

**ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ БАРЗАСКИХ УГЛЕЙ****И.Я. Петров, К.Ю. Ушаков, А.Р. Богомолов, А.С. Зябрев, Б.Г. Трясунов**

Иван Яковлевич Петров \*, Борис Григорьевич Трясунов

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, Советский просп., 18, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: ipetrov@kemcity.ru \*, btryasunov@mail.ru

Александр Романович Богомолов

Институт теплофизики им. С.С. Кутателадзе СО РАН, пр. Ак. Лаврентьева, 1, Новосибирск, Российская Федерация, 630090

Кафедра теплоэнергетики, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: barom@kuzstu.ru

Константин Юрьевич Ушаков, Александр Сергеевич Зябрев

Кафедра теплоэнергетики, Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, ул. Весенняя, 28, Кемерово, Российская Федерация, 650000

E-mail: as1sa2@mail.ru, sany9841@gmail.com

*Исследованы процессы термического разложения двух видов барзасских сапромикситов - плитчатой модификации («плитки») и продукта ее выветривания («рогожки») - в различных средах (воздух и гелий). Показано, что при температурно-программированном разложении (10 °С/мин) этих форм плитчатого барзасского сапромиксита, как в окислительной (воздух), так и в инертной (гелий) средах можно выделить четыре основных температурных интервала протекания термических процессов: 1) < 150 °С - удаление адсорбированной воды (эта температурная область более выражена для выветренной формы плитчатого барзасского сапромиксита); 2) 150-350 °С – удаление низкомолекулярных летучих компонентов углей в атмосфере гелия (с одновременным их возгоранием при разложении в воздушной среде); 3) 350-550 °С – температурная область первичного или быстрого пиролиза углей в инертной среде; в окислительной среде пиролиз на этой стадии сопровождается горением выделяющихся смолистых веществ; 4) > 550 °С - температурная область вторичного или высокотемпературного пиролиза с образованием полукокса в атмосфере гелия, или область горения этого полукокса в воздушной среде. Показано, что процессы термораспада «рогожки» в области температур наиболее интенсивного разложения (350-550 °С) требуют меньших затрат энергии, чем аналогичные процессы, характерные для разложения плитчатого барзасского угля (на 72-73 кДж/моль для обеих газовых сред термообработки). Предполагается, что наблюдаемые различия в термическом поведении исследованных форм барзасских сапромикситов могут быть связаны с различным содержанием в них минеральных компонентов и их влиянием на термораспад органической массы углей.*

**Ключевые слова:** барзасские угли, термическое разложение, термический анализ**Для цитирования:**Петров И.Я., Ушаков К.Ю., Богомолов А.Р., Зябрев А.С., Трясунов Б.Г. Термическое разложение барзасских углей. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 3. С. 92–99**For citation:**Petrov I.Ya., Ushakov K.Yu., Bogomolov A.R., Zyabrev A.S., Tryasunov B.G. Thermal decomposition of Barzas coals. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* [ChemChemTech]. 2021. V. 64. N 3. P. 92–99

## THERMAL DECOMPOSITION OF BARZAS COALS

I.Ya. Petrov, K.Yu. Ushakov, A.R. Bogomolov, A.S. Zyabrev, B.G. Tryasunov

Ivan Ya. Petrov \*, Boris G. Tryasunov

Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry, Siberian Branch, RAS, Sovetsky ave., 18, Kemerovo, 650000, Russia

E-mail: ipetrov@kemcity.ru \*, btryasunov@mail.ru

Alexander R. Bogomolov

Kutateladze Institute of Thermophysics, Siberian Branch, RAS, Novosibirsk, Lavrentiev ave., 1, 630090, Russia  
Department of Heat Power Engineering, Gorbachev Kuzbass State Technical University, Vessennyaya st., 28, Kemerovo, 650000, Russia

E-mail: barom@kuzstu.ru

Konstantin Yu. Ushakov, Alexander S. Zyabrev

Department of Heat Power Engineering, Gorbachev Kuzbass State Technical University, Vessennyaya st., 28, Kemerovo, 650000, Russia

E-mail: as1sa2@mail.ru, barom@kuzstu.ru, sany9841@gmail.com

*Thermal decomposition processes of two types of Barzas sapromixites - a tile-like modification ("tile") and a product of its weathering ("exfoliated tile") - have been investigated in various media (air and helium). It has been shown that in the course of temperature-programmed decomposition (10 °C/min) of these forms of tile-like Barzas sapromixite, in both oxidizing (air) and inert (helium) atmospheres, four main temperature ranges can be distinguished: 1) < 150 °C - removal of adsorbed water (this temperature region is more pronounced for the weathered form of tile-like Barzas sapromixite); 2) 150-350 °C - removal of low molecular weight volatile components of coal in helium environment (with their simultaneous ignition in case of the decomposition in air); 3) 350-550 °C - the temperature region of primary or fast coal pyrolysis in an inert medium; in an oxidative medium, this stage of pyrolysis is accompanied by the burning of released tarry substances; 4) > 550 °C - the temperature region of secondary or high-temperature coal pyrolysis to form semi-coke in helium atmosphere, or the region of burning this semi-coke in air medium. Thermal breakdown processes of "exfoliated tiles" in the temperature range of the most intensive decomposition (350-550 °C) have been found to require less energy consumptions than the similar processes for tile-like Barzas coals (by 72-73 kJ/mol for both gas media of thermal treatment). It is supposed that the differences observed in thermal behavior of Barzas sapromixite forms under investigation may be related to the different contents of mineral components and their effects on the thermal decomposition of coal organic matter.*

**Key words:** Barzas coals, thermal decomposition, thermal analysis

### ВВЕДЕНИЕ

Реакции терморазложения углей на более мелкие молекулярные фрагменты, происходящие в водородной среде при высоких температурах и давлениях, можно рассматривать как важную стадию процесса их прямого гидрирования или ожижения [1]. Поэтому изучение пиролиза угольного вещества не только в водороде, но и в других средах, дает ценную информацию об основных закономерностях термических превращений углей в зависимости от технологических параметров процесса их термообработки. Применение методов термического анализа для этих целей позволяет достаточно быстро определить температурные ин-

тервалы и последовательность стадий термического разложения углей, оценить прочность в них химических связей и спрогнозировать возможность использования этих углей в процессах гидрогенизационной переработки [2-5].

Ранее было установлено [6], что среди различных низкометаморфизованных кузбасских углей барзасские сапромикситы являются наиболее подходящим сырьем для процессов прямого гидрирования с целью получения жидких продуктов, поскольку данный вид твердого топлива содержит большое количество водорода (до 9-10 масс.% на органическую массу угля) и характеризуется высоким выходом летучих продуктов (50-60 масс.%). Уникальность химического состава и свойств

барзасских углей приводит к тому, что при термозложении под высоким давлением (до 7 МПа) в различных средах (инертной, водородной и в среде синтез-газа) выход смол в температурном интервале 450-850 °С из сапромиксита в 3-4 раза выше, чем из бурого угля Бородинского месторождения [7]. Более того, показано [8, 9], что сапромикситы Барзасского месторождения достаточно легко (особенно в случае предварительной механоактивации) растворяются в бензоле при сверхкритических условиях ( $T = 400-500$  °С) с выходом продуктов ожигения (преасфальтенов, асфальтенов, смол и масел) ~ 46,8-53,5% от органической массы угля. А при гидрогенизации барзасских углей ( $T \sim 400-430$  °С и  $P \sim 7$  МПа) в присутствии железосодержащего катализатора и нефтяного остатка (в качестве растворителя) в газообразные и жидкие продукты превращается почти 94-97% от их органической массы; при этом выход легких жидких углеводородов (главным образом, фракций парафинов состава C6-C9 с т. кип. < 200 °С) достигает 24-28 масс.% [10].

Различают три основных типа барзасских углей: I – плитчатый уголь; II – плотный уголь и III

– камжальский тип барзасского угля [9]. Плитчатый барзасский уголь является наиболее распространенным. Он состоит из крупных, относительно тонких плиток, легко расслаивающихся на отдельные листоподобные слои; слои формируются из плотно прилегающих друг к другу лентовидных тел, которые при выветривании образуют так называемую «рогожку» – объемную слоистую массу с легко отделяющимися тонкими угольными пластинками [11].

В настоящей работе изучены процессы термического разложения плитчатой формы барзасского угля («плитки») и продукта ее выветривания («рогожки») в окислительной (воздух) и инертной (гелий) газовых средах.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Основные характеристики исследуемых образцов барзасских сапромикситов приведены в табл. 1, из которой видно, что в этих углях содержится 8,64-8,73 масс.% водорода (атомное отношение Н/С = 1,26-1,28), причем выход летучих довольно высок (54-69 масс.%). Отметим, что зольность «рогожки» почти в два раза выше, чем зольность «плитки».

Таблица 1

Характеристики исследуемых образцов барзасских сапромикситов  
Table 1. Characteristics of Barzas sapromixite samples studied

Образец угля	Технический анализ (масс.%) <sup>1</sup>			Элементный анализ (масс.%, в пересчете на <i>daf</i> )					Атомное отношение Н/С
	W <sub>a</sub>	A <sub>d</sub>	V <sub>daf</sub>	С	Н	N	S	О (по разности)	
Барзасский сапромиксит («плитка»)	1,7	14,8	54,6	82,33	8,64	0,60	1,32	7,11	1,26
Барзасский сапромиксит («рогожка»)	3,1	29,2	69,6	81,71	8,73	0,47	0,89	8,20	1,28

Примечание: 1 Обозначения: W<sub>a</sub> – аналитическая влажность угля; A<sub>d</sub> – зольность угля в пересчете на сухую массу; V<sub>daf</sub> – выход летучих веществ

Note: 1 Legend: W<sub>a</sub> - analytical moisture content of coal; A<sub>d</sub> is the ash content of coal in terms of dry weight; V<sub>daf</sub> - yield of volatile substances

Технический анализ исследуемых углей проводили с использованием общепринятых методик [12], а их элементный анализ выполнялся с помощью элементного анализатора Flash 2000 (Thermo Fisher Scientific, США).

Дериватограммы исследуемых углей в различных средах были получены на дериватографе Q1500D (MOM, Венгрия), конструкция которого была модифицирована путем добавления модуля АЦП I-7018P (ICP DAS, Тайвань) для аналого-цифрового преобразования сигналов T, TG, DTA и DTG с последующей их регистрацией на персональном компьютере с использованием программы

SIMP Light (SIMP Light SCADA, Россия) и окончательной математической обработкой полученных данных с помощью программного комплекса Origin Pro (OriginLab, США). Навеска образца составляла ~ 200 мг; скорость нагрева – ~ 10 °С/мин; в качестве образца сравнения использовался прокаленный при 1200 °С α-оксид алюминия; термоаналитические эксперименты проводились на воздухе и в токе гелия, (расход He – ~ 400 см<sup>3</sup>/мин). Химический состав минеральной части зол исследуемых барзасских углей определялся с помощью энергодисперсионного анализатора JED 2300 – приставки к сканирующему электронному микроскопу JEOL

JSM - 6390 LV (Япония); образцы зол были получены сжиганием углей в муфельной печи при 500 °С в течение 1 ч с последующим прокаливанием полученного остатка при 800 °С в течение 2 ч. Расчет энергий активации процессов разложения исследуемых углей в интервале температур 350-550 °С проводился по методу Ингрэма-Мариера [13] с использованием логарифмической формы кинетического уравнения зависимости скорости потери массы образца от температуры:

$$\lg(dw/dT) = \lg T - \lg a + \lg C - E/2,303RT,$$

где  $dw/dT$  – потеря массы с единицы площади образца за температурный интервал  $dT$ ,  $T$  – абсолютная температура, К;  $a$  – линейная скорость нагрева образца, К/мин;  $C$  – константа (логарифм частотного множителя),  $E$  – энергия активации, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная, кДж/(моль·К). Значения энергии активации вычислялись из наклона линейной зависимости  $\lg(adw/dT)$  от  $1/T$ .

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1-4 представлены дериватограммы двух исследуемых форм барзасского угля в различных средах. Данные их термогравиметрического анализа суммированы в табл. 2. В ходе терморазложения исследуемых образцов на воздухе (рис. 1-2) наблюдаются четыре основных области потери массы углей: < 150 °С, 150-350 °С, 350-550 °С и > 550 °С. Процессы потери массы сопровождались экзоэффектами на кривых DTA с максимумами при 330, 388, 507, 533 и 626 °С для плитчатой модификации (рис. 1) и при 352, 450, 551 и 703 °С для продукта ее выветривания (рис. 2). В области наиболее интенсивного разложения образцов (в интервале температур 350-480 °С на воздухе) наблюдались также эндотермические эффекты при 405 и 474 °С для «плитки» и при 378 и 419 °С для «рогожки». Потерю массы в области температур < 150 °С при термопрограммированном нагреве барзасских углей на воздухе, очевидно, следует отнести к удалению адсорбированной воды, причем эти потери (1,27 масс.% для «плитки» и 3,54 масс.% для «рогожки») хорошо коррелируют с влажностью исследуемых образцов (табл. 1).

С учетом литературных данных [2, 5, 14], уменьшение массы образцов в диапазонах температур 150-350-380 и > 450-500 °С (рис. 1-2 и табл. 2) можно отнести к выделению с одновременным возгоранием (экзоэффекты в интервале 330-400 °С) низкомолекулярных продуктов пиролиза и горению (экзоэффекты в интервале 550-700 °С) образующегося полукокса, соответственно, а процессы разложения в области 350-380-450-500 °С, протекающие с заметным поглощением тепла (эндоэффекты в интервале 380-480 °С), по-видимому, свя-

заны с реакциями первичного или быстрого пиролиза углей, сопровождающиеся выделением и последующим возгоранием смолистых веществ (о чем свидетельствуют экзоэффекты в области 450-500 °С).

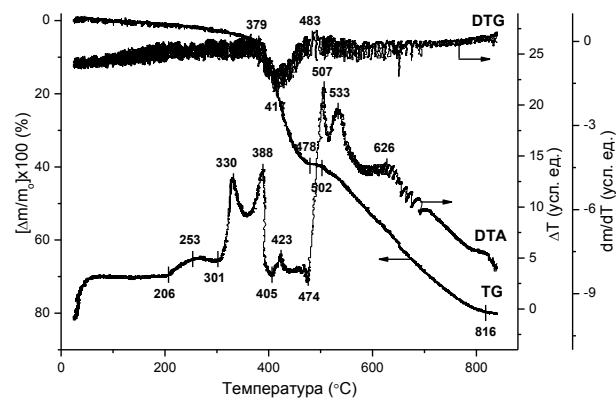


Рис. 1. Дериватограмма плитчатого барзасского сапромиксита на воздухе

Fig. 1. Derivatogram of a tile-like form of Barzas sapromixite in air medium

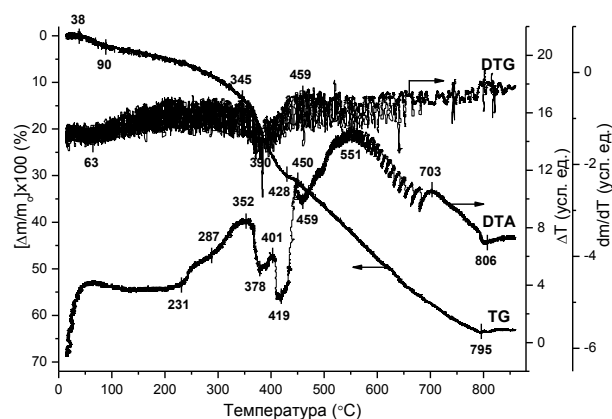


Рис. 2. Дериватограмма выветренной формы плитчатого барзасского сапромиксита («рогожки») на воздухе

Fig. 2. Derivatogram of a weathered tile-like form of Barzas sapromixite ("exfoliated tile") in air medium

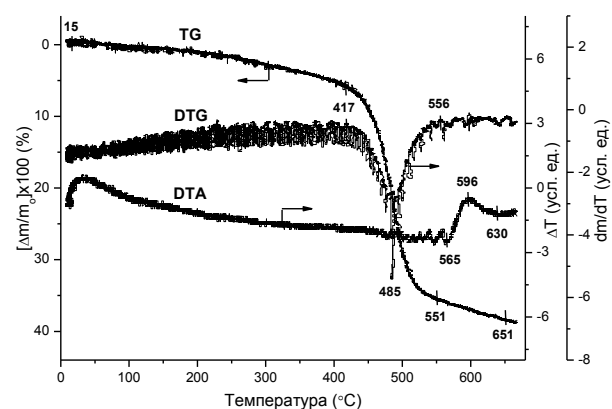


Рис. 3. Дериватограмма плитчатого барзасского сапромиксита в среде гелия

Fig. 3. Derivatogram of a tile-like form of Barzas sapromixite in helium medium

Аналогичным образом потери массы образцов в диапазонах < 150, 150-370-420, 370-420-500-510 и > 500-510 °С при термообработке барзасских углей в инертной среде (атмосфере гелия) (рис. 3-4 и табл. 2) можно отождествить соответственно с удалением адсорбированной воды, выделением низкомолекулярных компонентов углей, процессами первичного (быстрого) и вторичного (высокотемпературного) пиролиза [2, 5, 14]. В атмосфере гелия потери массы при нагреве образцов до  $T \sim 650$  °С (~ 38% для «плитки» и ~ 40% для «рогожки») были существенно ниже, чем при их нагреве до аналогичных температур на воздухе (~ 62% для «плитки» и ~ 52% для «рогожки»), что свидетельствует о том, что в окислительной среде в газовую фазу переходит большее количество угольного вещества. Следует отметить, что эндотермические эффекты при разложении исследуемых углей в инертной среде практически отсутствовали, а ряд экзоэффектов, наблюдаемых в об-

ласти температур 500-600 °С (рис. 3-4), по-видимому, связан с процессами конденсации образующихся ароматических структур и формированием полуккокса [2, 5, 14].

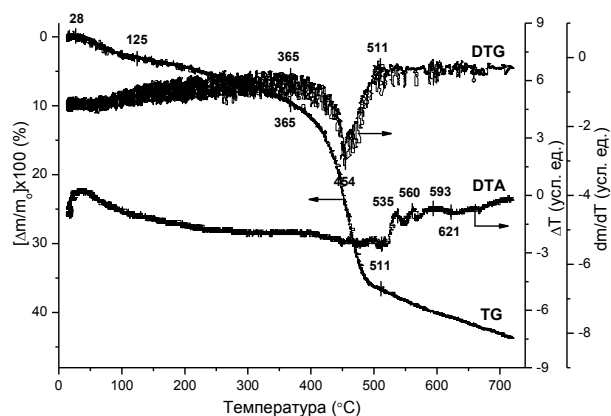


Рис. 4. Дериватограмма выветренной формы плитчатого барзасского сапромиксита («рогожки») в среде гелия  
Fig. 4. Derivatogram of a weathered tile-like form of Barzas sapromixite (“exfoliated tile”) in helium medium

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа процессов разложения образцов барзасских углей в различных средах

Table 2. Thermogravimetric analyses results for decompositions of Barzas coal samples in various media

Исследуемая форма угля	Среда разложения	$\Delta T^a$ (°C)	Потеря массы (%)	$T_{max}^b$ (°C)	$E_a^{350-550 c}$ (кДж/моль)
«Плитка»	Воздух	< 150	1,27	417	166,76
		150-380	4,73		
		380-500	33,65		
		> 500	40,65		
«Плитка»	Гелий	< 150	1,10	485	215,16
		150-420	4,90		
		420-550	29,44		
		> 550	3,30		
«Рогожка»	Воздух	< 150	3,54	390	94,70
		150-350	10,20		
		350-450	17,68		
		> 450	32,08		
«Рогожка»	Гелий	< 150	3,59	454	142,63
		150-370	6,05		
		370-510	26,86		
		> 510	7,11		

Примечание: а Температурный интервал разложения; б Температура максимума скорости разложения; с Энергия активации в интервале температур наиболее интенсивного разложения углей (350-550 °С)

Note: a Temperature range of decomposition; b Temperature of maximum decomposition rate; c Activation energy in the temperature range of the most intense coal decomposition (350-550 °С)

Несмотря на близость элементного состава органической массы для двух форм барзасских углей (табл. 1), характер их термического разложения в интервале температур наиболее интенсивного разложения (~ 350-550 °С) заметно различается. Так, для плитчатой формы барзасского угля температуры максимумов скоростей разложения

на воздухе ( $T = 417$  °С) и в гелии ( $T = 485$  °С) наблюдаются в более высокотемпературной области по сравнению с аналогичными их значениями для «рогожки» ( $T = 390$  °С и  $T = 454$  °С, соответственно) (рис. 1-4 и табл. 2). Для рассматриваемого интервала температур разложения углей был проведен расчет энергий активации; результаты этих

расчетов приведены в табл. 2. Полученные значения энергий активации указывают на то, что процессы термораспада «рогожки» в области температур интенсивного разложения (350-550 °С), как в окислительной ( $E_a^{350-550} = 94,70$  кДж/моль), так и в инертной ( $E_a^{350-550} = 142,63$  кДж/моль) средах, требуют меньших затрат энергии, чем аналогичные процессы термораспада плитчатого барзасского угля (соответственно 166,76 и 215,16 кДж/моль).

Одним из возможных объяснений таких различий может быть различное содержание минеральных компонентов в исследуемых углях, о чем свидетельствует, в частности, более высокая зольность выветренной формы плитчатого угля (табл. 1). Известно [15-17], что наиболее распространенными минералами в угле являются кварц, глины, сульфиды (пирит, полевые шпаты) и карбонаты (сидерит, кальцит и доломит), причем пирит и глина могут выступать в качестве катализаторов процессов крекинга органического вещества углей [17, 18]. Кроме того, глины и кварц тормозят удаление карбоновых кислот и их производных, препятствуя диффузии летучих веществ в окружающую

атмосферу и подавляя процессы газообразования [19]. Высокую каталитическую активность при крекинге органической массы углей проявляют также алюмосиликатные системы с каркасной структурой (цеолиты), которые подавляют вторичные реакции образования кокса из смолистых продуктов первичного пиролиза, способствуя превращению последних в олефиновые и ароматические углеводороды [20].

В присутствии различных каталитических добавок (ионов металлов) энергия активации разложения угля на стадии его первичного пиролиза заметно уменьшается; например, в случае каменного угля Yushuwan (провинция Шаньси, КНР) эта энергия снижается с 92,15 кДж/моль для исходного угля до 44,59-73,42 кДж/моль для образцов данного угля, модифицированных добавками солей металлов, каталитическая активность которых падает в ряду:  $Mg > Fe > Ca > Ni > K > Na$  [21]. Следовательно, возможное наличие соединений указанных металлов в составе исследуемых барзасских углей могло оказывать каталитическое воздействие на термораспад их органической части в окислительной и инертной средах.

Таблица 3

Химический состав минеральных компонентов золы, полученной после термообработки барзасских углей на воздухе при 800 °С в течение 2 ч

Table 3. Chemical composition of ash mineral components produced after thermal treatment of Barzas coals in air at 800 °C for 2 h

Образец угля	Содержание оксидов (масс.%)									
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
«Плитка»	55,95	19,51	8,45	2,45	3,91	1,87	2,58	1,00	3,71	0,57
«Рогожка»	57,92	20,87	7,08	1,65	3,11	2,06	3,07	0,45	3,38	0,41

Необходимо также отметить, что каталитическое влияние минеральной части углей на процессы их термических превращений зависит от концентрации минеральных компонентов. Так, известно [18], что с увеличением содержания золы в буром угле (лигните) возрастают как общая степень его конверсии при ожигении, так и выход продуктов, растворимых в тетрагидрофуране (ТГФ), толуоле или гексане. Учитывая достаточно близкий химический состав зол от сжигания исследуемых барзасских углей (табл. 3), можно предположить, что более высокое содержание минеральных компонентов в составе выветренной формы плитчатого сапромиксита (табл. 1) и, следовательно, их большее каталитическое влияние на термораспад органического вещества углей будут приводить к более низким значениям энергий активации при терморазложении «рогожки», по сравнению

с их значениями для «плитки», что и наблюдается в эксперименте (табл. 2).

Поэтому при разработке процессов пиролиза и ожигения барзасских сапромикситов большое внимание следует уделять показателям их зольности и содержанию в них минеральных компонентов, которые оказывают существенное влияние на характер термического разложения данных углей.

## ВЫВОДЫ

При температурно-программированном разложении (10 °С/мин) плитчатого барзасского сапромиксита («плитки») и продукта его выветривания («рогожки»), как в окислительной (воздух), так и в инертной (гелий) средах можно выделить 4 основных температурных интервала протекания термических процессов: < 150 °С – удаление адсорбированной воды (эта температурная область более

выражена для выветренной формы плитчатого барзасского сапромиксита); 2) 150-350 °С – удаление низкомолекулярных летучих компонентов углей в атмосфере гелия (с одновременным их возгоранием при разложении в воздушной среде); 3) 350-550 °С – температурная область первичного или быстрого пиролиза углей в инертной среде; в окислительной среде пиролиз на этой стадии сопровождается горением выделяющихся смолистых веществ; 4) > 550 °С – температурная область вторичного или высокотемпературного пиролиза с образованием полуккокса в атмосфере гелия, или область горения этого полуккокса в воздушной среде.

Максимум скорости потери массы (кривая DTG) при термических превращениях «плитки» в области температур наиболее интенсивного разложения (350-550 °С) в воздушной среде наблюдается при  $T = 417$  °С, а в среде гелия – при  $T = 485$  °С, тогда как для «рогожки» эти температуры составляют соответственно 390 и 454 °С. Соответствующие этим

процессам значения энергий активации (166,76 и 215,16 кДж/моль для «плитки») и (94,70 и 142,63 кДж/моль для «рогожки») указывают на существенно меньшие затраты энергии в случае разложения продукта выветривания плитчатого барзасского угля. Предполагается, что наблюдаемые различия при разложении исследованных форм барзасских сапромикситов могут быть связаны с различным содержанием в них минеральных компонентов и их влиянием на термораспад органической массы углей.

*Авторы выражают искреннюю признательность сотрудникам ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН (г. Кемерово) за техническую помощь в проведении анализов элементного состава барзасских углей и зол от их сжигания.*

*The authors express their sincere gratitude to the staff of the Center for Collective Use of the FRC UUH SB RAS (Kemerovo) for technical assistance in analyzing the elemental composition of Barzas coals and ashes from their combustion.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Hook M., Aleklett K.** A Review on Coal-to-Liquid Fuels and Its Coal Consumption. *Int. J. Energy Res.* 2010. V. 34. N 10. P. 848-864. DOI: 10.1002/er.1596.
2. **Kök M.V.** Recent Developments in the Application of Thermal Analysis Techniques in Fossil Fuels. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 91. N 3. P. 763-773. DOI: 10.1007/s10973-006-8282-y.
3. **Kaljuvee T., Keelman M., Trikkel A., Petkova V.** TG-FTIR/MS Analysis of Thermal and Kinetic Characteristics of Some Coal Samples. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 113. N 3. P. 1063-1071. DOI: 10.1007/s10973-013-2957-y.
4. **Shi L., Liu Q., Guo X., Wu W., Liu Zh.** Pyrolysis Behavior and Bonding Information of Coal - A TGA Study. *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 108. P. 125-132. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.06.023.
5. **Xie K.-C.** Structure and Reactivity of Coal: A Survey of Selected Chinese Coals. Berlin-Heidelberg (Germany): Springer-Verlag. GmbH. 2015. 413 p.
6. **Petrov I.Y., Tryasunov B.G.** Predicting the Possibility for Deep Hydroprocessing of Some Kuzbass Coals. E3S Web of Conferences. 2017. V. 21. Article 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/20172101004.
7. **Щипко М.Л., Рудковский А.В., Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н.** Сопоставление процессов термообработки Барзасского сапромиксита и бурого угля в различных газовых средах. *Химия в интересах устойчив. развития.* 2007. Т. 15. № 6. С. 701-707.
8. **Федорова Н.И., Патраков Ю.Ф., Павлуша Е.С.** Термическое растворение сапромиксового угля Барзасского месторождения бензолом в сверхкритических условиях. *Вестн. Кузб. гос. ун-та.* 2010. № 5(81). С. 132-134.
9. **Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Павлуша Е.С.** Термическое растворение механоактивированного барзасского сапромиксового угля бензолом в сверхкритических условиях. *ХТТ.* 2011. № 4. С. 32-37.

#### REFERENCES

1. **Hook M., Aleklett K.** A Review on Coal-to-Liquid Fuels and Its Coal Consumption. *Int. J. Energy Res.* 2010. V. 34. N 10. P. 848-864. DOI: 10.1002/er.1596.
2. **Kök M.V.** Recent Developments in the Application of Thermal Analysis Techniques in Fossil Fuels. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2008. V. 91. N 3. P. 763-773. DOI: 10.1007/s10973-006-8282-y.
3. **Kaljuvee T., Keelman M., Trikkel A., Petkova V.** TG-FTIR/MS Analysis of Thermal and Kinetic Characteristics of Some Coal Samples. *J. Therm. Anal. Calorim.* 2013. V. 113. N 3. P. 1063-1071. DOI: 10.1007/s10973-013-2957-y.
4. **Shi L., Liu Q., Guo X., Wu W., Liu Zh.** Pyrolysis Behavior and Bonding Information of Coal - A TGA Study. *Fuel Process. Technol.* 2013. V. 108. P. 125-132. DOI: 10.1016/j.fuproc.2012.06.023.
5. **Xie K.-C.** Structure and Reactivity of Coal: A Survey of Selected Chinese Coals. Berlin-Heidelberg (Germany): Springer-Verlag. GmbH. 2015. 413 p.
6. **Petrov I.Y., Tryasunov B.G.** Predicting the Possibility for Deep Hydroprocessing of Some Kuzbass Coals. E3S Web of Conferences. 2017. V. 21. Article 01004. DOI: 10.1051/e3sconf/20172101004.
7. **Shchipko M.L., Rudkovskiy A.V., Sharypov V.I., Kuznetsov B.N.** Comparison of Heat Treatment Processes for Barzas Sapromixite and Brown Coal in Various Gas Media. *Chem. Sustain. Develop.* 2007. V. 15. N 6. P. 691-697.
8. **Fedorova N.I., Patrakov Yu.F., Pavlusha E.S.** Thermal Dissolution of Sapromixite Coal of Barzas Deposit with Benzene at Supercritical Conditions. *Vestn. Kuzb. Gos. Univ.* 2010. N 5(81). P. 132-134 (in Russian).
9. **Patrokov Yu.F., Fedorova N.I., Pavlusha E.S.** Thermal Dissolution of Mechanically Activated Barzas Sapromixite Coal with Benzene under Supercritical Conditions. *Solid Fuel Chem.* 2011. V. 45. N 4. P. 244-249. DOI: 10.3103/S0361521911040094.

10. **Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G., Startsev A.N., Parmon V.N.** Catalytic Hydroliquefaction of Barzass Liptobiolitic Coal in a Petroleum Residue as a Solvent. *Fuel*. 2006. V. 85. N 7-8. P. 918-922. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.10.017.
11. **Ергольская З.В.** Петрографическое изучение барзасских углей: Тр. Центрального науч.-иссл. геолог.-развед. ин-та (ЦНИГРИ). Л.-М.: ОНТИ-НКТП СССР. 1936. Вып. 70. С. 5-11.
12. **Speight J.G.** Handbook of Coal Analysis. NJ (USA): John Wiley & Sons. Inc. 2015. 368 p.
13. **Ingraham T.R., Marier P.** Activation Energy Calculation from a Linearly-Increasing-Temperature Experiment. *Can. J. Chem. Eng.* 1964. V. 42. N 4. P. 161-163. DOI: 10.1002/cjce.5450420406.
14. **Богомолов А.Р., Петров И.Я., Жалмагамбетова У.К.** Термический анализ углей казахстанских месторождений. *Теплоэнергетика*. 2020. № 3. С. 24-32. DOI: 10.1134/S0040363620030017.
15. **Ward C.R.** Analysis, Origin and Significance of Mineral Matter in Coal: An Updated Review. *Int. J. Coal Geol.* 2016. V. 165. P. 1-27. DOI: 10.1016/j.coal.2016.07.014.
16. **Finkelman R.B., Dai S., French D.** The Importance of Minerals in Coal as the Hosts of Chemical Elements: A Review. *Int. J. Coal Geol.* 2019. V. 212. Article 103251. DOI: 10.1016/j.coal.2019.103251.
17. **Li W., Bai Z.-Q., Bai J., Li X.** Transformation and Roles of Inherent Mineral Matter in Direct Coal Liquefaction: A Mini-Review. *Fuel*. 2017. V. 197. P. 209-216. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.024.
18. **Haenel M.W.** Catalysis in Direct Coal Liquefaction. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ed. by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp. Weinheim (Germany): Wiley-VCH. 2008. P. 3023-3036.
19. **Kou J.-W., Bai Z.-Q., Bai J., Guo Z.-X., Li W.** Effects of Mineral Matter and Temperatures on Conversion of Carboxylic Acids and Their Derivatives during Pyrolysis of Brown Coals. *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 152. P. 46-55. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.06.001.
20. **Seitz M., Heschel W., Nägler T., Nowak S., Zimmermann J., Stam-Creutz T., Frank W., Appelt J., Bieling S., Meyer B.** Influence of Catalysts on the Pyrolysis of Lignites. *Fuel*. 2014. V. 134. P. 669-676. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.042.
21. **Su W., Fang M., Cen J., Li C., Luo Z., Cen K.** Influence of Metal Additives on Pyrolysis Behavior of Bituminous Coal by TG-FTIR Analysis: Cleaner Combustion and Sustainable World. Berlin (Germany): Springer. 2013. P. 149-159.
10. **Sharypov V.I., Kuznetsov B.N., Beregovtsova N.G., Startsev A.N., Parmon V.N.** Catalytic Hydroliquefaction of Barzass Liptobiolitic Coal in a Petroleum Residue as a Solvent. *Fuel*. 2006. V. 85. N 7-8. P. 918-922. DOI: 10.1016/j.fuel.2005.10.017.
11. **Ergol'skaya Z.V.** A Petrographic Study of Barzass Coals. In: Proc. Central Sci.-Res. Geol. Expl. Inst. (CSERGEI). L.-M.: ONTI-NTKP USSR. 1936. N 70. P. 5-11 (in Russian).
12. **Speight J.G.** Handbook of Coal Analysis. NJ (USA): John Wiley & Sons. Inc. 2015. 368 p.
13. **Ingraham T.R., Marier P.** Activation Energy Calculation from a Linearly-Increasing-Temperature Experiment. *Can. J. Chem. Eng.* 1964. V. 42. N 4. P. 161-163. DOI: 10.1002/cjce.5450420406.
14. **Bogomolov A.R., Petrov I.Y., Zhalmagambetova U.K.** Thermal Analysis of Coals from Kazakhstan Deposits. *Therm. Eng.* 2020. V. 67. N 3. P. 165-172. DOI: 10.1134/S0040601520030015.
15. **Ward C.R.** Analysis, Origin and Significance of Mineral Matter in Coal: An Updated Review. *Int. J. Coal Geol.* 2016. V. 165. P. 1-27. DOI: 10.1016/j.coal.2016.07.014.
16. **Finkelman R.B., Dai S., French D.** The Importance of Minerals in Coal as the Hosts of Chemical Elements: A Review. *Int. J. Coal Geol.* 2019. V. 212. Article 103251. DOI: 10.1016/j.coal.2019.103251.
17. **Li W., Bai Z.-Q., Bai J., Li X.** Transformation and Roles of Inherent Mineral Matter in Direct Coal Liquefaction: A Mini-Review. *Fuel*. 2017. V. 197. P. 209-216. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.02.024.
18. **Haenel M.W.** Catalysis in Direct Coal Liquefaction. In: Handbook of Heterogeneous Catalysis. Ed. by G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth and J. Weitkamp. Weinheim (Germany): Wiley-VCH. 2008. P. 3023-3036.
19. **Kou J.-W., Bai Z.-Q., Bai J., Guo Z.-X., Li W.** Effects of Mineral Matter and Temperatures on Conversion of Carboxylic Acids and Their Derivatives during Pyrolysis of Brown Coals. *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 152. P. 46-55. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.06.001.
20. **Seitz M., Heschel W., Nägler T., Nowak S., Zimmermann J., Stam-Creutz T., Frank W., Appelt J., Bieling S., Meyer B.** Influence of Catalysts on the Pyrolysis of Lignites. *Fuel*. 2014. V. 134. P. 669-676. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.05.042.
21. **Su W., Fang M., Cen J., Li C., Luo Z., Cen K.** Influence of Metal Additives on Pyrolysis Behavior of Bituminous Coal by TG-FTIR Analysis: Cleaner Combustion and Sustainable World. Berlin (Germany): Springer. 2013. P. 149-159.

Поступила в редакцию 27.07.2020  
Принята к опубликованию 19.01.2021

Received 27.07.2020  
Accepted 19.01.2021