

## Термическое поведение и кинетика термического разложения гуминовых кислот бурых углей

А.П. Науанова<sup>1</sup>, Р.З. Касенов<sup>2</sup>, С.Ж. Давренбеков<sup>2</sup>, У.Б. Тулеуов<sup>2</sup>, А.Н.Болатбай<sup>2\*</sup>,  
С. Тянах<sup>2</sup>, Т.О. Хамитова<sup>1</sup>, Н. Парманбек<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казахский агротехнический исследовательский университет им. Сейфуллина, пр. Женис, 62, Астана, Казахстан

<sup>2</sup>Карагандинский университет имени Е.А. Букетова, ул. Университетская, 28, Караганда, Казахстан

<sup>3</sup>Институт ядерной физики, ул. Ибрагимова, 1, Алматы, Казахстан

### АННОТАЦИЯ

В настоящей работе впервые проведено комплексное исследование термического поведения и кинетики разложения гуминовых кислот (ГК), выделенных из бурых углей Кумыскудукского и Кузнецкого месторождений, с использованием термогравиметрического анализа. Кинетический анализ показал, что разрушение органической матрицы требует меньшей энергии активации, чем финальная стадия стабилизации углеродных структур. Методики КАС и Фридмана продемонстрировали хорошую сходимости. Показано, что ГК из угля Кумыскудукского месторождения обладают большей термостабильностью, что выражается в более высокой энергии активации на первой стадии разложения по сравнению с образцами Кузнецкого месторождения. Эти различия, вероятно, связаны с геологическими условиями формирования ГК, включая вариации в минеральном составе, степени ароматичности и содержании функциональных групп.

**Ключевые слова:** бурый уголь, гуминовые кислоты, термическая стабильность, энергия активации, кинетика

### 1. Введение

Гуминовые кислоты представляют собой высокомолекулярные органические вещества, входящие в состав гуминовых веществ, которые являются основными компонентами органического вещества почв, торфа и углей. Они формируются в процессе преобразования растительного материала при гумусообразовании, сопровождающемся биохимическим и геохимическим превращением органики [1, 2]. ГК представляют интерес не только с точки зрения их природного происхождения, но и благодаря широким возможностям практического использования. В сельском хозяйстве эти соединения применяются как регуляторы роста растений и входят в состав комплексных удобрений, в медицине – как сорбенты и иммуномодуляторы, а в экологии – для ремедиации загрязненных земель и водных экосистем [3-4]. Однако для эффективного использования ГК требуется

глубокое понимание их химической структуры и свойств, которые во многом определяются термическим поведением этих веществ [5, 6].

Данные о температурных диапазонах разложения ГК позволяют оптимизировать процессы пиролиза, газификации и сжигания органического сырья, что особенно актуально для углей, торфа и биомассы, обогащенных гуминовыми веществами [7, 8]. Изучение механизмов их термического разложения способствует разработке эффективных катализаторов и подбору оптимальных условий для химической модификации, в частности, получения углеродных материалов с высокой реакционной способностью [9]. Оценка стабильности гуминовых кислот в почвах под воздействием климатических факторов, лесных пожаров и антропогенного нагрева имеет важное значение для моделирования углеродного цикла и разработки стратегий повышения плодородия [10-12].

Кроме того, контроль термического разложения ГК позволяет направленно синтезировать пористые углеродные материалы, востребованные в водоочистке, каталитических процессах и системах хранения энергии.

\*Ответственный автор

E-mail: abylai\_bolatbai@mail.ru

Особый интерес вызывает термическое поведение ГК, выделенных из лигнита. Их структура является промежуточной между более молодой органикой торфов и более зрелой органикой каменных углей, что отражается в их химическом составе, соотношении ароматических и алифатических компонентов, а также количестве функциональных групп [13, 14]. Понимание термохимических характеристик таких кислот может дать новые данные о процессах углефикации, а также о возможностях модификации их свойств для решения прикладных задач.

Целью данной работы является изучение термических процессов разложения ГК, выделенных из лигнита углей Кумысдукского и Кузнецкого месторождений, для определения их кинетических параметров, включая энергию активации на различных стадиях разложения. Результаты исследования могут быть направлены на углубление понимания их механизмов термического разложения и быть применимы для разработки технологий переработки угля и оценки его термостойкости.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Извлечение гуминовых кислот

Для выделения ГК использовали образцы лигнита углей Кумысдукского (КУМ) и Кузнецкого (КУЗ) месторождений в Бухар-Жырауском районе Карагандинской области. Образцы предварительно измельчали до фракции 0,5-1 мм для увеличения площади поверхности. Экстракцию проводили щелочным методом: 10 г измельчен-

ного угля помещали в химическую колбу объемом 500 см<sup>3</sup>, добавляли 100 см<sup>3</sup> 4%-ного раствора гидроксида натрия (NaOH) и нагревали смесь до 80 °С в течение 2 часов при постоянном перемешивании. Полученную после экстракции смесь охлаждали и фильтровали для отделения нерастворимого остатка. Щелочной фильтрат подкисляли 5%-ным раствором соляной кислоты (HCl), постепенно доводя pH до 2, что приводило к осаждению ГК. Образовавшийся осадок отделяли фильтрацией, промывали дистиллированной водой для удаления примесей и сушили в сушильном шкафу при температуре 40-50 °С до постоянной массы (рис. 1) [15-17].

### 2.2. Элементный состав образцов

Исследование элементного состава образцов проводили с использованием органического элементного анализатора CHNS-O UNICUBE (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия). Принцип работы анализатора основан на классическом методе Дюма-Прегля, который предполагает сжигание образцов в потоке инертного газа в присутствии окислителя. В результате сжигания образцов образуются такие аналитические формы элементов, как диоксид углерода (CO<sub>2</sub>), вода (H<sub>2</sub>O), молекулярный азот (N<sub>2</sub>) и диоксид серы (SO<sub>2</sub>).

### 2.3. ИК спектроскопия

Фурье-ИК-спектры были получены на спектрофотометре ФСМ 1202. Анализ проводился по стандартной методике с приготовлением таблеток KBr в диапазоне волновых чисел 4000-400 см<sup>-1</sup> с разрешением 1 см<sup>-1</sup>.

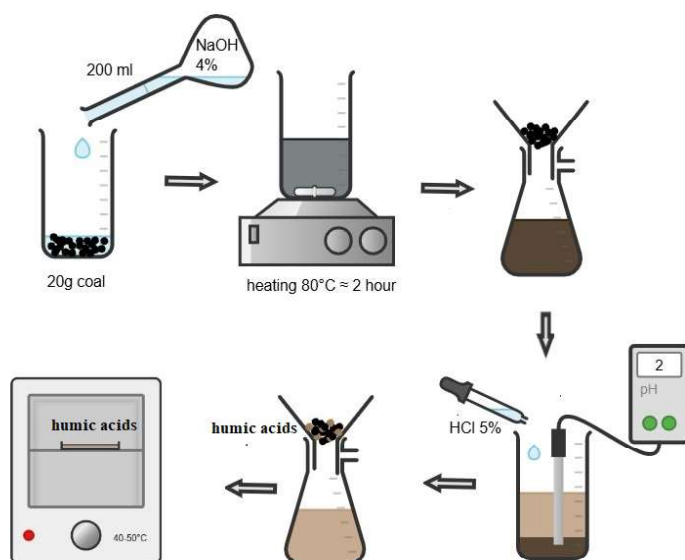


Рис. 1. Схема выделения гуминовых кислот из бурых углей.

**2.4 Термический анализ**

Исследование термических свойств лигнита осуществляли на приборе для синхронного термического анализа Labsys Evolution TG-DTA/DSC («Setaram») в динамическом режиме в интервале температур 30-1000 °С. Образцы нагревали в тигле из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> со скоростью 5, 10 и 20 °С/мин в среде азота со скоростью потока 30 мл/мин. Калибровку прибора для термогравиметрических исследований и теплового потока производили на стандартах CaCO<sub>3</sub> и In, соответственно.

**2.5. Кинетический анализ**

Кинетика термического разложения обычно выражается следующим уравнением:

$$\frac{da}{dt} = k(T)f(a), \tag{1}$$

где: k – константа скорости разложения; t – время реакции; α – степень превращения, которая описывается как:

$$\alpha = \frac{m_i - m_t}{m_i - m_f}, \tag{2}$$

где m<sub>i</sub>, m<sub>t</sub> и m<sub>f</sub> масса в начале, в момент времени t и в конце реакции.

Константа скорости разложения (k(T)) является функцией, зависимой от температуры, и обычно описывается уравнением Аррениуса. Следовательно, уравнение (1) можно записать следующим образом:

$$\frac{da}{dt} = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) f(a), \tag{3}$$

где: A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>); T – температура (К).

Для получения энергии активации (E) использовали интегральный и дифференциальный методы.

Метод Киссинджера-Ахахиры-Саноуза [18, 19] основан на следующем выражении:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right) = Const - \left(\frac{E}{RT}\right), \tag{4}$$

где: β<sub>i</sub> – скорость нагрева; T<sub>α,i</sub> – температура (К) при степени превращения α и скорости нагрева i.

Энергия активации может быть получена из графика зависимости  $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{\alpha,i}^2}\right)$  от 1/T, для данного значения степени превращения, α, где тангенс угла наклона равен E/R.

Наиболее распространенным дифференциальным изоконверсионным методом является метод Фридмана [20]. В основу метода заложено уравнение:

$$\ln\left[\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{\alpha,i}\right] = \ln[f(\alpha)A_\alpha] - \frac{E_a}{RT_{\alpha,i}}. \tag{5}$$

Для каждого данного α значение E<sub>a</sub> определяется по наклону графика  $\ln(d\alpha/dt)_{\alpha,i}$  от 1/T<sub>α,i</sub>. Индекс i вводится для обозначения различных температурных программ. T<sub>α,i</sub> является температурой, при которой степень конверсии α достигается при i-й температурной программе.

**3. Результаты и обсуждение**

**3.1. Характеристика образцов**

Анализ показал, что зольность угля Кумысдукского месторождения достигает 22%, влажность – 8,24%. В то же время зольность угля Кузнецкого месторождения значительно ниже – 7,4% при влажности 9,5% (таблица 1). Вероятно, сочетание высокого содержания летучих веществ и относительно сухой структуры угля является основным фактором высокого выхода ГК для угля Кумысдукского месторождения.

По результатам исследования элементного состава образцов определены средние концентрации кислорода (O), углерода (C), водорода (H), азота (N) и серы (S) в буром угле Кузнецкого, Кумысдукского разрезов, а также ГК, выделенных из них. Данные приведены в таблице 2.

Гуминовая кислота в образце из угля Кузнецкого месторождения содержит больше углерода (49,60%) по сравнению с ГК в образце из угля Кумысдукского месторождения (46,69%), что может свидетельствовать о более высокой степени ароматичности или полимеризации. Концентра-

**Таблица 1.** Характеристики углей и выход ГК месторождений Кумысдук и Кузнецкий

Показатель, %	Кумысдук	Кузнецкий
Зольность, Aa	22	7,4
Влажность, Wa	8,24	9,5
Выход ГК	13,4 ± 1,3	11,3 ± 0,9

**Таблица 2.** Средние значения содержания кислорода, углерода, водорода, азота и серы в углях и ГК

Элемент, %	Уголь		Гуминовые кислоты	
	KUZ	KUM	KUZ	KUM
Кислород (O)	25,07	25,07	45,26	48,26
Сера (S)	0,155	0,14	0,39	0,17
Азот (N)	0	0,45	0,93	0,63
Водород (H)	5,08	5,29	3,07	3,08
Углерод (C)	56,02	50,85	49,60	46,69

ции водорода в обоих образцах близки (3,07 и 3,08%), что указывает на схожую структуру водородсодержащих групп. Содержание азота выше в Кузнецком образце (0,93 против 0,63%), возможно, из-за большего количества аминокрупп или белков. Также в ГК Кузнецкого образца выше содержание серы (0,39 против 0,17%), что может быть связано с сульфидными или органическими серными соединениями. В ГК Кумысдукского образца больше кислорода (48,26 против 45,26%), что может указывать на наличие карбоксильных групп и повышенную кислотность.

Таким образом, ГК из образца Кузнецкого месторождения отличается более сложной структурой (выше содержание углерода, азота и серы), тогда как ГК из образца Кумысдукского месторождения богата кислородом. Эти различия, вероятно, обусловлены условиями формирования углей и могут влиять на их применение.

В рамках данного исследования были проведены инфракрасные (ИК) спектроскопические исследования образцов углей, полученных из двух различных месторождений – KUZ и KUM (рис. 2).

Выделение ГК из лигнита сопровождалось значительными изменениями в ИК-спектрах, что указывает на преобразование состава и увеличение содержания полярных функциональных групп.

Полученные данные показывают, что ГК, выделенные из углей KUZ и KUM, обладают большей полярностью и содержат большее количество кислородсодержащих функциональных групп по сравнению с исходными углями. Это делает их более реакционноспособными по сравнению с углями.

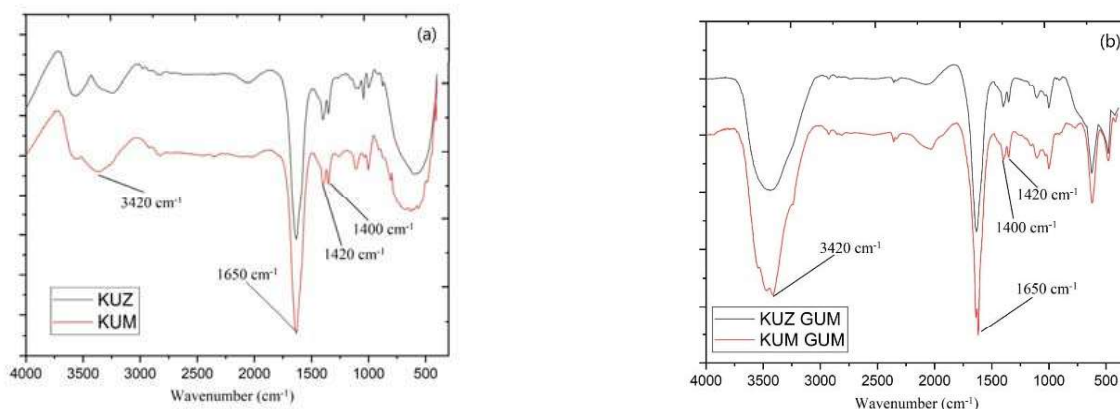
Несмотря на различное месторождение углей, ГК обладают сходным химическим составом и функциональными группами. Это обусловлено единым механизмом их образования, стандартными методами выделения и общей химической природой гуминовых соединений, что, вероятно, связано с аналогичными условиями их формирования и созревания углей, в частности, в сходной температурно-влажностной среде и при близком уровне биохимической активности. В результате ИК-спектры практически идентичны, различия могут проявляться только в относительной интенсивности отдельных полос, что связано с незначительными вариациями в структуре исходного угля.

### 3.2. Термический анализ и кинетика термического разложения гуминовых кислот бурых углей

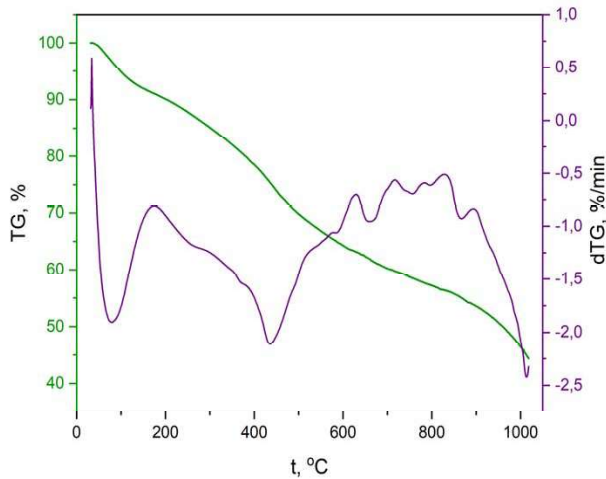
Исследование термического анализа ГК позволило изучить их структурные свойства, термостойкость, кинетику разложения, что имеет большое значение для понимания их природного происхождения и потенциала использования.

На рис. 3 и 4 приведены термогравиметрические кривые ГК, полученных из лигнита.

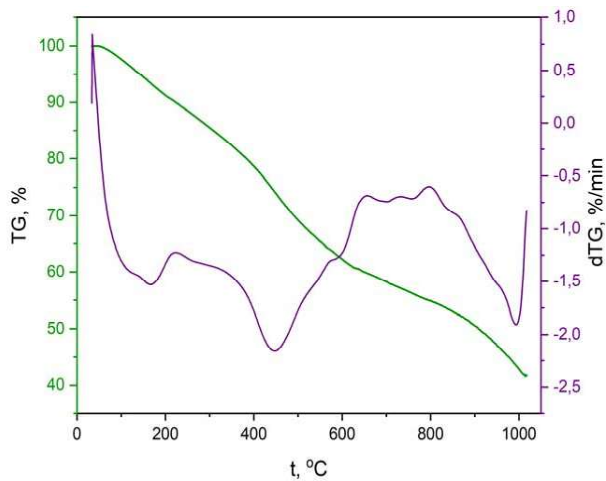
Из рис. 3 видно, что на начальном этапе разложения происходит удаление влаги и легколетучих компонентов. Потеря массы на этом этапе относительно невелика (5%), что соответствует дегидратации. Основной этап деградации органических веществ (180-600 °C) сопровождается



**Рис. 2.** ИК спектры (а) – углей и (б) – ГК Кузнецкого и Кумысдукского месторождений.



**Рис. 3.** Термогравиметрическая кривая разложения ГК, полученных из Кузнецкого угля.

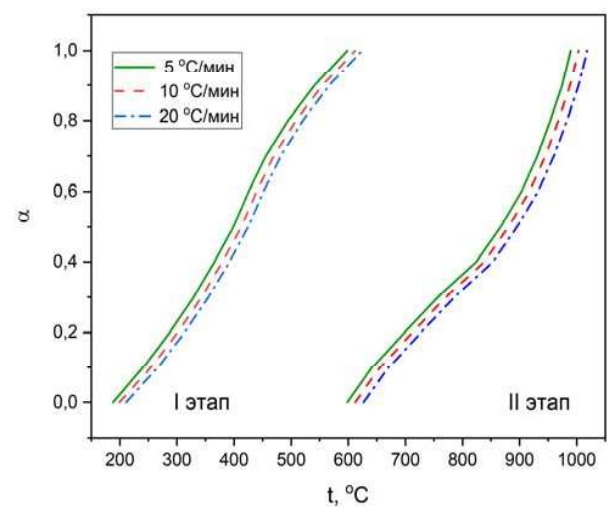


**Рис. 4.** Термогравиметрическая кривая разложения гуминовых кислот, полученных из Кумыскудукского угля.

потерей массы, связанной с термическим разложением ГК. Пик скорости потери массы наблюдается при температуре 425 °С, при которой разрушаются сложные органические молекулы, такие как ароматические и алифатические фрагменты. При температуре 200 °С начинается разрушение менее устойчивых химических связей, таких как водородные и слабые ковалентные связи в боковых функциональных группах (например, карбоксильных, гидроксильных). Далее идет удаление карбоксильных групп (–COOH) с выделением CO<sub>2</sub>. При температурах выше 400 °С происходит разрушение ароматических колец, которые являются основным структурным элементом гуминовых кислот. В заключительном этапе при температурах от 600 до 1000 °С продолжают термическая обработка остатков с выделением углеродсодержащих летучих соединений и про-

цесс уплотнения углеродных структур. Остаточные алифатические и гетероатомные (кислород, азот, сера) фрагменты окончательно разрушаются с выделением водорода (H<sub>2</sub>). При достаточно высоких температурах углеродные структуры начинают перестраиваться в более упорядоченные формы и данный процесс сопровождается уменьшением межслоевого расстояния и формированием графитоподобных структур. Дифференциальный термогравиметрический анализ (DTG), показывающий пики скорости потери массы, помогает точнее определить температуры разложения.

Кривая на рис. 4 демонстрирует плавный переход стадии, связанной с удалением влаги, в основной этап разложения. Основная потеря массы, обусловленная термодеструкцией органической матрицы ГК, включая разложение ароматических структур и боковых цепей, происходит в диапазоне температур 210-620 °С (потеря массы около 30%). На данном этапе разлагаются эфирные, карбонильные и гидроксильные группы с выделением CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Далее при температурах 625-1000 °С наблюдаются менее выраженные пики, связанные с дальнейшим разрушением термоустойчивых структур и выделением летучих продуктов из углеродсодержащего остатка. При температуре 800 °С начинается процесс упорядочивания углеродных слоев, что приводит к образованию более систематизированных графитоподобных структур. В завершении реакции термического разложения углеродный остаток (~42% от общей массы) становится более плотным, что связано с удалением микропор и уменьшением объема материала.



**Рис. 5.** Зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) от температуры (°С) гуминовых кислот, полученных из Кумыскудукского угля.

На рис. 5 изображена зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) от температуры при термическом разложении лигнита. График демонстрирует два этапа разложения.

Как видно из рис. 5, основной рост степени превращения наблюдается в диапазоне температур 300–450 °С, где происходит интенсивное разложение органической матрицы ГК. В этой области  $\alpha$  увеличивается с 0,2 до значений, близких к 0,7. Кривая демонстрирует S-образную форму, указывающую на кинетическую природу процесса термодеструкции, включающего разрыв химических связей в ароматических ядрах и алифатических фрагментах. С ростом температуры выше 450 °С увеличение  $\alpha$  замедляется, что соответствует окончанию основного этапа термического разложения. На втором этапе разложения от 0 до 0,4 степень превращения  $\alpha$  постепенно увеличивается и далее наблюдается интенсивный рост до значения 0,1.

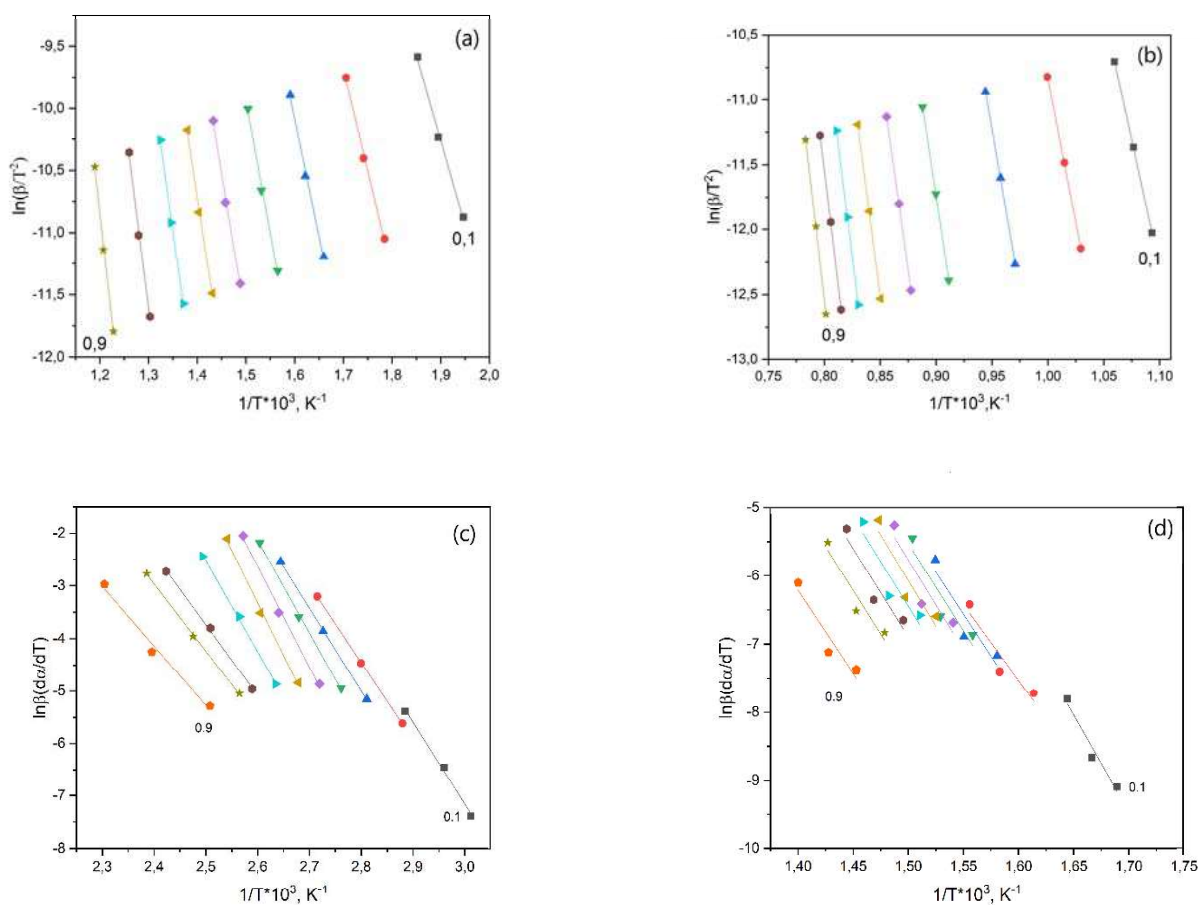
На основании данных о степенях превращения, полученных при четырех различных скоростях нагрева, с использованием методов Фри-

дмана и КАС построены графики, углы наклона которых позволили определить энергии активации разложения.

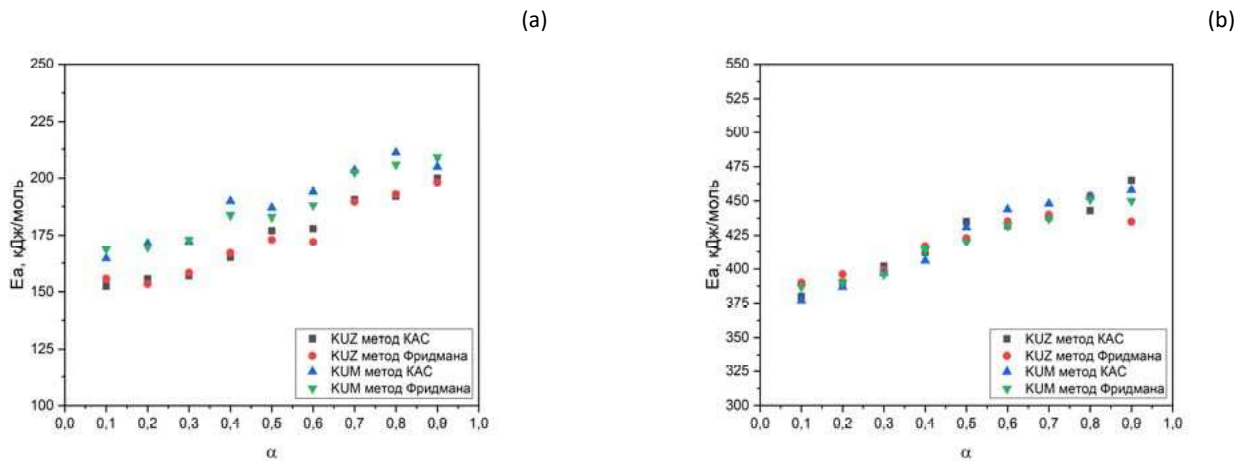
Точки на рис. 6 практически лежат на одной прямой, свидетельствующие о том, что термическое разложение ГК следует единому кинетическому механизму в рассматриваемом диапазоне степеней превращения ( $\alpha$ ).

На рис. 7 представлена зависимость энергии активации ( $E_a$ ) от степени превращения ( $\alpha$ ) двух стадий процесса термического разложения ГК.

Как следует из рис. 7, во всех случаях энергия активации увеличивается с ростом степени превращения ( $\alpha$ ). Это связано с тем, что на поздних стадиях разложения требуется больше энергии для разрушения более устойчивых структур. Значения  $E_a$ , рассчитанные методом КАС, несколько выше, чем рассчитанные методом Фридмана, что может быть связано с особенностями расчета (интегральный метод и дифференциальный метод). На первой стадии разложения для ГК из Кумысдукского угля энергия активации выше, тогда как на второй стадии имеют почти схожие значения.



**Рис. 6.** Графические зависимости уравнений Киссинджера-Акахиры-Сануза (а, б) и Фридмана (б, с); I (а, б) и II (б, с) стадии разложения.



**Рис. 7.** Зависимость энергии активации от степени превращения образцов гуминовых кислот из углей Кузнецкого и Кумыскудукского месторождений: (а) – I стадия; (б) – II стадия.

Далее в таблице 3 приведены средние значения энергии активации.

Как показано в таблице 3, значения энергии активации на первой стадии ниже, чем на второй. Результаты, полученные методами КАС и Фридмана, согласуются друг с другом с небольшими отклонениями. Для ГК из угля месторождения Кумыскудук наблюдаются несколько более высокие значения энергии активации на первой стадии, что может быть связано с различием в составе и структуре ГК. На второй стадии значения энергии активации имеют схожие значения. Суммарное значение энергии активации ГК из угля Кузнецкого месторождения чуть ниже, что свидетельствует о том, что их термическое разложение происходит легче по сравнению с ГК из угля Кумыскудукского месторождения, вероятно, из-за различий в химическом составе, степени ароматизации или содержания функциональных групп.

#### 4. Заключение

В результате проведенного исследования установлено, что термическое разложение ГК лигнита проходит в три основные стадии: удаление воды и легколетучих веществ при температу-

рах до 150 °С, разрушение органической матрицы в диапазоне температур 200-600 °С, а также завершающая стадия, связанная с образованием устойчивого углеродного остатка при температурах 600-1000 °С. Каждая из этих стадий характеризуется различной интенсивностью потери массы, что обусловлено разными энергетическими барьерами для протекания процессов.

Кинетический анализ показал, что энергия активации стадии термодеструкции органической матрицы ГК ниже, чем на завершающей стадии, связанной с образованием углеродного остатка. Энергии активации, рассчитанные методами Киссинджера-Акахиры-Сануза (КАС) и Фридмана, продемонстрировали хорошую сходимость, что подтверждает надежность примененных подходов и возможность их использования для кинетического анализа. Сравнение ГК, выделенных из углей различных месторождений, показало, что значения энергии активации для образцов Кумыскудукского месторождения превышают аналогичные показатели для образцов Кузнецкого бассейна.

Полученные данные имеют практическую значимость, так как они позволяют оценить различия в кинетических характеристиках гуминовых кис-

**Таблица 3.** Средние значения энергии активации двух стадий разложения.

ГК из углей месторождений	E <sub>a</sub> , кДж/моль			
	I стадия		II стадия	
	Метод КАС	Метод Фридмана	Метод КАС	Метод Фридмана
Кузнецк	174±1,1	171±1,6	422±2,1	421±2,8
Кумыскудук	188±0,8	187±1,5	422±2,4	419±2,6

лот из углей разных месторождений и их пригодность для многочисленных технологических процессов, включая пиролиз и другие термические методы переработки. Результаты также могут быть полезны для прогнозирования поведения органического вещества угля при различных температурных воздействиях.

### Благодарность

Данное исследование выполнено в рамках программы целевого финансирования по проекту ИРН BR24992961 «Разработка новых технологий переработки угольных отходов с использованием биосистем в органоминеральные удобрения для повышения плодородия почвы и урожайности сельскохозяйственных культур».

### Список литературы

- [1]. Perminova I.V., Hatfield K., Hertkorn N. Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. – Netherlands: Springer, 2005. – P. 29-35.
- [2]. Muscolo A., Sidari M., Attina E. Biological activity of humic substances is related to their chemical structure // *Journal of Soil Science and Plant Nutrition*. – 2007. – Vol. 7(1). – P. 5-20.
- [3]. Ampong K, Thilakarathna MS, Gorim LY. Understanding the Role of Humic Acids on Crop Performance and Soil Health // *Frontiers in Agronomy*. – 2022. – Vol 4. – P. 45-56.
- [4]. Tan K.H. Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies (2nd ed.). – Boca Raton: United States. CRC Press, 2014. – 496 p.
- [5]. Khil'ko S.L., Efimova I.V., Smirnova O.V. Antioxidant properties of humic acids from brown coal // *Solid Fuel Chemistry*. – 2011. – Vol. 45(6). – P. 367-371.
- [6]. Sivakova L.G., Lesnikova N.P., Kim N.M., Rotova G.M. Physicochemical properties of the humic substances of peat and brown coal // *Solid Fuel Chemistry*. – 2011. – Vol. 45(1). – P. 1-6.
- [7]. Zhang Li.Y., Chang Zi.C., Liang G., Zhang D., Xie W.. Analyses on thermal stability of lignites and its derived humic acids // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. – 2024. – Vol. 46(1). – P.15319-15330.
- [8]. Varma S., Gupta R.K. Differential Scanning Calorimetry of Humic Acids from Varied Origins // *Thermochimica Acta*. – 2017. – Vol. 652. – P. 57-65.
- [9]. Grinhut T., Hertkorn N., Schmitt-Kopplin P., Hadar Y., Chen Y. Mechanisms of Humic Acids Degradation by White Rot Fungi Explored Using <sup>1</sup>H NMR Spectroscopy and FTICR Mass Spectrometry // *Environmental Science & Technology*. – 2011. – Vol. 45 (7). – P. 2748-2754.
- [10]. Váľková D., Kislínger J., Pekař M. et al. The kinetics of thermo-oxidative humic acids degradation studied by isoconversional methods // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2007. – Vol. 89. – P. 957-964.
- [11]. Kolokassidou C., Pashalidis I., Costa C.N., Efstathiou A.M., Buckau G. Thermal stability of solid and aqueous solutions of humic acid // *Thermochimica Acta*. – 2007. – Vol. 454( 2). – P. 78-83.
- [12]. Sirbu C.E., Cioroianu T.M., Petre R. About the humic acids and thermal behaviour of some humic acids // *Annals of the University of Craiova, Physics*. – 2010. –Vol. 20. P. 120-126.
- [13]. Zherebtsov S.I., Malyschenko N.V., Votolin K.S., Androkhonov V.A., Sokolov D.A., Dugarjav J., Ismagilov Z.R. Structural-Group Composition and Biological Activity of Humic Acids Obtained from Brown Coals of Russia and Mongolia // *Solid Fuel Chemistry*. – 2019. – Vol. 53(3). – P. 145-151.
- [14]. Rotaru A., Nicolaescu I., Rotaru P., Neaga C. Thermal characterization of humic acids and other components of raw coal // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2008. – Vol. 92(1). – P. 297-300.
- [15]. Zykova M.V., Bratishko K.A., Buyko E.E., Azarkina L.A., Ivanov V.V., Mihalyov D.A., Trofimova E.S., Danilets M.G., Ligacheva A.A., Konstantinov A.I., Ufandeev A.A., Rabtsevich E.S., Drygunova L.A., Zima A.P., Bashirov S.R., Udut E.V., Belousov M.V. Coal-Derived Humic Substances: Insight into Chemical Structure Parameters and Biomedical Properties // *Molecules*. – 2024. – Vol. 29(7). – P. 1530.
- [16]. Egelkraut E.M., Ziegler R. Humic Substances: Extraction, Identification, and Quantification Methods // *Journal of Soil Science and Environmental Management*. – 2017. – Vol. 8. – P. 109-117.
- [17]. Попов В.П. Физико-химические методы анализа: учебное пособие. – М.: МГТУ им. Баумана, 2019. – 256 с.
- [18]. Friedman HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic // *Journal of Polymer Science*. –1964. – Vol. 6. – P. 183-185.
- [19]. Akahira T, Sunose T. Method of determining activation deterioration constant of electrical insulating materials // *Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.)*. – 1971. – Vol. 16. – P. 22-31.



- [20]. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Analytical Chemistry. – 1957. – Vol. 29. – P. 1702-1706.

## References

- [1]. Perminova IV, Hatfield K, Hertkorn N (2005). Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice. Springer. P. 29-35. <https://doi.org/10.1007/1-4020-3252-8>
- [2]. Muscolo A, Sidari M, Attina E (2007) Journal of Soil Science and Plant Nutrition 7(1):5–20. <https://doi.org/10.2136/sssaj2006.0055>
- [3]. Ampong K, Thilakaranthna MS, Gorim LY (2022) Frontiers in Agronomy 4:45-56. <https://doi.org/10.3389/fagro.2022.848621>
- [4]. Tan KH (2014) Humic Matter in Soil and the Environment: Principles and Controversies (2nd ed.). CRC Press 4:45-56.
- [5]. Khil'ko SL, Efimova IV, Smirnova OV (2011) Solid Fuel Chemistry 45(6):367-371. <https://doi.org/10.3103/S036152191106005X>
- [6]. Sivakova LG, Lesnikova NP, Kim NM, Rotova GM (2011) Solid Fuel Chemistry 45(1):1-6. <https://doi.org/10.3103/S0361521911010125>
- [7]. Li Y, Zhang Y, Chang L, ZiC, Liang G, Zhang D, Xie W (2024) Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects 46(1): 15319-15330. <https://doi.org/10.1080/15567036.2020.1810828>
- [8]. Varma S, Gupta RK (2017) Thermochemica Acta 652:57–65.
- [9]. Grinhut T, Hertkorn N, Schmitt-Kopplin P, Hadar Y, Chen Y (2011) Environmental Science & Technology 45 (7):2748-2754. <https://doi.org/10.1021/es1036139>
- [10]. Válková D, Kislínger J, Pekař M. et al (2007) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 89: 957-964. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8437-5>
- [11]. Kolokassidou C, Pashalidis I, Costa CN, Efstathiou AM, Buckau G (2007) Thermochemica Acta 454(2):78–83. <https://doi.org/doi:10.1016/j.tca.2006.12.022>
- [12]. Sirbu CE, Cioroianu TM, Petre R (2010) Annals of the University of Craiova, Physics 20:120-126.
- [13]. Zherebtsov SI, Malysenko NV, Votolin KS, Androkhanov VA, Sokolov DA, Dugarjav J, Ismagilov ZR (2019) Solid Fuel Chemistry 53(3):145-151. <https://doi.org/10.3103/S0361521919030121>
- [14]. Rotaru A, Nicolaescu I, Rotaru P, Neaga C (2008) Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 92(1):297–300. <https://doi.org/10.1007/s10973-007-8816-y>
- [15]. Zykova MV, Bratishko KA, Buyko EE, Azarkina LA, Ivanov VV, Mihalyov DA, Trofimova ES, Danilets MG, Ligacheva AA, Konstantinov AI, Ufandeev AA, Rabtsevich, ES, Drygunova LA, Zima AP, Bashirov SR, Udut EV, Belousov MV (2024) // Molecules 29(7):1530. <https://doi.org/10.3390/molecules29071530>
- [16]. Egelkraut EM, Ziegler R (2017) Journal of Soil Science and Environmental Management 8:109-117.
- [17]. Popov V.P (2019) Physico-chemical methods of analysis: textbook [Fiziko-khimicheskie metody analiza: uchebnoe posobie] Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russia. – 256 p. (in Russian)
- [18]. Friedman HL (1964) Journal of Polymer Science 6:183-185. <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
- [19]. Akahira T, Sunose T (1971) Res. Report Chiba Inst. Technol. (Sci. Technol.) 16:22-31.
- [20]. Kissinger HE (1957) Analytical Chemistry 29:1702-1706. <https://doi.org/10.1021/ac60131a045>

## Thermal behavior and kinetics of thermal decomposition of humic acids from brown coals

A.P. Nauanova<sup>1</sup>, R.Z. Kasenov<sup>2</sup>, S.Zh. Davrenbekov<sup>2</sup>, U.B. Tuleuov<sup>2\*</sup>, A.N. Bolatbay<sup>2\*</sup>, S. Tyanakh<sup>2</sup>, T.O. Khamitova<sup>1</sup>, N. Parmanbek<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Kazakh Agro-Technical Research University, Astana, Kazakhstan

<sup>2</sup>Buketov University, Karagandy, Kazakhstan

<sup>3</sup>Institute of Nuclear Physics, Almaty, Kazakhstan

## ABSTRACT

In this study, for the first time, a comprehensive investigation of the thermal behavior and decomposition kinetics of humic acids (HAs) extracted from lignites of the Kumyskuduk and Kuznetsk deposits was conducted using thermogravimetric analysis. Kinetic analysis showed that the decomposition of the organic matrix requires lower activation energy than the final stage of carbon structure stabilization. The Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) and Friedman methods demonstrated good consistency. It was shown that HAs from the Kumyskuduk deposit exhibit greater thermal stability, as reflected in the higher activation energy at the first stage of decomposition compared to the Kuznetsk samples. These differences may be related to the geological conditions of humic acid formation,

including variations in mineral composition, degree of aromaticity, and functional group content.

**Keywords:** brown coal, humic acids, thermal stability, energy activation, kinetics.

### Қоңыр көмірден алынған гумин қышқылдарының термиялық қасиеттері мен термиялық ыдырау кинетикасы

А.П. Науанова<sup>1</sup>, Р.З. Касенов<sup>2</sup>, С.Ж. Давренбеков<sup>2</sup>,  
У.Б. Тулеуов<sup>2\*</sup>, А.Н. Болатбай<sup>2</sup>, С. Тянах<sup>2</sup>,  
Т.О. Хамитова<sup>1</sup>, Н. Парманбек<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Сейфуллин атындағы Қазақ агротехникалық зерттеу университеті, Астана, Қазақстан

<sup>2</sup>Е.А. Бөкетов атындағы Қарағанды университеті, Қарағанды, Қазақстан

<sup>3</sup>Ядролық физика институты, Алматы, Қазақстан

### АҢДАТПА

Осы зерттеуде алғаш рет Кумыскудук және Кузнец кен орындарының қоңыр көмірінен алынған гумин қышқылдарының (ГҚ) жылу тұрақтылығы

мен ыдырау кинетикасына кешенді талдау термогравиметриялық әдіспен жүргізілді. Кинетикалық талдау органикалық матрицаның бұзылуы көмір-текті құрылымдардың тұрақтануының соңғы кезеңіне қарағанда төменірек активация энергиясын қажет ететінін көрсетті. Киссинджер-Акахира-Санозе (КАС) және Фридман әдістері жақсы сәйкестікті көрсетті. Кумыскудук кен орнының ГҚ жоғары термиялық тұрақтылыққа ие екендігі анықталды, бұл олардың ыдыраудың бірінші кезеңіндегі активация энергиясының Кузнец үлгілеріне қарағанда жоғары болуымен көрінеді. Бұл айырмашылықтар гумин қышқылдарының түзілуінің геологиялық жағдайларымен, соның ішінде минералдық құрамның, ароматтылық дәрежесінің және функционалдық топтардың құрамының өзгерістерімен байланысты болуы мүмкін.

**Түйін сөздер:** қоңыр көмір, гумин қышқылдары, термиялық тұрақтылық, энергияның активтенуі, кинетика