https://doi.org/10.58805/ct.V.1(32)-9

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕЙ

А.С. Кусенова[1], А.К. Салькеева[1], Н.У. Нургалиев[2]✉, Г.М. Нургазина[3]✉

[1] Карагандинский технический университет им. А.Сагинова, Караганда, Казахстан
[2] Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан
[3] Международный университет Астана, Астана, Казахстан
✉ Корреспондент-автор: nurgaliev_nao@mail.ru, ast.gulnar@mail.ru

Received: 19 July 2026
Accepted: 04 September 2026
Published: 30 September 2026
Citation: N.U. Nurgaliyev, et al. « КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ УГЛЕЙ ». Chemical Technology, vol. 1, no. 32, Sept. 2026, doi: https://doi.org/10.58805/ct.V.1(32)-9
License CC BY 4.0

В статье исследованы кинетические закономерности термической деструкции органической массы углей Казахстана методом термогравиметрического анализа. Эксперименты проводили при различных температурах и скоростях нагрева образцов. Кинетические параметры рассчитывали по уравнениям неизотермической формальной кинетики первого порядка с использованием зависимости Аррениуса, что позволило определить энергию активации, предэкспоненциальный множитель и константы скорости для отдельных стадий термического разложения. Установлено, что процесс термодеструкции исследованных углей имеет выраженный многостадийный характер и включает три последовательные стадии, соответствующие удалению влаги и слабосвязанных функциональных групп, интенсивному разложению органической массы и термораспаду наиболее термостабильных структур с образованием полукокса. Повышение скорости нагрева приводит к систематическому смещению температур максимальной скорости разложения (T_{max}) в область более высоких температур, увеличению максимальной скорости термодеструкции (v_{max}) и снижению энергии активации, отражая интенсификацию процесса термической деструкции угля. При этом энергия активации возрастает при переходе к последующей стадии разложения, что свидетельствует о последовательном вовлечении в процесс структурных фрагментов органической массы, характеризующихся различной прочностью химических связей. Для исследованных углей получены линейные зависимости между скоростью нагрева и величинами T_{max} и v_{max}, с высокой степенью аппроксимации. Полученные результаты позволяет использовать установленные закономерности при математическом моделировании процессов термического разложения угля.

Ключевые слова: термогравиметрический анализ, уголь, термическое разложение, скорость нагрева, кинетические параметры, стадии разложения.

КӨМІРДІҢ ТЕРМИЯЛЫҚ ЫДЫРАУ ПРОЦЕСІНІҢ КИНЕТИКАСЫ

А.С. Кусенова[1], А.К. Салькеева[1], Н.У. Нургалиев[2]✉, Г.М. Нұрғазина[3]✉

[1] Ә.Сағынов атындағы Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан
[2] Қ. Құлажанов атындағы Қазақ технология және бизнес университеті, Астана, Қазақстан
[3] Астана Халықаралық Университеті, Астана, Казахстан
✉ e-mail:nurgaliev_nao@mail.ru, ast.gulnar@mail.ru

Мақалада термогравиметриялық талдау әдісімен Қазақстан көмірінің органикалық массасының термиялық жойылуының кинетикалық заңдылықтары зерттелді. Тәжірибелер әртүрлі температурада және үлгілерді қыздыру жылдамдығында жүргізілді. Кинетикалық параметрлер Аррениус тәуелділігін қолдана отырып, Бірінші ретті изотермиялық емес формальды кинетика теңдеулері бойынша есептелді, бұл активтендіру энергиясын, экспоненциалды факторды және термиялық ыдыраудың жеке кезеңдері үшін жылдамдық

тұрақтыларын анықтауға мүмкіндік берді. Зерттелген көмірдің термодеструкция процесі айқын көп сатылы сипатқа ие және ылғал мен әлсіз байланысқан функционалдық топтарды жоюға, органикалық массаның қарқынды ыдырауына және жартылай кокс түзу үшін ең термостабильді құрылымдардың термиялық ыдырауына сәйкес келетін үш дәйекті кезеңді қамтитыны анықталды. Қыздыру жылдамдығының жоғарылауы температураның максималды ыдырау жылдамдығының (T_{max}) жоғары температура аймағына жүйелі ығысуына, термодеструкцияның максималды жылдамдығының (v_{max}) жоғарылауына және көмірдің термиялық ыдырау процесінің қарқындылығын көрсететін активтендіру энергиясының төмендеуіне әкеледі. Бұл жағдайда активтендіру энергиясы келесі ыдырау кезеңіне өткенде артады, бұл процеске Химиялық байланыстардың әр түрлі беріктігімен сипатталатын органикалық массаның құрылымдық фрагменттерінің дәйекті қатысуын көрсетеді. Зерттелген көмірлер үшін қыздыру жылдамдығы мен жоғары аппроксимация дәрежесі бар T_{max} және v_{max} шамалары арасындағы сызықтық тәуелділіктер алынады. Алынған нәтижелер көмірдің термиялық ыдырау процестерін математикалық модельдеу кезінде белгіленген заңдылықтарды қолдануға мүмкіндік береді.

Түйін сөздер: термогравиметриялық талдау, көмір, термиялық ыдырау, қыздыру жылдамдығы, кинетикалық параметрлер, ыдырау кезеңдері.

KINETICS OF THE PROCESS OF THERMAL DECOMPOSITION OF COALS

A.S. Kussenova[1], A.K. Salkeyeva[1], N.U. Nurgaliyev[2]✉, G.M. Nurgazina[3,1]✉

[1] *A.Saginov Karaganda technical University, Karaganda, Kazakhstan*
[2] *K. Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan*
[3] *Astana International University, Astana, Kazakhstan*
✉ *e-mail:nurgaliev_nao@mail.ru, ast.gulnar@mail.ru*

This study elucidates the kinetic behavior of the thermal decomposition of the organic matter of Kazakhstan coals using thermogravimetric analysis. Experiments are performed at different temperatures and heating rates. The kinetic parameters were determined using first-order non-isothermal kinetic equations based on the Arrhenius relationship, allowing the activation energy, pre-exponential factor, and rate constants to be calculated for the individual stages of thermal decomposition. The results demonstrate that the thermal decomposition of the investigated coals is a distinctly multistage process comprising three consecutive stages corresponding to the removal of moisture and weakly bound functional groups, the intensive decomposition of the organic matter, and the degradation of the most thermally stable structures accompanied by semicoke formation. Increasing the heating rate systematically shifts the temperature of the maximum decomposition rate (T_{max}) to higher values, increases the maximum decomposition rate (v_{max}), and decreases the activation energy, indicating an intensification of the thermal decomposition process. Furthermore, the activation energy increases progressively from one decomposition stage to the next, reflecting the sequential involvement of structural fragments of the organic matter with different chemical bond strengths. Linear relationships were established between the heating rate and the values of T_{max} and v_{max} for all investigated coals, with a high degree of approximation. The established kinetic relationships provide a basis for the mathematical modeling of coal thermal decomposition processes.

Keywords: thermogravimetric analysis, coal, thermal decomposition, heating rate, kinetic parameters, decomposition stages.

Введение. Методы термического анализа позволяют получить ценную информацию о термическом поведении различных материалов.

К таким характеристикам относятся их температурная стабильность, процессы термической деструкции, фазовые превращения, а также взаимодействие с различными газами или анализируемыми веществами. При этом, одним из эффективных методов исследования термохимических превращений твёрдых отходов и ископаемого топлива является термогравиметрический анализ (ТГА), а кривые ТГА характеризуют изменение массы образца в зависимости от времени или температуры в процессе нагрева. Термогравиметрический анализ широко применяется для определения кинетических триплетов процессов термического разложения [1], таких как шламы нефтепереработки [2], осадки сточных вод [3], лигнит [4], уголь [5] и др.

К основным преимуществам ТГА относятся простота проведения эксперимента и высокая воспроизводимость результатов. Для определения кинетических параметров процессов, протекающих при

пиролизе угля, необходимо понимать и прогнозировать физико-химические изменения, происходящие в ходе термического разложения [6]. ТГА и связанные с ним методы широко применяются для определения характера потери массы, стадий реакции и термической реактивности. На основе этих анализов были разработаны различные кинетические методы для оценки кажущейся энергии активации и характеристик реакции материалов.

В литературе представлены различные методы определения кинетических параметров неизотермических процессов [7], которые подразделяются на модельно-зависимые (model-fitting) и модельно-независимые (model-free) или изоконверсионные методы [8, 9].

Использование модельно-зависимого подхода позволяет одновременно определить кинетический триплет, включающий кажущуюся энергию активации, предэкспоненциальный множитель и функцию механизма реакции. Эти кинетические параметры угля рассчитывают по данным термогравиметрических кривых, при этом полученная кажущаяся энергия активации представляет собой среднее значение для соответствующей стадии реакции, что существенно упрощает кинетический анализ [10, 11].

Модельно-независимый метод расчета кинетических параметров органических веществ основан на приближении, который требует построения кинетических кривых при различных скоростях нагрева. Несомненным преимуществом модельно-независимого метода является возможность определения кинетических параметров для каждого значения степени превращения α при термической деструкции вещества.

В связи с этим, проведение термогравиметрического анализа для нескольких скоростей нагрева при исследовании кинетики пиролиза твердофазных систем является одним из наиболее распространенных подходов. Использование данных, полученных при одинаковой степени превращения по термогравиметрическим кривым, зарегистрированным при различных скоростях нагрева, позволяет определить достаточно достоверное значение энергии активации без предварительного выбора кинетической модели [12].

Целью исследования является установление закономерностей термической деструкции органической массы углей (ОМУ) различных месторождений Казахстана на основе определения кинетических параметров процесса, оценки влияния скорости и температуры нагрева, стадии разложения на кинетику пиролиза, а также выявление наиболее перспективных углей для их последующей термохимической переработки.

Материалы и методы. В данном исследовании термогравиметрический анализ процесса термической деструкции органической массы углеводородного сырья проводили при различных условиях. В качестве образцов использовали угли месторождений «Шоптыколь» Майкубенского бассейна (далее - Майкубенский уголь), «Шубарколь» (далее - Шубаркольский уголь), «Сарыадыр» (пласт «Пятиметровый») (далее - Сарыадырский уголь).

Метод термогравиметрического анализа позволяет определить потерю массы образца угольного вещества как функцию температуры при постоянной скорости нагрева и тем самым установить значения параметров процесса термической деструкции. К основным кинетическим параметрам относятся константа скорости реакции, энергия активации и предэкспоненциальный множитель, характеризующие соответственно скорость реакции, энергетический барьер и частотный фактор, определяющий интенсивность термических превращений.

Для изучения поведения образцов во время термодеструкции проводили термический анализ TG-DTG/DSC с использованием термогравиметрического анализатора LABSYS^{TM}Evo TG-DTG/DSC (SETARAM, Франция), позволяющий проводить синхронный термический анализ. Термический анализ проводили с образцами массой 5 мг, в интервале температур 30-1000°C при скоростях нагрева 3-15°C/мин. В качестве газа-носителя использовали азот для обеспечения инертной атмосферы, а для Шубарскольского угля дополнительно проводили опыты в атмосфере кислорода для сравнительной оценки термического поведения образцов. Для характеристики процесса термической деструкции ОМУ выбраны следующие показатели: потери масс образцов в различных температурных интервалах; температура T_{max}, скорость v_{max}, константа скорости k_{max}, соответствующие наибольшей скорости потери массы, т.е. максимумам основного разложения на кривых DTG в точках перегиба; предэкспоненциальный множитель k_0 и энергия активации $E_{акт}$, относящиеся к стадиям основного термического разложения угля.

Методы расчета основываются на схеме деструкции:

А (исходный уголь) → Б (летучий компонент) + В (твердый остаток)

Наличие различных конкурирующих последовательно-параллельных процессов при термохимических превращениях углей (по молекулярному и радикально-цепному механизму) часто приводит к колебаниям суммарного порядка реакции в пределах 0,5-1,5. Описать весь процесс разложения угля одним уравнением 1-го порядка (мономолекулярного превращения) нельзя, поскольку в реальных условиях распад ОМУ происходит при взаимном влиянии веществ различной природы составляющих ОМУ. Но процесс основного термического разложения можно описать уравнением формальной кинетики 1-го порядка и рассчитать $E_{акт}$. В связи с этим, в силу многообразия и сложности физико-химических превращений данные кинетические параметры описывают не определенные реакции, а суммарные процессы термического термического разложения ОМУ, поэтому они рассматриваются как «эффективные параметры» формальной кинетики [13].

Математическую обработку термогравиметрических кривых проводили по следующему алгоритму. Кинетические параметры основного термического разложения ОМУ определяли на основе уравнений неизотермической формальной кинетики [14]. В качестве исходного уравнения использовали закон Аррениуса, описывающий зависимость константы скорости реакции (k) от температуры:

$$k = k_0 e^{-\frac{\searrow}{R}T} \quad (1)$$

где k – предэкспоненциальный множитель; E - энергия активации; T - абсолютная температура.

Уравнение (1) можно представить в дифференциальной форме:

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad (2)$$

где v - скорость процесса, α - степень превращения ОМУ, f (α) - функция степени превращения.

Степень превращения α находим как:

$$\alpha = \frac{\Delta m_i}{\Delta m}$$

Согласно экспериментальным данным [15], процессы основного термического разложения угля протекают по первому порядку, поэтому функция f (α) = 1 - α. Тогда при помощи логарифмирования уравнение (2) преобразуется к виду:

$$\ln\left[\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau}\right] = \ln k_o - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

Уравнение (3) представляет собой линейное уравнение y=b+a·x, в котором:

$$y = \ln\left[\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau}\right], b = \ln k_0, a = -E, x = \frac{1}{R}T \quad (4)$$

Это позволяет уложить экспериментальные точки на прямую, по тангенсу угла наклона которой к оси абсцисс можно вычислить энергию активации процесса, а по отрезку, отсекаемому по оси ординат - предэкспоненту.

Для получения надежных результатов экспериментальные данные рассчитывали по методу наименьших квадратов, согласно которому коэффициенты a и b равны:

$$a = \frac{n\sum_{i=1}^{n} x_i y_i - \sum_{i=1}^{n} x_i \sum_{i=1}^{n} y_i}{n\sum_{i=1}^{n} x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^{n} x_i\right)^2}, \qquad b = \frac{\sum_{i=1}^{n} y_i - a\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \quad (5)$$

Среднеквадратичные ошибки определения a и b (а значит и энергии активации и предэкспоненты) определяли как:

$$S_a = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - ax_i - b)^2}{(n-2)\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - x_{\text{ср}}\right)^2}}$$

$$S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(y_i - ax_i - b)^2 - x_i}{n-2}} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{x_{\text{ср}}^2}{\sum_{i=1}^{n}\left(x_i - x_{\text{ср}}\right)^2}}$$

Исходя из (5) определяли энергию активации и предэкспоненциальный множитель:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^{n}\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau}\right)\cdot\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{R}T - n\sum_{i=1}^{n}\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau}\right)\cdot\frac{1}{R}T}{n\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{1}{R}T\right)^2 - \left(\sum_{i=1}^{n}\frac{1}{R}T\right)^2}$$

$$k_0 = \exp\left[\frac{\sum_{i=1}^{n}\ln\left(\frac{1}{1-\alpha}\cdot\frac{d\alpha}{d\tau}\right) - a\sum_{i=1}^{n}\ln\frac{1}{R}T}{n}\right]$$

Результаты и обсуждение. При анализе термогравиметрических кривых выявлены три стадии основного разложения ОМУ на дифференциальных кривых DTG и DTA, где наблюдаются пики с максимумами скорости потери массы (точки перегиба).

На первой стадии фиксируется эндотермический эффект на кривой DTA с максимумом при температурах T_{max} в интервалах 146-238 °C (для Майкубенского угля), 131-230 °C (для Шубаркольского угля) и 134-226 °C (для Сарыадырского угля). Данный факт связан с испарением воды, выделением кислородсодержащих газов за счет разложения боковых групп макромолекул, (т.к. углерод-кислородные связи наименее стабильны в термическом отношении). На данной стадии происходят преимущественно разрыв связей между основными структурными звеньями, отщепление и частичный распад боковых цепей, частично удаляются O_2, N, S. Выход летучих веществ в этой области температур невелик. Во 2-й стадии наблюдается экзотермический пик с максимумом при 364-460 °C (для Майкубенского угля), 342-439 °C (для Шубаркольского угля) и 357-453 °C (для Сарыадырского угля). Данный пик отвечает за возрастание интенсивности группы реакций термосинтеза вследствие повышения реакционной способности веществ нагреваемой ОМУ. При этом могут происходить реакции распада оксиароматических и гетероциклических фрагментов, а также термохимические превращения гуминовых веществ и синтез на их основе новых более термоустойчивых соединений, увеличение числа непредельных связей, скорость образования летучих веществ при этом увеличивается. На третьей стадии наблюдается эндотермический пик с максимумом при 471-567 °C (для Майкубенского угля), 461-559 °C (для Шубаркольского угля) и 462-553 °C (для Сарыадырского угля). На данной стадии развиваются реакции термораспада наиболее термостабильных органоминеральных комплексов, к концу данной стадии наблюдается выделение основной массы смолы и газообразных углеводородов, процесс завершается с образованием полукокса. При дальнейшем повышении температуры реакции ароматизации и полициклизации интенсифицируются (с отщеплением газообразных продуктов, преимущественно H_2, и в меньшем количестве – CH_4, CO, N_2), происходит формирование более высокомолекулярных полициклических систем сетчатого строения. При скоростях нагрева β от 6 до 15 град/мин (кроме скорости 3 град/мин) на 3-й стадии основного разложения ОМУ пики с максимумом скорости потери массы слабо выражены, что сопряжено с наложением нескольких процессов и невозможностью их раздельной оценки для проведения расчета кинетических параметров. Незначительный пик при более медленной скорости нагрева 3 град/мин позволил рассчитать следующие кинетические параметры: $E_{акт}$ = 166 (±5,7) кДж/моль, $k_0 = 1{,}01 \cdot 10^9$ ($\pm 2{,}1 \cdot 10^7$) $с^{-1}$, $k_{max} = 1{,}41 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ (для Майкубенского угля); $E_{акт}$ = 126 (±4,9) кДж/моль, $k_0 = 1{,}24 \cdot 10^9$ ($\pm 3{,}6 \cdot 10^7$) $с^{-1}$, $k_{max} = 1{,}68 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ (для Шубаркольского угля); $E_{акт}$ = 147 (±5,1) кДж/моль, $k_0 = 1{,}13 \cdot 10^9$ ($\pm 3{,}6 \cdot 10^7$) $с^{-1}$, $k_{max} = 1{,}27 \cdot 10^{-3}$ $с^{-1}$ (для Сарыадырского угля).

Результаты обработки термогравиметрических кривых и расчета по вышеописанной методике представлены в таблицах 1-8 и рисунках 1-5. Для Шубаркольского угля эксперименты проводили в средах азота и кислорода (для сравнения), а для остальных углей − в среде азота.

Анализ полученных данных показывает, что для всех образцов в температурных интервалах 30-300 °C и 600-900 °C потери массы ОМУ почти одинаковы. Однако, в интервале температур 300-600 °C, где наблюдается второй и третий максимумы, наблюдаются более высокие потери массы ОМУ. По видимому, это связано с выделением основной массы паров смолы и газообразных углеводородов с одновременным образованием паров так называемой пирогенетической воды.

Таблица 1 - Потери масс образцов Майкубенского угля в различных температурных интервалах и значения T_{max} на стадиях разложения в среде азота

Скорость нагрева, °C /мин	Потеря массы от навески, %				T_{max}, °C		
	30- 300°C	300-600°C	600-900°C	30-900°C	Стадии разложения		
					1;	2;	3;
3	12,15	24,78	11,97	48,90	146	364	471
6	11,72	25,66	10,04	47,42	181	403	508
9	12,84	26,36	10,18	49,38	205	429	533

Скорость нагрева, °С /мин	Потеря массы от навески, %				T_{max}, °С		
	30- 300°С	300-600°С	600-900°С	30-900°С	Стадии разложения		
					1;	2;	3;
12	11,34	26,03	10,75	48,12	223	448	552
15	11,09	24,53	10,64	46,26	238	460	567

Таблица 2 - Кинетические параметры термодеструкции Майкубенского угля в среде азота

Скорость нагрева, °С/мин	Стадии основного разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	k_{max}, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^2 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль	k_{max}, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^4 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль
3	1,33	2,82±0,11	42,0±0,8	1,12	1,77±0,05	92,0±3,4
6	1,81	8,53±0,72	49,3±2,2	1,16	2,81±0,14	90,8±2,7
9	1,23	1,61±0,12	39,1±2,7	1,21	0,52±0,03	85,6±3,3
12	1,74	2,61±0,14	44,0±2,3	1,43	0,28±0,07	80,3±3,9
15	1,46	1,35±0,12	38,3±1,7	1,40	0,12±0,01	81,0±5,6

Таблица 3 - Потери масс образцов Шубаркольского угля в различных температурных интервалах и значения T_{max} на стадиях разложения в среде азота

Скорость нагрева, °С/мин	Потеря массы от навески, %				T_{max}, ^{0} С		
	30-300°С	300-600°С	600-900°С	30-900°С	Стадии разложения		
					1;	2;	3;
3	13,08	25,67	12,12	50,87	131	342	461
6	12,49	24,89	10,42	47,80	185	389	498
9	12,04	24,78	10,15	46,97	211	407	523
12	11,85	24,49	9,52	45,86	218	426	542
15	11,03	23,37	9,50	43,90	230	439	559

Таблица 4 - Кинетические параметры термодеструкции Шубаркольского угля в среде азота

Скорость нагрева, °С /мин	Стадии основного разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	k_{max}, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^2 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль	k_{max}, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^4 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль
3	1,38	2,82±0,11	47,0±0,9	1,23	1,68±0,08	96,0±3,9
6	1,85	7,83±0,72	45,1±2,5	1,34	2,31±0,12	92,4±3,2
9	1,49	2,13±0,12	41,3±2,3	1,43	1,71±0,04	87,7±4,6
12	1,87	2,84±0,14	43,0±2,8	1,57	0,59±0,06	84,5±3,2
15	1,63	1,58±0,12	38,7±1,9	1,49	0,42±0,02	80,1±4,2

Таблица 5 - Потери масс образцов Шубаркольского угля в различных температурных интервалах и значения T_{max} на стадиях разложения в среде кислорода

Скорость нагрева, °С /мин	Потеря массы от навески, %				T_{max}, °С		
	30-300°С	300-600°С	600-900°С	30-900°С	Стадии разложения		
					1;	2;	3;
3	11,80	28,43	16,73	*56,96*	158	375	479
6	11,25	26,76	14,28	*52,29*	175	412	526
9	10,87	25,32	12,29	*48,48*	190	436	556
12	9,92	24,72	11,83	*46,47*	210	463	571
15	9,18	24,14	11,21	*44,53*	227	509	618

Таблица 6 - Кинетические параметры термодеструкции Шубаркольского угля в среде кислорода

Скорость нагрева, °С /мин	Стадии разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	$k_{пер}$, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^2 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль	$k_{пер}$, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^4 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль
3	1,88	3,12	56,77	2,82	2,13	77,6
6	1,10	5,48	45,48	3,02	1,83	83,1
9	1,31	2,79	44,83	2,17	0,694	72,9
12	2,85	1,05	41,17	1,24	1,25	62,4
15	1,46	1,01	38,37	2,69	1,97	63,4

Таблица 7 - Потери масс образцов Сарыадырского угля в различных температурных интервалах и значения T_{max} на стадиях разложения в среде азота

Скорость нагрева, °С /мин	Потеря массы от навески, %				T_{max}, °С		
	30- 300°С	300-600°С	600-900°С	30-900°С	Стадии разложения		
					1;	2;	3;
3	12,03	24,12	11,43	47,88	134	357	462
6	11,23	25,75	10,24	47,42	178	394	501
9	12,18	25,47	10,56	49,38	201	416	522
12	11,21	26,86	11,37	48,12	218	438	540
15	11,78	24,94	10,15	46,26	226	453	553

Таблица 8 - Кинетические параметры термодеструкции Сарыадырского угля в среде азота

Скорость нагрева, °С /мин	Стадии основного разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	k_{max}, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^2 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль	k_{max}, 10^{-3} $с^{-1}$	k_0, 10^4 $с^{-1}$	Еакт, кДж/моль
3	1,35	2,72±0,13	43,7±0,92	1,23	1,45±0,03	98,2±3,7
6	1,65	7,42±0,64	46,3±2,76	1,19	1,94±0,12	93,3±2,9
9	1,47	1,89±0,11	40,3±2,61	1,34	0,71±0,03	86,8±3,6

	Стадии основного разложения					
12	1,69	2,78±0,18	44,8±2,23	1,52	0,54±0,06	82,6±3,4
15	1,39	1,65±0,06	38,3±1,75	1,32	0,47±0,02	80,1±4,8

Увеличение размера угольных частиц d=0,2-5 мм приводит к небольшому повышению степени разложения ОМУ (6-8%) и не оказывает существенного влияния на кинетику исследуемого процесса. Вместе с тем, при переходе от одной стадии основного разложения к другой при повышении температуры при различных скоростях нагрева отмечается заметное увеличение энергии активации, что видно на примере скорости нагрева 3 град/мин для Майкубенского угля: $E_{акт1}$ = 42,0 кДж/моль → $E_{акт2}$ = 92,0 кДж/моль → $E_{акт3}$ = 166,0 кДж/моль. Разница между активационными барьерами 1-й и 2-й стадий в пределах одинаковых скоростей нагрева составляет 36-48 кДж/моль (таблица 2). При этом, вероятность разрыва определенных типов связей в процессе деструкции заметно возрастает, о чем свидетельствуют различия между предэкспоненциальными множителями 1-й и 2-й стадий (на 1-2 порядка, т.е. $k_{01} \sim 10^2$ с$^{-1}$, $k_{02} \sim 10^3$–10^4 с$^{-1}$).

Повышение скорости нагрева β от 3 до 15 град/мин на всех стадиях разложения ОМУ приводит к сдвигу значений температур T_{max} (соответствующих максимальному разложению) в сторону больших величин ($\Delta T_{max} \approx 100$ °C) и увеличению скорости v_{max} процесса деструкции ОМУ. При этом, аппроксимация точек прямой линией позволяет получить приблизительные зависимости между v_{max} и β, показанные на рисунке 2, с высокими значениями достоверности аппроксимации R^2 (более 0,98). Вместе с тем, разница между величинами скоростей в точках перегиба Δv_{max} на 1-й и 2-й стадиях также растет с повышением скорости нагрева β и взаимосвязь между Δv_{max} и β описывается аналогичной функцией, близкой к линейной (как v_{max} и β). В связи с этим, повышение скорости нагрева оказывает на скорость реализации процесса с более высоким активационным барьером $E_{акт2}$ более существенное влияние, способствуя при этом заметному снижению величин $E_{акт2}$ (например, для Майкубенского: 92,0-81,0 кДж/моль). Однако это не оказывает заметного влияния на общую степень разложения угля, что по всей видимости, связано с компенсацией более высокой скорости меньшей длительностью процесса термолиза (и наоборот).

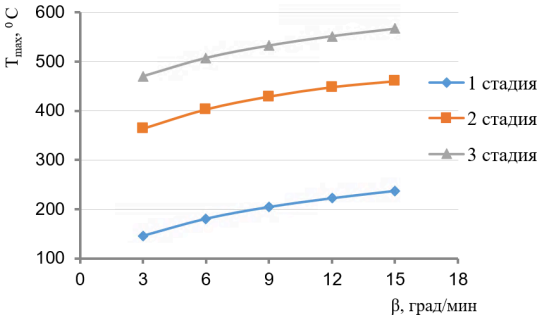


Рис. 1 - Зависимость температуры в точках перегиба от скорости нагрева Майкубенского угля на различных стадиях разложения

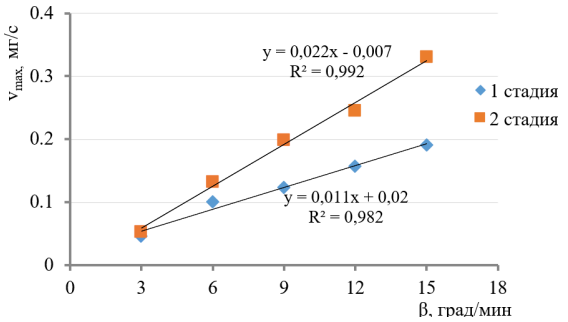


Рис. 2 – Зависимость скорости деструкции в точках перегиба от скорости нагрева Майкубенского угля на различных стадиях разложения

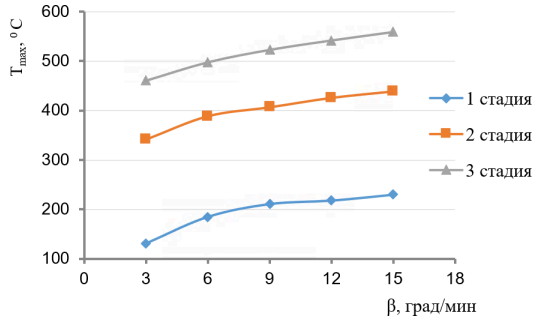


Рис. 3 - Зависимость температуры в точках перегиба от скорости нагрева Шубаркольского угля на различных стадиях разложения

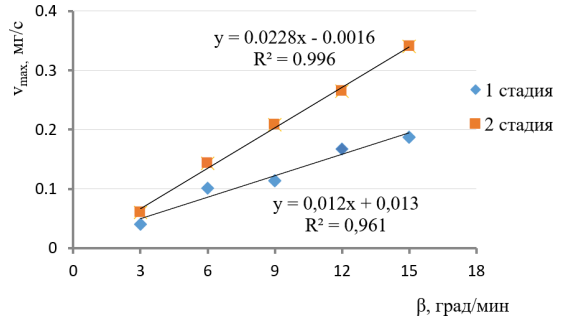


Рис. 4 - Зависимость скорости деструкции в точках перегиба от скорости нагрева Шубаркольского угля на различных стадиях разложения

Повышение скорости нагрева для Шубаркольского угля, как в среде азота, так и кислорода, приводит к некоторому снижению потери массы ОМУ – с 50,87-43,9 % и 56,96-44,53 % для азота и кислорода соответственно (рисунок 5). Отсюда видно, что на степень конверсии угля при термолизе существенно влияет время пребывания частиц угля. Вместе с тем, общие потери массы ОМУ в среде кислорода превышают аналогичные в среде азота, что объясняется окислительным действием первого. Данное различие более заметно особенно при низких скоростях нагрева 3 и 6 °С.

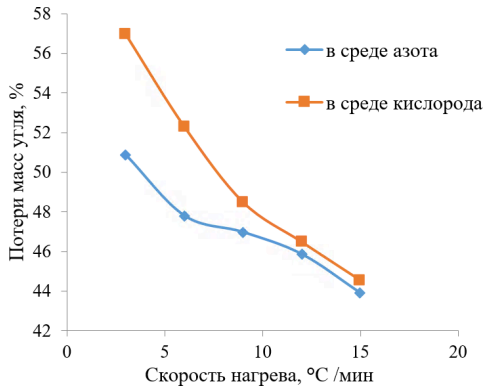


Рис. 5 - Значения потери масс образцов Шубаркольского угля при скоростях нагрева 6-15 °С/мин в средах азота и кислорода

,

Выводы. Исследовано влияние температуры и скорости нагрева углей различных месторождений на кинетические параметры процесса термической деструкции ОМУ. Установлено, что увеличение размера угольных частиц приводит лишь к незначительному повышению степени термического разложения органической массы угля и практически не оказывает влияния на кинетику процесса. Показано, что повышение скорости нагрева приводит к увеличению температуры максимальной скорости разложения (T_{max}) и максимальной скорости термической деструкции (v_{max}), а также к снижению энергии активации на стадиях основного разложения угля. Установлено, что энергия активации возрастает при переходе от первой к последующим стадиям термической деструкции, что свидетельствует о многостадийном характере пиролиза углей. Это указывает на последовательное вовлечение в процесс термического разложения структурных фрагментов органической массы угля с различной прочностью химических связей, что согласуется с современными представлениями о механизме пиролиза углей. Выявлено, что зависимости максимальной скорости термической деструкции от скорости нагрева образцов описываются линейными функциями с высокой степенью аппроксимации. При этом повышение скорости нагрева способствует интенсификации процесса термической деструкции органической массы угля за счет увеличения скорости разложения и сокращения продолжительности процесса.

Таким образом, полученные результаты расширяют представления о кинетических особенностях термической деструкции углей различной степени метаморфизма. Установленные кинетические закономерности могут быть использованы при математическом моделировании термохимических процессов, таких как пиролиз и газификация угля, а также при выборе и обосновании рациональных режимов их термохимической переработки угольного сырья.

Литература

1. Barneto A.G., Moltó J., Ariza J., Conesa J.A. Thermogravimetric monitoring of oil refinery sludge // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.-2014.- Vol.105.- P. 8-13. DOI 10.1016/j.jaap.2013.09.007.
2. Herrington P.R., Ball G.F.A., Patrick J.E. Determination of the relative oxidative stability of petroleum bitumens by thermogravimetry \// Thermochimica Acta.-1992. - Vol.202. - P. 201-213. DOI 10.1016/0040-6031(92)85164-Q.
3. Soria-Verdugo A., Goos E., Morato-Godino A., García-Hernando N., Riedel U. Pyrolysis of biofuels of the future: sewage sludge and microalgae - thermogravimetric analysis and modelling of the pyrolysis under different temperature conditions // Energy Conversion and Management.- 2017. - Vol. 138. - P. 261-272. DOI 10.1016/j.enconman.2017.01.059.
4. Chen J.B., Mu L., Cai J., Yin H. Thermal characteristics and kinetics of refining and chemicals wastewater, lignite and their blends during combustion // Energy Conversion and Management.-2015. - Vol.100. - P. 201-211. DOI 10.1016/j.enconman.2015.05.016.
5. Morin M., et al. Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions // Fuel.-2017. - Vol. 203. - P. 522-536. DOI 10.1016/j.fuel.2017.04.134.

6. Casal M.D., Vega M.F., Diaz-Faes E., Barriocanal C. The influence of chemical structure on the kinetics of coal pyrolysis // International Journal of Coal Geology.-2018. - Vol.195. - P. 415-422. DOI 10.1016/j.coal.2018.06.014.
7. Tyanakh S., Baikenov M.I., Gulmaliev A.M., Ma F.-Y., Musina G., Khamitova T.O., Bolatbay A.N. Kinetics of thermolysis of a low-temperature tar in the presence of a catalyzer agent with deposited metals // Bulletin of the University of Karaganda - Chemistry.- 2022. - Vol.108(4). - P. 89-98. DOI 10.31489/2022Ch4/4-22-19.
8. Azam M., Ashraf A., Setoodeh Jahromy S., Raza W., Khalid H., Raza N., Winter F. Isoconversional nonisothermal kinetic analysis of municipal solid waste, refuse-derived fuel, and coal // Energy Science & Engineering.-2020.-Vol.8(10).- P.3377-3768. DOI 10.1002/ese3.778.
9. Hu L., Wei X.-Y., Guo X.-H., Lv H.-P., Wang G.-H. Investigation on the kinetic behavior, thermodynamic and volatile products analysis of chili straw waste pyrolysis // Journal of Environmental Chemical Engineering.-2021.-Vol.9(5):105859. DOI 10.1016/j.jece.2021.105859.
10. Aboyade A.O., Carrier M., Meyer E.L., Knoetze J.H., Görgens J.F. Model fitting kinetic analysis and characterisation of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues // Thermochimica Acta. - 2012.- Vol.530. - P. 95-106. DOI 10.1016/j.tca.2011.12.007.
11. Li B., Liu G., Gao W., Cong H.-Y., Bi M.-S., Ma L., Deng J., Shu C.-M. Study of combustion behaviour and kinetics modelling of Chinese Gongwusu coal gangue: model-fitting and model-free approaches // Fuel. 2020. • Vol.268:117284. DOI 10.1016/j.fuel.2020.117284.
12. Zhou R., Huang B., Ding Y., Li W., Mu J. Thermal decomposition mechanism and kinetics study of plastic waste chlorinated polyvinyl chloride // Polymers. −2019.-Vol. 11(12):2080. DOI 10.3390/polym11122080.
13. Гюльмалиев А.М., Головин Г.С., Гладун Т.Г. Теоретические основы химии угля. - М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. - 556 с. ISBN 5-7418-0243-5
14. Шевкопляс В.Н. Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа // Вопр. химии и хим. технологии. - 2007. - № 2. - С. 179-183.
15. Popat Y.R., Sunavala P.D. Mathematical models for coal devolatization and temperature distribution in coke ovens// Indian Journal of Chemical Technology.- 1999. - V.6. – P.247-255.

References

1. Barneto A.G., Moltó J., Ariza J., Conesa J.A. Thermogravimetric monitoring of oil refinery sludge // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. −2014.- Vol.105.- P. 8-13. DOI 10.1016/j.jaap.2013.09.007.
2. Herrington P.R., Ball G.F.A., Patrick J.E. Determination of the relative oxidative stability of petroleum bitumens by thermogravimetry \// Thermochimica Acta. −1992. - Vol.202. - P. 201-213. DOI 10.1016/0040-6031(92)85164-Q.
3. Soria-Verdugo A., Goos E., Morato-Godino A., García-Hernando N., Riedel U. Pyrolysis of biofuels of the future: sewage sludge and microalgae - thermogravimetric analysis and modelling of the pyrolysis under different temperature conditions // Energy Conversion and Management. - 2017. - Vol. 138. - P. 261-272. DOI 10.1016/j.enconman.2017.01.059.
4. Chen J.B., Mu L., Cai J., Yin H. Thermal characteristics and kinetics of refining and chemicals wastewater, lignite and their blends during combustion // Energy Conversion and Management. −2015. - Vol.100. - P. 201-211. DOI 10.1016/j.enconman.2015.05.016.
5. Morin M., et al. Kinetic study and modelling of char combustion in TGA in isothermal conditions // Fuel. - 2017. - Vol. 203. - P. 522-536. DOI 10.1016/j.fuel.2017.04.134.
6. Casal M.D., Vega M.F., Diaz-Faes E., Barriocanal C. The influence of chemical structure on the kinetics of coal pyrolysis // International Journal of Coal Geology.-2018. - Vol.195. - P. 415-422. DOI 10.1016/j.coal.2018.06.014.
7. Tyanakh S., Baikenov M.I., Gulmaliev A.M., Ma F.-Y., Musina G., Khamitova T.O., Bolatbay A.N. Kinetics of thermolysis of a low-temperature tar in the presence of a catalyzer agent with deposited metals // Bulletin of the University of Karaganda - Chemistry. - 2022. Vol.108(4). - P. 89-98. DOI 10.31489/2022Ch4/4-22-19.
8. Azam M., Ashraf A., Setoodeh Jahromy S., Raza W., Khalid H., Raza N., Winter F. Isoconversional nonisothermal kinetic analysis of municipal solid waste, refuse-derived fuel, and coal // Energy Science & Engineering. −2020.-Vol.8(10). - P.3377-3768. DOI 10.1002/ese3.778.

9. Hu L., Wei X.-Y., Guo X.-H., Lv H.-P., Wang G.-H. Investigation on the kinetic behavior, thermodynamic and volatile products analysis of chili straw waste pyrolysis // Journal of Environmental Chemical Engineering. −2021.-Vol.9(5):105859. DOI 10.1016/j.jece.2021.105859.
10. Aboyade A.O., Carrier M., Meyer E.L., Knoetze J.H., Görgens J.F. Model fitting kinetic analysis and characterisation of the devolatilization of coal blends with corn and sugarcane residues // Thermochimica Acta. - 2012.- Vol.530. - P. 95-106. DOI 10.1016/j.tca.2011.12.007.
11. Li B., Liu G., Gao W., Cong H.-Y., Bi M.-S., Ma L., Deng J., Shu C.-M. Study of combustion behaviour and kinetics modelling of Chinese Gongwusu coal gangue: model-fitting and model-free approaches // Fuel. 2020. • Vol.268:117284. DOI 10.1016/j.fuel.2020.117284.
12. Zhou R., Huang B., Ding Y., Li W., Mu J. Thermal decomposition mechanism and kinetics study of plastic waste chlorinated polyvinyl chloride // Polymers. −2019.-Vol. 11(12):2080. DOI 10.3390/polym11122080.
13. Gjul'maliev A.M., Golovin G.S., Gladun T.G. Teoreticheskie osnovy himii uglja. - M.: Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta, 2003. - 556 s. ISBN 5-7418-0243-5. [in Russian]
14. Shevkopljas V.N. Raschet osnovnyh kineticheskih parametrov tverdyh topliv po dannym derivatograficheskogo analiza // Vopr. himii i him. tehnologii. - 2007.- № 2. - S. 179-183.[in Russian]
15. Popat Y.R., Sunavala P.D. Mathematical models for coal devolatization and temperature distribution in coke ovens// Indian Journal of Chemical Technology.- 1999. - V.6. – P.247-255.

Информация об авторах

Кусенова А.С. - кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Карагандинский технический университет им. А.Сагинова, Караганда, Казахстан, e-mail: kussenovaassiya@gmail.com;

Салькеева А.К.- кандидат физико-математических наук, ассоциированный профессор, Карагандинский технический университет им. А.Сагинова, Караганда, Казахстан, e-mail: salkeeva58@mail.ru;

Нургалиев Н.У.- кандидат химических наук, ассоциированный профессор, Казахский университет технологии и бизнеса им. К.Кулажанова, Астана, Казахстан, e-mail: nurgaliev_nao@mail.ru;

Нургазина Г.М.- доктор PhD, и.о. асс.профессора,Международный университет Астана, Астана, Казахстан, e-mail: ast.gulnar@mail.ru.

Information about the authors

Kussenova A. S. - Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, A.Saginov Karaganda technical University, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: kussenovaassiya@gmail.com;

Salkeyeva A. K.- Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, A.Saginov Karaganda technical University, Karaganda, Kazakhstan, e-mail: salkeeva58@mail.ru;

Nurgaliyev N. U.- Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, K.Kulazhanov Kazakh University of Technology and Business, Astana, Kazakhstan, e-mail: nurgaliev_nao@mail.ru;

Nurgazina G. M.- PhD, Acting Associate Professor, Astana International University, Astana, Kazakhstan, e-mail: ast.gulnar@mail.ru.