

ISSN 1999-4125 (Print)

ISSN 2949-0642 (Online)

Научная статья

УДК 662.749

DOI: 10.26730/1999-4125-2025-5-83-90

ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ АТМОСФЕРЕ АНТРАЦИТОВЫХ УГЛЕЙ

Федорова Наталья Ивановна,
Зыков Игорь Юрьевич

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН

* для корреспонденции: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Аннотация.

Актуальность работы определяется необходимостью установления взаимосвязи структуры и химико-технологических свойств угольного сырья для определения рациональных путей его технологической переработки в продукты необходимого качества.

Цель проведенного исследования – методом ЯМР-спектроскопии выявить структурные особенности органической массы антрацитовых углей и определить их реакционную способность по отношению к кислороду воздуха посредством термогравиметрического анализа.

В качестве объектов исследования использовались три образца, отобранные из товарных проб антрацитов, добываемых на разрезах «Бунгурский», «Красногорский» и «Листвянский». Испытуемые образцы относятся к группе высокометаморфизованных углей ($C^{daf} > 95\%$), обладают низкой зольностью (порядка 4%), выходом летучих веществ (менее 8%) и малым содержанием общей серы (S_t^d не более 0,3%), а также показателем отражения витринита 2,6%, 2,8% и 5,3% соответственно.

Данными ЯМР-спектроскопии показано, что состав органической массы исследованных образцов представлен преимущественно ароматическими фрагментами. Наибольшим показателем степени ароматичности ($f_a = 0,98$) обладает образец «Листвянского» разреза. Реакционную способность по отношению к кислороду воздуха испытуемых образцов определяли методом термогравиметрического анализа. В качестве критериев использовали следующие показатели: T_B – температура возгорания, определяемая по началу перегиба кривой ДТА; T_1 – температура начала потери массы, определяемая по началу перегиба кривой ТГ; T_{max} – температура, при которой достигается максимальная скорость окисления; T_2 – конечная температура, при которой происходит выгорание коксового остатка. С учетом временных параметров рассчитаны индексы воспламенения и горения. Выявлено, что параметры окислительной деструкции исследованных образцов антрацитов определяются структурными особенностями их органической массы. С ростом показателя степени ароматичности (f_a) увеличивается температура возгорания (T_B), температура максимальной скорости потери массы (T_{max}) и конечная температура термоокислительной деструкции (T_2).

Установлено, что образцы антрацитов Бунгурского и Красногорского разрезов, имеющие в составе их органической массы относительно большее количество алифатических структур и кислородных функциональных групп, характеризуются повышенной реакционной способностью по отношению к кислороду воздуха: для них характерны более низкие значения температур и, как следствие этого, более



Информация о статье

Поступила:

25 февраля 2025 г.

Одобрена после

рецензирования:

22 сентября 2025 г.

Принята к публикации:

30 сентября 2025 г.

Опубликована:

23 октября 2025 г.

Ключевые слова:

антрацит, ЯМР-спектроскопия, степень ароматичности, термогравиметрический анализ, индекс воспламенения, индекс горения, реакционная способность

высокие значения индексов воспламенения и горючести. Образцы с данных разрезов целесообразно использовать в качестве высококалорийного топлива, а также в качестве сырья для получения микропористых адсорбентов по комбинированной схеме, включающей на первой стадии низкотемпературное окисление при 270-300°C.

Для цитирования: Федорова Н.И., Зыков И.Ю. Термогравиметрическое исследование в окислительной атмосфере антрацитов углей // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2025. № 5 (171). С. 83-90. DOI: 10.26730/1999-4125-2025-5-83-90, EDN: BGYUCC

Антрациты представляют собой высокоуглеродистое сырье, используемое как высококалорийное топливо в энергетических целях, а также применяются в качестве технологического сырья для многих отраслей промышленности. Важнейшими областями технологического использования антрацитов являются следующие: производство термоантрацита для получения электродной массы, изготовление катодных и боковых блоков, угольных электродов, замена коксовой мелочи в агломерации антрацитовыми штыбами и термоантрацитовой мелочью и др. [1-3]. К перспективным направлениям использования можно отнести вдувание пылевидного антрацита при выплавке чугуна различных марок [4, 5].

Исходный антрацит, как правило, характеризуется достаточно низким содержанием золы и высокой прочностью, что делает его перспективным сырьем для получения углеродных адсорбентов. Низкое содержание летучих веществ (как правило, менее 5%) позволяет подвергать такой материал непосредственно активации без проведения операции карбонизации. Неоднократно предпринимались попытки улучшения адсорбционных свойств антрацитов путем их обработки окислительными газами. Например, авторы работы [6] применяли низкотемпературную окислительную активацию кислородом воздуха антрацита с целью придания ему молекулярно-ситовых свойств. В работах [7, 8] описано предварительное окисление антрацита воздухом с целью образования транспортной структуры пор, которая в дальнейшем облегчает высокотемпературный процесс активации паровоздушной смесью.

В последнее время особое внимание уделяется применению методов химической активации при получении активных углей. В качестве активирующих реагентов часто используют гидроксид калия, фосфорную или азотную кислоты [9-18]. Анализ литературных источников показывает, что при использовании антрацита в качестве основы для получения активных углей большое значение имеет его реакционная способность по отношению к различным активирующим агентам.

Цель проведенного исследования – методом ЯМР-спектроскопии выявить структурные

особенности органической массы антрацитов углей и определить их реакционную способность по отношению к кислороду воздуха посредством термогравиметрического анализа.

Методы (Methods)

В качестве объектов использовались три образца, отобранные из товарных проб антрацитов, добываемых на разрезах «Бунгурский» (№1), «Красногорский» (№2) и «Листвянский» (№3) (Кемеровская область). Для корректного сопоставления полученных аналитических данных использовали фракцию антрацитов плотностью менее 1,5 г/см³, полученную посредством расслоения в смеси четыреххлористого углерода и бензола согласно ГОСТ 1186–2014, Приложение А.

Технический анализ углей проводили стандартными методами. Элементный состав органической массы исследованных образцов определяли с помощью анализатора ThermoFlash 2000 (Thermo Fisher Scientific, Великобритания), результаты определений пересчитывали на сухое беззольное состояние топлива (*daf*).

¹³C ЯМР-спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировались на приборе *Bruker Avance III 300 WB* с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (*CPMAS*) при частоте 75 МГц. Время контакта 1500 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 5 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы *Dmfit*. По результатам моделирования рассчитывали степень ароматичности (f_a) по соотношению $f_a = (C_{ar} + CH_{ar} + C_{ar}O) / 100$ [19,20].

Термогравиметрический анализ исследуемых образцов проводили на термоанализаторе фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 35 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000°C со скоростью – 10°C/мин в окислительной среде (смесь азота и воздуха, проток соответственно 20 и 60 см³/мин). В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ), скорость потери массы (ДТГ) и кривые дифференциального термического анализа (ДТА). Температурный интервал основной окислительной деструкции на кривой ТГ устанавливали, используя метод касательных с

помощью программного обеспечения Netzsch Proteus. Для оценки реакционной способности использовали следующие показатели: T_B – температура возгорания, определяемая по началу перегиба кривой ДТА; T_1 – температура начала потери массы, определяемая по началу перегиба кривой ТГ; $T_{\max}$ – температура, при которой достигается максимальная скорость окисления, определяемая по кривой ДТГ; $V_{\max}$ – максимальная скорость в точке перегиба кривой ДТГ; T_2 – конечная температура, при которой происходит выгорание коксового остатка.

По данным термогравиметрического анализа определяли следующие характеристики: индекс воспламенения (D) и индекс горения (S) [18, 21]. Данные индексы используются для сравнения горючести различных топлив, большие их значения характерны для топлив с высокими параметрами горения (окисления).

Расчет индексов воспламенения (D) и горения (S) производили по формулам:

$$D = V_{\max} / (t_1 \cdot t_{\max}),$$

где $V_{\max}$ – максимальная скорость потери массы, %/мин; t_1 и $t_{\max}$ – время воспламенения и время, соответствующее максимальной скорости потери массы, мин.

$$S = V_{\max} \cdot V_{\text{ср}} / T_B^2 \cdot T_2,$$

где $V_{\max}$ – максимальная скорость потери массы, %/мин; $V_{\text{ср}}$ – средняя скорость потери массы (от воспламенения до полного сгорания образца), %/мин; T_B – температура начала потери массы (возгорания), °C; T_2 – температура полного

выгорания образца, °C.

Результаты исследования (Results)

Характеристика исследованных образцов антрацитовых углей приведены в Таблице 1.

Из приведенных данных видно, что образцы являются низкозольными и малосернистыми. Выход летучих веществ (V^{daf}) в образцах №1 и №2 не превышает 8%, в образце №3 его величина составляет величину менее 3%. Угли являются высокометаморфизованными, так как содержание углерода в органической массе (C^{daf}) более 95%. С увеличением показателя отражения витринита $R_{o,r}$ наблюдается снижение атомного отношения Н/С.

Качественный анализ спектров ^{13}C ЯМР-спектроскопии показал, что состав органической массы исследованных образцов представлен ароматическими и алифатическими фрагментами, а также набором кислородсодержащих групп в виде карбоксильных, фенольных, спиртовых и метоксильных.

Данные об относительном распределении атомов углерода по структурным фрагментам приведены в Таблице 2. Можно констатировать, что в составе органического вещества образцов преобладают ароматические фрагменты, максимальное количество которых определено в диапазоне 93-129 м.д. С ростом зрелости антрацитов наблюдается увеличение ароматичности их органической массы. Наибольшим показателем степени

Таблица 1. Характеристика исследованных образцов антрацитовых углей

Table 1. Characteristics of the studied anthracite coal samples

Код образ ца	$R_{o,r}$, %	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
		W^a	A^d	V^{daf}	S_r^d	С	Н	(N+S+O)	Н/С	О/С
№1	2,6	0,1	4,0	7,9	0,3	95,4	2,8	1,8	0,35	0,010
№2	2,8	0,6	4,0	7,7	0,2	95,3	2,1	2,6	0,26	0,020
№3	5,3	0,6	4,3	2,8	0,3	96,4	1,6	2,0	0,20	0,016

Таблица 2. Параметры фрагментарного состава образцов антрацитовых углей по данным ^{13}C ЯМР-спектров

Table 2. Parameters of the fragmentary composition of anthracite coal samples according to ^{13}C NMR spectra

Структурные фрагменты	Диапазон резонансного поглощения, м.д.	Содержание атомов углерода по структурным группам, отн. %		
		Номер образца ($R_{o,r}$, %)		
		№1 (2,6)	№2 (2,8)	№3 (5,3)
CH_3 –	0–25	2,22	2,10	0,12
CH_2 –	25–51	3,27	3,21	0,50
OCH_3	51–67	1,10	0,42	0,10
C-O-C	67–93	0,17	0,39	0,10
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	93–129	81,87	81,45	88,79
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	129–148	10,46	10,64	8,48
$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	148–171	0,38	0,60	1,12
COOH	171–187	0,53	1,19	0,79
f_d		0,93	0,93	0,98

ароматичности $f_a = 0,98$ обладает образец №3, имеющий максимальный показатель отражения витринита. При этом следует отметить, что для данного образца определено минимальное значение алифатического углерода в структурных фрагментах в диапазоне 0–51 м.д., что указывает на меньшую длину алифатических цепей в его органической массе. Полученные результаты согласуются с характеристиками данного образца – наименьшие значения выхода летучих веществ (V_{daf}) и атомного отношения Н/С (Таблица 1). Совокупность полученных данных (наименьший выход летучих веществ и атомного отношения Н/С, наибольший показатель ароматичности) позволяет предположить о большей термической стойкости органического вещества антрацитового угля «Листвянского» разреза.

Для всех исследованных образцов кривые термогравиметрического анализа, проведенного в окислительной атмосфере, имеют подобный вид (Рис. 1). В низкотемпературной области нагревания, до температуры порядка 150°C, фиксируется потеря массы, связанная с выделением гигроскопической влаги. В области температур от 200 до 375°C для всех образцов

исследованных антрацитов отмечается небольшой прирост массы навески: в образце №1 – 1,3%, в образце №2 – 0,8%, в образце №3 – 0,3%. Данное явление связано с процессом хемосорбции кислорода на их поверхности. Известно, что первичными продуктами окисления органической массы углей являются перекисные соединения, при распаде которых образуются новые свободные радикалы [22, 23]. Реакции разложения пероксидов и взаимодействия радикалов сопровождаются выделением определенного количества тепла. Вследствие этого угольная масса разогревается, и происходит ее возгорание. На кривых ДТА в данном температурном интервале наблюдается начало экзотермического эффекта.

Высокая способность углей к окислению обуславливается наличием в органической массе ненасыщенных углерод-углеродных связей и реакционноспособных кислородсодержащих соединений, которые, поглощая кислород, превращаются в пероксидные соединения [23]. Данным явлением можно объяснить больший прирост массы в образце №1, так как по результатам ЯМР-спектроскопии в его составе определено наибольшее количество

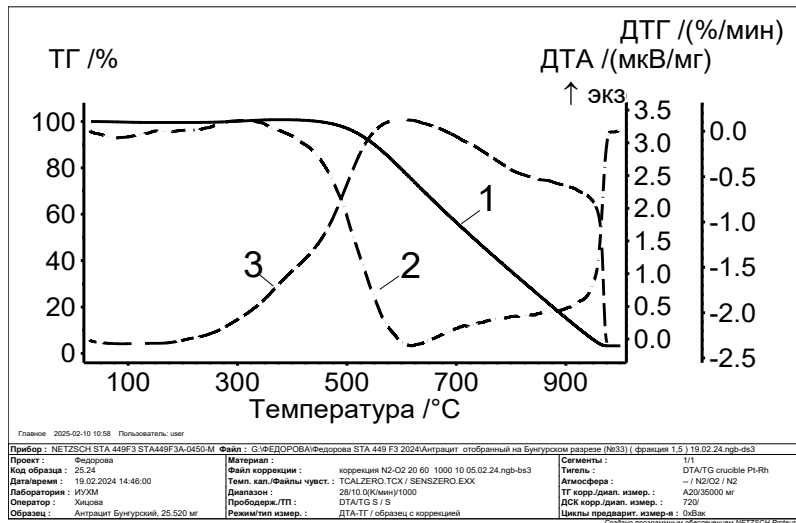


Рис. 1. Термограмма образца антрацита Бунгурского разреза, полученная в окислительной атмосфере: 1 – кривая потери массы ТГ; 2 – скорость потери массы ДТГ; 3 – кривая ДТА.

Fig. 1. Thermogram of an anthracite sample from the Bungur section obtained in an oxidizing atmosphere: 1 – TG mass loss curve; 2 – DTG mass loss rate; 3 – DTA curve.

Таблица 3. Результаты термогравиметрического анализа образцов антрацитовых углей, проведенного в окислительной атмосфере

Table 3. Results of thermogravimetric analysis of anthracite coal samples conducted in an oxidizing atmosphere

Код образца	f_a	Температурные границы основного разложения, °C					$V_{\max}$, % /min	$V_{\text{ср}}$, % /min	$D \times 10^{-4}$	$S \times 10^{-8}$
		T_B	T_1	$T_{\max}$	T_2	$\Delta t = T_2 - T_1$				
№1	0,93	385	506	620	993	487	2,37	1,99	8,3	1,90
№2	0,93	412	513	632	991	478	2,27	1,99	7,5	1,77
№3	0,98	461	577	682	1050	473	2,38	2,09	6,6	1,50

алифатических структур в области 25-51 м.д. и кислородсодержащих группировок в области 51-93 м.д. (Таблица 2).

В интервале температур 400-1000°C происходит основная потеря массы образцами антрацитов. Отметим, что кривые ДТГ в области интенсивного окисления имеют характерную, повторяемую от образца к образцу форму. Начало окисления характеризуется увеличением скорости потери массы, при последующем увеличении температуры скорость потери массы стабилизируется и незначительно изменяется до полного сгорания органического вещества угольного материала. Интенсивная убыль веса во всех исследованных образцах сопровождается значительным выделением тепла – на кривой ДТА фиксируется ярко выраженный экзотермический пик.

Результаты обработки термогравиметрических кривых приведены в Таблице 3. Анализ полученных данных показывает, что температурные границы окислительной деструкции исследованных образцов антрацитов определяются структурными особенностями их органической массы. С ростом показателя степени ароматичности (f_a) увеличивается температура возгорания (T_B) и температурные границы термоокислительной деструкции (T_1 , T_{max} , T_2). Достаточно высокая ароматичность органической массы и пониженный выход летучих веществ в образце №3 Листвянского разреза способствует сужению температурного интервала его термоокислительной деструкции.

Индекс воспламенения (D) отражает способность топлива к воспламенению и чем он выше, тем легче оно воспламеняется. Общий индекс горючести (S) включает в себя воспламенение, максимальную и среднюю скорость реакции, а также температуру выгорания. Наибольшими величинами данных параметров характеризуется образец №1 с Бунгурского разреза. Полученный результат согласуется с результатами его технического анализа и данными ЯМР-спектроскопии, которые показывают, что чем больше летучих веществ и атомов углерода в алифатических структурах, тем интенсивнее протекает процесс горения (окисления).

Таким образом, посредством термогравиметрического анализа определена реакционная способность антрацитовых углей по отношению к кислороду воздуха. Сравнение показателей реакционной способности показывает, что образцы антрацитов Бунгурского и Красногорского разрезов характеризуются повышенной реакционной способностью: для них характерны более низкие значения температур окислительной деструкции и, как следствие этого, более высокие значения

индексов воспламенения и горючести. Образцы с данных разрезов целесообразно использовать в качестве высококалорийного топлива, а также в качестве сырья для получения микропористых адсорбентов по комбинированной схеме, включающей на первой стадии низкотемпературное окисление при 270-300°C. Более низкой реакционной способностью обладает образец «Листвянского» разреза. Термическая стабильность его органического вещества указывает на предпочтительное его использование в качестве сырья для получения углеродистых наполнителей (термоантрацита), либо в качестве фильтранта в водоподготовительных устройствах для задержания механических примесей, снижения запаха, цветности, содержания органических загрязнителей.

Работа выполнена в рамках гос. задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН (проект 124041100051-1) с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН. Авторы выражают благодарность Л. М. Хицовой за выполнение термогравиметрического анализа, В. Ю. Малышевой – элементного анализа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вялов В. И., Голицын М. В., Голицын А. М. Антрациты России и мира. М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 1998. 244 с.
2. Скрипченко Г. Б. Структура, свойства и использование антрацитов Донецкого бассейна // Химия твердого топлива. 2010. № 2. С. 3–13.
3. Скрипченко Г. Б. Структура, свойства и направления использования антрацитов Горловского бассейна // Химия твердого топлива. 2010. №3. С. 3–15.
4. Селянин И. Ф., Феоктистов А. В., Бедарев С. А., Клопов В. И. Способ ваграночной плавки чугуна и окисных материалов на антраците // Патент RU 2350659 C1, МПК C21C 1/08, F27B 1/00; опубл. 27.03.2009.
5. Huining Wei, Wang S., Fang H. [et al.] Study on Combustion Characteristics and Kinetics of Coal and Semi-Coke Injected by Blast Furnace // Coke and Chemistry. 2023. Vol. 66. Pp. 331–340. DOI: DOI: 10.3103/S1068364X23700837.
6. Бervено А. В., Бervено В. П. Получение и исследование свойств углеродных ультрамикропористых материалов для разделения газов // Ползуновский вестник. 2009. №3. С. 189–192.
7. Мухин В. М., Тарасов А. В., Клушин В. Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
8. Хоанг К. Б., Ондаганова З. К., Пестов С. М. [и др.] Особенности технологии получения активированных углей на основе антрацита // Химия твердого топлива. 2021. №5. С. 3–14. DOI: 10.31857/S0023117721050029.
9. Мухин В. М., Учанов П. В., Сотникова Н. И. Разработка технологии активного угля на основе антрацита и исследование его свойств // Сорбционные

и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 1.

10. Сыч Н. В., Картель Н. Т., Николайчук А. Д. [и др.] Комплексная переработка антрацита в сорбционные материалы // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 732–736.

11. Тихонова Л. П., Любчик С. Б., Тарасенко Ю. А. [и др.] Модифицированные антрациты – селективные сорбенты платиновых металлов // Журнал прикладной химии. 2006. Т. 79. № 5. С. 737–743.

12. Передерий М. А., Кураков Ю. И., Коновалов Н. П., Коновалов П. Н. Сорбенты и фильтранты из антрацита // Химия твердого топлива. 2019. № 6. С. 19–28. DOI: 10.1134/S0023117719060082.

13. Ведягин А. А., Мишаков И. В. Влияние термической обработки антрацита Горловского бассейна на его адсорбционные характеристики // Химия твердого топлива. 2016. № 1. С. 36–40. DOI: 10.7868/S0023117716010114.

14. Тамаркина Ю. В., Кучеренко В. А., Попов А. Ф. Паровая активация антрацита, интеркалированного азотной кислотой // Химия твердого топлива. 2018. № 4. С. 16–23. DOI: 10.1134/S0023117718040126.

15. Bong H. K., Ondaganova Z. K., Pestov S. M. [et al.] Technology for the Production of Activated Carbons Based on Anthracite // Solid Fuel Chemistry. 2021. Vol. 55. Pp. 273–284. DOI: 10.3103/S0361521921050025.

16. Song G., Deng R., Yao Z. [et al.] Anthracite coal-based activated carbon for elemental Hg adsorption in simulated flue gas: Preparation and evaluation // Fuel. 2020. No. 275. P. 117921. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117921.

17. Zhang B., Huang Z., Liu P. [et al.] Influence of

pore structure of granular activated carbon prepared from anthracite on the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂ // Korean Journal of Chemical Engineering. 2022. Vol. 39. Pp. 724–735. DOI: 10.1007/s11814-021-0948-4.

18. Wang Q., Lu X., Ma C. [et al.] Comparative study of the kinetic characteristics of coal spontaneous combustion // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2023. Vol. 148. Pp. 4463–4476. DOI: 10.1007/s10973-023-12028-0.

19. Massiot D., Fayon F., Capron M., King I. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra // Magnetic Resonance in Chemistry. 2002. Vol. 40. № 1. Pp. 70–76. DOI: 10.1002/mrc.984 /

20. Федорова Н. И., Лырицкий С. Ю., Исмаилов З. Р. ЯМР-спектроскопия каменных углей Кузбасса // Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. № 3. С. 393–397. DOI: 10.15372/KhUR20160315.

21. Zheng S., Hu Y., Wang Z., Cheng X. Experimental investigation on ignition and burnout characteristics of semi-coke and bituminous coal blends // Journal of the Energy Institute. 2020. Vol. 93. № 4. Pp. 1373–1381. DOI: 10.1016/j.joei.2019.12.007.

22. Чжан Ю.-Ю., Ли Ц.-Ф., Чэн Ф. Ц., Го Я.-С. Исследование характеристик и кинетики горения пустой угольной породы // Физика горения и взрыва. 2015. Т. 51. № 6. С. 53–61. DOI: 10.15372/FGV20150608.

23. Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их склонность к окислению. Киев : Наук. Думка, 1980. 168 с.

© 2025 Авторы. Эта статья доступна по лицензии Creative Commons «Attribution» («Атрибуция») 4.0 Всемирная (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Об авторах:

Федорова Наталья Ивановна, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Зыков Игорь Юрьевич, канд. физ.-мат. наук, научный сотрудник Федерального исследовательского центра угля и углехимии СО РАН, (650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18), e-mail: zyak.kot@mail.ru

Заявленный вклад авторов:

Федорова Наталья Ивановна – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Зыков Игорь Юрьевич – постановка исследовательской задачи, научный менеджмент, обзор соответствующей литературы, концептуализация исследования, сбор и анализ данных, выводы, написание текста.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Original article

THERMOGRAVIMETRIC STUDY IN AN OXIDIZING ATMOSPHERE OF ANTHRACITE COALS

Natalia I. Fedorova
Igor Yu. Zykov

Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS

* for correspondence: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Abstract.

The relevance of the work is determined by the need to establish the relationship between the structure and chemical and technological properties of coal raw materials in order to determine the rational ways of its technological processing into products of the required quality.

The purpose of the study was to identify the structural features of the organic matter of anthracite coals by NMR spectroscopy and to determine their reactivity to atmospheric oxygen by thermogravimetric analysis.

Three samples taken from commercial anthracite samples extracted from the Bungursky, Krasnogorsky and Listvyansky sections were used as research objects. The test samples belong to the group of highly metamorphosed coals ($C^{daf} > 95\%$), have low ash content (about 4%), volatile matter yield (less than 8%) and low total sulfur content (St^d no more than 0.3%), as well as vitrinite reflection index of 2.6%, 2.8% and 5.3%, respectively.

NMR spectroscopy data showed that the composition of the organic mass of the studied samples is mainly represented by aromatic fragments. The sample of the "Listvyansky" section has the highest degree of aromaticity ($f_a = 0.98$).

The reactivity to oxygen in the air of the test samples was determined by thermogravimetric analysis. The following indicators were used as criteria: T_B - is the ignition temperature, determined by the beginning of the bend in the DTA curve; T_1 - is the temperature of the beginning of mass loss, determined by the beginning of the bend in the TG curve; T_{max} - is the temperature at which the maximum oxidation rate is reached; T_2 - is the final temperature at which the coke residue burns out. Taking into account the time parameters, the ignition and gorenje indices are calculated.

It was revealed that the structural features of their organic mass determine the parameters of oxidative degradation of the studied anthracite samples. With an increase in the degree of aromaticity (f_a), the ignition temperature (T_B), the temperature of the maximum mass loss rate (T_{max}) and the final temperature of thermal oxidative degradation (T_2) increase.

It has been established that anthracite samples from the Bungur and Krasnogorsk sections, having a relatively large number of aliphatic structures and oxygen functional groups in their organic mass, are characterized by increased reactivity to atmospheric oxygen.: They are characterized by lower temperatures and, as a result, higher values of the ignition and flammability indices. It is advisable to use samples from these sections as high-calorie fuel, as well as as raw materials for the production of microporous adsorbents according to a combined scheme, which includes low-temperature oxidation at 270-300°C at the first stage.

**Article info**

Received:

25 February 2025

Accepted for publication:

22 September 2025

Accepted:

30 September 2025

Published:

23 October 2025

Keywords: anthracite, NMR spectroscopy, degree of aromaticity, thermogravimetric analysis, ignition index, gorenje index, reactivity.

For citation: Fedorova N.I., Zykov I.Yu. Thermogravimetric study in an oxidizing atmosphere of anthracite coals. *Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*=Bulletin of the Kuzbass State Technical University. 2025; 5(171):83-90. (In Russ., abstract in Eng.). DOI: 10.26730/1999-4125-2025-5-83-90, EDN: BGYYCC

REFERENCES

1. Vjalov V.I., Golitsyn M.V., Golitsyn A.M. Antracitov Rossi i mira. M.: OOO «nedra-Biznescentr»; 1998. 244 s.

2. Skripchenko G.B. Struktura, svojstva i ispol'zovanie antracitov Doneckogo bassejna. *Himija tverdogo topliva*. 2010; 2:3–13.

3. Skripchenko G.B. Struktura, svojstva i napravlenija ispol'zovaniya antracitov Gorlovskogo bassejna. *Himija tverdogo topliva*. 2010; 3:3–15.
4. Seljanin I.F., Feoktistov A.V., Bedarev S.A., Klopov V.I. Sposob vagranочноj plavki chuguna i oksidnyh materialov na antracite / Patent RU 2350659 S1, MPK C21C 1/08, F27B 1/00; opubl. 27.03.2009.
5. Huining Wei, Wang S., Fang H. [et al.] Study on Combustion Characteristics and Kinetics of Coal and Semi-Coke Injected by Blast Furnace. *Coke and Chemistry*. 2023; 66:331–340. DOI: doi.org/10.3103/S1068364X23700837.
6. Berveno A.V., Berveno V.P. Poluchenie i issledovanie svojstv uglenorodnyh ul'tramikroporistykh materialov dlja razdelenija gazov. *Polzunovskij vestnik*. 2009; 3:189–192.
7. Muhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Aktivnye ugli Rossii. M.: Metallurgija; 2000. 352 s.
8. Hoang K.B., Ondaganova Z.K., Pestov S.M. [i dr.] Osobennosti tehnologii polucheniya aktivirovannykh uglej na osnove antracita. *Himija tverdogo topliva*. 2021; 5:3–14. DOI: 10.31857/S0023117721050029.
9. Muhin V.M., Uchanov P.V., Sotnikova N.I. Razrabotka tehnologii aktivnogo uglja na osnove antracita i issledovanie ego svojstv. *Sorbcionnye i hromatograficheskie processy*. 2013; 13(1).
10. Sych N.V., Kartel' N.T., Nikolajchuk A.D. [i dr.] Kompleksnaja pererabotka antracita v sorbcionnye materialy. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2006; 79(5):732–736.
11. Tihonova L.P., Ljubchik S.B., Tarasenko Ju.A. [i dr.] Modificirovannye antracity – selektivnye sorbenty platinovykh metallov. *Zhurnal prikladnoj himii*. 2006; 79(5):737–743.
12. Perederij M.A., Kurakov Ju.I., Konovalov N.P., Konovalov P.N. Sorbenty i fil'tranty iz antracita. *Himija tverdogo topliva*. 2019; 6:19–28. DOI: 10.1134/S0023117719060082.
13. Vedjagin A.A., Mishakov I.V. Vlijanie termicheskoy obrabotki antracita Gorlovskogo bassejna na ego adsorbcionnye harakteristiki. *Himija tverdogo topliva*. 2016; 1:36–40. DOI: 10.7868/S0023117716010114.
14. Tamarkina Ju.V., Kucherenko V.A., Popov A.F. Parovaja aktivacija antracita, interkalirovannogo azotnoj kislotoj. *Himija tverdogo topliva*. 2018; 4:16–23. DOI: 10.1134/S0023117718040126.
15. Bong H.K., Ondaganova Z.K., Pestov S.M. [et al.] Technology for the Production of Activated Carbons Based on Anthracite. *Solid Fuel Chemistry*. 2021; 55:273–284. DOI: 10.3103/S0361521921050025.
16. Song G., Deng R., Yao Z. [et al.] Anthracite coal-based activated carbon for elemental Hg adsorption in simulated flue gas: Preparation and evaluation. *Fuel*. 2020; 275:117921. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.117921.
17. Zhang B., Huang Z., Liu P. [et al.] Influence of pore structure of granular activated carbon prepared from anthracite on the adsorption of CO₂, CH₄ and N₂. *Korean Journal of Chemical Engineering*. 2022; 39:724–735. DOI: 10.1007/s11814-021-0948-4.
18. Wang Q., Lu X., Ma C. [et al.] Comparative study of the kinetic characteristics of coal spontaneous combustion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023; 148:4463–4476. DOI: 10.1007/s10973-023-12028-0.
19. Massiot D., Fayon F., Capron M., King I. Modelling one and two-dimensional solid-state NMR spectra. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2002; 40(1):70–76. DOI: 10.1002/mrc.984.
20. Fedorova N.I., Lyrshnikov S.Ju., Ismagilov Z.R. JaMR-spektroskopija kamennykh uglej Kuzbassa. *Himija v interesah ustojchivogo razvitiya*. 2016; 24(3):393–397. DOI: 10.15372/KhUR20160315.
21. Zheng S., Hu Y., Wang Z., Cheng X. Experimental investigation on ignition and burnout characteristics of semi-coke and bituminous coal blends. *Journal of the Energy Institute*. 2020; 93(4):1373–1381. DOI: 10.1016/j.joei.2019.12.007.
22. Chzhan Ju.-Ju., Li C.-F., Chjen F.C., Go Ja.-S. Issledovanie harakteristik i kinetiki gorenija pustoj ugol'noj porody. *Fizika gorenija i vzryva*. 2015; 51(6):53–61. DOI: 10.15372/FGV20150608.
23. Kucher R.V., Kompanec V.A., Butuzova L.F. Struktura iskopaemykh uglej i ih sklonnost' k okisleniju. Kiev: Nauk. Dumka; 1980. 168 s.

© 2025 The Authors. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

The authors declare no conflict of interest.

About the authors:

Natalia I. Fedorova, C. Sc. in Chemistry, leading researcher, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Sovetskij, Russian Federation), e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Igor Yu. Zykov, C. Sc. in Physics and Mathematics, researcher, Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, (650000, Kemerovo, 18, pr. Sovetskij, Russian Federation), e-mail: zyak.kot@mail.ru

Contribution of the authors:

Natalia I. Fedorova – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.

Igor Yu. Zykov – formulation of a research task, scientific management, review of relevant literature, conceptualization of research, data collection and analysis, conclusions, writing a text.

All authors have read and approved the final manuscript.

