

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ  
ПРОЦЕССЫ В ОБЛАСТИ ПЕРЕРАБОТКИ  
КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ**© 2010 Ковалев Е.Т., д.т.н.,  
Чешко Ф.Ф., к.т.н. (УХИН)

*В статье представлены разработки УХИНа в области переработки каменноугольной смолы, способные повысить конкурентоспособность производства в современных условиях.*

*Developments of UKHIN in the field of coal tar processing, able to promote the competitiveness of production in modern conditions, are described.*

Ключевые слова: каменноугольная смола, ректификация, многоколонная схема, узкие фракции, выделение, пек, качество.

Каменноугольная смола является ценным химическим продуктом коксования. Так, за счет ресурсов этого продукта обеспечивается значительная доля потребности промышленности передовых стран в конденсированных ароматических и гетероциклических соединениях. Поглотительная фракция каменноугольной смолы необходима как абсорбент для улавливания из коксового газа бензолных углеводородов. Наиболее крупнотоннажный продукт переработки смолы – каменноугольный пек – является уникальным, не имеющим в настоящее время значимой альтернативы сырьем для производства связующих и наполнителей, используемых в производстве крупногабаритных металлургических электродов и углеродистых масс для самообжигающихся анодов (алюминиевая промышленность), искусственных графитов (в т.ч. для атомной промышленности и скользящих контактов, необходимых для электродвигателей), а также другой высокотехнологичной продукции [1-3].

Реализованные в отечественной промышленности технологии переработки каменноугольной смолы и ее фракций ориентированы, в основном, на производство ограниченного ассортимента продуктов. По глубине переработки каменноугольных смол коксохимическая промышленность Украины отстает от развитых стран, в которых в промышленных масштабах организован отбор узких фракций для обеспечения выпуска большого количества наименований химических веществ технической и реактивной степени чистоты.

В Украине, не считая единственной кубовой установки в составе Енакиевского коксохимического завода, смола перерабатывается по непрерывной технологии однократного испарения с ректификацией испаряющихся компонентов на одно- либо двухколонных трубчатых агрегатах.

Из широкого дистиллята – испаряемой части смолы – получают фракции, каждая из которых характеризуется значительным диапазоном температур выкипания и, как следствие, сложным многокомпонентным химическим составом. В настоящее время отечественные смолперерабатывающие цеха вырабатывают, главным образом, технические масла, каменноугольный пек различных сортов, дорожные вяжущие, котельные топлива и др. компаундированные продукты. Из веществ узкого химического состава производятся лишь нафталин и феноляты натрия. Даже имевшиеся в Украине достаточно ограниченные производственные мощности по выработке других индивидуальных веществ на основе каменноугольной смолы в настоящее время необратимо выведены из эксплуатации. Таким образом можно обоснованно утверждать, что потенциал каменноугольной смолы, как ценного химического сырья, отечественной промышленностью не реализуется.

Одной из двух основных причин сложившейся ситуации является несостоятельность существующей в Украине и странах СНГ технологии ректификации. Разрабатывавшиеся в разное время приемы ее улучшения (формирование состава исходного сырья перед переработкой [4], термическая обработка смолы под давлением [6], возврат в смолу II-й антраценовой фракции [7], отпарка поглотительной фракции в приколонке [8], изменение места отбора фракций из колонны [9-11]) хотя и повышают качество фракций и пека, но в большинстве своем не нашли применения и не могут решить проблему в целом [12-13].

Другой причиной является проблема сбыта продукции. Сложные многостадийные процессы цехового масштаба, ориентированные на получение одного конкретного продукта, крайне чувствительны к малейшим изменениям конъюнктуры рынка. Перебон со спросом, какими бы причинами они не были вызваны, приводят к необходимости временного выведения оборудования из эксплуатации, а поддерживать подобное производство в работоспособном состоянии в надежде на «лучшие времена» слишком затратно.

Так, например, в период социальной и экономической нестабильности на ОАО «АКХЗ» было необратимо остановлено производство сырого и чистого антрацена, ориентированное на получение красителя для ВПК бывшего СССР. Поиск альтернативных рынков сбыта для сложившегося «жесткого» производства достаточно сложен, не говоря уже об активной конкуренции, существующей на внешнем рынке. В последние годы ситуация осложняется и общемировыми кризисными явлениями.



Еще одним примером может служить производство сырья для технического углерода (сырье для шинной промышленности) на основе антраценовой фракции. В докризисное время антраценовые фракции каменноугольной смолы были стабильно востребованы. В данное время за сокращением выпуска автомобилей последовало снижение потребления технического углерода как на внутреннем, так и на внешнем рынке. Встал вопрос об утилизации антраценовой фракции в различных рецептурах котельного топлива.

Достаточно только сказать, что за первый квартал 2009 г. в сравнении с аналогичным периодом 2008 г. объем отечественного производства шин для грузовых автомобилей и автобусов сократился на 80 %, шин для сельхозтехники – на 78 %, крупногабаритных шин – на 77 %. В то же время только за январь-февраль 2009 г. общее количество шин, импортируемых в Украину, выросло с 145 до 418 тыс. шт. И хотя в последнее время положение несколько улучшилось, до стабилизации, как представляется, еще далеко.

Представляется, что для решения обеих упомянутых проблем в современных условиях отличительными особенностями технологии переработки каменноугольной смолы должны стать многовариантность и высокое качество продукции. Этому способствовала бы технология, позволяющая ступенчато выделять из смолы полициклические ароматические углеводороды в виде отдельных высококипящих фракций, направляя каждую на последующую ступень ректификации. Такая

технология должна отличаться достаточной гибкостью и возможностью оперативно реагировать на изменения конъюнктуры рынка. Путем достижения этой цели, как представляется, может стать обеспечение возможности менять приоритеты в выделении целевых продуктов из узких фракций КУС, для чего, в свою очередь, необходимы универсальные технологические процессы, позволяющие, например, на одном и том же оборудовании путем смены экстрагентов и технологического режима проводить выделение различных продуктов.

В настоящее время имеется хорошая база для создания и внедрения такой технологии. На протяжении целого ряда лет в УХИНе выполнялся комплекс исследований влияния кратности испарения смолы на выделение узких концентрированных целевых фракций в увязке с оценкой взаимодействия компонентов КУС, который послужил основой для разработки процесса многоколонного фракционирования смолы [2, 14-16].



В разработанном методе фракционирование смолы осуществляется на четырех ректификационных колоннах с отбором узких концентрированных фракций и среднетемпературного пека. Для расширения ассортимента продуктов переработки смолы и создания условий для получения целевых концентрированных фракций с последующим выделением из них индивидуальных высококипящих углеводородов можно использовать специальную колонну. В зависимости от конъюнктуры рынка ректификационная колонна используется для разделения высококипящей фракции

с углеводородным остатком или поглотительной фракции, предварительно освобожденной от фенолов. При переработке поглотительной фракции с верха колонны отбирают метилнафталиновую фракцию в паровой фазе, часть которой используется в качестве рефлюкса. Снизу колонны выводится диметилнафталиновая фракция, часть которой рециркулирует в колонне через узел ввода дополнительного тепла, установленный в трубчатой печи.

При работе указанной колонны на высококипящей фракции (рис. 1) отбирают аценафтеную, дифениленоксидную и флуореновую фракции. Часть аценафтенной фракции используется в качестве рефлюкса, а часть флуореновой рециркулирует через трубчатую печь и используется для ввода дополнительного тепла в нижнюю часть колонны.

Полученные узкие фракции (диметилнафталиновая, аценафтенная, дифениленоксидная и флуореновая) направляются на дальнейшую переработку для выделения индивидуальных углеводородов или сами могут служить товарным продуктом.

Полициклические ароматические углеводороды – такие, как антрацен, фенантрен, карбазол, флуорантен, пирен и хризен – содержатся в высококипящих фракциях, в частности, в антраценовых (первой, второй) и пиреновой. Пиреновая фракция, получаемая в процессе ректификации на многоколонном агрегате, а также легкие и тяжелые пековые дистилляты, образующиеся при производстве высокотемпературных пеков, могут служить оптимальным сырьем для выделения концентрированных флуорантеновой, пиреновой и хризенной фракций.

Данная технология также открывает новые возможности выделения ряда компонентов из поглотительной фракции – таких, как аценафтен, флуорен, дифениленоксид, диметилнафталины, индол и др. Из перечисленных индивидуальных углеводородов в большей мере интересна проблема выделения аценафтена, флуорена и дифениленоксида: их удаление способствует не только получению новых продуктов, но и повышению качества поглотительной фракции, как абсорбента (за счет снижения вязкости и повышения термостабильности). Реализованные в разное время процессы получения технического аценафтена, флуорена и дифениленоксида имеют целый ряд существенных недостатков, главными из которых являются [2, 12]:

- многостадийность технологического процесса;
- низкий выход конечного продукта от его потенциала в сырье;
- необходимость применения растворителей и их регенерации;
- наличие вредных выбросов и отходов производства.

В связи с этим большое значение имело создание комплексной технологии переработки поглотительной фракции, позволяющей обеспечить получение абсорбента бензольных углеводородов, качество которого соответствует требованиям к маслу «Сольвей» и концентрированных целевых фракций для выделения из них полициклических углеводородов. Данный процесс был использован в качестве фрагмента многоколонной схемы переработки каменноугольной смолы (рис. 2) [17].



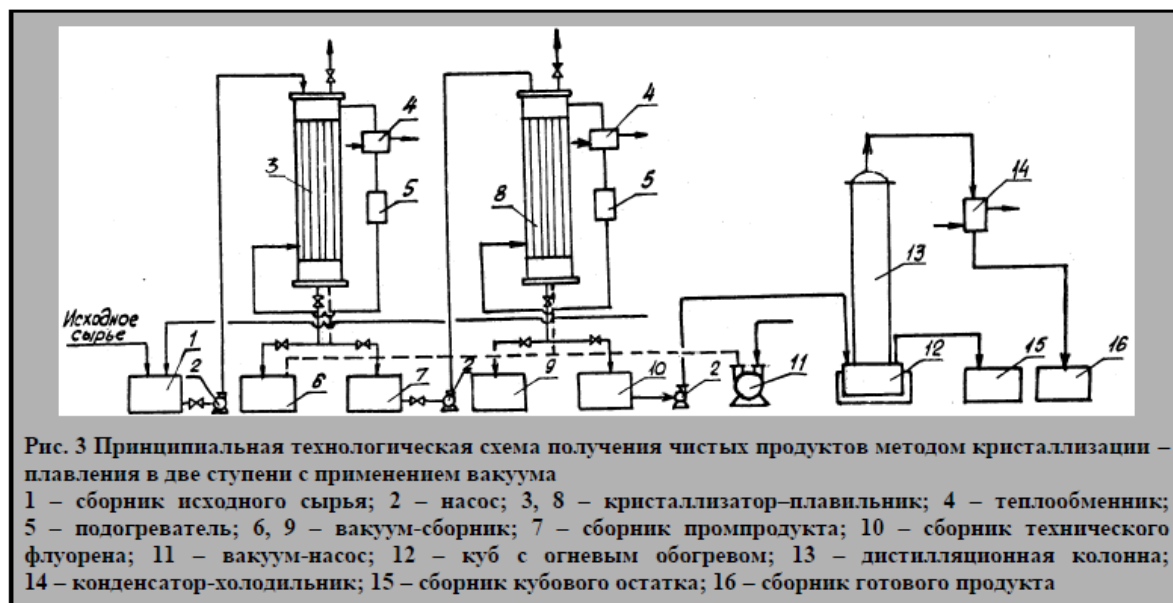
Наиболее реальным способом выделения ацефта и флуорена из соответствующих концентрированных фракций является кристаллизация. В сравнении с процессом ректификации этот метод имеет меньшие энергетические затраты, а отсутствие глубокого термического воздействия делает его предпочтительным в тех случаях, когда разделяемые вещества склонны к полимеризации или разложению и имеют близкие температуры кипения.

Достаточно технологичным и производительным является метод кристаллизации-плавления, разработанный в УХИНе и принципиально отличающийся от метода ПРОАБД. Метод обеспечивает получение продуктов высокой степени чистоты [18]. Реализуется метод в вертикальном трубчатом аппарате. Применение вакуума в процессе нагрева закристаллизованного

сырья позволяет эффективно эвакуировать образующиеся примеси, что и обуславливает получение целевого продукта с высоким содержанием основного вещества. Для получения чистого продукта операция повторяется 2-3 раза. Еще одним преимуществом данного метода является принципиальная возможность разработки универсальной установки, пригодной для выделения различных целевых веществ – в зависимости от колебаний сырья.

Метод как таковой был внедрен на Новолипецком металлургическом комбинате для выделения нафталина из прессовых оттеков.

Принципиальная технологическая схема процесса получения технического ацефта и флуорена методом кристаллизации – плавления в две ступени с применением вакуума приведена на рис. 3.



Что касается получения и переработки флуорантовой, пиреновой и хризеновой фракций, то проведенные в УХИНе исследования как в лабораторных условиях, так и на опытной установке, свидетельствуют о том, что возможности процесса ректификации являются весьма ограниченными для существенного регулирования компонентного состава этих фракций в нужном для дальнейшей переработки направлении.

Поэтому решить проблему получения высокопроцентных флуорантена, пирена и хризена можно было только путем разработки высокоэффективных методов очистки обогащенных фракций, для получения которых необходимо максимально использовать все заложенные в процессе ректификации

технологические возможности [19-21]. При разработке соответствующей технологии преследовалась цель создания единой гибкой технологической схемы комплексной переработки сырья, что предполагало использование однотипных технологических приемов: ректификация на стадии получения концентрированных фракций и перекристаллизация из селективных растворителей на стадии получения высокопроцентного продукта. Гибкость технологической схемы предопределяет столь важную в современных условиях возможность одновременного получения одного, двух или всех трех соединений в зависимости от конъюнктуры рынка.

Эти же основные принципы в полной мере относятся и к решению задач, стоящих перед производством продуктов на основе пека.

Мировой экономический кризис и предшествовавшие ему трансформации внутреннего и внешнего рынков, вызванные распадом СССР и сменой форм собственности предприятий, дают основания сомневаться в том, что в ближайшее время найдут промышленное внедрение разработанные в УХИНе новаторские для отечественной (и не только) коксохимии технологические процессы, направленные на расширение спектра пековой продукции. К ним можно отнести производство высококачественных электродных пеков-связующих на основе уже упоминавшейся технологии переработки смолы под повышенным давлением собственных паров; технологию получения пропиточного пека и анизотропного (игольчатого) пекового кокса [3, 22-25]; производство мезофазно-мезогенного высоко- и сверхвысокотемпературного пека – сырья для углеродных волокон и пекового кокса [26, 27] и ряд других. Внедрение подобных процессов, с одной стороны, требует больших капитальных вложений и коренного изменения действующих производств (смола под давлением, игольчатый кокс); с другой стороны, выход на рынок (тем более – внешний) с принципиально новым для предприятия-производителя видом продукции возможен только при наличии гарантированного сбыта. Последнее реально лишь при организации четкой связки «производитель сырья – разработчик технологии – производитель продукции – потребитель продукции». Как показывает зарубежный опыт [28], ведущие мировые фирмы, в частности металлургические, стремятся объединить в общем производственном цикле весь комплекс процессов, обеспечивающих получение конечного продукта, включая и производство исходных материалов – электродных связующих и наполнителей. Аналогичным образом пытаются себя вести некоторые крупные фирмы ближнего зарубежья, например, объединенная кампания «Русский Алюминий». В нашей стране подобные объединения находятся в стадии становления.

Следует также отметить и чисто технологические условия, изменение которых диктует новые направления совершенствования процессов производства пека.

К семидесятым годам прошлого века в общем объеме производства каменноугольной смолы в Украине сложилось устойчивое преобладание средне- и высокопиролизированных смол (с массовой долей  $\alpha_1$ -фракции на уровне соответственно 3-6 % и > 6 %). В дальнейшем старение печного фонда, увеличение содержания газовых углей в шихте для коксования и ряд других причин способствовали росту плотности смолы и содержания в ней высокомолекулярных

фракций, в том числе нерастворимых в хинолине веществ [1, 29, 30].

В 90<sup>х</sup> годах положение с качеством производимых в Украине каменноугольных смол усугубилось непостоянством сырьевой базы коксования и неритмичностью работы коксохимических предприятий. Вошло в широкую практику вынужденное увеличение периодов коксования в связи с перебоями в обеспечении сырьём и недостаточным сбытом кокса. Все это привело к тому, что показатели качества смол изменялись в широких пределах.

В настоящее время ситуация стабилизировалась на новом уровне. Для ряда коксохимических производств Украины, в т.ч. вырабатывающих электродные пеки, характерно преобладание низкопиролизированных смол (с массовой долей  $\alpha_1$ -фракции < 3 %) [31].

Как известно, невозможность формирования всего комплекса потребительских свойств пека на стадиях образования, подготовки и фракционирования смолы приводит к необходимости доведения показателей качества среднетемпературного пека до норм потребителей посредством специальных технологических приемов. В настоящее время основой технологических процессов производства электродного пека на предприятиях Украины является термическая обработка среднетемпературного пека в кубах-реакторах при 340-370 °С, инициированная кислородом воздуха, продуваемого через пековый расплав (окислительная дегидрополиконденсация).

Данная технология разрабатывалась в середине прошлого века и в силу этого обеспечивает получение качественного электродного связующего на основе каменноугольных смол средней и высокой степени пиролизованности. По этой же причине пригодные к промышленному применению альтернативные отечественные разработки в области управления качеством электродного пека ориентированы преимущественно на сдерживание образования в процессе термической обработки наиболее высокомолекулярной составляющей группового состава пека –  $\alpha_1$ -фракции.

Распад СССР привел к выраженному дисбалансу между отечественным потреблением электродных связующих (представленным, по сути, одним потребителем – ОАО «Укрграфит») и имеющимися в Украине мощностями по переработке смолы и производству пека. Это, а также упрощение внешнеэкономических связей, привело к тому, что в настоящее время электродные пеки украинскими производителями поставляются главным образом на экспорт, в т.ч. в страны дальнего зарубежья. Таким образом, в настоящее время основными критериями качества выпускаемой продукции (электродного связующего) стали контрактные требования фирм-потребителей. При этом требования к свойствам пека, предъявляемые различными фирмами, зачастую

значительно отличаются. Однако в целом весьма велика доля заказов на электродные пеки с температурами размягчения на уровне 80-90 °С (по методу «Кольцо и стержень») и с повышенным содержанием высокомолекулярных фракций груп-

пового состава. В табл. 1 приведены данные по соотношению значений указанных показателей качества электродных связующих согласно требованиям ряда потребителей ближнего и дальнего зарубежья [32].

Таблица 1

Показатели	Численные значения показателей				
	по ГОСТ 10200, марка В	данные торгово-закупочной фирмы Whitebridge Resources Limited (Лондон)			
Температура размягчения, °С	85-90*	86-90*	85-95*	108-113**	105-115**
Массовая доля веществ, нерастворимых в толуоле, %	≥31	≥35	≥31	28-35	26-34
Массовая доля веществ, нерастворимых в хинолине, %	≤12	≤12	≤12	8-15	8-12

\* по методу «Кольцо и стержень» (КиС) и по сходной методике «Кремер-Сарнов»;

\*\* каплепадение по методу Меттлера (показания которого на 15-20 °С превышают показания по методу «Кольцо и стержень»).

Как показывает отечественный опыт термообработки пека с участием кислорода воздуха, для стабильного получения этим методом продукции, в основном соответствующей приведенным в табл. 1 качественным показателям, необходима смола средней степени пиролизованности со следующими характеристиками:

- плотность, кг/м<sup>3</sup> 1186-1202;
- массовая доля α-фракции, % 8,6-10,2;
- массовая доля α<sub>1</sub>-фракции, % 4,4-5,5.

В настоящее время возможность применения сырья с подобными показателями для ряда украинских предприятий ограничена.

Что касается малопиролизованной смолы, то ее низкая плотность, а также незначительные величины массовых долей α- и α<sub>1</sub>-фракций приводят к дисбалансу таких показателей качества получаемого пека, как температура размягчения, выход летучих веществ, соотношение массовых долей фракций группового состава. В частности, смола и, как следствие, получаемый из нее среднетемпературный пек содержат незначительное количество α<sub>2</sub>-фракции, наиболее ценного компонента электродных связующих [1, 3, 29].

В этих условиях при традиционной термоокислительной технологии доведение группового состава электродного пека до требуемых значений зачастую становится несовместимым с сохранением на должном уровне остальных качественных показателей (прежде всего – температуры размягчения). Особенно это сказывается при производстве наиболее ликвидных в настоящее время высокотемпературных марок пека для электродной продукции.

Суммируя вышеизложенное, следует признать, что реализованный в отечественной промышленности процесс обработки среднетемпературного пека в

сложившихся условиях, без реализации дополнительных технических решений, не может обеспечить стабильное производство высоколиквидных сортов электродного пека. Анализ литературных источников и консультации с зарубежными специалистами показывают, что с аналогичной проблемой сталкиваются и производители других стран (в частности, России).

Решению этой проблемы в настоящее время уделяется повышенное внимание. Так, например, на ОАО «ЗКХЗ» при участии УХИНа ведется разработка неокислительной технологии производства различных сортов электродных пеков. Эксперименты проводятся на специально созданной в ЦСПИ опытно-промышленной установке.

УХИНам при тесном сотрудничестве с ОАО «АКХЗ» в последние годы были разработаны две технологии обработки среднетемпературного пека с целью обеспечения производства наиболее ликвидных сортов электродного связующего на основе низкопиролизованной смолы:

- термообработка в присутствии химически активной добавки сульфата аммония [33];
- термообработка под давлением собственных паров со скачкообразным снижением давления [34].

Обе разработки явились логическим продолжением проводившихся в УХИНе на протяжении целого ряда лет углубленных исследований по воздействию химически-активных добавок на каменноугольный пек [35, 36] и термических превращений высокомолекулярных компонентов каменноугольной смолы в условиях повышенного давления [3, 37, 38].

Технология воздействия на пек сульфатом аммония разработана в качестве варианта модернизации действующих термоокислительных установок. В табл. 2 представлены данные, позволяющие оценить

эффективностью разработанного приема в сравнении с традиционным.

Таблица 2

Свойства пеков, полученных термической обработкой среднетемпературного пека из низкопиролизованной смолы с добавкой сульфата аммония (I) и по термоокислительной технологии (II)

Показатели качества	Пеки	
	I	II
Температура размягчения (КнС), °С	86	88
Массовая доля $\alpha$ -фракции, %	36,5	24,5
Массовая доля $\alpha_1$ -фракции, %	10,9	7,5
Массовая доля серы, %	0,52	0,49

Сравнивая данные табл. 2 и табл. 1 можно сделать вывод, что пек I, полученный с использованием добавки сульфата аммония, практически полностью соответствует всем требованиям, лишь в одном случае выходя за рамки нормы по показателю «массовая доля

веществ, нерастворимых в толуоле» – в сторону превышения. Последнее обстоятельство, с учетом изложенного выше, не может быть названо недостатком: оно лишь иллюстрирует, что, изменяя количество добавки, по разработанной технологии можно получать практически любой пек из сырья низкой либо средней степени пиролиза.

Технология термической обработки среднетемпературного пека под давлением собственных паров принципиально отличается от термоокислительной по своему аппаратурному оформлению, и поэтому ее целесообразно использовать для коренной реконструкции действующих производств или создания новых.

При упоминавшейся ранее обработке каменноугольной смолы под давлением воздействию последнего в автоклаве подвергается вся смола, включая выкипающие фракции (общее содержание которых составляет около 45 %). При этом рабочее давление процесса поддерживается на уровне 4-5 МПа и более [3].

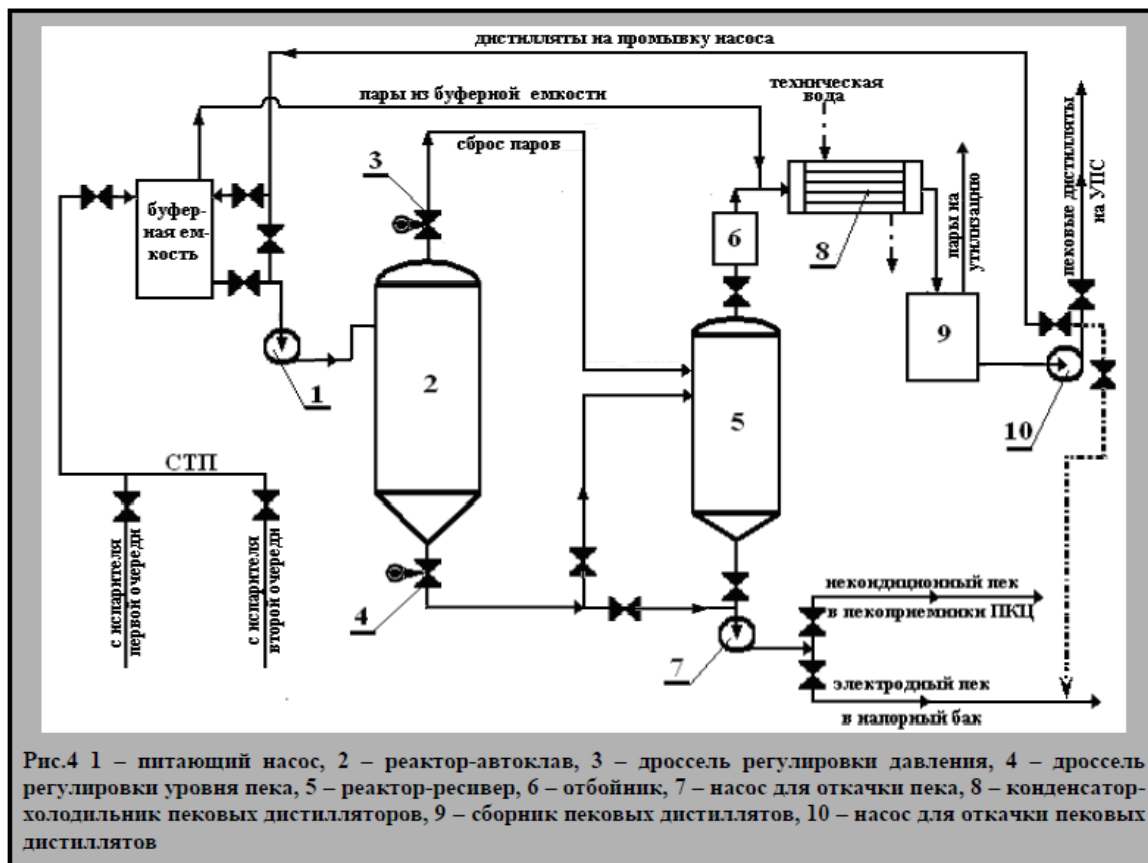


Рис.4 1 – питающий насос, 2 – реактор-автоклав, 3 – дроссель регулировки давления, 4 – дроссель регулировки уровня пека, 5 – реактор-ресивер, 6 – отбойник, 7 – насос для откачки пека, 8 – конденсатор-холодильник пековых дистилляторов, 9 – сборник пековых дистиллятов, 10 – насос для откачки пековых дистиллятов

В нашем случае в качестве исходного материала используется только невыкипающий остаток смолы – пек. Это дало возможность снизить рабочее давление более чем в 5 раз.

Технологическая схема термической обработки среднетемпературного пека под давлением с применением резкого сброса давления до стадии охлаждения пека представлена на рис. 4.

Исходный пек поступает из испарителя второй ступени по трубопроводу в буферную емкость, откуда насосом (1) подается в реактор-автоклав (2). Рабочее давление в реакторе-автоклаве создается за счет препятствования оттоку из его объема парообразных продуктов и поддерживается на заданном уровне с помощью дросселя регулировки давления (3). Излишки паров при срабатывании клапана сбрасываются в паровую фазу реактора-ресивера (5). Рабочий уровень в реакторе-автоклаве поддерживается дросселем регулировки уровня (4). Из реактора-автоклава термообработанный пек самотеком поступает в реактор-ресивер (5). Последний играет роль буферной емкости для сброса давления термообработанного пека до нормального.

Данный процесс сопровождается дополнительным выделением парообразных компонентов (вследствие снижения давления испаряется часть низкомолекулярных компонентов, находившихся в жидком состоянии в реакторе-автоклаве). За счет эвакуации паров при перепаде давлений происходит окончательная корректировка качественных показателей пека, в первую очередь – снижение выхода летучих веществ, отгона до 360 °С и др.

В табл. 3 приведены свойства пека, полученного термообработкой при повышенном давлении и охлажденного до 200 °С в течение 300 мин при постепенном снижении давления до атмосферного (а), а также пробы, полученной путем одномоментного сброса давления при температуре расплава, равной 360 °С (б).

Таблица 3

Свойства пеков, полученных при различных условиях сброса давления

Показатели	а	б
Выход отгона до 360 °С, %	4,3	3,8
Выход летучих веществ, %	53,5	52,6
Температура размягчения, °С	89,0	89,0

Таким образом, сброс давления до нормального при максимальной (рабочей) температуре расплава позволяет предотвратить накопление в пеке низкомолекулярных компонентов при практически неизменной температуре размягчения.

Серия специальных экспериментов [39] показала, что путем варьирования величины рабочего давления в реакторе-автоклаве может быть получен (в т.ч. и на основе низкопиролизованной смолы) электродный пек, удовлетворяющий широкому спектру требований фирм-потребителей.

В настоящее время по данному процессу УХИНем выдано ТЛЗ, а ОАО «Коксохимпроект» разработан рабочий проект для условий ОАО «АКХЗ».

Суммируя все вышеизложенное, можно сказать, что в УХИНе в настоящее время разработан целый комплекс технологических решений, внедрение которых позволило бы создать в условиях Украины гибкое современное производство по переработке каменноугольной смолы с широким диапазоном продуктов, отвечающих современному уровню требований к качеству.

#### Библиографический список

1. Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. Химия и технология переработки каменноугольной смолы. – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.
2. Ковалев Е.Т. Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов. – Харьков: Контраст, 2001. – 216 с.
3. Питюлин И.Н. Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов. – Харьков: ИПЦ Контраст, 2004. – 480 с.
4. Способ переработки каменноугольной смолы: А.с. 1556100 СССР, МКИ С 10 С 1/046 1/16. Ковалев Е.Т., Ефименко В.М., Шустиков В.И. и др. Заявл. 26.01.88.
5. Кузнецова Л.С., Ольшанская С.Н., Питюлин И.Н. и др. Исследование процесса термической обработки каменноугольной смолы под давлением на пилотной установке // Кокс и химия. – 1986. – № 9. – С. 39-42.
6. Мочалов В.В., Черкасов Н.Ж., Оводкова Н.Т. и др. Материальный баланс процесса дистилляции смолы при возврате 2-й антраценовой фракции // Кокс и химия. – 1985. – № 7. – С. 28-29.
7. Порошин Б.К., Богородский Д. В., Школлер М.Б. и др. Совершенствование технологии переработки смолы // Кокс и химия. – 1977. №8. – С. 32-34.
8. Гоголева Т.Я., Красуля М.А., Рубчевский В.Н. и др. Влияние некоторых технологических факторов на распределение компонентов по фракциям при ректификации смолы // Кокс и химия. – 1989. – №3. – С. 18-22.
9. Гоголева Т.Я., Пластун А. А., Максимов Л.С. Влияние места изменения отбора из колонны фракций



- каменноугольной смолы на их качество // Кокс и химия. – 1982. – № 8. – С. 32-35.
10. Гоголева Т.Я., Ковалев Е.Т. Исследование и разработка процесса получения поглотительного масла для цехов улавливания // Кокс и химия. – 1990. – № 10. – С. 23-27.
11. Ковалев Е.Т. Межмолекулярные взаимодействия компонентов каменноугольной смолы и аспекты технологии ее фракционирования // Углехимический журнал. – 2001. – № 1-2. – С. 52-56.
12. Kovaliov E.T., Pitjulin I.N., Czeszko F.F., Rudkiewicz M.I. Badania Instytutu UChIN w zakresie nowych technologii przerobki smoły węglowej // Karbo. Rok L. – 2005. – № 2. – С. 99-106.
13. Ковалев Е.Т., Чешико Ф.Ф., Питюлин И.Н. Разработка института в области создания и совершенствования технологических процессов переработки каменноугольной смолы // Углехимический журнал. – 2005. – № 3-4. – С. 38-45.
14. Бондаренко Л.М., Непомнящая А.С., Ковалев Е.Т. и др. К вопросу влияния условий испарения каменноугольной смолы на выходы и качество продуктов // Кокс и химия. – 1976. – № 7. – С. 40-42.
15. Гоголева Т.Я., Ковалев Е.Т., Красуля М.А. Фракционирование каменноугольной смолы с расширением ассортимента фракций. 1. Влияние температуры однократного испарения смолы на качество пека и дистиллята // Кокс и химия. – 1992. – № 7. – С. 26-28.
16. Гоголева Т.Я., Красуля М.А., Ковалев Е.Т. Фракционирование каменноугольной смолы с расширением ассортимента фракций. 2. Влияние кратности ректификации дистиллята на выход и качество фракций // Кокс и химия. – 1992. – № 8. – С. 22-25.
17. Ковалев Е.Т. Влияние иницирующих добавок на процесс переработки каменноугольной смолы и ее фракций // Кокс и химия. – 2001. – № 1. – С. 19-23.
18. Гоголева Т.Я., Иванова В.С., Буцинская Л.П., Привалов В.Е. Новый способ обогащения нафталинсодержащего сырья // Кокс и химия. – 1981. – № 11. – С. 30-32.
19. Способ выделения концентрированной пиреновой фракции: А.с. 443018 СССР / Ефименко В.М., Рудкевич М.И. Заявл. 10.03.72. Опубл. 15.09.74. Бюл. № 34.
20. Ефименко В.М., Рудкевич М.И. и др. Получение концентрированных пиреновых фракций / В сб. Вопросы технологии улавливания и переработки продуктов коксования. – М.: Металлургия, 1974. – С. 74-77.
21. Ефименко В.М., Рудкевич М.И. Новая технология получения высокопроцентного пирена // Кокс и химия. – 1978. – № 2. – С. 34-36.
22. Питюлин И.Н., Крысин В.П., Черняк П.Э. и др. Получение пекового электродного кокса анизотропной структуры // Кокс и химия. – 1986. – № 4. – С. 18-21.
23. Питюлин И.Н., Шустиков В.И. Новые сырьевые материалы для производства электродов // Кокс и химия. – 1990. – № 7. – С. 15-18.
24. Питюлин И.Н., Шустиков В.И., Чешико Ф.Ф., Гапошченко Н.П., Черняк П.Э. Получение и технологическое опробование промышленной партии проточного пека // Углехимический журнал. – 2001. – № 5-6. – С. 39-47.
25. Питюлин И.Н. Влияние технологических факторов на процесс замедленного коксования мягкого пека и характеристики игольчатого кокса // Углехимический журнал. – 2002. – С. № 5-6. – С. 37-43.
26. Пат. 22097А Україна, МПК С10С 3/00. Спосіб одержання мезофазно-мезогенного високотемпературного пеку із антраценової фракції / Шустиков В.І., Чешико Ф.Ф., Пітюлін І.Н., Васильєв О.В., Іващенко В.П., Рубчевський В.М., Чернишов Ю.О., Компанієць О.І.; опубл. 30.04.98. Бюл. № 2.
27. Чешико Ф.Ф., Питюлин И.Н., Пырин А.И., Шустиков В.И. Альтернативное сырье для производства пекового игольчатого кокса на каменноугольной основе // Кокс и химия. – 1995. – № 7. – С. 19-24.
28. My Ecvv: Reliable Marketplace For Global Trade [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ecvv.com>
29. Привалов В.Е., Степаненко М.А. Каменноугольный пек. Производство, переработка, применение. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.
30. Питюлин И.Н., Должанская Ю.Б. Состояние и направления совершенствования технологии производства электродного пека и пекового кокса // Черная металлургия. Бюллетень научно-технической информации. – 1991. – Вып. 5 (1105). – С. 19-30.
31. Клешина Г.Г., Чешико Ф.Ф., Питюлин И.Н. Проблемы современного отечественного производства электродного каменноугольного пека // Углехимический журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 63-67.
32. Клешина Г.Г., Скрипченко Н.П., Чешико Ф.Ф., Питюлин И.Н. Технология производства электродных пеков с повышенными температурами размягчения на основе смол низкой степени пролиза // Углехимический журнал. – 2010. – № 1-2. – С. 67-75.
33. Пат. 83149 Україна, МКИ С10С 3/00. Спосіб получения электродного пека / Скрипченко Н.П., Клешина Г.Г., Ілляшенко Ю.В., Чешико Ф.Ф., Пітюлін І.Н.; опубл. 10.06.08, Бюл. № 11.
34. Пат. 41980 Україна, МКИ С10С 3/00. Спосіб получения электродного пека / Власов Г.А., Кауфман С.И., Скрипченко Н.П., Еремеев Ю.В., Клешина Г.Г., Чешико Ф.Ф., Питюлин И.Н., Дарченко Е.В., Заболотников А.А.; опубл. 25.06.09, Бюл. № 12.

35. Чешко Ф.Ф., Шустиков В.И. Каталитическое воздействие на групповой и химический состав каменноугольного пека // Проблемы катализа в углехимии. Сб. научн. тр. АН Украины. – Киев: Наукова думка, 1992. – С. 289-291.

36. Способ получения электродного пека: А.с. 1735343 СССР, МКИ С10С3/02. / Чешко Ф.Ф., Шустиков В.И., Питюлин И.Н., Андросова Е.В., Черняк П.Э., Смирнова Т.Л. Заявл. 25.01.90. Опубл. 23.05.92. Бюл. № 19. – С. 111.

37. Питюлин И.Н., Шенцелевич М.И., Новикова Л.М. и др. Исследования в области получения пекового кокса методом замедленного коксования // Химия твердого топлива. – 1974. – № 6. – С. 132-137.

38. Питюлин И.Н., Чешко Ф.Ф. Теоретические предпосылки направленного изменения свойств каменноугольной смолы в процессе термической обработки под избыточным давлением // Угلهхимический журнал. – 2002. – № 3-4. – С. 38-41.

39. Скрипченко Н.П., Клешня Г.Г., Рубчевский В.Н., Чернышов Ю.А., Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н. Давление как фактор интенсификации процесса получения каменноугольного электродного пека // Угلهхимический журнал. – 2009. – № 1-2. – С. 72-79.

Рукопись поступила в редакцию 15.04.2010

