

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.1.05

УДК 662.62

Д.В. КузнецовПермский национальный исследовательский
политехнический университет, Пермь, Россия**А.Л. Абатуров, И.В. Москалев, Д.М. Кисельков**

Институт технической химии УрО РАН, Пермь, Россия

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ СТРУКТУРНО-
ГРУППОВОГО СОСТАВА ОСТАТКА АТМОСФЕРНОЙ
ДИСТИЛЛЯЦИИ СЛАНЦЕВЫХ МАСЕЛ – СЫРЬЯ
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННОГО
ИЗОТРОПНОГО КОКСА**

Рассматриваются основные свойства остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы с точки зрения использования его в качестве сырья для получения кокса с изотропной микроструктурой, который затем применяется как наполнитель при производстве высококачественных конструкционных графитов. В данном процессе сырье сначала подвергается термоокислительной обработке, меняющей необходимым образом его фракционный состав, а затем коксуется.

Изотропный кокс на основе окисленных остатков дистилляции сланцевой смолы обладает значительно более однородной микроструктурой и более высокой действительной плотностью в сравнении с коксом на основе окисленных высокотемпературных каменноугольных пеков так называемым пековым коксом, широко используемым в качестве наполнителя. Это в значительной мере отражается на прочности графитов, полученных на их основе. В связи с этим в работе были исследованы особенности структурно-группового, элементного состава и других важных свойств, влияющих на течение процесса термоокисления и карбонизации и определяющих свойства кокса, а также дана их оценка в сравнении с другими видами сырья, используемыми для производства изотропного кокса.

По данным элементного, ИК-фурье и ¹H-ЯМР-анализов были выяснены основные особенности структурно-группового состава остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы, а именно низкая ароматичность и преобладание алкильного водорода, повышенное содержание кислорода, часть которого входит в состав гидроксильных групп, отнесенных к фенольным. Эти особенности обуславливают его низкую термическую стабильность и легкую окисляемость, влияющие как на процесс термоокисления, так и на формирования микроструктуры кокса. Выявлено отсутствие в составе исследуемого образца толуол-нерастворимой фракции, что является нетипичным для сырья, используемого для получения изотропного кокса. Одним из важных недостатков исследуемого сырья является высокое содержание серы, составляющее более 0,7 %.

На основании полученных данных можно сделать предположение о том, что изотропная микроструктура кокса, возникающая при карбонизации окисленных ос-

татков дистилляции сланцевой смолы, формируется под влиянием некоторых факторов, нехарактерных для других видов сырья.

Ключевые слова: кокс, сланцевая смола, микроструктура, термоокисление, карбонизация, ЯМР, графит.

D.V. Kuznecov

Perm National Research Polytechnic University,
Perm, Russian Federation

A.L. Abaturov, I.V. Moskalev, D.M. Kiselkov

Institute of Technical Chemistry of Ural Branch
of Russian Academy of Sciences, Perm, Russian Federation

AN INVESTIGATION OF STRUCTURAL-GROUP COMPOSITION FEATURES OF SHALE TAR ATMOSPHERIC RESIDUE – A FEEDSTOCK OF HIGH-GRADE ISOTROPIC COKE PRODUCTION

In the present work base properties of oil shale residue as a feedstock of isotropic coke production are investigated. The isotropic coke is then used as filler in production of isotropic graphite. In this process the feed is air-blown first to alter its composition in the way required and then coked.

An air-blown oil shale tar based isotropic coke has smoother microstructure and higher true density compared with a pitch based coke which is often used as filler. These differences influence strongly on strength of the graphites based on these cokes. Thereby, in the present work structural-group composition features, elemental composition features and other important properties influencing on thermo-oxidation and carbonization and determining properties of coke are investigated. Also these properties were compared with those of other kinds of isotropic coke production feedstock.

As elemental analysis, FTIR and 1H-NMR analysis shown, the main features of shale tar residue are low aromaticity, high alkyl hydrogen content and high oxygen content, partially due to phenolic hydroxyl. These features favor its low thermal stability and high oxidizability influencing air-blowing and carbonization process and also distinguish it from coal tar pitches and ethylene tars. Absence of toluene-insolubles in oil shale tar residue is untypical for the feedstock able to form isotropic coke. One of the main flaws of oil shale tar residue as a feedstock of isotropic coke production is high sulfur content (more than 0.7 %)

Based on the data obtained it may be expected that in oil shale tar residue isotropic microstructure is former because of some untypical factors.

Keywords: coke, shale tar, microstructure, thermal oxidation, carbonization, NMR, graphite.

Мелкозернистый конструкционный графит, благодаря сочетанию высокой прочности, сохраняющейся даже при экстремально высоких температурах, малого удельного веса и приемлемых теплоэлектрофи-

зических свойств, находит все более широкое применение в совершенно разных отраслях промышленности. Сферы его применения включают металлургию и металлообработку, электронику и полупроводниковую технику, машиностроение, аэрокосмическую технику, а также многие высокотехнологичные отрасли [1]. Одной из ключевых характеристик такого материала является степень анизотропии свойств. Графит с мелкозернистой структурой и хаотическим расположением структурных элементов характеризуется изотропией свойств и особенно высокой прочностью, что обусловлено особенностями механики распространения трещин в таком материале [2].

Технология получения изотропного графита весьма сложна, и одну из ключевых ролей в ней играет сырье, а именно кокс-наполнитель [3]. В частности, использование кокса с особой мелкозернистой и однородной микроструктурой, состоящей из хаотически ориентированных структурных элементов, называемого также изотропным коксом, позволяет добиваться ряда преимуществ, таких как улучшенная изотропия свойств графита [4], повышенная действительная плотность и прочность [5]. Благодаря этим свойствам, изотропный кокс стал практически незаменимым сырьем при производстве ряда марок мелкозернистого графита в Советском Союзе и на постсоветском пространстве [6, 7].

В современной технологии графита к изотропному коксу-наполнителю предъявляется ряд требований [8]. Они касаются, прежде всего, микроструктуры, оцениваемой в баллах по ГОСТ 26132, и действительной плотности. Для микроструктуры, как правило, устанавливается значение в диапазоне 1,9–2,0, для действительной плотности – 2,04–2,08 г/см³. Также важно минимальное содержание серы в коксе, поскольку повышенное содержание серы ведет к вспучиванию заготовок в процессе изготовления графита и браку, доля которого растет экспоненциально с ростом содержания серы. Как правило, для изотропных коксов-наполнителей содержание серы не превышает 0,4 % [1]. Для некоторых марок графита также важна минимальная зольность. Однако ввиду сложности и многофакторности технологии производства графита самым главным требованием следует считать постоянство свойств кокса как от партии к партии, так и внутри одной партии коксования [9].

С середины 1990-х гг. в РФ наметился дефицит качественного сырья для производства углеродных материалов, это коснулось и изотропного кокса [1]. В настоящее время по основным характеристикам –

микроструктуре и действительной плотности, требованиям производителей графита в полной мере отвечает лишь изотропный кокс на основе окисленных остатков дистилляции сланцевых смол, производимый в Эстонии. Так, например, графит на его основе превосходит по основным показателям таковой на основе отечественного пекового кокса, используемого в настоящее время в качестве наполнителя, в том числе по прочности – почти в полтора раза [7]. Одной из важных причин сложившейся ситуации можно считать недостаток систематических фундаментальных исследований в области процессов карбонизации и формирования структуры углерода, из-за которого производителям кокса приходится привязываться к отдельно взятым видам сырья. В связи с наличием на территории РФ месторождений сланцев особо актуальной становится задача изучения условий и закономерностей формирования изотропной микроструктуры кокса при карбонизации окисленных остатков дистилляции сланцевых смол. Рассмотрение данной задачи связано с изучением процессов дегидрополиконденсации и мезофазных превращений, определяющих микроструктуру кокса, а они, в свою очередь, неразрывно связаны с особенностями структурно-группового состава сырья.

Таким образом, в настоящей работе будут изучены основные особенности структурно-группового состава остатка дистилляции сланцевой смолы, а также дана общая оценка его отличий от состава сырья, используемого для получения отечественного изотропного кокса в настоящее время.

Экспериментальная часть

Характеристика исходного материала. Исследованию подлежит сланцевая смола, которая представляет собой вязкую мазеобразную массу темно-коричневого цвета с резким фенольным запахом.

Подготовка исходного материала к анализам. Ввиду возможности содержания в исследуемом материале воды, мешающей достоверному и информативному анализу, материал предварительно сушили хлоридом кальция в растворе бензола. Поскольку бензол содержит в себе лишь ароматический водород, его остатки в образце могут привести к неверным результатам ряда анализов, таких как ^1H -ЯМР- и ИК-фурье-спектроскопия. С другой стороны, в случае удаления бензола отгонкой недопустимо удаление вместе с ним части легкокипящих компонентов образца, а также окисление или термическая дест-

рукция образца. В связи с этим для удаления бензола раствор помещали в цилиндр, на дно которого через пипетку непрерывно подавали азот. Нижнюю часть цилиндра помещали на силиконовую баню, которую постепенно нагревали до температуры около 150 °С, верхнюю часть оставляли на воздухе. По мере выкипания бензола на стенках цилиндра образовывались капли, которые затем стекали обратно в нижнюю часть цилиндра, таким образом, процесс испарения и конденсации повторялся многократно. В течение некоторого интервала времени капли со стенок цилиндра полностью исчезали, этот момент считали концом отгонки бензола. Далее, из нижней части цилиндра начинал подниматься желтоватый туман, образовывавший на стенках матовый слой мелких капель, этот момент считали началом дистилляции легкокипящих компонентов образца, остужали образец при постоянной подаче азота, а затем извлекали его, предварительно омыв образцом стенки цилиндра. Таким образом, бензол четко отделяли от образца в неокислительной атмосфере при сравнительно низкой температуре.

Определение зольности. Зольность определяли в соответствии с ГОСТ 7846 доведением до постоянной массы тиглей с навесками образца в печи при 850 °С и определением массы остатка золы.

Определение фракционного состава. Фракционный состав определяли методом сольвентного фракционирования кипячением навесок образца с соответствующими растворителями и последующей фильтрацией по ГОСТ 7847. Содержание α -фракции определяли в соответствии с гостированной методикой, используя в качестве растворителя толуол марки ЧДА, содержание γ -фракции определяли по методике, аналогичной ГОСТ 7847, однако в качестве растворителя использовали эталонный изооктан. Таким образом, в настоящей работе под α -фракцией следует понимать компоненты образца, нерастворимые ни в толуоле, ни в изооктане, под β -фракцией – растворимые в толуоле, но нерастворимые в изооктане, под γ -фракцией – растворимые и в толуоле, и в изооктане.

Определение элементного состава. Элементный состав определяли с использованием прибора LECO CHNS-932 (Leco, США). Содержание углерода, водорода, серы и азота определяли на основе данных анализа, содержание кислорода определяли по остатку, принимая, что образец полностью состоит из указанных элементов.

Методика ИК-Фурье анализа. Для получения ИК-спектров образцов предварительно готовили полированные стекла из бромида калия, для которых отдельно снимали ИК-спектры. Далее небольшую

навеску образца распределяли между стекол, добиваясь создания равномерного слоя, затем снимали спектр на приборе Vertex 80V (Bruker, Германия). В качестве базовой линии использовали ранее снятый спектр стекол.

Методика ЯМР-анализа. ^1H -ЯМР спектры снимали на приборе Bruker Avance III 400, используя в качестве растворителя дейтерированный хлороформ, полностью растворяющий образец, концентрация образца составляла 3 %. В качестве стандарта использовали ГМДС.

Результаты и их обсуждение

Характеристика фракционного состава и зольности. Фракционный состав, %: γ -фракция – 94,1; β -фракция – 5,9; α -фракция – 0,0. Зольность остатка дистилляции сланцевой смолы (%) – следы.

Образец растворим в изооктане почти полностью, при этом не содержит в себе ни толуол-нерастворимых компонентов, ни хиолин-нерастворимых, также называемых карбоидами. Это в значительной мере отличает его от каменноугольного пека, также используемого после термоокислительной обработки для получения кокса с изотропной микроструктурой. Для каменноугольного пека содержание толуол-нерастворимой α -фракции, как правило, не ниже 25 %, а хиолин-нерастворимой фракции – около 10 % (ГОСТ 10200), причем после термоокислительной обработки их содержание значительно возрастает.

Зольность исследуемого остатка, согласно анализу, составила около 0,016 %, это является положительным фактором, поскольку при производстве графита предпочтительны коксы с минимальной зольностью.

Особенности элементного состава. Элементный состав (мас. %) остатка дистилляции сланцевой смолы:

углерод.....	82,9
водород.....	8,2
азот.....	0,3
сера.....	0,7
кислород (по остатку).....	7,9

Остаток дистилляции сланцевой смолы содержит заметно больше серы в сравнении с таким сырьем, как каменноугольный пек, для которого содержание серы находится на уровне 0,3–0,4 % [10]. Повышенное содержание серы в сырье коксования и, как следствие, в коксе приводит к возрастанию брака при производстве графита, что крайне негативно сказывается на себестоимости продукции [8]. Для гидравлических смол

пиролизных производств, являвшихся до середины 1990-х гг. основным сырьем производства изотропного кокса, характерны схожие значения содержания серы или ниже [6, 8].

Обращает на себя внимание сравнительно высокое содержание кислорода, являющееся широко известной особенностью продуктов переработки сланцев. Влияние высокого содержания кислорода на мезофазные превращения выяснено не до конца, в работе [11] указывается на ингибирование роста и коалесценции углеродной мезофазы при повышенном содержании кислорода вплоть до образования полностью изотропного кокса. Таким образом, можно предположить, что эта особенность будет благоприятно влиять на процесс получения изотропного кокса.

Особенности структурно-группового состава на основе ИК-фурье- и ¹H-ЯМР-анализов. Особенности структурно-группового состава остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы изучали с применением данных ИК-фурье- и ¹H-ЯМР-спектроскопии.

На рис. 1 приведен ИК-спектр остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы.

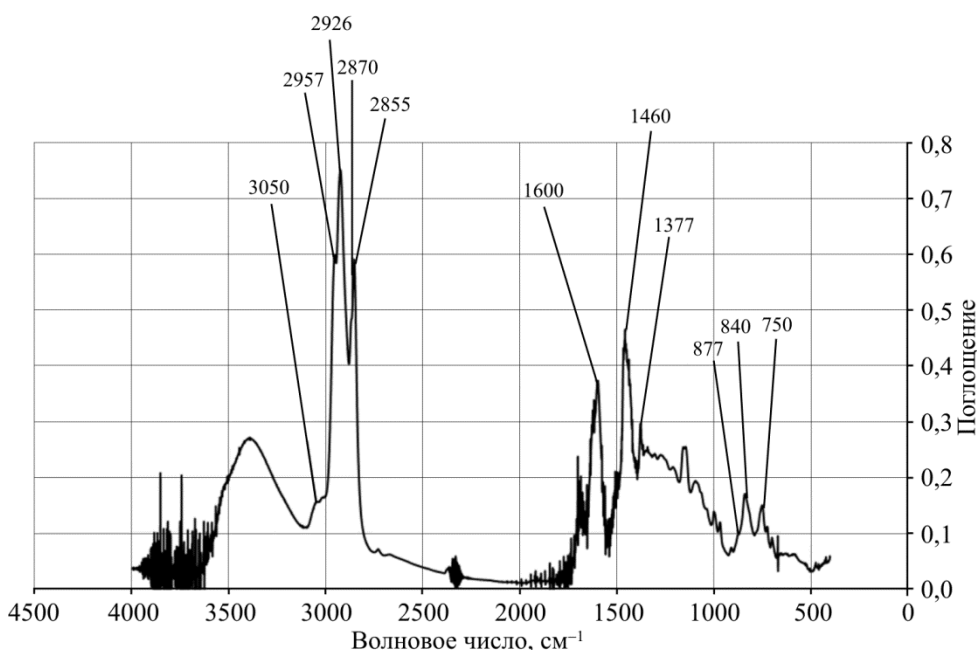


Рис. 1. ИК-фурье-спектр остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы

Анализ спектров и отнесение пиков к тем или иным функциональным группам проводили на основе данных, приведенных в работе [12], где методами ИК-фурье-спектроскопии подробно анализировался ряд углеродных материалов различной природы, таких как пеки, асфальтены и различные виды сажи. Также для отнесения пиков использовали данные работы [13], посвященной анализу нейтральных кислородсодержащих соединений сланцев. Основные полосы поглощения спектра сведены в табл. 1–3.

Таблица 1

Область валентных СН-колебаний (3150–2750 см^{-1})

№ п/п	Функциональные группы	Волновое число, см^{-1}
1	Валентные колебания ароматического водорода	3050
2	Асимметричные колебания CH_3 -структур	2957
3	Симметричные колебания CH_3 -структур	≈ 2870
4	Асимметричные колебания CH_2 -структур. В этой области также могут быть расположены колебания CH_2 -структур, расположенных рядом с карбонильными или алкоксильными группами	2926
5	Симметричные колебания CH_2 -структур	2855
6	Колебания CH -структур	2890

Таблица 2

Область деформационных внеплоскостных СН-колебаний ароматических структур (900–700 см^{-1})

№ п/п	Функциональные группы	Волновое число, см^{-1}
1	Колебания структур с изолированным атомом водорода	≈ 877
2	Колебания структур с двумя соседними атомами водорода	840
3	Колебания структур с тремя соседними атомами водорода	750
4	Колебания структур с четырьмя соседними атомами водорода	750–720

Таблица 3

Прочие характерные полосы поглощения

№ п/п	Функциональные группы	Волновое число, см^{-1}
1	Деформационные колебания метиленовых групп	1460
2	Деформационные колебания метильных групп	1377
3	Колебания $\text{C}=\text{C}$ полиароматических структур	1600
4	Сложный массив множества перекрывающихся полос поглощения, включающий в себя колебания кислородсодержащих групп, $\text{C}=\text{C}$ и CH связей	1400–1100

Для остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы характерны полосы поглощения в области валентных колебаний алифатических С-Н связей, причем наиболее ярко – С-Н связей метиленовых структур, расположенные при $2926\text{--}2855\text{ см}^{-1}$. Полоса поглощения при 3050 см^{-1} выражена слабо и почти отсутствует. Это говорит о высоком содержании водорода в алифатических структурах, прежде всего в метиленовых. Полоса при 1460 см^{-1} также указывает на значительное содержание метиленовых групп, полоса при 1150 см^{-1} говорит о присутствии разветвленных углеводородных радикалов. На присутствие метильных групп также указывает полоса при 1377 см^{-1} .

Полоса поглощения при 1600 см^{-1} свидетельствует о некотором содержании полиароматических структур. В области внеплоскостных колебаний ароматических С-Н связей наблюдаются четко выраженные пики при 840 и 750 см^{-1} , это говорит о том, что водород ароматических структур преимущественно расположен группами – по 2 или 3 атома. Слабо выраженное плечо при 1630 см^{-1} может говорить о содержании неопределенных соединений в образце.

Нечетко выраженный пик при 1691 см^{-1} можно отнести к карбонильным соединениям, в частности – к алкиларилкетонам. Широкая полоса поглощения при $3100\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ может быть отнесена к гидроксильным группам, связанным водородными связями.

На рис. 2 приведен ^1H -ЯМР-спектр остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы.

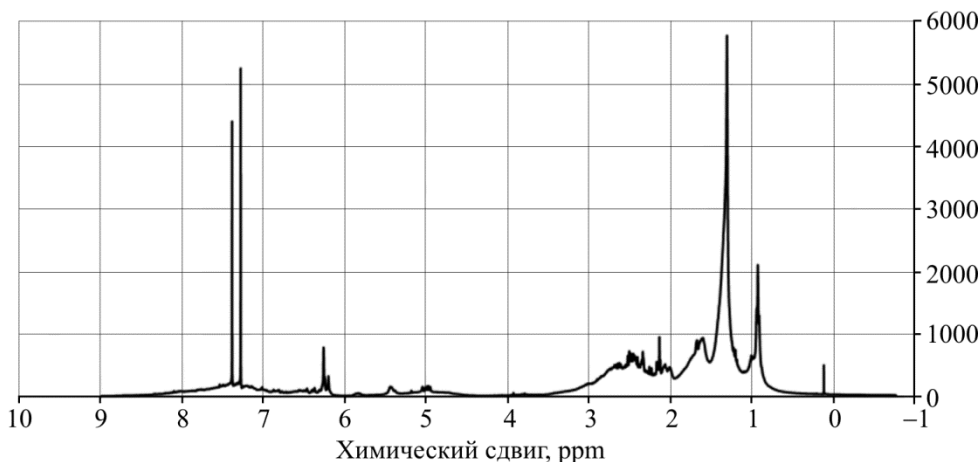


Рис. 2. ^1H -ЯМР-спектр остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы

Анализ и интегрирование спектров проводили с использованием данных работы [14], где рассматривается ЯМР-анализ тяжелых нефтей и их фракций, а также приводится обзор литературы, посвященной ЯМР-анализу нефтепродуктов, а также работ [15], где ЯМР-анализу подвергается другой тип углеродистого сырья – каменноугольные пекки. На основании данных этих работ для полученного спектра были выделены характерные области химических сдвигов, соответствующих сигналам протонов в тех или иных позициях. Результаты отнесения интервалов химических сдвигов и интегрирования спектров в соответствующих интервалах приведены в табл. 4.

Таблица 4

Распределение протонов в остатке атмосферной
дистилляции сланцевого масла

Положение атомов водорода	Интервал химических сдвигов, ppm	Содержание водорода (по результатам интегрирования и нормализации), %
Водород метильных и метиленовых структур в γ - или более удаленной к ароматическому кольцу позиции	1,10–0,50	11,2
Водород метильных и метиленовых структур в β -позиции к ароматическому кольцу	1,51–1,10	29,2
Водород алициклических структур в β -позиции к двум ароматическим кольцам	1,95–1,51	13,9
Водород алифатических структур в α -позиции к ароматическим кольцам	4,00–1,95	26,1
Водород олефинов	6,10–4,00	4,5
Водород ароматических структур	9,00–6,30	13,5

Согласно полученным данным, водород в исследуемом образце распределен в основном в алкильных структурах. Кроме того, для образца характерно минимальное содержание водорода в полиароматических структурах, о чем говорит слабый сигнал при значениях химического сдвига более 8,36 ppm [15]. Характерно небольшое содержание водорода олефинов, на что также указывали данные ИК-фурье-спектроскопии. Большая часть водорода сосредоточена в алифатических структурах, в α - и β -позициях к ароматическим кольцам. Пару пиков при 6,19 и 6,26 ppm, по всей видимости, следует отнести к водороду гидроксильных групп [13].

Выводы

Остаток атмосферной дистилляции сланцевой смолы характеризуется низким содержанием толуол-нерастворимой фракции и не содержит карбоидов, однако характеризуется высоким содержанием кислорода и низкой ароматичностью в сравнении с типичными видами сырья процесса коксования. Эти особенности могут обуславливать его легкую окисляемость и низкую термическую стабильность, благодаря которым он легко может быть подвергнут термоокислительной обработке с получением окисленного пека, обладающего мезогенными свойствами, необходимыми для формирования изотропной микроструктуры кокса. Таким образом, можно предполагать, что для окисленных остатков дистилляции сланцевой смолы формирование изотропного кокса обусловлено другими, слабо изученными факторами. Низкая зольность также делает его привлекательным сырьем для получения коксов, используемых в производстве графита. Важным недостатком является повышенное содержание серы, которое может приводить к повышению доли брака при производстве графита. Компаундирование остатка атмосферной дистилляции сланцевой смолы с малосернистыми видами сырья при производстве изотропного кокса должно учитывать особенности их структурно-групповых составов и их влияние на мезогенные свойства образующегося окисленного пека.

Список литературы

1. Новые высокопрочные углеродные материалы для традиционных технологий / В.И. Костиков [и др.] // Рос. хим. журн. – 2004. – Т. 158, № 5. – С. 64.
2. Knibbs R. H. Fracture in polycrystalline graphite // Journal of Nuclear Materials. – 1967. – Vol. 24, no. 2. – С. 174–187.
3. Effect of Different Cokes on Physical Properties of Graphitized Carbon Plates / P.L. Walker, F. Rusinko, J.F. Rakszawski, L.M. Liggett // Presented at the Third Conference on Carbons. – Univ. of Buffalo, 1957.
4. Development of reactor graphite / G. Haag [et al.] // Journal of Nuclear Materials. – 1990. – Vol. 171, no. 1. – P. 41–48.
5. Самойлов В.М., Остронов Б.Г. Влияние анизотрии частиц наполнителя и способа прессования на плотность и коэффициент термического расширения мелкозернистых графитов // Химия твердого топлива. – 2004. – № 1. – С. 56–63.
6. Сабаненков С.А., Рабинович И.С., Селиверстов М.Н. Производство, свойства и применение нефтяного пиролизного кокса / ЦНИИТЭ Нефтехим. – М., 1989. – 108 с.

7. Бейлина Н.Ю. Проблемы сырья для конструкционных графитов атомно-энергетического комплекса // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 10. – С. 107–115.

8. Свиридов А.А., Подкопаев С.А. Технико-экономический анализ результатов внедрения пекового кокса рядового качества в качестве сырья для производства различных марок конструкционного графита // Производство углеродной продукции. Проблемы обеспечения углеродистым сырьем: сб. тр. под ред. А.Н. Селезнева; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – М., 2002. – Вып. I. – С. 106–117.

9. Селезнев А.Н. Смоляной (сланцевый) кокс – сырье для производства конструкционных графитированных материалов // Цветная металлургия. – 1999. – № 11-12. – С. 33–38.

10. Влияние условий термоокисления на свойства пеков и микроструктуру коксов на их основе / И.В. Москалев [и др.] // Кокс и химия. – 2014. – № 9. – С. 33–42.

11. Современные представления о механизме формирования структуры графитирующихся коксов / Б.Н. Смирнов [и др.] // Успехи химии. – 1976. – Т. 45, № 10. – С. 1731–1752.

12. Infrared spectroscopy of some carbon-based materials relevant in combustion: qualitative and quantitative analysis of hydrogen / C. Russo [et al.] // Carbon. – 2014. – Vol. 74. – P. 127–138.

13. Смола прибалтийских сланцев – сырье для получения многофункциональных присадок к топливам и маслам / Н.И. Зеленин [и др.] // Химия и технология топлив и масел. – 1976. – Т. 6. – С. 30–33.

14. Poveda J.C., Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2012. – Vol. 84. – P. 1–7.

15. Guillén M.D., Díaz C., Blanco C.G. Characterization of coal tar pitches with different softening points by ¹H NMR: role of the different kinds of protons in the thermal process // Fuel Processing Technology. – 1998. – Vol. 58, no. 1. – P. 1–15.

References

1. Kostikov V.I. et al. Novye vysokoprochnye uglevodnye materialy dlia traditsionnykh tekhnologii [New high-strength carbon materials for traditional technologies]. *Russian journal of general chemistry*, 2004, vol. 158, no. 5, pp. 64.

2. Knibbs R. H. Fracture in polycrystalline graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 1967, vol. 24, no. 2, pp. 174–187.

3. Walker P.L., Rusinko F., Rakszawski J.F., Liggett L.M. Effect of Different Cokes on Physical Properties of Graphitized Carbon Plates, Presented at the Third Conference on Carbons, Univ. of Buffalo, June 17–21, 1957.

4. Haag G. et al. Development of reactor graphite. *Journal of Nuclear Materials*, 1990, vol. 171, no. 1, pp. 41–48.

5. Samoilov V.M., Ostronov B.G. Vliianie anizometrii chastits napolnitelia i sposoba pressovaniia na plotnost' i koeffitsient termicheskogo rasshireniia melkozernistykh grafitov [Influence of the anisometry of the filler particles and the pressing method on the density and coefficient of thermal expansion of fine-grained graphites]. *Khimiia tverdogo topliva*, 2004, no. 1, pp. 56-63.

6. Sabanenkov S.A., Rabinovich I.S., Seliverstov M.N. Proizvodstvo, svoistva i primenie neftianogo piroliznogo koksa [Production, properties and application of petroleum pyrolysis coke]. Moscow, TsNIITE Neftekhim, 1989, 108 p.

7. Beilina N.Iu. Problemy syr'ia dlia konstruktsionnykh grafitov atomno-energeticheskogo kompleksa [Problems of raw materials for structural graphs of the atomic energy complex]. *Izvestiia vysshikh uchebnykh zavedenii. Khimiia i khimicheskaiia tekhnologiia*, 2010, vol. 53, no. 10, pp. 107-115.

8. Sviridov A.A., Podkopaev S.A. Tekhniko-ekonomicheskii analiz rezul'tatov vnedreniia pekovogo koksa riadovogo kachestva v kachestve syr'ia dlia proizvodstva razlichnykh marok konstruktsionnogo grafita [Technical and economic analysis of the results of the introduction of ordinary grade pitch coke as a raw material for the production of various grades of structural graphite]. *Proizvodstvo uglerodnoi produktsii. Problemy obespecheniia uglerodistym syr'em*. Moscow, RKhTU im. D. I. Mendeleeva, 2002, pp. 106-117.

9. Seleznev A.N. Smolianoi (slantsevyi) koks – syr'e dlia proizvodstva konstruktsionnykh grafitirovannykh materialov [Smolyanoy (shale) coke – raw materials for the production of structural graphitized materials]. *Tsvetnaia metallurgiiia*, 1999, no. 11-12, pp. 33-38.

10. Moskalev I.V. et al. Vliianie uslovii termookisleniia na svoistva pekov i mikrostrukturu koksov na ikh osnove [The effect of thermal oxidation conditions on the properties of the pit and the microstructure of the cokes on their basis]. *Koks i khimiia*, 2014, no. 9, pp. 33-42.

11. Smirnov B.N. et al. Sovremennye predstavleniia o mekhanizme formirovaniia struktury grafitiruiushchikh koksov [Modern ideas about the mechanism of formation of the structure of graphitized cokes]. *Uspekhi khimii*, 1976, vol. 45, no. 10, pp. 1731-1752.

12. Russo C. et al. Infrared spectroscopy of some carbon-based materials relevant in combustion: qualitative and quantitative analysis of hydrogen. *Carbon*, 2014, no. 74, pp. 127-138.

13. Zelenin N.I i dr. Smola pribaltiiskikh slantsev – syr'e dlia polucheniia mnogofunktsional'nykh prisadok k toplivam i maslam [Resin Baltic shales – raw materials for obtaining multifunctional additives to fuels and oils]. *Khimiia i tekhnologiia topliv i masel*, 1976, no. 6, pp. 30-33.

14. Poveda J.C., Molina D.R. Average molecular parameters of heavy crude oils and their fractions using NMR spectroscopy. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2012, no. 84, pp. 1-7.

15. Guillén M.D., Díaz C., Blanco C.G. Characterization of coal tar pitches with different softening points by ¹H NMR: role of the different kinds of protons in the thermal process. *Fuel Processing Technology*, 1998, vol. 58, no. 1, pp. 1-15.

Об авторах

Кузнецов Денис Викторович (Пермь, Россия) – магистрант кафедры химических технологий Пермского национального исследовательского политехнического университета (614990, г. Пермь, Комсомольский пр., 29, e-mail: kuznetsovden59@gmail.com).

Абатуров Александр Леонидович (Пермь, Россия) – аспирант, Институт технической химии УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, e-mail: sasha6592@mail.ru)

Москалев Илья Валерьевич (Пермь, Россия) – инженер Института технической химии УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, e-mail: moskaleviv@yandex.ru).

Кисельков Дмитрий Михайлович (Пермь, Россия) – кандидат технических наук, научный сотрудник Института технической химии УрО РАН (614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3, e-mail: dkiselkov@yandex.ru).

About the authors

Denis V. Kuznecov (Perm, Russian Federation) – Student of Perm National Research Polytechnic University (29, Komsomolsky av., Perm, 614990, e-mail: kuznetsovden59@gmail.com).

Alexander L. Abaturov (Perm, Russian Federation) – Postgraduate student, Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, e-mail: sasha6592@mail.ru).

Ilya V. Moskalev (Perm, Russian Federation) – Engineer of Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, e-mail: moskaleviv@yandex.ru).

Dmitriy M. Kiselkov (Perm, Russian Federation) – Ph.D. of Technical Sciences, Research Fellow of Institute of Technical Chemistry of Ural Branch of Russian Academy of Sciences (3, Ak. Korolev str., Perm, 614013, e-mail: dkiselkov@yandex.ru).