

УДК 66.092-977, 543.51

DOI: 10.15372/ChUR2024612

EDN: RWLEDO

## Лазерный пиролиз высокометаморфизованных углей

Б. П. АДУЕВ, В. Д. ВОЛКОВ, Н. В. НЕЛЮБИНА

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН,  
Кемерово, Россия

E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

(Поступила 02.09.2024; принята к печати 25.09.2024)

### Аннотация

Проведены исследования газообразных продуктов пиролиза таблетированных образцов микрочастиц углей марок К (кокосовый) и А (антрацит) при воздействии импульсно-периодического лазерного излучения (параметры излучения: 532 нм, 10 нс, 6 Гц, 0.2–0.6 Дж/см<sup>2</sup>) в среде аргона. Показано, что концентрация газообразных продуктов возрастает по экспоненциальному закону с увеличением плотности энергии лазерного излучения. Превышение критического значения плотности энергии излучения ( $H_{cr} = 0.18$  и 0.26 Дж/см<sup>2</sup> для углей марок К и А соответственно) приводит к абляции угольных образцов. Масса продуктов абляции возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения по линейному закону.

**Ключевые слова:** уголь, пиролиз, лазерное излучение, масс-спектрометрия, синтез-газ

### ВВЕДЕНИЕ

Пиролиз угля – сложная совокупность химических и физических процессов, в ходе которых уголь подвергается термическому разложению в бескислородной среде [1]. Продуктами пиролиза угля являются ценные твердые вещества (кокс, полукокс), жидкости (смолы) и газы (синтез-газ, ацетилен) [2–4].

К настоящему времени накоплен большой объем данных по исследованию процессов пиролиза угля [5–7]. Особый интерес представляют работы по исследованию газообразных продуктов пиролиза угля [8, 9].

Метод лазерного пиролиза – одна из технологий термохимической конверсии угля, которая заключается в использовании лазерного излучения для его быстрого нагрева. Лазерный пиролиз позволяет упростить экспериментальные исследования за счет уменьшения размеров образцов, благодаря чему эксперимент можно легко воспроизвести. Кроме того, метод быстро-

го нагрева может снизить вероятность вторичных реакций продуктов пиролиза [10–16].

Проводились работы по исследованию образования газообразных продуктов при воздействии лазерного излучения на каменные угли [10–12]. В качестве источника лазерного излучения использовался рубиновый лазер с длительностью импульса  $\tau = 1$  мс, длиной волны излучения  $\lambda = 694.3$  нм и энергией в импульсе  $E = 1.5–10$  Дж. В газообразных продуктах были обнаружены молекулы  $H_2$ , CO,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$  и различные углеводороды. Сделан вывод, что распределение газообразных продуктов зависит от энергии лазерных импульсов и среды лазерного воздействия.

В [13] методом масс-спектрометрии был проведен анализ газообразных продуктов пиролиза углей различных стадий метаморфизма в вакууме. На образцы воздействовали пятью сфокусированными миллисекундными импульсами лазера с  $E = 1.5$  Дж. Среди газообразных продуктов зафиксированы молекулы  $H_2$ ,  $CH_4$ , CO,  $C_2H_2$ ,  $CO_2$ . Концентрация газообразных продук-

тов пиролиза возрастает с уменьшением стадии метаморфизма угля.

Исследован состав газообразных продуктов лазерного пиролиза углей при воздействии рубинового импульсного лазера ( $55 \text{ кВт/см}^2$ ,  $694.3 \text{ нм}$ ) и непрерывного  $\text{CO}_2$ -лазера ( $140 \text{ Вт/см}^2$ ,  $10.6 \text{ мкм}$ ) [14]. Анализ состава газообразных продуктов осуществлялся методом масс-спектрометрии. Облучение высокой энергией импульсного рубинового лазера дает смесь газов с высокой концентрацией  $\text{H}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_2$ . Низкоэнергетическое облучение непрерывным  $\text{CO}_2$ -лазером дает сложную смесь  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и углеводородных газов.

Низкоэнергетическую обработку угля  $\text{CO}_2$ -лазером (длина волны  $10.6 \text{ мкм}$ , мощность до  $130 \text{ Вт}$ , длительность облучения  $5 \text{ с}$ ) проводили в [15]. Основные продукты лазерного пиролиза угля представлены низкомолекулярными углеводородами ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ), а также  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , которые были зарегистрированы методом газовой хроматографии. Эксперименты показали, что выход газообразных продуктов увеличивается с ростом мощности и длительности лазерного излучения в ограниченном диапазоне. Характеристики угля определены как основные факторы, влияющие на выход газообразных продуктов.

В [16] исследован состав газообразных продуктов лазерного пиролиза угля различной степени метаморфизма в среде аргона и в водоугольной суспензии. Источником излучения служил  $\text{Nd:YAG}$ -лазер ( $5 \text{ нс}$ ,  $532 \text{ нм}$ ,  $10 \text{ Гц}$ ,  $90\text{--}700 \text{ мДж/см}^2$ ). Основными газообразными продуктами, определенными методом газовой хроматографии, были  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  и различные углеводороды.

В наших работах исследовано воздействие импульсно-периодического наносекундного излучения второй гармоники  $\text{YAG:Nd}^{3+}$ -лазера ( $532 \text{ нм}$ ,  $10 \text{ нс}$ ,  $0.2\text{--}0.6 \text{ Дж/см}^2$ ) на образцы углей марок Б, ДГ, Г и Ж [17–19]. Зарегистрировано образование  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ . Концентрации газообразных продуктов нелинейно возрастали с увеличением плотности энергии лазерного излучения. Дальнейший интерес представляет исследование влияния степени метаморфизма угля на выход газообразных продуктов.

Настоящая работа является продолжением экспериментов [17–19]. Цель работы – исследование влияния степени метаморфизма угля на выход газообразных продуктов.

Настоящая работа является продолжением экспериментов [17–19]. Цель работы – исследование влияния степени метаморфизма угля на выход газообразных продуктов лазерного пиролиза микрочастиц углей высокой степени метаморфизма марок К (коксовый) и А (антрацит) при воздействии второй гармоники неодимового лазера.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовались угли марок К (коксовый) и А (антрацит). Результаты технического и элементного анализа представлены в табл. 1. Методики подготовки таблетированных образцов микрочастиц углей и проведения экспериментов аналогичны подходам, описанным в [17–19].

В качестве источника лазерного излучения использовался  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ -лазер LQ929 (SOLAR Laser Systems, Республика Беларусь), работающий в режиме модуляции добротности на длине волны  $532 \text{ нм}$ . Длительность импульса –  $10 \text{ нс}$ . Диаметр лазерного пучка совпадал с диаметром образца. Частота следования импульсов лазерного излучения –  $6 \text{ Гц}$ . Время воздействия лазерного излучения на образцы углей –  $25 \text{ мин}$ . Таким образом, общее число импульсов за серию  $N = 9000$ . Плотность лазерного излучения ( $H$ ) варьировалась в диапазоне  $0.2\text{--}0.6 \text{ Дж/см}^2$  с шагом  $0.1 \text{ Дж/см}^2$ .

Для исследования газообразных продуктов пиролиза использовался газоанализатор QMS 300 (Stanford Research Systems, США). Перерасчет зарегистрированных анализатором ионов газов соответствующей массы в единицы измерения давления ( $P$ ) производился автоматически с помощью определенных производителем анализатора газов коэффициентов, связывающих количество ионов и давление.

ТАБЛИЦА 1

Результаты технического анализа углей марок К и А

Марка угля	Технический анализ, мас. %			Элементный анализ, мас. %				
	$W^a$	$A^d$	$V^{\text{daf}}$	$C^{\text{daf}}$	$H^{\text{daf}}$	$N^{\text{daf}}$	$S^{\text{daf}}$	$O^{\text{daf}}$
К	0.6	4.9	21.3	87.7	4.6	2.2	0.4	5.1
А	0.4	3.6	7.7	89.6	3.3	1.8	0.4	4.9

Примечание.  $W^a$  – влага аналитическая;  $A^d$  – зольность;  $V^{\text{daf}}$  – показатель выхода летучих веществ; а – аналитическое состояние угля; d – сухое состояние угля; daf – сухое беззольное состояние угля.

Вычисление концентрации газообразных продуктов ( $n_i$ ) проводилось по формуле:

$$n_i = \frac{P_i}{kT} \quad (1)$$

где  $P_i$  – парциальное давление зарегистрированных газообразных продуктов, Па;  $k$  – постоянная Больцмана, Дж/К;  $T$  – температура, К (измеренная термометром сопротивления (ТС)).

Масса ( $m_i$ ) каждого из газообразных продуктов рассчитывалась с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$m_i = M_i \frac{P_i V_0}{RT} = M_i \frac{n_i V_0}{N_a} \quad (2)$$

где  $V_0$  – объем экспериментальной камеры ( $7.5 \cdot 10^{-7}$  м<sup>3</sup>),  $R$  – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль · К);  $M_i$  – молярная масса  $i$ -го газа, кг/моль;  $N_a$  – постоянная Авогадро, моль<sup>-1</sup>.

Доля молекул  $i$ -го газа ( $\varphi_i$ ) в составе продуктов пиролиза определялась как:

$$\varphi_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \cdot 100 \% \quad (3)$$

До начала эксперимента и после лазерного воздействия определялись массы образцов  $m_1$  и  $m_2$  соответственно путем взвешивания на аналитических весах VIBRA HT-84RCE (SHINKO DENSHI, Япония) с точностью до 0.1 мг. Убыль массы образца определяли по уравнению

$$\Delta m = m_1 - m_2 \quad (4)$$

Зависимость выхода газообразных продуктов от числа воздействующих на образец лазерных импульсов ( $N$ ) измерялась при различных плотностях энергии лазерных импульсов ( $H$ ) с использованием трех образцов для каждого значения  $H$ , затем находились средние значения выхода продуктов, которые использовались в расчетах. Расчет ошибки измерений проводился по методу Стьюдента при доверительной вероятности, равной 0.9.

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ**

Проведено исследование состава газообразных продуктов пиролиза образцов углей марок К и А под воздействием наносекундного лазерного излучения. В масс-спектрах газовой фазы над образцами угля марки К и А зарегистрированы группы пиков с массовыми числами  $m/z = 1, 2; m/z = 16, 15, 14; m/z = 25, 26; m/z = 28, 12, 16, 29, 14; m/z = 44, 28, 16, 12$ . Сравнение относительных интенсивностей этих пиков с каталожными значениями газоанализатора позволяют заключить, что они соответ-

ствуют молекулам H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO, CO<sub>2</sub>. В качестве примера на рис. 1 представлены зависимости парциальных давлений и расчетных значений концентраций H<sub>2</sub> и CO в газообразных продуктах лазерного пиролиза углей марок К и А от количества импульсов при воздействии лазерного излучения с  $H = 0.2-0.6$  Дж/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены зависимости долей газообразных продуктов  $\varphi_i$ , вычисленных по формуле (3), от  $H$  в момент окончания лазерного воздействия ( $N = 9000$ ) для углей марок К и А.

Суммарные расчетные значения массы газообразных продуктов ( $m_g$ ) и потеря массы образцов ( $\Delta m$ ) по результатам взвешивания на аналитических весах в зависимости от  $H$  в момент окончания лазерного воздействия ( $N = 9000$ ) для углей марок К и А представлены в табл. 2.

Видно, что  $\Delta m$  превышает  $m_g$  (см. табл. 2). Отсюда следует, что кроме газовой выделенной происходит абляция образцов во время воздействия лазерных импульсов. Величину массы продуктов абляции ( $m_{abl}$ ) рассчитывали по уравнению

$$m_{abl} = \Delta m - m_g \quad (5)$$

Продуктами пиролиза угля марки К и А под воздействием наносекундного лазерного излучения в среде аргона являются молекулы H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>. Такие же газообразные продукты пиролиза обнаружены нами ранее для углей марок Б, ДГ, Г и Ж [17–19]. Результаты экспериментов показали (см. рис. 1), что величина концентрации газообразных продуктов пиролиза возрастает при фиксированном значении  $H$  с увеличением  $N$  лазерного воздействия, а при фиксированном  $N$  – увеличивается с ростом  $H$ .

Анализ состава газообразных продуктов пиролиза в зависимости от  $H$  (см. рис. 2) показал, что доли CO и CO<sub>2</sub> в составе газообразных продуктов пиролиза углей марок К и А уменьшаются с увеличением плотности энергии в диапазоне 0.2–0.6 Дж/см<sup>2</sup>, а доля H<sub>2</sub>, наоборот, возрастает. Доля C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в составе газообразных продуктов пиролиза угля марки К близка к постоянной в исследованном диапазоне плотностей энергии лазерного излучения. Ввиду малой концентрации CH<sub>4</sub> в продуктах пиролиза углей марок К и А, а также C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в продуктах пиролиза угля марки А оценить изменение их долей в составе газообразных продуктов затруднительно.

Доля горючих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO) в составе газообразных продуктов пиролиза при  $H$  в диапазоне 0.3–0.6 Дж/см<sup>2</sup> возрастает от 90±2 до

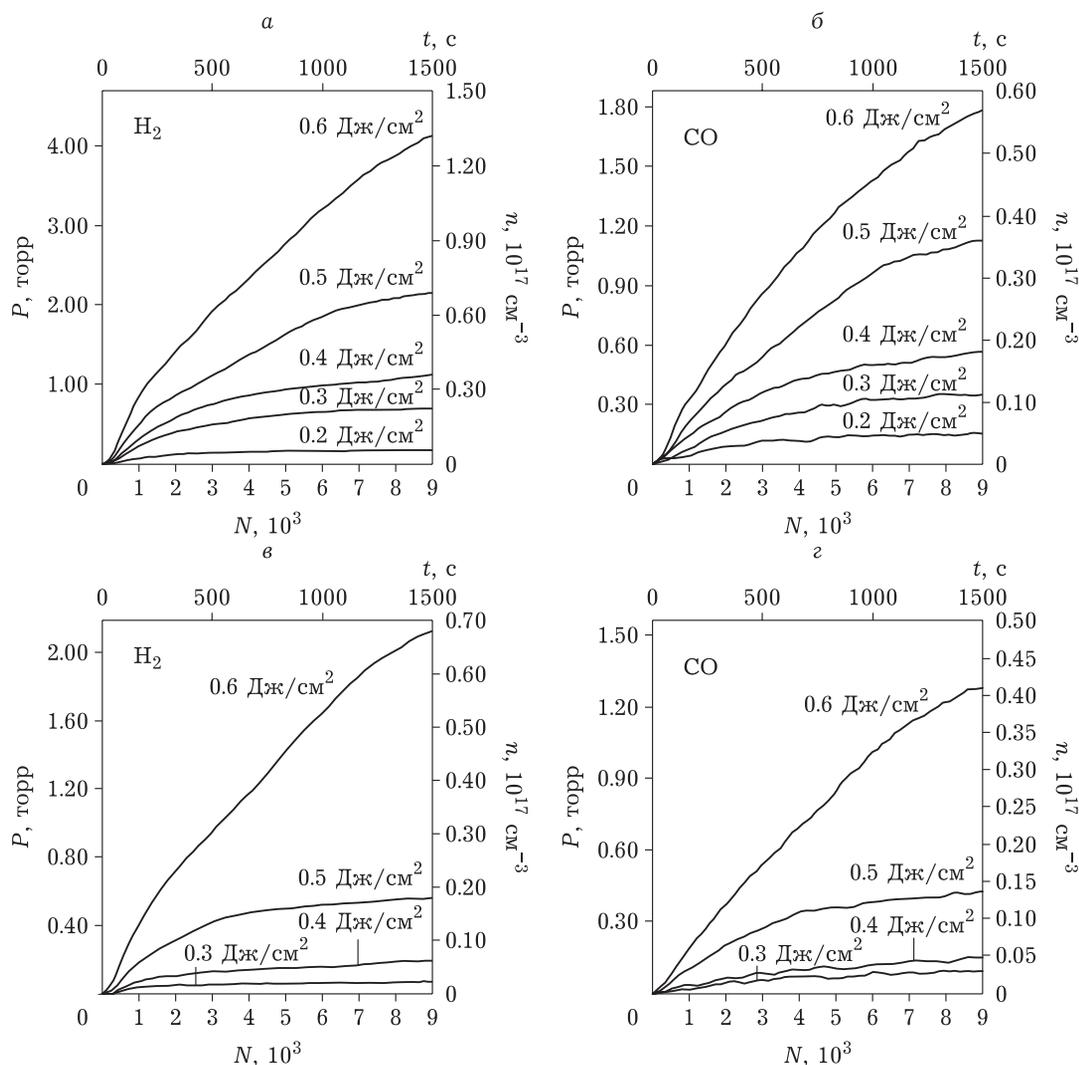


Рис. 1. Зависимость парциального давления ( $P$ ) и концентрации  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  ( $n$ ) в газообразных продуктах лазерного пиролиза углей марок К (а, б) и А (в, г) от количества лазерных импульсов ( $N$ ) и длительности эксперимента ( $t$ ).

$94 \pm 2$  % для угля марки К и от  $74 \pm 2$  до  $90 \pm 3$  % для угля марки А (см. рис. 2).

В работе [19] показано, что во время воздействия наносекундных лазерных импульсов на образцы бурого угля происходит их абляция с вылетом дисперсных микрочастиц размером 10–50 мкм, а также испарение атомов углерода из каналов пробоя. Исследования на образцах углей марок К и А в условиях аналогичных [19] привели к тем же результатам.

На рис. 3 представлены зависимости массы продуктов абляции от  $N$  для углей марок К и А, построенные по представленным выше данным (см. табл. 2).

Экспериментальные точки описываются линейным законом (см. рис. 3), что находится в соответствии с теоретическими расчетами для

лазерной абляции графита в использованном интервале плотностей энергии [20]. Из линейной аппроксимации экспериментальных точек можно оценить минимальные значения критической плотности энергии ( $H_{\text{кр}}$ ), выше которых наблюдается абляция образцов угля. Установлены значения  $H_{\text{кр}} \approx 0.18$  и  $0.26$   $\text{ Дж/см}^2$  для углей марок К и А соответственно.

Расчетные зависимости концентраций газообразных продуктов пиролиза  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  для углей марок К и А от плотности энергии лазерных импульсов приведены на рис. 4. Зависимости получены с использованием экспериментальных данных в виде значений  $P$ , которые пересчитаны в  $n$  по формуле (1). Концентрации увеличиваются с увеличением значения  $N$  по нелинейному закону.

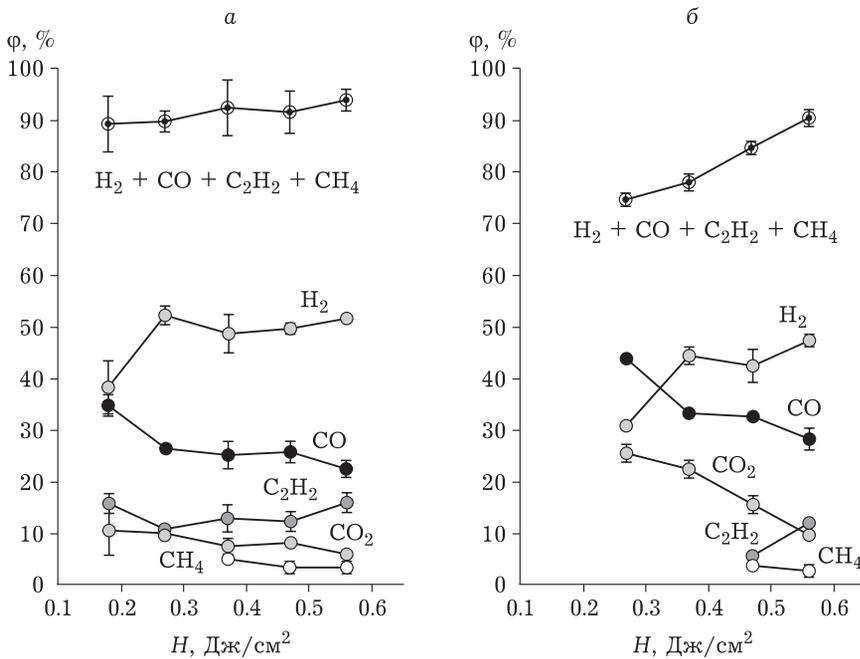


Рис. 2. Зависимость долей газообразных продуктов и горючих газов пиролиза ( $\phi$ ) углей марок К (а) и А (б) от плотности энергии лазерных импульсов ( $H$ ).

Для объяснения нелинейной зависимости выхода газообразных продуктов пиролиза от  $H$  рассмотрим модель, базирующуюся на нелинейной зависимости явления оптического пробоя и образования лазерно-индуцированной плазмы от плотности энергии лазерных импульсов. Как показано в [21], при воздействии лазерных импульсов на угли с плотностью энергии выше критического значения ( $H_{cr} = 0.2 \text{ Дж/см}^2$ ) в области микродефектов инициируется развитие электронной лавины и оптический пробой. Зависимость концентрации электронов ( $n$ ) в лавине от плотности энергии лазерных импульсов можно описать выражением

$$n = C[\exp(aH) - 1] \quad (6)$$

где  $a$  – энергетическая постоянная развития электронной лавины,  $\text{см}^2/\text{Дж}$ ;  $C$  – константа,  $\text{см}^{-3}$ , не зависящая от  $H$ . Кроме того, с увеличением  $H$ , по-видимому, растет и число каналов оптического пробоя. В каналах пробоя температура может достигать очень высоких значений ( $T \sim 10^3\text{--}10^4 \text{ К}$ ) [22, 23]. В связи с этим в областях пробоя происходит интенсивное испарение угольного вещества и образование угольной плазмы, включающей возбужденные атомы и ионы С, Н, О и молекулы типа CN и  $\text{C}_2$ , которые наблюдались различными авторами в экспериментах с использованием лазерно-индуцированной искровой спектроскопии (LIBS) [24].

После ионизации молекул углей вследствие развития электронной лавины в каналах оптического пробоя образуются молекулярные радикалы, число которых коррелирует с числом электронов, вышедших из молекул углей в лавину. В рамках данной работы мы полагаем, что в условиях высоких температур в каналах оптического пробоя эти радикалы являются первичными центрами, из которых развиваются термохимические реакции. В результате этих термохимических реакций образуются газообраз-

ТАБЛИЦА 2

Расчетные значения массы в зависимости от плотности энергии ( $H$ ) в момент окончания лазерного воздействия (количество лазерных импульсов – 9000) для углей марок К и А

Марка угля	$H$ , Дж/см <sup>2</sup>	$m_g$ , мг	$\Delta m$ , мг	$m_{abl}$ , мг
К	0.2	0.4±0.1	3.1±0.5	2.7±0.5
	0.3	0.9±0.2	6.8±0.9	5.9±0.9
	0.4	1.4±0.3	13±2	11±2
	0.5	2.9±0.4	21±1	18±2
	0.6	5.0±0.7	34±4	29±4
А	0.3	0.22±0.03	1.4±0.2	1.2±0.2
	0.4	0.38±0.06	4.1±0.7	3.8±0.7
	0.5	0.8±0.3	9±1	9±2
	0.6	3.2±0.5	18.2±0.7	15.0±0.9

Примечание.  $m_g$  – масса газообразных продуктов;  $\Delta m$  – потеря массы образцов;  $m_{abl}$  – масса продуктов абляции.

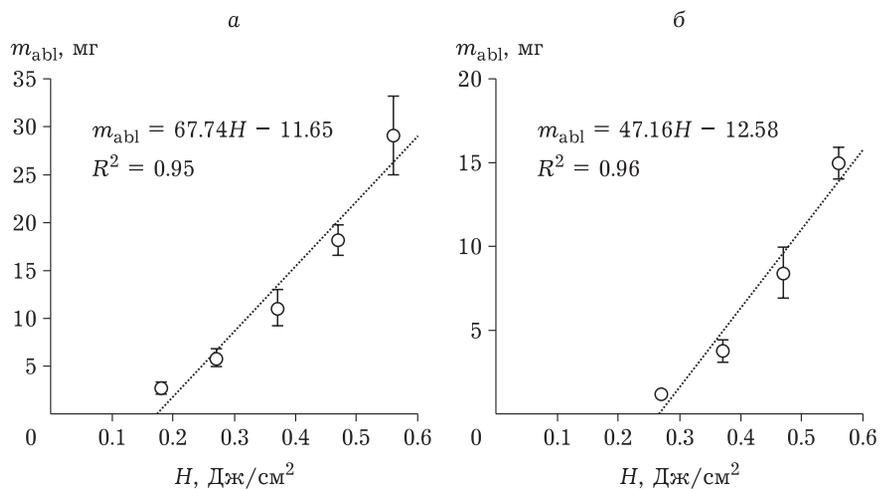


Рис. 3. Зависимость массы продуктов абляции ( $m_{abl}$ ), образующихся в процессе лазерного пиролиза углей марок К (а) и А (б) от плотности энергии ( $H$ ) после воздействия 9000 лазерных импульсов.  $R^2$  – величина достоверности аппроксимации.

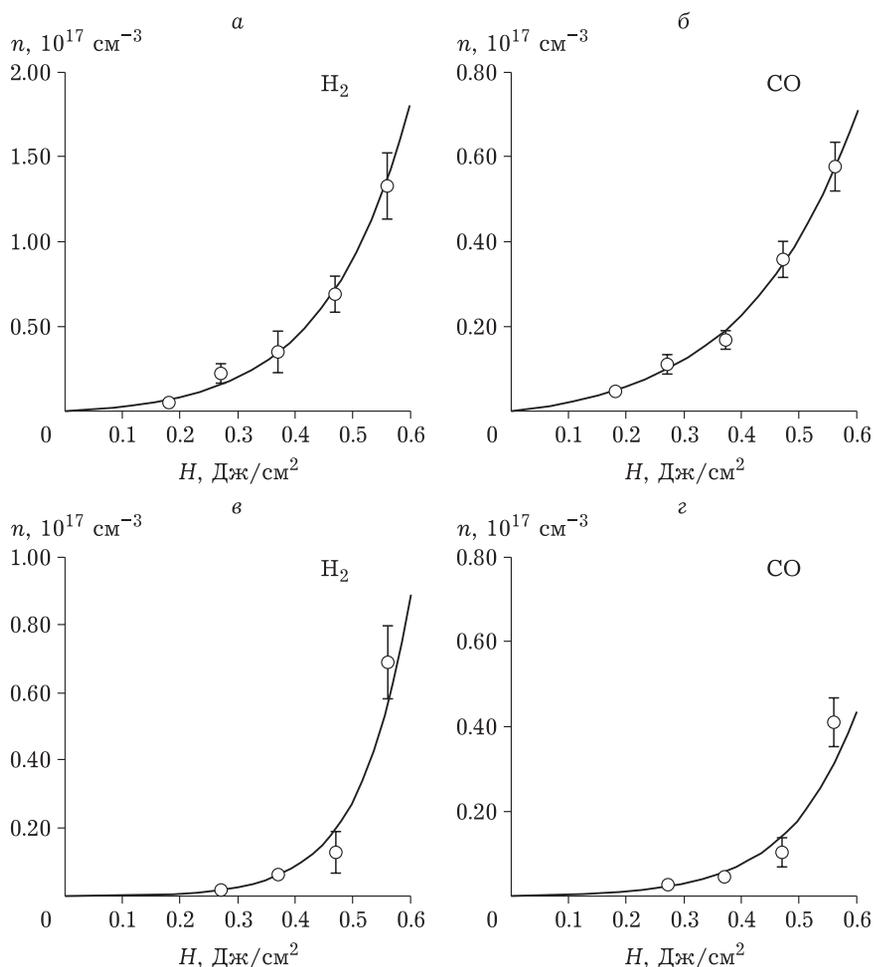


Рис. 4. Зависимость концентрации газообразных продуктов  $H_2$  и CO ( $n$ ) в момент окончания лазерного пиролиза углей марок К (а, б) и А (в, г) от плотности энергии лазерных импульсов ( $H$ ).

ные продукты, наблюдаемые в процессе лазерного пиролиза углей. Предполагаем, что концентрация газообразных продуктов лазерного пиролиза пропорциональна концентрации первичных радикалов. Зависимость концентрации первичных радикалов должна описываться тем же законом, что и концентрация электронов, вышедших в лавину, т. е. выражением, аналогичным (6).

Исходя из вышеизложенного, зависимость концентрации  $i$ -го газообразного продукта ( $n_i$ ) от  $N$  должна описываться выражением

$$n_i = C_i [\exp(a_i N) - 1] \quad (7)$$

где  $a_i$  – энергетическая постоянная термохимической реакции, приводящей к образованию  $i$ -го газообразного продукта пиролиза;  $C_i$  – константа, не зависящая от  $N$ .

Сплошные кривые (см. рис. 4) построены с помощью уравнения (7) при значениях параметров  $C_i$  и  $a_i$ , приведенных в табл. 3. Расчетные кривые удовлетворительно аппроксимируют точки, полученные по экспериментальным результатам.

Кроме того, помимо объяснения наблюдаемых эффектов развитием термохимических реакций в каналах пробоя можно предположить пиролиз частиц, вылетающих внутри лазерного пучка в результате абляции. Однако развитие этой модели требует ряда дополнительных экспериментальных данных, касающихся зависимостей выхода газообразных продуктов от диаметра лазерного пучка и размера частиц, которые выходят за рамки данной работы.

**ВЫВОДЫ**

1. В газообразных продуктах пиролиза таблетированных образцов микрочастиц углей марок К и А в среде аргона под действием лазерных импульсов (532 нм, 10 нс, 6 Гц, 0.2–0.6 Дж/см<sup>2</sup>) обнаружены молекулы Н<sub>2</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, СО и СО<sub>2</sub>.

2. Доля горючих газов (Н<sub>2</sub>, СН<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>2</sub> и СО) в смеси газообразных продуктов пиролиза исследованных углей возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения от 0.3 до 0.6 Дж/см<sup>2</sup>: для угля марки К – от 90±2 до 94±2 %, для угля марки А – от 74±2 до 90±3 %.

3. Воздействие наносекундного лазерного излучения с превышением критического значения плотности энергии ( $H_{cr} = 0.18$  и  $0.26$  Дж/см<sup>2</sup> для углей марки К и А соответственно) приводит к абляции угольных образцов. Величина массы

ТАБЛИЦА 3

Параметры аппроксимации для расчета концентраций газообразных продуктов Н<sub>2</sub> и СО лазерного пиролиза углей марок К и А по уравнению (7)

Марка угля	Параметры	Продукт	
		Н <sub>2</sub>	СО
К	$C, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.029	0.033
	$a, \text{ см}^2/\text{Дж}$	6.930	5.228
А	$C, 10^{17} \text{ см}^{-3}$	0.001	0.002
	$a, \text{ см}^2/\text{Дж}$	11.417	8.653

*Примечание.*  $a$  – энергетическая постоянная развития электронной лавины;  $C$  – константа, не зависящая от плотности энергии.

продуктов абляции линейно возрастает с плотностью энергии лазерных импульсов.

4. Выход газообразных продуктов пиролиза углей марок К и А нелинейно увеличивается с ростом плотности энергии лазерных импульсов. Для объяснения этого эффекта предложена модель, основанная на нелинейной зависимости концентрации первичных радикальных центров, образующихся во время оптического пробоя образцов, от плотности энергии лазерных импульсов. Из первичных центров развиваются термохимические реакции, приводящие к образованию наблюдаемых газообразных продуктов лазерного пиролиза.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 22-13-20041), <https://rscf.ru/project/22-13-20041/> и гранта Кемеровской области – Кузбасса (соглашение № 2 от 22.03.2022).

Авторы выражают благодарность Я. В. Крафту за помощь в проведении экспериментов.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

- Nowak M. A., Paul A. D., Srivastava R. D., Radziwon A. Coal Conversion // Encyclopedia of Energy. Amsterdam: Elsevier, 2004. P. 425–434.
- Matsuoka K., Akiho H., Xu W., Gupta R., Wall T. F., Tomita A. The physical character of coal char formed during rapid pyrolysis at high pressure // Fuel. 2005. Vol. 84, No. 1. P. 63–69.
- Zeng X., Wang F., Han Z., Sun Y., Cui Y., Xu G. Characterization and pilot scale test of a fluidized bed two-stage gasification process for the production of clean industrial fuel gas from low-rank coal // Carbon Resour. Convers. 2018. Vol. 1, No. 1. P. 73–80.
- Han Z., Geng S., Zeng X., Xu S., An P., Cheng J., Yang J., Li F., Zhang S., Liu M., Guan G., Xu G. Reaction decoupling in thermochemical fuel conversion and technical progress based on decoupling using fluidized bed // Carbon Resour. Convers. 2018. Vol. 1, No. 2. P. 109–125.
- Cui L., Lin W., Yao J. Influences of temperature and coal particle size on the flash pyrolysis of coal in a fast-entrained bed // Chem. Res. Chin. Univ. 2006. Vol. 22, No. 1. P. 103–110.

- 6 Zhao Y., Hu H., Jin L., Wu B., Zhu S. Pyrolysis behavior of weakly reductive coals from Northwest China // *Energy Fuels*. 2009. Vol. 23, No. 2. P. 870–875.
- 7 Mushtaq F., Mat R., Ani F. N. A review on microwave assisted pyrolysis of coal and biomass for fuel production // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2014. Vol. 39. P. 555–574.
- 8 Luo L., Yao W., Liu J., Zhang H., Ma J., Jiang X. The effect of the grinding process on pore structures, functional groups and release characteristic of flash pyrolysis of superfine pulverized coal // *Fuel*. 2019. Vol. 235. P. 1337–1346.
- 9 Kong J., Zhao R., Bai Y., Li G., Zhang C., Li F. Study on the formation of phenols during coal flash pyrolysis using pyrolysis-GC/MS // *Fuel Process. Technol.* 2014. Vol. 127. P. 41–46.
- 10 Sharkey A. G., Shultz J. L., Friedel R. A. Gases from flash and laser irradiation of coal // *Nature*. 1964. Vol. 202, No. 4936. P. 988–989.
- 11 Sharkey A. G., Shultz J. L., Friedel R. A. Charter 40 – Gases from flash and laser irradiation of coal // *Coal Science* / P. H. Given (Ed.). Vol. 55. American Chemical Society, 1966. P. 643–649.
- 12 Shultz J. L., Sharkey A. G. Gases from laser irradiation of coal: effect of argon, nitrogen and other atmospheres // *Carbon*. 1967. Vol. 5, No. 1. P. 57–59.
- 13 Karn F. S., Friedel R. A., Sharkey A. G. Distribution of gaseous products from laser pyrolysis of coals of various ranks // *Carbon*. 1967. Vol. 5, No. 1. P. 29–32.
- 14 Karn F. S., Friedel R. A., Sharkey A. G. Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal // *Fuel*. 1972. Vol. 51, No. 2. P. 113–115.
- 15 Li Y., Hua F., An H., Cheng Y. Experimental study of laser pyrolysis of coal and residual oil // *Fuel*. 2021. Vol. 283. Art. 119290.
- 16 Seyitliyev D., Kholikov K., Grant B., San O., Er A. O. Laser-induced hydrogen generation from graphite and coal // *Int. J. Hydrogen Energy*. 2017. Vol. 42, No. 42. P. 26277–26288.
- 17 Крафт Я. В., Адуев Б. П., Нелюбина Н. В., Волков В. Д., Исмагилов З. Р. Пиролиз бурого угля под воздействием частотно-импульсного наносекундного лазерного излучения // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2022. Т. 30, № 5. С. 517–525.
- 18 Kraft Ya. V., Aduев B. P., Nelyubina N. V., Volkov V. D., Ismagilov Z. R. Pyrolysis of high volatile C bituminous coal under the action of nanosecond laser radiation // *Eurasian Chem. Technol. J.* 2022. Vol. 24, No. 3. P. 173–181.
- 19 Крафт Я. В., Адуев Б. П., Нелюбина Н. В., Волков В. Д., Исмагилов З. Р. Пиролиз каменных углей под воздействием наносекундного лазерного излучения // *Кокс и химия*. 2023. № 9. С. 8–17.
- 20 Булгаков А. В., Булгакова Н. М. Тепловая модель импульсной лазерной абляции в условиях образования и нагрева плазмы, поглощающей излучение // *Квантовая электроника*. 1999. Т. 27, № 2. С. 154–158.
- 21 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Лисков И. Ю., Исмагилов З. Р. Зажигание микрочастиц бурого угля импульсами второй гармоники неодимового лазера наносекундной длительности // *Квантовая электроника*. 2023. Т. 53, № 5. С. 430–435.
- 22 Camacho J. J., Diaz L., Santos M., Reyman D., Poyato J. M. L. Optical emission spectroscopic study of plasma plumes generated by IR CO<sub>2</sub> pulsed laser on carbon targets // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2008. Vol. 41, No. 10. Art. 105201.
- 23 Han W., Wang Y., Yin Y., Li X., Sun D., Su M. Analysis of metal elements contained in graphite target coated with Chinese medicinal material nanoparticles using LIBS // *Front. Phys.* 2022. Vol. 10. Art. 862578.
- 24 Liu K., He C., Zhu C., Chen J., Zhan K., Li X. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for coal analysis // *TrAC, Trends Anal. Chem.* 2021. Vol. 143. Art. 116357.