

## ОТЗЫВ

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 образования газообразных продуктов пиролиза углей при воздействии высокоинтенсивных потоков лазерного излучения. Особенностью работы является воздействие различных видов лазерного излучения на таблетированные образцы микрочастиц углей в инертной среде для исследования газообразных продуктов пиролиза при воздействии непрерывного лазерного излучения, микросекундных и наносекундных импульсов лазеров.

Теоретическая значимость работы обусловлена определением условия химических превращений в зависимости от степени неравновесности системы при воздействии мощных потоков энергии импульсно-периодического и непрерывного лазерного излучения. Экспериментально полученные автором закономерности образования газообразных продуктов воздействия лазерного излучения на угли могут быть использованы при оптимизации сложных термохимических процессов в условиях высокоскоростного и высокотемпературного нагрева угля, что обеспечивает в работе практическую значимость.

### **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 и международных журналах, входящих в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, и 13 тезисов докладов.

### **Научная новизна и достоверность полученных результатов**

**Научная новизна** работы заключается в том, что автором:

1. Впервые выполнено экспериментальное исследование закономерностей образования газообразных продуктов пиролиза углей различной степени метаморфизма и минерализации при воздействии наносекундных импульсов неодимового лазера.
2. Установлены закономерности влияния минеральных включений на образование водорода в продуктах пиролиза при введении солей Ca, Mg и Fe при воздействии микросекундных импульсов неодимового лазера.
3. Впервые выполнено экспериментальное исследование закономерностей образования газообразных продуктов пиролиза бурого угля при воздействии наносекундных и микросекундных импульсов неодимового лазера и непрерывного диодного лазера.
4. Исследованы абляционные процессы углей с выносом микрочастиц в условиях воздействия наносекундных и микросекундных импульсов неодимового лазера.

**Достоверность** полученных в работе результатов обеспечивалась использованием современного высокоточного оборудования, калибровкой приборов, статистикой экспериментальных измерений и соответствием с литературными данными.

### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации**

В диссертации на защиту вынесено четыре положения.

1. *Применение импульсно-периодического и непрерывного режимов лазерного инициирования пиролиза позволяет управлять степенью неравновесности процесса, что приводит к изменению зависимости относительной концентрации газообразных продуктов от интенсивности излучения от сверхлинейной при воздействии интенсивных наносекундных импульсов к линейной при воздействии менее интенсивных микросекундных импульсов и непрерывного излучения.*

Результаты, сформулированные в первом защищаемом положении, описаны в 3 и 4 главах диссертации. Проведены исследования относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза образцов бурого угля при воздействии различных видов лазерного излучения. Автором экспериментально получены относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза углей различной степени метаморфизма, которые сверхлинейно зависят от плотности энергии и интенсивности импульсов неодимового лазера наносекундной длительности. Предложены модели, объясняющие сверхлинейные зависимости выхода продуктов пиролиза углей, основанные на развитии электронной лавины и увеличении числа радикальных центров протекания реакций образования продуктов пиролиза при воздействии высокоинтенсивных наносекундных импульсов неодимового лазера. Экспериментально получены линейные зависимости относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза бурого угля от плотности энергии импульсов неодимового лазера микросекундной длительности и интенсивности непрерывного излучения диодного лазера. Автор связывает переход от сверхлинейной зависимости к линейной с изменением степени неравновесности процесса пиролиза в результате воздействия более интенсивного излучения импульсов лазера наносекундной длительности ( $\sim 10^8$  Вт/см<sup>2</sup>), чем менее интенсивное излучение импульсов микросекундной длительности ( $\sim 10^4$  Вт/см<sup>2</sup>) и непрерывное ( $\sim 10^2$  Вт/см<sup>2</sup>). Вклад теплопереноса обоснован экспериментально, в 3 главе показан рост вклада реакций образования жидких и газообразных молекулярных соединений в продуктах пиролиза, а по данным 4 главы достигается полная карбонизация образцов бурого угля при воздействии непрерывного излучения лазера и микросекундных лазерных импульсов (вывод 3).

2. *Минеральная составляющая в процессе пиролиза углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К, инициируемого импульсно-периодическим излучением наносекундной длительности, оказывает каталитический эффект на образование газообразных продуктов, причем величина эффекта снижается с ростом степени метаморфизма.*

Результаты, сформулированные во втором защищаемом положении, описаны в 3 главе диссертации. Автором проведены исследования относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза образцов углей марок Б, ДГ, Г, Ж, К исходной генетической зольности и деминерализованных при воздействии импульсов неодимового лазера наносекундной длительности. Показано, что относительные концентрации газообразных продуктов пиролиза угля марки Б для образца исходной генетической зольности в 1.5 раза выше, чем для деминерализованного, и эта величина снижается с ростом степени метаморфизма угля. Сделан вывод, что минеральная составляющая углей оказывает каталитическое влияние на образование газообразных продуктов (вывод 4).

3. *Каталитический эффект включений, вводимых в деминерализованную матрицу угля марки Б методом пропитки растворами солей, на относительную концентрацию водорода увеличивается в ряду  $Mg < Fe < Ca$  в условиях импульсно-периодического лазерного воздействия микросекундной длительности.*

Результаты, сформулированные в третьем защищаемом положении, описаны в 3 главе диссертации. Проведены исследования относительных концентраций газообразных продуктов пиролиза образцов угля марки Б исходной генетической зольности и деминерализованных при воздействии импульсов неодимового лазера микросекундной длительности. Деминерализованные образцы пропитывали растворами солей Ca, Mg и Fe для определения влияния минерального состава на процессы пиролиза углей. Показано, что относительные концентрации газообразных продуктов лазерного пиролиза образцов угля

исходной генетической зольности выше, чем для деминерализованного. Также показано, что относительные концентрации водорода выше в случае пиролиза образцов деминерализованного угля, который пропитывали растворами солей Ca, Mg и Fe, чем без пропитки (вывод 5). Экспериментально показано, что угловые коэффициенты линейной зависимости относительных концентраций водорода от содержания включений возрастают в порядке  $Mg < Fe < Ca$  и составляют величины  $0.07 < 0.1 < 0.2$  соответственно. Предложены возможные химические реакции, объясняющих каталитическое воздействие включений Ca, Mg, Fe и генетической минеральной составляющей угля, основанные на литературных источниках.

4. *Использование лазерного излучения непрерывного действия и импульсно-периодического микро- и наносекундной длительности позволяет эффективно управлять вкладом макрокинетических процессов пиролиза угля: деструкцией и абляцией органической массы, образованием газообразных и жидких молекулярных соединений.*

Результаты, сформулированные в четвертом защищаемом положении, описаны в 4 главе диссертации. Проведены исследования конверсии бурого угля в газообразные продукты пиролиза и изменения элементного состава бурого угля при воздействии различных видов лазерного излучения. Автором экспериментально получены зависимости массовой доли абляции при воздействии наносекундных и наносекундных импульсов неодимового лазера. Экспериментально показано изменение макрокинетических процессов лазерного пиролиза на примере бурого угля при воздействии различных видов лазерного излучения. При воздействии непрерывного излучения лазера и наносекундных лазерных импульсов достигается полная карбонизация образцов бурого угля, а степень конверсии угля в газообразные продукты пиролиза увеличивается с 10 % до 60 % при переходе от воздействия наносекундных импульсов лазера к наносекундному и непрерывному воздействию лазера. Автор связывает результат с высоким вкладом абляционных процессов при воздействии лазерного излучения наносекундной длительности. Показано, что снижение степени конверсии угля и низкое изменение элементного состава при воздействии наносекундных импульсов неодимового лазера связано с абляцией микрочастиц угля из зоны лазерного воздействия (вывод 2).

#### **Замечания и вопросы по работе:**

1. Как влияют хлорид-анионы солей кальция, магния, железа, а также вода и ее количество в составе кристаллогидратов на процессы пиролиза? Кстати, нигде не указано использован для хлорид железа(II) или (III) и составы кристаллогидратов.
2. Была ли необходимость проведения элементного и технического анализов углей, если образцы были взяты из Банка углей ФИЦ УУХ СО РАН? Если да, то были ли расхождения в результатах и чем это можно объяснить. Какие из приведенных в работе данных этих анализов являются новыми?
3. Выражение «Угольные порошки.....являются неполярными веществами» (с.40 диссертации) представляется некорректным, т.к. речь идет о смеси.
4. Все ли фрагменты в газовой фазе идентифицируются как нейтральные молекулы?
5. На чем основана приведенная на с.69-70 последовательность реакций и, в частности, реакция 3.11 с несолеобразующим оксидом CO?
6. Чем объясняется увеличение каталитической активности в ряду Mg-Fe-Ca?
7. На с.81 и в табл.3.5 говорится о соединениях, обнаруженных в ИК-спектрах, хотя можно говорить только о характеристических полосах определенных органических групп.
8. В тексте замечены опечатки (с.24,32,42,49,61, 75), мин и минуты, вес%.

Перечисленные замечания имеют частный характер, не затрагивают защищаемых положений и не снижают в целом высокой оценки диссертации. Диссертационная работа Волкова В. Д. представляет собой законченное исследование в области физической химии, выполненное на высоком научно-методическом уровне.

Представленные в диссертации экспериментальные данные получены впервые, их достоверность и новизна не вызывают сомнений. Автореферат правильно отражает содержание диссертации.

В связи с изложенным, считаю, что диссертация Волкова В. Д. отвечает требованиям к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата наук, в части пп. 9, 10, 11, 13 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденном постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 (в действующей редакции), а ее автор несомненно достоин присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

14.09.2026 г.

Доктор химических наук, профессор,  
научный руководитель института химических  
и нефтегазовых технологий ФГБОУ ВО  
«Кузбасский государственный технический  
университет имени Т.Ф. Горбачева»

Т. Г. Черкасова

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева», 650000, Кемеровская область - Кузбасс, г. Кемерово, ул. Весенняя, д. 28, Тел.: 39-63-17, +7-961-726-5500, ctg.htnv@kuzstu.ru

