A. Friedel, A. G. Sharkey Jr. // *Carbon*. – 1967. – Vol. 5, № 1. – P. 25-28. – DOI 10.1016/0008-6223(67)90102-9.
70. Shultz, J. L. Gases from laser irradiation of coal: Effect of argon, nitrogen and other atmospheres / J. L. Shultz, A. G. Sharkey Jr. // *Carbon*. – 1967. – Vol. 5, № 1. – P. 57-59. – DOI 10.1016/0008-6223(67)90106-6.
71. Михайлова, Е. С. Изучение процесса пиролиза углей в инертной среде с автоматическим непрерывным онлайн-контролем состава газовой и жидкой фазы / Е. С. Михайлова, О. М. Гаврилюк, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // *Вестник Кузбасского государственного технического университета*. – 2021. – № 4(146). – С. 29-33. – DOI 10.26730/1999-4125-2021-4-29-33.
72. Sharkey, A. G. Gases from flash and laser irradiation of coal / A. G. Sharkey, J. L. Shultz, R. A. Friedel // *Coal Science*. – 1966. – Vol. 55. – P. 643-649. – DOI 10.1021/ba-1966-0055.ch040.
73. Sharkey, A. G. Gases from flash and laser irradiation of coal / A. G. Sharkey, J. L. Shultz, R. A. Friedel // *Nature*. – 1964. – Vol. 202. – P. 988-989. – DOI 10.1038/202988a0.
74. Joy, W. K. Laser heating of pulverized coal in the source of a time-of-flight mass spectrometer / W. K. Joy, W. R. Ladner, E. Pritchard // *Fuel*. – 1970. – Vol. 49, № 1. – P. 26-38. – DOI 10.1016/0016-2361(70)90005-0.
75. Joy, W. K. Laser heating of coal particles in the source of “time-of-flight” mass spectrometer / W. K. Joy, W. R. Ladner, E. Pritchard // *Nature*. – 1968. – Vol. 217. – P. 640-641. – DOI 10.1038/217640a0.

76. Sharkey, A. G. Gases from flash and laser irradiation of coal / A. G. Sharkey, J. L. Shultz, R. A. Friedel // *Coal Science*. – 1966. – Vol. 55. – P. 643-649. – DOI 10.1021/ba-1966-0055.ch040.
77. Shultz, J. L. Gases from laser irradiation of coal: Effect of argon, nitrogen and other atmospheres / J. L. Shultz, A. G. Sharkey Jr. // *Carbon*. – 1967. – Vol. 5, № 1. – P. 57-59. – DOI 10.1016/0008-6223(67)90106-6.
78. Zhang, H. Study on non-isothermal kinetics and the influence of calcium oxide on hydrogen production during bituminous coal pyrolysis / H. Zhang, J. Li, X. Yang, S. Guo, L. Chen // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2020. – Vol. 150. – Art. no. 104888. – DOI 10.1016/j.jaap.2020.104888.
79. Luo, L. Study on co-pyrolysis characteristics of coal and biomass and their interaction mechanism / L. Luo, C. Liu, H. Zhang, J. Li // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2017. – Vol. 128. – P. 274-280. – DOI 10.1016/j.jaap.2017.10.024.
80. Jiang, Y. Pyrolysis behaviors and product distribution of Shenmu coal at high heating rate: A study using TG-FTIR and Py-GC/MS / Y. Jiang, P. Zong, B. Tian, F. Xu, Y. Tian, Y. Qiao, J. Zhang // *Energy Conversion and Management*. – 2019. – Vol. 179. – P. 72-80. – DOI 10.1016/j.enconman.2018.10.049.
81. Song, H. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by TG-FTIR method / H. Song, G. Liu, J. Wu // *Fuel Processing Technology*. – 2016. – Vol. 156. – P. 454-460. – DOI 10.1016/j.fuproc.2016.10.008.
82. Liu, L. Catalytic effect of metal chlorides on coal pyrolysis and gasification. Part I. Combined TG-FTIR study for coal pyrolysis / L. Liu, S. Kumar, Z. Wang, Y. He, J. Liu, K. Zhang // *Thermochimica Acta*. – 2017. – Vol. 655. – P. 227-236. – DOI 10.1016/j.tca.2017.07.007.
83. He, Q. Reactivity prediction and mechanism analysis of raw and demineralized coal char gasification / Q. He, Y. Gong, L. Ding, X. Dai, G. Yu // *Energy*. – 2021. – Vol. 229. – Art. no. 120724. – DOI 10.1016/j.energy.2021.120724.

84. Ding, L. Catalytic effects of Na_2CO_3 additive on coal pyrolysis and gasification / L. Ding, Z. Zhou, Q. Guo, S. Lin, G. Yu // *Fuel*. – 2015. – Vol. 142. – P. 134-144. – DOI 10.1016/j.fuel.2014.11.010.
85. Li, Q. Pyrolysis characteristic and evolution of char structure during pulverized coal pyrolysis in drop tube furnace: influence of temperature / Q. Li, Z. Wang, Y. He, Q. Sun, Y. Zhang, S. Kumar, K. Zhang // *Energy & Fuels*. – 2017. – Vol. 31, № 5. – P. 4793-4801. – DOI 10.1021/acs.energyfuels.7b00002.
86. Joy, W. K. Laser heating of pulverized coal in the source of a time-of-flight mass spectrometer / W. K. Joy, W. R. Ladner, E. Pritchard // *Fuel*. – 1970. – Vol. 49, № 1. – P. 26-38. – DOI 10.1016/0016-2361(70)90005-0.
87. Sharkey, A. G. Gases from flash and laser irradiation of coal / A. G. Sharkey, J. L. Shultz, R. A. Friedel // *Nature*. – 1964. – Vol. 202. – P. 988-989. – DOI 10.1038/202988a0.
88. Karn, F. S. Distribution of gaseous products from laser pyrolysis of coals of various ranks / F. S. Karn, R. A. Friedel, A. G. Sharkey Jr. // *Carbon*. – 1967. – Vol. 5, № 1. – P. 25-28. – DOI 10.1016/0008-6223(67)90102-9.
89. Joy, W. K. Laser heating of coal particles in the source of “time-of-flight” mass spectrometer / W. K. Joy, W. R. Ladner, E. Pritchard // *Nature*. – 1968. – Vol. 217. – P. 640-641. – DOI 10.1038/217640a0.
90. Sert, M. Effect of demineralization on product yield and composition at isothermal pyrolysis of Eynez lignites / M. Sert, L. Ballice, M. Yüksel, M. Sağlam // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – Vol. 50, № 18. – P. 10400-10406. – DOI 10.1021/ie2008604.
91. Пурэвсүрэн, Б. Характеристика угля месторождения «Восточный хот» Монголии и продуктов его пиролиза / Б. Пурэвсүрэн, Ж. Г. Базарова, Б. Г. Базаров [и др.] // *Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология*. – 2018. – Т. 8, № 4. – С. 106-116. – DOI 10.21285/2227-2925-2018-8-4-106-116.

92. Lei, Z. Investigating the trigger mechanism of Shenfu bituminous coal pyrolysis / Z. Lei, J. Yan, Z. Li, Z. Wang, S. Ren, H. Shui, S. Kang, C. Pan // *Fuel*. – 2022. – Vol. 313. – Art. no. 122995. – DOI 10.1016/j.fuel.2021.122995.
93. Kong, J. Study on the formation of phenols during coal flash pyrolysis using pyrolysis-GC/MS / J. Kong, R. Zhao, Y. Bai, G. Li, C. Zhang, F. Li // *Fuel Processing Technology*. – 2014. – Vol. 127. – P. 41-46. – DOI 10.1016/j.fuproc.2014.06.004.
94. He, L. Production of light aromatic hydrocarbons by catalytic cracking of coal pyrolysis vapors over natural iron ores / L. He, H. Hui, S. Li, W. Lin // *Fuel*. – 2018. – Vol. 216. – P. 227-236. – DOI 10.1016/j.fuel.2017.12.005.
95. Zhou, Y. Effect of functional groups on volatile evolution in coal pyrolysis process with in-situ pyrolysis photoionization time-of-flight mass spectrometry / Y. Zhou, L. Li, L. Jin, J. Zhou, Y. Li, H. Hu // *Fuel*. – 2020. – Vol. 260. – Art. no. 116322. – DOI 10.1016/j.fuel.2019.116322.
96. Wang, M. Coal pyrolysis characteristics by TG–MS and its late gas generation potential / M. Wang, Z. Li, W. Huang, J. Yang, H. Xue // *Fuel*. – 2015. – Vol. 156. – P. 243-253. – DOI 10.1016/j.fuel.2015.04.055.
97. Yan, J. Kinetic analysis and modeling of coal pyrolysis with model-free methods / J. Yan, H. Jiao, Z. Li, Z. Lei, Z. Wang, S. Ren, H. Shui, S. Kang, H. Yan, C. Pan // *Fuel*. – 2019. – Vol. 241. – P. 382-391. – DOI 10.1016/j.fuel.2018.12.079.
98. Li, J. Study on the generation of active sites during low-temperature pyrolysis of coal and its influence on coal spontaneous combustion / J. Li, Z. Li, Y. Yang, J. Niu, Q. Meng // *Fuel*. – 2019. – Vol. 241. – P. 283-296. – DOI 10.1016/j.fuel.2018.12.034.
99. Song, H. Pyrolysis characteristics and kinetics of low rank coals by distributed activation energy model / H. Song, G. Liu, J. Zhang, J. Wu // *Energy Conversion and Management*. – 2016. – Vol. 126. – P. 1037-1046. – DOI 10.1016/j.enconman.2016.08.082.

100. Geng, C. Pyrolysis characteristics of bituminous coal / C. Geng, S. Li, C. Yue // Journal of the Energy Institute. – 2016. – Vol. 89, № 4. – P. 725-730. – DOI 10.1016/j.joei.2015.04.004.
101. Фетисова, О. Ю. Кинетическое изучение стадийности термического разложения различных углей Монголии / О. Ю. Фетисова, П. Н. Кузнецов, Б. Пуревсурен, Б. Авид // Химия твердого топлива. – 2021. – № 1. – С. 3-10. – DOI 10.31857/S0023117721010035.
102. Liu, Q. Effect of inorganic matter on reactivity and kinetics of coal pyrolysis / Q. Liu, H. Hu, Q. Zhou, S. Zhu, G. Chen // Fuel. – 2004. – Vol. 83, № 6. – P. 713-718. – DOI 10.1016/j.fuel.2003.08.017.
103. Богомолов, А. Р. Термический анализ углей казахстанских месторождений / А. Р. Богомолов, И. Я. Петров, У. К. Жалмагамбетова // Теплоэнергетика. – 2020. – № 3. – С. 24-32. – DOI 10.1134/S0040363620030017.
104. Ding, L. Catalytic effects of Na_2CO_3 additive on coal pyrolysis and gasification / L. Ding, Z. Zhou, Q. Guo, S. Lin, G. Yu // Fuel. – 2015. – Vol. 142. – P. 134-144. – DOI 10.1016/j.fuel.2014.11.010.
105. Табакаев, Р. Б. Экспериментальное исследование СВЧ-пиролиза твердых органических топлив / Р. Б. Табакаев, И. Д. Димитрюк, И. К. Калинич [и др.] // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 12. – С. 67-78. – DOI 10.18799/24131830/2022/12/3789.
106. Deng, J. Experimental study on the thermal properties of coal during pyrolysis, oxidation, and re-oxidation / J. Deng, Y. Xiao, Q. Li, J. Lu, H. Wen // Applied Thermal Engineering. – 2017. – Vol. 110. – P. 1137-1145. – DOI 10.1016/j.applthermaleng.2016.09.009.
107. Frau, C. Characterization of several kinds of coal and biomass for pyrolysis and gasification / C. Frau, F. Ferrara, A. Orsini, A. Pettinau // Fuel. – 2015. – Vol. 161. – P. 155-163. – DOI 10.1016/j.fuel.2014.09.054.

108. Qian, L. Effect of demineralization on pyrolysis characteristics of LPS coal based on its chemical structure / L. Qian, X. Chen, Y. Zhang, H. Chen, X. Yang // *International Journal of Coal Science & Technology*. – 2023. – Vol. 10, № 1. – Art. no. 21. – DOI 10.1007/s40789-023-00576-7.
109. Casal, M. D. The influence of chemical structure on the kinetics of coal pyrolysis / M. D. Casal, M. A. Díez, R. Alvarez, C. Barriocanal // *International Journal of Coal Geology*. – 2018. – Vol. 195. – P. 415-422. – DOI 10.1016/j.coal.2018.06.014.
110. Tian, B. Investigation on the effect of particle size and heating rate on pyrolysis characteristics of a bituminous coal by TG–FTIR / B. Tian, Y. Qiao, Y. Tian, Q. Liu // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2016. – Vol. 121. – P. 376-386. – DOI 10.1016/j.jaap.2016.08.020.
111. Meng, D. Evolution of carbon structure and functional group during Shenmu lump coal pyrolysis / D. Meng, T. Wang, J. Xu, X. Chen // *Fuel*. – 2021. – Vol. 287. – Art. no. 119538. – DOI 10.1016/j.fuel.2020.119538.
112. Никитин, А. П. Исследование дефектности углеродного каркаса продуктов пиролиза низкометаморфизованных углей в инертной среде / А. П. Никитин, Е. С. Михайлова, О. М. Гаврилюк, З. Р. Исмагилов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2022. – Т. 30, № 3. – С. 281-286. – DOI 10.15372/KhUR2022382.
113. Адуев, Б. П. Каталитическое влияние минеральной части бурого угля на горение угольных микрочастиц под действием лазерного излучения / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, В. Д. Волков, С. А. Созинов // *Химия в интересах устойчивого развития*. – 2025. – Т. 33, № 3. – С. 279-288. – DOI 10.15372/KhUR2025652.
114. Yan, J. Study on the pyrolysis kinetics of low-medium rank coals with distributed activation energy model / J. Yan, Z. Lei, Z. Li, Z. Wang, S. Ren, H. Shui, S. Kang, H. Yan, C. Pan // *Fuel*. – 2020. – Vol. 261. – Art. no. 116359. – DOI 10.1016/j.fuel.2019.116359.

115. Марьяндышев, П. А. Исследование процесса термического разложения и горения углей, древесного топлива и гидролизного лигнина термическими методами анализа / П. А. Марьяндышев, А. А. Чернов, Е. И. Попова, В. К. Любов // Химия твердого топлива. – 2016. – № 3. – С. 30-39. – DOI 10.7868/S0023117716030099.
116. Yangsheng, Z. Experimental investigation on correlation between permeability variation and pore structure during coal pyrolysis / Z. Yangsheng, Q. Fang, W. Zhijun, Z. Yuan, L. Weiguo, M. Qiaorong // Transport in Porous Media. – 2010. – Vol. 82, № 2. – P. 401-412. – DOI 10.1007/s11242-009-9436-8.
117. Li, J. Examination of CO, CO₂ and active sites formation during isothermal pyrolysis of coal at low temperatures / J. Li, Z. Li, Y. Yang, X. Zhang // Energy. – 2019. – Vol. 185. – P. 28-38. – DOI 10.1016/j.energy.2019.07.041.
118. Lin, D. Physicochemical Structure Characteristics and Intrinsic Reactivity of Demineralized Coal Char Rapidly Pyrolyzed at Elevated Pressure / D. Lin, P. Qiu, X. Xie, Y. Zhao, G. Chen, L. Zeng // Journal of the Energy Institute. – 2020. – Vol. 93, № 4. – P. 1580-1589. – DOI 10.1016/j.joei.2019.10.001.
119. Yan, L. Correlation between coal structure and release of the two organic compounds during pyrolysis / L. Yan, Y. Bai, R. Zhao, F. Li, K. Xie // Fuel. – 2015. – Vol. 145. – P. 12-17. – DOI 10.1016/j.fuel.2014.12.056.
120. Gao, M. Release behavior and formation mechanism of polycyclic aromatic hydrocarbons during coal pyrolysis / M. Gao, Y. Wang, J. Dong, F. Li, K. Xie // Chemosphere. – 2016. – Vol. 158. – P. 1-8. – DOI 10.1016/j.chemosphere.2016.05.024.
121. Li, J. Study on oxidation and gas release of active sites after low-temperature pyrolysis of coal / J. Li, Z. Li, Y. Yang, J. Niu, Q. Meng // Fuel. – 2018. – Vol. 233. – P. 237-246. – DOI 10.1016/j.fuel.2018.06.039.
122. Wu, Z. Effect of demineralization and catalyst addition on N₂ formation during coal pyrolysis and on char gasification / Z. Wu, Y. Sugimoto, H.

- Kawashima // Fuel. – 2003. – Vol. 82, № 15-17. – P. 2057-2064. – DOI 10.1016/S0016-2361(03)00187-X.
123. Литвиненко, Т. А. Влияние щелочей и кислот на процесс пиролиза углей (обзор) / Т. А. Литвиненко, Г. Б. Камбарова, Ш. С. Сарымсаков // Известия НАН КР. – 2013. – № 2. – С. 38-43.
124. Li, C.-Z. Fates and roles of alkali and alkaline earth metals during the pyrolysis of a Victorian brown coal / C.-Z. Li, C. Sathe, J. R. Kershaw, Y. Pang // Fuel. – 2000. – Vol. 79, № 3-4. – P. 427-438. – DOI 10.1016/S0016-2361(99)00178-7.
125. Литвиненко, Т. А. Влияние неорганических реагентов на процесс пиролиза углей и выход продуктов / Т. А. Литвиненко, Ш. С. Сарымсаков, Г. Б. Камбарова, Кенчи кызы Элита // Известия НАН КР. – 2012. – № 2. – С. 45-50.
126. Spiewak, K. Effect of K, Na and Ca-based catalysts on the steam gasification reactions of coal. Part I: Type and amount of one-component catalysts / K. Spiewak, A. Czerski, P. Porada // Chemical Engineering Science. – 2021. – Vol. 229. – Art. no. 116024. – DOI 10.1016/j.ces.2020.116024.
127. Spiewak, K. Effect of K, Na and Ca-based catalysts on the steam gasification reactions of coal. Part II: Composition and amount of multi-component catalysts / K. Spiewak, A. Czerski, P. Porada // Chemical Engineering Science. – 2021. – Vol. 229. – Art. no. 116023. – DOI 10.1016/j.ces.2020.116023.
128. Zang, X. Electronic, structural, and magnetic upgrading of coal-based products through laser annealing / X. Zang, D. Zhang, C. Li, Y. Zhang, J. Zhu // ACS Nano. – 2022. – Vol. 16, № 2. – P. 2101-2109. – DOI 10.1021/acsnano.1c07693.
129. Zhang, D. The ignition of coal particles and explosions in surrounding combustible gases during heating by laser irradiation / D. Zhang, T. F. Wall // Fuel. – 1992. – Vol. 71, № 10. – P. 1206-1207. – DOI 10.1016/0016-2361(92)90103-U.

130. Phuoc, T. X. High-energy Nd-yag laser ignition of coals: Modeling analysis / T. X. Phuoc, M. P. Mathur, J. M. Ekmann, P. Durbetaki // *Combustion and Flame*. – 1993. – Vol. 94, № 4. – P. 349-362. – DOI 10.1016/0010-2180(93)90119-N.
131. Chen, J. C. Laser ignition of pulverized coals / J. C. Chen, M. Taniguchi, K. Ito // *Combustion and Flame*. – 1994. – Vol. 97, № 1. – P. 107-117. – DOI 10.1016/0010-2180(94)90119-8.
132. Zhang, D. The ignition of single pulverized coal particles: Minimum laser power required / D. Zhang // *Fuel*. – 1994. – Vol. 73, № 5. – P. 647-655. – DOI 10.1016/0016-2361(94)90003-5.
133. Chen, J. C. Observation of laser ignition and combustion of pulverized coals / J. C. Chen, M. Taniguchi, K. Ito // *Fuel*. – 1995. – Vol. 74, № 3. – P. 323-330. – DOI 10.1016/0016-2361(95)93463-N.
134. Cozzani, V. Ignition and combustion of single, levitated char particles / V. Cozzani, L. Petarca, L. Tognotti // *Combustion and Flame*. – 1995. – Vol. 103, № 3. – P. 181-193. – DOI 10.1016/0010-2180(95)00089-O.
135. Wong, B. A. Laser Ignition of Levitated Char Particles / B. A. Wong, R. G. Gann, J. L. Margrave // *Energy & Fuels*. – 1995. – Vol. 9, № 3. – P. 484-492. – DOI 10.1021/ef00051a013.
136. Qu, M. Ignition and combustion of laser-heated pulverized coal / M. Qu, M. Ishigaki, M. Tokuda // *Fuel*. – 1996. – Vol. 75, № 10. – P. 1155-1160. – DOI 10.1016/0016-2361(96)00079-8.
137. Ishigaki, M. A Numerical Analysis of Single Char Particle Heated by a Laser / M. Ishigaki, M. Tokuda // *ISIJ International*. – 1997. – Vol. 37, № 8. – P. 729-737. – DOI 10.2355/isijinternational.37.729.
138. Tripathi, A. Measurement and modeling of individual carbonaceous particle temperature profiles during fast CO₂ laser heating: Part 1. Model char / A. Tripathi, C. L. Senior, L. D. Smoot // *Thermochimica Acta*. – 2002. – Vol. 388, № 1-2. – P. 183-197. – DOI 10.1016/S0040-6031(02)00029-1.

139. Dubaniewicz, T. H. Continuous wave laser ignition thresholds of coal dust clouds / T. H. Dubaniewicz // *Journal of Laser Applications*. – 2003. – Vol. 15, № 3. – P. 184-191. – DOI 10.2351/1.1585082.
140. Gao, H. Devolatilization Characteristics of Coal Particles Heated with CO₂ Laser Controlled by Double Shutters: An Experimental Investigation / H. Gao, S. Murata, M. Miura, K. Kamiya // *Energy & Fuels*. – 2006. – Vol. 20, № 5. – P. 2072-2078. – DOI 10.1021/ef060139g.
141. Taniguchi, M. Comparison of flame propagation properties of petroleum coke and coals of different rank / M. Taniguchi, H. Kobayashi, K. Kiyama, Y. Shimogori // *Fuel*. – 2009. – Vol. 88, № 8. – P. 1478-1484. – DOI 10.1016/j.fuel.2009.02.009.
142. Gao, H. Devolatilization Characteristics of Coal Particles Heated with a CO₂ Laser Controlled by Double Shutters: A Simulation Investigation / H. Gao, S. Murata, M. Miura, K. Kamiya // *Energy & Fuels*. – 2010. – Vol. 24, № 1. – P. 18-28. – DOI 10.1021/ef900519b.
143. Khatami, R. An overview of coal rank influence on ignition and combustion phenomena at the particle level / R. Khatami, Y. A. Levendis // *Combustion and Flame*. – 2016. – Vol. 164. – P. 22-34. – DOI 10.1016/j.combustflame.2015.10.031.
144. Адуев, Б. П. Лазерное зажигание низкометаморфизованного угля / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина [и др.] // *Химическая физика*. – 2016. – Т. 35, № 12. – С. 47-49. – DOI 10.7868/S0207401X16120025.
145. Адуев, Б. П. Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Р. Ю. Ковалев [и др.] // *Оптика и спектроскопия*. – 2018. – Т. 125, № 2. – С. 277-283. – DOI 10.21883/OS.2018.08.46373.29.
146. Адуев, Б. П. Спектральные характеристики свечения пламен угольных частиц на различных этапах зажигания во время и после воздействия лазерных импульсов / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З.

- Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия. – 2023. – Т. 131, № 12. – С. 1672-1678. – DOI 10.61011/OS.2023.12.57402.4617-23.
147. Адуев, Б. П. Зажигание углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации / Б. П. Адуев, Я. В. Крафт, Д. Р. Нурмухаметов, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2019. – Т. 27, № 6. – С. 549-555. – DOI 10.15372/KhUR2019172.
148. Адуев, Б. П. Зажигание каменных углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия. – 2020. – Т. 128, № 3. – С. 442-448. – DOI 10.21883/OS.2020.03.49073.302-19.
149. Адуев, Б. П. Энергетические характеристики зажигания и кинетика свечения пламен дисперсных частиц углей различных стадий метаморфизма при воздействии лазерных импульсов / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2020. – Т. 28, № 6. – С. 535-543. – DOI 10.15372/KhUR2020260.
150. Адуев, Б. П. Характеристики лазерного зажигания микрочастиц бурого угля в зависимости от их размеров / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, И. Ю. Лисков [и др.] // Химия твердого топлива. – 2022. – № 4. – С. 3-10. – DOI 10.31857/S0023117722040028.
151. Адуев, Б. П. Начальные стадии зажигания микрочастиц углей различных марок лазерными импульсами / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Химическая физика. – 2022. – Т. 41, № 3. – С. 13-21. – DOI 10.31857/S0207401X22030025.
152. Адуев, Б. П. Спектральные характеристики свечения пламен каменных углей во время воздействия лазерных импульсов / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия.

– 2022. – Т. 130, № 8. – С. 1193-1200. – DOI 10.21883/OS.2022.08.52905.3750-22.

153. Адуев, Б. П. Особенности импульсного лазерного зажигания микрочастиц угля / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Физика горения и взрыва. – 2022. – Т. 58, № 5. – С. 115-124. – DOI 10.15372/FGV20220514.
154. Адуев, Б. П. Лазерное зажигание микрочастиц низкометаморфизованного каменного угля в диапазоне размеров 0.4–33 мкм / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина [и др.] // Химическая физика. – 2023. – Т. 42, № 3. – С. 3-10. – DOI 10.31857/S0207401X23030032.
155. Адуев, Б. П. Влияние дисперсности угольных частиц на характеристики лазерного зажигания / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2023. – Т. 31, № 5. – С. 479-486. – DOI 10.15372/KhUR2023491.
156. Адуев, Б. П. Воздействие импульсов неодимового лазера наносекундной длительности на бурый уголь / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2021. – Т. 88, № 4. – С. 582-586.
157. Адуев, Б. П. Зажигание каменных углей лазерными импульсами в режиме модуляции добротности / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Г. М. Белокуров [и др.] // Химия твердого топлива. – 2021. – № 3. – С. 65-70. – DOI 10.31857/S0023117721030026.
158. Адуев, Б. П. Спектрально-кинетические характеристики свечения пламени и плазмы бурого угля после воздействия лазерного излучения высокой плотности мощности / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, В. Д. Волков [и др.] // Журнал прикладной спектроскопии. – 2023. – Т. 90, № 4. – С. 614-621.
159. Адуев, Б. П. Зажигание микрочастиц бурого угля импульсами второй гармоники неодимового лазера наносекундной длительности / Б. П.

- Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, И. Ю. Лисков, З. Р. Исмагилов // Квантовая электроника. – 2023. – Т. 53, № 5. – С. 430-435.
160. Адуев, Б. П. Зажигание каменных углей лазерными импульсами второй гармоники неодимового лазера в режиме модуляции добротности / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Я. В. Крафт, З. Р. Исмагилов // Химическая физика. – 2024. – Т. 43, № 3. – С. 55-67. – DOI 10.31857/S0207401X24030067.
161. Адуев, Б. П. Зажигание антрацита лазерным импульсом / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, И. Ю. Лисков // Химическая физика. – 2025. – Т. 44, № 3. – С. 37-48. – DOI 10.31857/S0207401X25030047.
162. Адуев, Б. П. Зажигание каменных углей лазерами непрерывного действия с длинами волн 450 и 808 нм / Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, И. Ю. Лисков, З. Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2023. – № 4. – С. 31-38. – DOI 10.31857/S0023117723040023.
163. Нургалиев, Н. У. Физико-химические характеристики углей и их продуктов, полученных методом пиролиза / Н. У. Нургалиев, Е. К. Айбульдинов, Ж. Б. Исакова [и др.] // Вестник Казахского университета технологии и бизнеса. – 2025. – Т. 3, вып. 28. – С. 45-53. – DOI 10.58805/kazutb.v.3.28-1207.
164. Адуев, Б. П. Лазерное зажигание микрочастиц бурого угля различной зольности / Б. П. Адуев, Д. Р. Нурмухаметов, Н. В. Нелюбина [и др.] // Кокс и химия. – 2024. – № 12. – С. 4-13. – DOI 10.52351/00232815_2024_12_4.
165. Крафт, Я. В. Продукты низкотемпературного пиролиза углей Кузбасса: компонентный состав / Я. В. Крафт, О. М. Гаврилюк, З. Р. Исмагилов // Кокс и химия. – 2023. – № 1. – С. 21-26. – DOI 10.52351/00232815_2023_01_21.
166. Зайцев, А. С. Газификация водоугольных композиций лазерными импульсами различной интенсивности / А. С. Зайцев, А. Ю. Князьков,

- В. М. Парфенов, В. А. Удинцев // Химия твердого топлива. – 2019. – № 1. – С. 54-60. – DOI 10.1134/S0023117719010109.
167. ГОСТ Р 53357-2024 (ИСО 17246:2010). Топливо твердое минеральное. Технический анализ : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 мая 2024 г. № 689-ст : введен впервые : дата введения 2024-12-01 / подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо». – Москва : Российский институт стандартизации, 2024. – 20 с.
168. ГОСТ Р 54237-2022. Топливо твердое минеральное. Определение химического состава золы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 27 мая 2022 г. № 387-ст : введен взамен ГОСТ Р 54237-2010 : дата введения 2022-11-01 / подготовлен Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо». – Москва : Российский институт стандартизации, 2022. – 16 с.
169. Нелюбина, Н. В. Исследование корреляционной связи между энергетическим порогом лазерного зажигания углей и степенью их ароматичности / Н. В. Нелюбина, Я. В. Крафт, С. Ю. Лырщиков, З. Р. Исмагилов // Химия в интересах устойчивого развития. – 2021. – Т. 29, № 5. – С. 591-596. – DOI 10.15372/KhUR2021335.
170. Abrahamson, J. Graphite sublimation temperatures, carbon arcs and crystallite erosion / J. Abrahamson // Carbon. – 1974. – Vol. 12, Issue 2. – P. 111-141.
171. Делоне, Н. Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом : курс лекций : учебное руководство / Н. Б. Делоне. – Москва : Наука, 1989. – 280 с.

172. Camacho, J. J. Optical emission spectroscopy of laser-produced plasmas of coal and biomass / J. J. Camacho, L. Díaz, M. Santos [et al.] // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2008. – Vol. 41, № 10. – Art. no. 105201. – DOI 10.1088/0022-3727/41/10/105201.
173. Han, W. Laser-induced breakdown spectroscopy for coal characterization: A review / W. Han, Y. Wang, Y. Yin [et al.] // Frontiers in Physics. – 2022. – Vol. 10. – Art. no. 862578. – DOI 10.3389/fphy.2022.862578.
174. Liu, K. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for coal analysis / K. Liu, C. He, C. Zhu [et al.] // TrAC Trends in Analytical Chemistry. – 2021. – Vol. 143. – Art. no. 116357. – DOI 10.1016/j.trac.2021.116357.
175. Vasiliadou, E. S. Kinetic study of liquid-phase glycerol hydrogenolysis over Cu/SiO₂ catalyst / E. S. Vasiliadou, A. A. Lemonidou // Chemical Engineering Journal. – 2013. – Vol. 231. – P. 103-112. – DOI 10.1016/j.cej.2013.07.001.
176. Geng, W. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry / W. Geng, T. Nakajima, H. Takanashi, A. Ohki // Fuel. – 2009. – Vol. 88, № 1. – P. 139-144. – DOI 10.1016/j.fuel.2008.07.027.
177. Xie, K.-C. Coal Pyrolysis Reactions / K.-C. Xie // Structure and Reactivity of Coal. – Berlin ; Heidelberg : Springer, 2015. – P. 153-200. – DOI 10.1007/978-3-662-47337-5_4.
178. Бунеева, Е. И. Термический анализ бурых углей Канско-Ачинского бассейна / Е. И. Бунеева, Б. Г. Трясунов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2017. – № 4. – С. 147-154.
179. Gavalas, G. R. Coal Pyrolysis / G. R. Gavalas. – Amsterdam ; Oxford ; New York : Elsevier Scientific Publishing Company, 1982. – 168 p.
180. Wang, X., He X., Wang X. FTIR analysis of the functional group composition of coal tar residue extracts and extractive residues / X. Wang, X. He, X. Wang

- // Applied Sciences. 2023. Vol. 13, No. 8. P. 5162. DOI 10.3390/app13085162.
181. Пурэвсүрэн, Б. Свойства угля месторождения Баянтиг Монголии и продуктов полукоксования / Б. Пурэвсүрэн, С. Батбилэг, Л. И. Кузнецова [и др.] // Химия твердого топлива. 2019. № 2. С. 3–9. DOI 10.1134/S0023117719020105.
182. Chichkov, B. N. Femtosecond, picosecond and nanosecond laser ablation of solids / B. N. Chichkov, C. Momma, S. Nolte, F. Von Alvensleben, A. Tünnermann // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1996. – Vol. 63, № 2. – P. 109-115. – DOI 10.1007/BF01567637.
183. Körner, C. Physical and material aspects in using visible laser pulses of nanosecond duration for ablation / C. Körner, R. Mayerhofer, M. Hartmann, H. W. Bergmann // Applied Physics A: Materials Science & Processing. – 1996. – Vol. 63, № 2. – P. 123-131. – DOI 10.1007/BF01567638.
184. Орленко, Л. П. Физика взрыва и удара : учебное пособие для вузов / Л. П. Орленко. — 3-е изд., перераб. — Москва : Физматлит, 2019. — 399 с.