

УДК 662.749.31(33)

DOI: 10.15372/KhUR20160306

## Сырье для углеродных материалов на базе продуктов коксохимии и термического растворения углей

Е. И. АНДРЕЙКОВ

Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского Уральского отделения РАН,  
ул. С. Ковалевской/Академическая, 22/20, Екатеринбург 620041 (Россия)

E-mail: cc@ios.uran.ru

АО “Восточный научно-исследовательский углехимический институт”,  
ул. 8 марта, 14, Екатеринбург 620990 (Россия)

### Аннотация

Каменноугольный пек – важнейший вид сырья для получения промышленных углеродных материалов. Зависимость масштабов его производства и качественных характеристик от потребности в металлургическом коксе и условий коксования углей требует поиска альтернативных видов сырья для углеродных материалов и методов управления их свойствами. Рассмотрены вопросы получения сырья для углеродных материалов на основе процессов переработки каменноугольной смолы и термического растворения ископаемых углей. Изложены результаты работ в этой области АО “Восточный научно-исследовательский углехимический институт” и Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН.

**Ключевые слова:** каменноугольный пек, антраценовая фракция, углеродные материалы, совместная дистилляция, нефтекаменноугольные пеки, термическое растворение углей

### ВВЕДЕНИЕ

Переработка ископаемых углей – одно из основных направлений получения исходного сырья для современных углеродных материалов. Наряду с многотоннажной продукцией, такой как аноды для производства алюминия, электроды для электрометаллургии, синтетические графиты, все большее значение приобретают прогрессивные виды углеродных материалов, углерод/углеродные композиты, углеродные волокна, сорбенты, углеродные пены, самоспекающиеся мезофазные порошки, аноды для литиевых батарей и электроды для суперконденсаторов. В настоящее время получение сырья для углеродных материалов из углей в промышленном масштабе осуществляется в рамках коксохимических производств путем переработки каменноугольной смолы высокотемпературного коксования углей, используемого для получения металлургического кокса. Перспективное самостоятель-

ное направление получения заменителей продуктов переработки каменноугольной смолы как сырья для углеродных материалов – термическое растворение углей в высококипящих ароматических растворителях.

Нами представлен обзор работ, отражающих современное состояние вопросов получения сырья для углеродных материалов на базе продукции коксохимических производств и технологии термического растворения углей.

### СЫРЬЕ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ

Каменноугольная смола является важным промышленным источником преимущественно ароматических соединений для различных отраслей, в том числе, продуктов, применяемых для получения углеродных материалов [1].

### *Проблемы каменноугольного пека*

Каменноугольный пек является традиционным продуктом переработки каменноугольной смолы и используется в больших количествах в качестве связующего с углеродным наполнителем для получения анодов для алюминиевых электролизеров и графитированных электродов. Производство каменноугольного пека достигает 50 % от суммарных объемов перерабатываемой каменноугольной смолы высокотемпературного коксования углей. Каменноугольная смола представляет собой побочный продукт процесса получения металлургического кокса из углей, поэтому масштабы ее производства и качественные характеристики определяются потребностью в металлургическом коксе и существующим состоянием технологии коксования углей.

Можно выделить следующие актуальные проблемы, связанные с использованием каменноугольного пека для получения углеродных материалов. Во-первых, это снижение производства каменноугольного пека. Оно обусловлено падением производства металлургического кокса, который преимущественно используется для получения чугуна. Как следствие, снижаются объемы производства каменноугольной смолы и каменноугольного пека. Кроме того, рассматривается переход на коксовые батареи без улавливания химических продуктов. Во-вторых, к исходному сырью предъявляются различные требования для разных углеродных материалов.

Наиболее остро стоит проблема производства пека для анодной массы алюминиевых электролизеров. Это связано с тем, что отечественная коксохимическая промышленность не обеспечивает и половины потребностей алюминиевого производства [2].

### *Нефтекаменноугольные пеки*

Нефтяные пеки на основе тяжелых фракций и остатков нефтепереработки [3–5] имеют низкий коксовый остаток и не обеспечивают получения качественной анодной массы. Для решения этой задачи целесообразно рассмотреть возможность получения нефтекаменноугольных пеков путем компаундирования (смешения) нефтяных и каменноугольных пеков [2, 6, 7].

При использовании каменноугольного пека возникает дополнительный фактор риска, связанный с экологической опасностью производства из-за образования большого количества вредных полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), включая бенз(а)пирен. Повышенной экологической опасностью отличается технология Содерберга [8, 9], по которой производится больше половины алюминия в России. Показано, что по сравнению с каменноугольным пеком использование нефтяных и нефтекаменноугольных пеков с пониженным содержанием ПАУ позволяет существенно снизить эмиссию ПАУ из промышленных электролизеров Содерберга [10, 11].

В настоящее время нефтекаменноугольный пек в России не производится. Высокая стоимость нефтяного ароматизированного сырья сдерживает организацию рентабельного производства гибридного пека путем смешения нефтяного и каменноугольного пеков.

Благодаря близости состава каменноугольной смолы и тяжелых нефтяных продуктов с высоким содержанием ароматических соединений, перспективно получение нефтекаменноугольных пеков путем совместной их переработки на действующих установках переработки каменноугольной смолы и получения электродного пека коксохимических предприятий. Это не требует строительства новых производств и резко снижает затраты. Разработке технологии получения компаундных пеков для алюминиевой промышленности посвящены совместные исследования АО «Восточный научно-исследовательский углехимический институт» (ВУХИН), Института органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН и ООО ИТЦ РУСАЛ. Показано, что дистилляция смеси каменноугольной смолы и тяжелой смолы пиролиза этиленовых производств, основу которой, так же как и каменноугольной смолы, составляют ароматические углеводороды, позволяет получить нефтекаменноугольные пеки, которые по показателям «содержание нерастворимых в толуоле веществ» и «выход летучих веществ» приближаются к каменноугольным электродным пекам [12].

Высокое содержание ароматических соединений характерно и для дистиллятного крекинг-остатка, или тяжелого газойля термического крекинга нефтепродуктов [13]. Тех-

нология получения нефтекаменноугольного пека совместной дистилляцией тяжелого каталитического газойля и каменноугольной смолы опробована в промышленном масштабе [14]. Для ее внедрения требуется только добавить емкости и насосное оборудование для получения смесей каменноугольной смолы и нефтепродукта. Далее смесь нагревают в трубчатой печи и подвергают однократному испарению с получением мягкого пека, который в соответствии с технологией получения электродного пека марки В [15] проходит стадию окисления кислородом воздуха. Содержание бенз(а)пирена в опытной партии нефтекаменноугольного пека на 35 % меньше, чем в стандартном каменноугольном пеке. Установлено, что показатели технологического хода опытного электролизера с подштыревой анодной массой на опытном пеке сопоставимы с показателями электролизера-свидетеля.

Внедрение разрабатываемой технологии получения нефтекаменноугольных пеков совместной дистилляцией каменноугольной смолы и других видов сырья на коксохимических предприятиях позволит получить дополнительное количество электродного пека с улучшенными экологическими показателями, использовать имеющиеся незагруженные мощности установок переработки каменноугольной смолы.

#### **Модифицирование каменноугольного пека**

Модифицирование каменноугольного пека предполагает изменение химического состава пека с целью варьирования реологических свойств пека, группового состава, выхода, структуры и морфологии коксового остатка. Методы модификации можно условно разделить на физические и химические. К физическим относятся регулирование реологических характеристик пека путем смешения с фракциями каменноугольной смолы [16–18] и добавка в пек твердых наполнителей, преимущественно углеродистых, в том числе наноразмерных [19–21]. К химическим методам относятся: термическая обработка, термоокислительная обработка кислородом воздуха и термическая обработка каменноугольного пека с добавками реакционноспособных соединений.

Чисто термические процессы, в основе которых лежат термические реакции полимеризации соединений, входящих в состав пека, при получении электродного пека используются преимущественно в технологических схемах переработки каменноугольной смолы, где предусматривается дополнительная термообработка пека путем рециркуляции или термовыдержки при повышенной температуре [22, 23]. При этом не рекомендуется повышать температуру обработки каменноугольного пека более 380 °С из-за риска формирования “вторичных” мезофазных образований [24], которые отрицательно влияют на свойства пека-связующего [25, 26] и тем самым увеличивают продолжительность процесса модифицирования.

Термоокислительная обработка как способ повышения температуры размягчения и улучшения коксообразующих свойств пека широко применяется в отечественной коксохимии с целью получения как высокотемпературного пека для пекового кокса [27], так и электродного пека марки В по ГОСТ 10200–83 [15].

При барботировании воздуха через расплавленный пек при температурах 250–400 °С можно выделить три процесса, которые способствуют повышению температуры размягчения пека, увеличению доли соединений с повышенной молекулярной массой и соответствующему изменению других его свойств:

1. Отгонка с потоком воздуха низкомолекулярной части пека.
2. Термические реакции полимеризации и поликонденсации реакционноспособных компонентов пека.
3. Реакции, инициируемые кислородом воздуха.

Реакции кислорода воздуха с пеком вносят основной вклад в изменение характеристик пека. В присутствии воздуха быстро повышаются температура размягчения пека, отношение С/Н, содержание нерастворимых в толуоле и хинолине веществ, а также коксообразующая способность пека [28–30]. Считается, что роль кислорода сводится к инициированию радикальных реакций полимеризации (уплотнения) молекул пека путем отрыва водорода с образованием воды [29, 31], а также образования и термического распада кислородсодержащих групп [32].

Модификация каменноугольного пека путем термообработки с соединениями, вступающими в реакции с компонентами каменноугольного пека, используется в основном для управления процессами образования мезофазы и карбонизации. В качестве таких реагентов могут использоваться отходы полимеров. Совместная карбонизация каменноугольного пека с высокомолекулярными соединениями применяется для получения углеродных сорбентов [33–36], анодов для литиевых батарей [37], композитных материалов с растительным сырьем [38, 39], мезофазных пеков [40]. В работах по совместной карбонизации каменноугольного пека с высокомолекулярными соединениями процесс карбонизации осуществлялся путем непрерывного нагрева до температур мезофазных превращений (420–450 °С) или более высоких температур, при которых образуется кокс. В этом случае имеют место химические реакции продуктов термической деструкции полимеров с каменноугольным пеком. Однако скорость органических реакций в вязких средах невысокая, поэтому их роль в формировании конечного продукта незначительна, и свойства конечного продукта определяются независимой термодеструкцией исходных компонентов, каменноугольного пека и полимера.

С целью получения модифицированных пеков термическая деструкция высокомолеку-

лярных соединений в каменноугольном пеке проводится при температурах, которые обеспечивают термическую деструкцию добавки и минимальные термические превращения каменноугольного пека. Как правило, эти температуры ниже 400 °С. Изучены процессы модификации каменноугольного пека поливинилхлоридом [41], полистиролом [42, 43], полиолефинами [44], гидролизным лигнином [45], поликарбонатом [46]. Показано, что варьирование температуры реакции, количества и природы добавки позволяет получать модифицированные пеки с различными характеристиками, которые определяют ход карбонизации при повышенных температурах и свойства получаемых карбонизатов. Основной реакцией, протекающей при пиролизе полимеров в каменноугольном пеке, является перенос водорода от пека к радикальным и ненасыщенным продуктам термодеструкции полимеров и образование дистиллятных продуктов, выделяющихся из реактора; при низких температурах возможно присоединение фрагментов полимера к компонентам пеков. Особенности пиролиза в каменноугольном пеке полимеров на основе фенолов, лигнина и поликарбоната состоит в значительном снижении температуры деструкции по сравнению с пиролизом индивидуальных полимеров. Перенос водорода от соединений каменноугольного пека инициирует реакции конденсации, ко-

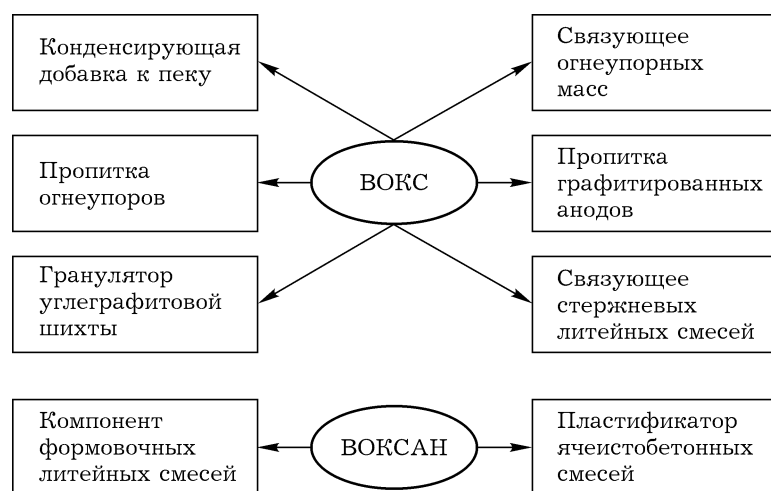


Рис. 1. Направления использования водорастворимых каменноугольных связующих.

торые определяют характеристики пека после совместной обработки.

### *Продукты на основе антраценовой фракции*

Антраценовая фракция представляет собой высококипящую фракцию каменноугольной смолы, состоящую из полициклических ароматических и гетероциклических углеводородов с числом колец 3 и более. В работах [47–50] показано, что при окислении кислородом воздуха и в условиях термообработки при повышенном давлении соединения антраценовой фракции способны вступать в реакции полимеризации и поликонденсации, образуя синтетические пеки и коксы с определенной микроструктурой. Разработана технология получения низкотоксичных пеков на основе антраценовой фракции с пониженным содержанием канцерогенных полициклических соединений [47].

В условиях дефицита электродного каменноугольного пека можно повысить его ресурсы за счет вовлечения антраценовой фракции в его производство, частично возвратив ее на стадию дистилляции каменноугольной смолы [51] или совместно окисляя с каменноугольным пеком [52].

Термической обработкой с серной кислотой высококипящих фракций каменноугольной смолы получены водорастворимые огнеупорные каменноугольные связующие для огнеупоров – ВОКС и ВОКСАН [53, 54]. В отличие от каменноугольного пека, ВОКС и продукты его термической деструкции не содержат канцерогенных соединений.

Направления использования водорастворимых огнеупорных каменноугольных связующих показаны на рис. 1 [53, 54].

### **СЫРЬЕ ДЛЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЕЙ**

Наряду с жидкими топливными продуктами ожижение углей позволяет получить широкую гамму химических соединений, в том числе сырье для углеродных материалов [55]. Термическое растворение, или термическая экстракция, углей путем обработки растворителями при температурах ~400 °С в отсут-

ствии водорода обеспечивает перевод в раствор до 60–80 % органической массы углей и отделение зольной части угля [56–60]. После отгонки растворителя обеззоленный уголь можно эффективно использовать в различных направлениях. В отличие от процессов получения жидких топлив из углей, технология термического растворения не требует применения дорогостоящего водорода, катализаторов, высоких давлений и может быть эффективна при относительно небольших мощностях. Благодаря относительно мягким условиям экстракционной переработки углей в продуктах экстракции сохраняются ароматические структуры угольной макромолекулы, исходные прекурсоры углеродных материалов.

Технология экстрактивного растворения угля (HyperCoal process), эффективно решающая проблему получения обеззоленного угля, в настоящее время наиболее близка к масштабной реализации [56, 57]. Процесс экстракции проводится при температуре не выше 400 °С, давлении азота 2 МПа с использованием в качестве экстрагента метилнафталиновой фракции, получаемой на установках дистилляции каменноугольной смолы. Время экстракции составляет менее 1 ч. Конечный продукт представляет собой твердый материал с температурой размягчения выше 300 °С и содержанием золы не более 0.1 %. В качестве сырья испытаны различные угли, в основном битуминозные.

Уголь HyperCoal, благодаря низкому содержанию золы и высокой термопластичности, может использоваться как топливо в газовых турбинах, для каталитической газификации, в шихтах для коксования и для получения различных углеродных материалов, в частности алюминиевых анодов [58]. Также показано, что в качестве замены нефтяного кокса для алюминиевых анодов могут применяться продукты экстракции углей антраценовым маслом [59].

В связи с дефицитом каменноугольного пека проблема получения пекоподобных продуктов термическим растворением углей рассмотрена в обзоре [60].

### **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В настоящее время коксохимическое производство – единственный промышленный

процесс получения сырья для углеродных материалов из углей. Продукт переработки каменноугольной смолы – каменноугольный пек – используется в качестве связующего в производстве многотоннажных углеродных материалов и служит доступным и дешевым прекурсором для получения прогрессивных углеродных материалов. Существующая технология получения каменноугольного пека не позволяет в достаточной степени варьировать его состав и характеристики с целью получения оптимального сырья для различных направлений использования. Также актуальны вопросы снижения канцерогенности и уменьшения ресурсов каменноугольного пека в связи со снижением производства металлургического кокса. Перспективные направления решения этих проблем – совместная дистилляция каменноугольной смолы с другими видами промышленного ароматизированного сырья и модификация каменноугольного пека путем термообработки с реакционноспособными соединениями, такими как кислород воздуха и отходы высокомолекулярных соединений. Антраценовая фракция, получаемая при дистилляции каменноугольной смолы, может служить сырьем для получения низкоканцерогенных пеков и коксов с определенной микроструктурой.

В отличие от технологий ожижения углей для получения жидкого топлива, получение из углей сырья для углеродных материалов термическим растворением не требует применения высоких давлений, водорода и катализаторов и может иметь перспективы при относительно небольших объемах производства.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Granda M, Blanco C, Alvarez P, Patrick J. W., Menéndez R. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, No. 3. P. 1608–1636.
- 2 Вершинина Е. П., Гильдебрандт Э. М., Селина Е. А. // *Журн. СФУ. Техника и технологии.* 2012. Т. 7, № 5. С. 752–759.
- 3 Запорин В. П., Слепокуров И. И., Хатмуллин И. Г., Воронов В. А., Шуев Н. С. // *Химия и технология топлива и масел.* 1997. Т. 33, № 4. С. 24–25.
- 4 Долматов Л. В. // *Современные проблемы производства и эксплуатации углеродной продукции: сб. науч. тр. Челябинск: Библиотека А. Миллера, 2000. С. 236.*
- 5 Хайрудинов И. Р., Ахметов М. М., Теляшев Э. Г. // *Рос. хим. журн.* 2006. Т. L, № 1. С. 25–28.
- 6 McHenry E. R. // *Light Metals.* 1997. P. 543–548.
- 7 Wombles R. H., Kiser M. D. // *Light Metals.* 2000. P. 537–541.
- 8 Murchi A. A., Proulx A. L., Castonguay L. // *Light Metals.* 1995. P. 601–607.
- 9 Аншиц А. Г., Суздорф А. Р., Куртеева Л. И., Верецагин С. Н., Морозов С. В., Аншиц Н. Н., Цыганова С. И. // *Химия уст. разв.* 1998. Т. 6, № 1. С. 41–47.
- 10 Mannweiler U., Perruchoud R., Marzin R. // *Light Metals.* 1997. P. 555–558.
- 11 Boenigk W., Gilmet G., Schnitzler D., Stiegert J., Suttonet M. // *Light Metals.* 2002. P. 519–524.
- 12 Андрейков Е. И., Красникова О. В., Амосова И. С. // *Кокс и химия.* 2010. № 8. С. 39–46.
- 13 Mochida I., Korai Y., Hieida T., Azuma A., Kitajima E. // *Fuel Sci. Technol. Int.* 1991. Vol. 9, No. 4. P. 485–504.
- 14 Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф., Цаур А. Г., Фризоргер В. К., Кочев Л. В., Савченко И. М. // *Кокс и химия.* 2016. № 3. С. 55–60.
- 15 Андрейков Е. И., Куркин В. В. // *Кокс и химия.* 2006. № 3. С. 47–49.
- 16 Frank H. J., Collin G. *Steinkohlenteerchemie. Technologie und Verwendung.* Berlin–NY, 1968. 245 p.
- 17 Мочалов В. В., Попов В. К., Русьянова Н. Д., Степанова Л. А., Игнашин В. П., Прокопьева Т. Л., Жданов В. С. // *Кокс и химия.* 1985. № 10. С. 35–39.
- 18 Андрейков Е. И., Степанова Л. А., Слепова В. М. // *Кокс и химия.* 1996. № 2. С. 25–28.
- 19 Méndez A., Santamari´a R., Granda M., Morgan T., Herod A. A., Kandiyoti R., Menéndez R. // *Fuel.* 2003. Vol. 82, No. 10. P. 1241–1250.
- 20 Wang Z., Wu B., Gong Q., Song H., Liang J. // *Mater. Lett.* 2008. Vol. 62, No. 20. P. 3585–3587.
- 21 Пат. 2394870 РФ, 2010.
- 22 Ухмылова Г. С. // *Новости черной металлургии за рубежом.* 1999. № 1. С. 115–126.
- 23 Лазорин С. Н., Скрипник Е. А. *Каменноугольная смола. Получение и переработка.* М.: Металлургия, 1985. 118 с.
- 24 Twigg A. N. // *Fuel.* 1987. Vol. 66, No. 11. P. 1540–1543.
- 25 Белицкус Д. Л., Хилл У. У. // *Цв. металлы.* 1995. № 8. С. 35–80.
- 26 Alsher A., Wildforster R. // *Light Metals.* 1989. P. 473–478.
- 27 Привалов В. Е., Степаненко М. А. *Каменноугольный пек.* М.: Металлургия, 1981. 208 с.
- 28 Fernandez J. J., Figueiras A., Granda M. // *Carbon.* 1995. Vol. 33, No. 3. P. 295–307.
- 29 Barr J. B., Lewis I. C. // *Carbon.* 1978. Vol. 16. P. 439–444.
- 30 Blanco C., Santamaria R., Bermejo J., Menender R. // *Carbon.* 2000. Vol. 38, No. 4. P. 517–523.
- 31 Сидоров О. Ф. // *Кокс и химия.* 1989. № 12. С. 52–57.
- 32 Drbohlav J., Stevenson W. T. K. // *Carbon.* 1995. Vol. 33, No. 5. P. 693–711.
- 33 Szychowski D., Pacewska B., Makomaski G., Zielicki J., Ciesicka W., Brzozowska T. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 107, No. 3. P. 893–900.
- 34 Makomaski G., Ciesicka W., Zielicki J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2012. Vol. 109, No. 2. P. 767–772.
- 35 Machnikowski J., Rutkowski P., Diez M. A. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2006. Vol. 76, No. 1–2. P. 80–87.
- 36 Tsyganova S. I. // *Wood Sci. Technol.* 2013. Vol. 47, No. 1. P. 77–82.
- 37 Wang J., Liu J. L., Wang Y. G., Wang C. X., Xia Y. Y. // *Electrochim. Acta.* 2012. Vol. 74. P. 1–7.
- 38 Lin Q., Tang H., Li C., Wu L. // *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 2011. Vol. 90, No. 1. P. 1–6.
- 39 Huang Z. K., Lu Q. F., Lin Q., Cheng X. // *J. Inorg. Organ. Polym.* 2012. Vol. 22, No. 5. P. 1113–1121.

- 40 Cheng X., Zha Q., Li X., Yang X. // *Fuel Proc. Technol.* 2008. Vol. 89, No. 12. P. 1436–1441.
- 41 Андрейков Е. И., Ляпкин А. А., Амосова И. С. // *Журн. прикл. химии.* 2009. Т. 82, № 9. С. 1523–1528.
- 42 Красникова О. В., Андрейков Е. И., Диковинкина Ю. А. // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология.* 2012. Т. 55, № 6. С. 41–44.
- 43 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Красникова О. В. // *Журн. прикл. химии.* 2012. Т. 85, № 1. С. 93–102.
- 44 Андрейков Е. И., Амосова И. С., Диковинкина Ю. А., Первова М. Г. // *Химия тв. топлива.* 2013. № 4. С. 19–28.
- 45 Андрейков Е. И., Диковинкина Ю. А., Красникова О. В., Долбилов М. А. // *Изв. вузов. Сер. Химия и хим. технология.* 2013. Т. 56, № 5. С. 95–98.
- 46 Андрейков Е. И., Сафаров Л. Ф., Первова М. Г., Мехаяев А. В. // *Химия тв. топлива.* 2016. № 1. С. 13–21.
- 47 Alvarez P., Granda G., Sutil J., Santamaria R., Blanco C., Menendez R., Fernandez J. J., Vina J. A. // *Environ. Sci. Technol.* 2009. Vol. 43, No. 21. P. 8126–8132.
- 48 Alvarez P., Díez N., Santamaría R., Blanco C., Menéndez R., Granda M. // *Fuel.* 2012. Vol. 95, No. 5. P. 400–406.
- 49 Москалев И. В., Тиунова Т. Г., Кисельков Д. М., Петровых А. П., Вальцифер В. А., Стрельников В. Н. // *Кокс и химия.* 2014. № 11. С. 19–29.
- 50 Москалев И. В., Кисельков Д. М., Стрельников В. Н., Вальцифер В. А., Лыкова К. А. // *Кокс и химия.* 2014. № 3. С. 14–20.
- 51 Хомутинкин Г. В., Керн А. А. // *Кокс и химия.* 1980. № 7. С. 32–34.
- 52 Пат. 2119522 РФ, 1996.
- 53 Сидоров О. Ф., Мочалов В. В. // *Кокс и химия.* 1984. № 7. С. 33–36.
- 54 Сидоров О. Ф., Мочалов В. В. // *Огнеупоры.* 1982. № 1. С. 26–29.
- 55 Mochida I., Okuma O., Yoon S. H. // *Chem. Rev.* 2014. Vol. 114, No. 3. P. 1637–1672.
- 56 Okuyama N., Komatsu N., Shigehisa T., Kaneko T., Tsutuya S. // *Fuel Proc. Technol.* 2004. Vol. 85, No. 8–10. P. 947–967.
- 57 Rahman M., Samanta A., Gupta R. // *Fuel Proc. Technol.* 2013. Vol. 115, No. 1. P. 88–98.
- 58 Hamaguchi M., Okuyama N., Shishido T., Koide J., Kasahara H. // *TMS Light Metals.* 2012. P. 1219–1221.
- 59 Andrews R. J., Rantell T., Jacques D., Hower J. C., Gardner J. S., Amick M. // *Fuel.* 2010. Vol. 89, No. 9. P. 2640–2647.
- 60 Кузнецов П. Н., Кузнецова Л. И., Бурюкин Ф. А., Маракушина Е. Н., Фризоргер В. К. // *Химия твердого топлива.* 2015. № 4. С. 16–29.

