

УДК 66.092-977

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ ЛАЗЕРНОГО ПИРОЛИЗА УГЛЯ

Я. В. Крафт¹, Б. П. Адуев¹, В. Д. Волков¹, З. Р. Исмагилов^{1,2}

¹Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000 Кемерово
lesinko-iuxm@yandex.ru

²Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск

Проведено исследование воздействия импульсного лазерного излучения (1064 нм, 120 мкс, 10 Гц, 1.5 Дж/см²) на образцы углей в среде аргона. Методом масс-спектрометрии проведен анализ газообразных продуктов пиролиза углей. Установлены зависимости состава газообразных продуктов пиролиза образцов углей и доли прореагировавших образцов от их технических и генетических характеристик. Получены данные по выходу горючих газов на единицу массы прореагировавших образцов углей.

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

DOI 10.15372/FGV20230308

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня перед угольной отраслью встают серьезные экологические вызовы. Переход к экологически чистой и ресурсосберегающей угольной отрасли может быть достигнут только при внедрении инновационных технологий высокого уровня. Для развития подобных технологий необходимо глубокое понимание процессов термического разложения органической массы угля. Пиролитические методы позволяют проводить соответствующие исследования этих процессов.

Наши предыдущие работы были посвящены исследованию начальных этапов зажигания частиц углей при воздействии импульсного лазерного излучения методами временной спектроскопии [1–4]. Обнаружены три этапа зажигания частиц углей с характерными временами и характерными 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 лазерного излучения.

Нас заинтересовала возможность приме-

нения импульсного лазерного излучения для термического разложения угля. Известно, что в ходе термического разложения с увеличением скорости нагрева возрастает конверсия угля в низкомолекулярные газы [5]. Быстрый нагрев угля до высоких температур можно осуществить различными способами, к примеру нагревом плазмой СВЧ-разряда [6, 7], воздействием дуги постоянного тока [8, 9], воздействием излучения импульсной ксеноновой лампы [10–12]. Обратим внимание, что воздействие импульсного лазерного излучения является удобным и эффективным способом быстрого нагрева угля до высоких температур.

В работах [13–21] показано, что при лазерном пиролизе углей образуется большое количество H₂, CO и CH₄. В работах [16, 17] источником лазерного излучения служил импульсный рубиновый лазер (694.3 нм). В [19] использовалось излучение CO₂-лазера (10600 нм), в [18, 22–26] — неодимового лазера (1064 нм), работающего в непрерывном режиме.

Исследование термического разложения угля под действием единичных импульсов лазерного излучения проведено в [27]. Показано, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения объемная доля CO₂ в составе газообразных продуктов пиролиза снижается, а объемные доли H₂, CO, C₂H₂, C₄H₂, наоборот, возрастают.

В работах [28, 29] установлено, что с увеличением содержания водорода в органической

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования РФ для ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 121031500513-4, руководитель Б. П. Адуев).

© Крафт Я. В., Адуев Б. П., Волков В. Д.,
Исмагилов З. Р., 2023.

массе угля, а также с увеличением выхода летучих веществ возрастает выход газообразных продуктов лазерного пиролиза. Повышается выход газообразных продуктов и при уменьшении размера частиц угля. Подобная зависимость также обнаружена в [19].

В [30] разработана лабораторная установка для исследования лазерного пиролиза угля. Для термического разложения углей использовалось излучение CO_2 -лазера секундной длительности. Скорость нагрева образца угля измерялась высокоскоростным двухлучевым инфракрасным пирометром. Показано, что при мощности излучения 130 Вт скорость нагрева составляет $3 \cdot 10^4$ К/с, температура поверхности образца угля достигает 2900 К. При пиролизе угля под воздействием излучения CO_2 -лазера методом газовой хромато-масс-спектрометрии установлено образование H_2 , CO , C_2H_2 , C_2H_4 и CH_4 .

Во всех рассмотренных работах воздействие осуществлялось непрерывным или импульсным лазерным излучением с секундной и миллисекундной длительностью импульсов. Представляет интерес изучение термического разложения углей при воздействии лазерного излучения с более короткими импульсами. Это обеспечит более высокие скорости нагрева и, как отмечалось выше, позволит увеличить конверсию угля в низкомолекулярные газы.

Ранее нами было проведено исследование пиролиза бурого угля под действием импульсного лазерного излучения (1064 нм, 120 мкс, 6 Гц) в диапазоне плотности энергии $1.2 \div 2$ Дж/см² [31]. Методом масс-спектрометрии зарегистрированы следующие газообразные продукты пиролиза: H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 . Образование соединений с молекулярной массой более 44 в продуктах не обнаружено. Установлено, что в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения концентрация H_2 в составе газообразных продуктов пиролиза возрастает с увеличением энергии воздействия, концентрация CO_2 , наоборот, снижается, а концентрации CO и CH_4 остаются постоянными. Предложены пути образования зарегистрированных продуктов пиролиза. Выход горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца и потеря массы образца линейно возрастают с ростом плотности энергии излучения. Объемная доля горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза при плотности энергии лазерного

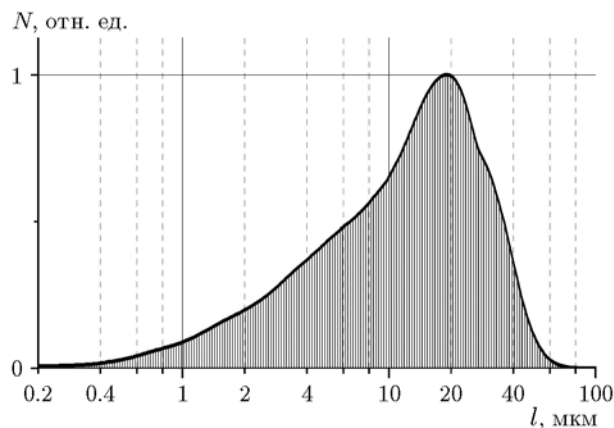


Рис. 1. Гистограмма распределения частиц угля марки ОС по размерам

излучения 2 Дж/см² составляет 93 %. Образование жидких продуктов лазерного пиролиза (1064 нм, 120 мкс, 6 Гц, $1.2 \div 2$ Дж/см²) бурого угля не обнаружено.

Настоящая работа является продолжением ранее начатых исследований. Цель работы — установление закономерностей пиролиза углей под воздействием микросекундного лазерного излучения.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Исследовались угли Кузнецкого угольного бассейна марок: длиннопламенный (Д) Северо-Талдинского месторождения, отощенный спекающийся (ОС) Томусинского месторождения, слабоспекающийся (СС) Бачатского месторождения, тощий (Т) Карачиякского месторождения, антрацит (А) Бунгурского месторождения. Образцы готовили путем размола на шаровой мельнице Fritsch Pulverisette 6 и просеивания через вибрационное сито с размером ячейки 63 мкм.

С использованием лазерного анализатора размера частиц Analysette 22 Comfort получены распределения частиц углей по размерам. Максимум распределения приходится на размер частиц ≈ 20 мкм. В качестве примера на рис. 1 приведена гистограмма распределения по размерам частиц угля марки ОС.

Результаты технического анализа аналитических проб углей по ГОСТ Р 53357-2013 представлены в табл. 1.

Элементный анализ углей выполнялся на автоматическом элементном анализаторе содержания С, Н, N, S, О «Flash 2000». Результаты элементного анализа углей, рассчитанные

Таблица 1

Результаты технического и элементного анализов аналитических проб углей, значения атомных отношений Н/С и О/С в исследованных углях и индекса ароматичности углей

Марка угля	Технический анализ, % (мас.)			Элементный анализ, % (мас.)					Н/С	О/С	f_a [32]
	W^a	A^d	V^{daf}	С	Н	Н	С	О			
Д	7.6	6.2	44.5	74.4	5.3	2.3	0.5	17.5	0.85	0.18	0.65
ОС	0.1	6.7	19.8	84.8	4.2	2.0	0.3	8.7	0.59	0.08	0.82
СС	1.3	4.7	19.0	83.8	4.0	2.1	0.1	10.0	0.57	0.09	0.83
Т	0.5	6.2	14.4	89.7	4.1	2.0	0.4	3.8	0.55	0.03	0.86
А	0.4	3.6	7.7	89.6	3.3	1.8	0.4	4.9	0.44	0.04	0.94

W^a — влажность аналитическая, A^d — зольность в расчете на сухое состояние угля, V^{daf} — показатель выхода летучих веществ в расчете на сухое беззольное состояние угля, f_a — индекс ароматичности углей.

на их органическую массу, приведены в табл. 1. С использованием этих результатов рассчитаны значения атомных отношений Н/С и О/С образцов, также приведенные в табл. 1.

В нашей предыдущей работе [32] получены количественные данные о распределении углерода по структурным фрагментам в исследованных углях, определен индекс ароматичности углей f_a . Методика определения f_a подробно описана в [32]. Значения индекса ароматичности углей из работы [32] приведены в табл. 1.

Из табл. 1 видно, что с возрастанием химической зрелости углей значения атомных отношений Н/С и О/С в исследованных марках уменьшаются, а индекс ароматичности углей возрастает.

Образцы угля готовили в виде таблеток диаметром 6.2 мм, высотой 2.5 мм и массой 75 мг методом прямого прессования при давлении 2.5 МПа. Плотность образцов составляла 1.00 ± 0.02 г/см³.

В качестве источника лазерного излучения использовался YAG:Nd³⁺-лазер SOLAR Laser Systems LQ929, работающий в режиме свободной генерации на длине волны 1064 нм. Длительность импульса составляла 120 мкс. Энергия лазерного излучения определялась пирозлектрическим измерителем энергии Ophir Photonics PE50BF-C. Диаметр лазерного пучка составлял 6.2 мм, что совпадает с диаметром образца. Нестабильность энергии импульса лазера не превышала 2 %.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 2.

Излучение лазера (Л) ослаблялось ней-

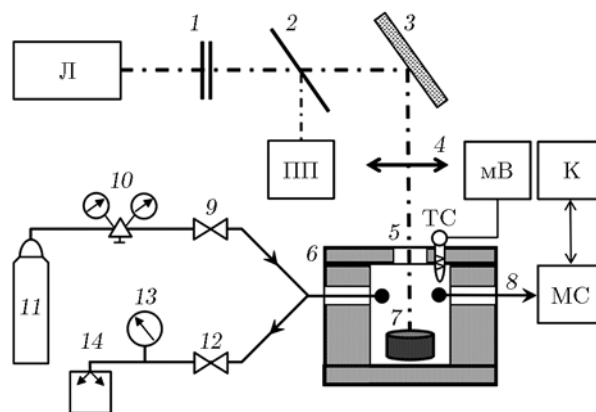


Рис. 2. Функциональная схема экспериментальной установки:

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 масс-спектрометра, 9, 12 — запорный вентиль, 10 — газовый редуктор, 11 — баллон газовый, 13 — вакуумметр, 14 — форвакуумный насос, Л — импульсный YAG:Nd³⁺-лазер, ПП — пирозлектрический приемник, МС — анализатор газов (масс-спектрометр и система подвода исследуемого газа), К — компьютер, ТС — термометр сопротивления, МВ — милливольтметр

тральными светофильтрами 1, далее с помощью поворотного зеркала 3 и линзы 4 фокусировалось на образец 7. Часть энергии лазерного излучения светоделительной пластиной 2 отводилась на пирозлектрический приемник (ПП) для контроля энергии лазерного импульса.

Образующиеся газообразные продукты

лазерного пиролиза образцов углей анализировали на приборе SRS QMS 300 (МС) в диапазоне масс $1 \div 300$ а. е. м.

Коэффициент, связывающий количество ионов и давление, определен производителем анализатора газов. Пересчет зарегистрированных ионов в единицы измерения давления p проводился автоматически с помощью поставляемого с прибором программного обеспечения.

Далее вычислялись концентрации газообразных продуктов n с использованием уравнения

$$p = nkT, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, T — измеренная термометром сопротивления температура, равная 300 К.

Газы из экспериментальной камеры отбирали 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 (МС), в рабочей камере которого системой насосов и клапанов создавалось давление 10^{-6} Торр. Проба отбиралась непрерывно.

Выход горючих газов вычислялся следующим образом:

$$n_{fl} = V_g / \Delta m, \quad \Delta m = m_1 - m_2, \quad (2)$$

где m_1 и m_2 — масса образца угля до и после лазерного воздействия соответственно, V_g — объем газа, рассчитанный по уравнению Менделеева — Клапейрона:

$$pV_{exp. chamber} = \nu RT, \quad (3)$$

$$\nu = \frac{V_g}{V_{mol}},$$

$$V_g = \sum V_{gi} = \frac{V_{mol}}{RT} \sum p_i V_{exp. chamber},$$

где $\sum V_{gi}$ и $\sum p_i$ — суммы объемов и парциальных давлений зарегистрированных горючих газов (H_2 , CO и CH_4), $V_{exp. chamber}$ — объем экспериментальной камеры, V_{mol} — объем одного моля идеального газа при температуре 300 К, измеряемой термометром сопротивления, R — универсальная газовая постоянная, T — температура.

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 была проведена калибровка масс-спектрометра по чистым газам и контрольным смесям: H_2 , N_2 , CO_2 , Ar , 90 % N_2 + 10 % CH_4 и 90 % N_2 + 10 % CO (по объему).

Исследование состава газообразных продуктов лазерного пиролиза таблетированных образцов углей проводилось в среде аргона высокой чистоты. Образец угля помещали в герметичную экспериментальную камеру 6. С помощью форвакуумного насоса 14 камеру откачивали до остаточного давления воздуха 0.01 Торр. Для контроля давления использовался ионизационный вакуумметр 13. Поток напускаемого в экспериментальную камеру аргона регулировался газовым редуктором 10 на баллоне 11. После напуска давление аргона в камере составляло 680 Торр. Перед проведением экспериментов регистрировался фоновый масс-спектр газообразных веществ в экспериментальной камере. В ходе экспериментов регистрировался масс-спектр газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов углей, и из него проводилось вычитание фонового масс-спектра.

Энергетические характеристики лазерного излучения во время экспериментов были следующими: энергия в лазерном импульсе $W = 438$ мДж, плотность энергии импульса $H = 1.5$ Дж/см², мощность в импульсе $P = 3.7$ кВт, плотность мощности в импульсе $E = 12.7$ кВт/см². Частота следования импульсов лазерного излучения $F_H = 10$ Гц.

Ранее нами были установлены три характерных этапа зажигания частиц исследуемых марок угля [4]. Выход летучих веществ (второй этап зажигания) из частиц исследованных углей в окислительной среде происходит при воздействии одиночным импульсом с плотностью энергии в диапазоне $\approx 0.8 \div 2.5$ Дж/см². Для конкретной марки угля соответствующий диапазон плотности энергии будет уже.

Предыдущие эксперименты по лазерному пиролизу показали, что при импульсно-периодическом лазерном воздействии с плотностью энергии $H > 2$ Дж/см² таблетированный образец угля разрушался, происхо-

дил вынос частиц угля в газовую фазу [31], при этом стенки экспериментальной камеры покрывались налетом черного цвета. В то же время наблюдалось забивание капиллярной трубки анализатора газов продуктами абляции образца угля. Это затрудняло возможность масс-спектрометрических измерений при $H > 2 \text{ Дж/см}^2$. Перечисленные факторы определили выбор используемых энергетических характеристик лазерного излучения при исследовании состава газообразных продуктов лазерного пиролиза углей.

Длительность воздействия лазерного излучения и время анализа газообразных продуктов пиролиза углей составляло $1.6 \cdot 10^3 \text{ с}$. Суммарная доза энергии лазерного излучения $W_{\text{sum}} = 7 \text{ кДж}$, а суммарная плотность энергии $H_{\text{sum}} = 24 \text{ кДж/см}^2$.

После прекращения воздействия лазерного излучения экспериментальная камера разгерметизировалась. Перед проведением следующего эксперимента камеру очищали от продуктов предыдущего опыта. Для каждой марки угля в экспериментах использовали пять образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В масс-спектрах газообразных продуктов зарегистрированы группы пиков с массовыми числами $m/z = 2, 1 [\text{H}_2]^+$; $m/z = 18, 17, 16 [\text{H}_2\text{O}]^+$; $m/z = 16, 15, 14, 13 [\text{CH}_4]^+$; $m/z = 28, 12, 16, 29, 14 [\text{CO}]^+$; $m/z = 44, 28, 16, 12, 22 [\text{CO}_2]^+$. Сравнение относительных интенсивностей этих пиков с каталожными значениями, а также учет диссоциативной ионизации молекул H_2 , H_2O , CH_4 , CO , CO_2 позволяют установить истинные интенсивности этих пиков для обозначенных газообразных продуктов.

На рис. 3 и 4 в качестве примера приведены зависимости концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза угля марок Д и А соответственно. Аналогичные зависимости получены для всех исследованных марок.

Объемные доли газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов углей в момент времени $1.6 \cdot 10^3 \text{ с}$ представлены в табл. 2.

На рис. 5 приведены зависимости состава газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов углей, на рис. 6 — зависимости выхода горючих газов (H_2 , CH_4 , CO) на единицу массы прореагировавших образцов углей, на рис. 7 — зависимости доли прореагировавших образцов от их технических и генетических характеристик в момент времени $1.6 \cdot 10^3 \text{ с}$.

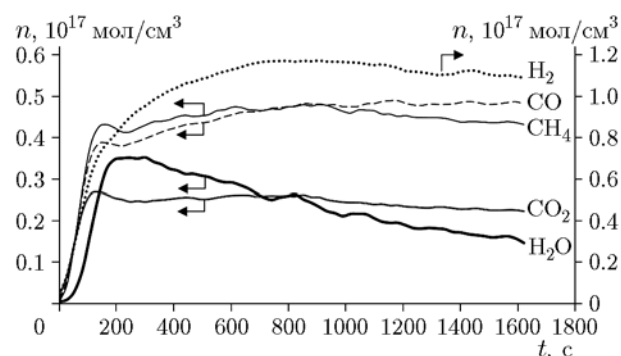


Рис. 3. Зависимость концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза образца угля марки Д от времени воздействия лазерного излучения ($F_{\text{л}} = 10 \text{ Гц}$, $H = 1.5 \text{ Дж/см}^2$)

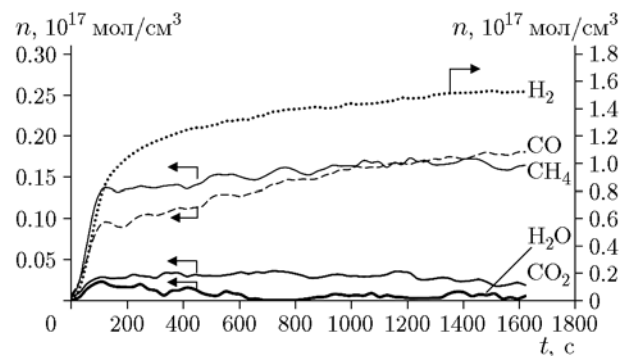


Рис. 4. Зависимость концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза образца угля марки А от времени воздействия лазерного излучения ($F_{\text{л}} = 10 \text{ Гц}$, $H = 1.5 \text{ Дж/см}^2$)

Продуктами пиролиза исследованных углей при лазерном воздействии в среде аргона являются следующие вещества: H_2 , CH_4 , H_2O , CO и CO_2 . Из рис. 3 и 4 видно, что концентрации H_2 и CO возрастают с течением эксперимента. Концентрация H_2O достигает максимального значения за $\approx 200 \text{ с}$ воздействия лазерного излучения, а после $\approx 200 \text{ с}$ снижается. Концентрации CO_2 и CH_4 после достижения максимального значения близки к постоянным.

Объемные доли CO_2 и H_2O в составе газообразных продуктов пиролиза исследованных углей снижаются, а объемная доля H_2 возрастает с уменьшением показателя выхода летучих веществ и атомных отношений H/C , O/C , с увеличением содержания углерода и индекса ароматичности угля. Объемная доля CO в составе газообразных продуктов пиролиза угля марок ОС, СС, Т и А слабо зависит их технических и генетических характеристик. Наряду с этим, объемная доля CO в составе га-

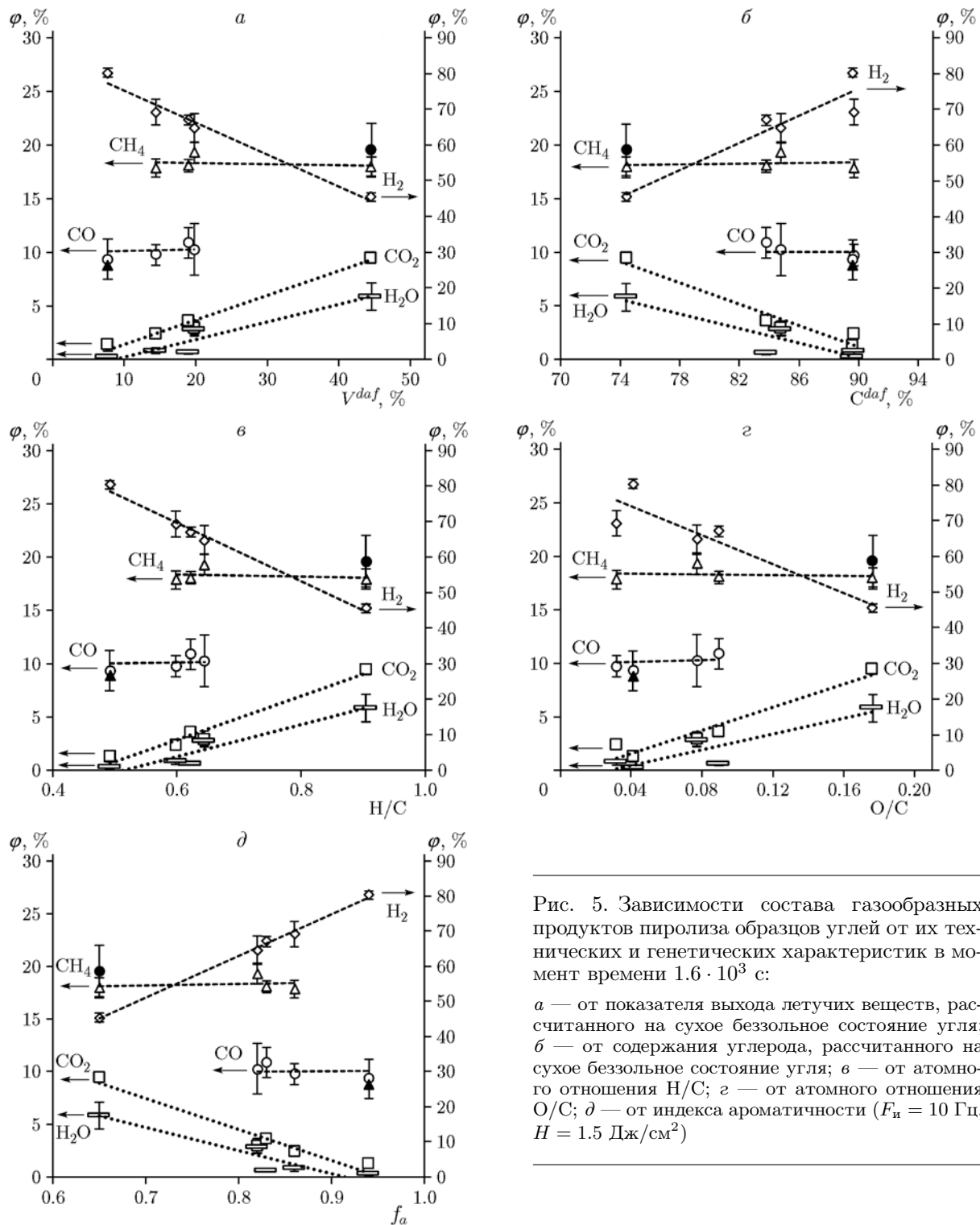


Рис. 5. Зависимости состава газообразных продуктов пиролиза образцов углей от их технических и генетических характеристик в момент времени $1.6 \cdot 10^3$ с:
 а — от показателя выхода летучих веществ, рассчитанного на сухое беззольное состояние угля;
 б — от содержания углерода, рассчитанного на сухое беззольное состояние угля; в — от атомного отношения H/C; г — от атомного отношения O/C; д — от индекса ароматичности ($F_{\text{и}} = 10$ Гц, $H = 1.5$ Дж/см²)

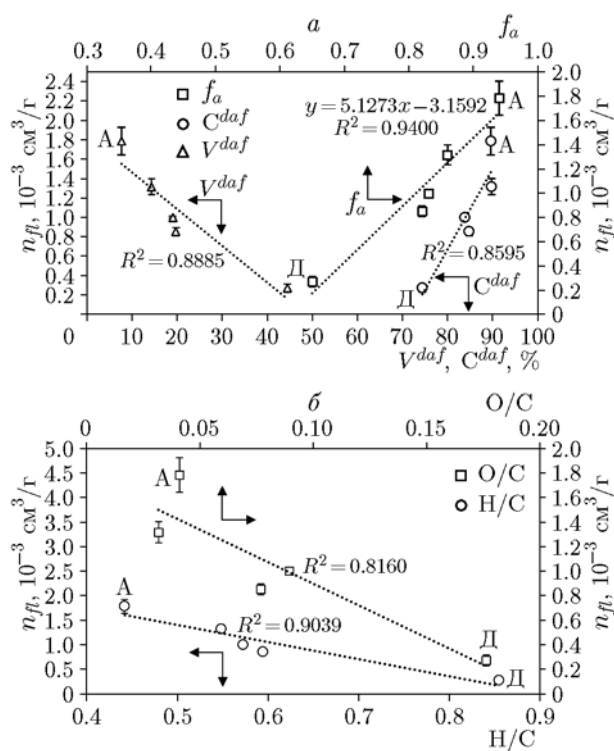
газообразных продуктов пиролиза угля марки Д примерно в два раза выше, чем в газообразных продуктах пиролиза углей ОС, СС, Т и А. Также отметим, что объемная доля CH_4 в составе газообразных продуктов пиролиза каменных

углей слабо зависит от их технических и генетических характеристик, а объемная доля CH_4 в газообразных продуктах пиролиза антрацита примерно в два раза ниже, чем в газообразных продуктах пиролиза каменных углей.

Таблица 2

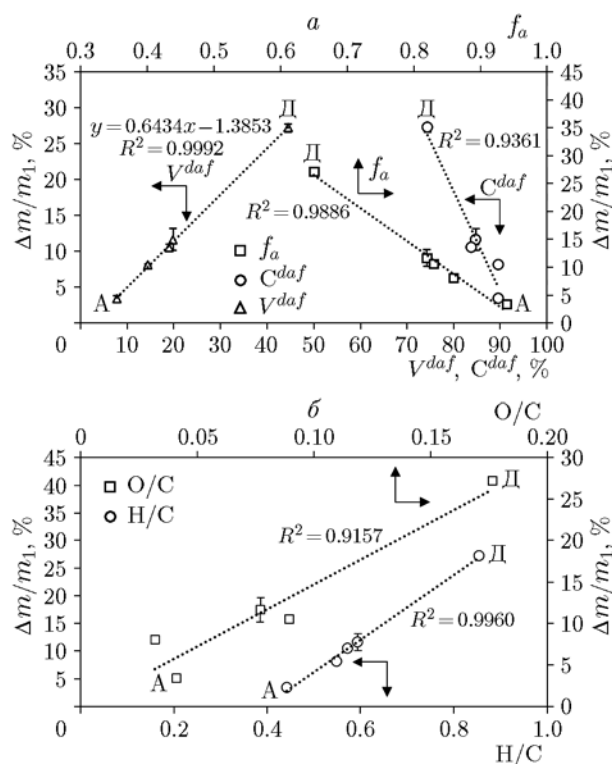
Объемные доли газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов углей в момент времени $1.6 \cdot 10^3$ с

Марка угля	CO ₂	CO	H ₂ O	H ₂	CH ₄
Д	9.9 ± 0.5	20 ± 2	6 ± 1	46 ± 1	18 ± 1
ОС	2.9 ± 0.7	10 ± 1	2.8 ± 0.5	65 ± 4	19 ± 1
СС	3.4 ± 0.2	11 ± 1	0.6 ± 0.2	67 ± 1	18.1 ± 0.6
Т	2.4 ± 0.1	10 ± 2	0.8 ± 0.3	69 ± 4	17.8 ± 0.9
А	1.3 ± 0.5	9.3 ± 0.4	0.2 ± 0.1	80 ± 1	8.8 ± 0.2

Рис. 6. Зависимости выхода горючих газов (H_2 , CH_4 , CO) на единицу массы прореагировавших образцов углей от их технических и генетических характеристик в момент времени $1.6 \cdot 10^3$ с:

a — от показателя выхода летучих веществ V^{daf} , от содержания углерода C^{daf} и от индекса ароматичности углей f_a ; b — от атомных отношений H/C и O/C в исследованных углях ($F_H = 10$ Гц, $H = 1.5$ Дж/см²); крайние точки на графиках относятся к длиннопламенному углю Д, антрациту А

Существенное отличие объемных долей CO в газообразных продуктах пиролиза угля Д и группы углей ОС, СС, Т, А объясняется тем, что в составе органической массы угля Д содержание кислорода значительно выше. Это

Рис. 7. Зависимости доли прореагировавших образцов углей от их технических и генетических характеристик в момент времени $1.6 \cdot 10^3$ с:

a — от показателя выхода летучих веществ V^{daf} , от содержания углерода C^{daf} и от индекса ароматичности углей f_a ; b — от атомного отношения H/C и O/C в исследованных углях ($F_H = 10$ Гц, $H = 1.5$ Дж/см²); крайние точки на графиках относятся к длиннопламенному углю Д, антрациту А

видно из табл. 1, где для угля Д значение атомного отношения $O/C = 0.18$, а для углей ОС, СС, Т, А значение $O/C = 0.03 \div 0.09$.

Метан в ископаемом угле содержится в свободном состоянии в порах, адсорбирован на

поверхности, а также может образовываться при термическом разложении угля вследствие отщепления метильных групп от его органической массы [33]. Известно, что с возрастанием химической зрелости угля уменьшается содержание алифатических соединений в органической массе угля [34]. Этим, вероятно, объясняется низкая по сравнению с каменными углями объемная доля метана в газообразных продуктах пиролиза антрацита. Объяснение слабейшей зависимости объемной доли метана в газообразных продуктах пиролиза каменных углей от их технических и генетических характеристик требует дополнительных исследований.

Объемная доля горючих газов (H_2 , CH_4 , CO) в смеси газообразных продуктов лазерного пиролиза увеличивается с 84 ± 3 до 98 ± 1 % с возрастанием химической зрелости угля марок от длиннопламенного до антрацита.

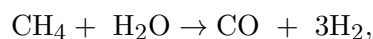
С повышением химической зрелости угля выход горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца возрастает, а доля прореагировавшего образца, наоборот, уменьшается (см. рис. 6, 7). Данные зависимости предположительно можно объяснить следующим образом. При поглощении энергии лазерного импульса поверхность образца угля нагревается до определенной температуры. После воздействия каждого лазерного импульса происходит перераспределение поглощенной энергии в поверхностном слое образца угля и его нагрев. Известно, что с увеличением химической зрелости угля возрастает его теплопроводность, что объясняется увеличением степени структурной организации угля [35]. Температуропроводность угля имеет более сложную зависимость от его химической зрелости. В работе [36] проведено исследование температуропроводности донецких углей от их химической зрелости. На зависимости температуропроводности от химической зрелости углей имеется минимум, соответствующий углю марки Т. Температуропроводность угля марок от Д до К (коксовый) практически не изменяется, а марок от Т до А возрастает [36]. Похожие данные получены в [37]. Таким образом, можно предположить, что после воздействия лазерного импульса толщина нагретого поверхностного слоя образца угля марки А больше, чем толщина нагретого поверхностного слоя угля марки Д. Нагрев небольшого слоя приводит к интенсивной газификации и, вероятно, выносу непрореагировавших частиц угля с поверхности образца.

Из рис. 7 следует, что доля прореагировавшего образца угля снижается с уменьшением показателя выхода летучих веществ и атомных отношений H/C , O/C , с увеличением содержания углерода и индекса ароматичности угля. Для исследованных углей наблюдается корреляционная связь между долей прореагировавшего образца и техническими и генетическими характеристиками угля. Наиболее сильная связь доли прореагировавшего образца угля отмечается с показателем выхода летучих веществ: связь прямая, коэффициент корреляции $R = 0.9996$, ошибка коэффициента корреляции $\sigma_R = 0.0283$, доверительная вероятность $P > 0.99$.

Выход горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля возрастает с уменьшением показателя выхода летучих веществ и атомных отношений H/C , O/C , с увеличением содержания углерода и индекса ароматичности угля. Как и для доли прореагировавшего образца угля, наблюдается корреляционная связь между выходом горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца и техническими и генетическими характеристиками угля. Наиболее сильная связь выхода горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца угля отмечается с индексом ароматичности: связь прямая, коэффициент корреляции $R = 0.9695$, ошибка коэффициента корреляции $\sigma_R = 0.1746$, доверительная вероятность $P > 0.95$.

Если рассматривать полученные результаты с точки зрения разработки технологии получения синтез-газа, то следует отметить, что отношение объемных долей H_2/CO увеличивается с возрастанием химической зрелости углей. Для угля марки Д отношение составляет $\text{H}_2/\text{CO} \approx 2.25$, а для угля марки А примерно 8.6. Известно, что для получения жидких углеводородов по процессу Фишера — Тропша (при использовании кобальтовых катализаторов) оптимальным является соотношение $\text{H}_2/\text{CO} = 2.15$ [38], что близко к получаемому нами результату для угля марки Д.

Увеличить выход синтез-газа можно паровой конверсией метана [39] или каталитическим разложением метана, например [40]:



Полученные результаты можно использовать для построения моделей, описывающих

процессы термического разложения угля при воздействии лучистой энергии от высокоинтенсивного источника излучения.

Обратим внимание, что при лазерном пиролизе ($H = 1.5 \text{ Дж/см}^2$, $F_{\text{и}} = 10 \text{ Гц}$) таблетированных образцов угля марок Д, ОС, СС и Т в среде аргона обнаружено образование жидких продуктов. Подробные результаты исследования состава жидких продуктов пиролиза образцов угля будут приведены в нашей следующей работе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. В процессе лазерного пиролиза ($H = 1.5 \text{ Дж/см}^2$, $F_{\text{и}} = 10 \text{ Гц}$) таблетированных образцов угля марок Д, ОС, СС, Т, А в среде аргона наблюдается:

- образование H_2 , CH_4 , H_2O , CO и CO_2 ,
- корреляционная связь между долей прореагировавшего образца и техническими и генетическими характеристиками углей; наиболее сильно такая связь отмечается для показателя выхода летучих веществ,
- корреляционная связь между выходом горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца и техническими и генетическими характеристиками углей; наиболее сильно такая связь отмечается для индекса ароматичности углей.

2. Объемная доля горючих газов (H_2 , CH_4 , CO) в смеси газообразных продуктов лазерного пиролиза ($H = 1.5 \text{ Дж/см}^2$, $F_{\text{и}} = 10 \text{ Гц}$) угля марок Д, ОС, СС, Т, А увеличивается с возрастанием химической зрелости углей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Aduев В. Р., 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 // *Opt. Spectrosc.* — 2020. — V. 128, N 12. — P. 2008–2014. — DOI: 10.1134/S0030400X20120838.
2. Адуев Б. П., Крафт Я. В., Нурмухаметов Д. Р., Исмагилов З. Р. Зажигание углей различных стадий метаморфизма лазерными импульсами в режиме свободной генерации // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2019. — Т. 27, № 6. — С. 549–555. — DOI: 10.15372/KhUR2019172.
3. Aduев В. Р., Nurmukhametov D. R., Kraft Y. V., Ismagilov Z. R. Ignition of different metamorphic grade coals by free-running laser pulses // *Opt. Spectrosc.* — 2020. — V. 128, N 3. — P. 429–435. — DOI: 10.1134/S0030400X20030029.
4. Адуев Б. П., Нурмухаметов Д. Р., Крафт Я. В., Исмагилов З. Р. Энергетические характеристики зажигания и кинетика свечения пламен дисперсных частиц углей различных стадий метаморфизма при воздействии лазерных импульсов // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2020. — Т. 28, № 6. — С. 535–543. — DOI: 10.15372/KhUR2020260.
5. Kobayashi H., Howard J. B., Sarofim A. F. Coal devolatilization at high temperatures // *Symp. (Int.) Combust.* — 1977. — V. 16, N 1. — P. 411–425. — DOI: 10.1016/S0082-0784(77)80341-X.
6. Gasner L. L., Denloye A. O., Regan T. M. Microwave and conventional pyrolysis of a bituminous coal // *Chem. Eng. Commun.* — 1986. — V. 48, N 4-6. — P. 349–354. — DOI: 10.1080/00986448608910023.
7. Singh S., Neculaes V. B., Lissianski V., Rizeq G., Bulumulla S. B., Subia R., Manke J. Microwave assisted coal conversion // *Fuel.* — 2015. — V. 140. — P. 495–501. — DOI: 10.1016/j.fuel.2014.09.108.
8. Gannon R. E., Krukoni V. J., Schoenberg T. Conversion of coal to acetylene in arc-heated hydrogen // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* — 1970. — V. 9, N 3. — P. 343–347. — DOI: 10.1021/i360035a015.
9. 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. — V. 167. — P. 721–729. — DOI: 10.1016/j.fuproc.2017.06.022.
10. Kodama T., Kondoh Y., Tamagawa T., Funatoh A., Shimizu K-I., Kitayama Y. Fluidized bed coal gasification with CO_2 under direct irradiation with concentrated visible light // *Energy Fuels.* — 2002. — V. 16, N 5. — P. 1264–1270. — DOI: 10.1021/ef020053x.
11. Granger A. F., Ladner W. R. The flash heating of pulverized coal // *Fuel.* — 1970. — V. 49, N 1. — P. 17–25. — DOI: 10.1016/0016-2361(70)90004-9.
12. Arribas L., Arconada N., González-Fernández C., Löhr C., González-Aguilar J., Kaltschmitt M., Romero M. Solar-driven pyrolysis and gasification of low-grade carbonaceous materials // *Int. J. Hydrogen Energy.* — 2017. — V. 42, N 19. — P. 13598–13606. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.02.026.
13. Joy W. K., Ladner W. R., Pritchard E. Laser heating of coal particles in the source of «time-of-flight» mass spectrometer // *Nature.* — 1968. — V. 217. — P. 640–641. — DOI: 10.1038/217640a0.
14. Karn F. S., Friedel R. A., Sharkey A. G., Jr. Distribution of gaseous products from laser

- pyrolysis of coals of various ranks // *Carbon*. — 1967. — V. 5, N 1. — P. 25–32. — DOI: 10.1016/0008-6223(67)90102-9.
15. **Shultz J. L., Sharkey A. G., Jr.** Gases from laser irradiation of coal: Effect of argon, nitrogen and other atmospheres // *Carbon*. — 1967. — V. 5, N 1. — P. 57–59. — DOI: 10.1016/0008-6223(67)90106-6.
 16. **Hanson R. L., Brookins D., Vanderborgh N. E.** Stoichiometric analysis of oil shales by laser-pyrolysis gas chromatography // *Anal. Chem.* — 1976. — V. 48, N 14. — P. 2210–2213. — DOI: 10.1021/ac50008a040.
 17. **Hanson R. L., Vanderborgh N. E., Brookins D. G.** Characterization of coal by laser pyrolysis gas chromatography // *Anal. Chem.* — 1977. — V. 49, N 3. — P. 390–395. — DOI: 10.1021/ac50011a016.
 18. **Stout S. A., Hall K.** Laser pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry of two synthetic organic polymers // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. — 1991. — V. 21, N 1-2. — P. 195–205. — DOI: 10.1016/0165-2370(91)80025-4.
 19. **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. — V. 71, N 6. — P. 701–704. — DOI: 10.1016/0016-2361(92)90175-N.
 20. **Maswadeh W., Arnold N. S., McClenen 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. — V. 7, N 6. — P. 1006–1012. — DOI: 10.1021/ef00042a044.
 21. **Seyitliyev D., Kholikov K., Grant B., San O., Er A. O.** Laser-induced hydrogen generation from graphite and coal // *Int. J. Hydrogen Energy*. — 2017. — V. 42, N 42. — P. 26277–26288. — DOI: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.149.
 22. **Greenwood P. F., George S. C., Wilson M. A., Hall K. J.** A new apparatus for laser micro-pyrolysis — gas chromatography/mass spectrometry // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. — 1996. — V. 38, N 1-2. — P. 101–118. — DOI: 10.1016/S0165-2370(96)00948-5.
 23. **Greenwood P. F., George S. C., Hall K.** Applications of laser micro-pyrolysis — gas chromatography — mass spectrometry // *Org. Geochem.* — 1998. — V. 29, N 5-7. — P. 1075–1089. — DOI: 10.1016/S0146-6380(98)00101-6.
 24. **Greenwood P. F., van Heemst J. D. H., Guthrie E. A., Hatcher P. G.** Laser micro-pyrolysis GC-MS of lignin // *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. — 2002. — V. 62, N 2. — P. 365–373. — DOI: 10.1016/S0165-2370(01)00135-8.
 25. **Armitage S., Saywell S., Roux C., Lenard C., Greenwood P.** The analysis of forensic samples using laser micro-pyrolysis gas chromatography mass spectroscopy // *J. Forensic Sci.* — 2001. — V. 46, N 5. — P. 1043–1052. — DOI: 10.1520/JFS15098J.
 26. **Solomon P. R., Fletcher T. H., Pugmire R. J.** Progress in coal pyrolysis // *Fuel*. — 1993. — V. 72, N 5. — P. 587–597. — DOI: 10.1016/0016-2361(93)90570-R.
 27. **Галкин Г. А., Григорьев В. Н.** Лазерный пиролиз бурого угля в области низких энергий // *Химия твердого топлива*. — 1981. — № 5. — С. 76–83.
 28. **Karn F. S., Friedel R. A., Sharkey A. S.** Coal pyrolysis using laser irradiation // *Fuel*. — 1969. — V. 48. — P. 297–303.
 29. **Karn F. S., Friedel R. A., Sharkey A. S.** Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal // *Fuel*. — 1972. — V. 51, N 2. — P. 113–115. — DOI: 10.1016/0016-2361(72)90059-2.
 30. **Li Y., Hua F., An H., Cheng Y.** Experimental study of laser pyrolysis of coal and residual oil // *Fuel*. — 2021. — V. 283. — P. 119290. — DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119290.
 31. **Крафт Я. В., Нурмухаметов Д. Р., Адуев Б. П., Исмагилов З. Р.** Пиролиз Кайчакского бурого угля под воздействием лазерного излучения // *Вестн. КузГТУ*. — 2019. — № 3. — С. 5–16. — DOI: 10.26730/1999-4125-2019-3-5-15.
 32. **Нелюбина Н. В., Крафт Я. В., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р.** Исследование корреляционной связи между энергетическим порогом лазерного зажигания углей и степенью их ароматичности // *Химия в интересах устойчивого развития*. — 2021. — Т. 29, № 5. — С. 591–596. — DOI: 10.15372/KhUR2021335.
 33. **Bulat A. F., Mineev S. P., Prusova A. A.** Generating methane adsorption under relaxation of molecular structure of coal // *J. Mining Sci.* — 2016. — V. 52. — P. 70–77. — DOI: 10.1134/S1062739116010149.
 34. **Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A.** Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // *Fuel*. — 2009. — V. 88, N 1. — P. 139–144. — DOI: 10.1016/j.fuel.2008.07.027.
 35. **Агроскин А. А., Глейбман В. Б.** Теплофизика твердого топлива. — М.: Недра, 1980.
 36. **Агроскин А. А., Ловецкий Л. В.** Температуропроводность и теплопроводность некоторых каменных углей Донбасса и Кузбасса // *Химия твердого топлива*. — 1969. — № 6. — С. 3–10.
 37. **Deng J., Ren S.-J., Xiao Y., Li Q.-W., Shu C.-M.** Thermal properties of coals with different metamorphic levels in air atmosphere // *Appl. Therm. Eng.* — 2018. — V. 143. — P. 542–549. — DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.07.117.

38. **Dry M. E.** The Fischer — Tropsch process: 1950–2000 // Catal. Today. — 2002. — V. 71, N 3-4. — P. 227–241. — DOI: 10.1016/S0920-5861(01)00453-9.
39. **Matsumura Y., Nakamori T.** Steam reforming of methane over nickel catalysts at low reaction temperature // Appl. Catal. A: General. — 2004. — V. 258, N 1. — P. 107–114. — DOI: 10.1016/j.apcata.2003.08.009.
40. **Jung J. U., Nam W., Yoon K. J., Han G. Y.** Hydrogen production by catalytic decomposition of methane over carbon catalysts in a fluidized bed // Korean J. Chem. Eng. — 2007. — V. 24. — P. 674–678. — DOI: 10.1007/s11814-007-0024-8.

Поступила в редакцию 27.06.2022.

После доработки 18.07.2022.

Принята к публикации 07.09.2022.
