

**Investigation of the thermal decomposition process of oil shale of the Shubarkol deposits  
Yermagambet B.<sup>1</sup>, Nurgaliyev N.<sup>2</sup>, Kassenova Zh.<sup>3</sup>, Zikirina A.<sup>4</sup>, Abylgazina L.<sup>5</sup>  
(Republic of Kazakhstan)**

**Исследование процесса термического разложения горючих сланцев  
Шубаркольского месторождения  
Ермагамбет Б. Т.<sup>1</sup>, Нурғалиев Н. У.<sup>2</sup>, Касенова Ж. М.<sup>3</sup>, Зикирина А. М.<sup>4</sup>,  
Абылғазина Л. Д.<sup>5</sup> (Республика Казахстан)**

<sup>1</sup>Ермагамбет Болат Толеуханұлы / Yermagambet Bolat – доктор химических наук, профессор, директор;  
<sup>2</sup>Нурғалиев Нуркен Утеуович / Nurgaliyev Nurken – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник;  
<sup>3</sup>Касенова Жанар Муратбековна / Kassenova Zhanar – магистр техники и технологии, зам. руководителя,  
Институт химии угля и технологии;

<sup>4</sup>Зикирина Айну́р Мухаметжановна / Zikirina Ainur – магистр физических наук, преподаватель,  
кафедра физики и химии, факультет компьютерных систем и программного обеспечения,  
Агротехнический университет им. С. Сейфуллина;

<sup>5</sup>Абылғазина Лейля Даулетовна / Abylgazina Leila - бакалавр техники и технологии,  
младший научный сотрудник;  
Институт химии угля и технологии, г. Астана, Республика Казахстан

**Аннотация:** в статье проведен термогравиметрический анализ сланца Шубаркольского месторождения в средах азота и кислорода, при скоростях нагрева в диапазоне 3-15 град./мин. Определены потери массы образцов сланца в различных температурных интервалах от 30 до 700°C. Выявлены основные стадии термического разложения сланца и значения температур, соответствующих максимальной скорости потери массы образцов.

**Abstract:** in this article thermogravimetric analysis of oil shale of the Shubarkol deposit in nitrogen and oxygen environments is carried out, with heating rates in the range of 3-15 deg / min. Mass loss of the shale samples in different temperature ranges from 30 to 700 ° C was determined. The main stages of thermal decomposition of oil shale and the temperature value corresponding to the maximum mass loss rate of the samples were revealed.

**Ключевые слова:** сланец, термогравиметрический анализ, термическое разложение, стадии разложения, скорость нагрева.

**Keywords:** shale, thermogravimetric analysis, thermal decomposition, stages of decomposition, the heating rate.

Среди методов термического анализа твердых топлив наибольшее распространение получили дифференциальный термический и дифференциальный термогравиметрический методы анализа [1]. Термогравиметрический метод позволяет получить кривые TG (зависимость массы образца от температуры) и DTG (зависимость скорости изменения массы образца от температуры), когда температура системы изменяется по заданному – линейному закону [2]. Эти экспериментальные кривые позволяют судить о термостабильности исследуемого вещества, составе и термостабильности веществ, которые образуются на промежуточных стадиях. Данный метод особенно эффективен, если образец вещества в результате различных физико-химических процессов (испарение, горение и т.д.) выделяет достаточное количество летучих веществ [3].

Целью данной работы является исследование процесса термического разложения сланца месторождения Шубарколь (Казахстан) с использованием термогравиметрического метода анализа. Характеристики горючего сланца приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики Шубаркольского сланца

Топливо	Состав сланцев (на рабочую массу), %								Теплота сгорания, (ккал/кг)
	W <sub>t</sub>	A <sup>r</sup>	V <sup>d</sup>	C <sup>r</sup>	O <sub>r</sub>	H <sub>r</sub>	N <sub>r</sub>	S <sup>r</sup>	Q <sub>сг</sub>
Шубаркуль	6, 63	68, 82	23, 18	17, 34	3, 94	2, 17	0, 69	0, 41	1524

Эксперименты проводили на термогравиметрическом анализаторе «Thermoster Eltra» (Германия) при разных скоростях нагрева в пределах 3-15 град./мин. и фракцией образцов сланцев с размерами гранул d

≈ 0,2 мм. Нагрев образцов проводился в керамических тиглях в интервале температур 30-700°C в средах азота и кислорода. Навеска образцов составляла 1 грамм.

Результаты обработки полученных данных приведены в таблицах 2 и 3. При анализе кривых DTG выявлены три стадии основного разложения сланца, где наблюдаются пики с максимумами скорости потери массы, соответствующие температурам  $T_{max}$  (табл. 2-3).

Таблица 2. Значения потери массы образцов сланца и температуры  $T_{max}$  на различных стадиях разложения в среде азота

Скорость нагрева, °C/мин.	Потеря массы от навески, %				$T_{max}$ , °C		
	30-250°C	250-500°C	500-700°C	30-700°C	Стадии разложения		
					1	2	3
3	10,32	17,36	7,73	35,41	128	26 2	37 8
6	10,03	16,56	6,93	33,52	146	30 3	40 7
9	9,64	16,69	6,59	32,92	163	32 5	43 2
12	9,27	16,23	6,24	31,74	175	34 1	46 3
15	8,63	15,98	6,05	30,66	199	35 9	50 7

Таблица 3. Значения потери массы образцов сланца и температуры  $T_{max}$  на различных стадиях разложения в среде кислорода

Скорость нагрева, °C/мин.	Потеря массы от навески, %				$T_{max}$ , °C		
	30-250°C	250-500°C	500-700°C	30-700°C	Стадии разложения		
					1	2	3
3	9,25	26,59	7,73	43,57	118	25 7	37 2
6	8,23	25,04	6,88	40,15	135	28 4	39 8
9	8,01	23,23	6,57	37,81	152	31 1	42 5
12	7,62	22,17	5,93	35,72	167	33 4	45 7
15	7,04	21,62	5,26	33,92	182	35 2	49 1

Уменьшение массы образцов в температурном интервале 30-250°C связана в основном с испарением гигроскопической воды, выделением кислородсодержащих газов за счет разложения боковых групп макромолекул (т.к. углерод-кислородные связи наименее стабильны в термическом отношении). В интервале 250-500°C наблюдаются наибольшие потери массы, обусловленные выделением основной массы паров смолы и газообразных углеводородов с одновременным образованием паров так называемой пирогенетической воды и формированием полукокса.

Повышение скорости нагрева, как в среде азота, так и кислорода, приводит к некоторому снижению общей потери массы образцов сланца (в диапазонах 35,41-30,66% и 43,57-33,92% для азота и кислорода соответственно), а также к значительному повышению температур  $T_{max}$  (табл. 2-3). Отсюда следует, что на степень конверсии сланца при термоллизе существенно влияет время пребывания частиц топлива. Более наглядно это видно на рисунке 1.

Окислительное действие кислорода способствует заметному увеличению потери массы образцов сланца по сравнению с действием нейтральной среды (азотом) и данное различие более заметно особенно при низких скоростях нагрева 3°C и 6°C.

Таким образом, полученные результаты термогравиметрического анализа углубляют знания об особенностях процесса термодеструкции горючего сланца и могут быть применены для процессов термохимической переработки, таких как газификация, коксование, гидрогенизация.

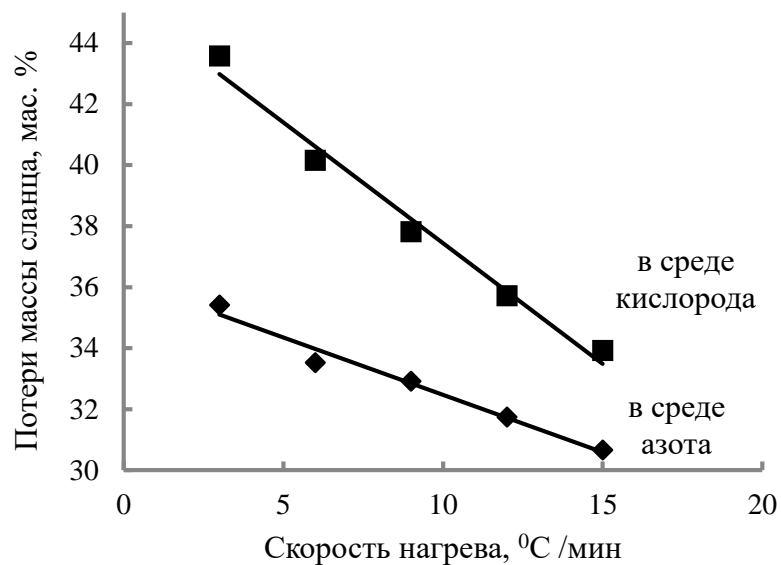


Рис. 1. Значения потери массы образцов сланца при скоростях нагрева 6-15 град/мин в средах азота и кислорода

#### Литература

1. Блохин А. И., Зарецкий М. И., Стельмах Г. П. М. Новые технологии переработки высокосернистых сланцев. М.: Светлый СТАН, 2001. 189 с.
2. Климов С. И., Фрайман Г. Б., Шувалов Ю. В., Грудинов Г. П. Комплексное использование горючих сланцев. Липецк: Липецкое издательство, 2000. 184 с.
3. Стрижакова Ю. А., Усова Т. В. Процессы переработки горючих сланцев. М.: Недра, 2008. 120 с.

Настоящая публикация осуществлена в рамках научно-технической программы №0020/ПЦФ-15 по теме: «Разработка технологий и создание опытно-экспериментального комплекса по глубокой переработке сланцев Казахстана производительностью по сырью 250 тонн в год», финансируемой комитетом науки МОН РК.