

УДК 665.7.032

DOI: 10.15372/ChUR2019175

Сравнительный анализ свойств экстрактивных и каменноугольных пеков

Ф. А. БУРЮКИН¹, В. А. САФИН¹, П. Н. КУЗНЕЦОВ^{1,2}, С. С. КОСИЦЫНА¹, А. В. ОБУХОВА²,
Л. И. КУЗНЕЦОВА², З. Р. ИСМАГИЛОВ³

¹Сибирский федеральный университет, Институт нефти и газа,
Красноярск (Россия)

E-mail: fburyukin@sf-kras.ru

²Красноярский научный центр СО РАН, Институт химии и химической технологии СО РАН,
Красноярск (Россия)

³Федеральный исследовательский центр угля и углекислоты СО РАН,
Кемерово (Россия)

Аннотация

Исследованы свойства пеков, полученных методом термического растворения угля на стендовой установке с реактором проточного типа. Проанализированы их основные отличия по сравнению с каменноугольным пеком. Показано, что по элементному составу экстрактивные пеки характеризуются меньшим содержанием углерода и более высокой концентрацией кислорода в сопоставлении с традиционным связующим, их технологические показатели отличаются повышенной температурой размягчения и низким коксовым числом. Эти особенности являются следствием молекулярного состава. По данным ИК- и ЯМР-спектроскопии, степень ароматичности альтернативного связующего относительно низкая, органическая масса содержит большое количество алифатических групп ($-\text{CH}_2-$ и $-\text{CH}_3$), а также полярные кислородсодержащие группы, такие как карбонильные, эфирные и др. Последнее негативно влияет на реологические свойства экстрактивных пеков. Прослеживается влияние марки терморастворяемого угля и состава углемасляной пасты на выход и показатели качества пекоподобных продуктов термического растворения. Использование суспензии, содержащей высокий процент угля, нецелесообразно, поскольку получаемые экстрактивные пеки имеют высокую вязкость, а это затрудняет приготовление однородной смеси при формировании углеграфитовых изделий.

Ключевые слова: термическое растворение угля, экстрактивный пек, молекулярный состав

ВВЕДЕНИЕ

В последнее десятилетие во многих странах наблюдается особенно быстрое развитие производств черных и цветных металлов, в частности стали и алюминия [1, 2]. Основное количество чугуна и стали (60–70 %) производится по экономически наиболее эффективной традиционной доменной технологии с использованием металлургического каменноугольного кокса. При его производстве в качестве побочного продукта образуется каменноугольная смола (около 4 %). Нелетучий остаток смолы (пек, около 50 % от

выхода смолы) служит ценнейшим сырьем для получения углеродных материалов различного назначения и в основном применяется в качестве связующего при приготовлении анодов для электролиза алюминия.

В последние годы в результате инноваций в черной металлургии достигнуто значительное сокращение расхода дорогостоящего металлургического кокса. В большинстве стран это привело к сокращению его производства и, как следствие, снижению производства побочного продукта – каменноугольного пека. Планируемое увеличение количества доменных печей с

вдуванием в горн пылевидного угля, природного газа и нефтяных фракций (в качестве восстановителей для частичной замены кокса), а также масштабное развитие перспективных конкурирующих внедоменных процессов получения стали, в частности, плавка в электродуговых печах или восстановительное плавление (Corex®-процесс), приведет к значительному уменьшению потребности в коксе и, следовательно, к еще большему спаду производства пека [3].

Между тем потребности в каменноугольном пеке и требования к его качеству непрерывно возрастают в различных отраслях промышленности, особенно в динамично развивающихся производствах алюминия и высокотехнологичных углеродных материалов. Следует подчеркнуть, что масштабное развитие перспективной конкурирующей внедоменной технологии плавки в электродуговых печах с графитированными электродами в условиях сокращения производства металлургического кокса неизбежно столкнется с серьезной проблемой нехватки пека, который незаменим при производстве этих электродов. За исключением Китая, отмеченные тенденции производства и потребления каменноугольного пека характерны для большинства стран, что определяет настоятельную необходимость разработки способов получения заменителей, минуя процесс коксования.

Проблема поиска альтернативы коксохимическому пеку диктуется также рядом других факторов, среди которых особое значение имеет высокое содержание в нем канцерогенных веществ.

В связи с этим в последнее время возрастает интерес к процессу термического растворения углей, так как в сравнительно “мягких” условиях он позволяет получать высококипящий экстракт, пригодный для переработки в углеродный связующий материал [4–7]. Развитие этого процесса поможет также решить проблему экологической безопасности пековых материалов, поскольку в исходном угле экологически опасные канцерогенные вещества практически отсутствуют.

Известны различные варианты реализации процессов термохимической переработки угля, традиционно направленные на получение повышенного выхода жидких продуктов топливного назначения. Большая часть этих процессов предусматривает гидрогенизационную переработку, в том числе с использованием катализаторов, и реализуется в аппаратах автоклавного типа [8, 9]. Однако автоклавные реакторы – наименее подходящий вариант для реализации химико-тех-

нологических процессов в промышленных условиях. К их основному недостатку можно отнести периодичность действия, причем в силу конструктивных особенностей загрузка и разгрузка реактора зачастую недостаточно автоматизированы. Это неблагоприятно влияет на конечную себестоимость продукции. Для организации реального промышленного производства реакторы такого типа рассматриваются проектировщиками в последнюю очередь.

Цель данной работы – исследование свойств альтернативных экстрактивных пеков, полученных из продуктов термического растворения каменных углей средней стадии метаморфизма в проточном трубчатом реакторе, и сопоставление со свойствами традиционного каменноугольного пека.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырьем для терморастворения служили каменные угли марок 1ГЖ (Чаданское месторождение, ООО “Тувинская горнорудная компания”) и Ж (Кузнецкий угольный бассейн, ООО “Распадская угольная компания”). После измельчения до крупности не более 0.2 мм и сушки уголь смешивали с растворителями для формирования пасты. В качестве растворителей-пастообразователей использовали каменноугольную смолу и тяжелый продукт нефтепереработки в равном соотношении по аналогии с работой [10].

Процесс получения экстрактивного пека осуществлялся в лабораторном трубчатом проточном реакторе. Температура в печи поддерживалась на уровне 400 °С, давление 10–20 атм. После прохождения по реакционному змеевику продукты поступали в зону дистилляции с целью отделения “легколетучих” углеводородов с температурой кипения ниже 300 °С.

Элементный и технический анализ исходного угля определяли стандартными методами в соответствии с ГОСТ Р 53357–2013 (табл. 1).

Температуру размягчения полученных экстрактивных пеков определяли по ГОСТ 9950–83 (метод “Кольцо и стержень”), коксовое число – по ГОСТ Р ИСО 6998–2017. Групповой состав характеризовали по растворимости в толуоле и хинолине стандартными методами по ГОСТ 10200–2017.

Для сравнения свойств в работе использовался коммерческий каменноугольный пек производства ОАО “Алтай-Кокс”.

Особенности молекулярного состава органической массы пеков определяли по ИК-спектрам,

ТАБЛИЦА 1

Элементный и технический анализ образцов углей

Марка угля	Технический анализ, мас. %				Элементный состав, мас. % на daf				Атомное соотношение Н/С
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	С	Н	Н	О	
1ГЖ	0.6	5.0	38.2	0.25	86.60	5.80	1.20	6.15	0.80
Ж	1.8	11.2	34.5	0.55	87.54	5.55	0.91	5.45	0.76

Примечание. W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, S_t^d – общая сера, daf – сухое беззольное состояние образца.

полученным с помощью ИК-Фурье спектрометре Nicolet 380-IR (Thermo Electron Corp., США), а также по спектрам ядерного магнитного резонанса (ЯМР) ¹³C и протонного магнитного резонанса (ПМР), зарегистрированным на спектрометре Avance III 600 (Bruker, Германия). Спектры ПМР снимали для растворимой в толуоле фракции пеков. Спектры ЯМР регистрировали с использованием стандартной методики кросс-поляризации с подавлением сигналов протонов и вращением под магическим углом (CPMAS).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Показатели терморастворения и технические характеристики полученных пеков

Материальный баланс термического растворения угля в пасте, состоящей из 33 мас. % угля и 67 мас. % растворителя, представлен в табл. 2. Выход основных продуктов определяли при продолжительности реакции 1 ч.

Данные показывают, что близкие по составу и свойствам спекающиеся угли образуют практически одинаковое количество экстрактивного пека. Учитывая повышенное содержание золы в угле марки Ж, целевой продукт в этом случае отличается более высокой зольностью.

Основные характеристики полученных пекоподобных продуктов термического растворения

углей представлены в табл. 3. Можно констатировать, что свойства экстрактивного пека зависят от марки исходного угля и состава терморастворяемой смеси. Увеличение степени метаморфизма угля и его доли в суспензии ведет к повышению температуры размягчения продукта более 100 °С, его динамической вязкости и коксового числа. Основные отличия традиционного каменноугольного пека и экстрактивных пеков хорошо заметны при сравнении данных показателей. Видно, что выход коксового остатка, который обуславливает качество углеграфитовых изделий – их пористость, механическую прочность [11] – для экспериментальных образцов гораздо ниже, чем в случае традиционного связующего.

Вязкость также имеет весьма важное практическое значение, поскольку влияет на распределение связующего материала при смешении его с наполнителем. Результаты измерения вязкости показывают, что рост коксового числа неизменно сопровождается ухудшением (в некоторых случаях значительным) вязкостных характеристик альтернативного пека. Данные обстоятельства затрудняют его использование в электролизном производстве. Напротив, высокое содержание наиболее ценной α₂-фракции (вещества, растворимые в хинолине, но нерастворимые в толуоле), которая отвечает за связующие свойства [12], в экстрактивных пеках выше, чем в традиционном. Необходимо также отметить

ТАБЛИЦА 2

Материальный баланс термического растворения угля разных марок, мас. %

Продукт	1ГЖ		Ж	
	Выход	Выход, % на daf	Выход	Выход, % на daf
Экстрактивный пек	78.9/1.87 ^a	79.0	78.5/2.66 ^a	79.8
Отгон	12.6	12.9	11.3	11.9
Газы, механические потери (по разнице)	8.5	8.1	10.2	8.3

^a Зольность экстрактивного пека, мас. %.

ТАБЛИЦА 3

Основные характеристики каменноугольного и экстрактивных пеков

Показатель	КУП	Экстрактивный пек из угля марки		
		Ж	1ГЖ	
		Состав суспензии ^а , мас. %		
		33/67	33/67	40/60
Температура размягчения (КиС) ^б , °С	90	101	87	104
α -фракция, мас. %	33.1	37.7	36.0	39.8
α_1 -фракция, мас. %	9.0	8.5	8.0	12.6
α_2 -фракция, мас. %	24.1	29.2	28.0	27.2
Коксовое число, мас. %	55.0	47.3	45.1	48.6
Вязкость динамическая при 185 °С, мПа·с	433	704	404	2814
Содержание бенз(а)пирена, мг/г пека	10.3	2.6	2.8	3.2

Примечание. 1. КУП – каменноугольный пек (ОАО “Алтай-Кокс”). 2. α -фракция – вещества, нерастворимые в толуоле, α_1 -фракция – вещества, нерастворимые в хинолине, $\alpha_2 = \alpha - \alpha_1$.

^а Здесь и в табл. 4–7: состав суспензии (уголь/растворитель), мас. %.

^б КиС – метод “Кольцо и стержень” (ГОСТ 9950–83).

чрезвычайно низкое содержание бенз(а)пирена в полученных образцах, что положительно скажется на экологических аспектах использования такого связующего в производственных условиях.

Характеристика химического и молекулярного состава пеков

Данные элементного анализа пеков представлены в табл. 4. Обращает внимание повышенная концентрация кислорода в органической массе полученных пекоподобных продуктов: в пеках из угля 1ГЖ его концентрация в 3 раза выше, чем в каменноугольном пеке.

В ИК-спектрах каменноугольного и экстрактивного пеков наблюдались интенсивные полосы поглощения: относящиеся к алифатическим структурам – в области 3000–2800 и 1460–1370 см⁻¹; характерные для ароматических соединений – в области 3100–3000 и 1600 см⁻¹; относящиеся к внеплоскостным деформационным колебаниям ароматических связей (C_{ар}-H) – при 900–700 см⁻¹ (рис. 1). Общий вид

ИК-спектров пекоподобных продуктов термического растворения при варьировании исходного угля и состава терморастворяемой суспензии практически не различался. Судя по интенсивности (А) и профилю полос поглощения в области 3100–2800 см⁻¹, каменноугольный пек характеризуется значительно более высокой ароматичностью в сравнении с экстрактивными образцами.

Для полуколичественной оценки молекулярного состава пекоподобных продуктов определяли характеристики ИК-спектров, показывающие относительное содержание ароматических углеводородов, степень замещения их колец, а также долю метильных (CH₃) групп по отношению к общему числу алифатических групп [13–15]. Собранные данные приведены в табл. 5. Несмотря на близость степени метаморфизма исходных углей, полученные на их основе пеки при одинаковом составе терморастворяемой пасты отличаются по составу. Экстрактивные пеки на основе угля марки 1ГЖ характеризуются меньшим относительным количеством ароматического во-

ТАБЛИЦА 4

Элементный анализ каменноугольного и экстрактивных пеков

Образец пека	Марка угля/ состав суспензии ^а , мас. %	Элементный анализ, % на daf					Атомное отношение H/C
		C	H	N	S	O	
Экстрактивный	1ГЖ/(33/67)	89.1	5.1	1.5	0.4	3.9	0.69
	Ж/(33/67)	90.3	4.8	1.3	0.7	2.9	0.64
Каменноугольный	–	92.7	4.4	1.2	0.5	1.2	0.57

^а См. сноску к табл. 3.

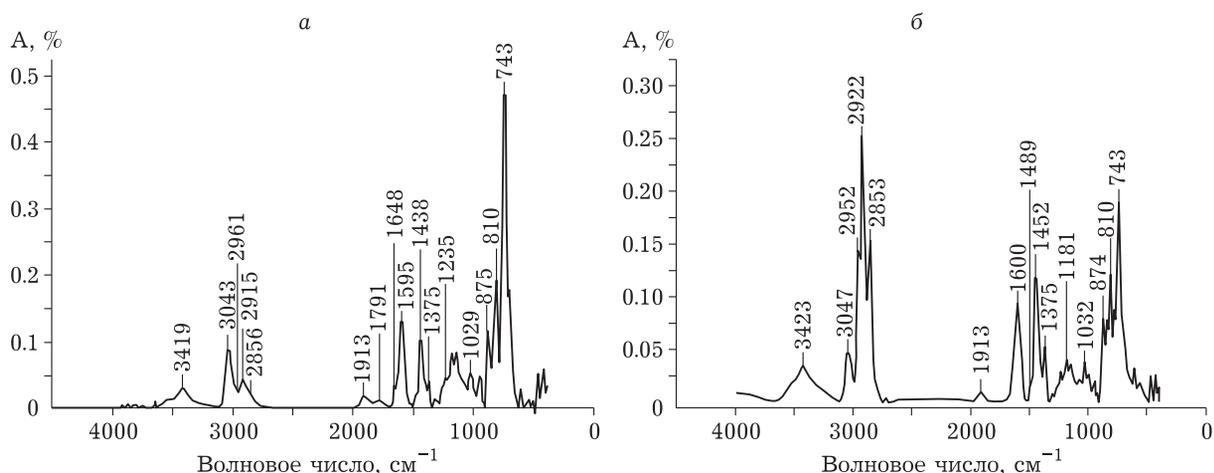


Рис. 1. Общий вид ИК-спектров для каменноугольного (а) и экстрактивного (ГЖ1) пеков (б).

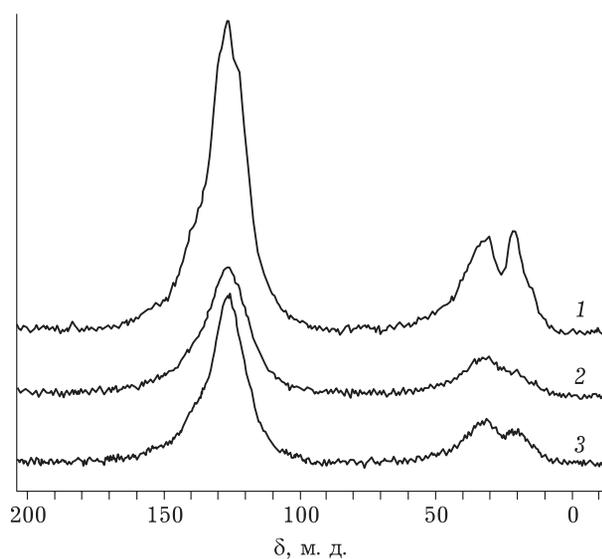


Рис. 2. Спектры ЯМР ^{13}C CP-MAS экстрактивных пеков, полученных из углей разных марок и составов суспензий (уголь/растворитель), мас. %: 1 – ГЖ (40/60), 2 – ГЖ (33/67), 3 – Ж (33/67).

дороды ($\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$), рассчитанного по отношению интенсивности полос поглощения при 3050 и 2920 cm^{-1} (A_{3050}/A_{2920}). Для данного образца относительное количество CH_3 -групп к общему

числу алифатических групп выше. Увеличение доли угля в углемасляной пасте при одинаковых условиях термического растворения ведет к увеличению ароматичности экстрактивного пека. В этом случае он характеризуется низкой степенью замещения ароматических колец преимущественно метильными заместителями.

Спектры ЯМР ^{13}C CP-MAS твердых образцов приведены на рис. 2. Качественный анализ спектров показал, что состав исследованных образцов представлен ароматическими и алифатическими фрагментами, а также набором различных функциональных групп. Основные отличия касаются их количественного соотношения.

Относительное распределение атомов углерода по структурным группам в исследованных пробах, найденное путем интегрирования соответствующих сигналов, приведено в табл. 6. Анализ данных показывает, что углеводороды, входящие в состав экстрактивного пека, имеют преимущественно ароматическую природу. Степень ароматичности f_a , рассчитанная с учетом данных элементного анализа, приближается к значениям, присущим типовому каменноугольному пеку. Не наблюдается значимых отличий в ароматичности образцов, полученных из углей

ТАБЛИЦА 5

Молекулярный состав пеков по данным ИК-спектроскопии

Образец пека	Марка угля/состав суспензии ^а , мас. %	Степень замещения ($A_{730}/A_{700-900}$)	Отношение CH_3/CH_2 (A_{2950}/A_{2920})	Отношение $(\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})/\text{CH}_2$ (A_{3050}/A_{2920})
Экстрактивный	ГЖ/(33/67)	59.00	0.51	0.38
	ГЖ/(40/60)	70.00	0.71	0.56
	Ж/(33/67)	61.20	0.63	0.41
Каменноугольный	–	83.20	0.75	2.01

^а См. сноску к табл. 3.

ТАБЛИЦА 6

Фрагментарный состав образцов экстрактивных пеков (данные спектров ЯМР ^{13}C)

Марка угля/ состав суспензии ^а , мас. %	Распределение атомов углерода по структурным фрагментам, отн. %								f_a
	CH_3	CH_2	OCH_3	C-O-C	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}$	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}$	$\text{C}_{\text{ар}}-\text{O}$	C=O, COOH	
	Диапазон значений химических сдвигов резонансного поглощения, м. д.								
	0-25	25-51	51-67	67-93	93-129	129-148	148-171	171-187	
1ГЖ/(33/67)	1.81	10.60	0.81	2.37	60.98	17.94	2.18	3.32	0.81
1ГЖ/(40/60)	5.46	9.92	0.47	0.87	63.17	18.79	1.46	1.50	0.82
Ж/(33/67)	3.42	9.80	1.33	0.51	62.28	17.95	1.86	1.19	0.82

Примечание. f_a – степень ароматичности, равная $(\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}+\text{C}_{\text{ар}}-\text{H})/(\text{C}_{\text{ар}}-\text{C}+\text{C}_{\text{ар}}-\text{H}+\text{C}_{\text{алк}})$, $\text{C}_{\text{алк}} = \text{CH}_3+\text{CH}_2$.

^а См. сноску к табл. 3.

ТАБЛИЦА 7

Структурные параметры растворимой в толуоле фракции (данные спектров ПМР)

Образец пека	Марка угля/ состав суспензии ^а , мас. %	Распределение атомов водорода по структурным фрагментам, отн. %					σ	n
		$\text{H}_{\text{ар}}$	$\text{H}_{\text{олеф}}$	H_{α}	H_{β}	H_{γ}		
		Диапазон значений химических сдвигов резонансного поглощения, м. д.						
		9.0-6.7	6.7-4.5	4.5-2.0	2.0-1.0	1.0-0.0		
Каменноугольный	–	79.42	1.11	11.52	4.03	3.34	0.07	1.5
Экстрактивный	Ж/(33/67)	46.77	0.58	25.15	19.63	7.87	0.21	2.0
	ГЖ/(33/67)	44.39	0.62	24.71	22.55	7.74	0.22	2.1
	ГЖ/(40/60)	47.68	0.71	24.20	20.57	6.83	0.20	2.0

Примечание. 1. σ – степень замещенности ароматических колец. 2. n – средняя длина алкильного заместителя. 3. $\text{H}_{\text{ар}}$ – атомы водорода, связанные с углеродом, входящим в состав ароматических соединений, $\text{H}_{\text{олеф}}$ – атомы водорода, связанные с углеродом, имеющим кратную связь, H_{α} , H_{β} , H_{γ} – атомы водорода в алифатических заместителях в α , β , γ -положениях.

^а См. сноску к табл. 3.

разных марок. Доля атомов углерода алкильных групп доходит до 15 отн. % при высокой доле метиленовых групп, что не характерно для традиционного связующего.

Можно отметить также, что характеристики молекулярного состава экстрактивных пеков, в частности, содержание метильных, метоксильных, эфирных и карбонильных групп, в определенной степени зависят от марки используемого угля и состава углемасляной пасты, т. е. содержания в ней угля. Атомы кислорода, высокая концентрация которого обнаружена методом элементного анализа, входят в состав фенольных и карбоксильных групп, а также образуют простые эфиры и метоксильные заместители. Относительный процент последних максимален в случае термического растворения углей марки Ж, в то время как простые эфиры и карбоновые кислоты доминируют в пеке, полученном из угля более низкой стадии метаморфизма. Сопоставляя влияние марки угля и состава терморастворяемой смеси на содержание алифатических цепей в конечном продукте, можно

констатировать превалирующее влияние именно типа угля и его доли в суспензии на содержание метильных и метиленовых групп в экстрактивных пеках.

Изучение состава и строения веществ, растворимых в толуоле, проводилось с помощью спектроскопии ПМР. Предварительно было установлено, что выходы растворимых веществ, выделенных экстракцией толуолом и его дейтерированным аналогом, были практически одинаковыми. На рис. 3 в качестве примера показан общий вид спектра ПМР для экстрактивного пека, полученного из угля марки 1ГЖ (состав пасты: 33 % угля и 67 % растворителя). Оценка распределения водорода по молекулярным фрагментам показала, что относительное количество ароматических протонов ($\text{H}_{\text{ар}}$) данной фракции экстрактивных пеков составляет приблизительно 46–48 %, в то время как для типового пека их доля равна 79 % (табл. 7). Число алифатических протонов в заместителях в α -, β - и γ -положениях (H_{α} , H_{β} и H_{γ}) в среднем составляет 25, 21 и 7 % соответственно.

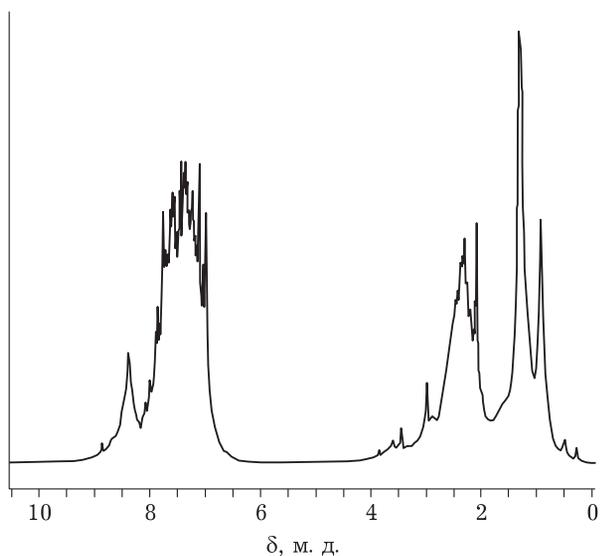


Рис. 3. ПМР-спектр экстрактивного пека. Марка угля – ГЖ1, состав суспензии (уголь/растворитель), мас. % – 33/67.

Таким образом, степень замещенности (σ) ароматических колец молекул углеводородов, входящих в состав растворимых в толуоле веществ пекового продукта термического растворения угля, более чем в 3 раза выше по сравнению с каменноугольным пеком. Ароматические молекулы экстрактивных пеков (в сравнении с каменноугольным) имеют немного более длинные алифатические заместители.

Отметим, что в спектрах ПМР растворимых в толуоле веществ не обнаружено заметного сигнала, соответствующего протонам, связанным с атомами кислорода. Сопоставление этого обстоятельства с данными, полученными с помощью ^{13}C ЯМР-спектроскопии для всего пека, позволяет предположить, что фенольные функциональные группы концентрируются преимущественно в той части экстрактивного пека, которая в толуоле не растворима.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований установлены особенности химического и молекулярного состава экстрактивных пеков, полученных путем термического растворения в проточном реакторе двух образцов среднеметаморфизованных каменных углей. Показано, что присутствие большого количества кислородсодержащих и других гетероатомных компонентов в составе экстрактивных пеков оказывает негативное влияние на вязкость и температуру размягчения материала за счет межмолекуляр-

ных взаимодействий, а сравнительно низкое содержание ароматических углеводородов приводит к меньшему выходу коксового остатка.

Проведено сопоставление свойств экстрактивных пеков с соответствующими свойствами коммерческого каменноугольного пека. Установлено, что экстрактивные пеки отличаются несколько повышенной температурой размягчения, относительно высокой вязкостью и более низким коксовым числом, чем традиционный каменноугольный пек. Найденные различия являются следствием неодинаковости их молекулярного состава. Сравнительно низкая степень ароматичности, присущая экстрактивным пекам, отражает недостаток высокоароматичных прекурсоров, которые при термической обработке способны формировать коксовый остаток. Наличие относительно высокой доли алифатических фрагментов, а также гетероатомов неблагоприятно влияет на реологические свойства полученных образцов. Кислородсодержащие функциональные группы, присутствующие в составе экстрактивных пеков и его фракций, склонны к образованию межмолекулярных взаимодействий по типу водородных связей, что обуславливает повышенную вязкость и температуру размягчения по сравнению с традиционным пеком.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 World Steel in Figures. London: World Steel Association, 2018. 30 p.
- 2 How is Steel Produced? [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.worldcoal.org/coal/uses-coal/how-steel-produced> (дата обращения 15.08.2019).
- 3 Tiwari H. P., Saxena V. K. Industrial perspective of the cokemaking technologies // *New Trends in Coal Conversion: Combustion, Gasification, Emissions, and Coking* / I. Suarez-Ruiz, M. Diez, F. Rubiera (Eds.). Woodhead Publishing, Cambridge, UK, 2018. P. 203–246.
- 4 Moshfiqur R., Arunkumar S., Rajender G. Production and characterization of ash-free coal from low-rank Canadian coal by solvent extraction // *Fuel Proc. Tech.* 2013. Vol. 115, No. 6. P. 88–98.
- 5 Wang Z., Shui H., Pan C. Structural characterization of the thermal extracts of lignite // *Fuel Proc. Tech.* 2014. Vol. 120, No. 4. P. 8–15.
- 6 Кузнецов П. Н., Обухова А. В., Кузнецова Л. И., Бурюкин Ф. А., Павленко Н. И., Колесникова С. М., Каменский Е. С., Перминов Н. В. Термическое растворение угля ГЖ в среде различных пастообразователей // *Химия тв. топлива.* 2018. № 5. С. 20–26.
- 7 Andrews R., Rantell T., Jacques D., Hower J. Mild coal extraction for the production of anode coke from Blue Gem coal // *Fuel.* 2010. Vol. 89, No. 9. P. 2640–2647.
- 8 Крапчин И. П., Потапенко Е. Ю. Перспективы производства синтетического жидкого топлива из углей // *Химия тв. топлива.* 2004. № 5. С. 59–65.

- 9 Miura K., Nakagawa H., Ashida R., Ihara T. Production of clean fuels by solvent skimming of coal at around 350 °C // *Fuel*. 2004. Vol. 83, No. 6. P. 733–738.
- 10 Кузнецов П. Н., Перминов Н. В., Бурюкин Ф. А., Кузнецова Л. И., Каменский Е. С., Колесникова С. М. Термическое растворение каменного угля в технических пастообразователях и их смесях // *Кокс и химия*. 2019. № 1. С. 16–23.
- 11 Янко Э. А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Руда и металлы, 2001. 671 с.
- 12 Привалов В. Е., Степаненко М. А. Каменноугольный пек. М.: Metallurgiya, 1981. 208 с.
- 13 Iglesias M. J., Cuesta M. J., Suarez-Ruiz I. Structure of tars derived from low-temperature pyrolysis of pure vitrinites: influence of rank and composition of vitrinites // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2001. Vol. 58/59, No. 4. P. 255–284.
- 14 Machnikowska H., Krzton A., Machnikowski J. The characterization of coal macerals by diffuse reflectance infrared spectroscopy // *Fuel*. 2002. Vol. 81, No. 7. P. 245–252.
- 15 Geng W., Nakajima T., Takanashi H., Ohki A. Analysis of carboxyl group in coal and coal aromaticity by Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry // *Fuel*. 2009. Vol. 88, No. 1. P. 139–144.