

**НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ  
ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ  
МАЛОПИРОЛИЗОВАННЫХ СМОЛ ПРИ  
ФОРМИРОВАНИИ ПЕКА**

© 2011 Скрипченко Н.П. (ОАО «АКХЗ»),  
Банников Л.П., к.т.н.,  
Чешко Ф.Ф., к.т.н. (УХИН),  
Шустиков В.И., д.т.н. (НТУ «ХПИ»),  
Прохач Э.Е., д.т.н. («Военконверс»)

*В статье рассмотрены некоторые аналогии между термохимическими превращениями веществ каменноугольных смол и органических соединений при нагревании без доступа воздуха.*

*In the article investigated the some parallels between chemical processes of tar and organic substances under heating condition in reducing atmosphere.*

Ключевые слова: каменноугольная смола, степень пиролизованности, термические превращения, энергия Гиббса.

.....  
**К**аменноугольная смола представляет собой сложную физико-химическую систему с широким набором свойств [1]. Поэтому при ее дистилляции, а также при термической

обработке каменноугольного пека (без применения воздушного барботажа и других химических инициаторов) процессы термохимического превращения протекают по разнообразным механизмам и с вовлечением большого количества различных компонентов. Для того, чтобы разработать технологические приемы управления таким комплексом процессов в производственных условиях, необходимо в какой-то мере упростить сложность рассматриваемых превращений, используя определенные допущения.

В углехимии, нефтехимии и химии полимеров широко применяются процессы термической переработки смесей органических соединений без доступа воздуха, сопровождающиеся пиролизическими превращениями, термическим разложением веществ и коксообразованием.

Изучение процесса переработки каменноугольной смолы с получением товарных пеков без доступа воздуха позволяет наметить определенные аналоги с другими процессами пиролиза органических веществ, в том числе – пиролиза углей в присутствии органических растворителей, процессами полукоксования и коксования угля, его термодеструкции и деструктивной гидрогенизации. В вышеперечисленных процессах в той или иной мере присутствуют два основных направления:

– образование более простых продуктов (жидких и газообразных) – первичные реакции;

– образование более сложных (твердых) продуктов – вторичные реакции.

Первичные реакции – это, в основном, реакции расщепления, в результате которых образуются вещества с меньшей молекулярной массой, чем исходные компоненты, приводящие к увеличению объема реакционной массы. Протеканию таких процессов способствует снижение давления. Для интенсификации первичных реакций пиролиза в промышленности (например, при производстве этилена и пропилена) сокращают продолжительность

пребывания сырья в пиролизе, а температуру повышают [2].

Вторичные реакции – это реакции образования ароматических и конденсированных ароматических соединений с более высокой молекулярной массой, чем исходные компоненты, приводящие к уменьшению реакционного объема. Преобладанию таких процессов способствует повышение давления [2].

Исходя из вышесказанного, для интенсификации процессов образования высокомолекулярных веществ при переработке каменноугольной смолы (повышение выхода пека) следует применять следующие приемы:

– повышение давления;

– увеличение продолжительности изотермической выдержки;

– снижение скорости нагрева смеси.

Каменноугольные смолы принято различать по степени пиролизованности, отражающей глубину термических превращений, которую они претерпевают в процессе своего формирования в коксовой печи. По этому показателю смолы в определенной степени можно соотнести с углем различной степени углефикации. Каменноугольная смола высокой степени пиролиза в силу более жестких условий превращения в подсводовом пространстве коксовой печи приобрела признаки, сходные с отличительными особенностями углей высокой степени углефикации: повышенные плотность и степень ароматичности, наличие более прочных связей между макромолекулами вещества, более высокое содержание углерода [3, 4].

Если подобное сравнение правомерно, то правомерен и вывод о высокой термической устойчивости высокопиролизированных смол (по аналогии с высокометаморфизированным углем) и низкая термическая устойчивость соответственно низкопиролизированных смол.

Отмечено, что разветвленные полимеры всегда менее термостойки, чем неразветвленные [5]. Низкопиролизированные каменноугольные смолы обладают меньшей плотностью,

более низким содержанием высокоструктурированных компонентов группового состава [6], с повышением плотности смолы увеличивается ее ароматичность [7]. Низкопиролизованные смолы характеризуются сравнительно низкой степенью ароматичности и, соответственно, более разветвленной структурой. Поэтому их термическая устойчивость ниже, а реакционная способность по отношению к термохимическим превращениям выше, чем у высокопиролизованных смол.

По аналогии с процессами деструктивной гидрогенизации углей [8], уже при относительно низких температурах низкопиролизованная смола должна образовывать большое количество диссоциированных осколков молекул, которые насыщаются (гидрируются или метилируются) в момент диссоциации, приобретая предельный характер. Глубина процессов полимеризации и поликонденсации при этом невысока, поэтому образование наиболее высокомолекулярных конденсированных веществ практически не

происходит – продуктами реакций уплотнения являются олигомерные вещества невысокой степени конденсированности. Для таких процессов можно назвать основные технологические факторы, определяющие глубину и скорость химических превращений: температура процесса, давление, продолжительность выдержки при режимной температуре, наличие катализатора. В общем случае, для процессов термохимических превращений угля наиболее важными являются следующие факторы процесса пиролитического превращения угольных материалов и их производных: температура, давление, размер угольных частиц, состав атмосферы, скорость нагрева, тип угольного материала и тип реактора [9].

Учитывая вышеуказанную возможность некоторых аналогий, а также имеющийся объем результатов изучения термохимических превращений компонентов угля, нами была предпринята попытка оценить процессы, протекающие в каменноугольных смолах при их переработке с получением пека.

Таблица 1

Температурные области процесса пиролиза угля

Область пиролиза	Температура, °С	Химические превращения	Продукт	Применение в промышленности
Пиролиз не происходит	<350	гл. обр. испарение	вода и летучие органические вещества	первоначальная стадия процессов
Низкая	400-750	первичная деструкция	газ, смола, жидкость	производство бездымного топлива
Средняя	750-900	вторичные реакции	газ, смола, жидкость и дополнительный водород	производство бездымного топлива и металлургического кокса
Высокая	900-1100	вторичные реакции	газ, смола, жидкость и дополнительный водород	производство бездымного топлива и металлургического кокса
Плазма	>1650		ацетилен, сажа	экономически невыгодно

В качестве объекта настоящего исследования была выбрана смола низкой степени пиролиза, как стабильно производимая в течение нескольких лет на ряде коксохимических заводов Украины. Кроме того имеются сведения [10], что вследствие модернизации коксохи-

мических производств в мире увеличивается доля выработки низкопиролизованных смол. В то же время, низкая степень пиролизованности сырья причиняет ряд затруднений при производстве электродных связующих и пропиточных пеков. В частности, зачастую воз-

никают трудности с накоплением достаточно-го количества высокомолекулярных компонентов, ответственных за выход коксового остатка. С другой стороны, интенсификация процессов уплотнения при переработке смолы может привести к чрезмерному росту массовой доли веществ, нерастворимых в хинолине ( $\alpha_1$ -фракции), что также ухудшает качество пека (особенно пропиточного).

Одной из особенностей поведения низкопиролизованной смолы в процессе нагрева, которая была нами установлена экспериментально, является ее способность образовывать вторичную  $\alpha_1$ -фракцию при высоких ( $\geq 350$  °C) определенных температурах однократного испарения.

Температура процесса является наиболее важным параметром, влияющим на пиролиз органических углеродсодержащих веществ. В табл. 1 приведены температурные области процесса пиролиза угля [9].

Данные таблицы свидетельствуют о том что, пороговая температура начала процессов первичных реакций деструкции молекул угольного вещества составляет 350 °C, что также подтверждается данными [8].

Возникает вопрос о правомерности распространения величины температуры начала превращения углей на компоненты каменноугольной смолы. Для начала превращений, очевидно, необходимо, чтобы энергии, сообщаемой веществу, было достаточно для разрушения наименее прочных связей. Другими словами, первыми протекают такие превращения, которые имеют наименьшую энергию активации. Поэтому эти превращения могут происходить с участием одних и тех же молекул или фрагментов макромолекул, которые находятся как в угле, так и в продукте его пиролиза – каменноугольной смоле. В работе [11] экспериментально доказано, что часть соединений ароматического характера, выделенных из первичной смолы, присутствуют в исходном угле, так как при хроматографии

смолы и пиридинового экстракта угля были идентифицированы одни и те же соединения.

Наиболее вероятные направления химического превращения веществ угля в зависимости от температуры можно определить с помощью величины изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса). Такая оценка позволила установить закономерности расщепления различных структур угля при температуре 500 °C [12].

Практика применения термодинамических расчетов сдерживается отсутствием точных данных значений свободной энергии Гиббса и энтальпии образования органических молекул конденсированных ароматических соединений, содержащих различные кольчатые структуры, гетероатомы, реакционные группы и боковые цепочки. С развитием симуляционных компьютерных программ появилась возможность расчета термодинамических параметров по структурным формулам сложных органических соединений [13].

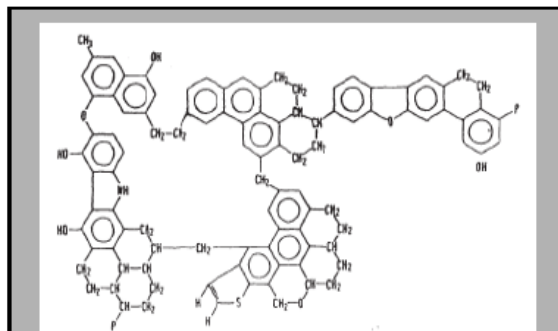


Рис. 1 Модельная молекулярная структура битуминозного угля с высоким выходом летучих веществ (в боковой цепочке P обозначает «полимер»)

Принимая во внимание имеющиеся данные [11] о том, что молекулярная структура модельного вещества смолы может быть идентична фрагменту модельной молекулы угля, нами была взята за основу модель молекулы

угля с высоким содержанием летучих веществ [9] (рис. 1).

Размер фрагмента молекулы угля, выбранный для расчета энергии Гиббса и энтальпии образования, ограничивался возможностью программы.

На рис. 2 представлен исходный фрагмент молекулы угля, принятый в качестве модели вещества смолы. Вместо бокового полимера была принята алифатическая цепочка с насыщенными связями, в качестве возможного направления деструкции была принят отрыв данной алифатической цепочки от ароматической и циклической структуры основного фрагмента.

На рис. 3 показан один из возможных продуктов деструкции исходной молекулярной структуры.

По данным структурным формулам рассчитали стандартные энергии Гиббса ( $\Delta G$ ), а так-

же значения энтальпии образования ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ). Изменение энергии Гиббса реакции по соответствующим данным для индивидуальных реагентов и продуктов реакции рассчитали по известному выражению [14], зависимость изменения энергии Гиббса от температуры рассчитали по формуле:  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$ , КДж/моль при стандартных условиях (25 °С) маловероятна, но является температурозависимой – повышение температуры увеличивает вероятность ее протекания. Как показал расчет, отрыв алифатической цепочки от модельной структуры возможен при отрицательном значении  $\Delta G$ , пороговое значение начала термохимических превращений составляет 321 °С. На рис. 4 приведены результаты расчета зависимости изменения свободной энергии Гиббса от температуры.

Рассматриваемая реакция:

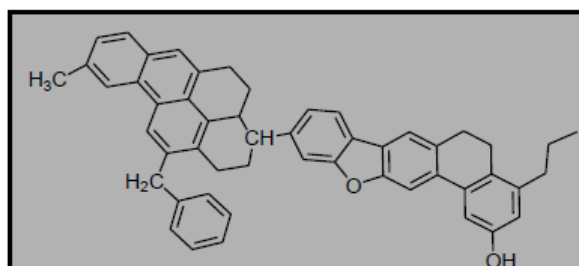
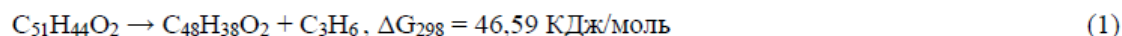


Рис. 2 Модельный фрагмент молекулы угля, взятый за исходную структуру термохимических превращений вещества каменноугольной смолы:

брутто-формула  $C_{51}H_{44}O_2$   
 $\Delta G_{298} = 1082,68$  КДж/моль,  
 $\Delta H_{298} = 360,76$  КДж/моль, молекулярный вес 688,89 а.е.

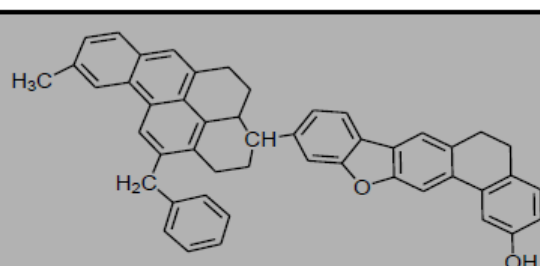


Рис. 3 Продукт распада исходной структуры:

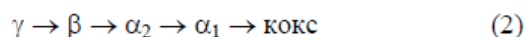
брутто-формула  $C_{48}H_{38}O_2$   
 $\Delta G = 1067,05$  КДж/моль,  
 $\Delta H = 434,15$  КДж/моль,  
 молекулярный вес 646,81 а.е.

Таким образом, одним из возможных превращений компонентов каменноугольной

смолы при ее дистилляции является боковое отщепление алифатических цепочек, термо-

динамически вероятное при температуре выше определенного порогового значения (320-325 °С). Следовательно, при дальнейшем повышении температуры еще более возрастает протекания реакций такого типа, продуктами которых являются весьма подвижные радикалы (ионы) способные инициировать процессы с получением более высокомолекулярных веществ. Вышеизложенное, хорошо коррелирует с экспериментально найденным нами пороговым значением температуры дистилляции смолы, выше которого в невыкипающем остатке отмечается заметный (превышающий аддитивность) прирост массовой доли нерастворимых в хинолине веществ – 340-350 °С.

Упрощенным механизмом взаимных превращений фракций группового состава каменноугольной смолы и пека под действием температуры принято считать линейную последовательную схему [15]:



Изменение группового состава смолы и пека аналогично превращениям при термическом крекинге нефтяного сырья, при которых конечный продукт образуется через стадии образования промежуточных (консекутивные реакции).

Так Тиличев М.Д. и Саханов А.И. [16] предложили следующую схему образования карбоидов при крекинге: ароматические углеводороды → высококипящие конденсированные ароматические углеводороды → асфальтены → карбоиды.

В дальнейшем, при достижении определенной глубины превращения, процесс может привести к образованию кокса. Показателями склонности промышленного сырья к коксообразованию при крекинге нефти является содержание в нем, в частности, сернокислотных смол, а также асфальтенов.

Считается, что именно ароматические соединения ответственны за коксообразование при крекинге нефти. Наиболее устойчивой группой являются голаядерные ароматические

соединения. Сложные по структуре ароматические углеводороды весьма термически устойчивы: например, коронен перегоняется без разложения при температурах намного выше 500 °С [17].

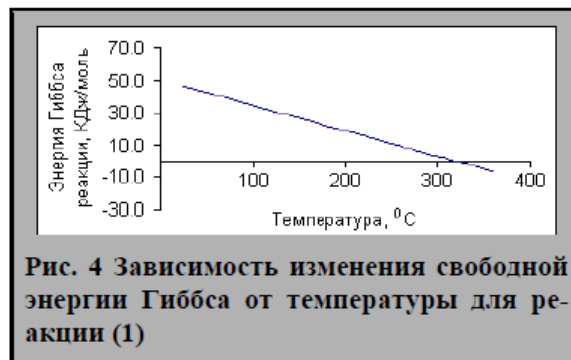


Рис. 4 Зависимость изменения свободной энергии Гиббса от температуры для реакции (1)

Вторую группу ароматических соединений, которая легче поддается расщеплению, составляет группа метилированных и алкилированных соединений. Третья группа наиболее реакционно способных ароматических соединений включает в себя вещества, имеющие в молекуле алифатическую цепочку. Крекинг циклических непредельных углеводородов (инден, стирол) имеет самую высокую скорость образования карбоидов [16].

Так как малопирилизированные смолы имеют более низкую степень ароматичности, они содержат значительные количества весьма реакционноспособных веществ третьей (и возможно, четвертой) групп.

На первом этапе пиролиза конденсированные ароматические соединения претерпевают превращения с образованием низкомолекулярных веществ, входящих в состав так называемой  $\gamma$ -фракции группового состава смол и пеков.

$\gamma$ -фракция (вещества, растворимые в изооктане либо петролейном эфире) является наименее конденсированной органической частью каменноугольных смол и пеков. В нее входит группа соединений, включающих от  $3^{\text{З}}$  до  $6^{\text{III}}$  линейно- и периконденсированных бен-

зольных ядер, а также карбо- и гетероциклические соединения с молекулярной массой 200-280 единиц [16].

При термическом воздействии при получении пека происходит быстрое уменьшение содержания  $\gamma$ -фракции за счет двух основных процессов: испарения и превращения в более высокомолекулярные соединения. Содержание  $\gamma$ -фракции при этом стремится не к нулю, а к определенной пороговой величине. По нашему мнению, наличие такой пороговой величины может служить аргументом в пользу того, что в процессе термического воздействия идут реакции деструкции высокомолекулярных веществ с образованием легких продуктов.

Для, например, процесса получения пропиточного пека из низкопиролизованной смолы необходимо вовлечь как можно большую часть  $\gamma$ -фракции в последовательные превращения с получением наиболее ценной  $\alpha_2$ -фракции. Однако, с точки зрения допущения о

более высокой реакционной способности компонентов низкопиролизованных смол, особенное значение приобретает необходимость «затормозить» процессы уплотнения на определенной стадии – чтобы не допустить накопление во фракционируемой смоле и получаемом исходном пеке веществ, нерастворимых в хинолине.

По аналогии с изменением свойств углей в ряду метаморфизма, можно предположить, что  $\alpha_1$ -фракция малопиролизованных смол структурно менее упорядочена и более реакционноспособна, чем аналогичная составляющая смол больших степеней пиролиза. В табл. 2 представлены данные [16] о свойствах  $\alpha_1$ -фракции смол различной степени пиролизованности.

Меньшая степень конденсированности  $\alpha_1$ -фракции малопиролизованных смол позволяет предположить ее меньшую устойчивость к тяжелым растворителям (хинолин, антрацен) в условиях повышенных температур ( $> 300\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Таблица 2

Свойства  $\alpha_1$ -фракции смол различной степени пиролизованности

Показатели	Степень пиролизованности каменноугольной смолы	
	низкая	высокая
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	1600±30	1650±30
Атомарное отношение С/Н	3,8-4,1	5,6-6,3

Данные, полученные нами ранее [18], показывают, что для смол с содержанием  $\alpha_1$ -фракции больше 3 % величина этого показателя среднетемпературного пека (СТП) практически соответствует значению, рассчитанному по аддитивности (исходя из выхода среднетемпературного пека от массы смолы). Таким образом, при однократном испарении таких смол в промышленных условиях образование дополнительного количества веществ, нерастворимых в хинолине, практически не происходит (несмотря на достаточно высокие температуры нагрева). Что касается смол, которые содержат количества  $\alpha_1$ -фракции на уровне 1-2 %, то для них принцип аддитивно-

сти не соблюдается, и среднетемпературный пек содержит больше веществ, нерастворимых в хинолине, чем показывает расчет значения этого показателя при допущении, что дополнительная  $\alpha_1$ -фракция в процессе разгонки не образуется.

В этом плане показательны результаты разгонки низкопиролизованной каменноугольной смолы (массовая доля  $\alpha_1$ -фракции – 1,6 %) при температуре жидкой фазы, равной 350 °С.

В таких условиях нами была наработана лабораторная партия СТП со следующими характеристиками:

- выход невыкипающего остатка, % 69,5
- температура размягчения, °С 39,0

– выход летучих веществ, %	74,0
– массовая доля $\alpha_1$ -фракции, %	1,8
– массовая доля $\alpha$ -фракции, %	14,0

Обращает на себя внимание тот факт, что расчетное (аддитивное) значение массовой доли  $\alpha_1$ -фракции в полученном СТП составляет 2,3 %, т.е. заметно выше фактического. По нашему мнению, это можно считать доказательством того, что при термофракционировании низкопиролизованых смол в указанных температурных условиях могут протекать процессы как накопления, так и снижения массовой доли  $\alpha_1$ -фракции.

Можно предположить, что при использованных нами условиях разгонки смолы происходит частичное растворение наиболее «легких» составляющих  $\alpha_1$ -фракции в других компонентах смолы – например, в антраценовой фракции. Здесь следует упомянуть, согласно некоторым зарубежным методикам этот показатель может определяться с использованием в качестве растворителя не хинолина, а антрацена [15]; температура же термофракционирования существенно выше аналогичного пока-

зателя аналитического процесса (следовательно, выше и растворяющая способность).

Еще одним фактором может быть разрушение первичных агрегатов  $\alpha_1$ -фракции. Такими называют углеродистые частицы, слипшиеся в общем образовании в процессе формирования физического состава смолы – в т.ч. за счет попадания между ними более низкомолекулярной частицы [19, 20]. При растворении «скрепляющей» частицы такой агрегат может распадаться на мелкие частицы, которые, проходя сквозь поры фильтра при анализе, перестают определяться как нерастворимые в хинолине вещества [21].

Присутствие антраценовой фракции в пеке оказывает также влияние на термохимические превращения вещества, так как на скорость протекающих при этом процессов влияет растворитель [8]. Последний выполняет роль сольватирующего агента для исходных, промежуточных и конечных продуктов реакции, в процессе сольватации может происходить как ослабление, так и упрочнение химических связей [22].



Рис. 5 Фотографии веществ, нерастворимых в хинолине, выделенные из остатков после разгонки низкопиролизованной каменноугольной смолы при температуре однократного испарения: а – 320 °С; б – 340 °С; в – 360 °С

Для проверки высказанных допущений нами были предприняты исследования на сканирующем электронном микроскопе нерас-

творимых в хинолине осадков, выделенных по аналитической методике из невыкипающих продуктов низкопиролизованной смолы, по-



лученных при различных температурах испарения (рис. 5). Обнаружено, что нерастворимые в хинолине вещества остатков, полученных при температурах 320 и 340 °С, представлены индивидуальными частицами и их простейшими – в основном, двухчленными – агрегатами. При повышении температуры однократного испарения в составе нерастворимого осадка появляются более сложные образования (рис. 5, в).

Отмеченный эффект может объясняться как наличием в остатке при пониженных (320 и 340 °С) температурах дополнительного количества тяжелого растворителя (антраценовой фракции), так и повышенной реакционной способностью наиболее высокомолекулярной части низкопиролизованной каменноугольной смолы при температурах более 350-355 °С.

#### Выводы

Выполненный комплекс теоретических и практических исследований и анализ типов термохимических превращений, которые могут протекать на стадии термофракционирования каменноугольной смолы низкой степени пиролиза, позволяет прийти к двум основным выводам:

1. Смолы низкой степени пиролиза в условиях технологической стадии термического фракционирования при температуре выше 350 °С обладают склонностью к образованию вторичных нерастворимых в хинолине веществ;

2. При технологическом формировании группового состава электродного связующего либо пропиточного пека протекающие термические превращения компонентов каменноугольной смолы и исходного (среднетемпературного) пека лежат в низкой области пиролиза. Следовательно, исходя из существующих представлений, наиболее действенными факторами управления упомянутыми процессами являются температура, давление и продолжительность выдержки сырья при заданных условиях.

#### Библиографический список

1. Ковалев Е.Т. *Научные основы и технология переработки высококипящих фракций каменноугольной смолы с получением полициклических углеводородов* / Ковалев Евгений Тихонович. – Харьков: Контраст, 2001. – 216 с.

2. Мухина Т.Н. *Пиролиз углеводородного сырья* / Мухина Т.Н., Барабанов Н.Л., Бабаиш С.Е. – М.: Химия, 1987. – 240 с.

3. Питюлин И.Н. *Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов* / Питюлин Игорь Наркиссович. – Харьков: ИПЦ Контраст, 2004. – 480 с.

4. Гоголева Т.Я. *Химия и технология переработки каменноугольной смолы* / Гоголева Т.Я., Шустиков В.И. – М.: Металлургия, 1992. – 256 с.

5. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров* / Тагер Анна Александровна. – М.: Госхим-издат, 1963. – 528 с.

6. *Справочник коксохимика. Т. 3. Улавливание и переработка химических продуктов коксования* [под ред. Ковалева Е.Т.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 450 с.

7. McHenry E.R. *Industrial Pitch Quality of the Future* / McHenry E.R. // *Proceedings of the Fourth Australasian Aluminum Smelter Technology Workshop*. – Sydney, Australia, Oct. 25-30, 1992.

8. Аронов С.Г. *Комплексная химико-технологическая переработка углей* / Аронов С.Г., Скляр М.Г., Тютюнников Ю.Б. – К.: Техника, 1968. – 262 с.

9. Radenovich A. *Pyrolysis of coal* / Radenovich A. // *Chem. Ind.* – 2006. – № 55 (7-8). – P. 311-319

10. Сидоров О.Ф. *Перспективы производства и совершенствования потребительских свойств каменноугольных электродных пеков* / Сидоров О.Ф., Селезнев А.Н. //

Журнал Российского химического общества им. Д.И.Менделеева. – 2006. – Т. L. – № 1. – С.16-24.

11. Лоскутова Е.Н. Исследование состава первичного дегтя газового угля в зависимости от предварительной термообработки / Лоскутова Е.Н., Герман Н.М. // Процессы термического превращения каменных углей. Сб. научн. тр. – Новосибирск: Наука, 1968. – С. 227-235.

12. Камнева А.И. Химия горючих ископаемых / Камнева А.И. – М.: Химия, 1974. – 272 с.

13. Joback K.G. Estimation of Pure-Component Properties from Group-Contributions / Joback K.G., Reid R.C. // Chem. Eng. Commun. – 1987. – № 57. – P. 233-243.

14. Каранетьяниц М.Х. Химическая термодинамика / Каранетьяниц М.Х. – М.: Химия, 1975. – 584 с.

15. Привалов В.Е. Каменноугольный пек. Производство, переработка, применение / Привалов В.Е., Степаненко М.А. – М.: Металлургия, 1981. – 208 с.

16. Тиличев М.Д. Химия крекинга / Тиличев М.Д. – М.: Гостоптехиздат, 1941. – 267 с.

17. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Крекинг нефтяного сырья и переработка углеводородных газов. Ч. 2. / Смидович Е.В. – М.: Химия, 1980. – 328 с.

18. Скрипченко Н.П. О возможности производства протиточного пека без стадии

очистки каменноугольной смолы / Скрипченко Н.П., Чешко Ф.Ф., Банников Л.П., Рудкевич М.И. // Углехимический журнал. – 2010. – № 5-6. – С. 55-59.

19. Чешко Ф.Ф. Микроскопические исследования  $\alpha_1$ -фракции каменноугольных смол / Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Нестеренко С.В. [и др.] // Пути повышения эффективности исследования углей, процессов и продуктов их переработки: тезисы докладов V всес. научно-технич. конфер. молодых ученых и специалистов. – Свердловск, 1988. – С. 59.

20. Romovacek G.R. Estimating the concentration of secondary quinoline insolubles / Romovacek George R. // Carbon. – 1986. – Vol. 24. – № 4. – P. 417-422.

21. Чешко Федір Федорович. Дослідження та розробка способів спрямованого формування властивостей кам'яноугільних пеків різного призначення: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів» / Федір Федорович Чешко. – Харків, 1997. – 24 с.

22. Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии / Райхардт К. – М.: Мир, 1991. – 763 с.

Рукопись поступила в редакцию 25.11.2010

Как  
получить

Единственный в Украине специализированный научно-технический журнал, охватывающий все аспекты переработки угля.

ул. Веснина 7, 61023 Харьков, Украина,  
тел. (057) 704-1319, факс (057) 704-1323,  
E-mail: [nto@ukhin.org.ua](mailto:nto@ukhin.org.ua)

«УглеХимический  
журнал»