

УДК 541.124

DOI: 10.15372/ChUR2019190

## Кинетическое исследование термического разложения низкометаморфизованных углей Монголии и Тывы

О. Ю. ФЕТИСОВА, П. Н. КУЗНЕЦОВ, Н. В. ЧЕСНОКОВ

*Красноярский научный центр СО РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск (Россия)**E-mail: fetisova@icct.ru*

### Аннотация

Методами термического анализа исследован процесс термоллиза бурого угля Багануурского месторождения Монголии и газового угля Улуг-Хемского месторождения Тывы. Установлена стадийность терморазложения в условиях программируемого нагрева до 900 °С в атмосфере аргона. С использованием безмодельных и изоконверсионных методов Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) и Киссинджер–Акахиры–Суноз (КАС) установлена зависимость энергии активации от степени разложения углей, определены кинетические параметры пиролиза. В диапазоне относительной степени конверсии углей от 0.1 до 0.9 средние величины энергии активации пиролиза для бурого и газового углей составили 186 и 239 кДж/моль (метод ОФУ) и 182 и 238 кДж/моль (метод КАС) соответственно. Выявлено наличие кинетического компенсационного эффекта, который может быть обусловлен многокомпонентным и полифункциональным составом углей.

**Ключевые слова:** уголь, термическое разложение, дифференциальная термогравиметрия, кинетика, энергия активации, компенсационный эффект

### ВВЕДЕНИЕ

Производство углеродных материалов и композитов на их основе в значительной степени базируется на использовании ароматических соединений и их смесей. Потребности в производных моноциклических ароматических структур обеспечиваются в основном нефтехимическими продуктами (на 90 %), а в би- и полициклических – преимущественно (на 95 %) компонентами коксохимической смолы, являющейся побочным продуктом производства металлургического кокса. Современные высокотехнологичные углеродные материалы и композиты преимущественно получают с использованием поликонденсированных ароматических углеводородов, которые содержатся в нелетучем остатке каменноугольной смолы – каменноугольном пеке.

В последние годы в большинстве стран (за исключением Китая) наблюдается устойчивая тенденция уменьшения производства каменноугольной смолы и пека из-за сокращения расхода

дорогостоящего металлургического кокса в доменном производстве чугуна и стали [1]. В перспективе увеличение количества доменных печей с вдуванием в горн пылевидного угля, природного газа и нефтяных фракций (в качестве восстановителей для частичной замены кокса), а также масштабное развитие конкурирующих недоменных процессов получения металла путем прямого восстановительного плавления с использованием водорода и природного газа и плавки в электродуговых печах будет способствовать дальнейшему значительному уменьшению потребности в коксе и, следовательно, возможному свертыванию производства каменноугольной смолы [1].

Вместе с тем потребности в каменноугольной смоле и пеке как источниках поликонденсированных ароматических углеводородов, требования к их качеству непрерывно возрастают в различных отраслях промышленности для получения высокотехнологичных углеродных материалов различного назначения. Это опреде-

ляет настоятельную необходимость разработки альтернативных способов получения заменителей полиароматического коксохимического сырья, включая пеки, минуя процесс коксования.

Для этой цели перспективны такие процессы, как полукоксование и термическое растворение. Органическая масса углей содержит мономерные, олигомерные и мультимерные ароматические и гетероциклические молекулы, ассоциированные различными валентными сшивками и межмолекулярными взаимодействиями в полимероподобное твердое тело гетерогенного состава и нерегулярного пространственного строения. Вследствие сложного состава для создания эффективных и селективных процессов переработки важны детальные сведения о кинетике разложения их органической массы под действием температуры.

При изучении кинетики пиролиза органических материалов широко используется метод термогравиметрического анализа (ТГА), как в изотермическом, так и в динамическом режимах [2–5]. Широкое распространение получил экспрессный метод динамической термогравиметрии. Предложенные способы определения кинетических параметров неизотермического пиролиза можно разделить на модельные (model-fitting) и безмодельные, или изоконверсионные (model-free) [6]. При применении модельного метода достаточно провести одно термоаналитическое измерение (методы Фримана–Кэррола [7], Коутса–Редферна [8]). В общем случае задача определения констант сводится к подбору и “подгонке” математической модели для скорости реакции под экспериментально полученную кинетическую кривую или ее отдельные участки [9]. Вместе с тем кинетический анализ с использованием изоконверсионных методов не позволяет оценить динамику пиролиза угля на разных этапах, поскольку получаемое общее значение кажущейся энергии активации есть сложная функция реакций, протекающих на отдельных стадиях. Безмодельные методы расчета кинетических параметров (методы Киссинджера [10], Киссинджера–Акахиры–Суноз [11], Озавы–Флинна–Уолла [12, 13]) требуют построения кинетических кривых при разных скоростях нагрева. К несомненному их достоинству можно отнести возможность определения кинетических характеристик для каждого значения степени конверсии вещества, т. е. для разных этапов разложения.

Почти все методы расчета кинетических параметров по данным ТГА в изотермических ус-

ловиях основаны на применении уравнения для скорости реакции вида

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

где  $\alpha$  – относительная степень конверсии вещества;  $T$  – абсолютная температура;  $A$  – предэкспоненциальный множитель;  $E_a$  – энергия активации;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $t$  – время;  $f(\alpha)$  – математическая модель безразмерной кинетической функции [14].

В неизотермических условиях, при постоянной скорости нагрева вводят множитель ( $\beta$ ), характеризующий скорость нагрева:

$$\beta = \frac{dT}{dt} \quad (2)$$

Выражение для динамического нагрева:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{d\alpha}{dt} \frac{dt}{dT} = \frac{1}{\beta} \frac{d\alpha}{dt} \quad (3)$$

Подставляя (3) в (1), определяем скорость процесса в неизотермических условиях:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

Математические модели, используемые для определения кинетических характеристик полимеров, в приложении к пиролизу углей вызывают определенные трудности из-за их сложного строения, многообразия типов химических связей и одновременно протекающих реакций [2–4, 15]. Поэтому выработка рекомендаций для выбора и разработки адекватной кинетической модели пиролиза и формирование унифицированного банка данных кинетических коэффициентов являются важной исследовательской задачей.

Цель настоящей работы – изучение кинетики термического разложения двух образцов низкометаморфизованных углей с использованием модель-независимых методов Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) и Киссинджера–Акахиры–Суноз (КАС).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования выбраны бурый уголь Багануурского угольного разреза Монголии (Б) и каменный газовый уголь Улуг-Хемского месторождения Тывы (Г). Отобранные образцы относятся к витринитовому типу и обычно рассматриваются в качестве предпочтительного реакционноспособного сырья для процессов пиролиза и термохимической переработки. Каменный газовый уголь обладает способностью спекаться, толщина пластического слоя составляет 10 мм. Бурый уголь не спекается. В опытах использовали измельчен-

ные (размер частиц <0.2 мм) и высушенные в вакуумном шкафу пробы.

Влажность, зольность и содержание летучих веществ в исследуемых пробах определяли по стандартным методикам. Элементный анализ осуществляли на анализаторе Flash EA 1112 (Thermo Finnigan, США). Параметры пространственного надмолекулярного строения органической массы углей рассчитывали по дифрактограммам, снятым на приборе X'Pert PRO (PANalytical, Нидерланды) в  $\text{CuK}_\alpha$ -излучении в области углов  $2\theta$  от 7 до  $52^\circ$ . Обработку дифрактограмм и расчет структурных показателей проводили по методике, описанной в [16].

Термогравиметрическое исследование проводили с помощью прибора STA 449 F1 Jupiter (Netzsch, Германия) в корундовых тиглях в интервале температур 298–1173 К в потоке аргона (скорость потока защитного и продувочного газов 20 и 50 мл/мин соответственно). Обработка результатов измерений выполнена с помощью пакета программ Netzsch Proteus Thermal Analysis 5.1.0, поставляемого с прибором. Кинетические характеристики определяли на основе ТГ-данных, полученных при трех разных скоростях нагрева: 5, 10 и 20  $^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Расчеты выполнены с использованием программ Excel 2007 и OriginPro 8.

Кинетическую обработку результатов ТГ/ДТГ-анализа осуществляли с использованием модель-независимых методов ОФУ и КАС.

Изоконверсионный метод ОФУ основан на анализе температурной зависимости относительной степени конверсии  $\alpha$ , измеренной при различных скоростях нагрева  $\beta$ . В соответствии с теорией ОФУ, для расчета энергии активации используется уравнение вида

$$\ln(\beta_i) = \ln\left(\frac{A_\alpha E_\alpha}{Rg(\alpha)}\right) - 5.331 - 1.052 \frac{E_\alpha}{RT_{ai}} \quad (5)$$

Здесь  $\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_f}$ , где  $m_0$  – начальная масса образца;  $m$  – текущее значение массы при температуре  $T$ ;  $m_f$  – масса образца после завершения процесса термодеструкции;  $g(\alpha)$  – постоянная при данном значении степени конверсии. Индексы  $i$  и  $\alpha$  обозначают используемые значения скорости нагревания и полученные степени конверсии соответственно. Энергия активации определяется по углу наклона прямой, построенной в координатах  $(\ln \beta, (1/T))$ , при этом не требуется знания порядка реакции.

В методе КАС определение энергии активации термолитиза строится на использовании уравнения

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{ai}^2}\right) = -\frac{E_\alpha}{RT_{ai}} + \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_\alpha g(\alpha)}\right) \quad (6)$$

Энергия активации термического разложения исследуемого образца определяется величиной угла наклона прямой, построенной в координатах  $(\ln(\beta_i/T_{ai}^2), (1/T_{ai}))$  для ряда значений  $\alpha$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Показатели технического анализа и элементный состав углей приведены в табл. 1. При близком содержании летучих веществ, серы и азота бурый уголь (Б) месторождения Багануур содержал меньше углерода и больше кислорода, что отражало его более низкую степень углефикации в сравнении с каменным газовым углем (Г) Улуг-Хемского месторождения.

На дифрактограммах углей наблюдаются широкие рефлексии в области углов  $2\theta$  от 7 до  $34^\circ$  и в области от 34 до  $52^\circ$ , обусловленные определенным меж- и внутримолекулярным упорядочением фрагментов органической массы соответственно (рис. 1). При разложении широкого рефлекса в области  $2\theta$  от 7 до  $34^\circ$  на Гауссовы составляющие выделены три компонента, которые, согласно [16], относят к сравнительно упорядоченной графитоподобной компоненте ( $\text{C}_{\text{граф}}$  с максимумом при  $2\theta = 25^\circ$ ), представляющей пачки упакованных плоских полиароматических молекул, и к двум малоупорядоченным  $\gamma$ -компонентам (максимумы при  $2\theta \approx 17$ – $18$  и  $8$ – $11^\circ$ ), расположенным на периферии пакетов. Из величин площадей под пиками Гауссовых функций определяли относительные содержания соответствующих структур.

Полученные характеристики пространственного строения углей приведены в табл. 2. Доли относительно упорядоченных пакетов из поли-

ТАБЛИЦА 1

Технический и элементный анализы образцов бурого и газового углей

Образец	$A^d$ , %	$V^{\text{daf}}$ , %	Элементный состав (на сухую беззольную массу), мас. %				
			C	H	N	S	$O_{\text{dif}}$
Б	5.7	46.0	70.9	5.2	1.0	0.5	22.4
Г	10.4	45.2	78.0	6.2	1.2	0.3	14.3

Примечания. 1.  $A^d$  – зольность на сухую пробу,  $V^{\text{daf}}$  – выход летучих веществ,  $O_{\text{dif}}$  – кислород по разности. 2. Здесь и в табл. 2–6: Б – бурый уголь Багануурского месторождения Монголии, Г – каменный газовый уголь Улуг-Хемского месторождения Тывы.

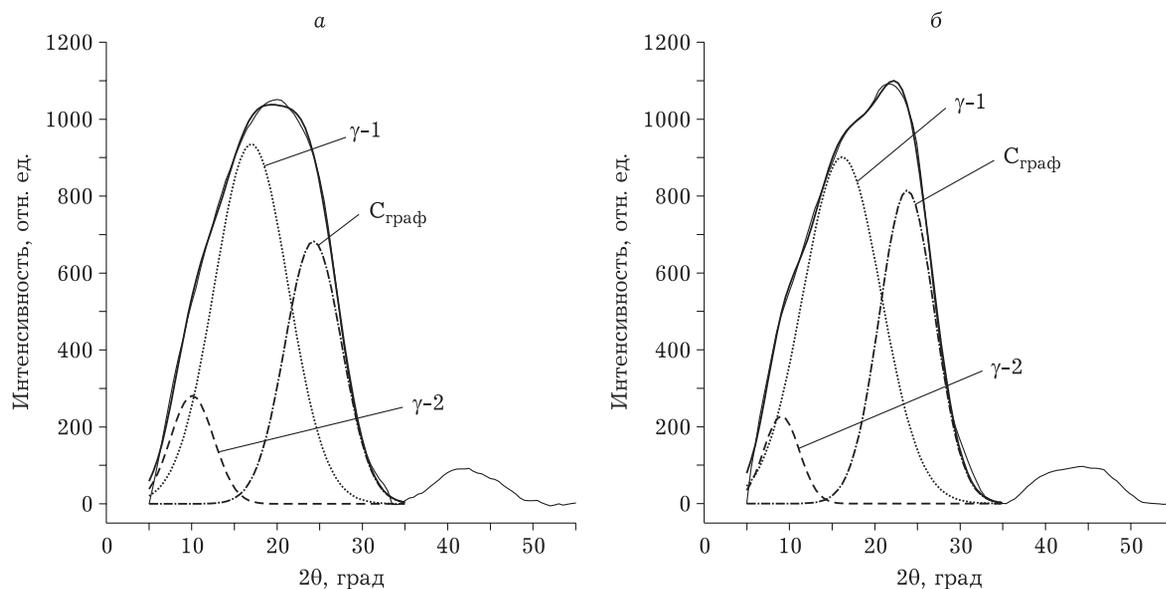


Рис. 1. Фрагменты дифрактограмм бурого (а) и каменного газового (б) углей разложением на Гауссовы составляющие.

ароматических молекул составили 29 % для бурого угля и 36 % для каменного газового, что, как принято считать [17], отражает степень ароматичности. Основная часть органической массы углей (ОМУ) для обоих образцов представлена неупорядоченными  $\gamma$ -структурами (71 % для бурого и 64 % для газового), которые, в соответствии с [16], содержат малые ароматические фрагменты, а также алифатические и кислородсодержащие группы, локализованные на периферии полиароматических пакетов. Диаметр пакетов и число слоев-графенов в пакетах в каменном газовом и буром углях составляли 18.6 и 15.9 Å и 4.1 и 3.7 соответственно.

На рис. 2 показаны ТГ- и ДТГ-кривые, иллюстрирующие зависимость убыли и скорости убыли массы углей от температуры. Профили кривых ТГ и ДТГ отражают многостадийный характер протекания процесса термического разложения. Предварительно можно выделить три основных этапа разложения, протекающих в разных температурных областях (табл. 3). На первом этапе, в области температур от 30 до 200–300 °С, протекают процессы, связанные с

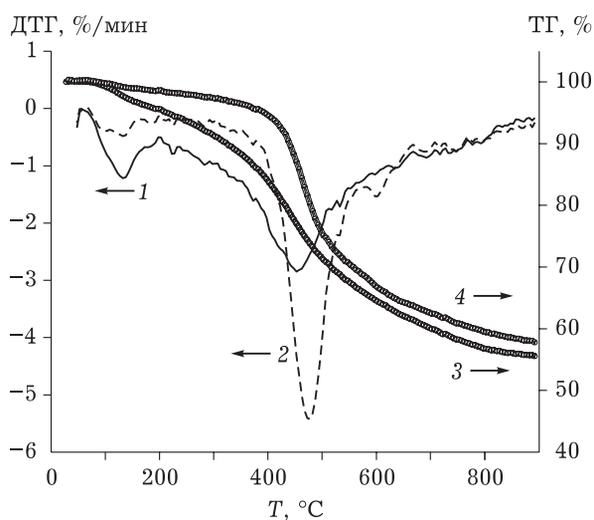


Рис. 2. Термограммы пиролиза образцов бурого (1, 3) и каменного газового (2, 4) углей. Скорость нагрева 20 °С/мин.

удалением влаги и окклюдированных летучих веществ из углей. На втором этапе, при дальнейшем нагреве до 600–650 °С, происходят основные реакции термической деструкции ОМУ

ТАБЛИЦА 2

Состав пространственных структур и характеристики строения графитоподобной компоненты в образцах углей по данным рентгеновской дифракции

Образец	Доля структур, %			Параметры графитоподобной компоненты		
	$C_{\text{граф}}$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	Межплоскостное расстояние $d_{002}$ , Å	Число слоев в пакетах, $n$	Диаметр пакетов, $L_a$ , Å
Б	29	59	12	3.67	3.7	15.9
Г	36	57	7	3.70	4.1	18.6

ТАБЛИЦА 3

Данные термогравиметрического анализа образцов углей

Образец	Температурный интервал, °С	$T_{\max}$ , °С	$V_{\max}$ , %/мин	Убыль массы, %	Коксовый остаток при 900 °С, мас. %
Б	30–217	130	–0.92	7.4	54.7
	217–650	433.7	–1.45	28.32	
	650–900	–	–	10.25	
Г	30–313	109.4	–0.22	2.4	60.8
	313–576	456.9	–2.83	28.38	
	576–900	–	–	8.45	

Примечания. 1.  $T_{\max}$  – температура максимальной скорости потери массы,  $V_{\max}$  – максимальная скорость потери массы. 2. Прочерк означает, что экстремумы не наблюдаются.

со значительным выделением летучих веществ. При переходе от бурого угля к каменному максимумы кривых ТГ и ДТГ смещаются в сторону более высокой температуры, что отражает повышение термической устойчивости. При этом пик на кривой ДТГ для бурого угля менее интенсивный и широкий, чем для каменного, что может свидетельствовать о более разнородном молекулярном составе и менее упорядоченной структуре бурого угля. Третий этап термолитиза характеризуется медленными процессами дальнейшего разложения и поликонденсации органических веществ. Бурый уголь претерпевает более глубокую деструкцию, чем каменный газовой (величины коксовых остатков составляют 54.7 и 60.8 % соответственно).

Данные ТГА использовались для расчета кинетических параметров термического разложения углей. Реакционная способность вещества может быть охарактеризована величиной  $E_a$ , высокие значения которой предполагают низ-

кую реакционную способность. Кинетические параметры определены для температурного диапазона от 350 до 600 °С, так как в данной области происходят основные реакции деструкции. Линеаризация результатов, полученных методами ОФУ и КАС, представлена на рис. 3, 4, где изображены изоконверсионные линии, соединяющие точки с равной  $\alpha$ , полученной при разных скоростях нагревания.

Интегральный метод ОФУ позволяет по наклону изолиний выделить различные этапы процесса термодеструкции. Согласно полученным данным (см. рис. 3, 4), в диапазоне значений  $\alpha = 0.1–0.9$  можно предположить наличие трех основных этапов разложения для бурого угля и двух – для каменного газовой. Из результатов кинетического анализа методом ОФУ, приведенных в табл. 4, видно, что  $E_a$  при этом изменяется в диапазоне от 24 до 362 кДж/моль для бурого угля и от 143 до 283 кДж/моль для каменного газовой угля, а предэкспоненциальный

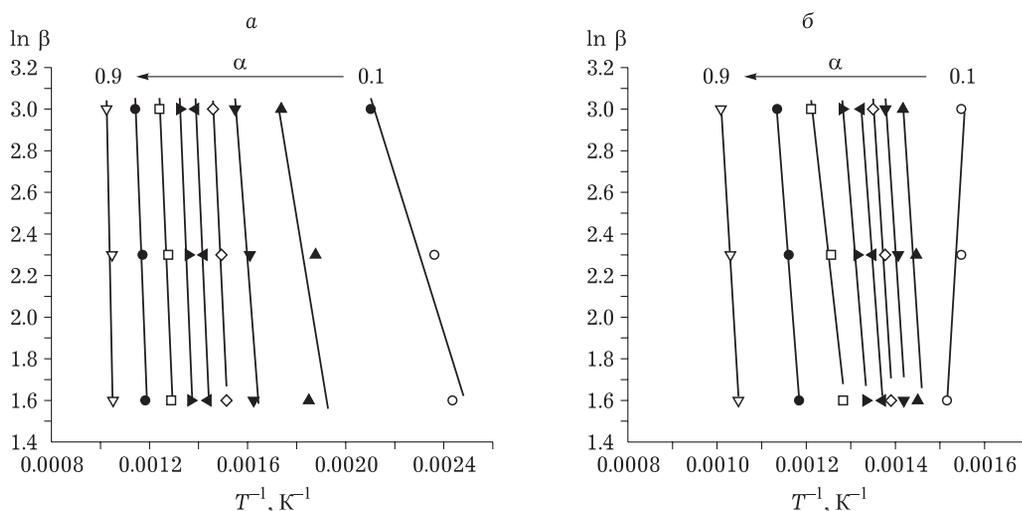


Рис. 3. Кинетический анализ термолитиза образцов бурого (а) и каменного газовой (б) углей методом ОФУ.  $\alpha$  – относительная степень конверсии.

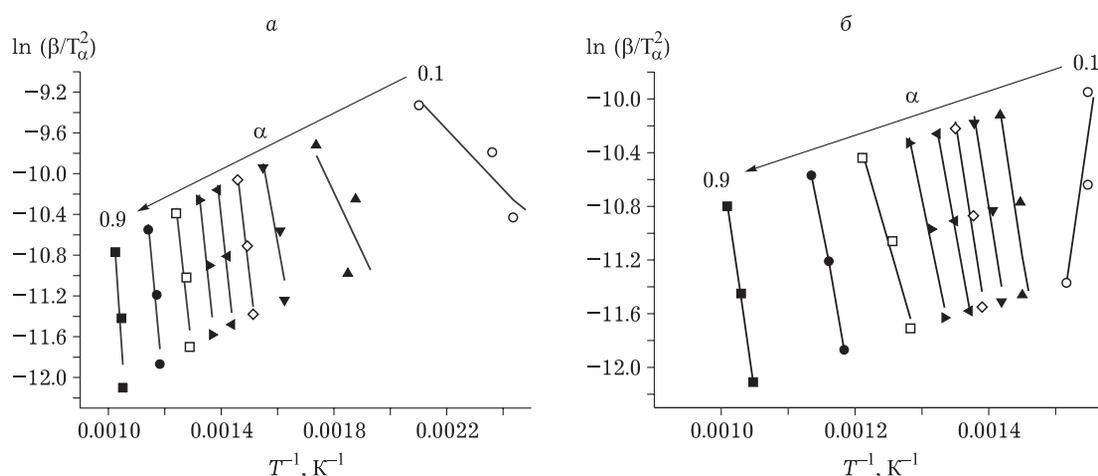


Рис. 4. Кинетический анализ термолитза образцов бурого (а) и каменного газового (б) углей методом КАС.  $\alpha$  – относительная степень конверсии.

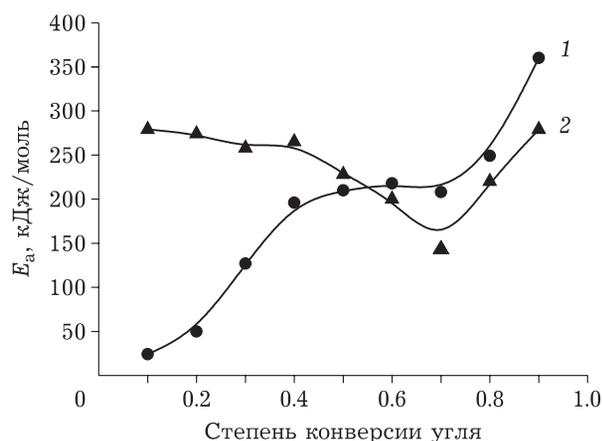


Рис. 5. Зависимость энергии активации  $E_a$  от степени конверсии бурого (1) и каменного газового (2) углей в процессе термолитза (метод ОФУ).

множитель ( $\ln A$ ) – в диапазоне от 5.3 до 39.1  $\text{с}^{-1}$  и от 16.1 до 41.4  $\text{с}^{-1}$  соответственно. При анализе методом КАС (табл. 5) величины  $E_a$  изменяются от 24 до 360 кДж/моль для бурого угля и от 143 до 279 кДж/моль для газового угля; предэкспоненциальный множитель – от 4.6 до 35.2  $\text{с}^{-1}$  и от 20.2 до 43.2  $\text{с}^{-1}$  соответственно. Наблюдаемые значительные изменения величины энергии активации и предэкспоненты в ходе пиролиза свидетельствуют об изменении лимитирующих стадий протекающих реакций, что обусловлено многокомпонентным и полифункциональным составом углей. Лучшая корреляция экспериментальных данных наблюдается в диапазоне значений  $\alpha = 0.4-0.8$ .

На рис. 5 представлены рассчитанные величины  $E_a$  в зависимости от  $\alpha$  в процессе термического разложения углей. Видно, что в случае бурого угля энергия активации увеличивается по мере разложения, т. е. при повышении темпера-

ТАБЛИЦА 4

Энергии активации пиролиза образцов углей Б и Г в атмосфере аргона по методу ОФУ

Относительная степень конверсии, $\alpha$	Б			Г		
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A$ , $\text{с}^{-1}$	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A$ , $\text{с}^{-1}$	$R^2$
0.1	30	5.3	0.906	259	37.9	0.808
0.2	57	6.8	0.879	274	41.4	0.818
0.3	131	19.1	0.900	258	37.9	0.957
0.4	197	29.4	0.982	266	37.9	0.961
0.5	212	29.9	0.959	230	31.3	0.998
0.6	221	29.8	0.917	205	26.0	0.980
0.7	213	26.4	0.923	151	16.1	0.980
0.8	252	29.0	0.933	226	25.2	0.999
0.9	362	39.1	0.883	283	28.7	0.998
Среднее	186	23.9		239	31.4	

ТАБЛИЦА 5

Энергии активации пиролиза образцов углей Б и Г в атмосфере аргона по методу КАС

Относительная степень конверсии, $\alpha$	Б			Г		
	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A$ , $c^{-1}$	$R^2$	$E_a$ , кДж/моль	$\ln A$ , $c^{-1}$	$R^2$
0.1	24	4.6	0.845	279	47.4	0.764
0.2	50	9.2	0.488	274	42.5	0.804
0.3	127	23.0	0.883	258	42.8	0.952
0.4	196	34.4	0.979	265	43.2	0.956
0.5	210	35.2	0.955	228	36.3	0.997
0.6	218	34.5	0.907	200	30.6	0.978
0.7	208	31.0	0.911	143	20.2	0.976
0.8	249	34.0	0.924	220	29.7	0.998
0.9	360	44.4	0.875	279	33.3	0.998
Среднее	182	27.8		238	36.7	

туры в процесс деструкции органической массы вовлекаются все более устойчивые молекулярные структуры. Низкая величина  $E_a$  на начальном этапе (24–50 кДж/моль) может быть обусловлена наложением диффузионных стадий.

Терморазложение каменного угля описывается более сложной кинетической кривой. После достижения  $\alpha = 0.4$  дальнейшие реакции разложения ОМУ осуществляются с более низкой энергией активации. Это может быть связано с переходом угля в пластическое состояние, при котором наряду с деструкцией получают развитие радикальные процессы поликонденсации. Можно предположить, что в диапазоне значений температуры от 400 до 550 °С ( $\alpha = 0.4-0.7$ ) количество летучих веществ и скорость их выделения определяются преимущественно не разрывом связей в исходных молекулах, а протеканием радикальных поликонденсационных процессов образования карбонизированных структур.

ТАБЛИЦА 6

Экспериментальные константы в уравнении компенсационного эффекта в процессе термолитиз углей

Образец	Константы компенсационного эффекта		Коэффициент корреляции, $R^2$
	$a$	$b$	
Б	0.1081	3.747	0.935
Г	0.2005	15.319	0.943

Энергии активации реакций поликонденсации с участием радикалов обычно существенно ниже, чем для реакций с участием молекул [18, 19]. Возможно, наличие таких процессов при пиролизе органической массы газового каменного угля обуславливает понижение величины  $E_a$  в температурной области 400–550 °С. Отмеченный аномальный эффект для газового каменного угля нуждается в более детальном рассмотрении, его подтверждении на примере других

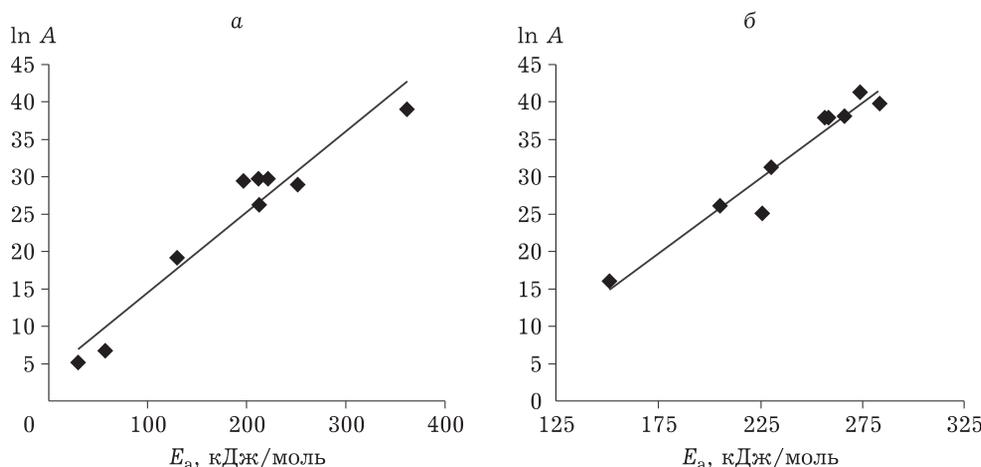


Рис. 6. Зависимость величины предэкспоненциального множителя  $\ln A$  от энергии активации  $E_a$  термолитиз бурого (а) и каменного газового (б) углей (метод ОФУ).

образцов газового угля с привлечением дополнительных методов физико-химического анализа, что планируется при проведении дальнейших исследований.

По данным табл. 4, 5 выявлена корреляционная связь между величиной энергии активации  $E_a$  и предэкспоненциальным множителем  $\ln A$ . Из данных рис. 6 видно, что для обоих углей эта зависимость описывается уравнением линейной регрессии вида:  $\ln A = a + bE_a$ , где  $a$  и  $b$  – экспериментальные константы. Численные значения констант  $a$  и  $b$ , полученные обработкой данных методом наименьших квадратов, и соответствующие коэффициенты корреляции приведены в табл. 6. Выведенные соотношения с высокими коэффициентами корреляции отражают проявление кинетического компенсационного эффекта. Он может быть связан с присутствием в ОМУ молекулярных групп разной концентрации и обладающих различной реакционной способностью, т. е. разлагающихся с разной энергией активации.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены данные о составе, пространственной структуре и термических свойствах образцов бурого угля Багануурского месторождения Монголии и газового каменного угля Улуг-Хемского месторождения Тывы. Методом термического анализа в динамическом режиме при различных скоростях нагрева изучена динамика разложения органической массы.

С помощью изоконверсионных методов Озавы–Флинна–Уолла (ОФУ) и Киссинджера–Акахиры–Суноз (КАС) определены энергии активации реакций терморазложения углей в диапазоне степени конверсии  $\alpha = 0.1–0.9$ . Показано, что с повышением температуры энергия активации реакций, протекающих на разных этапах разложения органической массы, изменяется в широком диапазоне и зависит от степени конверсии.

Средние значения энергий активации разложения бурого угля равны 186 (метод ОФУ) и 182 (метод КАС) кДж/моль и 239 и 238 кДж/моль для каменного газового угля соответственно. Значения энергии активации, определенные с применением двух методов кинетического анализа, находятся в хорошем соответствии, что свидетельствует об их пригодности для характеристики таких сложных процессов, как пиролиз твердых топлив.

В ходе пиролиза углей установлен кинетический компенсационный эффект, выведены уравнения линейной регрессии энергии активации и предэкспоненциального множителя, рассчитаны кинетические константы.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Министерства культуры, образования, науки и спорта Монголии в рамках научного проекта № 19-53-44001.

В работе использовано оборудование Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Авторы благодарят проф. Б. Пуревсурена (Институт химии и химической технологии МАН, Монголия) за предоставление образца бурого угля месторождения Багануур Монголии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Tiwari H. P., Saxena V. K. Industrial perspective of the cokemaking technologies // *New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking* / I. Suarez-Ruiz, F. Rubiera, M. Diez (Eds.). Cambridge: Woodhead Publishing, 2018. P. 203–240.
- 2 Sangcheol Shin, Soo Ik Im, Nam Sun Nho, Ki Bong Lee // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. Vol. 126. P. 933–941.
- 3 Xu Y., Zhang Y., Wang Y., Zhang G., Chen L. // *React. Kinet. Mech. Cat.* 2013. Vol. 110. P. 225–235.
- 4 Марьяндышев П. А., Чернов А. А., Попова Е. И., Любов В. К. // *Химия тв. топлива.* 2016. № 3. С. 30–39.
- 5 Czajka K., Kisiela A., Moroń W., Ferens W., Rybak W. // *Fuel Proc. Technol.* 2016. Vol. 142, Iss. C. P. 42–53.
- 6 Godois Baroni É., Tannous K., Rueda-Ordycze Y. J., Tinoco-Navarro L. K. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2016. Vol. 123. P. 909–917.
- 7 Freeman E. S., Carrol B. // *J. Phys. Chem.* 1958. Vol. 62. P. 394.
- 8 Coats A. W., Redfern J. P. // *Nature.* 1964. Vol. 201. P. 68–69.
- 9 Козлов А. Н., Свищев Д. А., Худякова Г. И., Рыжков А. Ф. // *Химия тв. топлива.* 2017. № 4. С. 14–21.
- 10 Kissinger H. E. // *Analyt. Chem.* 1957. Vol. 29, No. 11. P. 1703–1706.
- 11 Kissinger H. E. // *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1956. Vol. 57. P. 2712.
- 12 Flynn J., Wall L. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Lett.* 1966. Vol. 4. P. 323–328.
- 13 Ozawa T. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1965. Vol. 38, No. 11. P. 1881–1886.
- 14 Фиалко М. Б. *Неизотермическая кинетика в термическом анализе.* Томск: Изд-во Том. ун-та, 1988. Гл. 1. 110 с.
- 15 Du Z., Sarofim A. F., Longwell J. P. // *Energy & Fuels.* 1990. Vol. 4, No. 3. P. 296–302.
- 16 Скрипченко Г. Б. // *Химия тв. топлива.* 2009. № 6. С. 7–14.
- 17 Lu L., Sahajwalla V., Kong C., Harris D. // *Carbon.* 2001. Vol. 39, No. 12. P. 1821–1833.
- 18 Yan J., Jiao H., Li Z., Lei Z., Wang Z., Ren S., Shui H., Kang S., Yan H., Pan C. // *Fuel.* 2019. Vol. 241. P. 382–391.
- 19 Барановская Е. А., Букварева О. Ф., Бухаркина Т. В., Дигуров Н. Г., Супруненко О. И. // *Химия тв. топлива.* 1997. № 5. С. 44–50.