

УДК 519.6:544.421:665.71

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.2.6

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ И МНОГОСТАДИЙНЫЙ МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПАРАФИНА

© А. А. Корнилова*, С. И. Никонова, Э. Р. Гиззатова,
А. Г. Мустафин, Р. Н. Галияхметов

Уфимский университет науки и технологий,
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди, 32.

*Email: a.a.sultanova@yandex.ru

В статье представлены результаты исследования кинетики процесса деструкции парафина. В ходе работы установлено, что процесс протекает в три выраженные стадии, для каждой из которых определена адекватная кинетическая модель. Посредством решения обратной кинетической задачи рассчитаны ключевые параметры процесса: значения энергии активации и предэкспоненциального множителя для констант скоростей каждой из реакций. Сравнительный анализ расчетных данных и результатов эксперимента подтвердил высокую точность предложенных моделей. Полученные результаты могут быть использованы для оптимизации технологических режимов переработки парафинсодержащего сырья.

Ключевые слова: деструкция парафина, кинетическое моделирование, биномиальное распределение, потеря массы, катализ.

Введение

Одной из приоритетных экологических и технологических задач современной промышленности является эффективная утилизация полимерных отходов. В рамках данного направления активно разрабатываются и внедряются технологические схемы термической и каталитической деструкции полимеров, ориентированные на получение вторичного сырья и выделение ценных углеродных наноструктур [1].

Процесс деструкции характеризуется сложной динамикой: наряду с дефрагментацией цепей наблюдается образование низкомолекулярных радикальных остатков, способных вступать в реакции вторичной полимеризации и рекомбинации, что приводит к формированию новых укрупненных макромолекул и глобулярных структур. В работах [2–3] представлены фундаментальные предпосылки к описанию физико-химических механизмов деструкции парафиновых цепей и последующей нуклеации глобул. Тем не менее, теоретическое обоснование пути разрыва связи сталкивается с проблемой математической некорректности (множественности решений): установление единственного механизма деструкции затруднено из-за высокой размерности системы внутренних взаимосвязей и стохастического характера актов разрыва.

Несмотря на наличие экспериментальных данных [4], подтверждающих накопление углеродных структур в определенных молекулярно-массовых диапазонах, вопрос их кинетической идентификации остается открытым. Отсутствие количественных характеристик (констант скоростей, энергий активации) ограничивает возможности прогнозирования состава продуктов деструкции. В связи с этим феноменологическое описание механизма образования полимерных глобул, разработка формализованной кинетической схемы и построение на ее основе адекватной математической модели представляют собой актуальную научно-инженерную задачу, решение которой необходимо для оптимизации процессов переработки углеводородного сырья.

Кинетическое моделирование процесса деструкции парафина.

Кинетическое моделирование процесса деструкции парафина базируется на анализе экспериментальных термогравиметрических зависимостей (изменения массы образца от температуры). Значительная ширина исследуемого температурного интервала позволяет выдвинуть гипотезу о нестационарном характере кинетики и наличии точек динамического перехода, соответствующих смене фазовых или химических состояний системы. Идентификация данных критических точек является ключевой задачей для понимания термодинамической устойчивости процесса.

Согласно результатам исследований [2; 5], на экспериментальной кривой термической деструкции парафина отчетливо прослеживаются три области, характеризующиеся сменой кинетических режимов. Распределение данных температурных интервалов представлено на рис. 1.

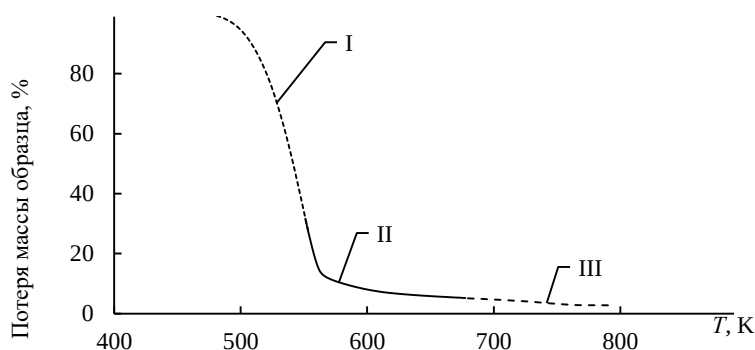


Рис. 1. Зависимость потери массы от температуры при термической деструкции твердоплавкого парафина [6]:
 точечная линия – I участок кривой, диапазон температур от 480 до 550 К;
 сплошная линия – II участок, диапазон температур от 550 до 680 К;
 пунктирная линия – III участок, диапазон температур от 680 до 800 К.

Анализ полученных данных позволяет детерминировать следующие стадии.

Стадия I характеризуется градиентным снижением массы образца (более 60%) в узком температурном диапазоне, что обусловлено интенсивным тепловыделением и фазовым переходом (плавлением) системы.

Стадия II имеет выраженный вогнутый профиль, указывающий на протекание процессов спекания парафиновой фракции.

Стадия III характеризуется асимптотическим поведением кривой с незначительным изменением массы, что объясняется исчерпанием основной реакционной массы к моменту достижения данного температурного порога.

Наблюдаемая топология экспериментальной кривой требует адекватной интерпретации в рамках формальной кинетики. Переход к кинетическому моделированию на основе выявленных стадий позволяет сформулировать систему математических соотношений, а также верифицировать принятые допущения, что необходимо для построения прогностической модели поведения материала.

Для детальной верификации выявленных физико-химических закономерностей и уточнения границ переходов необходимо перейти от анализа интегральных зависимостей к исследованию производных функций. Ключевое значение здесь приобретают кривая скорости разложения (dM/dT , рис. 2) и кривая ускорения процесса деструкции (d^2M/dT^2 , рис. 3), которые позволяют точно локализовать экстремумы и точки перегиба кинетических режимов.

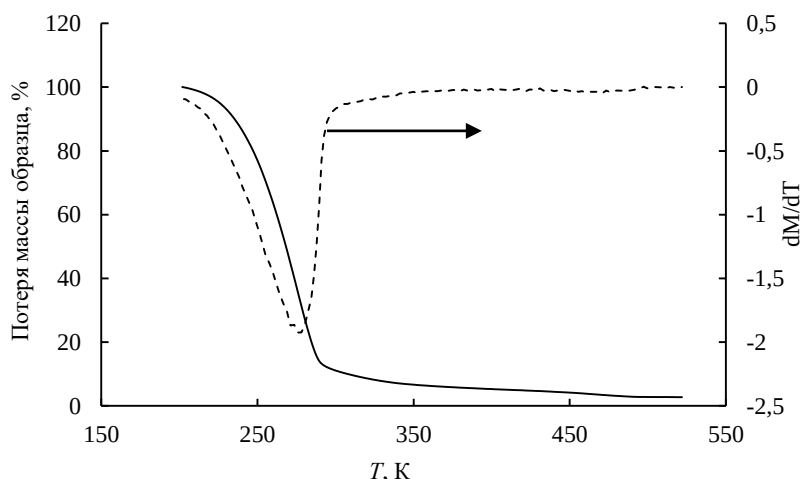


Рис. 2. Графики зависимости потери массы образца (сплошная линия [6]) и производной dM/dT (пунктирная линия) от температуры.

Температурная зависимость скорости термического разложения парафина аппроксимируется квадратичной параболой с экстремумом (минимумом), локализованным в области первого участка. Это позволяет аналитически определить границы первой стадии путем суперпозиции дифференциальных и интегральных графиков (рис. 2).

Установлено, что граница перехода ко второму этапу соответствует выходу функции скорости на асимптотическое плато в окрестности нулевого значения (с учетом принятой доверительной погрешности). В рамках данного анализа третья область не рассматривается ввиду отсутствия выраженной кинетической динамики.

Для более детального изучения механизмов трансформации был проведен анализ второй производной функции потери массы по температуре. Обнаруженный в ходе исследования резкий перегиб экспериментальной кривой приводит к разрыву непрерывности (недифференцируемости) второй производной в данной точке (рис. 3). Наличие сингулярности в указанной области позволяет выдвинуть гипотезу о существовании фазового или динамического перехода внутри второго участка.

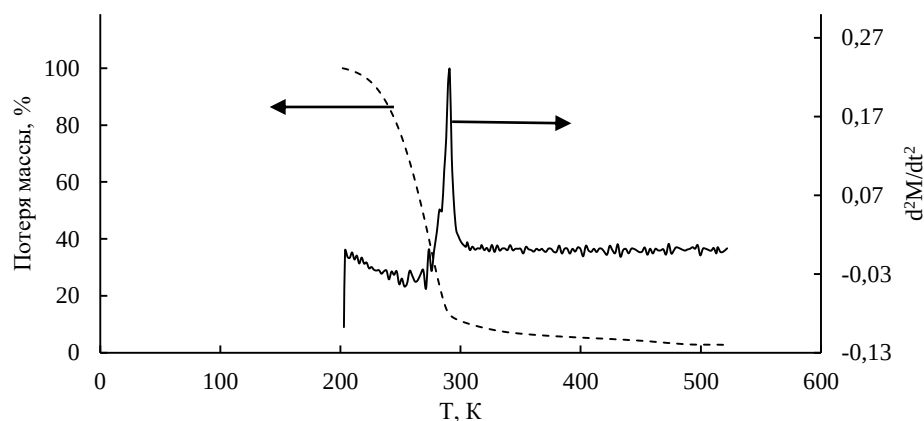


Рис. 3. Графики по зависимости потери массы образца твердоплавкого парафина (пунктирная линия [6]) и дважды дифференциальной кривой (сплошная линия) от температуры.

Следовательно, целесообразно произвести декомпозицию второй стадии на два дочерних суб-интервала: до и после точки перегиба. Изоляция данной критической точки и разделение участка II на два сегмента позволяют повысить точность последующего кинетического моделирования и более корректно интерпретировать физико-химические превращения системы.

Численное моделирование (вычислительный эксперимент) реализовано на основе эмпирических данных термической деструкции твердоплавкого парафина марки П-1 [6]. В основу математического описания процесса положена гипотеза о многостадийности превращений, формализованная в виде системы из трех дифференциальных уравнений (ДУ) типа (1)–(3):

$$\text{I стадия:} \quad \frac{dM}{dt} = -k \cdot M; \quad (1)$$

$$\text{II стадия:} \quad \frac{dM}{dt} = -k \cdot T; \quad (2)$$

$$\text{III стадия:} \quad \frac{dM}{dt} = -k. \quad (3)$$

В результате решения обратной кинетической задачи были определены численные значения параметров уравнения Аррениуса. В табл. представлены рассчитанные величины предэкспоненциального множителя (k_0) и отношения энергии активации к универсальной газовой постоянной (E/R), определяющие температурную зависимость констант скоростей для каждой из выделенных стадий процесса.

Таблица

Соответствие участков на кривой (рис. 1)
и математического описания (1)–(3)
с числовыми значениями кинетических параметров

№ участка	k_0	E/R	Вид ДУ
I	$\exp(22,428)$	15733	(1)
II	$\exp(-58,83)$	-26734	(2)
III	$\exp(-23,37)$	-9748,3	(3)

Интерпретация результатов, представленных в табл., свидетельствует о существенном различии кинетических параметров на разных стадиях процесса. Если первая стадия (участок I) характеризуется значимыми величинами константы скорости, то для участков II и III наблюдаются аномально низкие значения предэкспоненциального множителя. Это приводит к тому, что расчетные значения констант скоростей в данных интервалах становятся исчезающе малыми.

С математической точки зрения это обуславливает стремление правой части дифференциального уравнения (2) к нулю, что адекватно описывает незначительную потерю массы образца в соответствующем температурном диапазоне. Однако слабая чувствительность модели на данных участках указывает на необходимость пересмотра структуры кинетических уравнений. Целесообразно предположить, что в этой области реализуется динамическое равновесие между скоростями деструкции и вторичного структурообразования (рекомбинации). В связи с этим для повышения точности модели, описание второго участка может быть дополнено системой уравнений, учитывающей конкурирующие реакции расхода и накопления массы.

Верификация предложенной модели, выполненная на основе расчетных параметров из *табл.*, показала высокую степень корреляции между теоретическими и эмпирическими данными. На *рис. 4* представлено сопоставление расчетных и экспериментальных кривых, подтверждающее адекватность выбранного математического аппарата для описания процесса деструкции парафина в исследуемом интервале температур.

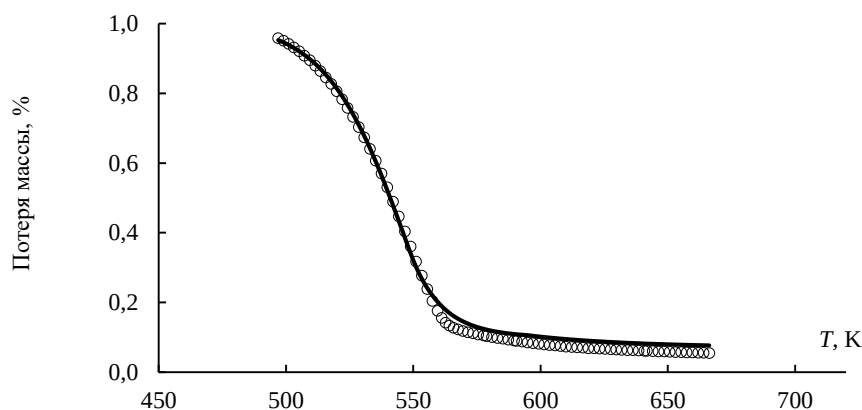


Рис. 4. Графики зависимостей массы образца парафина:
кружки – эксперимент; сплошная линия – расчет.

Проведенное исследование процесса термической деструкции парафина позволяет сделать вывод о сложности и многостадийности данного физико-химического превращения, что исключает возможность его однозначного описания единым кинетическим уравнением на всем температурном интервале. Выявленная нестационарность процесса обусловлена сменой доминирующих механизмов – от интенсивной деструкции макромолекул на начальном этапе до процессов частичного спекания и возможной рекомбинации фрагментов на последующих стадиях.

Заключение

Применение формально-кинетического подхода к моделированию позволило решить обратную задачу и идентифицировать численные значения ранее неизвестных кинетических констант, включая энергию активации и предэкспоненциальный множитель для каждой стадии. Установленные кинетические закономерности обеспечивают высокую сходимость теоретических расчетов с эмпирическими данными, что подтверждает адекватность предложенной многостадийной модели.

Таким образом, разработанный математический аппарат может служить инструментом для прогнозирования поведения парафиносодержащих систем в условиях термического воздействия, а также для оптимизации технологических параметров процессов утилизации и переработки полимерного сырья.

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект FRFR-2026-0007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ломакин С. М., Дубникова И. Л., Березина С. М., Зайков Г. Е., Термическая деструкция и горение полипропиленового нанокompозита на основе органомодифицированного слоистого алюмосиликата, Высокомолекулярные соединения. Серия А. 2006. Т. 48. №1. С. 90–105. [Lomakin S. M., Dubnikova I. L., Berezina S. M., Zaikov G. E. Thermal destruction and combustion of polypropylene nanocomposite based on organomodified laminated aluminosilicate // High molecular weight compounds. Series A. 2006. Vol. 48. No. 1. P. 90–105].
2. Ломакин С. М., Шаулов А. Ю., Коверзанова Е. В. и др. Кинетические особенности термодеструкции поливинилового спирта в композициях с полиоксидом бора. Ч. 1. Кинетика термодеструкции // Химическая физика. 2019. Т. 38. №4. С. 74–83. [Lomakin S. M., Shaulov A. Yu., Koverzanova E. V., et al. Kinetic features of thermodestruction of polyvinyl alcohol in compositions with boron polyoxide. Pt. 1. Thermodestruction kinetics // Khimicheskaya Fizika. 2019. Vol. 38. No. 4. P. 74–83].
3. Улитин Н. В., Опаркин А. В., Дебердеев Р. Я., Берлин А. А. Компьютерное моделирование радикальной полимеризации стирола с обратимой передачей цепи: связь молекулярно-массовых характеристик полимера с условиями процесса. Известия Академии наук. 2014. Т. 456. №4. С. 107–109. [Ulitin N. V., Oparkin A. V., Deberdeev R. Ya., Berlin A. A. Computer simulation of radical polymerization of styrene with reversible chain transfer: relationship of molecular mass characteristics of the polymer with process conditions // Doklady Akademii Nauk. 2014. Vol. 456. No. 4. P. 107–109].

4. Колесов С. В., Сигаева Н. Н., Газеева Д. Р. и др. Особенности комплексно-радикальной полимеризации стирола в присутствии метallocеновых иницирующих систем // Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. №3. С. 746–748. [Kolesov S. V., Sigaeva N. N., Gazeeva D. R., et al. Features of complex-radical polymerization of styrene in the presence of metallocene initiating systems // Bulletin of Bashkir University. 2009. Vol. 14. No. 3. P. 746–748].
5. Opfermann J. Kinetic analysis using multivariate non-linear regression // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2000. Vol. 60. P. 641–658.
6. Мустафин И. А., Абдуллин М. Ф., Судакова О. М. и др. Деструктивное превращение газойля в присутствии наноразмерного катализатора на основе никеля // Нефтехимия. 2018. Т. 58. №3. С. 275–281. [Mustafin I. A., Abdullin M. F., Sudakova O. M., et al. Destructive transformation of gas oil in the presence of a nano-sized catalyst based on nickel // Neftekhimiya. 2018. Vol. 58. No. 3. P. 275–281]. DOI: 10.7868/S0028242118030036.

Поступила в редакцию 27.02.2026 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2026.2.6

**KINETIC REGULARITIES AND MULTI-STAGE MECHANISM
OF THERMAL DEGRADATION OF PARAFFIN****© A. A. Kornilova*, S. I. Nikonova, E. R. Gizzatova,
A. G. Mustafin, R. N. Galiakhmetov***Ufa University of Science and Technology,
32 Zaki Validi st., 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.***Email: a.a.sultanova@yandex.ru*

The paper presents the results of a study on the kinetics of paraffin destruction. It was established that the process occurs in three distinct stages, with an adequate kinetic model determined for each. By solving the inverse kinetic problem, the key process parameters were calculated: the activation energy and the pre-exponential factor for the rate constants of each reaction. A comparative analysis of the calculated data and experimental results confirmed the high accuracy of the proposed models. The findings can be utilized to optimize technological regimes for processing paraffin-containing raw materials.

Keywords: Paraffin degradation, kinetic modeling, binomial distribution, mass loss, catalysis.*Received 27.02.2026.***Об авторах / About the authors****КОРНИЛОВА Алия Адиповна**

Кандидат химических наук, доцент кафедры математического и компьютерного моделирования института информатики, математики и робототехники. Уфимский университет науки и технологий.
Email: A.A.Sultanova@yandex.ru
Web of Science ResearcherID: KCY-7277-2024.

KORNILOVA Aliya Adipovna

Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of the Department of Mathematical and Computer Modeling of the Institute of Informatics, Mathematics and Robotics. Ufa University of Science and Technology.
Email: A.A.Sultanova@yandex.ru
ORCID: 0009-0004-7858-5720.
Web of Science ResearcherID: KCY-7277-2024.
Scopus Author ID: 58499653600.

НИКОНОВА Софья Ильшатовна

Аспирант, ст. преподаватель кафедры математического и компьютерного моделирования института информатики, математики и робототехники. Уфимский университет науки и технологий.
Email: sofiamustafina@mail.ru

NIKONOVA Sofya Il'shatovna

Postgraduate student, Senior Lecturer of the Department of Mathematical and Computer Modeling of the Institute of Informatics, Mathematics and Robotics. Ufa University of Science and Technology.
Email: sofiamustafina@mail.ru
ORCID: 0000-0001-8036-3001.
Scopus Author ID: 57204930367.

ГИЗЗАТОВА Эльвира Раисовна

Доктор физико-математических наук, профессор кафедры математического и компьютерного моделирования института информатики, математики и робототехники. Уфимский университет науки и технологий.
Email: makella@rambler.ru
ORCID: 0000-0002-5726-4328.
Web of Science ResearcherID: E-4343-2014.
Scopus Author ID: 57207189986.

GIZZATOVA Elvira Raisovna

Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor of the Department of Mathematical and Computer Modeling of the Institute of Informatics, Mathematics and Robotics. Ufa University of Science and Technology.
Email: makella@rambler.ru
ORCID: 0000-0002-5726-4328.
Web of Science ResearcherID: E-4343-2014.
Scopus Author ID: 57207189986.

МУСТАФИН Ахат Газизьянович

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической химии и химической экологии Института химии и защиты в чрезвычайных ситуациях.
Email: agmustafin@gmail.com
Web of Science ResearcherID: L-8739-2016.

MUSTAFIN Akhat Gaziz'yanovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Head of the Department of Physical Chemistry and Chemical Ecology of the Institute of Chemistry and Protection in Emergency Situations. Ufa University of Science and Technology.
Email: agmustafin@gmail.com
ORCID: 0000-0002-8342-8787.
Web of Science ResearcherID: L-8739-2016.
Scopus Author ID: 57191676129.

ГАЛИАХМЕТОВ Раил Нигаматьянович

Доктор химических наук, профессор, профессор кафедры процессов и аппаратов нефтегазовой отрасли. Уфимский университет науки и технологий.
Email: rail007@mail.ru

GALIAKHMETOV Rail Nigamat'yanovich

Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of the Department of Processes and Equipment of the Oil and Gas Industry. Ufa University of Science and Technology.
Email: rail007@gmail.com
ORCID: 0000-0002-3907-3369.
Web of Science ResearcherID: B-5619-2016.
Scopus Author ID: 57191646671.