

О Т З Ы В

официального оппонента на диссертационную работу Волкова Валерия Дмитриевича «Пиролиз микрочастиц углей при воздействии лазерного излучения», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Волкова В.Д. посвящена исследованию пиролиза углей при воздействии лазерного излучения различных характеристик. В условиях перехода угольной промышленности от прямого сжигания к глубокой переработке, задача изучения закономерностей образования ценных газов (H_2 , CO , CH_4) при переработке угля является крайне востребованной. Применение лазеров позволяет достигать беспрецедентно высоких скоростей нагрева (вплоть до $\sim 10^8$ К/с) и температур (до ~ 4000 К), недоступных прочим методам. Автор проводит систематическое сравнительное исследование закономерностей пиролиза бурого угля марки Б при воздействии лазеров в трех различных режимах работы: наносекундном, микросекундном и непрерывном. Это позволяет установить фундаментальные различия в механизмах термохимических превращений для управления их закономерностями и оценить вклад абляционных процессов, что подтверждает актуальность работы. Практическая значимость работы заключается в возможности использования полученных результатов для управления и оптимизации процессов пиролиза углей с целью получения синтез-газа и других ценных продуктов, в том числе и в высокотемпературных установках классического быстрого пиролиза.

Объем работы и публикаций по ней

Диссертационная работа изложена на 124 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков и 15 таблиц, состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы из 184 наименований.

По теме диссертации Волковым В.Д. опубликовано 24 научные работы, которые полностью отражают основное содержание диссертации, в том числе 10 статей в российских рецензируемых журналах из перечня ВАК и 6 статей в изданиях, индексируемых в Web of Science и Scopus. Результаты работы также представлены в 13 сборниках трудов и тезисов докладов международных и всероссийских конференций.

Соответствие содержания диссертации паспорту специальности

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. Физическая химия в части развития модельных представлений о макрокинетике и механизмах сложных химических процессов в неравновесных системах при воздействии экстремально высоких температур и потоков энергии (пп. 5, 6, 7 паспорта специальности).

Научная новизна и достоверность полученных результатов

Научная новизна работы заключается в том, что автором:

1. Впервые выполнено экспериментальное исследование закономерностей выделения газообразных продуктов пиролиза угля марки Б при лазерном инициировании в наносекундном, микросекундном и непрерывном режимах работы.
2. Впервые для двух углей различной степени метаморфизма исследованы абляционные процессы с выносом частично карбонизованных частиц в условиях наносекундного воздействия лазерным излучением.

3. Установлены закономерности каталитического влияния минеральных включений, в том числе впервые показано, что относительная концентрация водорода в продуктах пиролиза при введении солей Ca, Mg и Fe возрастает в ряду $Mg < Fe < Ca$.

Достоверность полученных результатов обеспечивается использованием современного высокоточного оборудования, его калибровкой, удовлетворительные погрешности полученных экспериментальных данных, а также хорошим соответствием полученных данных литературным источникам.

Защищаемые положения и их обоснованность

В работе сформулированы и обоснованы четыре защищаемых положения.

1. Применение импульсно-периодического и непрерывного режимов лазерного инициирования пиролиза позволяет управлять степенью неравновесности процесса

Это положение подтверждено результатами, представленными в главе 3. Автор показывает, что при наносекундном воздействии наблюдается сверхлинейная (экспоненциальная) зависимость выхода газов от интенсивности излучения, что автор связывает с развитием электронной лавины и сопутствующими химическими реакциями. При переходе к микросекундным импульсам и непрерывному излучению зависимость становится линейной, что свидетельствует о преобладающем тепловом характере процессов. При этом переход от режима наносекундных импульсов к непрерывному излучению и снижение интенсивности излучения способствуют снижению неравновесности процесса пиролиза (в том числе, за счет температурного градиента в образце). Этот фундаментальный вывод является новым и важным для понимания физико-химических закономерностей процессов пиролиза.

2. Минеральная составляющая оказывает каталитический эффект на образование газообразных продуктов, величина которого снижается с ростом степени метаморфизма угля

Данное положение базируется на результатах сравнения относительной концентрации газообразных продуктов пиролиза исходных и деминерализованных образцов (п. 3.1.2) при лазерном воздействии импульсами наносекундной длительности. Для всех деминерализованных образцов данный показатель был ниже, чем для исходных углей. Установлено, что рост содержания летучих веществ и снижение индекса ароматичности образцов углей, свидетельствующие о снижении степени метаморфизма, способствовал усилению данного эффекта. Показано, что наиболее выраженный каталитический эффект наблюдается для бурого угля марки Б (уменьшение выхода газов после деминерализации в ~1.5 раза), тогда как для более зрелых углей этот эффект менее выражен.

3. Каталитический эффект включений Ca, Mg и Fe на выход водорода возрастает в ряду $Mg < Fe < Ca$

Это положение подкреплено результатами, представленными в п. 3.2.2 диссертации. Автор экспериментально показывает, что искусственное введение данных металлов, являющихся основными составляющими минеральной части исходных углей, в деминерализованный уголь марки Б в различном количестве приводит к значительному росту относительной концентрации H_2 в газообразных продуктах пиролиза угля марки Б при лазерном воздействии импульсами наносекундной длительности. Наибольшая эффективность наблюдается для кальция, что объясняется схемой реакций с участием карбоксильных групп и образованием карбонатов (реакции 3.9–3.13 в тексте диссертации). Данный результат имеет прямую практическую значимость для выбора типа и концентрации промотирующих добавок при разработке каталитических систем для установок пиролиза угля.

4. Использование лазерного излучения различной длительности позволяет управлять вкладом процессов деструкции и абляции

В п. 3.4 диссертации проведено сравнение трех режимов. Автор показывает, что при наносекундном воздействии доминирует абляция (выброс непрореагировавших микрочастиц размером 10–50 мкм) при незначительной деструкции углерода образца, в то время как при микросекундном и непрерывном лазерном воздействии конверсия достигает 60 мас.%, причем в непрерывном режиме наблюдается образование смолы (до 20 мас.%). На основании микрофотографий продуктов абляции установлено, что вылетающие частицы соответствуют исходному материалу. Это положение убедительно показывает, что выбор режима работы и энергии излучения лазера является эффективным инструментом управления механизмами лазерного пиролиза угля.

Замечания и вопросы по работе

В ходе рецензирования диссертационной работы возникли следующие замечания и вопросы дискуссионного характера:

1. Практическое внедрение лазерного оборудования в технологические системы пиролиза угля затрудняется высокой стоимостью соответствующих приборов по сравнению с более традиционным теплогенерирующим оборудованием (горелками, котлами, теплогенераторами и пр.). Авторами крайне ограниченно описаны достоинства использования лазерных систем, компенсирующие их высокую стоимость.

2. В разделе 3.2.2 показано, что включения Са, Fe и Mg оказывают каталитическое действие на выход H_2 . Однако каталитическая активность сравнивается при одинаковом массовом содержании металлов. Учитывая, что молярные массы металлов сильно различаются, не было бы корректнее сравнивать их каталитическую активность при одинаковой мольной концентрации или на единицу поверхности?

3. Преобладающий в отечественной и зарубежной литературе подход к описанию закономерностей химических реакций основывается на использовании кинетических параметров (энергия активации, порядок реакции и пр.), полученных в результате обработки кинетических кривых. Несмотря на представление аналогичных графиков (рис. 3.1, 3.5, 3.11, 3.12 и пр.) в диссертации, подобные данные в работе не представлены, что затрудняет не только сопоставление полученных данных с аналогичным результатами других авторов, но и их практическое внедрение в смежные и сопряженные отрасли.

Также в тексте диссертации встречаются отдельные опечатки и стилистические погрешности, а также недостатки форматирования, затрудняющие восприятие текста диссертации.

Перечисленные замечания носят частный характер, не затрагивают защищаемых положений и не снижают в целом общей высокой оценки диссертационной работы.

Диссертация Волкова В.Д. является завершенной научно-квалификационной работой, которая решает актуальную задачу исследования закономерностей пиролиза углей при лазерном воздействии в различных режимах. Автором получены новые фундаментальные данные о влиянии интенсивности и режима лазерного излучения, а также минеральной составляющей на выход и состав газообразных продуктов, вклад абляционных процессов. Работа выполнена на высоком научно-методическом уровне, с применением современных методов исследования, результаты достоверны и обоснованы.

Представленные в диссертации экспериментальные данные получены впервые, их новизна не вызывает сомнений. Основные результаты опубликованы в рецензируемых журналах и прошли широкую апробацию на научных конференциях. Автореферат правильно и полно отражает содержание диссертации.

В связи с изложенным, считаю, что диссертация Волкова Валерия Дмитриевича «Пиролиз микрочастиц углей при воздействии лазерного излучения» полностью отвечает требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям (пп. 9, 10, 11, 13 «Положения

о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. в действующей редакции), а ее автор достоин присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

25 августа 2026 года

кандидат физико-математических наук,
доцент Научно-исследовательского центра И.Н. Бутакова
Инженерной школы энергетики ФГАОУ ВО
«Национальный исследовательский
Томский политехнический университет»

Слюсарский Константин Витальевич

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет».

Адрес: Россия, 634050, Томская область, г. Томск, проспект Ленина, дом 30.

Телефон: +7 (3822) 701 777 (доп. 1697), сот. +7-905-089-66-41



Подпись Слюсарского К.В. заверяю.
Ученый секретарь ТПУ Новикова В.Д.