

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ТОПЛИВА И ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-3-5-15

УДК 66.092-977

ПИРОЛИЗ КАЙЧАКСКОГО БУРОГО УГЛЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

PYROLYSIS OF KAICHAK LIGNITE UNDER THE LASER RADIATION EXPOSURE

Крафт Ярослав Валерьевич¹,
инженер, e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Kraft Yaroslav V.¹, Engineer

Нурмухаметов Денис Рамильевич¹,

канд. физ.-мат. наук, старший научный сотрудник, e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Nurmukhametov Denis R.¹, C. Sc. in Physics and Mathematics, Senior Researcher

Адуев Борис Петрович¹,

доктор физ.-мат. наук, профессор, главный научный сотрудник, e-mail: lesinko-iuxm@yandex.ru

Aduев Boris P.¹, Dr. Sc. in Physics and Mathematics, Professor, Chief Researcher

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

Член-корр. РАН, доктор хим. наук, профессор, директор, заведующий кафедрой

e-mail: zinfer1@mail.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2}, Corresponding Member of RAS, Dr. Sc. in Chemistry, Professor, Director

¹ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, пр-т Советский 18

¹Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS FRC CCC, 18 Sovetskij Ave.,
Kemerovo, 650000, Russian Federation

²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия,
г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Выполнено исследование термического разложения Кайчакского бурого угля под действием импульсного лазерного излучения в диапазоне плотности энергии от 1.15 до 1.95 Дж/см². Методом масс-спектрометрии зарегистрированы следующие газообразные продукты пиролиза: H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂. Выход соединений с молекулярной массой более 60 м.е. в продуктах не обнаружен. Показано, что в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения концентрация H₂ в составе газообразных продуктов пиролиза возрастает с увеличением энергии воздействия, а концентрация CO₂, наоборот, снижается. Концентрации CO и CH₄ остаются постоянными. Предложены пути образования зарегистрированных продуктов пиролиза. Выход горючих газов на единицу массы прореагировавшего образца линейно возрастает с ростом плотности энергии излучения и достигает величины 1.2·10³ см³/г (1.2 м³/кг), при этом сумма горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93%. Установлено, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения, линейно возрастает потеря массы образца. Линейный рост потери массы, указывает на то, что в исследованном диапазоне плотности энергии лазерного излучения эффект экранирования поверхности образца продуктами пиролиза проявляется слабо.

Ключевые слова: уголь, лазерный пиролиз, лазер, масс-спектрометрия.

Abstract:

The study of thermal decomposition of Kaichak lignite under the pulsed laser radiation exposure in the energy density range from 1.15 to 1.95 J/cm² was performed. The following pyrolysis gases were recorded by mass spectrometry method: H₂, CH₄, H₂O, CO, CO₂. The release of compounds with a molecular weight of more than 60 amu not found in products. It is shown that in the studied range of the laser radiation energy density, the H₂ concentration in the composition of the gaseous pyrolysis products increases with increasing exposure energy, and the CO₂ concentration, on the contrary, decreases. Concentrations of CO and CH₄ remain constant. The formation path of the pyrolysis registered products are proposed. The combustible gases yield per unit mass of the reacted sample increases linearly with increasing radiation energy density and reaches a value of 1.2·10³ cm³/g (1.2 m³/kg). The sum of combustible components in the mixture of gaseous pyrolysis products is 93%. With an increase in the laser radiation energy density, the mass loss of the sample increases linearly. The linear increase in mass loss indicates that the shielding effect of the sample surface by pyrolysis products is weak in the radiation energy density 1.15-1.95 J/cm².

Key words: coal, laser pyrolysis, laser, mass spectrometry.

ВВЕДЕНИЕ

Уголь является одним из наиболее распространенных видов ископаемого топлива. Ограничением более широкого использования угольного вещества как топлива является негативное влияние продуктов его горения на окружающую природную среду. Большое количество работ направлено на превращение угля в чистое газообразное или жидкое топливо. Одним из способов получения газообразного или жидкого топлива является пиролиз угля.

Основными продуктами переработки каменных углей являются кокс и каменноугольная смола. Бурые угли в основном используются в энергетических целях. Процесс освоения производства жидкого топлива из углей начался в Германии в 30-40 гг XX века. К 1944 г. в Германии производилось

600 тыс. т. синтетических жидких топлив в год. Впоследствии технология производства синтетической нефти из угля активно развивалась в ЮАР во время дефицита нефти в период международных санкций. В СССР (РФ) были выполнены исследования по газификации углей [1-4].

Газификация угля позволяет решить комплексную задачу рационального использования углей, особенно бурых.

В связи с балансом цен в топливно-энергетическом комплексе дальнейшее развитие газификации в России было отложено. В настоящее время, появились промышленные технологии в основном в КНР на основе новых научных разработок фирм Siemens, Shell, ExxonMobil, Sasol, Shenhua Group и др.

Чухановым и соавторами была установлена за-

висимость выхода газообразных продуктов пиролиза от скорости нагрева угля [5-7]. При высокой скорости нагрева угля исходные многоатомные молекулы реагируют одновременно по ряду параллельно протекающих первичных реакций, при которых в структуре исходного угля различные по прочности межатомные связи разрываются с разной скоростью [5,6].

Быстрый нагрев частиц угля до высоких температур можно осуществить различными способами, к примеру, нагревом частиц угля плазмой СВЧ-разряда [8], воздействием дуги постоянного тока [9], воздействием излучения импульсной ксеноновой лампы [10, 11]. Однако наиболее перспективным инструментом для целей быстрого нагрева частиц угля является лазерное излучение.

Изучение процесса лазерного пиролиза угля методом масс-спектрометрии является комплексной задачей. Анализ продуктов пиролиза газовой фазы позволяет изучить состав как различных марок углей, так и

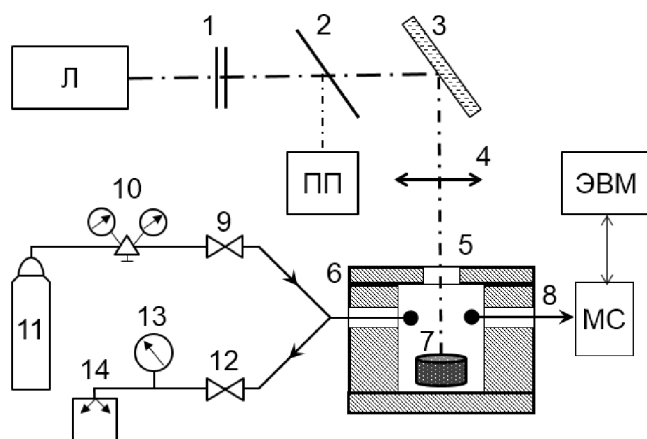


Рис. 1. Функциональная схема экспериментальной установки

Fig. 1. Functional diagram of the experimental setup

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 – капилляр масс-спектрометра, 9, 12 – запорный вентиль, 10 – газовый редуктор, 11 – баллон газовый, 13 – вакуумметр, 14 – форвакуумный насос, Л – импульсный Nd:YAG-лазер, ПП – пироэлектрический приемник, МС – масс-спектрометр, ЭВМ – компьютер.

возможное различие образцов углей одной марки [12,13].

В работе [14] проведено изучение термического разложения бурого угля в вакууме под действием единичных импульсов лазерного излучения в диапазоне плотностей энергий от 2.5 до 25 Дж/см². Состав пиролизных газов определялся при помощи масс-спектрометра. Показано, что с увеличением плотности энергии содержание CO₂ быстро падает, а количество H₂, CO, C₂H₂, C₄H₂ монотонно увеличивается. При плотности энергии 6.4 Дж/см² наблюдается максимум на кривой концентрации CH₄ и C₂H₂. Дальнейшее увеличение плотности энергии приводит к уменьшению концентрации метана и этилена и резкому увеличению выхода ацетилена. При плотности энергии излучения лазера 25 Дж/см² температура поверхности угля достигала 1200 K.

В ряде работ [15-17] проведено исследование воздействия лазерного излучения на процесс пиролиза углей различных марок в инертной среде. Выделяющиеся газообразные продукты регистрировались масс-спектрометром. Были зарегистрированы следующие газообразные продукты: H₂, CO, CO₂, CH₄, C₂H₂, HCN. Показано, что по мере увеличения содержания водорода и летучих веществ в ряду мацерал (фюзинит, микринит, витринит, эксинит) битуминозного угля с высоким содержанием летучих веществ, выход газа увеличивается, а соотношение C₂H₂/CH₄ снижается. С уменьшением степени метаморфизма количество газообразных продуктов увеличивается. С уменьшением размера частиц угля наблюдается увеличение суммарного выхода газообразных продуктов. Выход метана увеличивается с ростом размера частиц, а водорода, ацетилена и монооксида углерода, наоборот, уменьшается. Авторы связывают данный факт с тем, что, более мелкие частицы угля нагреваются до большей температуры, по сравнению с более крупными частицами. Считая, что отношение C₂H₂/CH₄ отвечает равновесному, авторы оценили достигаемые температуры как 1100-1250 K.

В работе [18] изучался процесс лазерного пиролиза угля в вакууме. Выход газообразных продуктов пиролиза измерялся при помощи ионизационного манометра. Выход газообразных компонентов резко увеличивается в области малых диаметров частиц угля (100 мкм).

Как следует из приведенного краткого обзора, наблюдается зависимость состава продуктов пиролиза и их количества от условий эксперимента.

Во всех рассмотренных работах воздействие осуществлялось лазерами с секундной или миллисекундной длительностью импульсов с использованием различных источников лазерного излучения: рубиновый лазер, неодимовый лазер, CO₂-лазер. Представляет интерес изучение термического разложения углей при воздействии лазерного излучения с более короткими импульсами.

В данной работе методом масс-спектрометрии

изучали молекулярный состав газообразных продуктов реакции, образующихся при воздействии лазерного излучения на образцы бурого угля в среде аргона. Источником излучения являлся неодимовый лазер с длительностью импульса $\tau = 120$ мкс, работающий в частотном режиме.

Отметим, что масс-спектрометрические исследования состава газообразных продуктов лазерного пиролиза бурых углей Кузнецкого бассейна проведены впервые и полученные данные дополняют результаты исследований, выполненных зарубежными авторами с разными марками углей.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

В работе использовали бурый уголь Кайчакского месторождения (Кузнецкий угольный бассейн, РФ). Результаты технического и элементного анализа угля следующие: содержание влаги $W^a = 11.1\%$, зольность $A^d = 9.5\%$, содержание летучих компонентов $V^{daf} = 51.4\%$, содержание углерода $C^{daf} = 61.4\%$, содержание водорода $H^{daf} = 5\%$.

Для подготовки образцов уголь измельчался в шаровой мельнице, затем просеивался через сито с размером ячеек 100 мкм. Далее методом прессования в специальной пресс-форме получали образцы угля в виде таблеток диаметром 4.2 мм, толщиной 4.7 мм и массой 65 мг.

В качестве источника лазерного излучения использовался YAG:Nd³⁺-лазер (SOLAR Laser Systems LQ929, г. Минск), работающий в режиме свободной генерации на длине волны $\lambda = 1064$ нм. Длительность импульса составляла величину 120 мкс. Энергия лазерного излучения определялась с помощью пирозлектрического измерителя энергии PE50BF-C (Ophir® Photonics). Диаметр лазерного пучка составлял величину 4.2 мм, что совпадает с диаметром образца. Нестабильность энергии импульса лазера не превышала 2%.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1.

Энергия излучения лазера (Л) регулируется нейтральными светофильтрами (1) далее с помощью поворотного зеркала (3) и линзы (4) фокусируется на образец (7). Часть энергии лазерного излучения светоделительной пластиной (2) отводится на пирозлектрический приемник (ПП) для контроля энергии лазерного импульса.

Для регистрации выделяющихся газообразных продуктов реакции воздействия лазерного излучения на образцы использовался анализатор газов (МС) SRS QMS 300 [19]. Эксперименты проводились в среде аргона. Масс-спектр измерялся в диапазоне от 1 до 300 м.е.

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 [20].

Для определения количественного состава смеси по ее масс-спектру была проведена

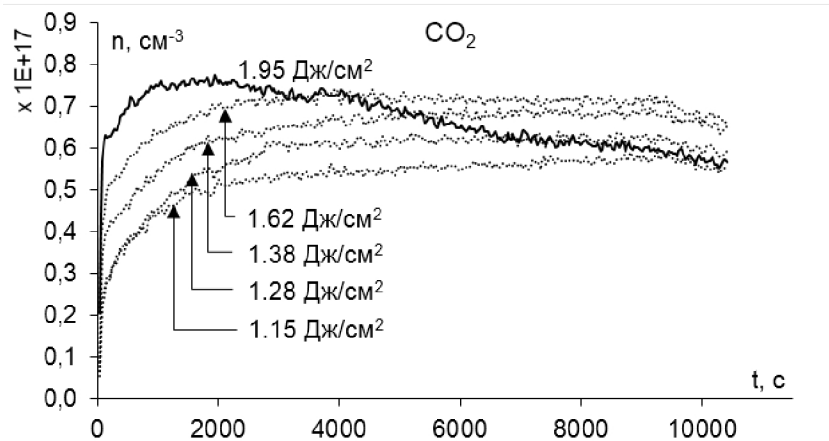


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации диоксида углерода от времени воздействия лазерного излучения при воздействии плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см²
Fig. 2. The evolution dependence in the carbon dioxide concentration from the laser radiation exposure time. Energy density in pulse in the range of 1.15-1.95 J/cm²

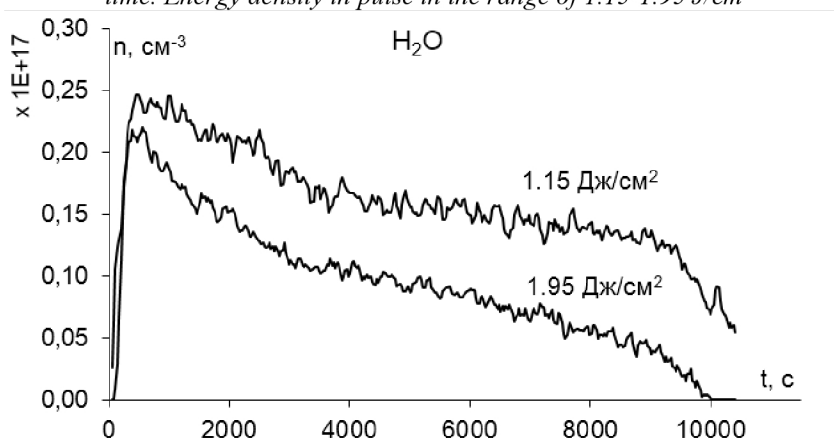


Рис. 3. Зависимости изменения концентрации паров воды от времени воздействия лазерного излучения при воздействии плотностью энергии в импульсе 1.15 и 1.95 Дж/см²
Fig. 3. The evolution dependence in the water vapor concentration from the laser radiation exposure time. Pulse energy density 1.15 and 1.95 J/cm²

калибровка масс-спектрометра по следующим индивидуальным соединениям: H₂, N₂, CO₂, Ar [21, 22].

Для проведения эксперимента образец помещали в экспериментальную камеру (позиция 6, рис. 1). Затем камера герметично закрывалась, и с помощью системы откачки (позиции 12, 13, 14, рис. 1) из ее объема производилась откачка газовой среды до остаточного давления воздуха 0.01 мм.рт.ст. Напуск газов в экспериментальную камеру осуществлялся с помощью системы напуска (позиции 9, 10, 11, рис. 1). В качестве инертной среды использовался аргон высокой чистоты (объемная доля аргона 99.993%). После напуска, давление аргона в экспериментальной камере составляло 480 мм.рт.ст.

Частота следования импульсов лазерного излучения составляла 6 Гц. Энергия лазерного излучения варьировалась с помощью нейтральных светофильтров. Было проведено пять серий опытов. Характеристики импульса лазерного излучения,

используемого в опытах, приведены в таблице.

№	Энергия в импульсе W, мДж	Плотность энергии Н, Дж/см²
1	160	1.15
2	177	1.28
3	190	1.38
4	225	1.62
5	270	1.95

Отбор газов из экспериментальной камеры проводился при помощи капиллярной трубки (позиция 8, рис. 1) с внутренним диаметром 0.125 мм и длиной 1.2 м. Капилляр при помощи апертурных переходников соединяется с масс-спектрометром (позиция «МС», рис. 1), в рабочей камере которого при помощи системы насосов и клапанов создается давление 10⁻⁶ мм.рт.ст. Проба отбиралась непрерывно. Первоначально, в каждой серии опытов, анализ проводился в интервале м.е. от 1 до 300. В зарегистрированных масс-спектрах продуктов реакции воздействия лазерного излучения на

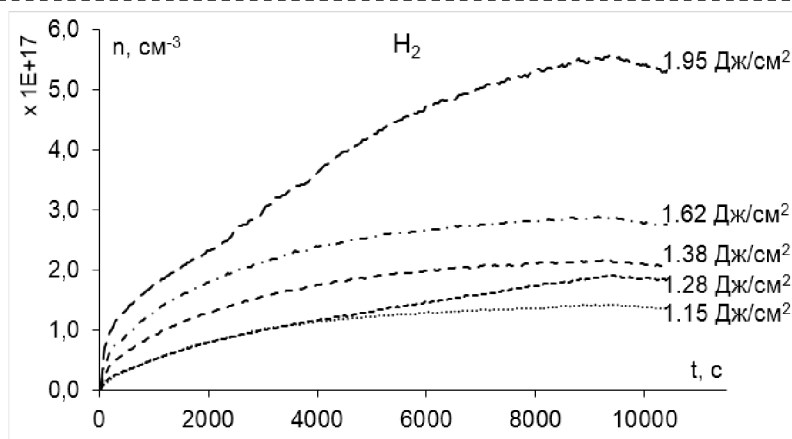


Рис. 4. Зависимость изменения концентрации водорода от времени воздействия лазерного излучения при воздействии плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см²

Fig. 4. The evolution dependence in the hydrogen concentration from the laser radiation exposure time. Energy density in pulse in the range of 1.15-1.95 J/cm²

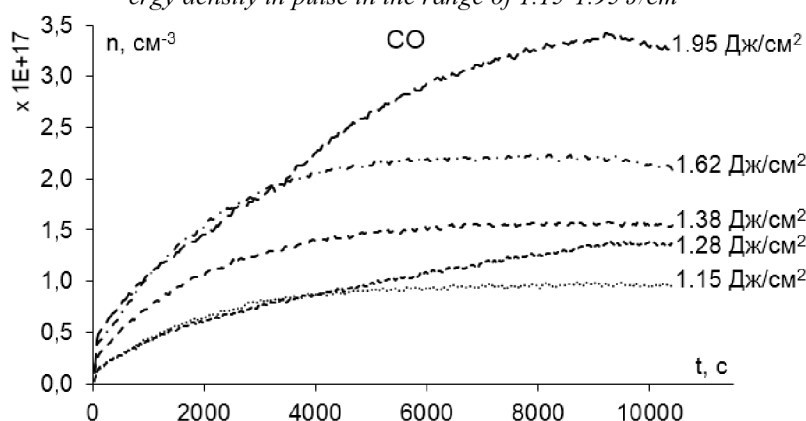


Рис. 5. Зависимость изменения концентрации монооксида углерода от времени воздействия лазерного излучения при воздействии плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см²

Fig. 5. The evolution dependence in the carbon monoxide concentration from the laser radiation exposure time. Energy density in pulse in the range of 1.15-1.95 J/cm²

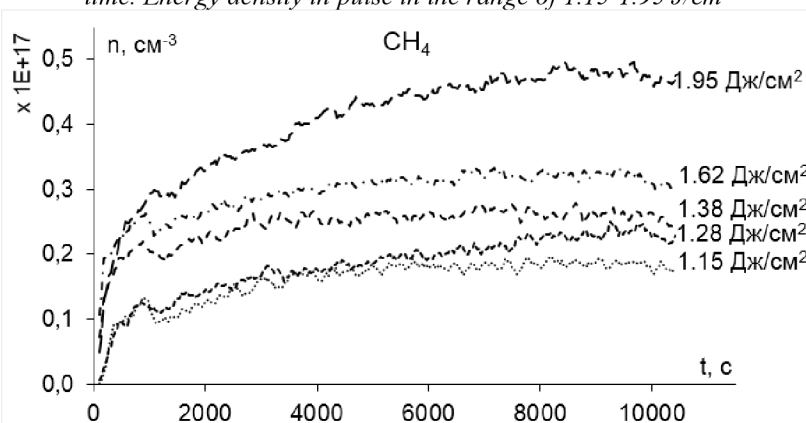


Рис. 6. Зависимость изменения концентрации метана от времени воздействия лазерного излучения при воздействии плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см²

Fig. 6. The evolution dependence in the methane concentration from the laser radiation exposure time. Energy density in pulse in the range of 1.15-1.95 J/cm²

угольные образцы не были обнаружены высокомолекулярные пики, и в дальнейшем анализ проводился в интервале м.е. от 1 до 64. Время необходимое для одного анализа составляло 27 с.

Перед проведением экспериментов

регистрировался фоновый масс-спектр газообразных веществ в экспериментальной камере. Методика измерения фонового масс-спектра следующая: образец помещался в экспериментальную камеру, затем экспериментальная камера герметично

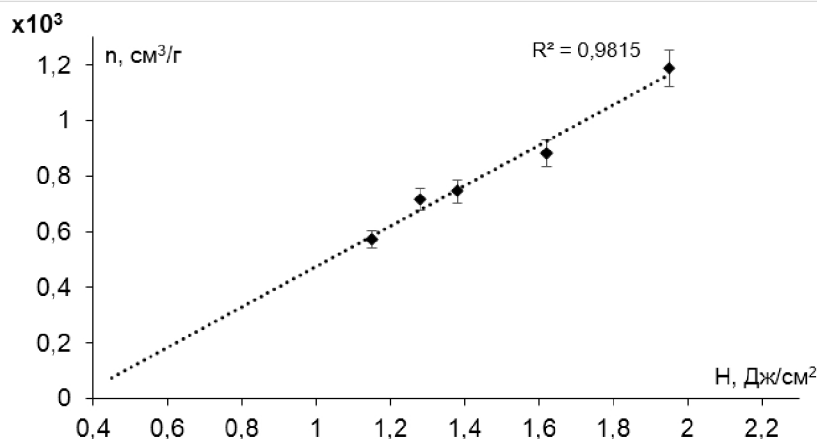


Рис. 7. Зависимость выхода горючих газов от плотности энергии в импульсе
Fig. 7. Dependence of the combustible gases yield on the energy density in a pulse

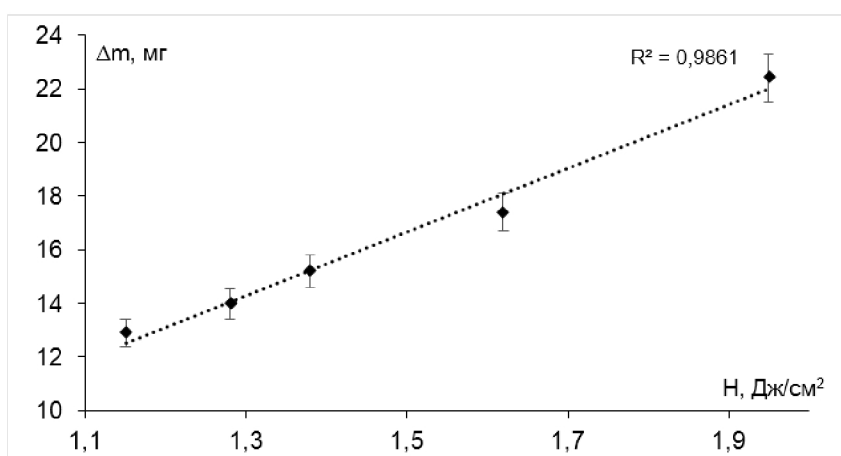


Рис. 8. Зависимость потери массы образца от плотности энергии лазерного излучения
Fig. 8. The mass loss dependence of the sample on the laser radiation energy density.

закрывалась, производилось замещение среды воздуха в объеме камеры на аргон и регистрировался масс-спектр газообразных веществ в камере без воздействия лазерного излучения.

Далее в каждой серии опытов проводилась регистрация масс-спектра продуктов реакции воздействия лазерного излучения на угольные образцы и производилось вычитание фонового масс-спектра.

В масс-спектрах газовой фазы над образцом угля зарегистрированы группы пиков с массовыми числами $m/z = 44, 28, 16, 12, 22$ [CO_2]⁺; $m/z = 18, 17, 16, 20, 19$ [H_2O]⁺; $m/z = 2, 1$ [H_2]⁺; $m/z = 28, 12, 16, 29, 14$ [CO]⁺; $m/z = 16, 15, 14, 13$ [CH_4]⁺.

Сравнение относительных величин пиков парциальных давлений в указанных группах с каталожными значениями позволяет заключить, что пики первой группы соответствуют диоксиду углерода CO_2 с основным пиком $m/z = 44$, пики второй группы соответствуют парам воды H_2O с основным пиком $m/z = 18$, пики третьей группы соответствуют водороду H_2 с основным пиком $m/z = 2$, пики четвертой группы соответствуют монооксиду углерода CO с основным пиком $m/z = 28$ и пики пятой группы соответствуют метану CH_4 с основным

пиком $m/z = 14$.

Длительность опыта с одним образцом при воздействии лазерных импульсов составляла 10^4 с. За это время образец подвергался воздействию $3,6 \cdot 10^6$ импульсов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Полученная зависимость изменения концентрации диоксида углерода от времени воздействия лазерного излучения с плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1,15-1,95 Дж/см² приведена на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что с увеличением плотности энергии концентрация диоксида углерода возрастает. Для всех плотностей энергий, концентрация CO_2 достигает максимального значения за ~ 2000 с. При плотностях энергии 1,15, 1,28, 1,38, 1,62 Дж/см² после 2000 с воздействия концентрация CO_2 практически не изменяется. При воздействии с плотностью энергии в импульсе 1,95 Дж/см² наблюдается несколько иное поведение. После достижения максимального значения, отмечается монотонное уменьшение концентрации.

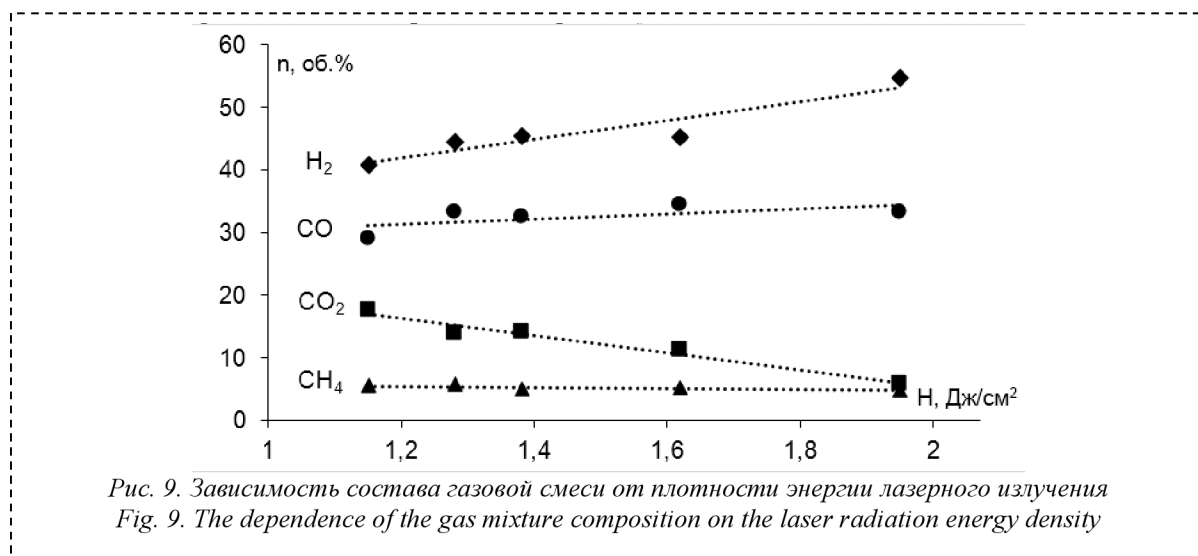


Рис. 9. Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения
 Fig. 9. The dependence of the gas mixture composition on the laser radiation energy density

Типичные зависимости изменения концентрации паров воды от времени воздействия лазерного излучения при воздействии с плотностью энергии в импульсе 1.15 и 1.95 Дж/см² приведены на рис. 3.

Кривые для промежуточных плотностей энергий в импульсе на рис. 3 не показаны, чтобы не загромождать рисунок.

В первые 500 с воздействия наблюдается резкое увеличение концентрации паров воды с последующим монотонным уменьшением. Максимальная концентрация паров воды практически не зависит от плотности энергии лазерного излучения. Однако, чем выше плотность энергии, тем резче падает концентрация паров воды после достижения максимального значения.

Зависимость изменения концентрации водорода от времени воздействия лазерного излучения при воздействии с плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см² приведена на рис. 4.

Видно, что с увеличением плотности энергии концентрация водорода возрастает.

Зависимость изменения концентрации монооксида углерода от времени воздействия лазерного излучения при воздействии с плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см² приведена на рис. 5.

Из рис. 5 видно, что с увеличением плотности энергии концентрация монооксида углерода возрастает.

Зависимость изменения концентрации метана от времени воздействия лазерного излучения при воздействии с плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см² приведена на рис. 6.

Видно, что с увеличением плотности энергии концентрация метана возрастает.

В работе [23] методом спектральной пирометрии показано, что при используемых плотностях энергии лазера, во время единичного импульса поверхность образца нагревается до температуры $T \sim 3000$ К. Между импульсами поглощаемая энергия за счет теплопроводности отводится вглубь

образца, вызывая нагрев слоя определенной толщины. Температура нагретого слоя увеличивается по мере воздействия импульсов лазера, в результате чего осуществляется образование газообразных продуктов пиролиза, наблюдаемых экспериментально (рис. 2-6).

Пути образования CO и CO₂

Уменьшение концентрации диоксида углерода после ~ 3000 с воздействия плотностью энергии в импульсе 1.95 Дж/см², возможно, объясняется протеканием реакции восстановления углекислого газа [24-26]:

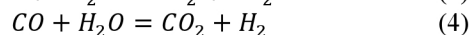
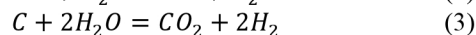
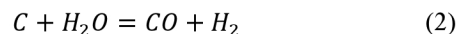


Действительно именно для опытов с плотностью энергии 1.95 Дж/см² наблюдается снижение концентрации CO₂ (рис. 2) и роста концентрации CO (рис. 5) во временном интервале $t > 3000$ с.

Образование CO возможно также при термическом разложении угля в результате разрыва химических связей [27].

Пути образования H₂

Снижение концентрации паров воды объясняется возможным протеканием реакций взаимодействия водяного пара с раскаленным углеродом [24-26]:



Повышение плотности энергии приводит к нагреву образцов до более высоких температур и снижению концентрации паров воды, а также к увеличению концентрации водорода, что качественно не противоречит реакциям (2-4).

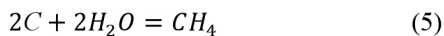
Увеличение концентрации H₂ с увеличением длительности опыта (рис. 4) может быть связано как с термическим разложением образцов угля, так и некоторым вкладом реакций (2-4).

Пути образования CH₄

Угольное вещество обладает развитой структурой порового пространства. В [28, 29] показано, что метан в ископаемом угольном веществе содержится в свободном состоянии в порах,

адсорбирован на поверхности, а также может быть внедрен в матрицу угля. В работе [30] установлено, что, в диапазоне размера частиц угля 0.2-20 мм, интенсивность десорбции метана резко возрастает при размерах частиц менее 2 мм. Кроме того, в [31] показано, что продолжительность истечения метана из угля марки Д (размер частиц угля 0.2-0.25 мм) составляет ~ 5000 мин. В настоящей работе использовались частицы угля меньшего размера, и можно предположить, что продолжительность истечения метана будет меньше. Учитывая большую длительность операций пробоподготовки (измельчение, прессование) и подготовки эксперимента можно предположить, что зарегистрированный в экспериментах метан – в основном продукт химических реакций, возникающих в результате нагрева, а не продукт десорбции.

Наличие метана, в продуктах пиролиза подтверждает возможное протекание реакции (5) [24, 26].



Образование метана также может происходить и по другой реакции [24, 26]:



Таким образом, в результате проведенных опытов установлен состав газообразных продуктов пиролиза и определен количественный выход газов при воздействии лазерных импульсов с различной плотностью энергии.

Следует отметить, что во всем диапазоне плотностей энергии лазерного излучения выход продуктов с молекулярной массой больше ~ 60 м.е. не был обнаружен.

На рис. 7 представлены данные по выходу горючих компонентов (H_2 , CH_4 , CO) на единицу массы прореагировавшего образца угля от плотности энергии в импульсе.

Выход горючих газов вычислялся следующим образом

$$n = \frac{V_g}{\Delta m},$$

$$\Delta m = m_1 - m_2,$$

где m_1 и m_2 – масса образца до и после пиролиза соответственно;

V_g – объем газа, рассчитанный по уравнению состояния идеального газа.

$$V_g = \sum V_{g_i} = 22.4 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{\sum P_i V_{exp.chamber}}{RT},$$

$\sum V_{g_i}$ и P_i – суммы объемов и парциальных давлений H_2 , CO , CH_4 ;

$V_{exp.chamber}$ – объем экспериментальной камеры;

$22.4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ – объем одного моля идеального газа.

При увеличении плотности энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см² выход горючих компонентов возрастает. При воздействии плотностью энергии в импульсе 1.95 Дж/см² выход горючих компонентов достигает $1.2 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$.

Установлено, что с увеличением плотности энергии лазерного излучения, возрастает потеря массы образца (рис. 8).

Потеря массы образца за время облучения плотностью энергии в импульсе 1.95 Дж/см² составляла $\Delta m = 22.4 \text{ мг}$.

Известно, что выделяющиеся в первый момент лазерного импульса горячие продукты пиролиза могут сами поглощать излучение, экранируя поверхность образца от дальнейшего воздействия [32]. Линейный рост потери массы, в данном случае, указывает на то, что в исследованном диапазоне плотностей энергии лазерного излучения этот эффект проявляется слабо.

При увеличении плотности энергии в импульсе $H > 1.95 \text{ Дж/см}^2$, наблюдается деструкция угольных частиц с выделением в газовую фазу мелких фрагментов, в результате появляется черный налет на стенках экспериментальной камеры. При этом также происходит забивание сажей капилляра масс-спектрометра, что затрудняет возможность проведения измерений при плотности энергии в импульсе $H > 1.95 \text{ Дж/см}^2$.

Из рис. 8 следует, что при $H = 1.95 \text{ Дж/см}^2$ потеря массы образца от первоначального значения составляет ~ 35%. Если учесть, что содержание летучих веществ в образце составляет 51.4% и линейную зависимость $n(H)$ (рис. 7), то можно предположить, что с увеличением плотности энергии в пределе возможен выход горючих газов $n \sim 1.8 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$, что соответствует литературным данным при других способах инициирования пиролиза [25].

Зависимость состава газовой смеси от плотности энергии лазерного излучения в момент времени $9.5 \cdot 10^3 \text{ с}$ приведена на рис. 9.

В исследованном диапазоне плотностей энергии лазерного излучения концентрация водорода в составе газообразных продуктов пиролиза возрастает с увеличением плотности энергии в импульсе, а концентрация диоксида углерода, наоборот, снижается. Значения концентраций монооксида углерода и метана в этом диапазоне близки постоянным. Сумма горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза при воздействии плотностью энергии в импульсе 1.95 Дж/см² достигает 93%.

ВЫВОДЫ

1. Выполнено исследование лазерного пиролиза Кайчакского бурого угля при воздействии плотностью энергии в импульсе в диапазоне 1.15-1.95 Дж/см².

2. Зарегистрированы следующие газообразные продукты пиролиза: H_2 , CH_4 , H_2O , CO , CO_2 . Выход соединений с молекулярной массой более 60 м.е. в продуктах не обнаружен.

3. При воздействии на образец с частотой 6 Гц с плотностью энергии одиночного импульса лазерного излучения 1.95 Дж/см² за время 10^4 с

выход горючих компонентов достигает $1.2 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ ($1.2 \text{ м}^3/\text{кг}$), при этом сумма горючих компонентов в смеси газообразных продуктов пиролиза составляет 93%.

Авторы выражают глубокую благодарность ст. преп. Пилину М.О., к.т.н. Заостровскому А.Н., к.х.н. Михайловой Е.С.

Работ выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН по проекту АААА-А17-117041910150-2, руководитель д.ф.-м.н., профессор Адуев Б.П.

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исламов, С.Р. Расчет пылеугольной газификации с использованием равновесной модели / С.Р. Исламов, В.А. Суслов, В.В. Иванов // *Химия твердого топлива*. – 1987. – № 4. – С. 103-106.
2. Исламов, С.Р. Расчет основных технологических параметров при газификации канско-ачинских углей в пылевидном состоянии / С.Р. Исламов // *Химия твердого топлива*. – 1991. – № 1. – С. 127-130.
3. Степанов, С.Г. Технология совмещенного производства полукокса и горючего газа из угля / С.Г. Степанов, С.Р. Исламов, А.Б. Морозов // *Уголь*. – 2002. – № 6. – С. 27-29.
4. Пат. 2287011 РФ. МКИ C10J 3/68 Способ слоевой газификации угля / С.Р. Исламов, С.Г. Степанов, А.Б. Морозов (РФ). – № 2005124137/04; Заявлено 29.07.2005; Опубл. 10.11.2006, Бюл. 31
5. Чуханов З.Ф., Кашуричев А.П., Стонас Я.Н. // *ДАН СССР*. – 1962. – Т. 143. – № 1. – С. 162.
6. Чуханов З.Ф., Тер-Оганесян Г.К., Старостина Н.Г. // *ДАН СССР*. – 1983. – Т. 272. – № 5. – С. 1186.
7. Терентьев Г.А. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов / Г.А. Терентьев, В.М. Тюков, Ф.В. Смаль. – М.: Химия, 1989. – С. 69.
8. Gasner L.L. Microwave and conventional pyrolysis of a bituminous coal / L.L. Gasner, A.O. Denloye, T.M. Regan // *Chemical Engineering Communications*. – 1986. – V. 48. – pp. 349-354.
9. Gannon R.E. Conversion of Coal to Acetylene in Arc-Heated Hydrogen / R.E. Gannon, V.J. Krukonis, T. Schoenberg // *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* – 1970. – V. 9 (3). – pp. 343-347.
10. Kodama T. Fluidized Bed Coal Gasification with CO₂ under Direct Irradiation with Concentrated Visible Light / T. Kodama, Y. Kondoh, T. Tamagawa, A. Funatoh, K.-I. Shimizu, Y. Kitayama // *Energy & Fuels*. – 2002. – V. 16 (5). – pp. 1264-1270.
11. Granger A.F. The flash heating of pulverized coal / A.F. Granger, W.R. Ladner // *Fuel*. – 1970. – V. 49. – pp. 17-25.
12. Greenwood P.F. Laser micropyrolysis gas chromatography/mass spectrometry of coal / P.F. Greenwood, E. Zhang, F.J. Vastola, P.G. Hatcher // *Anal. Chem.* – 1993. – V. 65. – pp. 1937-1946.
13. Greenwood P.F. In situ analytical pyrolysis of coal macerals and solid bitumens by laser micropyrolysis GC-MC / P.F. Greenwood, S.C. George, W. Pickel, Y. Zhu, N. zhong // *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. – 2001. – V. 58-59. – pp. 237-253.
14. Галкин Г.А. Лазерный пиролиз бурого угля в области низких энергий / Г.А. Галкин, В.Н. Григорьев // *Химия твердого топлива*. – 1981. – №5. – С. 76-83.
15. Karn F.S. Distribution of gaseous products from laser pyrolysis of coals of various ranks / F.S. Karn, R.A. Friedel, A.S. Sharkey // *Carbon*. – 1967. – V. 5. – pp. 25-32.
16. Karn F.S. Coal pyrolysis laser irradiation / F.S. Karn, R.A. Friedel, A.S. Sharkey // *Fuel*. – 1969. – V. 49. – pp. 297-303.
17. Karn F.S. Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal / F.S. Karn, R.A. Friedel, A.S. Sharkey // *Fuel*. – 1972. – V. 51. – pp. 113-115.
18. Pyatenko A.T. Experimental investigation of single coal particle devolatilization by laser heating / A.T. Pyatenko, S.V. Bukhman, V.S. Lebedinskii, V.M. Nasarov, I.Ya. Tolmachev // *Fuel*. – 1992. – V. 71. – pp. 701-704.
19. SRS QMS 100 Series Gas Analyser. User's Manual. [Электронный ресурс]. URL: <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/QMSm.pdf> (дата обращения: 13.01.2019).
20. NIST Chemistry WebBook. Standard Reference Database [Электронный ресурс]. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (дата обращения: 13.01.2019).

21. Рафальсон А. Э. Масс-спектрометрические приборы / А.Э. Рафальсон, А.М. Шерешевский. – М.: Атомиздат, 1968. – С. 223.
22. Боровая М.С. Лаборант нефтяной и газовой лаборатории / М.С. Боровая. – М.: Недра, 1968. – С. 263.
23. Адуев Б.П. Спектрально-кинетические характеристики лазерного зажигания пылевидного бурого угля / Б.П. Адуев, Д.Р. Нурмухаметов, Р.Ю. Ковалев, Я.В. Крафт, А.Н. Заостровский, А.В. Гудилин, З.Р. Исмагилов // Оптика и спектроскопия. – 2018. – Т. 126. – № 8. – С. 277-283.
24. Афанасьев В.В. Анализ технологий газификации твердого топлива / В.В. Афанасьев, В.Г. Ковалев, В.А. Тарасов // Вестник Чувашиского университета. – 2010. – № 2. – С. 194-205.
25. Головина Е.С. Газификация кокса углей водяным паром / Е.С. Головина, Б.Г. Арабаджиев, В.М. Кочан // Теплоэнергетика. – 1995. – № 8. – С. 56-61.
26. Хузеев М.В. Паровая конверсия древесного угля с получением генераторного газа / М.В. Хузеев, З.Г. Саггарова, В.И. Петров // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – С. 94-96.
27. Solomon P.R. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms / P.R. Solomon, A.S. Serio, E.M. Suuberg // Prog. Energy Combust. Sci. – 1992. – V. 18. – pp. 133-220.
28. Алескеев А.Д. Закрытые поры ископаемых углей / А.Д. Алескеев, Т.А. Василенко, В.В. Сиполицкий // ФТПРПИ. – 1992. – № 2. – С. 96-106.
29. Алескеев А. Д., Сиполицкий В.В., Василенко Т.А. // ФТВД. – 1993. – Т. 3. – № 2. – С. 3-10.
30. Васильковский В.А. Масштабный эффект в десорбции метана из каменного угля / В.А. Васильковский, Д.А. Пономаренко // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – 2013. – № 13, ч. 1. – С. 75-84.
31. Васильковский В.А. Особенности кинетики десорбции метана из каменного угля / В.А. Васильковский, Е.В. Ульянова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2018. – № 49. – С. 235-248.
32. Длугунович В.А. Оптические измерения температуры при лазерном нагреве поверхности твердых тел / В.А. Длугунович, В.Н. Снопко // ЖПС. – Т. 28. – № 2. – С. 233-237.

REFERENCES

1. Islamov S.R., Suslov V.A. et al. Raschet pyleugol'noy gazifikatsii s ispol'zovaniem ravnoves-noy [Calculation of pulverized gasification using the equilibrium model]. Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry]. 1987. No. 4. P. 103-106.
2. Islamov S.R. Raschet osnovnykh tekhnologicheskikh parametrov pri gazifikatsii kansko-achinskikh ugley v pylevidnom sostoyanii [The calculation of the main technological parameters in the gasification of Kansk-Achinsk coal in the pulverized state] Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry]. 1991. No. 1. P. 127-130.
3. Stepanov S.G., Islamov S.R. et al. Tekhnologiya sovmeshchennogo proizvodstva polukoksa i goryuchego gaza iz uglya [Technology of combined production of semi-coke and combustible gas from coal]. Ugol' [Coal]. 2002. No. 6. P. 27-29.
4. Islamov S.R., Stepanov S.G., et al. Pat. 2287011 RF. MKI S10J 3/68 Sposob sloevoy gazifikatsii uglya [The method of layered coal gasification] Patent RF, No. 2005124137/04. 2006.
5. Chukhanov Z.F., Kashurichev A.P., et al. DAN SSSR [Reports of the Academy of Sciences of the USSR]. 1962. No. 1. Vol. 143. P. 162.
6. Chukhanov Z.F., Ter-Oganesyan G.K., et al. DAN SSSR [Reports of the Academy of Sciences of the USSR]. 1983. No. 5. Vol. 272. P. 1186.
7. Terent'ev G.A. Tyukov V.M., Motornye topliva iz al'ternativnykh syr'evykh resursov [Motor fuels from alternative raw materials]. Khimiya [Chemistry]. 1989. P. 69.
8. Gasner L.L., Denloye A.O., et al. Microwave and conventional pyrolysis of a bituminous coal // Chemical Engineering Communications. 1986. Vol. 48. P. 349-354.
9. Gannon R.E., Krukonis V.J., et al. Conversion of Coal to Acetylene in Arc-Heated Hydrogen // Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 1970. Vol. 9 (3). P. 343-347.
10. Kodama T., Kondoh Y., et al. Fluidized Bed Coal Gasification with CO₂ under Direct Irradiation with Concentrated Visible Light // Energy & Fuels. 2002. Vol. 16 (5). P. 1264-1270.
11. Granger A.F., Ladner W.R. The flash heating of pulverized coal // Fuel. 1970. Vol. 49. P. 17-25.
12. Greenwood P.F., Zhang E., et al. Laser micropyrolysis gas chromatography/mass spectrometry of coal //

Anal. Chem. 1993. Vol. 65. P. 1937-1946.

13. Greenwood P.F., George S.C., et al. In situ analytical pyrolysis of coal macerals and solid bitumens by laser micropyrolysis GC-MC // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 2001. Vol. 58-59. P. 237-253.

14. Galkin G.A., Grigor'ev V.N. Lazernyy piroliz burogo uglya v oblasti nizkikh energiy [Low-energy laser pyrolysis of lignite]. Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry]. 1981. No. 5. P. 76-83.

15. Karn F.S., Friedel R.A., et al. Distribution of gaseous products from laser pyrolysis of coals of various ranks // Carbon. 1967. Vol. 5. P. 25-32.

16. Karn F.S., Friedel R.A., et al. Coal pyrolysis laser irradiation // Fuel. 1969. Vol. 49. P. 297-303.

17. Karn F.S., Friedel R.A., et al. Studies of the solid and gaseous products from laser pyrolysis of coal // Fuel. 1972. Vol. 51. P. 113-115.

18. Pyatenko A.T., Bukhman S.V., et al. Experimental investigation of single coal particle devolatilization by laser heating // Fuel. 1992. Vol. 71. P. 701-704.

19. SRS QMS 100 Series Gas Analyser. User's Manual. URL: <https://www.thinksrs.com/downloads/pdfs/manuals/QMSm.pdf> (accessed: 13.01.2019).

20. NIST Chemistry WebBook. Standard Reference Database. URL: <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed: 13.01.2019).

21. Rafal'son A. E. Mass-spektrometricheskie pribory [Mass spectrometry instruments]. Moscow, Publishing of the Atomizdat, 1968. 234 P.

22. Borovaya M.S. Laborant neftyanoy i gazovoy laboratorii [Laboratory assistant at the oil and gas laboratory]. Moscow, Publishing of the Nedra, 1968. 309 P.

23. Aduев B.P., Nurmukhametov D.R., et al. Spectral-Kinetic Characteristics of Laser Ignition of Pulverized Brown Coal // Optics and Spectroscopy. 2018. Vol. 125. No. 2. P. 293-299.

24. Afanas'ev V.V., Kovalev V.G., et al. Analiz tekhnologiy gazifikatsii tverdogo topliva [Analysis of solid fuel gasification technologies]. Vestnik Chuvashskogo universiteta [Bulletin of the Chuvash University]. 2010. No. 2. P. 194-205.

25. Golovina E.S., Arabadzhiev B.G., et al. Gazifikatsiya koksa ugley vodyanym parom [Coke gasification with water vapor]. Teploenergetika [Power system]. 1995. No. 8. P. 56-61.

26. Khuzeev M.V., Sattarova Z.G., et al. Parovaya konversiya drevesnogo uglya s polucheniem generatornogo gaza [Steam conversion of charcoal. Synthesis gas production]. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. 2014. P. 94-96.

27. Solomon P.R., Serio A.S., et al. Coal pyrolysis: experiments, kinetic rates and mechanisms // Prog. Energy Combust. Sci. 1992. Vol. 18. P. 133-220.

28. Alexeev A.D., Vasilenko T.A. Zakrytye pory iskopaemykh ugley [Closed pores of fossil coals]. FTPRPI [Physical and technical problems of mining]. 1992. No. 2. P. 96-106.

29. Alexeev A.D., Sinolitsky V.V., et al. FTVD [Physics and technique of high pressure]. 1993. Vol. 3. No. 2. P. 3-10.

30. Vasil'kovskiy V.A., Ponomarenko D.A. Masshtabnyy effekt v desorbtsii metana iz kamennogo uglya [Size Effect in Methane Desorption from Coal]. Nauchnye raboty UkrNIMI NAN Ukrainy [Scientific works of National Academy of Sciences of Ukraine]. 2013. No. 13, 1. P. 75-84.

31. Vasil'kovskiy V.A., Ul'yanova E.U. Osobennosti kinetiki desorbtsii metana iz kamennogo uglya [Features of the kinetics of methane desorption from coal]. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten' [Mining Information and Analytical Bulletin]. 2018. No. 49. P. 235-248.

32. Dlugunovich V.A., Snopko V.N. Opticheskie izmereniya temperatury pri lazernom nagreve poverkhnosti tverdykh tel [Optical temperature measurement during laser heating of solid surfaces]. ZhPS [Journal of Applied Spectroscopy]. Vol. 28. No. 2. P. 233-237.

Поступило в редакцию 11.03.2019

Received 11 March 2019