

УДК 665.7.032: 662.613.128

DOI: 10.15372/KhUR20160307

## Получение альтернативных пеков из углей

П. Н. КУЗНЕЦОВ<sup>1</sup>, Е. Н. МАРАКУШИНА<sup>2,3</sup>, Ф. А. БУРЮКИН<sup>3</sup>, З. Р. ИСМАГИЛОВ<sup>4,5</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии Сибирского отделения РАН, Академгородок, 50, стр. 24, Красноярск 660036 (Россия)

E-mail: kpn@icct.ru

<sup>2</sup>ООО «РУСАЛ ИТЦ», ул. Пограничников, 37, стр. 1, Красноярск 660111 (Россия)

<sup>3</sup>Институт нефти и газа Сибирского федерального университета, проспект Свободный, 82, стр. 6, Красноярск 660041 (Россия)

<sup>4</sup>Институт углехимии и химического материаловедения Федерального исследовательского центра угля и углехимии Сибирского отделения РАН, проспект Советский, 18, Кемерово 650000 (Россия)

<sup>5</sup>Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

### Аннотация

Выполнен обзор состояния проблемы получения заменителей каменноугольного пека для производства качественных углеродных материалов. Рассмотрены возможности альтернативных методов их получения из нефтяного сырья и продуктов термической и термохимической переработки углей. Показана перспективность низкотемпературного процесса терморастворения углей в мягких условиях для получения экстрактивного пека. Проведено сопоставление химического состава и технических показателей полученных экстрактивных пеков с промышленным каменноугольным пеком и пеками на нефтяной основе. По данным состава, строения молекул и техническим показателям полученный экстрактивный пек близок к каменноугольным и нефтекаменноугольным. С применением экстрактивного пека в качестве связующего приготовлен экспериментальный образец анода. Показано его соответствие основным техническим требованиям.

**Ключевые слова:** каменноугольный пек, заменители, терморастворение угля, анод

### ВВЕДЕНИЕ

Крупномасштабное нетопливное использование углей в России представлено в основном процессом коксования для получения металлургического кокса (III место в мире). В качестве побочного продукта в данном процессе образуется каменноугольная смола (4–5 %), из которой получают широкий спектр ценных органических продуктов, включая каменноугольный пек (примерно 50 % от смолы) [1]. В настоящее время каменноугольный пек служит важнейшим сырьем для получе-

ния современных углеродных материалов различного назначения. Благоприятное сочетание высокой коксующей способности и низкой вязкости в расплавленном состоянии во многом обуславливает хорошие физико-механические свойства получаемых углеродных материалов, которые используются в цветной и черной металлургии, в электродной промышленности, в производстве полупроводниковых материалов и интегральных микросхем, химическом аппарато- и машиностроении, электрохимии, атомной энергетике, авиа- и ракетостроении [2, 3].

За последние годы сложились разнонаправленные тренды потребления и производства каменноугольного пека. Проводимые в черной металлургии мероприятия по модернизации производства приводят к постепенному уменьшению потребности в коксе и, как следствие, к спаду производства каменноугольного пека [4]. Увеличение количества доменных печей с вдуванием в горн пылевидного угля и масштабное развитие конкурирующего процесса получения стали в электродуговых печах значительно уменьшит потребность в коксе и обернется дальнейшим спадом производства пека. В России суммарные мощности по выпуску каменноугольного пека составляют около 975 тыс. т, но производят в три раза меньше из-за уменьшения потребности в коксе. Наряду с этим, современная коксохимическая промышленность во всем мире, в том числе в России, испытывает дефицит в высококачественных сортах коксующихся углей, что отражается на ухудшении качества каменноугольной смолы и пека соответственно [5].

Между тем потребности в пеке и требования к его качеству непрерывно растут в различных отраслях, особенно в развивающейся алюминиевой отрасли. Ежегодная потребность в каменноугольном пеке в России лишь на половину обеспечивается отечественной коксохимической промышленностью (рис. 1).

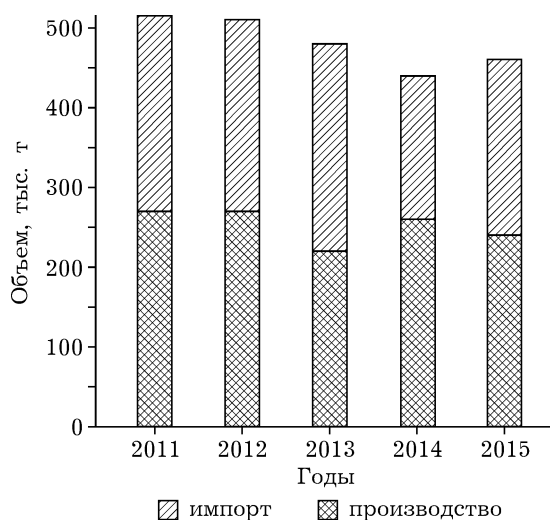


Рис. 1. Поставки пека на заводы компании РУСАЛ.

ТАБЛИЦА 1

Структура потребления каменноугольного пека в России и в мире по отраслям промышленности, %

Отрасли	В России	В мире (среднее)
Производство алюминия	91	85
Производство электродов, графитированных материалов	8,6	10
Прочие	0,4	5

Недостаток покрывается за счет импорта из Китая (~20%), Украины (~20%), в меньшей степени из Казахстана (~4%). При этом более 90% пека потребляет алюминиевая промышленность, где он используется в качестве связующего при производстве анодов для электролиза алюминия (табл. 1). В других странах на эти цели расходуется в среднем 85% пека, а в наиболее развитых – 70–75%. Остальная часть используется для производства широкого круга различных современных углеродных материалов.

В алюминиевых электролизерах аноды работают в жестких условиях и должны удовлетворять высоким требованиям: выдерживать высокую температуру, иметь хорошую электропроводность и механическую прочность, обладать химической устойчивостью против действия воздуха и углекислого газа, содержать минимальное количество минеральных примесей, ухудшающих качество производимого алюминия, а также быть доступными по цене. При приготовлении анодов каменноугольный пек выполняет важную роль связующего между отдельными частицами наполнителя – кокса. Хотя доля пека в составе анодной массы невелика (примерно 25%), от его качества, определяемого целым рядом технических показателей, в большой степени зависит качество и эффективность работы анода [6].

Дисбаланс между падающим производством и растущим спросом на каменноугольный пек и повышение требований к его качеству способствуют росту цен. Дополнительный фактор риска алюминиевого бизнеса связан с экологической опасностью электролизного производства из-за высокого содержания в каменноугольном пеке вредных полициклических ароматических углеводородов

(ПАУ), включая бенз(а)пирен [3]. В совокупности эти факторы определяют повышенный интерес к разработке процессов получения заменителей каменноугольного пека с меньшим содержанием канцерогенных веществ.

#### **ЗАМЕНИТЕЛИ КАМЕННОУГОЛЬНОГО ПЕКА НА ОСНОВЕ НЕФТЯНОГО СЫРЬЯ**

Известны способы получения заменителей каменноугольного пека, основанные на использовании нефтяного сырья [7–9]. Как правило, для этих целей служат остаточные тяжелые фракции продуктов нефтепереработки. Основное достоинство нефтяных пеков состоит в том, что по сравнению с каменноугольными они содержат значительно меньше канцерогенных ПАУ. Однако пониженная коксующая способность и повышенное содержание серы определяют неудовлетворительные механические и физические свойства и высокий расход анодов. В настоящее время в России отсутствует промышленное производство нефтяных пеков для алюминиевой промышленности.

Более качественные пеки получают на основе смесей каменноугольной смолы и нефтепродуктов [7]. В промышленности такие гибридные (или комбинированные) пеки в небольшом объеме производят компании Copperts Inc. (США) и Ruetgers (Бельгия) [10]. При использовании нефтянокаменноугольных пеков в технологии Содерберга выделение канцерогенных веществ уменьшается на 50–60 % [11]. Отечественные разработки [12, 13] по производству гибридных пеков основаны на применении каменноугольного сырья совместно с низкосернистыми нефтяными пиролизными фракциями. Общие недостатки гибридных пеков связаны с ограниченными ресурсами низкосернистых нефтяных фракций и их более высокой стоимостью по сравнению с каменноугольной смолой. При этом сохраняется зависимость производства пека от коксохимической промышленности.

#### **Альтернативные способы переработки углей с получением пековых продуктов**

Присутствие в органической массе углей полициклических ароматических фрагментов яв-

ляется ключевым фактором, определяющим привлекательность углей для получения пековых продуктов. Их можно получать следующими способами, альтернативными коксованию:

- полукоксованием бурых и каменных углей;
- методом горячего центрифугирования битуминозных каменных углей;
- гидрогенизацией бурых и каменных углей;
- термическим растворением углей в среде растворителей.

Полукоксование твердых горючих ископаемых, в отличие от коксования, осуществляется при более низкой температуре (550–600 °С) с более высоким выходом жидкой смолы (в 2–3 раза). В качестве сырья для полукоксования пригодны бурые и низкометаморфизованные каменные угли. Установлено, что пеки, получаемые из тяжелых остатков смол полукоксования, характеризуются повышенной температурой размягчения, повышенным выходом летучих веществ и низким коксовым остатком [14]. Кроме того, получение пеков из смол полукоксования требует решения проблемы эффективного использования основного продукта – полукокса, который пока не находит масштабного применения.

Способ горячего центрифугирования основан на способности коксующихся каменных углей при нагревании до 350–450 °С переходить в пластическое состояние. С помощью специального центробежно-фуговального аппарата со встроенной фильтрующей перегородкой образующаяся жидкоподвижная масса отделяется от остаточного угля и минеральных частиц. Ее выход достигает 30–40 % и более. Однако данный способ применим для переработки дефицитных коксующихся каменных углей с повышенным содержанием пластической массы. При этом получаемые пеки отличаются достаточно высокой температурой размягчения, поэтому их нельзя использовать в качестве связующего для приготовления анодов.

Процессы термохимической переработки углей в среде органических растворителей представляют особый интерес для получения пековых продуктов. Следует отметить, что предлагаемые традиционные процессы ориентированы на глубокую деструкцию органической массы с получением светлых фракций для производства моторных топлив. При пе-

переработке угля в присутствии катализаторов и водорода под давлением достигается наиболее высокая степень деструкции органической массы. В России базовая технология гидрогенизации бурого и низкометаморфизованного каменного угля разработана в Институте горючих ископаемых (ИГИ) [15]. В мире известно большое число процессов для получения моторных топлив из углей [16]. В Китае гидрогенизационная технология функционирует в промышленном масштабе с 2008 г. [17]. Выполненные исследования показали, что тяжелые фракции продуктов гидрогенизации могут служить качественным сырьем для получения пеков [18, 19]. Однако ресурсы этих фракций ограничены, поскольку они не рассматриваются в качестве конечных продуктов; базовые технологические схемы включают их рецикл с целью приготовления углемасляной пасты для возобновления процесса и достижения глубокого превращения угольного сырья в моторные топлива. Поэтому перспективы масштабного производства пеков из продуктов гидрогенизации проблематичны.

Следует отметить, что каменноугольные смолы коксования и полукоксования, остатки процессов гидрогенизации, как и нефтяные фракции, представляют собой остаточные побочные продукты соответствующих основных процессов, что ставит в неизбежную зависимость от них качество производимых пеков. С точки зрения доступности сырья, качества и совместимости получаемых на его основе пеков целесообразны процессы, в которых сами пеки являются целевыми продуктами.

В последние годы проявляется повышенный интерес к процессам терморастворения углей для получения пековых продуктов [20–22]. Термическое растворение угля включает последовательные стадии набухания угольных частиц, пептизации мицеллярной структуры, термической деструкции слабых валентных мостиковых связей и солюбилизации образующихся продуктов растворителем-пастообразователем. При термическом гомолитическом расщеплении ковалентных связей образуются высокорекреационные радикалы, последующие реакции которых во многом определяют направление и глубину деструктивных превращений органической массы углей. Путем регулирования температуры и подбором со-

ответствующих растворителей и углей процесс терморастворения можно оптимизировать для селективной переработки углей в высококипящие и нелетучие пековые продукты требуемого состава с выходом до 60–80 %. Ориентированность на получение пеков допускает возможность осуществления процесса при пониженной температуре, так как не требуется достижение глубокой деструкции органической массы угля.

В технологическом оформлении метод терморастворения сравнительно прост и может осуществляться без применения водорода и катализаторов, а выход пекового продукта может быть значительным. В качестве сырья пригодны бурые, суббитуминозные и битуминозные каменные угли. В случае активных водорододонорных растворителей и молекулярного водорода под небольшим давлением для этих целей можно использовать также антрацит [23].

Эффективный процесс терморастворения углей с получением пекоподобного обеззоленного угля HyperCoal разработан в Японии [24–26]. Изначально он предназначался для экологически чистого энергетического использования (для сжигания, в том числе, в газовых турбинах, а также для процессов газификации и производства моторных топлив). Его получают путем экстрактивной обработки суббитуминозных и битуминозных каменных углей смесью бициклических ароматических углеводородов при невысокой температуре. Минеральные частицы и нерастворившийся угольный остаток отделяют от экстракта путем центрифугирования и горячего фильтрования. После отгонки растворителя уголь HyperCoal содержит 0.02–0.1 мас. % зольных веществ, и его температура размягчения варьирует от 120 до 320 °С (в зависимости от условий получения). Судя по некоторым результатам исследования его свойств, он может найти применение также в производстве различных углеродных, в том числе графитированных и электродных материалов, коксующих добавок, а также связующих веществ. Аналогичные исследовательские разработки ведутся в США [21], Китае [27, 28] и в других странах [20, 22, 29]. В промышленном масштабе технология не реализована, а сведения о составе и свойствах получаемых пеков, как и о свойствах получаемых с их при-

менением изделий, весьма ограничены. В этой связи проблематично делать вывод об их пригодности для тех или иных целей, в частности в качестве связующих веществ при приготовлении анодов.

В России исследования процессов терморастворения углей с целью получения пекоподобных продуктов проводились в Институте горючих ископаемых и в других организациях [30]. В работе [31] изучено термическое растворение коксующихся каменных углей Кузбасса с целью получения пека для приготовления леточной массы. Полученный пековый продукт по температуре размягчения и структурным свойствам приближался к высокотемпературному каменноугольному пеку. Его использование при приготовлении леточной массы способствовало увеличению прочности в три раза и уменьшению усадки при обжиге в 5–8 раз по сравнению с леточной массой на основе традиционного каменноугольного связующего.

В наших работах [32, 33] исследована возможность получения альтернативных пеков методом терморастворения углей для использования их в качестве связующего при приготовлении анодной массы. Сырьем служили бурый и каменные угли ряда метаморфизма от длиннопламенного до жирного. Процесс терморастворения осуществляли при температурах в области 350–400 °С. Отделение минеральных веществ и твердого угольного остатка от полученного экстракта осуществляли путем отстаивания расплавленной массы при температуре 250 °С в течение 3 ч. Установлено, что терморастворение каменных углей марок Г, ГЖ и Ж в среде технической антраценовой фракции смолы коксования при

350–380 °С представляет селективный жидкофазный процесс, включающий преимущественно реакции деассоциации и деполимеризации по мостиковым связям и образование высококипящих и растворимых продуктов, составляющих основу пеков, без существенного вклада реакций глубокой термической деструкции. Выход экстрактов при температуре 350–380 °С и давлении не более 2 МПа достигал 70–80 %, при этом выход легких дистиллятов составлял примерно 2 %, газов не более 1.0 %.

#### ХАРАКТЕРИСТИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СВОЙСТВ ЭКСТРАКТИВНЫХ ПЕКОВ В СРАВНЕНИИ С КАМЕННОУГОЛЬНЫМ И НЕФТЯНЫМИ ПЕКАМИ

С целью определения возможности использования экстрактивных пеков в качестве связующего при приготовлении анодов изучен их химический состав и технические характеристики в сравнении с типичным промышленным каменноугольным пеком и опытно-промышленными образцами пеков на нефтяной основе.

**Элементный состав пеков.** В табл. 2 приведены данные по элементному составу экстрактивных пеков, полученных из углей марки ГЖ и Ж и пеков сравнения. Состав экстрактивных пеков, полученных из разных углей, различался слабо: содержание углерода 89.1–90.5 %, водорода 5.1 %, азота 1.5–1.9 %, серы 0.4 %. По сравнению с промышленными пеками они имели повышенное содержание кислорода и азота. В целом, по химическому составу экстрактивные пеки близки к нефтянокаменноугольному. Нефтяной пек отличался минимальным, а каменноугольный пек – максимальным атомным отношением С/Н.

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав пеков

Образцы	Пек/исходное сырье	Элементный состав, мас. %					С/Н <sub>ат</sub>
		С	Н	N	S	O	
ЭП-6	Экстрактивный/газово-жирный уголь	89.1	5.1	1.5	0.4	3.9	1.46
ЭП-9	Экстрактивный/жирный уголь	90.5	5.1	1.9	0.4	2.1	1.48
КУП	Каменноугольный	92.7	4.4	1.2	0.5	1.2	1.75
НКУП	Нефтянокаменноугольный	91.1	5.0	1.5	1.0	1.4	1.52
НП	Нефтяной	91.7	5.7	0.8	1.3	0.5	1.34

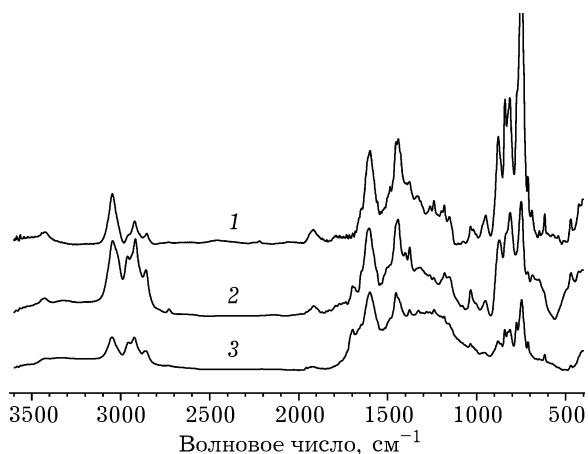


Рис. 2. ИК-Фурье спектры пеков: 1 – КУП, 2 – НП, 3 – ЭП.

По данным ИК-спектров сопоставлен молекулярный состав пеков. Характеристичные полосы поглощения с максимумами при 2854–2923  $\text{см}^{-1}$  и при 1452 и 1376  $\text{см}^{-1}$  указывали на присутствие алифатических соединений с насыщенными связями С–Н (рис. 2). Интенсивные полосы валентных колебаний связей С–Н при 3040  $\text{см}^{-1}$ , колебаний ароматического скелета при 1600  $\text{см}^{-1}$  и внеплоскостных колебаний связей С–Н в ароматических кольцах при 700–900  $\text{см}^{-1}$  указывают на значительное содержание ароматических структур. Судя по самой интенсивной полосе при 747  $\text{см}^{-1}$  по сравнению с высокочастотными полосами в области 700–900  $\text{см}^{-1}$ , ароматические молекулы экстрактивных пеков имеют невысокую степень замещенности (или конденсированности), близкую к пекам сравнения. Во всех спектрах наблюдались также поло-

ТАБЛИЦА 3

Структурные характеристики химического строения молекул пеков

Образцы	$f_{\text{ар}}$	$s$	$n$
ЭП	0.93	0.11	1.6
КУП	0.91	0.12	2.4
НКУП	0.87	0.18	1.9
НП	0.84	0.22	1.6

Примечание.  $f_{\text{ар}}$  – ароматичность молекул,  $s$  – степень замещенности ароматических колец,  $n$  – средняя длина алкильных заместителей в ароматических кольцах.

сы поглощения при 1925  $\text{см}^{-1}$ , которые могут быть отнесены к соединениям с кумулированными двойными связями типа С=C=C.

Ароматичность пеков служит важным показателем состава, характеризующим способность спекаться. По данным ИК-спектров, наибольшей долей ароматического водорода отличался каменноугольный пек: отношение интегральной интенсивности полосы при 3040  $\text{см}^{-1}$  к суммарной интенсивности полос при 3040 и 2920  $\text{см}^{-1}$   $f_{\text{арН}} = 0.60$ . Нефтяной и экстрактивные пеки отличались меньшей ароматичностью по водороду (0.42–0.50).

**$^1\text{H}$  ЯМР данные.** В табл. 3 приведены сравнительные характеристики химического строения молекул пеков, рассчитанные из спектров  $^1\text{H}$  ЯМР и данных элементного анализа. По степени ароматичности  $f_{\text{ар}}$ , замещенности ароматических колец  $\sigma$  и средней длине заместителей  $n$  экстрактивный пек (ЭП) близок к каменноугольному (КУП). Молекулы нефтекаменноугольного (НКУП) и нефтяного пеков (НП) имели менее ароматичный характер ( $f_{\text{ар}} = 0.84$ –0.87).

ТАБЛИЦА 4

Распределение углерода по структурным позициям в молекулах пеков по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектров

Химический сдвиг $\delta$ , м. д.	Химические группы	Доля атомов углерода, %	
		ЭП	КУП [34]
0–75	Алифатические атомы углерода ( $\text{C}_{\text{ал}}$ )	6–7	5–10
108–129.5	Ароматические атомы углерода ( $\text{C}_{\text{ар}}$ ) в периконденсированных циклах + протонированный $\text{C}_{\text{ар}}$	57–59	55–65
129.5–160	Ароматические атомы углерода в катаконденсированных циклах + $\text{C}_{\text{ар}}$ , связанный с $\text{C}_{\text{ал}}$	34–36	26–35
108–160	Всего ароматических атомов углерода	91–94	90–95
160–180	С=О	0–2	–

<sup>13</sup>C ЯМР-спектры экстрактивных пеков содержали интенсивные сигналы в области 100–160 м. д. с максимумом при 127 м. д., указывающие на присутствие ароматических атомов углерода. Из данных табл. 4 следует, что в ароматических циклах содержится 91–94 % всех атомов углерода, что близко к соответствующему показателю для каменноугольного пека [34, 35]. Очень слабые сигналы в области менее 70 м. д. свидетельствуют о незначительном количестве алифатического углерода (в сумме 6–7 %).

Характер <sup>13</sup>C ЯМР-спектров в области 108–160 м. д. отражает важные особенности конденсации ароматических циклов в пеках. Согласно [34, 35], резонансные сигналы в области 108–129.5 м. д. связаны в основном с четвертичными атомами углерода в периконденсированных ароматических циклах, а также с третичными (протонированными) ароматическими атомами углерода. Область 129.5–160 м. д. характерна для четвертичных атомов углерода в катаконденсированных циклах и для четвертичных ароматических атомов углерода, связанных с алифатическим углеродом. Так как содержание водорода и алифатического углерода в пеках незначительное, можно допустить, что соотношение между интенсивностью резонансов в областях 129.5–108 и 160–129.5 м. д. отражает соотношение содержаний периконденсированных и катаконденсированных структур. При таком допущении из данных табл. 4 следует, что молекулы экстрактивных пеков, как и каменноугольных [34, 35], в значительной степени содержат периконденсированные ароматические струк-

туры, где атом углерода связан одновременно с тремя ароматическими кольцами.

**Данные рентгеновской дифракции.** По данным рентгеноструктурного анализа, экстрактивные пеки, как и пеки сравнения, представляли преимущественно аморфную (мало упорядоченную) многофазную матрицу. В небольшом количестве в ней содержались включения зародышей наноразмерной “графитоподобной” фазы в виде пачек из 4.7–5.0 параллельно упакованных графеновых слоев с расстоянием между ними 0.355 нм и диаметром 2.0–2.4 нм. По составу структурных компонентов и характеристикам строения “графитоподобной” компоненты экстрактивные пеки близки к каменноугольному и нефтекаменноугольному пекам.

**Технические характеристики пеков.** По групповому составу экстрактивные пеки близки к каменноугольному, а по температуре размягчения и содержанию канцерогенных веществ – к нефтекаменноугольному (табл. 5). Экстрактивные пеки содержат в повышенных количествах зольные вещества (0.5–1.0 %) по сравнению с пеками сравнения, что требует дополнительной обработки стадии обеззоливания.

Таким образом, за исключением повышенного содержания зольных веществ основные технические показатели для экстрактивных пеков близки к показателям для каменноугольного и нефтекаменноугольного связующих пеков. Важное достоинство экстрактивных пеков по сравнению с каменноугольным состоит в низком (более чем в 2 раза) содержании бенз(а)пирена и других канцерогенных ароматических соединений.

ТАБЛИЦА 5

Технические характеристики состава и свойств пеков

Образцы	Температура размягчения, °С	Зольность, мас. %	$\alpha$ , %	$\alpha_1$ , %	БП, мг/г	БПЭ, мг/г
ЭП-6	115	0.5	38.6	7.8	5.0	14.6
ЭП-9	111	1.0	40.4	3.1	4.6	13.6
КУП	88	0.2	35.1	10.5	11.5	30.0
НКУП	103	0.14	24.0	4.4	5.4	16.3
НП	89	0.06	28.6	0.4	2.4	4.6

*Примечание.*  $\alpha$  – содержание веществ, нерастворимых в толуоле;  $\alpha_1$  – содержание веществ, нерастворимых в хинолине; БП – содержание бенз(а)пирена; БПЭ – бенз(а)пиреновый эквивалент, рассчитанный по сумме канцерогенных веществ.

ТАБЛИЦА 6

Показатели технических свойств обожженной коксо-пековой композиции, приготовленной на основе экстрактивного связующего пека из угля марки ГЖ

Показатели	Значение	Требования по ТУ 48-5-80-86
Удельное электрическое сопротивление, мкОм · м	73	≤75
Прочность на сжатие, кг/см <sup>2</sup>	297	≥300
Общая пористость, %	26	≤30
Разрушаемость в CO <sub>2</sub> , мг/(см <sup>2</sup> · ч)	48	≤60
Реакционная способность в воздухе, мг/(см <sup>2</sup> · ч)	140	≤150
Зольность, мас. %	0.4	≤0.5

#### ОЦЕНКА ТЕХНИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ АНОДНОГО ОБРАЗЦА, ПРИГОТОВЛЕННОГО С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭКСТРАКТИВНОГО ПЕКА

В укрупненном лабораторном масштабе проведена экспериментальная проверка возможности использования экстрактивного пека в качестве связующего для изготовления анодов для алюминиевых электролизеров. С этой целью из угля марки ГЖ в оптимизированных условиях наработана укрупненная проба экстрактивного пека. В качестве наполнителя при приготовлении анодной массы использовали нефтяной кокс. Методика приготовления коксо-пековой композиции соответствовала принятой при производстве анодной массы для алюминиевых электролизеров с самообжигающимися анодами.

Результаты технических испытаний анода, приготовленного с использованием экстрактивного пека в качестве связующего, приведены в табл. 6. Видно, что по основным показателям экспериментальный образец соответствует существующим техническим требованиям на аноды для электролиза алюминия.

Таким образом, альтернативный связующий пек, полученный методом терморастворения угля, по основным техническим показателям близок к каменноугольному. Он может служить заменителем или использоваться в виде добавки к каменноугольному для изготовления анодной массы при электролизном производстве алюминия. С учетом состава и свойств он может представлять интерес также для получения электродов для электродугового производства стали, катодных блоков, для производства углеволоконных композитов, графитированного углерода, строительных

материалов, леточной массы и других ценных высокотехнологичных углеродных изделий.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Гагарин С. Г. // Кокс и химия. 2004. № 10. С. 21–33.
- Костилов В. И., Самойлов В. М., Бейлина Н. Ю., Остронов Б. Г. // Рос. хим. журн. 2004. Т. XLVIII, № 5. С. 65.
- Сидоров О. Ф., Селезнев А. Н. // Рос. хим. журн. 2006. Т. L, № 1. С. 16.
- Рудыка В. И., Малина В. П. // Кокс и химия. 2010. № 12. С. 2.
- Андреев А. Ю. // Минеральные ресурсы России. Экономика и управление. 2011. № 2. С. 64–66.
- Уткин Ю. А., Янко Э. А., Соловейчик Э. Я., Страхов В. М. // Кокс и химия. 2012. № 9. С. 17.
- Perez M., Granda M., Santamaria R., Vina J. A., Menendes R. // Light Metals. 2003. Vol. 4. P. 495–501.
- Cheng Xianglin, Zha Qingfang, Zhong Jingtao, Yang Xiaojun // Fuel. 2009. Vol. 88. P. 2188–2192.
- Хайрутдинов И. Р., Ахметов М. М., Теляшев Э. Г. // Рос. хим. журн. 2006. Т. L, № 1. С. 25–28.
- Boenigk W., Gilmet G. H., Schnitzler D., Stiegert J., Sutton M. // Light Metals 2002. TMS, Warrendale, PA. 2002. P. 519.
- Eidet T., Sorlie M. // Light Metals 2004. TMS, Warrendale, PA. 2004. P. 527.
- Андрейков Е. И., Красникова О. В., Амосова И. С. // Кокс и химия. 2010. № 8. С. 39.
- Андрейков Е. И., Красникова О. В., Корякова О. В. // ХТТ. 2010. № 1. С. 22.
- Вихорев А. А., Кротова В. Н., Рохина В. Ф. // Кокс и химия. 1990. № 10. С. 32.
- Головин Г. С., Малолетнев А. С. Комплексная переработка углей и повышение эффективности их использования. Каталог-справочник. М.: НТК “Трек”, 2007. 292 с.
- Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. // Рос. хим. журн. 2008. Т. LII, № 6. С. 44.
- Zhang Y. // J. China Coal Soc. 2011. Vol. 36, No. 2. P. 179.
- Скрипченко Г. Б. // ХТТ. 2005. № 1. С. 61.
- Сянлинь Чэн, Гонин Ли, Яоли Пэн, Шулай Сун, Синьсинь Ши, Цзяньцзунь Ву, Цзиньсуань Се, Мин Чжоу, Гуанчжоу Ху // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 5. С. 11–14.
- Rahman M., Samanta A. and Gupta R. // Fuel Proc. Technol. 2013. Vol. 115. P. 88–98. DOI:10.1016/j.fuproc.2013.04.008.



- 21 Mild Coal Extraction for the Production of Anode Coke // Subcontract No. 2865-UK-DOE-1874. Final Report. University of Kentucky Center for Applied Energy Research & Alcoa Inc. October 2006. 30 c. URL: [http://www.caer.uky.edu/factsheets/completed-projects/carbon\\_berkovich Pitch assessment 8-16-04\\_3-02-09.pdf](http://www.caer.uky.edu/factsheets/completed-projects/carbon_berkovich Pitch assessment 8-16-04_3-02-09.pdf).
- 22 Kuznetsov P. N., Kuznetsova L. I., Buryukin F. A., Marakhuchina E. N., Frizorger V. K. // *Solid Fuel Chem.* 2015. Vol. 49, No. 4. P. 213–225.
- 23 Andresen John M., Burgess Caroline E., Pappano Peter J. and Schobert Harold H. // *Fuel Proc. Technol.* 2004. Vol. 85. P. 1373–1392.
- 24 Takanohashi T., Shishido T., Saito I. // *Energy and Fuels.* 2008. Vol. 22. P. 1779–1783. DOI: 10.1021/ef7007375.
- 25 Takanohashi T., Shishido T., Kawashima H., Saito I. // *Fuel.* 2008. Vol. 87. P. 592–598. DOI:10.1016/j.fuel.2007.02.017.
- 26 Yoshida T., Li C., Takanohashi T., Takanohashi T., Matsumura A., Sato S., Saito I. // *Fuel Proc. Technol.* 2004. Vol. 86. P. 61–72. DOI:10.1016/j.fuproc.2003.12.003.
- 27 Hengfu Shui, Yan Zhou, Haiping Li, Zhicai Wang, Zhiping Lei, Shibiao Ren, Chunxiu Pan, Wenwen Wang // *Fuel.* 2013. Vol. 108. P. 385–390.
- 28 Cheng X., Li G., Peng Y., Song S., Shi X., Wu J., Xie J., Zhou M., Hu G. // *Chem. Technol. Fuels and Oils.* 2012. Vol. 48. P. 349–355. DOI:10.1007/s10553-012-0379-3.
- 29 Roberto G., Arenillas A., Rubiera F., Moinelo S. R. // *Fuel Proc. Technol.* 2004. Vol. 86. P. 205–222. DOI:10.1016/j.fuproc.2004.03.002.
- 30 Малолетнев А. С., Шпирт М. Я. // *Рос. хим. журн.* 2008. Т. LII, № 6. С. 44.
- 31 Школлер М. Б., Прошунин Ю. Е. // *Кокс и химия.* 2008. № 1. С. 12–15.
- 32 Kuznetsov P., Marakushina E. N., Kazbanova A. V., Kolesnikova S. M., Kuznetsova L. I., Buryukin F. A., Kositsyna S. S. // *Am. J. Appl. Sci.* 2016. Vol. 13 (1). P. 7–13.
- 33 Исмагилов З. Р., Барнаков Ч. Н., Вершинин С. Н. // *Матер. II Всерос науч-практ. конф. “Современные проблемы производства кокса и переработки продуктов коксования”.* Кемерово, 28 мая, 2014. С. 30.
- 34 Madshus S. *Thermal Reactivity and Structure of Carbonized Binder Pitches: Doctoral Theses of NTNU,* Trondheim, 2005. 133 p.
- 35 Diaz C., Blanco C. G. // *Energy & Fuels.* 2003. Vol. 17. P. 907–913.

