

## ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АНТРАЦЕНА НА ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ ПЛАСТИЧЕСКОГО СЛОЯ СЕРНИСТОГО ЖИРНОГО УГЛЯ

© **Бутузова Людмила Федоровна**<sup>1,3</sup>, докт. хим. наук, проф.  
**Ошовский Владимир Владимирович**<sup>1</sup>, канд. хим. наук, доцент (vvo2k14@gmail.com)  
**Сафин Владимир Александрович**<sup>2</sup>, канд. хим. наук (vsafin@sfu-kras.ru)  
**Шевкопляс Владимир Николаевич**<sup>3</sup>, канд. хим. наук (v-shevkoplyas@ukr.net)  
**Печень Виктория Александровна**<sup>1</sup> (vika.pechen.93@yandex.ua)

<sup>1</sup> Донецкий национальный технический университет, г. Донецк, 85300. *Украина*

<sup>2</sup> Институт нефти и газа, Сибирский федеральный университет, г. Красноярск, 660041. *Россия*

<sup>3</sup> Институт Физико-органической химии и углехимии им. Л. М. Литвиненко, г. Донецк, 83114. *Украина*

В лабораторных условиях исследовано влияние добавки антрацена на выход и состав продуктов термофилтрации спекающегося жирного угля. Показано, что под действием добавки происходит увеличение выхода жидких нелетучих веществ (ЖНП) термофилтрации, ответственных за спекание, изменяется структурно-групповой состав гексановых экстрактов и относительное количество структурных групп, определенных методом ИК-спектроскопии. Сделан вывод о механизме действия антрацена, который включает деструкцию эфирных мостиков, имеющих в исходном угле, образование новых, более стабильных эфиров, изменение способа упаковки ароматических колец и процессы перераспределения водорода в системе при нагревании. Перечисленные процессы приводят к формированию жидкокристаллической мезофазы.

**Ключевые слова:** уголь; спекающие добавки; антрацен; жидкие нелетучие продукты.

Получение кокса – одна из самых важных отраслей промышленности Донбасса. Пригодные для коксования хорошо спекающиеся угли – сырье весьма дефицитное и по этой причине дорогостоящее, что и приводит к ухудшению состояния сырьевой базы коксования [1]. Приходится находить методы снижения доли коксующихся углей в шихте или полной их замены менее дефицитными слабоспекающимися углями. Предлагаются новые пути подготовки угольной шихты методом трамбования или с использованием различных спекающих добавок разного состава и происхождения [2].

Часто этими добавками являются побочные продукты химических производств и различные предварительно переработанные органические отходы производств. Добавки позволяют составлять шихту для коксования из более дешевых и менее спекающихся углей, что значительно уменьшает себестоимость получаемого кокса и при этом не страдает его качество.

Анализ использования продуктов углехимического происхождения в качестве спекающих добавок позволит найти новое применение для веществ, которые ранее использовались не эффективно или не использовались абсолютно.

Применение в качестве добавок химических отходов коксохимического производства позво-

ляет решить и проблему их утилизации. Так как в настоящее время значительное количество смолистых отходов коксохимических цехов не находит квалифицированного использования, возникает возможность их применения в качестве добавок в шихту при производстве кокса [3, 4].

В работах, посвященных этой проблеме, изучается механизм действия добавок на процесс спекания. В работе [3] рассматриваются следующие добавки: кислая смолка сульфатного отделения; полимеры поглотительного масла; кислая смолка цеха ректификации бензола; кубовые остатки цеха ректификации бензола. Также могут применяться: каменноугольная смола; каменноугольный пек; каменноугольные фусы и отработанное соляровое масло, влияние которого на качество кокса исследовалось в промышленных условиях и показало себя с хорошей стороны с точки зрения качества кокса, и с отрицательной – с точки зрения эксплуатации коксовых печей [5, 6].

При очистке каменноугольной смолы и бензола получают легкие, средние и тяжелые масла, а также антраценовое масло и пек – компоненты дорожного дегтя. В процессе отстаивания каменноугольной смолы в хранилищах образуются вязкие отходы – фусы, содержащие смолистые вещества (50–80 %), фенол, угольную и коксовую пыль,

**Таблица 1.** Характеристика исследуемых углей

| Шахта        | Марка угля, пласт | Тип      | Технический анализ, % |       |       |           | Элементный анализ, % ( <i>daf</i> ) |      |       |
|--------------|-------------------|----------|-----------------------|-------|-------|-----------|-------------------------------------|------|-------|
|              |                   |          | $W^a$                 | $A^d$ | $S^d$ | $V^{daf}$ | C                                   | H    | O + N |
| Им. Засядько | Ж, $k_8$          | <b>в</b> | 0,8                   | 2,7   | 2,81  | 31,7      | 87,3                                | 5,23 | 7,20  |

железистые и другие соединения. Фусы добавля- ют в шихту при коксовании. Их смешивают и окомковывают с основными компонентами и другими видами горючих отходов [7].

Использование коксовой пыли в качестве до- бавок в угольную шихту для коксования является одним из путей ее утилизации. Установлено [8], что добавка 3 % коксовой пыли практически не сказывается на качестве шихты и не влияет на ус- ловия эксплуатации оборудования.

В качестве органических добавок могут приме- няться антраценовое масло, керосин, газойль, а также мезогенные спекающие добавки. Мезоген- ные добавки – это, прежде всего, каменноуголь- ный пек и нефтяное углеводородное вещество Н-130 [9–11].

В работе [10] изучали влияние таких добавок, как мазут, коксовая смола, тяжелая фракция этой смолы и каменноугольный пек. Было определено оптимальное количество добавок к угольной шихте: 1,5 % каменноугольного пека или 5 % мазу- та и одновременно – увеличение в шихте содер- жания отощенных спекающихся и тощих углей. При этом было показано, что с повышением кон- центрации добавки уменьшается сернистость кокса. Добавки каменноугольной смолы и пека к угольной шихте инициируют деструкцию уголь- ного вещества, сдвигая процесс в область более низких температур (на 10–15 °С).

Внесением органических добавок в угольные шихты можно приблизить качественные показа- тели пластической массы шихты со значительным содержанием слабоспекающихся углей к показа- телям, характерным для шихт, дающих прочный кокс [11]. Упомянутые добавки целесообразно ис- пользовать в виде эмульсий или суспензий [10].

Имеющиеся данные позволяют объяснить из- менение характера термического разложения шихт с добавками улучшением сорбционного взаимодействия связующего с наполнителем и протеканием в сорбированной массе низкотемпе- ратурных реакций поликонденсации, приводя- щих к выделению легколетучих продуктов с обра- зованием более высокомолекулярных продуктов уплотнения. При коксовании создаются условия для глубокого протекания поликонденсационных процессов с образованием более устойчивых углеродистых систем [9].

## Экспериментальная часть

Цель работы – изучение влияния добавки антра- цена на поведение спекающих компонентов кок- совой шихты (уголь марки Ж) в процессе форми- рования пластического состояния для получения конкретной информации о механизме действия ароматических веществ на указанный процесс и, как следствие, на выход и состав продуктов пиро- лиза.

На основе предыдущих исследований состава экстрактов жидких нелетучих продуктов термо- фильтрации газовых и жирных углей разных ти- пов по восстановленности, антрацен был выбран в качестве добавки, так как его содержание значи- тельно выше в нейтральном масле ЖНП хорошо спекающихся жирных углей в сравнении со слабо- спекающимися газовыми [12]. Кроме того, темпе- ратура его кипения (340 °С) близка к температуре разложения угля, т.е. возможно его взаимодей- ствие с продуктами разложения органической массы угля (ОМУ).

Для того, чтобы понять механизм действия ан- трацена, необходимо установить реакционные центры угля, участвующие в процессе перераспре- деления водорода в системе при нагревании, оха- рактеризовать изменение выхода и состава про- дуктов пиролиза, прежде всего, жидких нелетучих продуктов, ответственных за процессы спекания.

Для достижения поставленной цели нагрев углей проводили в центробежном поле, что обеспечивало быстрый отвод продуктов пироли- за из зоны высоких температур и возможность количественно оценить выход жидких нелетучих продуктов, твердого надсеточного остатка (НО) и парогазовой фазы. Определение выхода про- дуктов термофильтрации осуществляли в цен- трифуге ХПИ (ГОСТ 17621–89) в условиях, опи- санных ранее [12].

В качестве объекта исследования использова- ли жирный уголь, являющийся одним из основ- ных компонентов коксовой шихты (табл. 1).

Определение влаги ( $W^a$ ), золы ( $A^d$ ), выхода ле- тучих веществ ( $V^{daf}$ ), а также содержания углеро- да ( $C^{daf}$ ) и водорода ( $H^{daf}$ ) исследуемых углей и продуктов их пиролиза проводили по ГОСТ 33503–2015, ГОСТ Р 55661–2013, ГОСТ Р 55660–2013 и ГОСТ 2408.1–95. Содержание общей

серы ( $S_7^d$ ) определяли методом Эшка в соответствии с ГОСТ 8606–2015.

Антрацен ( $C_{14}H_{10}$ , ч.д.а.), применяющийся для исследований в качестве добавки, представляет собой кристаллический белый порошок с температурой плавления  $216^\circ$  и с содержанием карбазола не более 0,8 % по ТУ 6-09-2283–77.

Извлечение растворимых продуктов из навески жидких нелетучих продуктов термофльтрации проводили экстрагированием в экстракторе Греффе парами гексана. Навеску (2–4 г) обрабатывали парами растворителя в течение 8 ч. Далее колбу с экстрактом подсоединяли к холодильнику, отгоняли основную часть гексана, а оставшийся экстракт высушивали до постоянной массы.

После экстрагирования навески ЖНП парами гексана был получен гексановый экстракт и твердый остаток, состоящий из смеси асфальтенов, карбенов и карбоидов. К нему прибавили 30–50 мл толуола и оставили на сутки. Затем раствор был пропущен через фильтр, а полученный фильтрат подвергали дистилляции. После отгонки толуола остаток, представленный асфальтенами, высушивали до постоянного веса под вакуумом. Нерастворимые в толуоле продукты, оставшиеся на фильтре, сушили. После сушки количество полученных карбенов и карбоидов определяли весовым методом.

Затем был проведен структурно-групповой анализ веществ, растворимых в гексане, заключавшийся в разделении их по классам органических соединений (карбоновые кислоты, фенолы, органические основания, нейтральные соединения). Структурно-групповой анализ мальтенов состоит из следующих этапов.

1. Органические основания, состоящие преимущественно из содержащихся в жидких нелетучих продуктах термофльтрации пиридинов, хинолинов и производных пиролла, определяли добавлением в гексановый экстракт 50 мл 10%-ного раствора  $H_2SO_4$ . После отстаивания кислый слой сливали, а к остатку добавляли свежую  $H_2SO_4$ . Процедуру повторяли до полного промывания (4 раза). Все кислые фракции собирали в делительную воронку. Для выделения свободных оснований к кислой фракции добавляли 10%-ный раствор NaOH до щелочной реакции. Раствор экстрагировали толуолом, после чего появилась граница раздела жидкостей. Толуольную вытяжку сушили безводным  $Na_2SO_4$ , растворитель дистиллировали, а полученные органические основания в свободном виде взвешивали.

2. Следующий этап – выделение карбоновой кислоты добавлением в гексановый экстракт 50 мл 13%-ного раствора  $NaHCO_3$ . Раствор, со-

держащий натриевые соли кислот, разлагали избытком 10%-ного раствора  $H_2SO_4$  до кислой реакции. Свободные карбоновые кислоты экстрагировали толуолом для удаления остатков влаги. В полученную смесь добавляли безводный  $Na_2SO_4$ . Растворитель дистиллировали, а высушенный остаток взвешивали. Таким образом, определяли массовое содержание карбоновых кислот в свободном виде в ЖНП угля. В составе карбоновых кислот преобладают монокарбоновые алифатические кислоты нормального строения, а также присутствуют фенолокислоты и хиноны.

3. Затем определяли содержание фенолов, основная масса которых принадлежит к высокомолекулярным соединениям, содержащим фенольные, хиноидные, спиртовые группы, а также в меньшей степени – кетонные группы и кислород в составе гетероциклов. Оставшийся после извлечения карбоновых кислот и органических оснований гексановый экстракт встряхивали в делительной воронке с 10%-ным раствором NaOH до полного извлечения фенолов. Фенолы переходили в феноляты и образовывали щелочной слой. Для этого потребовалось повторять процедуру четыре раза. Щелочные вытяжки собирали, а образовавшиеся феноляты разлагали избытком 10%-ного раствора  $H_2SO_4$ . Выделенные фенолы извлекали толуолом. Остаток после отгонки толуола высушивали до постоянного веса в сушильном шкафу под вакуумом и взвешивали фенолы в свободном виде.

4. Нейтральные соединения, оставшиеся в гексановом экстракте, отделяли от растворителя дистилляцией с последующей вакуумной сушкой.

## Результаты и их обсуждение

Влияние добавки антрацена на выход ЖНП продемонстрировано в табл. 2. Как видно из таблицы, добавка способствует заметному увеличению выхода ЖНП, ответственных за процесс спекания, и уменьшению выхода НО. При этом перераспределение элементов между продуктами термофльтрации происходит таким образом, что ЖНП обогащаются водородом (в 1,3 раза), а НО – углеродом (табл. 3). Быстрое удаление летучих при ТФ уменьшает возможность их дальнейших превращений в НО из-за сокращения процессов конденсации.

Для антрацена характерна высокая реакционная способность атомов углерода в положении 9 и 10. Известно, что антраценовое масло – хороший растворитель для ароматики. Антрацен является носителем ароматических конденсиро-

**Таблица 2. Влияние добавки антрацена на выход продуктов термофилтрации жирного угля марки Жв восстановленного типа**

| Количество добавки, % (мас.) | Выход жидкоподвижных нелетучих продуктов (ЖНП), % ( <i>daf</i> ) |       | $\Delta$ (эксп. – теор.) | Выход надсеточного остатка, % ( <i>daf</i> ) |       | $\Delta$ (эксп. – теор.) | Выход парогазовой фазы, % ( <i>daf</i> ) |
|------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------|--------------------------|----------------------------------------------|-------|--------------------------|------------------------------------------|
|                              | эксп.                                                            | теор. |                          | эксп.                                        | теор. |                          | эксп.                                    |
| –                            | 27                                                               | –     | –                        | 51                                           | –     | –                        | 22                                       |
| 5                            | 33                                                               | –     | 5                        | 47                                           | –     | –4                       | 20                                       |
| 5                            | 27                                                               | –     | –1                       | 50                                           | –     | –1                       | 23                                       |
| 10                           | 38                                                               | 28    | 10                       | 43                                           | 51    | –8                       | 19                                       |
| 15                           | 42                                                               | –     | 14                       | 40                                           | –     | –11                      | 18                                       |
| 15                           | 38                                                               | –     | 10                       | 44                                           | –     | –7                       | 18                                       |

**Таблица 3. Элементный состав продуктов термофилтрационного центрифугирования угля Жв (%)**

| Продукты термофилтрации | $C^{daf}$ | $H^{daf}$ | H/C  |
|-------------------------|-----------|-----------|------|
| Исходный уголь          | 87,3      | 5,23      | 0,71 |
| ЖНП                     | 84,68     | 6,34      | 0,90 |
| НО                      | 91,47     | 1,02      | 0,11 |

ванных структур, обеспечивающих образование анизотропной жидкокристаллической фазы. По-видимому, эти свойства объясняют положительный эффект добавки.

Авторами [10] было показано, что введение антраценового масла в шихту способствует повышению качества кокса. Также было установлено, что при использовании керосина, газойля, антраценового масла поверхность угольных частиц покрывается тонкой пленкой жидкости с меньшим, чем у воды, поверхностным натяжением, что способствует увеличению насыпной плотности шихты. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными методом термофилтрации.

Результаты структурно-группового анализа жидких нелетучих продуктов термофилтрации исследуемых углей, выраженные в % (мас.) от ко-

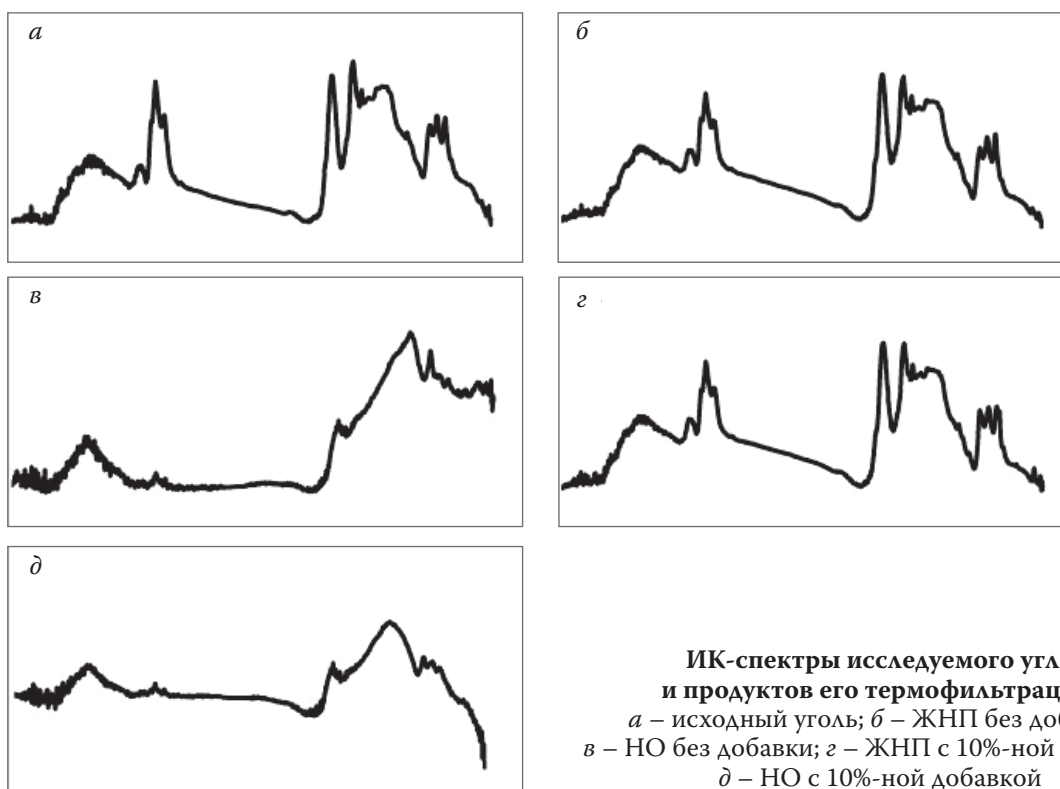
личества ЖНП, представлены в табл. 4. Можно видеть (см. табл. 4), что под действием антрацена резко увеличивается выход растворимых продуктов – мальтенов в ЖНП, растет выход асфальтенов и уменьшается доля нерастворимых карбенов и карбоидов. Большое количество мальтенов и асфальтенов, содержащихся в экстракте ЖНП, полученных в присутствии добавки, свидетельствует, что антрацен можно успешно применять в качестве составной части шихты для коксования. По сравнению с ЖНП из необработанного угля в составе ЖНП из угля Ж с антраценовой добавкой было обнаружено повышенное количество нейтральных соединений.

Сравнивая состав ЖНП из угля марки Ж с добавкой и без таковой, просматривается схожесть по количеству органических оснований, карбоновых кислот и фенолов. Следовательно, антрацен не влияет на реакции, протекающие с участием кислородсодержащих соединений. Добавка антрацена не только улучшает спекаемость жирного угля, но позволяет получить экстракты, обогащенные наиболее ценными нейтральными соединениями.

Изменение количества различных структурных групп в продуктах термофилтрации определяли методом ИК-спектроскопии [13–15].

**Таблица 4. Результаты структурно-группового анализа жидких нелетучих продуктов термофилтрации исследуемого угля, % (мас.) от количества ЖНП**

| Марка угля, тип, соотношение добавки | Выход ЖНП, % ( <i>daf</i> ) | Мальтены               |                    |        |                   | Сумма мальтенов | Асфальтены | Карбены + карбоиды |
|--------------------------------------|-----------------------------|------------------------|--------------------|--------|-------------------|-----------------|------------|--------------------|
|                                      |                             | органические основания | карбоновые кислоты | фенолы | нейтральное масло |                 |            |                    |
| Жв                                   | 39,28                       | 0,34                   | 0,23               | 0,57   | 3,10              | 4,24            | 4,51       | 91,25              |
| Жв + 15 % антрацена                  | 42, 43                      | 0,32                   | 0,29               | 0,56   | 6,62              | 7,80            | 5,05       | 87,15              |



На рисунке представлены оригиналы ИК-спектров исследуемого угля и продуктов его термофильтрации. По внешнему виду кривых поглощения можно сделать вывод, что спектры исходного угля и ЖНП идентичны по форме и имеют аналогичный набор полос. Спектры НО резко отличаются от остальных. Основными структурными фрагментами нелетучих остатков являются ароматические кольца ( $1500\text{--}1600\text{ см}^{-1}$ ,  $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ), сшитые эфирными группами ( $1020\text{ см}^{-1}$ ), и фенолы ( $3475\text{ см}^{-1}$ ). ЖНП наследуют в основном структуру исходного угля. В них количественно преобладают парафиновые структуры ( $\sim 2920\text{ см}^{-1}$ ;  $1442\text{--}1449\text{ см}^{-1}$ ).

В табл. 5 показаны количественные характеристики группового состава исследуемого угля и выделенных из него ЖНП и НО (А – без добавки; Б – с добавкой антрацена 10 %). Результаты представлены в виде отношения характеристических полос поглощения к полосе при  $1600\text{ см}^{-1}$ .

Образцы ЖНП, полученные с добавкой антрацена, отличаются следующими относительными параметрами: в  $\sim 2$  раза более высоким содержанием ОН-групп ( $3026\text{ см}^{-1}$ ), большим количеством  $\text{C-H}_{\text{ap}}$  ( $3026, 860\text{ см}^{-1}$ ) и общим количеством  $\text{C-H}_{\text{ал}}$  ( $2920, 2855, 1440\text{ см}^{-1}$ ) групп. При этом доля коротких алифатических цепей ( $1380$ ) снижается.

Т а б л и ц а 5. Относительная интенсивность характеристических полос поглощения по отношению к полосе при  $1600\text{ см}^{-1}$

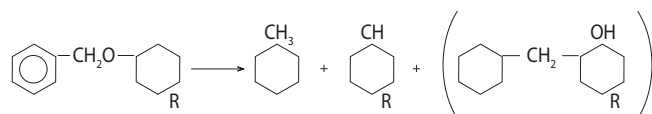
| Проба             | 3388–3430 | 3057–3026           | 2923–2919 | 2860–2853 | 1444–1429 | 1254–1251 | 1184–1126 | 873–872  | 808–804  |
|-------------------|-----------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|----------|----------|
| Исходный уголь    | 0,303269  | 0,180128            | 0,914764  | 0,646268  | 0,6428105 | 0,288492  | 0,397932  | 0,461574 | 0,549485 |
| ЖНП А             | 0,177177  | 0,185426            | 0,688641  | 0,46272   | 0,5480938 | 0,265831  | 0,378873  | 0,452751 | 0,547737 |
| Твердый остаток А | 1,327191  | 0,10267<br>0,134637 | 0,411057  | 0,232606  | 0,1500564 | –<br>–    | 1,437947  | 1,023317 | 0,347123 |
| ЖНП Б             | 0,322088  | 0,204338            | 0,720004  | 0,490661  | 0,559349  | 0,281789  | 0,385904  | 0,5202   | 0,544156 |
| Твердый остаток Б | 1,010526  | 0,087519            | 0,406015  | 0,143459  | 0,0875188 | 1,262556  | 1,997895  | 0,836391 | 0,850827 |

В спектре исходного угля и ЖНП отмечено присутствие двух полос в области 1260–1200 см<sup>-1</sup> и 1000–1050 см<sup>-1</sup>, которое свидетельствует, что идентифицируемые эфиры – ароматические. При этом в спектрах ЖНП появляется дополнительная полоса при 1151–1155 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая об образовании новых эфиров. Авторы [13] установили, что интенсивность этой полосы увеличивается в процессе пиролиза, и посчитали эту полосу результатом возникновения эфирных структур.

Для нелетучего остатка характерна одна очень интенсивная полоса эфиров в области 1020–1035 см<sup>-1</sup>. Полосу в диапазоне 1240–1280 см<sup>-1</sup> относят к мостиковому кислороду. Сравнение относительных интенсивностей полос С–О-связей показывает, что НО отличаются максимально высоким содержанием эфиров (1180 и 1020 см<sup>-1</sup>) и ОН-групп (3400–3430 см<sup>-1</sup>), участвующих в образовании ассоциатов. Широкая и взаимно перекрывающаяся с близлежащими пиками полоса около 1180 см<sup>-1</sup> также должна быть приписана остаточной активности некоторых типов колебаний в периферийных кольцах растущей полиароматической сетки [14].

При этом в исходном угле концентрация упомянутых функциональных групп на порядок ниже, чем в НО. Следовательно, при разделении продуктов термофилтрации происходят химические реакции образования и разрушения эфирных групп. Очевидно, прежде всего, разрушаются наименее стабильные Ар–О–СН<sub>2</sub>–Ар мостиковые структуры, и образуются более стабильные R–C–O–R (1260 и 1180 см<sup>-1</sup>).

Данные ИК-спектроскопии позволяют предположить протекание в угле превращений, характерных для термолиза бензиларилловых эфиров:



Действительно, значительное увеличение концентрации ОН- и СН<sub>ал</sub>-групп (см. табл. 5) в НО полностью согласуется с приведенным уравнением. Далее образующиеся фенолы этерифицируются с образованием термически устойчивых простых эфиров Ар–О–Ар, Ар–О–СН<sub>3</sub>.

Разрушение пространственных структур в результате деструкции эфирных мостиков, связывающих ароматические фрагменты в структуре органической массы угля (ОМУ), подтверждается результатами оценки относительного количества СН<sub>ар</sub> по интенсивности полос поглощения в области 700–900 см<sup>-1</sup>. Увеличение интенсивно-

сти полосы 800–860 см<sup>-1</sup> и уменьшение интенсивности полос при ~810 и 750 см<sup>-1</sup> в НО указывает на изменение способа упаковки ароматических колец и формирование гексагональных кольчатых структур с преимущественным расположением двух соседних атомов водорода в кольце вместо колец, содержащих 3–4 соседних атома Н (810 и 750 см<sup>-1</sup>). Эти структурные преобразования протекают более активно в присутствии добавки антрацена. Деструкция мостиков приводит к образованию радикалов и их стабилизации водородом с гидрированием жидких нелетучих продуктов. Процессы, связанные с переносом и удержанием с пропорционированием водорода, приводят к формированию жидкокристаллической мезофазы.

Таким образом, увеличение выхода ЖНП является результатом химических реакций деструкции и стабилизации промежуточных продуктов водородом.

Существует мнение, что спекающие добавки должны быть донорами Н, однако, результаты настоящего исследования позволяют утверждать, что в присутствии антрацена в качестве источника водорода выступает НО (или МММ-фаза). К аналогичному выводу пришли авторы [15, 16] при исследовании в качестве добавки декациклена и коронена. Они считают, что подвижная фаза является передатчиком водорода.

Исследованная в работе добавка антрацена приводит к увеличению в составе ЖНП содержания фенольных групп, алифатического и ароматического водорода и уменьшает количество этих компонентов в НО.

## Выводы

В результате выполненного исследования дана оценка влияния добавки антрацена на спекаемость жирного угля, являющегося одним из основных компонентов коксовых шихт. Под действием добавки образуются ЖНП термофилтрации, обогащенные асфальтенами, растворимыми мальтенами, в том числе нейтральным маслом.

Высокая эффективность действия добавки антрацена обусловлена механизмом ее действия, который включает деструкцию эфирных мостиков, имеющих в исходном угле, образование новых, более стабильных эфиров, изменение способа упаковки ароматических колец и процессы перераспределения водорода в системе при нагревании.

Таким образом, можно предположить, что перечисленные процессы приводят к формированию жидкокристаллической мезофазы.

## Список литературы

1. Рудыка В. И., Малина В. П. Мировые рынки стали, угля и кокса, достижения в исследованиях, технологии и эксплуатации коксового производства (Аналитический обзор материалов саммита «Европейский кокс 2015») // Кокс и химия. 2015. № 7. С. 15–24.
2. Леш Р. Ситуация с мировыми запасами коксующихся углей. Технология трамбования угольной шихты как способ решения проблемы // Кокс и химия. 2015. № 12. С. 44–47.
3. Сысков К. И., Громова О. Б. О механизме действия добавок – отходов коксохимического производства в процессе спекания // Кокс и химия. 1984. № 3. С. 18–19.
4. Васючков Е. И., Музычук В. Д., Журавлева Л. А. и др. Исследование возможности использования отходов коксохимического производства в шихте для коксования // Кокс и химия. 1985. № 11. С. 16–18.
5. Мельничук А. Ю., Маркитан Н. В., Войтковская Е. А. Исследование отходов коксохимического производства с целью использования их при коксовании углей // Кокс и химия. 1986. № 1. С. 14–16.
6. Наумов А. С., Михно С. И., Кулясова С. В. и др. Исследования возможности использования отработанного солярового масла в шихте для коксования // Кокс и химия. 1987. № 10. С. 21–23.
7. Рачков В. Р., Якушева Е. А. Образование и переработка химических отходов на коксохимическом производстве ОАО «ЕВРАЗ НТМК» // Кокс и химия. 2015. № 6. С. 40–42.
8. Швед В. С., Березин А. В. Коксовая пыль как компонент угольной шихты // Кокс и химия. 2009. № 5. С. 19–21.
9. Еремин А. Я., Глянченко В. Д., Чевлытко Н. К. и др. О механизме действия спекающих органических добавок // Кокс и химия. 1985. № 12. С. 5–7.
10. Русчев Д. Д., Шопов Г. К., Петрински В. Р. Органические добавки к угольным шихтам для повышения их насыпной плотности и улучшения качества кокса // Кокс и химия. 1988. № 7. С. 24–26.
11. Глуценко И. М., Цвениашивили В. Ж., Ольферт А. И., Наумов А. С. Улучшение качества кокса путем использования в шихте мезогенных спекающих добавок // Кокс и химия. 1987. № 11. С. 39–41.
12. Butuzova L. F., Pechen V. A., Marinov S. et al. Experimental substantiation of the choice of caking additives according to the data of the study fluid non-volatile products of thermal filtration // Published under licence by IOP Publishing Ltd. – 2018. Ser.: Earth Environ. Sci. 188.
13. Ibarra J., Moliner R., Bonet A. J. FT-i.r. investigation on char formation during the early stages of coal pyrolysis // Fuel. 1994. Vol. 73, № 6. P. 918–924.
14. Low M. J. D., Morterra C. Infrared Spectra of Carbons X. The Spectral Profile of Medium-Temperature Chars // Studies in Surface Science and Catalysis. 1989. Vol. 48. P. 601–609.
15. Попов В. К., Бутакова В. И., Посохов Ю. М., Галахов А. В. Использование ИК-спектроскопии для изучения структурного фрагмента углей, связанного со спекаемостью // Кокс и химия. 2005. № 2. С. 4–7.
16. Khan M. R., Jenkins R. W. Swelling and plastic properties of coal devolatilized at elevated pressures of  $H_2$  and He: Influence of potassium and silicon additives // Fuel. 1986. Vol. 65, № 9. P. 1291–1299.

Статья поступила в редакцию 14.03.2021

После доработки 14.03.2021

Принята к публикации 20.04.2021

## INFLUENCE OF ANTHRACENE ADDITIVE ON THE PROCESSES OCCURRING DURING THE FORMATION OF A PLASTIC LAYER OF SULFUR J-GRADE COAL

© ScD L. F. Butuzova, PhD V. V. Oshovsky, PhD V. A. Safin,  
PhD V. N. Shevkoplyas, V. A. Pechen

The effect of the anthracene additive on the yield and composition of thermalfiltration products of sintering J-grade coal was studied in the laboratory. It is shown that under the action of the additive, the yield of thermofiltration fluid non-volatile products (FNP), which respond for sintering, increases, the structure-group composition of hexane extracts and the relative number of structural groups determined by IR spectroscopy change. The conclusion about the mechanism of action of anthracene is made. Mechanism includes the destruction of etheric bridges presented in the initial coal, the formation of new, more stable esters, a changing of the method of packing aromatic rings and the processes of hydrogen redistribution in the system during heating. These processes lead to the formation of fluid crystal mesophase.

**Keywords:** coal; sintering additives; anthracene; fluid non-volatile products.