УДК 66.092 DOI: 10.15372/KhUR2022409 EDN: TWQKZH

# Пиролиз бурого угля под воздействием частотно-импульсного наносекундного лазерного излучения

Я. В. КРАФТ<sup>1</sup>, Б. П. АДУЕВ<sup>1</sup>, Н. В. НЕЛЮБИНА<sup>1</sup>, В. Д. ВОЛКОВ<sup>1</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

<sup>2</sup>Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

## Аннотация

Исследовано воздействие импульсного наносекундного лазерного излучения (532 нм, 14 нс, 6 Гц, 0.2– 0.6 Дж/см<sup>2</sup>) на образцы бурого угля в среде аргона. В составе газообразных продуктов пиролиза обнаружены  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ , CO и CO<sub>2</sub>. Показано, что при увеличении плотности энергии лазерного излучения объемная доля ацетилена в составе газообразных продуктов пиролиза угля возрастает, а объемные доли метана и диоксида углерода, наоборот, снижаются. Значения объемных долей водорода и монооксида углерода в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения близки к постоянным. Объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения в диапазоне  $0.2-0.5 \ Дж/сm^2$ . При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного излучения объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля практически не изменяется.

Ключевые слова: уголь, пиролиз, лазерное излучение, масс-спектрометрия

## введение

Производство тепловой и электрической энергии с пониженным углеродным следом является важной задачей для социального и экономического роста [1]. Согласно оценкам [2], к 2050 г. общее мировое потребление энергии увеличится примерно на 50 % по сравнению с 2020 г. Ископаемый уголь – доступный источник энергии, однако он традиционно связан с большим углеродным следом. Переход к угольной генерации с пониженным углеродным следом может быть достигнут только при внедрении новых технологий высокого уровня. Для совершенствования существующих технологий требуется глубокое понимание процессов термохимической конверсии угля.

Пиролиз как метод термохимической конверсии применяется для переработки ископаемого угля. В литературе накоплен материал по исследованию пиролиза угля, к примеру обзоры [3-6]. Значительная часть исследований проведена в условиях низко- и среднескоростного нагрева угля. Однако известно, что при пиролизе угля с увеличением скорости нагрева возрастает конверсия угля в низкомолекулярные газы [7]. Высокоскоростной нагрев угля осуществляется различными методами, например: плазмой СВЧ-разряда [8, 9], воздействием дуги постоянного тока [10, 11], воздействием излучения импульсной ксеноновой лампы [12-14]. Мы предлагаем использовать импульсное микро- или наносекундное лазерное излучение для высокоскоростного нагрева угля с целью исследования процессов термохимической конверсии.

Отметим, что лазерное излучение применяется для исследования процессов термохимической конверсии угля. Так, в работах [15-22] установлены некоторые закономерности лазерного пиролиза углей. Авторами [15-18] показано, что при лазерном пиролизе углей преимущественно образуются низкомолекулярные газы: Н., СО и СН. В [18] установлено, что объем образующихся газообразных продуктов лазерного пиролиза углей возрастает с уменьшением размера частиц. В работе [20] показано, что с увеличением содержания водорода в органической массе угля, а также с увеличением показателя выхода летучих веществ возрастает объем образующихся газообразных продуктов лазерного пиролиза. Авторами [21] установлено, что в результате воздействия излучения СО,-лазера секундной длительности при мощности 130 Вт образец угля достигает температуры 2900 К. Во всех рассмотренных работах воздействие осуществлялось непрерывным лазерным излучением, лазерным излучением с секундной или миллисекундной длительностью импульсов. Представляет интерес изучение процессов термохимической конверсии углей при воздействии лазерного излучения с более короткой длительностью импульсов.

Наши предыдущие работы были посвящены исследованию быстропротекающих термохимических процессов зажигания частиц углей во временном интервале от микросекунд до сотен миллисекунд [23-26]. В качестве источника зажигания использовалось микросекундное лазерное излучение. Методами временной спектроскопии выявлены три этапа зажигания частиц углей с характерными временами и энергетическими порогами. Измерены спектры излучения как факелов на поверхности частиц углей, так и пламен. Предложена модель, описывающая термохимические процессы зажигания частиц углей при воздействии импульсного микросекундного лазерного излучения.

Ранее мы исследовали пиролиз таблетированных образцов бурого угля под воздействием импульсного микросекундного лазерного излучения (1064 нм, 120 мкс, 6 Гц, 1.2–2.0 Дж/см<sup>2</sup>) [27]. В составе газообразных продуктов пиролиза образцов бурого угля были обнаружены  $H_2$ , CH<sub>4</sub>,  $H_2$ O, CO и CO<sub>2</sub>. Установлено, что с увеличением плотности энергии в импульсе от 1.2 до 2.0 Дж/см<sup>2</sup> объемная доля  $H_2$  в составе газообразных продуктов пиролиза возрастает, а объемная доля  $\rm CO_2$ , наоборот, снижается. Объемные доли CO и CH<sub>4</sub> близки к постоянным. Были предложены пути образования зарегистрированных продуктов пиролиза. Показано, что объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца линейно возрастает с повышением плотности энергии излучения, при этом объемная доля горючих газов (H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO) в смеси газообразных продуктов пиролиза при плотности энергии лазерного излучения 2.0 Дж/см<sup>2</sup> составляет 93 %. Также установлено, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения линейно возрастает доля прореагировавшего образца угля.

Настоящая работа продолжает ранее начатые исследования. Цель работы – методом массспектрометрии изучить молекулярный состав газообразных продуктов, образующихся при лазерном пиролизе таблетированных образцов бурого угля в среде аргона. Образцы угля подвергались воздействию второй гармоники неодимового лазера, работающего в частотно-импульсном режиме при активной модуляции добротности резонатора.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил уголь марки Б Тисульского месторождения (Кузнецкий угольный бассейн).

Уголь измельчался на шаровой мельнице  $A\Gamma O$ -2. После измельчения частицы угля просеивались через вибрационное сито с размером ячеек 63 мкм. Насыпная плотность частиц угля составляла  $0.50\pm0.02$  г/см<sup>3</sup>. С использованием лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 Comfort (Fritsch, Германия) установлено, что максимум распределения приходился на размер частиц ~20 мкм.

По стандартным методикам определены показатели технического и элементного анализа угля (влага аналитическая  $W^a - 11.8$  %; зольность  $A^d - 10.1$  %; выход летучих веществ  $V^{daf} - 53.3$  %; содержание элементов, мас. %: N 1.0, C 61.4, H 5.1, S 0.5, O (по разности) 31.9).

В наших предыдущих работах частицы угля прессовались в таблетки без использования вспомогательных веществ [27]. Предварительные эксперименты показали, что воздействие наносекундных лазерных импульсов приводит к деструкции образцов, изготовленных по ранее применяемой методике [27]. Для увеличения механической прочности таблетированных образцов углей использовался 1 % раствор поливинилового спирта (ПВС) в воде. Для приготовления 1 % раствора в мерную колбу на 100 мл помещали 1 г ПВС (ГОСТ 10779-78), затем добавляли 50 мл дистиллированной воды и нагревали смесь на водяной бане при температуре 90 °С в течение 40 мин. После остывания объем раствора в колбе доводили до необходимой метки, приливая воду.

Смесевой состав для последующего прессования готовили следующим способом. Навеску угля 2 г помещали в агатовую ступку и смачивали 5 каплями этилового спирта, затем добавляли 1 мл 1 % раствора ПВС. Полученную суспензию гомогенизировали при помощи пестика, процедуру проводили до полного удаления этанола. Смесевой состав помещали в стеклянный бюкс.

Далее методом прямого прессования получали таблетированные образцы угля диаметром 6.2 мм, высотой 2.5 мм и массой 75 мг. Плотность изготавливаемых образцов составляла 1.00±0.02 г/см<sup>3</sup>. Содержание ПВС в образцах – 0.005 мас. %.

Схема экспериментальной установки [27] представлена на рис. 1.

Источником лазерного излучения служил YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер SOLAR Laser Systems LQ929, работающий в режиме модуляции добротности на длине волны 532 нм. Длительность импульса – 14 нс. Диаметр лазерного пучка составлял 6.2 мм, что совпадало с диаметром образца. Нестабильность энергии импульса лазера не превышала 2 %. Частота следования импульсов лазерного излучения составляла 6 Гц. Проведено пять серий опытов. В табл. 1 приведены энергетические характеристики импульсов лазерного излучения, используемых в опытах. Для каждой серии опытов использовалось пять образцов.

Эксперименты по исследованию состава газообразных продуктов пиролиза образцов угля проводились в среде аргона высокой чистоты. Излучение лазера (Л) ослаблялось нейтральны-



Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки: 1 – нейтральные светофильтры, 2 – светоделительная пластина, 3 – поворотное зеркало, 4 – линза, 5 – окно экспериментальной камеры, 6 – экспериментальная камера (D = 80 мм, h = 150 мм), 7 – образец, 8 – капиллярная трубка массспектрометра, 9, 12 – запорный вентиль, 10 – газовый редуктор, 11 – баллон газовый, 13 – вакуумметр, 14 – форвакуумный насос, Л – импульсный YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазер, ПП – пироэлектрический приемник, MC – анализатор газов (масс-спектрометр и система отбора исследуемого газа), К – компьютер, TC – термометр сопротивления, мВ – милливольтметр.

ми светофильтрами (1), далее с помощью поворотного зеркала (3) и линзы (4) фокусировалось на образец (7), находящемся в герметической экспериментальной камере объемом 750 мл (6). Часть энергии лазерного излучения светоделительной пластиной (2) отводилась на пироэлектрический приемник Ophir Photonics PE50BF-C (ПП) для контроля энергии лазерного импульса. С помощью системы откачки (12-14) из объема камеры производилась откачка до остаточного давления воздуха 0.01 мм рт. ст. Напуск аргона в экспериментальную камеру осуществлялся с помощью системы напуска (9-11). После напуска давление аргона в экспериментальной камере составляло  $9.1 \cdot 10^4$  Па.

Для регистрации газообразных продуктов использовался анализатор газов SRS QMS 300 (MC). Ионизация газов в анализаторе осуществлялась

## ТАБЛИЦА 1

Энергетические характеристики импульсов лазерного излучения

| Номер<br>опыта | Энергия<br>в импульсе, мДж | Плотность<br>энергии, Дж/см <sup>2</sup> | Мощность<br>излучения, МВт | Плотность<br>мощности, МВт/см <sup>2</sup> |
|----------------|----------------------------|--|----------------------------|--|
| 1              | 60                         | 0.2                                      | 4.3                        | 14.3                                       |
| 2              | 91                         | 0.3                                      | 6.5                        | 21.4                                       |
| 3              | 121                        | 0.4                                      | 8.6                        | 28.6                                       |
| 4              | 151                        | 0.5                                      | 10.8                       | 35.7                                       |
| 5              | 181                        | 0.6                                      | 12.9                       | 42.9                                       |

посредством электронного удара пучком с энергией 70 эВ. Масс-спектры измерялись в диапазоне от 1 до 300 а. е. м.

Отбор газов из экспериментальной камеры проводился при помощи капиллярной трубки (8) с внутренним диаметром 0.125 мм и длиной 1.2 м. Капилляр при помощи апертурных переходников соединялся с анализатором газов, в рабочей камере которого при помощи системы насосов и вентилей создавалось давление 10<sup>-6</sup> мм рт. ст. Проба отбиралась непрерывно. Расход газа через систему отбора анализатора газов составлял 0.6 мл/мин.

Перед проведением экспериментов регистрировали фоновый масс-спектр газообразных веществ в экспериментальной камере. Далее регистрировали масс-спектр газообразных продуктов пиролиза образцов угля, из которого вычитали фоновый масс-спектр.

Был выполнен перерасчет зарегистрированных анализатором газов ионов, образующихся в ионном источнике прибора, в единицы измерения давления (*P*). Коэффициент, связывающий количество ионов и давление, определен производителем анализатора газов.

Концентрацию газообразных продуктов (*n*) вычисляли с использованием уравнения

$$n = \frac{P}{kT} \tag{1}$$

где k – постоянная Больцмана; T – температура, измеренная термометром сопротивления (TC).

В качестве контрольного эксперимента исследовались масс-спектры паров химически чистого бензола, гексана и толуола. Полученные масс-спектры хорошо совпадают с данными, взятыми из базы NIST. Для определения количественного состава смеси по ее масс-спектру проведена калибровка анализатора газов по чистым газам и контрольным смесям:  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , Ar, газовая смесь  $N_2$  (90 об. %) и  $CH_4$ (10 об. %), газовая смесь  $N_2$  (90 об. %) и CO(10 об. %).

Объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля  $(n_{\rm fl})$  вычисляли следующим образом:

$$n_{\rm fl} = \frac{V_{\rm r}}{\Delta m} \tag{2}$$

$$\Delta m = m_1 - m_2 \tag{3}$$

где  $m_1$  и  $m_2$  – масса образца угля до и после лазерного воздействия соответственно;  $V_r$  – объем газа, рассчитанный с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$PV_{\text{камеры}} = vRT \tag{4}$$

$$= \frac{V_{\rm r}}{V_{\rm MOJ}} \tag{5}$$

Тогда  
$$V_{\rm r} = \Sigma V_{\rm ri} = V_{\rm мол} \cdot \frac{\Sigma P_i V_{\rm камеры}}{RT}$$
 (6)

где  $\Sigma V_{\rm ri}$  и  $P_i$  – суммы объемов и парциальных давлений зарегистрированных горючих газов (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>) соответственно;  $V_{\rm камеры}$  – объем экспериментальной камеры;  $V_{\rm мол}$  – объем 1 моль идеального газа при соответствующей температуре, измеряемой TC; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Для установления влияния добавки ПВС на продукты термического разложения образцов угля проведен дополнительный эксперимент. По описанной выше методике подготовлены таблетированные образцы из технического углерода марки П267-Э, содержащие 0.005 мас. % ПВС. Проводилась регистрация масс-спектра газообразных продуктов термического разложения ПВС. Обнаружены небольшие концентрации СО и СО<sub>2</sub>. Далее производилось вычитание полученного масс-спектра из масс-спектров термического разложения образцов угля.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В масс-спектрах газообразных продуктов зарегистрированы группы пиков с массовыми числами:  $m/z = 2, 1 [\text{H}_2]^+; m/z = 16, 15, 14, 13 [\text{CH}_4]^+;$  $m/z = 26, 25, 13, 24 [\text{C}_2\text{H}_2]^+; m/z = 28, 12, 16, 29,$ 14 [CO]<sup>+</sup>;  $m/z = 44, 28, 16, 12 [\text{CO}_5]^+.$ 

Первая группа пиков соответствует  $H_2$  с пиком молекулярного иона m/z = 2, вторая группа пиков –  $CH_4$  (m/z = 16), третья группа пиков –  $C_2H_2$  (m/z = 26), четвертая группа пиков – CO(m/z = 28) и пятая группа пиков –  $CO_2$  (m/z = 44). Сравнение относительных интенсивностей этих пиков с каталожными значениями, а также учет диссоциативной ионизации молекул  $H_2$ ,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$ , CO,  $CO_2$  позволяют установить истинные интенсивности этих пиков для обозначенных газообразных продуктов.

На рис. 2 приведены типичные зависимости изменения концентрации водорода от времени воздействия лазерного излучения при различной его плотности энергии (*H*).

Качественно аналогичные зависимости получены для всех обнаруженных газообразных продуктов пиролиза образцов угля.



Рис. 2. Зависимость концентрации водорода от времени воздействия лазерного излучения на образцы угля. *H* = (0.2–0.6) Дж/см<sup>2</sup>.



Рис. 3. Зависимость концентрации газообразных продуктов пиролиза образцов угля (n) от плотности энергии лазерного излучения (H) в момент времени  $1.6 \cdot 10^3$  с.

На рис. 3 приведены зависимости изменения концентрации газообразных продуктов пиролиза образцов угля от плотности энергии лазерного излучения в момент времени  $1.6 \cdot 10^3$  с. Метан при воздействии лазерного излучения с плотностью энергии H = 0.2 Дж/см<sup>2</sup> не обнаружен.

Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени  $1.6\cdot 10^3$  с приведена на рис. 4.

На рис. 5 по основной оси приведена зависимость объема образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавших образцов угля от плотности энергии в импульсе. По вспомогательной оси — зависимость доли прореагировавших образцов угля от плотности энергии лазерного излучения. На рис. 6 по основной оси приведена зависимость объема образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля от доли прореагировавшего образца угля. По вспомогательной оси – зависимость объема образующихся горючих газов от доли прореагировавшего образца угля.

Продуктами пиролиза образцов угля при наносекундном лазерном воздействии 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>. Из рис. 2 и З видно, что концентрации газообразных продуктов пиролиза возрастают с увеличением плотности энергии лазерного излучения *H*. По достижении максимального значения концентрации продуктов пиролиза близки к постоянным. Я. В. КРАФТ и др.



Рис. 4. Зависимость состава газовой смеси ( $\phi$ ) от плотности энергии лазерного излучения (H) в момент времени  $1.6 \cdot 10^3$  с.



Рис. 5. Зависимость объема образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавших образцов угля  $(n_{\rm fl})$  и доли прореагировавших образцов угля  $(\Delta m/m_1)$  от плотности энергии в импульсе (*H*).

Отметим, что во всем диапазоне плотностей энергии лазерного излучения образование газообразных продуктов с молекулярной массой больше 44 а. е. м. не зафиксировано. Газообразные продукты с большой молекулярной массой могут конденсироваться на поверхности системы отбора, поверхности экспериментальной камеры и не регистрироваться анализатором газов. Для проверки этого предположения проведен дополнительный эксперимент. В экспериментальной камере вместо образца угля располагалась кювета, наполненная бензолом (78 а. е. м.) или толуолом (92 а. е. м.). При использовании описываемой в настоящей работе схемы экспериментальной установки нами измерялись масс-спектры паров бензола и толуола. Таким образом, предположение о возможной конденсации продуктов с большой молекулярном массой на поверхности системы отбора и поверхности экспериментальной камеры не подтвердилось.

В нашей предыдущей работе были рассмотрены механизмы образования таких газообразных



Рис. 6. Зависимость объема образующихся горючих газов на единицу массы  $(n_{\rm fl})$  прореагировавшего образца угля и объема образующихся горючих газов  $(V_{\rm fl})$  от доли прореагировавшего образца угля  $(\Delta m/m_{\rm l})$ .

продуктов пиролиза, как  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO u CO_2$ , под воздействием микросекундных лазерных импульсов (1064 нм, 120 мкс, 6 Гц, 1.2–2 Дж/см<sup>2</sup>) [27]. При воздействии наносекундных лазерных импульсов механизмы образования этих продуктов, по-видимому, аналогичны. Вероятно, таким же образом протекают реакции взаимодействия водяных паров и водорода с раскаленным углеродом, а также реакция паровой конверсии CO [28]:  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$  (7)  $C + 2H_2 = CH$ . (8)

$$C + 2H_2 - CH_4$$

$$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$$
(6)
(9)

Достаточна высокие концентрации ацетилена в зарегистрированных продуктах можно объяснить возможным протеканием реакции дегидрирования метана [29]:

$$2CH_4 \rightarrow C_2H_2 + 3H_2 \tag{10}$$

Образование ацетилена также может происходить по реакции [30]:

$$2C + H_2 \to C_2 H_2 \tag{11}$$

Как отмечалось выше, ранее мы обнаружили  $H_2$ ,  $CH_4$ , CO и CO<sub>2</sub> в составе газообразных продуктов пиролиза образцов бурого угля под воздействием микросекундных лазерных импульсов [27], однако образование  $C_2H_2$  не зафиксировано. В этих экспериментах отличались длина волны и длительность импульса лазерного излучения. Поскольку ископаемый уголь обладает свойствами абсолютно серого тела [31], можно допустить, что на процесс образования ацетилена при лазерном воздействии существенное влияние оказывает длительность импульса лазерного излучения, иначе говоря, скорость нагрева образца угля.

С увеличением плотности энергии в импульсе от 0.2 до 0.6 Дж/см<sup>2</sup> объемная доля ацетилена в составе газообразных продуктов пиролиза угля возрастает, а объемные доли метана и диоксида углерода, наоборот, снижаются. Значения объемных долей водорода и монооксида углерода в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения близки к постоянным.

Объемная доля горючих газов (H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO) в смеси газообразных продуктов пиролиза увеличивается от (89±5) % при воздействии лазерного излучения с  $H = 0.2 \text{ Дж/см}^2$  до (94±3) % при воздействии излучения с  $H = 0.6 \text{ Дж/см}^2$ .

Из рис. 5 видно, что объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля  $n_{\rm fl}$ возрастает с увеличением плотности энергии лазерного излучения в диапазоне *H* = (0.2–0.5) Дж/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении величины Н объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля практически не изменяется, а доля прореагировавшего образца угля резко возрастает. Вместе с тем объем образующихся горючих газов линейно возрастает с увеличением доли прореагировавшего образца угля (см. рис. 5 и 6). Можно предположить, что воздействие лазерного излучения с плотностью энергии *H* > 0.5 Дж/см<sup>2</sup> приводит к интенсивной абляции образцов угля. Осуществляется унос частиц угля в газовую фазу. Образующаяся взвесь частиц угля экранирует поверхность образца от прямого лазерного воздействия, что приводит к уменьшению достигающей поверхности образца угля энергии лазерного импульса и снижению эффективности процесса пиролиза.

Полученные результаты можно использовать для последующих исследований, направленных на понимание детального механизма процессов превращения ископаемых углей при воздействии энергии от высокоинтенсивного источника излучения.

#### выводы

1. При пиролизе таблетированных образцов угля марки Б в среде аргона под воздействием наносекундных лазерных импульсов (532 нм, 14 нс, 6 Гц, 0.2–0.6 Дж/см<sup>2</sup>) обнаружены следующие продукты пиролиза: H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CO и CO<sub>2</sub>.

2. С увеличением плотности энергии в импульсе от 0.2 до 0.6 Дж/см<sup>2</sup> (532 нм, 14 нс, 6 Гц) объемная доля ацетилена в составе газообразных продуктов пиролиза угля марки Б возрастает, а объемные доли метана и диоксида углерода, наоборот, снижаются. Значения объемных долей водорода и монооксида углерода в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения близки к постоянным.

3. При воздействии наносекундного лазерного излучения (532 нм, 14 нс, 6 Гц, 0.6 Дж/см<sup>2</sup>) на таблетированные образцы угля марки Б в среде аргона объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля n<sub>41</sub> возрастает с увеличением плотности энергии в диапазоне *H* = (0.2–0.5) Дж/см<sup>2</sup>. При дальнейшем увеличении плотности энергии лазерного излучения объем образующихся горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля практически не изменяется. Объемная доля горючих газов (H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и CO) в смеси газообразных продуктов пиролиза увеличивается от (89±5) % при воздействии лазерного излучения с  $H = 0.2 \text{ Дж/см}^2$  до (94±3) % при воздействии с H = 0.6 Дж/см<sup>2</sup>.

4. Воздействие наносекундного лазерного излучения (532 нм, 14 нс, 6 Гц) с плотностью энергии  $H > 0.5 \ \mbox{Дж/см}^2$  приводит к интенсивной абляции таблетированного образца угля, содержащего 0.005 мас. % ПВС. Таблетированный образец угля, не содержащий связующего материала, при воздействии наносекундного лазерного излучения (532 нм, 14 нс, 6 Гц) с плотностью энергии  $H \ge 0.2 \ \mbox{Дж/см}^2$  разрушается. Исследование выполнено за счет грантов Российского научного фонда (№ 22-13-20041, https://rscf.ru/ project/22-13-20041/) и Кемеровской области – Кузбасса (соглашение № 2 от 22.03.2022).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Chu S., Majumdar A. Opportunities and challenges for a sustainable energy future // Nature. 2012. Vol. 488. P. 294-303.
- 2 Administration USEI. International energy outlook 2021 with projection to 2050 [Electronic resource]. URL: https:// www.eia.gov/outlooks/ieo/pdf/IEO2021\_Narrative.pdf (дата обращения: 08.06.2022).
- 3 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. 555-274.
- 4 Saxena S. C. Devolatilization and combustion characteristics of coal particles // Prog. Energy Combust. Sci. 1990. Vol. 16, No. 1. P. 55-94.
- 5 Quan C., Gao N. Copyrolysis of biomass and coal: A review of effects of copyrolysis parameters, product properties, and synergistic mechanisms // Biomed Res. Int. 2016. Vol. 6. P. 1-11.
- 6 Ren X. Y., Feng X. B., Cao J. P., Tang W., Wang Z. H., Yang Z., Zhao J. P., Zhang L. Y., Wang Y. J., Zhao X. Y. Catalytic conversion of coal and biomass volatiles: A review // Energy Fuels. 2020. Vol. 34. P. 10307–10363.
- 7 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.
- 8 Gasner L. L., Denloye A. O., Regan T. M. Microwave and conventional pyrolysis of a bituminous coal // Chem. Eng. Commun. 1986. Vol. 48. P. 349–354.
- 9 Singh S., Neculaes V. B., Lissianski V., Rizeq G., Bulumulla S. B., Subia R., Manke J. Microwave assisted coal conversion // Fuel. 2015. Vol. 140. P. 495-501.
- 10 Gannon R. E., Krukonis V. J., Schoenberg T. Conversion of coal to acetylene in arc-heated hydrogen // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1970. Vol. 9, No. 3. P. 343-347.
- 11 Ma J., Su B., Wen G., Yang Q., Ren Q., Yang Y., Xing H. Pyrolysis of pulverized coal to acetylene in magnetically rotating hydrogen plasma reactor // Fuel Process. Technol. 2017. Vol. 167. P. 721–729.
- 12 Kodama T., Kondoh Y., Tamagawa T., Funatoh A., Shimizu K.-I., Kitayama Y. Fluidized bed coal gasification with CO<sub>2</sub> under direct irradiation with concentrated visible light // Energy Fuels. 2002. Vol. 16, No. 5. P. 1264–1270.
- 13 Granger A. F., Ladner W. R. The flash heating of pulverized coal // Fuel. 1970. Vol. 49. P. 17-25.
- 14 Arribas L., Arconada N., González-Fernández C., Löhrl C., González-Aguilar J., Kaltschmitt M., Romero M. Solardriven pyrolysis and gasification of low-grade carbonaceous materials // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 13598-13606.
- 15 Hanson R. L., Brookins D. G., Vanderborgh N. E. Stoichiometric analysis of oil shales by laser-pyrolysis gas chromatography // Anal. Chem. 1976. Vol. 48. P. 2210–2214.
- 16 Hanson R. L., Vanderborgh N. E., Brookins D. G. Characterization of coal by laser pyrolysis gas chromatography // Anal. Chem. 1977. Vol. 49. P. 390-395.
- 17 Stout S. A., Hall K. Laser pyrolysis-gas chromatography/ mass spectrometry of two synthetic organic polymers // Anal. Appl. Pyrol. 1991. Vol. 21. P. 195-205.

- 18 Pyatenko A. T., Bukhman S. V., Lebedinskii V. S., Nasarov V. M., Tolmachev I. Ya. Experimental investigation of single coal particle devolatilization by laser heating // Fuel. 1992. Vol. 71. P. 701-704.
- 19 Maswadeh W., Arnold N. S., McClennen W. H., Tripathi A., DuBow J., Meuzelaar H. L. C. Development of a laser devolatilization gas chromatography/mass spectrometry technique for single coal particles // Energy Fuels. 1993. Vol. 7, No. 6. P. 1006-1012.
- 20 Karn F. S., Friedel R. A., Sharkey A. S. Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal // Fuel. 1972. Vol. 51. P. 113-115.
- 21 Li Y., Hua F., An H., Cheng Y. Experimental study of laser pyrolysis of coal and residual oil // Fuel. 2021. Vol. 283. Art. 119290.
- 22 Seyitliyev D., Kholikov K., Grant B., San O., Er A. O. Laserinduced hydrogen generation from graphite and coal // Int. J. Hydrogen Energy. 2017. Vol. 42. P. 26277-26288.
- 23 Aduev B. P., Nurmukhametov D. R., Kraft Y. V., Ismagilov Z. R. Glow spectral characteristics of the hard coal particles surface during the action of laser pulses in the free generation mode // Optics and Spectroscopy. 2020. Vol. 128, No. 12. P. 2008–2014.
- 24 Адуев Б. П., Крафт Я. В., Нурмухаметов Д. Р., Исмагилов З. Р. Зажигание углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации // Химия уст. разв. 2019. Т. 27, №. 6. С. 549–555.
- 25 Aduev B. P., Nurmukhametov D. R., Kraft Y. V., Ismagilov Z. R. Ignition of different metamorphic grade coals by

free-running laser pulses // Optics and Spectroscopy. 2020. Vol. 128, No. 3. P. 429-435.

- 26 Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Энергетические характеристики зажитания и кинетика свечения пламен дисперсных частиц углей различных стадий метаморфизма при воздействии лазерных импульсов // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 6. С. 518–526.
- 27 Крафт Я. В., Нурмухаметов Д. Р., Адуев Б. П., Исмагилов З. Р. Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения // Вестник КузГТУ. 2019. № 3. С. 5–16.
- 28 Westbrook C. K., Dryer F. L. Chemical kinetics and modeling of combustion processes // Proc. of Eighteenth Symposium (International) on Combustion. The Combustion Institute. 1981. P. 749-767.
- 29 Huang X., Cheng D., Chen F., Zhan X. A density functional theory study on the decomposition of aliphatic hydrocarbons and cycloalkanes during coal pyrolysis in hydrogen plasma // Journal of Energy Chemistry. 2015. Vol. 25, No. 1. P. 65-71.
- 30 Baddour R. F., Iwasyk J. M. Reactions between elemental carbon and hydrogen at temperatures above 2800 K // Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1962. Vol. 1, No. 3. P. 169-176.
- 31 Прохоров А. М., Алексеев Д. М., Бонч-Бруевич А. М., Боровик-Романов А. С. Физический энциклопедический словарь. М.: Сов. энциклопедия, 1984. 944 с.