

УТВЕРЖДАЮ

Директор ФИЦ КНЦ СО РАН

член-корреспондент РАН,

доктор сельскохозяйственных наук



Александр Артурович Шпедт

«18» 09 2026 г.

Отзыв ведущей организации

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 диссертационной работы.

В настоящее время угольная промышленность сталкивается с серьезными вызовами, связанными с изменением структуры энергопотребления, экономическими факторами и ужесточением экологических требований. Для конкурентно-способного развития угольной промышленности необходимо ее структурное преобразование, включая создание новых более эффективных и экологически безопасных методов глубокой переработки с получением востребованных веществ и материалов. Лазерный пиролиз – эффективный метод термического разложения веществ, в котором источником тепла выступает лазерное излучение. В отличие от традиционного процесса термического разложения угля в пиролизных печах, при использовании лазерного излучения можно легко достигать высоких температур и скоростей нагрева, минимизировать тепловые потери в условиях бесконтактного подвода энергии, осуществлять оптические наблюдения *in situ* в ходе процесса. Лазерное излучение можно осуществлять в импульсном или непрерывном режимах, что позволяет сравнительно легко регулировать временные и энергетические параметры, в широких пределах изменять интенсивность

теплового потока. С момента создания лазерное излучение привлекает неизменный интерес для инициирования процессов переработки углей. В настоящее время интерес усилился в связи с возросшими возможностями современной аппаратуры для регистрации и получения информации о быстропротекающих процессах, происходящих при высокотемпературном воздействии.

Диссертационная работа Волкова В. Д. посвящена изучению процесса разложения различных углей, инициируемого действием лазерного излучения. Актуальность работы определяется необходимостью изучения сложных химических высокотемпературных процессов превращения углей различной стадии метаморфизма в газообразные и твердые вещества при воздействии высокоинтенсивных потоков лучистой энергии, которые недоступны при традиционном тепловом нагреве. Работа развивает как фундаментальные основы действия физического лазерного излучения на уголь, так и возможности создания на этой основе новых эффективных и экологически безопасных процессов технологической переработки.

Объем и структура диссертации.

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

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цели и конкретные задачи диссертационной работы. Описана научная новизна, теоретическая и практическая значимость, сформулированы защищаемые положения. Обоснована достоверность результатов работы, описан личный вклад автора, приведены показатели апробации работы, указано количество научных публикаций по теме диссертации.

В первой главе приведен литературный обзор работ, посвященных исследованию изменений состава углей в процессе их термического разложения, механизмов реакций, приводящих к образованию продуктов. Рассмотрены работы, в которых исследуются процессы, протекающие при пиролизе углей под действием катализаторов, влияние на процесс минеральных примесей. Сделан обзор результатов исследований по пиролизу углей при воздействии лазерного излучения.

Во второй главе описаны исходные материалы и методы проведения экспериментов. В качестве объектов исследования использовались образцы бурого угля Канско-Ачинского бассейна и различных каменных углей Кузнецкого бассейна. Приведены схемы использованных экспериментальных установок, методики подготовки углей для исследования, физико-химические методы анализа, в т.ч. атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, ^{13}C ЯМР и ИК- спектроскопия, квадрупольная масс-спектрометрия, оптическая спектрометрия, другие методы. Представлены результаты определения элементного и технического состава углей, содержания минеральных компонентов в исходных и деминерализованных образцах, результаты гранулометрического анализа угольных частиц.

В третьей главе приведены результаты исследования закономерностей образования газообразных продуктов пиролиза углей при использовании различных режимов работы лазеров. В первом разделе главы установлено, что продуктами пиролиза углей при воздействии наносекундных импульсов лазера являются газы H_2 , CH_4 , C_2H_2 , CO , CO_2 . Показано, что их относительные концентрации увеличиваются по экспоненциальному закону с ростом интенсивности лазерных импульсов вследствие нелинейного поглощения лазерного излучения, не зависят от длины волны излучения и уменьшаются с ростом степени метаморфизма углей. При действии наносекундных лазерных импульсов присутствующие в углях минеральные вещества оказывают каталитический эффект на газообразование.

Во втором разделе главы установлено, что при воздействии микросекундных импульсов лазера в составе образующихся продуктов пиролиза бурого угля присутствуют газы H_2 , CH_4 , CO , CO_2 , а C_2H_2 не образуется. Относительные концентрации газов пиролиза увеличиваются по линейному закону с ростом плотности энергии импульсов лазера, что свидетельствует об отсутствии нелинейных процессов в поглощении излучения. При этом угловой коэффициент зависимости относительной концентрации водорода от плотности энергии лазерного излучения для исходных углей в 3.5 раза выше, чем для деминерализованных образцов, что отражает каталитический эффект присутствующих в угле минеральных веществ.

В третьем разделе рассматривается действие непрерывного лазерного излучения на процесс разложения бурого угля. Установлено, что в указанных условиях лазерного воздействия наряду с газами H_2 , CO , CO_2 образуется также жидкая смола. Как установлено, по составу она приближается к смоле, образующейся в условиях традиционного пиролиза. Относительные концентрации газообразных продуктов и температура на поверхности частиц угля увеличиваются по линейному закону, что указывает на отсутствие нелинейных процессов в поглощении непрерывного лазерного излучения.

В четвертом разделе установлено, что при использовании наносекундных и микросекундных импульсов происходит значительная абляция вещества углей с выбросом микрочастиц размером 10 – 50 мкм и испарение углерода. Угловой коэффициент линейной зависимости массы абляции бурого угля от плотности энергии наносекундных импульсов в ~ 8.5 раз выше, чем при воздействии микросекундных импульсов. При воздействии наносекундных импульсов лазера выход газообразных продуктов не превышает 10 %, глубокая карбонизация бурого угля не достигается вследствие значительной абляции непрореагировавшей массы углей из зоны облучения. В отличие от этого, при воздействии микросекундных импульсов и непрерывного режима излучения получен значительный выход газообразных продуктов (до 60 %).

Значимость результатов диссертации обусловлена тем, что в ней выявлены новые закономерности образования продуктов при воздействии на ископаемые угли высокотемпературного лазерного излучения. По полученным результатам установлены основные направления превращения углей в зависимости от плотности и режима лазерного излучения, которые могут быть использованы при оптимизации термических процессов в условиях высокоскоростного и высокотемпературного нагрева.

Достоверность полученных результатов обеспечивалась использованным современным высокоточного оборудования, тщательной калибровкой приборов, многократным воспроизведением экспериментальных измерений со статистической обработкой, согласием с литературными данными по процессам, инициируемых в углях в аналогичных условиях.

По результатам исследований опубликованы 10 статей в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, одна статья в журнале, не входящем в перечень ВАК. Результаты доложены на конференциях различного уровня, в

материалах конференций опубликованы 24 тезиса докладов. Содержание автореферата в полной мере отражает содержание диссертации.

По диссертационной работе имеются следующие замечания.

1) Во **Введении** на стр. 5 при обосновании актуальности разрабатываемой темы отмечается, что ключевым фактором структурного преобразования угольной промышленности является переход от прямого сжигания к глубокой переработке и дается ссылка на статью, опубликованную в журнале Уголь за 2025 год (ссылка 4). Однако в цитированной статье вопросы глубокой переработки углей не рассматриваются, необходимость структурной перестройки обосновывается в рамках экспорта углей (оптимизации логистических схем экспорта и повышения качества экспортируемых углей путем обогащения).

2) По данным, приведенным в таблицах 3.1 и 3.2, особенности изменения концентрации газов (в т.ч. H_2 и CO) в продуктах лазерного облучения различных углей (деминерализованных и исходных углей разной стадии метаморфизма) обсуждаются в зависимости от плотности энергии облучения и содержания минеральных веществ. К сожалению, не рассмотрены особенности выхода всех газов и отдельных газов в зависимости от типа используемого угля, стадии его метаморфизма, что позволило бы сопоставить данные с известными данными по обычному пиролизу и уточнить механизм разложения углей и образования газообразных продуктов при инициировании процесса лазерным воздействием.

3) На стр. 69 приводятся схемы реакций разложения углей в условиях воздействия лазерного излучения. В записанных реакциях предполагается участие частиц $-H$, $ArCH_2-$, $Ar-$, $-Ar$. Что это за частицы? Если они отображают анионы, то почему рассматриваются ионные реакции, а не радикальные.

4) В Таблице 3.5 (стр. 81) по данным ИК-спектров приведены содержания отдельных соединений в пиролизной смоле, что неверно.

5) На стр. 92 утверждается, что при действии лазерного излучения на угли в окрестности образующихся микродефектов «... *развиваются экзотермические реакции образования продуктов при повышенной температуре*». На чем основано утверждение об экзотермичности высокотемпературных реакций?

6) В диссертации встречаются неверные, иногда непонятные утверждения. Например, непонятна фраза *«Во время пиролиза наблюдаются очевидные различия в структуре ароматических колец и плотности поперечных связей между поверхностью и центром частиц, ...»*.

7) Встречаются также нелогичные и неудачные выражения. Например, в литературном обзоре диссертации на стр. рассматриваются особенности образования газов и смолы при пиролизе бурого угля в зависимости от температуры. Потом следует абзац, в котором почему-то говорится (без связи с предыдущим и последующим абзацами): *«Структура углеродных кристаллитов угольного полукокса, полученного в процессе пиролиза антрацита, становится более упорядоченной с повышением температуры»*. Неудачны фразы: *“Алифатические углероды постепенно превращаются в ароматические”*; *“В работе [92] результаты показали, что процесс пиролиза можно разделить на стадии активации, разложения и рекомбинации”*; *“каталитическое обогащение металлами при пиролизе угля привело”*; выражение *“карбоновые гидроксилы”*.

Погрешности в представлении экспериментальных данных.

8) На некоторых рисунках в диссертации (например, на рис 3.1, 3.5, 3.6, 3.17, 3.21) и в автореферате (рис.9 и 12) приведены кривые без экспериментальных точек. Иногда на рисунках нет отнесения кривых или допущены ошибки в обозначении (например, на рис. 3.11, 3.16 в диссертации).

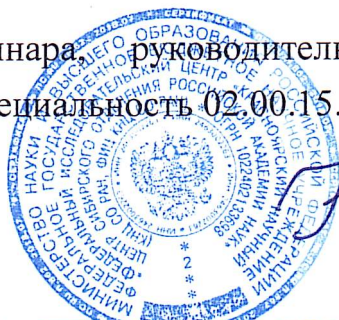
9) Отметим также замечание по используемому термину термохимического разложения. Термохимические превращения углей обычно рассматриваются как процессы, протекающие под действием температуры и химических реагентов. В этом отношении лазерный пиролиз, как и обычный пиролиз, - чисто термические процессы, в которых протекающие реакции инициируются температурой, в случае лазерного пиролиза температура генерируется лазерным излучением.

Сделанные замечания не снижают научной и практической значимости диссертации, которая является завершенной научно-квалификационной работой. В диссертации представлены результаты исследования сложных физико-химических процессов образования газообразных, жидких и твердых продуктов пиролиза углей при воздействии высокоинтенсивных потоков лучистой энергии, составляющие решение задачи, существенной для развития

физической химии. По актуальности, новизне, теоретической и практической значимости полученных результатов, их объему и уровню обсуждения диссертационная работа «Пиролиз микрочастиц углей при воздействии лазерного излучения» соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям «Положением о порядке присуждения ученых степеней» (пункты 9, 10, 11, 13), утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор Волков Валерий Дмитриевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Отзыв заслушан и утвержден на объединенном семинаре научного направления «Физико-химические основы процессов глубокой переработки природного органического сырья и получения новых материалов» Института химии и химической технологии СО РАН – обособленного подразделения ФИЦ КНЦ СО РАН (протокол № 3 от «18» сентября 2026 г.).

Руководитель семинара, руководитель научного направления, доктор химических наук (специальность 02.00.15. – Кинетика и катализ), профессор



Кузнецов Борис Николаевич

Секретарь семинара, кандидат химических наук (специальность 1.4.4. – Физическая химия)

Скрипников Андрей Михайлович

Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» (ФИЦ КНЦ СО РАН) 660036, г. Красноярск, Академгородок, д. 50, <https://ksc.krasn.ru/>, E-mail: fic@ksc.krasn.ru, тел.: 8 (391) 243-34-25