

**The kinetics of the thermal decomposition process of shale of the Kendyrlyk deposits**  
**Nurgaliyev N.<sup>1</sup>, Yermagambet B.<sup>2</sup>, Kassenov B.<sup>3</sup>, Kassenova Zh.<sup>4</sup>, Zikirina A.<sup>5</sup>**  
**(Republic of Kazakhstan)**

**Кинетика процесса термического разложения сланца Кендырлыкского месторождения**

**Нургалиев Н. У.<sup>1</sup>, Ермагамбет Б. Т.<sup>2</sup>, Касенов Б. К.<sup>3</sup>, Касенова Ж. М.<sup>4</sup>,  
Зикирина А. М.<sup>5</sup> (Республика Казахстан)**

<sup>1</sup>Нургалиев Нуркен Утеуович / Nurgaliyev Nurken – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;

<sup>2</sup>Ермагамбет Болат Толеуханұлы / Yermagambet Bolat – доктор химических наук, профессор, директор,  
Институт химии угля и технологии, г. Астана;

<sup>3</sup>Касенов Булат Кунурович / Kassenov Bulat – доктор химических наук, профессор,  
Химико-металлургический институт им. Ж. Абишева, г. Караганда;

<sup>4</sup>Касенова Жанар Муратбековна / Kassenova Zhanar – магистр техники и технологии,  
Институт химии угля и технологии, г. Астана;

<sup>5</sup>Зикирина Айнура Мухаметжановна / Zikirina Ainur – магистр физических наук, преподаватель,  
кафедра химии и физики, факультет компьютерных систем и программного обеспечения,  
Агротехнический университет им. С. Сейфуллина, г. Астана, Республика Казахстан

**Аннотация:** в статье с использованием термического анализа изучено влияние температуры и скорости нагрева на кинетические параметры процесса термической деструкции сланца месторождения Кендырлык. Установлено, что скорость нагрева образцов сланца заметно влияет на температуру и скорость процесса.

**Abstract:** in this article, using thermal analysis, the effect of temperature and heating rate on the kinetic parameters of the process of thermal degradation Kendyrlyk shale deposits was studied. It found that the heating rate of the shale samples noticeably affects on the temperature and process speed.

**Ключевые слова:** сланец, термическая деструкция, кинетические параметры, стадии разложения, скорость нагрева.

**Keywords:** shale, thermal degradation, the kinetic parameters, stages of decomposition, the heating rate.

Для исследования процесса термического разложения твердых веществ применяются как изотермические, так и неизотермические методы. В настоящее время широкое распространение получили неизотермические методы, позволяющие за относительно короткое время получить большую информацию о характере процесса разложения с регистрацией всех стадий превращения в широком температурном диапазоне [1]. Наиболее распространены дифференциально-термический и термогравиметрический методы анализа. Применение этих методов позволяет рассчитать кинетические параметры соответствующих процессов, тепловые эффекты реакции, температуру начала разложения и другие важные характеристики [2].

Целью настоящей работы является исследование кинетики термического разложения сланца месторождения Кендырлык (Казахстан).

Эксперименты проводили на термогравиметрическом анализаторе «Thermoster Eltra» (Германия) в инертной среде азота при разных скоростях нагрева в пределах 3-15 град./мин. и фракциях сланцев с размерами гранул  $d=0,2-5$  мм. Нагрев образцов проводился в керамических тиглях в интервале температур 25-900<sup>0</sup>С в инертной среде азота. Навеска образцов составляла 1 грамм.

Кинетические параметры основного термического разложения сланцев определяли на основе уравнений неизотермической формальной кинетики [3]. В качестве исходного уравнения используется закон Аррениуса, описывающий зависимость константы скорости реакции ( $k$ ) от температуры:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (1)$$

где  $k_0$  – предэкспоненциальный множитель;  $E$  – энергия активации;  $T$  – абсолютная температура.

Уравнение (1) можно представить в дифференциальной форме:

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

где  $v$  – скорость процесса,  $\alpha$  – степень превращения твердого топлива,

$f(\alpha)$  – функция степени превращения.

Согласно экспериментальным данным [3], процессы основного термического разложения твердого топлива протекают по первому порядку, поэтому функция  $f(\alpha) = 1 - \alpha$ . Тогда при помощи логарифмирования уравнение (2) преобразуется к виду [4]:

$$\ln \left[ \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{d\tau} \right] = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \quad (3)$$

где  $\alpha$  – степень превращения органической массы сланцев.

Уравнение (3) представляет собой линейное уравнение  $y=b+a \cdot x$ , в котором  $y = \ln \left[ \frac{1}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right]$ ,  $b =$

$\ln k_0$ ,  $a = -E$ ,  $x = 1/RT$ , что 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 среднеквадратичные ошибки определения основных кинетических параметров разложения сланцев рассчитывали по методу наименьших квадратов.

При анализе кривых выявлены три стадии основного разложения сланца Кендырлыкского месторождения на дифференциальных кривых DTG, где наблюдаются пики с максимумами скорости потери массы и температурах  $T_{max}$  (точки перегиба).

При скоростях нагрева  $\beta$  от 6 до 15 град/мин на 3-й стадии разложения сланца при температурах  $T_{max}$  в интервале 363-452 °С пики с максимумом скорости потери массы слабо выражены с тенденцией уменьшения при росте  $\beta$ . Это сопряжено с наложением нескольких процессов и невозможностью их отдельной оценки для проведения расчета кинетических параметров.

Характеристики Кендырлыкского сланца приведены таблице 1.

Таблица 1. Характеристики Кендырлыкского сланца

Месторождение	Состав сланца, %									Теплота сгорания, низшая (ккал/кг)
	$W_t$	$A^r$	$V_f^{da}$	$C_{daf}$	$O_f^{da}$	$H_{daf}$	$N_{daf}$	$S_{daf}$	$Q_{cr}$	
Кендырлык	9,34	64,23	20,17	76,88	12,37	9,27	1,25	0,23	1720	

Результаты обработки кривых DTG и расчета в соответствии с уравнением (3) представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2. Потери масс образцов Кендырлыкского сланца и значения  $T_{max}$  на стадиях разложения

Скорость нагрева, °С /мин	Потеря массы от навески, %				$T_{max}$ , °С		
	30- 300°С	300-500°С	500-700°С	30-700°С	Стадии разложения		
					1	2	3
3	3,18	10,53	4,61	18,32	107	241	363
6	3,05	10,48	4,17	17,70	126	274	395
9	3,12	10,24	3,98	17,34	139	301	418
12	2,86	10,13	4,07	17,06	147	326	437
15	2,48	10,37	3,61	16,46	178	349	452

Таблица 3. Кинетические параметры термической деструкции Кендырлыкского сланца

Скорость нагрева, °С /мин	Стадии основного разложения					
	1 стадия			2 стадия		
	$k_{max,1}$ , $10^{-3} c^{-1}$	$k_0$ , $10^2 c^{-1}$	$E_{акт,1}$ , кДж/моль	$k_{max,2}$ , $10^{-3} c^{-1}$	$k_0$ , $10^4 c^{-1}$	$E_{акт,2}$ , кДж/моль
3	1,26	3,14±0,17	39,4±1,26	1,47	2,64±0,08	94,1±3,2
6	1,19	5,82±0,41	42,7±2,38	1,25	2,17±0,13	91,8±3,5
9	1,34	2,74±0,15	36,1±2,14	1,34	1,94±0,08	87,4±3,4
12	1,27	2,19±0,14	45,2±2,53	1,47	0,63±0,03	84,2±3,8
15	1,43	1,26±0,08	39,7±1,69	1,65	1,29±0,07	82,9±4,2

Анализ полученных данных показывает, что для всех образцов в температурных интервалах 30-300°С потери массы сланца имеют наименьшие значения (таблица 2). В интервале температур 300-500°С, где наблюдаются в основном второй и третий максимумы, имеются более высокие потери массы сланцев. По-видимому, это связано с выделением основной массы паров смолы и газообразных углеводородов с одновременным образованием паров так называемой пирогенетической воды.

При переходе от одной стадии основного разложения к другой при повышении температуры при различных скоростях нагрева отмечается заметное увеличение  $E_{\text{акт}}$ . Разница между активационными барьерами 1-й и 2-й стадий в пределах одинаковых скоростей нагрева составляет 39-55 кДж/моль (таблица 3). Увеличение скорости нагрева способствует снижению величин  $E_{\text{акт}}$  на 2-й стадии разложения (94,1-82,9 кДж/моль). В целом можно отметить, что рассчитанные значения энергии активации соизмеримы с энергиями химических связей. Вероятность разрыва определенных типов связей в процессе деструкции заметно возрастает, о чем свидетельствуют различия между значениями  $k_0$  на 1-й и 2-й стадиях (на 1-2 порядка, т.е.  $k_{01} \sim 10^2 \text{ c}^{-1}$ ,  $k_{02} \sim 10^4 \text{ c}^{-1}$ ).

Повышение скорости нагрева  $\beta$  от 3 до 15 град/мин на всех стадиях разложения приводит к сдвигу значений температур  $T_{\text{max}}$  (соответствующих максимальному разложению) в сторону больших величин ( $\Delta T_{\text{max}} \approx 100^0 \text{ C}$ ) и увеличению скорости  $v_{\text{max}}$  процесса деструкции сланца (в точке перегиба). Величина скорости  $v_{\text{max}}$  на 2-й стадии выше, чем на 1-й. Однако это не оказывает столь существенного влияния на общую степень разложения сланца (табл. 2), что по всей видимости, связано с компенсацией более высокой скорости меньшей длительностью процесса термолитиза.

### *Литература*

1. *Kairbekov Z. K., Yemeliyanova V. S., Mylytkbaeva Z. K., Bayzhomartov B. B.* Thermocatalytic processing of brown coal and combustible slate of the «Kenderlik» deposit // *Technical sciences*, 2012. № 9. P. 924-926.
2. *Глуценко И. М.* / Теоретические основы технологии горючих ископаемых: Учебник для вузов. М.: Металлургия, 1990. 296 с.
3. *Гольмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г.* Теоретические основы химии угля. М.: Издательство Московского государственного горного университета, 2003. 556 с.
4. *Шевкопляс В. Н.* Расчет основных кинетических параметров твердых топлив по данным дериватографического анализа // *Вопр. химии и хим. Технологии*, 2007. № 2. С. 179-183.