

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПЕРЕРАБОТКИ УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОДНОГО КОКСА И ГРАФИТА НА ЕГО ОСНОВЕ

Н.Ю. Бейлина, Н.Н. Добрякова, А.А. Озеренко, С.Н. Антонюк, Д.В. Никишин

Наталья Юрьевна Бейлина (ORCID 0000-0002-3117-3508)\*

Научно-учебная испытательная лаборатория «Физико-химия угля», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр., 4, стр. 1, Москва, Российская Федерация, 119049

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: beilinan@mail.ru\*

Надежда Николаевна Добрякова (ORCID 0000-0003-2277-7200), Алексей Анатольевич Озеренко (ORCID 0009-0007-8726-658X)

Научно-учебная испытательная лаборатория «Физико-химия угля», Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС», Ленинский пр., 4, стр. 1, Москва, Российская Федерация, 119049

E-mail: w.dobryakova@gmail.com, ozerenko\_alexey@mail.ru

Сергей Николаевич Антонюк (ORCID 0009-0003-2912-1690), Денис Васильевич Никишин (ORCID 0000-0002-4466-4402)

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова, МИРЭА – Российский технологический университет, пр. Вернадского, 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: antonyuk2006@yandex.ru, nikishin@mirea.ru

*В данной работе выполнены исследования процесса гидрирования под давлением в присутствии катализатора каменноугольной смолы коксохимического производства. Исследования направлены на снижение в смоле содержания серы и получение новых сырьевых компонентов (кокса-наполнителя) для углеродных материалов функционального назначения (графитированных электродов с высокими показателями тепло- и электропроводности, плотности и прочности, а также анодов и катодов для получения алюминия, магния и других металлов). Разработана принципиальная технологическая схема тестирования различных видов смол на стадиях каталитического гидрирования, фильтрования, дистилляции и коксования, определены материальные балансы процессов. Показана возможность снижения содержания серы в смоле и получения на ее основе малосернистого кокса различной структуры. Добавление в смолу перед гидрированием доноров водорода различной природы и способов получения, изменение условий гидрогенизации при одинаковых температурных условиях выявило возможность специальной подготовки сырья для получения малосернистого кокса игольчатой структуры. Из предварительно гидрированной каменноугольной смолы различных заводов при температуре коксования 700-900 °С получены образцы коксов изотропной, рядовой и игольчатой структуры. Показано, что состав сырьевой смеси, соотношение водорода и исходного сырья влияют на качество гидрогенизата и полученного из него кокса в большей мере, чем каталитическая система. Исследованы состав и микроструктура коксов из гидрированных смол, определено среднее значение балла микроструктуры и распределение структурных составляющих. Выданы рекомендации по использованию коксов из гидрированных каменноугольных смол в качестве сырья для углеродных материалов различного назначения.*

**Ключевые слова:** каменноугольная смола, гидрирование, коксование, микроструктура кокса, распределение структурных составляющих

# THE INFLUENCE OF HYDROCARBON FEEDSTOCK PROCESSING CONDITIONS ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ELECTRODE COKE AND GRAPHITE BASED ON IT

N.Yu. Beylina, N.N. Dobryakova, A.A. Ozerenko, S.N. Antonyuk, D.V. Nikishin

Natalia Yu. Beilina (ORCID 0000-0002-3117-3508)\*

Scientific and Educational Testing Laboratory "Physics and Chemistry of Coal", National Research Technological University "MISIS", Leninsky ave., 4, p.1, Moscow, 119049, Russia

Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov. MIREA - Russian Technological University, Vernadskogo ave., 78, Moscow, 119454, Russia

E-mail: beilinan@mail.ru\*

Nadezhda N. Dobryakova (ORCID 0000-0003-2277-7200), Aleksey A. Ozerenko (ORCID 0009-0007-8726-658X)

Scientific and Educational Testing Laboratory "Physics and Chemistry of Coal", National Research Technological University "MISIS", Leninsky ave., 4, p.1, Moscow, 119049, Russia

E-mail: w.dobryakova@gmail.com, ozerenko\_alexey@mail.ru

Sergey N. Antonyuk (ORCID 0009-0003-2912-1690), Denis V. Nikishin (ORCID 0000-0002-4466-4402)

Department of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, Institute of Fine Chemical Technologies named after M.V. Lomonosov. MIREA - Russian Technological University, Vernadskogo ave., 78, Moscow, 119454, Russia

E-mail: antonyuk2006@yandex.ru, nikishin@mirea.ru

*This study investigates the process of hydrogenation under pressure of coal tar from coke-chemical production in the presence of a catalyst. The research focuses on reducing the sulfur content in the tar and producing new raw material components (filler coke) for carbon materials with functional purposes (such as graphitized electrodes with high thermal and electrical conductivity, density, and strength, as well as anodes and cathodes for the production of aluminum, magnesium, and other metals). A conceptual technological scheme has been developed to test various types of tars through the stages of catalytic hydrogenation, filtration, distillation, and coking, with material balances of the process determined. The possibility of reducing sulfur content in the tar and producing low-sulfur coke with various structures from it has been demonstrated. The addition of hydrogen donors of different natures and production methods to the tar before hydrogenation, as well as changes in hydrogenation conditions under the same temperature parameters, revealed the potential for specialized feedstock preparation to obtain low-sulfur needle-structured coke. Samples of isotropic, regular, and needle-structured coke were obtained from pre-hydrogenated coal tar from various plants at coking temperatures of 700–900 °C. It was shown that the composition of the raw material mixture and the hydrogen-to-feedstock ratio have a greater impact on the quality of the hydrogenate and the coke derived from it than the catalytic system. The composition and microstructure of cokes derived from hydrogenated tars were studied, including the determination of the average microstructure score and the distribution of structural components. Recommendations were provided for the use of cokes from hydrogenated coal tars as raw materials for carbon materials with various applications.*

**Keywords:** coal tar, hydrogenation, coking, coke microstructure, distribution of structural components

## Для цитирования:

Бейлина Н.Ю., Добрякова Н.Н., Озеренко А.А., Антонюк С.Н., Никишин Д.В. Влияние условий переработки углеводородного сырья на структуру и свойства электродного кокса и графита на его основе. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2025. Т. 68. Вып. 6. С. 106–116. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7191.

# For citation:

Beylina N.Yu., Dobryakova N.N., Ozerenko A.A., Antonyuk S.N., Nikishin D.V. The influence of hydrocarbon feedstock processing conditions on the structure and properties of electrode coke and graphite based on it. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2025. V. 68. N 6. P. 106–116. DOI: 10.6060/ivkkt.20256806.7191.

## ВВЕДЕНИЕ

Разработка передовых отечественных технологий получения специализированных видов углеродного сырья – пеков-связующих и коксов-наполнителей с низкой зольностью и сернистостью (не более 0,3%) является сегодня весьма актуальной задачей [1]. Приоритетными направлениями здесь являются разработки технологий получения игольчатых, изотропных и рядовых коксов с целью дальнейшей организации их специализированного производства для последующего применения в графитированных электродах, искусственных графитах, анодах и катодах для алюминиевых заводов.

При этом ставится задача добиться полной независимости от импорта стратегически значимого продукта – игольчатого кокса. Уникальные свойства делают его незаменимым при производстве графитовых электродов с высокими токовыми нагрузками для выплавки высококачественной стали в электродуговых печах. Также он нашел применение в литий-ионных аккумуляторах, суперконденсаторах [2].

Игольчатый кокс по данным обзора специализированной литературы [3] выпускается со следующими характеристиками (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики выпускаемой продукции [3]

Table 1. Characteristics of manufactured products [3]

| Наименование показателя                                                   | Значение  |
|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1. Действительная плотность, г/см <sup>3</sup>                            | 2,14-2,15 |
| 2. Массовая доля серы, %                                                  | 0,38-0,46 |
| 3. Зольность, %                                                           | 0,01-0,06 |
| 4. Массовая доля общей влаги, %                                           | 0,02-0,1  |
| 5. Коэффициент термического расширения, 10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> | 1,0-1,6   |

Потребность России в игольчатом коксе для удовлетворения нужд собственных предприятий по производству стали составляет около 100 тыс. т в год. Российская компания ООО «Эл 6» (ранее – «Энергопром») является монополистом в производстве графитированных электродов марок SHP (super-highpower) и UHP (ultra-highpower) дуговых сталеплавильных печей высокой и сверхвысокой мощностей, которая ежегодно потребляет до 40 тыс. т импортируемого прокаленного игольчатого кокса [4].

В 2024 г. запущено производство игольчатого кокса на АО «Газпромнефть-Омский НПЗ» [5] в планируемом объеме 38 тыс. т. Даже если будет реализован существующий проект производства 16 тыс. т игольчатого кокса в Башкортостане [6], все потребности растущей российской экономики не будут удовлетворены.

Игольчатый кокс обладает рядом специфических свойств [7]:

- ярко выраженной анизотропией волокон;
- малым содержанием гетеропримесей, в частности, серы и золы;
- низким коэффициентом термического расширения (КТЛР);
- хорошей графитируемостью;
- высокой плотностью;
- низкой реакционной способностью.

Под микроскопом или при дифракции рентгеновских лучей игольчатый кокс показывает высококристаллическую структуру. Только такой кокс может обеспечить необходимые свойства специальных электродов (низкий КТЛР и высокая электропроводимость), способствующие снижению расхода электродов на 1 т выплавляемой стали. Чем выше степень структурированности кокса, тем выше термическая и электрическая свойства изготавливаемых на его основе графитированных электродов. Поэтому наиболее важным параметром качества игольчатого кокса является микроструктура. Для игольчатого кокса качества «суперпремиум» и «премиум» оценка микроструктуры составляет 5,5-6,0 баллов [8].

Для производства анизотропного (в идеале игольчатого) кокса подходит только специально подготовленное сырье – малосернистое, с низким содержанием металлов, высокоароматизованное с определенной структурой ароматических углеводородов, которые должны содержать конденсированные циклы с короткими боковыми заместителями [9].

В настоящее время игольчатый кокс производят методом замедленного коксования. Исходным сырьем служат нефтяные остатки и каменноугольная смола. При термическом разложении тяжелого углеводородного ароматического сырья протекают множество последовательных и параллельных реакций, таких как крекинг, деалкилирова-

ние, дегидрирование, поликонденсация. В результате образуются летучие вещества, более легкие, чем исходное сырье, и углеродистые продукты – полукокс или кокс. Структура игольчатых коксов является пластинчатой с расположением множества тонких пластин (0,001-0,3 мм) из мезофазных образований произвольной формы в столбчатых «пакетах» произвольной формы, ориентированных в направлении наращивания кокса в камерах коксования [10]. Базовой составляющей мезофаз в коксующемся углеводородном слое являются молекулы из полициклоароматических углеводородов, которые находятся в составе переконденсированных систем. Из этих мезофаз с анизотропными структурными составляющими образуются плоские пластинчатой формы структурные элементы игольчатых коксов.

Промышленным нефтяным сырьем для получения игольчатого кокса методом замедленного коксования обычно служат остаточные фракции первичных и вторичных процессов переработки нефти и нефтяных фракций: дистиллятные крекинг-остатки, тяжелые газойли каталитического крекинга, тяжелая смола пиролиза [11].

В условиях дефицита в стране малосернистого нефтяного и сланцевого сырья, пригодного для производства кондиционных связующих и наполнителей для углеродных изделий, низкой заинтересованности нефтяных компаний в специализированной подготовке сырья для производства качественных коксов и пеков для решения проблемы получения рядового, игольчатого и изотропного кокса, перспективным представляется рассмотрение вопроса об использовании в качестве сырья для этих целей каменноугольной смолы, при этом приоритетным является производство продукта с высокой рыночной стоимостью – игольчатого кокса.

Каменноугольная смола коксохимического производства, благодаря углеводородному составу, является хорошим сырьевым источником для получения высококачественного игольчатого кокса [12, 13]. Выход кокса из каменноугольной смолы выше, чем выход кокса из продуктов переработки нефти. Однако, есть две серьезные проблемы с качеством каменноугольной смолы, как сырья для производства высококачественного игольчатого кокса:

- необходимо удаление  $\alpha_1$ -фракции, нерастворимой в хинолине, препятствующей формированию кокса с выраженной игольчатой структурой;
- как правило, требуется снижение содержания серы в смоле из-за широкого использования при пиролизе угля на российских коксохимических

предприятиях нефтяных спекающей и коксующей добавок.

Для удаления  $\alpha_1$ -фракции из каменноугольного пека, применяемого в производстве игольчатого кокса, используют методы фильтрации или центрифугирования с расплавлением при температуре 220-250 °С и под давлением, после чего очищенный пек направляют на коксование. В этих же целях используют экстракцию с предварительным разбавлением пека специально подобранным растворителем и дальнейшим разделением фаз экстракта и рафината, удалением растворителя из экстракционного раствора и коксованием экстракта [14-16]. Также предложен метод удаления хинолиннерастворимых веществ и золы из каменноугольной смолы с использованием высоковольтного электростатического поля [17].

На основе метода экстракции остатка смолы с  $T_{кип} > 230$  °С ГУП «ИНХП РБ» в 2002–2004 гг. была разработана технология получения игольчатого кокса из каменноугольной смолы с действительной плотностью после стандартной прокалики при 1300 °С – 2,13 г/см<sup>3</sup>, микроструктурой – 5,2-5,4 балла и выходом 14,8% [14]. Авторами работы [18] для производства игольчатого кокса и углеродных волокон предложено использовать двухстадийный метод очистки каменноугольного пека, включающий на первой стадии гравитационное осаждение  $\alpha_1$ -фракции из смешанного растворителя (сырой бензол и 5% мас. муравьиной кислоты) после экстракционной обработки при 85 °С, а на второй стадии – доочистку пека его экстракцией смешанным растворителем (сырым бензолом и 5% мас. муравьиной кислоты) в сверхкритических условиях при температуре 300 °С, что позволяет получить пек с содержанием  $\alpha_1$ -фракции не более 0,2% мас. Метод также целесообразно было бы использовать при очистке исходной смолы и из нее в дальнейшем получать пек.

Отдельно надо отметить направление исследований по получению игольчатого кокса на основании комбинаций антраценовой фракции с каменноугольным пеком [19-20].

Однако, наиболее радикальным способом облагораживания каменноугольной смолы или пека является гидрогенизация. Но типичные объемы их производства на отдельно взятом коксохимическом производстве (КХП) делают экономически убыточным применение традиционных гидрогенизационных технологий вроде гидрокрекинга. Поэтому, для решения проблемы получения рядового, игольчатого и изотропного кокса, авторский коллектив посчитал целесообразным вернуться к

разработанной ранее концепции глубокой переработки коксохимической смолы [21, 22] путем ее гидрогенизации в присутствии катализатора с дальнейшей фильтрацией и получением необходимого для замедленного коксования продукта. Предлагаемый подход особенно благоприятен для переработки сернистого исходного сырья, т.к. позволяет при гидрировании удалять до 30% серы в виде сернистых газов.

Используемый способ гидрогенизации каменноугольной смолы имеет несколько особенностей [23, 24], обеспечивающих значительное снижение давления процесса по сравнению с гидрокрекингом при использовании стационарных катализаторов (5,0-8,0 МПа вместо 15,0-20,0 МПа) и удешевляющих его:

- смола подвергается гидрогенизации целиком без предварительного фракционирования;
- используется каталитическая система в виде кристаллитов нано размера, образующихся из водорастворимых соединений – прекурсоров, содержащих в своем составе необходимые каталитически активные химические элементы, непосредственно в потоке сырья в процессе его нагрева;
- используются соединения – доноры водорода, легко отдающие атомарный водород, в количестве порядка 20% сырьевой смеси.

В качестве доноров водорода могут использоваться различные добавки. При гидрировании каменноугольной смолы с целью получения игольчатого кокса выбор доноров водорода определяется бизнес-моделью развития производства. Если планируется переход по всей продуктовой цепочке к продукции с более высокой добавленной стоимостью, то донором водорода может служить гидроочищенная дистиллятная фракция с  $T_{кип} < 280$  (270) °C [21, 22]. Если глубокая модернизация производства не планируется, то в качестве донора водорода могут использоваться гидроочищенные нефтяные фракции, такие как – вакуумный газойль и масляные [25, 26]. В этом случае такие добавки не только выполняют роль донора водорода, но и вносят вклад в образование коксового остатка. Оптимальным вариантом является отработанное минеральное и полусинтетическое моторное масло, производимое на основе гидроочищенной масляной фракции. В процессе эксплуатации введенные в него при производстве присадки разрушаются, количество ароматических соединений увеличивается, а цена снижается. Однако, возможность только за счет такого масла обеспечить необходимые порядка 20% сырья при многотоннажном производстве представляется сомнительной [27].

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена обобщенная технологическая схема процесса получения игольчатого кокса из продуктов гидрирования каменноугольной смолы.

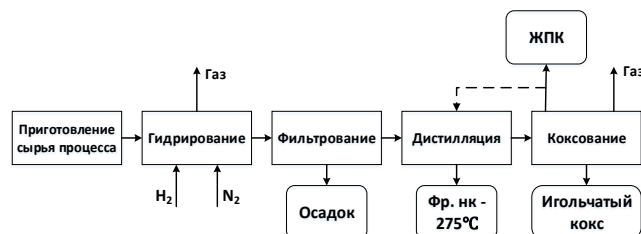


Рис. 1. Обобщенная технологическая схема процесса получения игольчатого кокса из продуктов гидрирования каменноугольной смолы, ЖПК – жидкие продукты коксования

Fig. 1. Generalized technological scheme of the process for producing needle coke from hydrogenation products of coal tar, LPC – liquid coking products

Подготовленная в необходимой пропорции смесь сырьевых компонентов и водный раствор прекурсора катализатора подвергались совместной кавитационной гомогенизации с получением сырья основной стадии процесса, обеспечивающей необходимое качество конечного продукта – стадии гидрогенизации. Кавитационная обработка тяжелого углеводородного сырья обеспечивает, помимо гомогенизации, разрушение переходного и сольватного слоя сложных структурных единиц дисперсной системы, повышая эффективность последующей гидрогенизации [28, 29]. Кавитационная обработка сырьевой смеси осуществлялась ультразвуковым гомогенизатором HIELSCHER UP400St (Германия) (макс. мощность 400 Вт, с контролем температуры и времени процесса, частота 24 кГц).

В рамках данного исследования использовались в различных сочетаниях и пропорциях, составляя суммарно 20% сырья, подготовленного для гидрогенизации:

- тетралин – классический донор водорода, моделирует гидроочищенную дистиллятную фракцию, полученную из традиционных для коксохимического производства фракций с  $T_{кип} < 280$  (270) °C, которая будет рециркулирующей частью продукции с более высокой добавленной стоимостью при организации глубокой переработки каменноугольной смолы на основе гидрогенизационных процессов [21, 22];

- гидроочищенный вакуумный газойль;
- отработанное моторное масло.

Процесс гидрирования сырья проводился в лабораторной установке высокого давления периодического действия марки R-201 фирмы Reaction

Engineering Inc. (Корея) с реактором – автоклавом из нержавеющей стали объемом 1,5 л рассчитанным на максимальное давление 15 МПа (рис. 2).

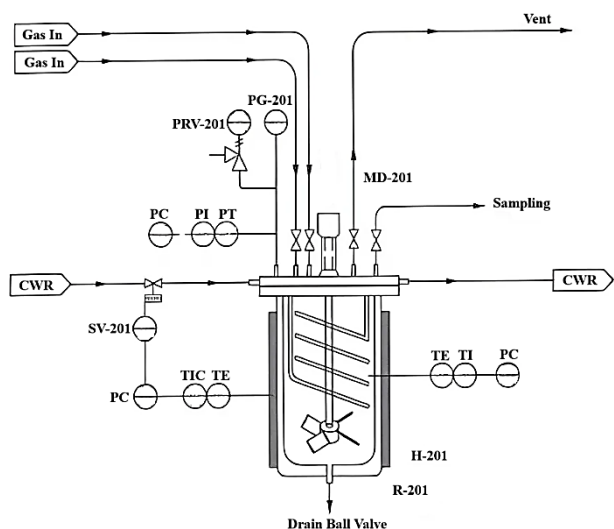


Рис. 2. Установка высокого давления периодического действия марки R-201. R-201 – реактор, H-201 – подогреватель, MD-201 – магнитный привод, PRV-201 – предохранительный клапан, PG-201 – манометр, SV-201 – соленоидный клапан, TE – термопара, TI – индикатор температуры, TIC – регулятор температуры, PT – датчик давления, PI – индикатор давления

Fig. 2. High-pressure periodic operation unit model R-201. R-201 – reactor, H-201 – heater, MD-201 – magnetic drive, PRV-201 – safety valve, PG-201 – pressure gauge, SV-201 – solenoid valve, TE – thermocouple, TI – temperature indicator, TIC – temperature controller, PT – pressure sensor, PI – pressure indicator

Катализаторами служили сульфиды молибдена, формирующиеся в процессе нагрева сырья в виде кристаллитов nano размера из водного раствора парамолибдата аммония (из расчета 0,05% масс. Mo на сырье) и серы, содержащейся в смоле. Оптимальная температура реакции гидрирования 420-440 °C. Рабочее давление в автоклаве выбиралось в диапазоне 6-8 МПа.

Количество загружаемого сырья определяли в каждом эксперименте исходя из планируемых параметров – рабочего давления водорода и отношения объема водорода к объему сырья ( $V_{H_2}/V_{сырья}$ ). При этом, минимальное количество загружаемого на гидрогенизацию сырья и максимальное отношение ( $V_{H_2}/V_{сырья}$ ) при данном начальном давлении определяется итоговой плотностью сырьевой смеси и конструкцией реактора, то есть минимальным объемом, который может эффективно перемешиваться мешалкой. В рамках данного исследования загрузка сырья в реактор составляла 150-205 г, начальное давление 2,5-3,5 МПа, отношение ( $V_{H_2}/V_{сырья}$ ) 170-300 л/л.

Газообразный азот использовали для предварительной продувки объема автоклава после герметизации с целью удаления из него кислорода воздуха.

Полученный после гидрирования продукт (гидрогенизат) направлялся на следующую стадию – фильтрацию, на которой на лабораторной установке периодического действия проводили отделение осадка от гидрогенизата с получением фильтрата [30].

Далее, фильтрат подвергали атмосферной дистилляции на лабораторной установке периодического действия [30], разделяя на две фракции: фракцию с  $T_{кип} \geq 275$  °C, которая в дальнейшем используется в качестве сырья коксования и фракцию с  $T_{кип} < 275$  °C, которая может в дальнейшем использоваться в существующих потоках коксохимического производства.

Заключительную стадию процесса получения игольчатого кокса из продуктов гидрирования каменноугольной смолы проводили на лабораторной установке коксования, подвергая коксованию фракцию с  $T_{кип} \geq 275$  °C с конечной температурой коксования 700 °C или 900 °C.

Лабораторная установка коксования позволяла за счет внешнего обогрева реактора проводить прокаливание кокса для его лучшей усадки и отделения пирога кокса от стенок коксовой камеры, легко выгружать его из реактора. Температура прокаливания в интервале 700-900 °C обусловлена завершением в этом интервале выделения основных летучих из кокса. При 700 °C – метана, при 900 °C – водорода. Температура получения в камерных печах пекового кокса – 900 °C способствует формированию пористости кокса за счет завершения основных усадок. Дальнейшая прокалка до 1300-1500 °C завершает формирование структуры кокса, но уже после 900 °C в соответствии с процедурами ГОСТ 26132-84 для кокса можно определять его микроструктуру в баллах [31].

Ранее нами уже была продемонстрирована возможность получения высокотекстурированного анизотропного кокса, по своей структуре не уступающего нефтяному игольчатому коксу, получаемому из тяжелого газойля процесса каталитического крекинга [32-34].

Необходимо отметить, что предлагаемая технологическая схема процесса получения игольчатого кокса из продуктов гидрирования каменноугольной смолы при промышленной реализации на КХП окажется практически безотходной. Осадок фильтрования (центрифугирования) может использоваться для получения изотропного / рядового кокса, ЖПК будут направляться на дистилляцию

совместно с гидрогенизатором, фракция с  $T_{\text{кип}} < 275^\circ\text{C}$  будет направляться на гидроочистку для воспроизводства донора водорода и производства качественных химических продуктов или использоваться в существующих потоках коксохимического производства, а газы гидрогенизации и коксования – на короткоцикловую адсорбцию вместе с коксовым газом для выделения водорода и более калорийного топочного газа для обогрева коксовых батарей.

Кубовый остаток дистилляции гидрогенизатора смол с  $T_{\text{кип}} > 275^\circ\text{C}$  коксовали на периодической установке коксования со средней скоростью подъема температуры не более 2 град/мин от комнатной температуры до 700-900  $^\circ\text{C}$ . Для характеристики микроструктуры (текстуры) полученных коксов пользовались стандартной методикой приготовления шлиф-брикетов из проб прокаленных до 900  $^\circ\text{C}$  коксов в соответствии с ГОСТ 26132-84. Оценку микроструктуры в баллах проводили, используя металло-рудный микроскоп при увеличении  $\times 100$  также по методике, представленной в указанном стандарте.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуя влияние условий переработки каменноугольных смол, подвергнутых каталитическому гидрированию с целью получения коксов различной микроструктуры, в первую очередь уделяли внимание изменению содержания серы в жидких и твердых продуктах, среднего балла микроструктуры и распределению структурных составляющих в образцах кокса, т.к. именно эти параметры оказывают существенное влияние на качество углеродной продукции на основе коксо-наполнителей. В табл. 2 представлен состав исходных каменноугольных смол.

Таблица 2

Характеристики каменноугольных смол (исходных)

| Table 2. Characteristics of coal tars (raw materials) |       |       |       |       |       |
|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Смолы                                                 | X – 1 | X – 2 | X – 3 | X – 4 | X – 5 |
| Элементный состав, % масс.:                           |       |       |       |       |       |
| C                                                     | 82,81 | 89,14 | 90,42 | 88,87 | 90,88 |
| H                                                     | 5,89  | 5,48  | 5,26  | 5,36  | 5,03  |
| N                                                     | 1,38  | 1,29  | 1,20  | 1,33  | 1,15  |
| S                                                     | 0,33  | 0,61  | 0,42  | 0,60  | 0,94  |
| Зольность, % масс.                                    | 0,005 | 0,02  | 0,01  | 0,1   | 0,04  |
| Массовая доля влаги, %                                | 3,00  | 1,20  | 2,40  | 2,0   | 1,19  |
| Плотность, г/см <sup>3</sup>                          | 1,167 | 1,181 | 1,180 | 1,188 | 1,212 |
| Содержание $\alpha$ – фракции, % масс.                | 4,8   | 4,7   | 7,8   | 2,402 | 4,211 |

После гидрирования и фильтрования в гидрогенизаторе содержание серы снижается на 40-50%. В результате отгонки легких фракций с  $T_{\text{кип}} < 275^\circ\text{C}$  и коксования кубового остатка дистилляции получают коксы с содержанием серы 0,14-0,40%. Исследование микроструктуры коксов показало, что от соотношения водорода к исходному сырью, подготовленному для гидрирования, зависит распределение структурных составляющих кокса и Бср – оценка, характеризующая в целом микроструктуру кокса. На рис. 3 представлены фотографии характерных полей зрения коксов и соответствующие гистограммы распределения структурных составляющих. На рис. 3 (а и б) представлены образцы кокса из гидрогенизаторов смол X-1 и X-2, полученных при соотношении водорода к исходному сырью 250 л/л, а на рис. 3в фотография кокса из гидрогенизатора смолы X-4, полученного в условиях сниженного соотношения водорода к сырью гидрогенизации (175 л/л). Заметно, что в первых двух случаях получены коксы с высокими средними баллами микроструктуры, в которых размеры структурных элементов оцениваются преимущественно баллами 6, 7, 8 и 9 и размер волокнистых игольчатых составляющих в соответствии с ГОСТ 26132-84 составляет от 190 до 600 мкм. Такие коксы являются необходимыми для производства крупногабаритных графитированных электродов, работающих при высоких плотностях тока на печах большой единичной мощности.

Кокс, на рис. 3в представлен широким распределением структурных составляющих: с размерами от 1 до 15 мкм, оцениваемых баллами 1-3, средневолокнистыми и крупноволокнистыми структурами с размерами 15-70 мкм, оцениваемыми баллами 4 и 5 и мелко- и среднеигольчатыми структурами с размерами 70-400 мкм, оцениваемыми баллами 6 и 7. Структур с оценкой 1, 7 и 8 относительно немного. Такой кокс можно отнести к рядовым, и он предназначен в основном для получения анодов алюминиевых электролизеров и электродов мелких сечений, но может быть рекомендован и для производства термопрочных конструкционных графитов, благодаря наличию в его составе изотропных структур, повышающих прочность искусственного графита при изгибе, и структур неизо-тропных, как мозаичных, не имеющих взаимной ориентации, так и ориентированных мелкоигольчатых анизотропных, повышающих тепло- и электропроводность изделий.



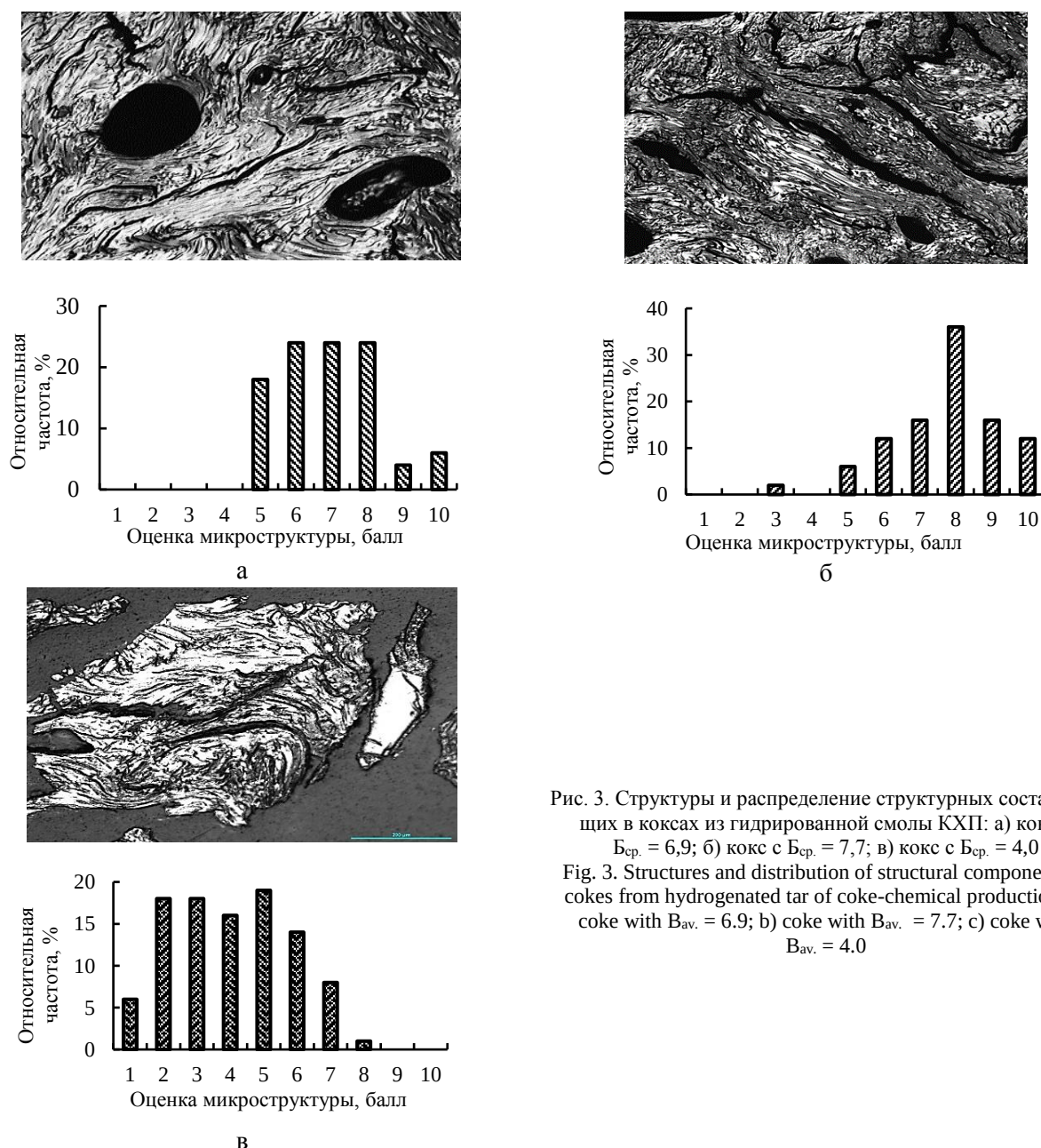


Рис. 3. Структуры и распределение структурных составляющих в коксах из гидрированной смолы КХП: а) кокс с  $B_{cp.} = 6,9$ ; б) кокс с  $B_{cp.} = 7,7$ ; в) кокс с  $B_{cp.} = 4,0$   
 Fig. 3. Structures and distribution of structural components in cokes from hydrogenated tar of coke-chemical production: а) coke with  $B_{av.} = 6.9$ ; б) coke with  $B_{av.} = 7.7$ ; в) coke with  $B_{av.} = 4.0$

### ВЫВОДЫ

1. Разработаны принципиальная схема и лабораторная установка постадийного гидрирования, фильтрации, дистилляции и коксования углеводородного сырья для получения коксов различной структуры.
2. Показана принципиальная возможность получения из каменноугольных смол малосернистых коксов различной структуры и назначения.
3. Содержание короткоструйчатой изотропной и мозаичной волокнистой структуры в игольчатом коксе, полученном в результате карбонизации гидрогенизата, может быть ограничено 13%, а сум-

марное содержание игольчатых структур достигает 87% при величине среднего значения оценки микроструктуры 7-7,7 баллов.

Целенаправленное изменение распределения структурных составляющих и среднего балла микроструктуры позволяет, варьируя соотношение водорода к исходному сырью, на одной установке в различных условиях получать сырье для игольчатого, изотропного или рядового коксов, используемых для рядовых и крупногабаритных графитированных электродов, графитов конструкционного назначения, анодов и катодов электролизных производств.



4. В лабораторных условиях получено сырье для игольчатого кокса, для изотропного и рядового электродных коксов. Получены образцы коксов различной структуры и выданы рекомендации по их использованию для графитированных электродов, графитов конструкционного назначения, анодов и катодов электролизных производств.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Солодова Н.Л., Черкасова Е.И. Тенденции развития нефтепереработки в России. *Вестн. Технол. ун-та*. 2016. Т. 19. № 21. С. 57-63.
2. Габдулхаков Р.Р., Рудко В.А., Ефимов И.И., Спекторук А.А. Оценка качества игольчатого кокса для производства графитированных электродов металлургических печей. *Цветные металлы*. 2022. № 7. С. 46-56. DOI: 10.17580/tsm.2022.07.05.
3. Обзор рынка игольчатого кокса в России, странах ЕАЭС и мире. М.: Инфомайн. 2024. 62 с.
4. Рудко В.А., Габдулхаков Р.Р., Пягай И.Н. Научно-техническое обоснование возможности организации производства игольчатого кокса в России. *Записки Горного института*. 2023. Т. 263. С. 795-809.
5. Кокс нефтяной игольчатый прокаленный марка А (СТО 00148725-009-2015). АО «Газпромнефть-Омский НПЗ».
6. The project of a plant for the production of oil needle cokes (Republic of Bashkortostan). [Electronic resource]. Access: [https://www.fbacs.com/images/Игольч.КОКС%20кратко%202019%20Ишимбай%20\(В-2\).pdf](https://www.fbacs.com/images/Игольч.КОКС%20кратко%202019%20Ишимбай%20(В-2).pdf).
7. Ахметов М.М., Карпинская Н.Н., Теляшев Э.Г. Нефтяной кокс: получение, качество, прокаливание, области использования. Уфа: АО «ИНХП». 2018. 584 с.
8. Обухова А.В., Кузнецова Л.И., Каменский Е.С., Кузнецов П.Н., Авид Б. Получение игольчатого кокса из нефтяного и угольного сырья. *Журн. Сибир. Фед. ун-та. Сер.: Техника и технологии*. 2024. Т. 17. № 6. С. 688-711.
9. Капустин В.М., Глаголева О.Ф. Физико-химические аспекты формирования нефтяного кокса (обзор). *Нефтехимия*. 2016. Т. 56. № 1. С. 3-12. DOI: 10.7868/S0028242116010032.
10. Ахметов М.М. К вопросу о механизме формирования структуры игольчатых коксов. *Мир нефтепродуктов. Вестн. Нефт. компаний*. 2015. № 4. С. 29-35.
11. Капустин В.М., Рудин М.Г. Химия и технология переработки нефти. М.: Химия. 2013. 495 с.
12. Козырь А.Н. Новая концепция развития технологии переработки продуктов коксования на Коксохимическом предприятии АО «ЕВРАЗ НТМК». Матер. XIV Международ. Науч.-техн. Конф. «Наука – образование – производство: опыт и перспективы развития». Екатеринбург: УФУ. 2018. С. 73-81.
13. Blumer G.-P., Collin G., Hoke H. Tar and Pitch. *Industrial Carbon and Graphite Materials: Raw Materials, Production and Applications*. 2021. V. 1. P. 172-210. DOI: 10.1002/9783527674046.ch6\_1\_5.

## REFERENCES

1. Solodova N.L., Cherkasova E.I. Trends in the development of oil refining in Russia. *Vestn. Tekhnol. Univ.* 2016. V. 19. N 21. P. 57-63 (in Russian).
2. Gabdulkhakov R.R., Rudko V.A., Efimov I.I., Spectoruk A.A. Quality assessment of needle coke used in the production of graphiteelectrodes for metallurgical furnaces. *Tsvetnye Metally*. 2022. N 7. P. 46-56 (in Russian). DOI: 10.17580/tsm.2022.07.05.
3. Overview of the needle coke market in Russia, the EAEU countries and the world. M.: Infomayn. 2024. 62 p. (in Russian).
4. Rudko V.A., Gabdulkhakov R.R., Pyagai I.N. Scientific and technical substantiation of the possibility for the organization of needle coke production in Russia. *Zapiski Gornogo Instituta*. 2023. V. 263. P. 795-809 (in Russian).
5. Calcined petroleum needle coke grade A (STO 00148725-009-2015). Gazpromneft-Omsk Refinery JSC. (in Russian).
6. The project of a plant for the production of oil needle cokes (Republic of Bashkortostan). [Electronic resource]. Access: [https://www.fbacs.com/images/Игольч.КОКС%20кратко%202019%20Ишимбай%20\(В-2\).pdf](https://www.fbacs.com/images/Игольч.КОКС%20кратко%202019%20Ишимбай%20(В-2).pdf). (in Russian).
7. Akhmetov M.M., Karpinskaya N.N., Telyashev E.G. Petroleum coke: production, quality, calcination, areas of use. Ufa: JSC "INHP". 2018. 584 p. (in Russian).
8. Obukhova A.V., Kuznetsova L.I., Kamensky E.S., Kuznetsov P.N., Avid B. Production of needle coke from oil and coal raw materials. *Zhurn. Sib. Fed. Univ. Ser. Tekhnika Tekhnol.* 2024. V. 17. N 6. P. 688-711 (in Russian).
9. Kapustin V.M., Glagoleva O.F. Physicochemical aspects of petroleum coke formation (review). *Petrol. Chem.* 2016. V. 56. N 1. P. 1-9. DOI: 10.1134/S0965544116010035.
10. Akhmetov M.M. On the mechanism of formation of the structure of needle cokes. *Mir Nefteproduktov. Vestn. Neft. Kompaniy*. 2015. N 4. P. 29-35 (in Russian).
11. Kapustin V.M., Rudin M.G. Chemistry and technology of oil refining. M.: Khimiya. 2013. 495 p. (in Russian).
12. Kozyr A.N. A new concept for the development of technology for processing coking products at the EVRAZ NTMK Coke Plant. Materials of the XIV International Scientific and Technical Conference "Science – education – production: experience and development prospects". Yekaterinburg: UFU. 2018. P. 73-81 (in Russian).
13. Blumer G.-P., Collin G., Hoke H. Tar and Pitch. *Industrial Carbon and Graphite Materials: Raw Materials, Production and Applications*. 2021. V. 1. P. 172-210. DOI: 10.1002/9783527674046.ch6\_1\_5.

14. Хайрудинов И.Р., Тихонов А.А., Ахметов М.М. Перспектива расширения сырьевой базы для получения игольчатого кокса. *Башир. Хим. журн.* 2011. Т. 18. № 3. С. 103–111.
15. Lin X., Zhang Y., Sheng Z., Huang L., Gao H., Wang C., Wang Y. A new strategy for preparation of high-performance onion-like anode material from coal tar pitch residue. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2022. V. 166. P. 105591. DOI: 10.1016/j.jaap.2022.105591.
16. Park S., Lee S.H., Lee S.M., Lee G., Jung D.-H. Modification of coal tar pitch by solvent extraction for high density C/C composites. *J. Ind. Eng. Chem.* 2024. V. 134. P. 363–370. DOI: 10.1016/j.jiec.2024.01.001.
17. Cao Q., Xie X., Li J., Dong J., Jin L. A novel method for removing quinolone insolubles and ash in coal tar pitch using electrostatic fields. *Fuel.* 2012. V. 96. P. 314–318. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.061.
18. Кузнецов Б.Н., Таран О.П., Кирилец В.М., Черкасова Т.Г., Неведров А.В., Папин А.В. Разработка методов экстракционной очистки каменноугольного пека от  $\alpha$ 1-фракции. *Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия.* 2024. Т. 17. № 2. С. 207–219.
19. Москалев И.В., Тиунова Т.Г., Кисельков Д.М., Петровых А.П., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. Синтетические пеки на основе антраценовой фракции каменноугольной смолы. *Кокс и химия.* 2014. Т. 57. № 11. С. 19–29.
20. Zhang Y., Liu X., Tian M., Zhu Y., Hua C., Zhao X. Generation and characterization of coal-based needle coke produced by the co-carbonization of coal liquefaction pitch and anthracene oil. *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 25860–25871. DOI: 10.1039/d2ra03602a.
21. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б. Новая концепция переработки коксохимической смолы. *Химия твердого топлива.* 2006. № 5. С. 22–29.
22. Бейлина Н.Ю., Заманов В.В., Кричко А.А., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б. Совершенствование технологии переработки каменноугольной смолы. *Кокс и химия.* 2006. № 7. С. 35–36.
23. Кричко А.А., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я., Заманов В.В. Получение и применение псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации и крекинга углеводородного сырья. Сообщение 1. Псевдогомогенные катализаторы, синтез и особенности формирования. *Катализ в промышл.* 2007. № 2. С. 30–36.
24. Кричко А.А., Озеренко А.А., Озеренко Е.А., Фросин С.Б., Зекель Л.А., Малолетнев А.С., Шпирт М.Я., Заманов В.В. Получение и применение псевдогомогенных катализаторов для гидрогенизации и крекинга углеводородного сырья. Сообщение 2. Применение псевдогомогенных катализаторов для глубокой переработки нефтяного и коксохимического сырья. *Катализ в промышл.* 2007. № 3. С. 23–32.
25. Ахметов С.А., Сериков Т.П., Кузеев И.Р., Баязитов М.И. Технология и оборудование процессов переработки нефти и газа. СПб.: Недра. 2013. 868 с.
14. Khairudinov I.R., Tikhonov A.A., Akhmetov M.M. Prospect of the feed base expansion for needle coke production. *Bashkir. Khim. Zhurn.* 2011. V. 18. N 3. P. 103–111 (in Russian).
15. Lin X., Zhang Y., Sheng Z., Huang L., Gao H., Wang C., Wang Y. A new strategy for preparation of high-performance onion-like anode material from coal tar pitch residue. *J. Analyt. Appl. Pyrol.* 2022. V. 166. P. 105591. DOI: 10.1016/j.jaap.2022.105591.
16. Park S., Lee S.H., Lee S.M., Lee G., Jung D.-H. Modification of coal tar pitch by solvent extraction for high density C/C composites. *J. Ind. Eng. Chem.* 2024. V. 134. P. 363–370. DOI: 10.1016/j.jiec.2024.01.001.
17. Cao Q., Xie X., Li J., Dong J., Jin L. A novel method for removing quinolone insolubles and ash in coal tar pitch using electrostatic fields. *Fuel.* 2012. V. 96. P. 314–318. DOI: 10.1016/j.fuel.2011.12.061.
18. Kuznetsov B.N., Taran O.P., Kirilets V.M., Cherkasova T.G., Nevédrov A.V., Papin A.V. Development of methods for extraction purification of coal pitch from the  $\alpha$ 1 fraction. *Zhurn. Sib. Fed. Univ. Ser. Khim.* 2024. V. 17. N 2. P. 207–219 (in Russian).
19. Moskalev I.V., Tiunova T.G., Kisel'kov D.M., Petrovykh A.P., Val'tsifer V.A., Strel'nikov V.N. Synthetic pitches based on the anthracene fraction of coal tar. *Coke Chem.* 2014. V. 57. N 11. P. 429–439. DOI: 10.3103/S1068364X14110076.
20. Zhang Y., Liu X., Tian M., Zhu Y., Hua C., Zhao X. Generation and characterization of coal-based needle coke produced by the co-carbonization of coal liquefaction pitch and anthracene oil. *RSC Adv.* 2022. V. 12. P. 25860–25871. DOI: 10.1039/d2ra03602a.
21. Beilina N.Yu., Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Ozerenko E.A., Frosin S.B. A new concept of coke-chemical resin processing. *Khim. Tverdogo Topliva.* 2006. N 5. P. 22–29 (in Russian).
22. Beilina N.Yu., Zamanov V.V., Krichko A.A., Ozerenko A.A., Ozerenko E.A., Frosin S.B. Improvement of coal tar processing technology. *Koks Khim.* 2006. N 7. P. 35–36 (in Russian).
23. Krichko A.A., Ozerenko A.A., Ozerenko E.A., Frosin S.B., Zekel L.A., Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya., Zamanov V.V. Preparation and application of pseudohomogenic catalysts for hydrogenation and cracking of hydrocarbon raw materials. Message 1. Pseudohomogeneous catalysts, synthesis and formation features. *Katal. Promyshl.* 2007. N 2. P. 30–36 (in Russian).
24. Krichko A.A., Ozerenko A.A., Ozerenko E.A., Frosin S.B., Zekel L.A., Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya., Zamanov V.V. Preparation and application of pseudohomogenic catalysts for hydrogenation and cracking of hydrocarbon raw materials. Message 2. The use of pseudo-homogeneous catalysts for deep processing of petroleum and coke chemical raw materials. *Katal. Promyshl.* 2007. N 3. P. 23–32 (in Russian).
25. Akhmetov S.A., Serikov T.P., Kuzeev I.R., Bayazitov M.I. Technology and equipment of oil and gas refining processes. Spb.: Nedra. 2013. 868 p. (in Russian).

26. Капустин В.М., Тонконогов Б.П., Фукс И.Г. Технология переработки нефти. В 4 частях. Ч. 3: Производство нефтяных смазочных материалов. М.: Граница. 2019. 328 с.
27. <https://www.ros-aro.ru/upload/iblock> [Электронный ресурс].
28. Пешнев Б.В., Бурляева Е.В., Никишин Д.В., Николаев А.И., Кузнецов А.С. Оценка эффективности кавитационной обработки темных нефтепродуктов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 7. С. 103-110. DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7006.
29. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Алхамеди М.Х.И. Кавитационная обработка обводненных нефтепродуктов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2022. Т. 65. Вып. 7. С. 94-99. DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6611.
30. Гайдуклова Б.М., Харитонов С.В. Техника и технология лабораторных работ. СПб.: Лань. 2016. 128 с.
31. Бейлина Н.Ю., Петров А.В. Современные конструкционные материалы на основе графита. Часть 2. Основы технологии, оборудование для производства. Применение конструкционных графитов. М.: МИРЭА – Росс. Технол. Ун-т. 2023. (CD-ROM).
32. Бейлина Н.Ю., Мусалимов Э.М., Фоломеев В.Д., Антонюк С.Н. Влияние кавитации на состав и свойства каменноугольной смолы. Матер. XI Междунар. Молод. Науч.-практ. Конф. «Актуальные вопросы современного материаловедения». Уфа: РИЦ УУНИТ. 2024. С. 14-20.
33. Бейлина Н.Ю., Антонюк С.Н., Фоломеев В.Д. Влияние способов переработки каменноугольной смолы на состав и свойства коксов на ее основе. XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Т. 6. М.: ООО «Буки Веди». 2024. С. 95.
34. Бейлина Н.Ю., Озеренко А.А., Добрякова Н.Н., Антонюк С.Н., Никишин Д.В. Влияние условий переработки углеводородного сырья на структуру и свойства электродного кокса и графита на его основе. Тез. Докл. 16 междунар. Конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». М.: Углеродное общество. 2024. С. 30-31.
26. Kapustin V.M., Tonkonogov B.P., Fuchs I.G. Oil refining technology. In 4 parts. Part 3: Production of petroleum lubricants. M.: Granica. 2019. 328 p. (in Russian).
27. <https://www.ros-aro.ru/upload/iblock> [Electronic resource].
28. Peshnev B.V., Burlyayeva E.V., Nikishin D.V., Nikolaev A.I., Kuznetsov A.S. Assessment of the effectiveness of cavitation processing of dark oil products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 7. P. 103-110 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7006.
29. Nikolaev A.I., Peshnev B.V., Alhamedi M.H.I. Cavitation treatment of watered oil products. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2022. V. 65. N 7. P. 94-99 (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20226507.6611.
30. Gaidukova B.M., Kharitonov S.V. Technique and technologies of laboratory work. SPb.: Lan'. 2016. 128 p. (in Russian).
31. Beilina N.Y., Petrov A.V. Modern graphite-based construction materials. Part 2. Fundamentals of technology, production equipment. Application of structural graphites. M.: MIREA - Russian Technological University. 2023. (CD-ROM). (in Russian).
32. Beilina N.Yu., Muslimov E.M., Folomeev V.D., Antonyuk S.N. The effect of cavitation on the composition and properties of coal tar. Materials of the XI International Youth Scientific and Practical Conference "Topical issues of modern materials science". Ufa: RIC UUNiT. 2024. P. 14-20 (in Russian).
33. Beilina N.Yu., Antonyuk S.N., Folomeev V.D. Influence of coal tar processing methods on the composition and properties of cokes based on it. XXII Mendeleev Congress on General and applied Chemistry. V. 6. M.: LLC "Buki Vedi". 2024. P. 95 (in Russian).
34. Beilina N.Yu., Ozerenko A.A., Dobryakova N.N., Antonyuk S.N., Nikishin D.V. Influence of hydrocarbon processing conditions on the structure and properties of electrode coke and graphite based on it. Abstracts of the report of the sixteenth international conference "Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology". M.: Uglerodnoe obshchestvo. 2024. P. 30-31 (in Russian).

Поступила в редакцию 20.12.2024

Принята к опубликованию 17.02.2025

Received 20.12.2024

Accepted 17.02.2025