

УДК 662.749

ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОБЩЕНИЕ ПРОЦЕССА КОКСООБРАЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ТОПЛИВА

Д. Д. Русчев

Рассмотрены наиболее важные представления о коксообразовании различных видов твердого и жидкого топлива. Приведены теоретические данные, обобщающие процессы термической деструкции модельных органических соединений и полимеров. Сделан анализ процессов коксования различных нефтепродуктов, каменноугольной смолы и их смесей с тощими слабоспекающимися углями. Представлены данные о пластическом состоянии и спекании углей различной степени метаморфизма. Приведены соображения о процессе спекания лигнитов и влиянии вида и происхождения бурого угля на физико-механические показатели кокса. Даны формулы для вычисления выхода химических продуктов при коксовании каменных углей и прогнозирования свойств кокса.

Библиография — 94 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1844
2. Исследование коксообразования в модельных органических соединениях и полимерах	1846
3. Механизм коксообразования смоляного кокса	1849
4. Пластическое состояние, спекание и степень метаморфизма	1852
5. Коксование углемасляных смесей	1855
6. Спекание лигнитов и коксообразование смесей каменного и бурого углей с маслообразными добавками	1857
7. Выходы химических продуктов из каменного угля, свойства и структура кокса	1860

1. Введение

Теоретические вопросы, связанные с процессами коксообразования, рассматриваются обычно, с одной стороны, в связи с получением металлургического кокса, с другой стороны — с производством кокса из тяжелых нефтяных фракций и смолообразных продуктов переработки каменных углей. Первое, более старое, направление науки отдает предпочтение физическим и коллоидным процессам, второе — обращает исключительно внимание на химизм процессов.

Мук¹ считает, что коксообразование протекает в несколько стадий. При нагревании уголь размягчается и приобретает пластичность, обуславливающую различные состояния, от самого слабого слипания до полного расплавления. Мук связывает вспучивание со степенью расплавления и скоростью отверждения: выделяющиеся газы раздувают размягченную массу и, если стенки пор, которые пронизывают эту массу, достаточно прочны, то они не ломаются до того момента, когда происходит отверждение. Веддинг и Рао² отрицают возможность расплавления угля и объясняют коксообразование термическим разложением углеводородных и смолообразных компонентов угля, при котором выделяются свободный углерод и сложные, богатые углеродом, тугоплавкие соединения, которые откладываются на частичках угля и соединяют их в монолитные куски кокса. Зиммерсбах³ поддерживает гипотезу о расплавлении

нии, но необоснованно принимает, что в каменном угле содержатся две модификации: «спекающийся» и «тощий» угли, которые в определенных условиях могут переходить одна в другую.

Предпринимались очень неудачные попытки связать способность углей к коксованию с данными их элементарного анализа. Интересные соображения были высказаны Зиммерсбахом⁴, который считает, что содержание водорода и кислорода играет гораздо более важную роль, чем содержание углерода. Если каменный уголь очень богат водородом, и кислородом (бурый уголь) или очень беден этими элементами (антрацит), то он не коксуется. Автор⁴ допускает, что существуют верхняя и нижняя границы содержания H и O, за пределами которых коксообразование невозможно.

В годы между двумя мировыми войнами было опубликовано большое число работ⁵⁻¹⁰, авторы которых связывают спекание и коксообразование с наличием битумов в угле. Верл и Кьорбен¹¹ приходят к выводу, что битумы, которые в процессе коксования отгоняются при более высоких температурах, обуславливают образование неспекшегося кокса. Если битумы распадаются при температуре ниже температуры их кипения, они могут превратиться в вещества, цементирующие остальную часть угля, и образовать прочный кокс. Необходимо отметить, что роль и значение битумов и их компонентов для выяснения процессов коксообразования ставятся под сомнение некоторыми исследователями¹²⁻¹⁴. Полемику по этому вопросу можно объяснить различными условиями, при которых извлекаются битумы, и отсутствием надежного унифицированного метода для характеристики прочности и структурных свойств кокса.

В последние десятилетия, на основании новых экспериментальных данных, полученных при использовании современных методов, появились другие интерпретации процессов спекания и коксообразования. Илингворт¹⁵ и Мот¹⁶ обратили внимание на адсорбцию и смачивание неплавких гуминовых веществ расплавленными битумами и создали «цементационную» гипотезу, которая была развита Сапожниковым¹⁷ как гипотеза о «слипании». Яковлев¹⁸, Онусайтис¹⁹, Аронов²⁰ и Пермитина²¹ также рассматривают спекание и коксообразование с физической и физико-химической точек зрения, связывая эти процессы с расплавлением, растворением, диспергированием, смачиванием и др. Интересны попытки Шапиро²², Кустова²³ и других советских авторов объяснить образование кокса с позиций коллоидной химии.

Общим недостатком всех рассмотренных до сих пор гипотез является недооценка роли и значения химических процессов при коксообразовании. Одибер²⁴ рассматривает образование кокса как сложный химический процесс, при котором получается ряд новых тугоплавких соединений. При постепенном повышении температуры каменный уголь превращается в непрерывно изменяющуюся систему жидкой, твердой и газообразной фаз и, наконец, полностью переходит в твердое состояние. Панченко и Клопотов²⁵ считают, что химические процессы связаны с выделением H_2O и CO_2 , причем получают новые пластичные продукты. По мнению Аронова и Нестеренко²⁶, спекание и коксообразование зависит от соотношения углеводородных и кислородных соединений в пластичных продуктах и от поликонденсационных процессов. Ангелова и Лазаров²⁷ установили, что пластическое состояние характеризуется увеличением содержания кислородных функциональных групп из-за термической деструкции эфирных и других связей.

В последние годы в Советском Союзе была проведена широкая дискуссия по вопросам, связанным с процессами спекания и коксообразова-

ния²⁸⁻³². Она ясно показала, что слова Зимерсбаха³³: «Причина спекания угля является проблемой, которая, независимо от всех приложенных усилий к ее разрешению, все еще ждет своего окончательного решения» и в настоящее время актуальны.

2. Исследование коксообразования на модельных органических соединениях и полимерах

При изучении коксования индивидуальных органических соединений Тиличев³⁴ установил, что скорость коксообразования растет с увеличением молекулярной массы ароматического ядра циклических ненасыщенных углеводородов. Быстрее всего коксуются ароматические углеводороды без заместителей. Для изучения механизма коксообразования были проведены дифференциально-термические и термогравиметрические исследования³⁵ модельных органических соединений, большинство которых являются продуктами переработки каменного угля и выделенными из каменноугольного дегтя (табл. 1). Полученные результаты показывают, что самое высокое коксовое число получено при пиролизе труксена и дифлуоренила, имеющих наибольшую молекулярную массу, плавящихся при высокой температуре и кипящих при температуре выше 500°.

Сравнительно быстро протекает образование кокса из хризена, пирена и бразана, молекулы которых состоят из конденсированных ароматических циклов (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Физические постоянные и коксообразующая способность используемых модельных органических соединений

Соединение	Молекулярная масса	Т. пл. °С	Т. кип. °С	Коксовое число, %	Время, необходимое на образование 1% кокса, мин.
<i>n</i> -Докозан	310,6	44,9	380	0,092	1177
Нафталин	128,2	80	218	0,110	963
2,6-Диметилнафталин	156,0	111	262	0,031	3419
Флуорен	166,0	116	299	0,192	552
Дифлуоренил	330,4	249	500	17,485	6
Пирен	202,2	150	394	3,903	27,2
Хризен	228	255	441	4,025	26,3
Труксен	342	369	550	71,063	1,5
Бразан	218,2	205	395	2,064	51,5
о-Оксибифенил	170,2	59	286	следи	бесконечн.
2-Оксо-4-метилхинолин	159,2	240	390	0,038	2790
Карбазол	167,2	245	353	0,985	108

Совершенно по-другому протекает пиролиз *n*-докозана, нафталина, 2,6-диметилнафталина, о-оксибифенила и 2-оксо-4-метилхинолина. Их коксовые числа исключительно малы, а время, затраченное на образование 1% кокса колеблется от 963 мин. (нафталин) до бесконечности (о-оксибифенил).

К интересному заключению можно прийти при сопоставлении дифференциально-термических (ДТА) и термогравиметрических (ТГ) кривых *n*-докозана и нафталина (рис. 1а и б). Кривые ДТА этих соединений начинаются эндотермическими эффектами, которые обуславливают-

ся их переходом из твердого в жидкое состояние. Для *n*-докозана очень характерен следующий экзотермический эффект с максимумом при 245°, в то время как потери веса из-за испарения и термодеструкции начинаются выше 280° и сопровождаются эндотермическим эффектом при 309°. Сублимация нафталина, которая начинается при 150°, протекает особенно интенсивно между 190 и 210° и обуславливает эндотермический эффект. От 195 до 210° вес образца уменьшается приблизительно на 90%.

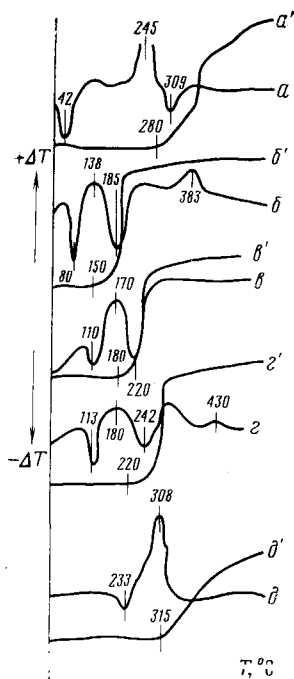


Рис. 1. Кривые ДТА и ТГ *n*-докозана (*a*, *a'*), нафталина (*b*, *b'*), 2,6-диметилнафталина (*c*, *c'*), флуорена (*d*, *d'*) и дифлуоренила (*e*, *e'*)

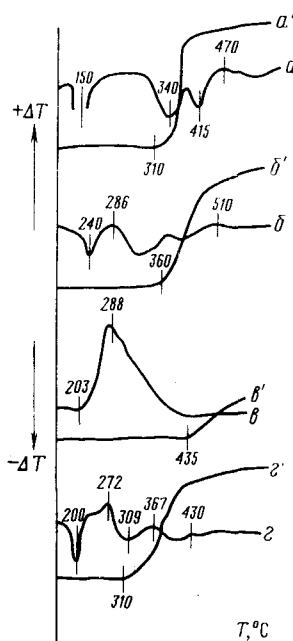


Рис. 2. Кривые ДТА и ТГ пирена (*a*, *a'*), хризена (*b*, *b'*), флуорена (*c*, *c'*), бензена (*d*, *d'*)

На кривой ДТА флуорена (рис. 2, *b*) наблюдается огромный экзотермический эффект с максимумом при 188°, в то время как изменения в весе начинаются только выше 435°, что подчеркивает значение, которое имеют при коксообразовании экзотермические полимеризационные и поликонденсационные процессы, протекающие в интервале от 200 до 430°. В том же температурном интервале бензол (рис. 2, *d*) дает два экзотермических эффекта.

Для выяснения процессов, протекающих при спекании и коксообразовании, очень важно исследовать поведение целлюлозы, восков, смол и других компонентов растений — углеобразователей, которые в более или менее измененном виде играют значительную роль при формировании кокса. При термообработке этих углеобразователей и других просто построенных модельных природных или синтетических высокомолекулярных веществ можно получить очень интересные сведения о течении процессов термодеструкции при спекании угля и его превращении в кокс. Красюков³⁶ установил, что при коксовании полиэтилена и полипропилена первый не образует коксового остатка, а из второго получа-

ется 16,2% кокса, который по текстуре, механическим и электрическим свойствам оказывается одинаковым с нефтяным коксом.

При исследованиях механизма коксообразования были проведены аналогичные опыты с кумарон-инденовыми смолами, карнаубским воском, техническим парафином, каменноугольной смолой, целлюлозой, канифолью и др.^{37, 38}. На рис. 3 приведены некоторые результаты. Они

показывают, что характерные эндотермические эффекты кумароно-инденовой смолы и канифоли (358 и 288°) возникают в результате термической деструкции, связанной с выделением летучих продуктов. У карнаубского воска (рис. 3, в, в') пиролизические процессы начинаются только выше 370°, поэтому эндотермический эффект наблюдается при 402°.

Образование твердого коксового остатка из технического парафина (рис. 3, г, г'), в основном заканчивается до 495°. Коксовое число (6,516%) во много раз больше коксового числа *n*-докозана (0,092%). Это означает, что при пиролизе смеси парафиновых углеводородов создаются более благоприятные условия для ускорения процессов коксообразования. Особенно интересна кривая ДТА каменноугольной смолы (рис. 3, е), которая характеризуется огромным экзотермическим эффектом в температурном интервале между 248 и 300°. Термическая обработка этой смеси многочисленных высокомолекулярных сильно ароматизированных и высококипящих (выше 400°) соединений приводит к заметным изменениям в весе только выше 325°, что связано с поглощением тепла. Кривые ДТА и ТГ труксена и каменноугольной смолы очень близки. Наличие плато на кривой ДТА смолы можно объяснить наложением нескольких экзотермических эффектов, подобных

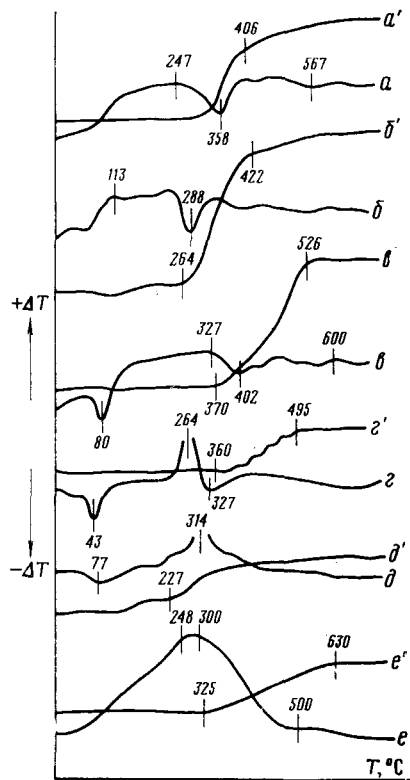


Рис. 3. Кривые ДТА и ТГ кумароно-инденовой смолы (а, а'), канифоли (б, б'), карнаубского воска (в, в'), парафина (г, г'), целлюлозы (д, д') и каменноугольной смолы (е, е').

экзотермическим эффектам труксена с максимумом в температурном интервале 248—300°, что видно из предложенной гипотетической схемы (рис. 4).

Из парафиновых углеводородов, как и из ароматических углеводородов, возгорающихся ниже температуры деструкции, образуется очень малое количество коксового остатка, состоящего из высококонденсированных ароматических соединений. Гетероциклические ароматические соединения, содержащие кислород и азот, обычно вступают в полимеризационно-конденсационные процессы, которые приводят к образованию твердых, богатых углеродом, нелетучих сильноароматизированных продуктов, составляющих кокс. Высокомолекулярные, тугоплавкие и кипящие при высоких температурах ароматические соединения еще до начала деструкции и испарения претерпевают интенсивные экзотермические

процессы полимеризации и поликонденсации, характеризующиеся экзотермическими эффектами с максимумом в температурном интервале 250—310°. Они дают большое количество твердого, нелетучего конденсированного остатка, который образует основную массу кокса.

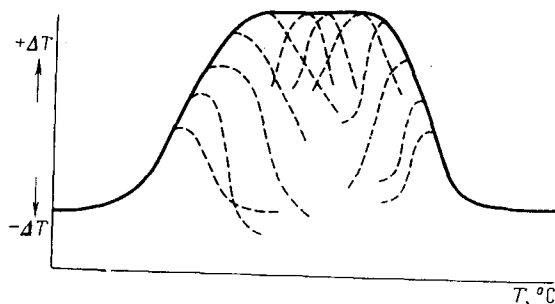


Рис. 4. Суммарная кривая ДТА смеси соединений.

3. Механизм коксообразования смоляного кокса

Исследования коксования различных видов дегтя, смол и тяжелых углеводородных продуктов и изучение свойств полученного из них кокса дают возможность получить дополнительные сведения о процессах и механизме коксообразования³⁹⁻⁴⁶. Данные бумажной хроматографии пока-

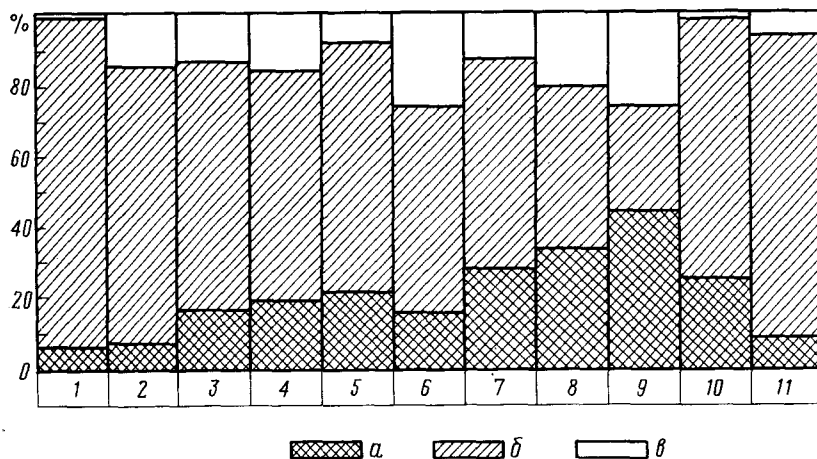


Рис. 5. Материальный баланс коксования нефти (1), мазута (2), вакуумного гудрона (3), кислого гудрона (4), мазута из горючих сланцев (5), газогенераторного дегтя (6), смолы из газогенераторного дегтя (7), коксового дегтя (8), смолы из каменноугольного дегтя (9), букowego дегтя (10) и стеаринового пека (11); а — кокс, б — дистиллат, в — газы

зывают, что в вакуумном и кислом гудроне доминируют силикагелевые смолы и асфальтены, в мазуте — керогены и карбены, а в коксовом дегте — асфальтены.

На диаграмме (рис. 5) показаны выходы кокса, жидкого дистиллата и газов, которые получают при коксовании этих продуктов в лабораторных условиях. В табл. 2 приводятся важнейшие характеристики коксового остатка. Различия в твердости, пористости и плотности полученного кокса являются результатом разного химического состава исходно-

го сырья, подвергнутого коксованию. Из богатых парафиновыми углеводородами газогенераторного дегтя и стеаринового пека получается кокс с наименьшей плотностью, в то время как сильно ароматизированные

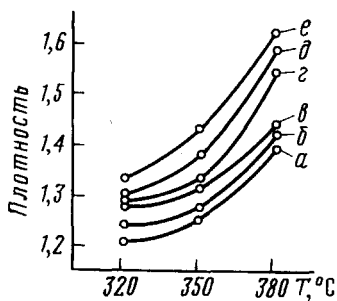


Рис. 6

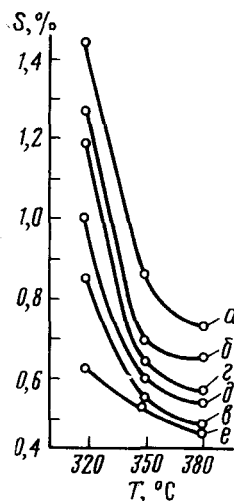


Рис. 7

Рис. 6. Изменение плотности пека в зависимости от температуры ($^{\circ}\text{C}$), расхода воздуха ($\text{л/кг}\cdot\text{час}$) и продолжительности нагревания (час): а — 20/3; б — 50/3; в — 80/3; з — 20/6; д — 50/6; е — 80/6; нефти (а), вакуумного гудрона (б), кислого гудрона (в), мазута из горючих сланцев (з), коксового дегтя (д), газогенераторного дегтя (е) и полукоксосового дегтя (ж).

Рис. 7. Влияние температуры ($^{\circ}\text{C}$), расхода воздуха ($\text{л/кг}\cdot\text{час}$) и продолжительности нагревания (час) на среднее содержание пека: а — 30/3; б — 50/3; в — 80/3; з — 20/6; д — 50/6; е — 80/6.

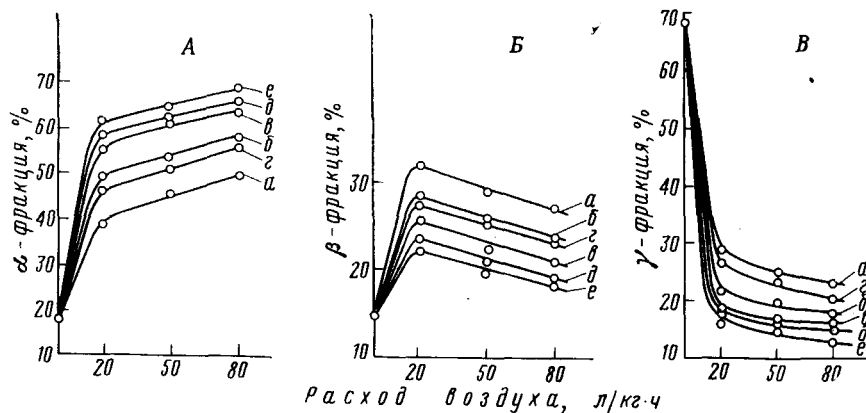


Рис. 8. Влияние расхода воздуха на содержание α -фракции (А), β -фракции (Б) и γ -фракции (В) в пеке. Температура ($^{\circ}\text{C}$) и продолжительность нагревания (час): а — 320/3; б — 320/6; в — 320/9; з — 350/3; д — 350/6; е — 380/3.

продукты, например каменноугольный деготь и вакуумный гудрон, дают смоляной кокс с большой плотностью. Эти различия подтверждаются и проведенным рентгено-структурным анализом.

ТАБЛИЦА 2

Физические показатели смоляного кокса

Исходное сырье	Показатели			
	Плотность		Пористость, %	Твердость, сек.
	кажущаяся	истинная		
Нефть (тюленовская)	0,75	1,23	39,0	180
Мазут из тюленовской нефти	0,84	1,50	44,6	190
Вакуумный гудрон из тюленовской нефти	0,96	1,67	42,6	200
Кислый гудрон	0,75	1,30	40,0	235
Мазут (из горючих сланцев)	0,77	1,40	27,5	165
Газогенераторный деготь	0,63	1,08	41,7	125
Смола из газогенераторного дегтя	1,01	1,53	33,4	300
Каменноугольный деготь	0,99	1,74	43,0	170
Смола из каменноугольного дегтя	1,26	1,46	15,0	240
Буковый деготь	0,39	1,55	75,0	85
Стеариновый пек	0,65	1,09	39,5	305

Чтобы выяснить химизм и механизм образования смоляного кокса, были проведены систематические исследования изменений свойств и химического состава каменноугольной смолы при ее окислительной деструкции и коксовании^{47, 48} (см. рис. 6, 7 и 8).

Микроструктура смоляного кокса, полученного при 450°, не показывает существенных изменений по сравнению с исходным сырьем. Резкое

ТАБЛИЦА 3

Физико-химические показатели смоляного кокса, полученного при различных температурах

Результаты технического, элементарного и функционального анализа	Конечная температура коксования,		
	450°	500°	550°
Выход летучих веществ, %	18,30	10,40	6,35
Элементарный состав, %:			
C	86,30	90,40	93,95
H	3,60	2,95	1,90
O	6,67	2,52	0,26
S	0,94	1,41	1,09
N	2,49	2,72	2,80
Функциональные кислородные группы, мг-экв/г:			
гидроксильные	0,12	0,23	0,00
карбоксильные	0,17	0,01	0,00
карбонильные	0,18	0,44	0,51

изменение наступает при 500°, когда получается блестящий светлый кокс, с сильным анизотропным эффектом и вторичной структурой. В таком коксе наблюдается большое число пор круглой и овальной формы. Важнейшие физико-химические показатели смоляного кокса приводятся в табл. 3.

Из данных табл. 3 видно, что соединения, содержащие карбоксильные функциональные группы, особенно интенсивно декарбоксилируются в температурном интервале от 450 до 500°, причем смоляной кокс, полученный при 550°, уже не содержит карбоксильных групп. Содержание гидроксильных групп увеличивается, достигает своего максимума при 500° и полностью исчезает при нагревании до 550°. Они образуются при

разрыве эфирных связей и исчезают в результате поликонденсационных процессов, которые приводят к формированию смоляного кокса. Течение подобных процессов было доказано термогравиметрическими исследованиями индивидуальных и высокомолекулярных модельных соединений. Типичными для химической структуры смоляного кокса являются карбонильные функциональные группы, содержание которых непрерывно увеличивается в исследуемом температурном интервале, в то время как в исходной смоле, подвергнутой коксованию, они вообще не были обнаружены⁴⁸. В ИК-спектре смоляного кокса, полученного при 450°, значительно уменьшается интенсивность полос в области 770—960 см⁻¹ и почти исчезают максимумы при 1450 и 1613 см⁻¹. Это подтверждает, что протекает поликонденсация бензольных ядер.

Проведенные исследования показывают, что с увеличением молекулярной массы и количества соединений, содержащих конденсированную ароматическую систему (асфальтены, карбены и др.) в коксуемых продуктах растет выход смоляного кокса, его кажущаяся и истинная плотность и твердость. Образование пор наступает между 450 и 500°, причем получается смоляной кокс различной пористости (от 15,0 до 75,0%), которая также зависит от химического состава коксуемых продуктов. Формирование смоляного кокса связано с декарбоксилизацией существующих СООН-групп, с постепенным образованием новых гидроксильных групп (с максимумом при 450°) в результате разрыва существующих эфирных групп и поликонденсации ОН-групп. Типичны для химической структуры смоляного кокса карбонильные группы, содержание которых растет с повышением температуры.

4. Пластическое состояние, спекание и степень метаморфизма

При исследованиях пластического состояния и спекания каменного угля с различной степенью метаморфизма^{49—51} были получены очень интересные данные, способствующие созданию общей теоретической концепции, объясняющей процессы, протекающие при коксообразовании. Был подобран ряд проб каменного угля из Балканского бассейна. Результаты пиролиза показали, что выход летучих веществ из этого угля колеблется между 40,7 и 13,7% при толще пластического слоя от 23 до 0 мм. Петрологический анализ⁵² показал, что в исходных углях преобладает витринит (69—76%), содержание инертинита колеблется от 8 до 12%, экзинита очень мало (следы до 1%).

Изменение петрографического состава, наблюдаемое при стадийном коксовании газового угля из рудника «Лев», показало, что витринит (основная масса) остается однородным и изотропным (до 400—430°). При 470° в нем обнаруживается вторичная точечная структура, он приобретает блестящий серо-белый цвет, выше 600° проявляет плеохроизм и анизотропность. Кутикулы начинают изменяться еще при появлении пластического состояния (400—430°), причем постепенно становятся более тонкими и трудно заметными и окончательно исчезают при 470°. Фюзен и семифюзен остаются без изменений даже при 625°. Они не играют активной роли при образовании пластической фазы и спекании угля. В температурном интервале от 570 до 625° границы между этими инертными ингредиентами и основной витринизированной массой начинают становиться неясными.

Единичные поры начинают появляться еще при 400°, но образование пор становится особенно интенсивным при температуре от 470 до 500°, когда пластическая фаза переходит в фазу полуккокса. Процентное содержание пор является особенно высоким при 570—625°, когда наблю-

даются тесно расположенные, большие и, чаще всего, бесформенные поры, образованные, вероятно, слиянием нескольких меньших пор.

При коксовании жирного угля выделяется значительное количество жидких продуктов — до 400° , причем термодеструктивные процессы в основном заканчиваются до 460° (рис. 9, А). Образующаяся пластичная фаза имеет небольшую вязкость и оказывает большое сопротивление (до 1320 мм водяного столба) проходящим через нее газам (рис. 9А, кривая 1). От 400 до 430° пиролиз становится особенно интенсивным при

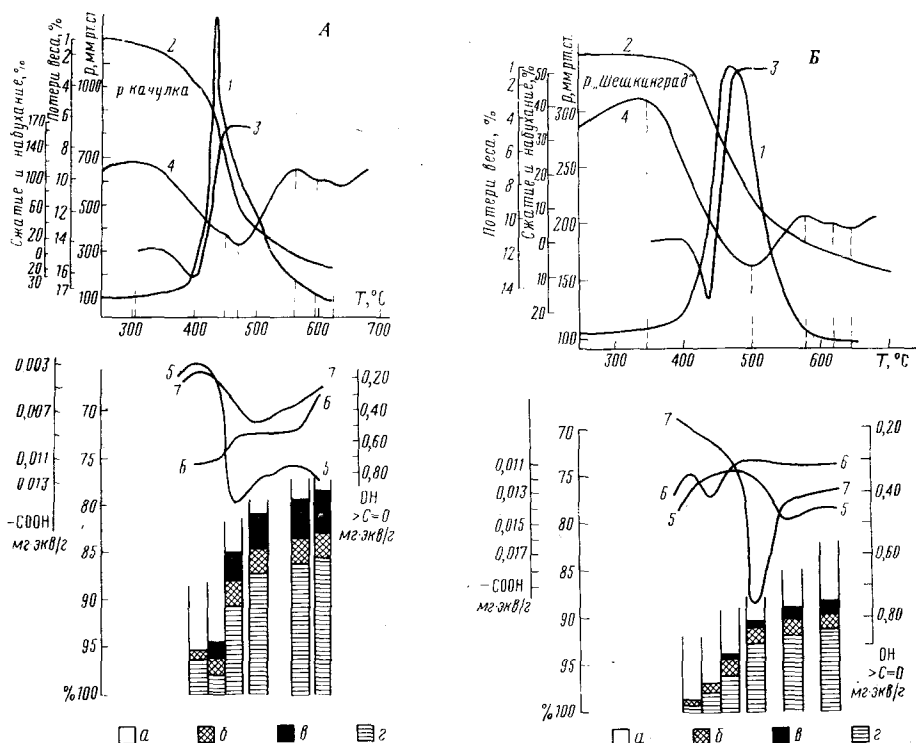


Рис. 9. Исследования пластического состояния жирного угля из рудника «Качулка» (А) и коксового угля из рудника «Шешкиград» (Б). 1 — Фоксвеловая кривая; 2 — ТГ-кривая; 3 — дилатометрическая кривая; 4 — ДТА-кривая; 5 — карбоксильные группы; 6 — гидроксильные группы; 7 — карбонильные группы. а — полукок, б — пирогенная вода, в — каменноугольный деготь, г — газ

максимальном выделении летучих продуктов (рис. 9, А кривая 2). Количество газов, которые успевают диффундировать через пластичную фазу, значительно меньше общего количества выделяющихся газов, ввиду чего еще при 400° начинается процесс образования пор. В результате объединения малых пор, разделенных тонкими стенками размягченного пластичного материала, образуются более крупные поры (рис. 10, а). Затвердевание пластичной фазы при 452° совпадает с максимумом большого эндотермического эффекта (рис. 9, А, кривая 4). Существенно, что образование твердой фазы полукокса из размягченного угля совпадает с максимумом увеличения карбонильных групп (рис. 9А, кривая 7). Ранее было установлено, что эти функциональные группы особенно характерны и для химической структуры смоляного кокса. Уголь при нагревании выше 600° образует кокс, который обладает ясно выраженными анизотропными свойствами (рис. 10, б).

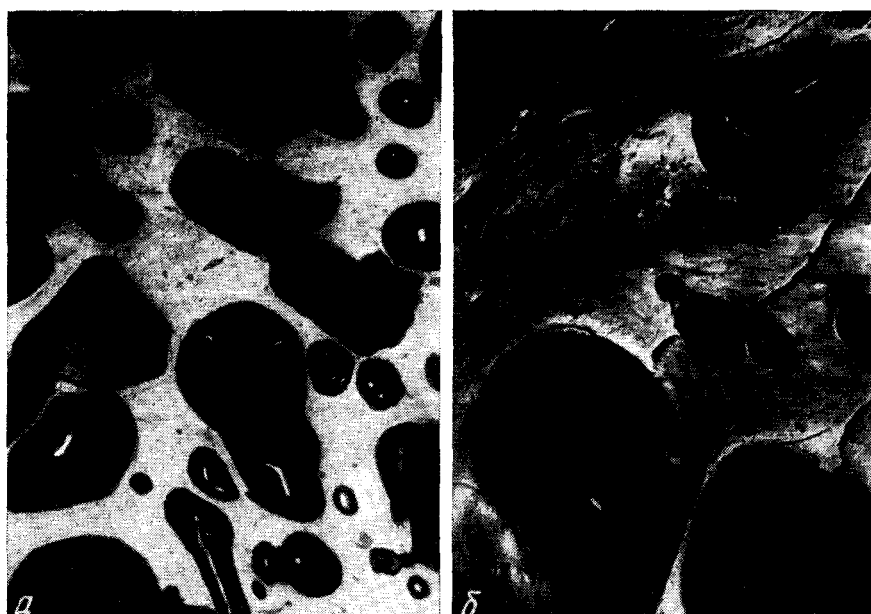
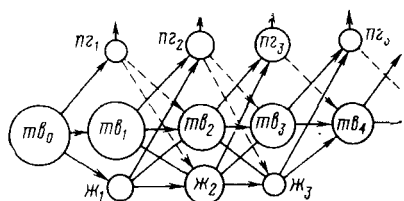


Рис. 10. Микроскопическая структура полукокса, полученного при 550° (а) и кокса при 750° (б). (Увеличение 250×).

При пиролизе типичного коксового угля термическая деструкция и появление жидких продуктов наступают при значительно более высоких температурах, поэтому первоначальное размягчение наблюдается при

Рис. 11. Процессы термической деструкции, появления пластичной фазы и спекания



$тв_0$	$тв_1$	$тв_2$	$тв_3$	$тв_4$
исходный уголь	начало размягчения, °С	пластическое состояние, °С	максимальная пластичность, °С	образование твердой фазы
Жирный	350	415	435	500
Коксовый	403	440	465	550

403°, а затвердевание пластичной фазы при 470° (рис. 9 Б). Максимальное сопротивление, которое оказывает эта масса диффундирующим газам, значительно меньше (рис. 9 Б, кривая 1). Затвердевание пластичной фазы в этом случае сопровождается ясно выраженным эндотермическим эффектом (рис. 9 Б, кривая 4). Количество карбонильных групп также растет, на что указывает очень ясно выраженный максимум при 500° (0,76 мг·экс/г), который лежит в области новообразованной твердой фазы полукокса (рис. 9 Б, кривая 7).

Процессы термической деструкции, появление пластичной фазы и спекание жирного и коксового угля наглядно представлены на рис. 11. На каждом этапе отдельные фазы претерпевают сложные процессы пиролиза, связанные с образованием новых твердых (тв), жидких (ж) и газообразных (пг) продуктов, которые образуют соответствующие фазы следующей стадии. Фюзен и semifюзен не переходят в пластическое состояние и непосредственно включаются в твердую коксовую фазу. Затвердевание пластической фазы связано с появлением эндотермиче-

ского эффекта, максимум которого совпадает с максимальным увеличением карбонильных групп. Образование пор начинается приблизительно при 400° и протекает особенно интенсивно между 470 и 500°. При термической деструкции разрываются простые эфирные, сложные эфирные и другие связи, в результате чего образуются исключительно реакционно-способные низко- и высокомолекулярные соединения, которые вступают в сложные процессы полимеризации и поликонденсации, приводящие к постепенному образованию непрерывной пространственной структуры высокотемпературного кокса.

5. Коксование углемасляных смесей

Значение и роль жидких продуктов при появлении пластической фазы и образовании кокса были выяснены при изучении процесса коксования смесей тощего слабоспекающегося угля с различными нефтяными, дегтевыми и смолообразными продуктами⁵³⁻⁵⁷. В табл. 4 приведены не-

ТАБЛИЦА 4

Характеристики тигельного кокса

Образец	Показатели			
	плотность		пористость, %	твердость, сек.
	кажущаяся	истинная		
Исходный слабоспекающийся уголь без добавок	0,56	1,78	68,6	27
со стеариновым пеком	0,55	1,66	66,8	84
с коксовым дегтем	0,32	1,77	81,9	19
с газогенераторным дегтем	0,56	1,73	67,6	45
с антраценовым маслом	0,52	1,71	69,6	37
с нефтью	0,55	1,93	71,5	30
с полукоксовым дегтем	0,63	1,74	63,9	35
с кислым гудроном	0,51	1,77	71,2	36
с мазутом	0,56	1,65	66,1	19
с 8% коксового дегтя	0,52	1,77	70,8	27
с 14% коксового дегтя	0,46	1,72	74,6	25
с 25% коксового дегтя	0,40	1,69	76,4	23
с 33% коксового дегтя	0,32	1,74	79,9	18
с 40% коксового дегтя	0,29	1,79	83,8	10
с 45% коксового дегтя	0,24	1,73	86,1	—

которые из характеристик полученного тигельного кокса. Эти исследования показывают, какое большое влияние оказывает химический состав и количество жидких добавок на внешний вид, плотность, пористость, твердость и другие свойства кокса.

Особенно интересные результаты были получены при пластометрических исследованиях смесей слабоспекающегося угля с добавками 5, 10 и 15% нефтяных и дегтевых продуктов.

Некоторые пластометрические кривые показаны на рис. 12. В табл. 5 приведены пластометрические параметры (x и y) и прочность кокса, полученного из этих смесей.

Зависимость между количеством добавок (x , %) и толщиной пластичного слоя (y , мм) можно выразить приблизительно уравнением:

$$y = a \cdot x^2 + b \cdot x + c$$

С помощью такого уравнения можно вычислить количество соответствующей добавки, которую необходимо использовать, чтобы превра-

тить данный тощий слабоспекающийся уголь в коксовый или жирный (рис. 12).

Чем тяжелее и богаче асфальто-смолистыми соединениями используемой добавки, тем меньшее их количество необходимо, чтобы получить максимальную толщину пластичного слоя. Коксовый деготь изменяет не только толщину, но и сдвигает температурные границы возникновения пластичного слоя (рис. 12), который появляется при значительно более низких температурах ($360\text{--}460^\circ$) при добавлении 10—15% этого

продукта. Добавление газогенераторного и букового дегтя существенно не изменяет толщину пластичного слоя и температурный интервал его образования.

Чрезмерное увеличение добавок вызывает большое растрескивание кокса, в результате чего его прочность уменьшается (табл. 5). При оптимальном количестве добавок прочность кокса увеличивается в 2—4 раза. Добавление букового дегтя приводит к снижению прочности кокса, что можно объяснить большим количеством кислородных соединений, наличие которых характерно для букового дегтя⁵⁸.

Чтобы установить влияние химического и фракционного состава добавок на толщину пластичного слоя и прочность кокса, коксовый и газогенераторный деготь были подвергнуты дробной перегонке. Выделенные фракции (10%) добавляли к слабоспекающемуся углю (табл. 6)⁵⁹. Было найдено, что добавление фракций, богатых фенолами (42—55%) и нафталином (80%) вызывает разрушение пластичного слоя, причем получается непрочный кокс.

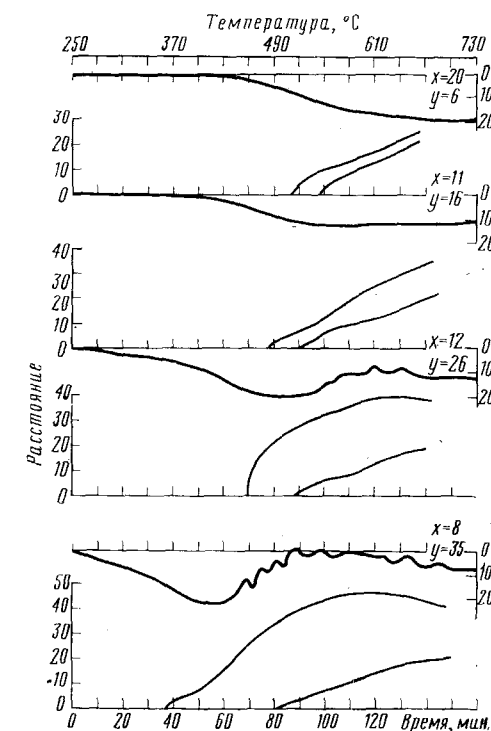


Рис. 12. Пластометрические кривые: а — исходный уголь, б — тот же + 5% коксового дегтя, в — тот же + 10% коксового дегтя, г — тот же + 15% коксового дегтя.

При термогравиметрическом коксовании модельных соединений⁵⁵ было установлено, что нафталин выделяется почти полностью до 210° (рис. 1, б) и не может оказать влияния на образование пластичной фазы и на спекание. Наибольшее влияние на увеличение пластичной фазы и на прочность кокса оказывают остатки коксового и газогенераторного дегтя, богатые асфальто-смолистыми веществами, которые кипят выше 350° .

Исследования коксования модельных смесей из слабоспекающегося угля с добавкой различных видов дегтя и его фракций позволяют выявить механизм спекания и коксообразования^{60, 61}. При добавлении коксового дегтя и его смолы наблюдается хорошее растворение и диспергирование угля в силикагелевых смолах и асфальтенах, что приводит к большому увеличению пластичного слоя, ввиду чего полученный кокс — сплавленный, светло-серый и блестящий. Газогенераторный деготь и смола из него почти не изменяют толщину пластичного слоя, так как

ТАБЛИЦА 5

Пластометрические показатели и прочность кокса

Вид коксуемых смесей	Показатели			Вид коксуемых смесей	Показатели		
	пластометрические, мм		прочность кокса, кг/см ²		пластометрические, мм		прочность кокса, кг/см ²
	х	у			х	у	
Исходный уголь без до- бавки	20	6	39	+5% коксового дегтя	11	16	49
+5% мазута	21	10	44	+10% коксового дегтя	12	26	79
+10% мазута	19	11	64	+15% коксового дегтя	8	35	71
+15% мазута	12	12	52	+5% газогенерат. дег- тя	22	7	25
+5% вакуумного гуд- рона	20	13	48	+10% газогенерат. дегтя	17	8	33
+10% вакуумного гуд- рона	30	13	55	+15% газогенерат. дегтя	18	10	35
+15% вакуумного гуд- рона	12	12	50	+5% букового дегтя	35	5	39
+5% кислого гудрона	21	12	55	+10% букового дегтя	42	7	32
+10% кислого гудрона	21	17	80	+15% букового дегтя	39	7	13
+15% кислого гудрона	18	12	44				

ТАБЛИЦА 6

Влияние фракций дегтя на пластометрические показатели и прочность кокса

Вид и фракционный состав		Показатели		
деготь	температурный интервал, °С	пластометрические, мм		прочность кокса, кг/см ²
		х	у	
Коксовый	До 180	31	10	141
То же	180—220	51	0	80
»	220—250	25	0	85
»	250—300	32	19	135
»	300—360	18	32	153
»	Выше 360	17	35	203
Газогенераторный	до 230	29	0	Распадается
То же	230—300	47	17	186
»	300—350	30	19	196
»	выше 350	25	20	364

уголь нерастворим в петроленах и керогенах, которые преобладают в его составе. Полученный путем цементации кокс — серый с матовым блеском. Несмотря на различия физических процессов, сопровождающих образование кокса, прочность его почти одинакова. Таким образом, можно считать доказанным, что при образовании кокса происходит растворение, диспергирование угля и цементация коксовых частиц смоляного кокса.

6. Спекание лигнитов и коксообразование смесей каменного и бурого угля с маслообразными добавками

Для всех бурых углей характерным является неспекаемость, ввиду чего они не образуют монолитного коксового остатка. Караваев⁶² установил, что болгарские лигниты обладают слабой спекаемостью, он объясняет это повышенным содержанием битумов и серы. При исследовании

восточно-маришского лигнитового угля⁶³⁻⁶⁸ было установлено, что только ксилит и витринизированный лигнит способны к спеканию, независимо от содержания серы. Кривые ДТА этих компонентов (рис. 13) ясно показывают, что процессы термической деструкции в спекающихся ксилите и витринизированном лигните очень близки, и в то же время существенно образом отличаются от процессов, при которых не образуется спекшегося коксового остатка.

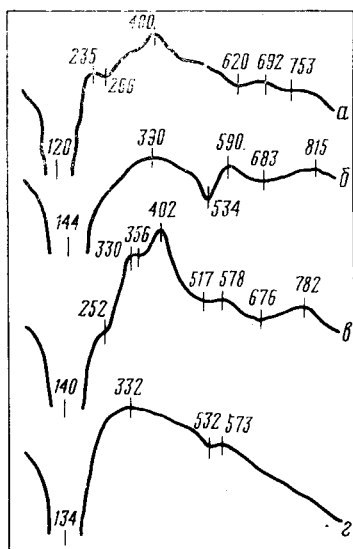


Рис. 13. ДТА — кривые ксилита (а), землистой массы (б), витринизированного лигнита (в) и фюзита (г).

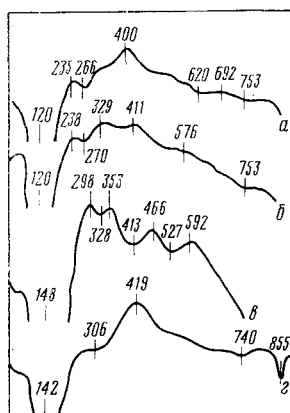


Рис. 14. ДТА — кривые исходного ксилита (а), после выделения битумов (б), гуминовых кислот (в) и изолированных гуминовых кислот (г).

Для выяснения действительной причины спекания ксилита он был подвергнут групповому химическому анализу^{69, 70}. На рис. 14 приводятся кривые ДТА дебитуминированного ксилита, остаточного угля и выделенных гуминовых кислот. Образование спекшегося коксового остатка из дебитуминированного ксилита, из которого выделено 16,2% битумов, показывает, что спекание не обусловлено наличием битумов. Из гуминовых кислот образуется хорошо спекшийся тигельный кокс, в то время как остаточный уголь образует неспекшийся кокс. Это показывает, что гуминовые кислоты являются носителем спекаемости ксилита. Извлечение гуминовых кислот приводит к коренным изменениям в структуре органической массы, связанным с утратой спекаемости, что видно из данных ДТА (рис. 13, в, г).

Над использованием бурых углей для расширения сырьевой базы коксохимической промышленности работало большое число исследователей из различных стран. В наших исследованиях установлено большое значение возраста, происхождения и предварительной термической обработки бурых углей на физико-механические свойства смешанного кокса⁷¹⁻⁷⁶. Были использованы молодой лигнитовый уголь, старый блестящий бурый уголь и битуминозный гумусно-сапропелевый уголь. Полученные результаты показывают, что замена лигнитового угля полукоксом из него повышает прочность смешанного кокса. Наилучшие резуль-

ТАБЛИЦА 7

Влияние температуры полукоксования лигнитового угля на
пластометрические характеристики и прочность кокса

Обозначение	Состав смесей, %	Показатели			
		пластометрические, мм		прочность кокса, кг/см ²	
		х	у		
А	Лигниты 100	54	0	—	
Б	Лигниты 90	38	0	—	
В	Коксовый деготь 10				
В	Коксовый уголь 100	25	14	107	
Г	Коксовый уголь 90	12	28	165	
	Коксовый деготь 10				
Д	Коксовый уголь 70				
	Коксовый деготь 10	47	10	190	
	Лигниты 20				
Е	Коксовый уголь 70				
	Коксовый деготь 10	44	16	437	
	Полукок из лигнита (350°) 20				
Ж	Коксовый уголь 70				
	Коксовый деготь 10	48	13	473	
	Полукок из лигнита (400°) 20				
З	Коксовый уголь 70				
	Коксовый деготь 10	44	21	233	
	Полукок из лигнита (450°) 20				
И	Коксовый уголь 70				
	Коксовый деготь 10				
	Полукок из лигнита (510°) 20	49	12	320	

таты дает полукок, полученный при 400°, из которого выделяется 12% летучих веществ (табл. 7).

Аналогичные исследования были проведены и с другими бурыми углями⁷⁷⁻⁷⁸. Полученные результаты показали, что при использовании более старых блестящих бурых углей без добавления коксового дегтя образуется более прочный смешанный кокс. Если вместо бурых углей использовать полукок из них, то образуется менее прочный смешанный кокс. При добавлении 10% коксового дегтя в шихту замена угля полукоксом увеличивает почти вдвое прочность смешанного кокса. Подобная закономерность установлена и для молодого лигнитового угля. Замена полукоксом битуминозных гумусно-сапропелевых углей не приводит к существенному снижению прочности смешанного кокса независимо от того, содержится ли в шихте коксовый деготь.

Трехкомпонентные смеси коксовали в лабораторной печи Николаева. Результаты этих исследований (табл. 8) показывают, что добавление 20% молодых гумусных лигнитов к коксующемуся каменному углю резко ухудшает показатели смешанного кокса (газопроницаемость, $\Gamma = 204$), которые не могут значительно улучшиться даже после добавления 10% коксового дегтя ($\Gamma = 211$). Если вместо лигнитового угля добавить полукок при том же содержании масел в шихте, газопроницаемость смешанного кокса значительно увеличивается, достигая 250, а другие показатели прочности улучшаются в 2—3 раза. Значения прочностей (Π и Π_d) превышают даже соответствующие значения прочностей кокса, полученного из 100%-ного коксующегося угля. Проверка влияния добавок ксилитного угля из рудника «Чукурово»⁷⁹ полностью подтвердила установленную закономерность.

ТАБЛИЦА 8

Физико-механические показатели смешанного кокса

Состав смеси, %				Показатели			
коксующийся уголь	бурый уголь	полукокс из бурого угля	коксовый деготь	коэфф. газопроницаемости, Г	общая прочность, П	прочность на истирание, П _и	прочность при дроблении П _д
кг·об/дм ³							
100	—	—	—	277	19,7	114,0	22,4
<i>Молодой лигнитовый уголь</i>							
80	20	—	—	204	7,4	12,5	14,3
70	20	—	10	211	10,9	19,4	25,0
70	—	20	10	250	30,2	58,0	63,0
<i>Старый блестящий бурый уголь</i>							
80	20	—	—	229	25,9	82,5	3,8
70	20	—	10	271	6,0	197,0	6,2
70	—	20	10	263	18,7	95,0	23,3
<i>Битуминозный гумусно-сапропелевый бурый уголь</i>							
80	20	—	—	225	8,3	33,4	11,0
70	20	—	10	278	11,6	58,1	1,5
70	—	20	40	234	7,7	3,8	8,1

Если к коксующимся углям добавить 20% более старого бурого угля, получается смешанный кокс с очень плохими физико-механическими показателями. Качество смешанного кокса в этом случае, однако, можно значительно улучшить при добавлении 10% коксового дегтя, причем Г от 229 изменяется до 271, а П_и, как и П_д увеличиваются приблизительно в два раза. Замена бурого угля его полукоксом приводит к некоторому снижению Г и увеличению П и П_д. Резкое улучшение всех показателей кокса наблюдается, если вместо молодого гумусного лигнита применять его полукокс.

Добавление 20% битуминозного гумусно-сапропелевого угля к коксующемуся углю ухудшает все физико-механические показатели смешанного кокса, которые не могут быть улучшены при добавлении даже 10% коксового дегтя. Интересно отметить, что замена этого бурого угля его полукоксом резко ухудшает как коэффициент газопроницаемости, так и показатели прочности смешанного кокса. Это подтверждает большое значение битумов гумусно-сапропелевого бурого угля при спекании. В качестве добавок были также испытаны пек из коксового дегтя, мазут, вакуумный и кислый гудроны⁷⁹. Полученные результаты показали, что в процессах спекания и коксообразования битумы играют не меньшую роль, чем бурый уголь и полукокс из бурого угля.

7. Выходы химических продуктов из каменного угля, свойства и структура кокса

Теоретические исследования процессов спекания и коксообразования позволяют вывести формулы для вычисления выходов химических продуктов⁸⁰⁻⁸³ и для прогнозирования качественных показателей и физической структуры получаемого кокса⁸⁴⁻⁹⁰. При исследовании коксования отдельных типов и смесей различных углей были установлены графические зависимости (рис. 15) и выведены формулы для вычисления выходов сульфата аммония, сероводорода и пирогенетической воды в зависи-

ТАБЛИЦА 9

Физико-химические и структурные свойства кокса

Физико-химические и структурные показатели	Вид угля			
	Советский		Болгарский	
	Газовый (Г)	Смесь жирных (ГЖ)	Смесь коксовых (К)	Смесь (ПС)
I. Химический состав				
1. Влага, %	0,30	1,75	1,09	1,70
2. Зола, %	12,90	10,29	12,05	20,45
3. Общая сера, %	0,79	1,76	1,52	1,65
4. Летучие вещества, %	1,86	1,94	2,33	3,06
II. Физико-механические показатели				
1. Коэффициент газопроницаемости	239	281	277	—
2. Общая прочность, П, кг·об/дм ²	11,0	10,5	14,1	1,7
3. Прочность на истирание, П _и	75,0	75,0	35,8	—
4. Прочность при дроблении, П _д	10,8	113,0	24,7	—
5. Класс выше 40 мм, %	71,0	87,3	88,0	18,0
после 150 оборотов	65,0	76,1	81,8	0,0
6. Класс ниже 10 мм, %	9,5	12,7	12,0	80,0
после 150 оборотов	11,2	10,9	18,2	100,0
после 300 оборотов	32	28	38	42
7. Удельная поверхность, м ² /г	32	28	38	42
III. Структурные показатели				
1. Плотность (D)	0,809	0,632	0,770	0,841
2. Пористость (P)	86,6	65,5	87,4	96,6
3. Клеточность	83,4	76,0	88,6	90,6
4. Средняя величина пор, мм	0,258	0,378	0,141	0,074
5. Средняя толщина стенок, мм	0,078	0,105	0,058	0,054

мости от содержания азота, серы и кислорода в исходном угле^{90, 91}. В табл. 9 приведены важнейшие физико-химические и структурные показатели кокса, полученного в этих исследованиях⁹².

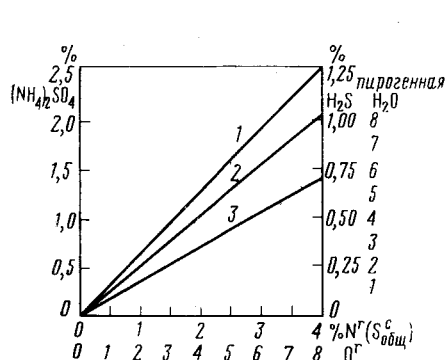


Рис. 15. График для вычисления выхода в %: сульфата аммония (1), сероводорода (2) и «пирогенетической воды» (3) от содержания азота, серы и кислорода.

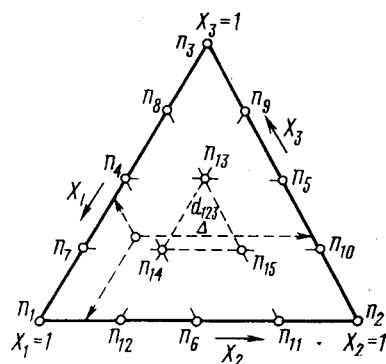


Рис. 16. План проведения ящичных экспериментов, используемый для получения модели четвертой степени.

На основании предварительных опытов по использованию симплекс-решетчатого плана Шефе для прогнозирования свойств кокса было проведено ящичное коксование^{93, 94}. На рис. 16 показана схема экспериментов, а в табл. 10 приведены полученные результаты. Математическая

ТАБЛИЦА 10

Результаты планируемых экспериментов

Зольность %, Ас	Общая сера, S об, %	Микуум бара- бан, %		Структур- ная проч- ность, %	Зольность %, Ас	Общая сера S, об, %	Микуум бара- бан, %		Структур- ная проч- ность, %
		M ₄₀	M ₁₀				M ₄₀	M ₁₀	
13,44	1,03	67,0	8,0	79,8	13,75	2,16	78,7	8,4	80,0
20,32	1,87	50,0	43,8	68,4	18,49	1,87	85,0	23,1	71,5
10,79	2,16	77,0	8,3	80,1	18,39	1,81	53,0	36,8	50,3
12,33	1,56	75,2	8,4	81,3	15,40	1,20	68,0	17,1	72,8
15,50	1,97	75,5	8,8	82,3	15,05	1,68	78,0	9,4	80,8
17,45	1,45	60,5	24,6	73,5	16,77	1,50	69,4	15,2	83,7
13,04	1,21	68,4	12,2	80,8	17,93	1,78	74,4	14,8	72,5
10,93	1,75	75,8	8,8	81,5					

обработка данных посредством ЭВМ дала следующие уравнения для вычисления важнейших химических и структурных показателей кокса:

1. Для золы кокса (A^c , %)

$$Y_1 = 13,44 X_1 + 20,32 X_2 + 10,79 X_3 + 22,8 X_1 X_2 + 0,86 X_1 X_3 + 0,22 X_2 X_3 + 2,4 X_1 X_2 \cdot (X_1 - X_2) + 4,2 X_1 X_3 (X_1 - X_3) - 0,13 X_2 X_3 (X_2 - X_3) - 8,8 X_1 X_2 \times (X_1 - X_2)^2 - 6,2 X_1 X_3 (X_1 - X_3)^2 + 12,9 X_2 X_3 (X_2 - X_3)^2 + 92,8 X_1^2 X_2 X_3 + 47,1 X_2 X_3 - 1,7 X_2 X_3^2.$$

2. Для общей серы кокса (A^a , об., %)

$$Y_2 = 1,03 X_1 + 1,87 X_2 + 2,16 X_3 - 0,08 X_1 X_2 - 0,14 X_1 X_3 - 0,06 X_2 X_3 - 1,01 X_1 X_2 (X_1 - X_2) + 0,08 X_1 X_3 (X_1 - X_3) - 0,93 X_2 X_3 (X_2 - X_3) + 1,49 X_1 X_2 \times (X_1 - X_2)^2 - 1,47 X_1 X_3 (X_1 - X_3)^2 + 9,52 X_1^2 X_2 X_3 + 0,88 X_2 X_3 (X_2 - X_3)^2 - 3,92 X_1 X_2 X_3 (8; 38 X_1 X_2 X_3^2).$$

3. Для M_{40} в микуум барабане

$$Y_3 = 67,0 X_1 + 50,0 X_2 + 77,0 X_3 + 8,0 X_1 X_2 + 12,8 X_1 X_3 + 48,0 X_2 X_3 + 34,7 X_1 X_2 \times (X_1 - X_2) - 12,8 X_1 X_3 (X_1 - X_3) - 1,1 X_2 X_3 (X_2 - X_3) + 10,7 X_1 X_2 (X_1 - X_2)^2 - 49,1 X_1 X_3 (X_1 - X_3)^2 - 13,9 X_2 X_3 (X_2 - X_3)^2 - 462,5 X_1^2 X_2 X_3 + 635 X_1 X_2^2 X_3 + 54,8 X_1 X_2 X_3^2.$$

4. Для M_{10} в микуум барабане

$$Y_4 = 8,0 X_1 + 43,8 X_2 + 8,3 X_3 - 15,2 X_1 X_2 + X_1 X_3 + 69,0 X_2 X_3 - 9,6 X_1 X_2 \times (X_1 - X_2) + 18,9 X_1 X_3 (X_1 - X_3) - 16,2 X_2 X_3 (X_2 - X_3) + 43,2 X_1 X_2 (X_1 - X_2)^2 + 46,1 X_1 X_3 (X_1 - X_3)^2 + 56,3 X_2 X_3 (X_2 - X_3)^2 + 262,1 X_1^2 X_2 X_3 - 320,1 X_1 X_2^2 X_3 + 55,4 X_1 X_2 X_3^2.$$

5. Для структурной прочности

$$Y_5 = 79,8 X_1 + 68,4 X_2 + 80,1 X_3 + 5,4 X_1 X_3 - 2,4 X_1 X_2 + 32,2 X_2 X_3 + 89,6 X_1 X_2 \times (X_1 - X_2) - 2,9 X_1 X_3 - X_3 - 14,1 X_2 X_3 (X_2 - X_3) - 258,1 X_1 X_2 (X_1 - X_2)^2 + 4,0 X_1 X_3 (X_1 - X_3)^2 - 96,8 X_2 X_3 (X_2 - X_3)^2 + 354,3 X_1^2 X_2 X_3 - 66,6 X_1 X_2^2 X_3 - 186,3 X_1 X_2 X_3^2.$$

Выведенные уравнения были проверены для 5 точек диаграммы рис. 16. Одна из точек лежит в центре диаграммы ($X_1=0,333$; $X_2=0,333$, $X_3=0,333$), а другие отвечают составу угольных шихт, которые являются перспективными для КХЗ при МК «Кремиковцы».

Значения для M_{40} , вычисленные по уравнению Y_3 , отличаются от экспериментальных на $\pm 1,5\%$, а значения для M_{10} (по уравнению Y_4) на $\pm 1,0\%$ (абсолютные). Очень хорошее совпадение было получено и для следующих показателей: золы, общей серы и структурной прочности.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Muck, Grundzuge und Ziele der Steinkohlenchemie, Bonn, 1881.
2. O. Rao, Stahl und Eisen, 1910, стр. 1240.
3. O. Simmersbach, Stahl und Eisen, 1904, стр. 32.
4. O. Simmersbach, Grundlagen der Kokschemie, Breslau, 1914.
5. Fr. Fischer, H. Broche, J. Strauch, Brennstoff-Chemie, 5, 299 (1924).
6. J. Massinon, Bull. Soc. belge ing. ind., 20, 1218 (1935).
7. H. Lefevre, Chim. et ind. 1932, N 229, 124.
8. К. Шишкин, Кокс и химия, 1934, № 4, 16.
9. K. Fujimura, Soc. Chem. Ind. Japan, 35, 201 (1930).
10. H. Landau, R. Asbury, Ind. Eng. Chem., 30, 117 (1938).
11. E. Berl, W. Körben, Ind. Eng. Chem., 32, 1605 (1940).
12. J. van der Valden, Fuel., 6, 252 (1927).
13. E. Kester, F. Schneider, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 6, 98 (1934).
14. A. Duparque, J. Massinon, Chim. et ind. 42, 36 (1938).
15. S. Illingworth, J. Soc. Chem. Ind., 33, 133 (1920).
16. R. Mott, Fuel., 12, 412 (1933).
17. Л. М. Сапожников, Каменные угли и металлургический кокс, Изд. АН СССР, М., 1941.
18. В. Н. Яковлев, Химия твердого топлива, 29, 2 (1968).
19. Б. А. Онусайтис, Изв. АН СССР, ОТН, 1947, № 7.
20. С. Г. Аронов, Ж. прикл. химии, № 9, (1952).
21. К. С. Пермитина, Труды лаборатории геологии угля, 1956, т. VI, стр. 144.
22. Д. М. Шапиро, Кокс и химия, 1957, № 6, стр. 16.
23. В. Ф. Кустов, Труды Ленингр. технологического ин-та, 1959, вып. 51, стр. 5.
24. E. Audibert, Revue de l'Ind. min. 1926, No. 126, 218.
25. С. И. Панченко, И. К. Клопотов, Кокс и химия, 1959, № 3, 6.
26. Л. Л. Нестеренко, М. Г. Скляр, Ю. В. Тютюников, Там же, 1960, № 9, 15.
27. Г. Ангелова, Л. Лазаров, Изв. на ИОНХ при БАН, III, 335 (1965).
28. К. П. Медведев, Кокс и химия, 1962, № 6, 16.
29. Г. К. Петрик, Там же, 1964, № 5, 24.
30. Л. Л. Нестеренко, М. Г. Скляр, В. И. Шубников, Там же, 1965, № 1, 4.
31. С. И. Панченко, Там же, 1965, № 6, 1.
32. А. Г. Рембашевский, А. М. Кисина, Химия твердого топлива, 1967, № 4, 26.
33. O. Simmersbach, La chimie du coke, Paris, 1924.
34. М. Д. Тиличев, Химия крекинга, ГТИ, 1942.
35. D. Rustschev, J. of Thermal Analysis, 2, 337 (1970).
36. А. Ф. Красюков, Нефтяной кокс, М., 1966.
37. Х. Пухлер, В. Рупергер, Д. Русчев, Химия и индустрия, 1970, № 6, 264.
38. D. Rustschev, III International Thermal Conference, Proc. Davos, 1971.
39. Д. Русчев, Химия и индустрия, 1958, № 1, стр. 11.
40. Д. Русчев, Техника, 1956, № 6, 26.
41. Д. Русчев, Техника промышлен., 1956, № 12, стр. 33.
42. Д. Русчев, Там же, 1958, № 2, стр. 31.
43. М. Герасимов, Г. Панков, Д. Русчев, Ж. Калинов, Годишник на ХТИ, 1957, т. IV, кн. 2, стр. 125.
44. M. Gerassimov, D. Rustschev, K. Slavomirov, Erdöl und Kohle, 13, Heft 1, 32 (1960).
45. М. Герасимов, Д. Русчев, Химия и индустрия, 1959, № 5, 140.
46. D. Rustschev, Erdöl und Kohle, 14, 542 (1961).
47. D. Rustschev, G. Schopov, P. Dragostinov, V. Konstantinova, P. Nankova, Там же, 20, 19 (1967).
48. Д. Русчев, П. Драгастинов, В. Константинова, Г. Шопов, Химия и индустрия, 1965, № 3, 91.
49. D. Rustschev, P. Dragostinov, W. Konstantinova, G. Schopov, Brennstoff-Chemie, 46, 11 (1965).
50. D. Rustschev, G. Schopov, P. Dragostinov, W. Konstantinova, D. Minkov, Там же, 48, 235 (1967).
51. D. Rustschev, G. Schopov, W. Konstantinova, P. Dragostinov, D. Minkov, Там же, 50, 310 (1969).
52. М. Т. Маковска, В. Пикардт, Д. Русчев, Химия и индустрия, 1968, № 1, 5.
53. Д. Мирев, Д. Русчев, Годишник на ХТИ, 1957, т. IV, кн. 1, стр. 25.

54. Д. Мирев, Д. Русчев, Годишник на ХТИ, 1958, т. V, кн. 1, стр. 1.
55. Д. Мирев, Д. Русчев, Там же, стр. 19.
56. D. Rustschev, Erdöl und Kohle, 14, 542 (1961).
57. D. Mirev, D. Rustschev, Brennstoff-Chemie, 40, 289 (1959).
58. Д. Русчев, Кокс и химия, 1959, № 5, стр. 11.
59. З. Дубинина, Д. Русчев, Изв. АН СССР, Metallurgia и топливо, 1959, № 6, 168.
60. Д. Русчев, VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и химической технологии топлива. Рефераты докладов. № 9, стр. 65, 1959.
61. D. Rouschev, Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, 12, No. 1, 57, Sofia (1959).
62. Н. Караваев, Химия и технология топлива и масел, 1957, № 1, 13.
63. D. Ruschev, Paliva, 45, 193 (1965).
64. Д. Русчев, В. Константинова, Годишник на ХТИ, 1962, т. IX, кн. 1, стр. 143.
65. D. Rouschev, V. Konstantinova, Comptes rendus de l'Academie bulgare des Sciences, 16, No. 3, 281, 1963.
66. D. Rustschev, P. Dragostinov, Erdöl und Kohle, 18, 372 (1965).
67. D. Rustschev, Brennstoff-Chemie, 47, 22 (1966).
68. D. Roustschev, Chimie analytique, 45, 572 (1963).
69. Д. Русчев, Ст. Михайлов, Ж. прикл. химии, 38, 925 (1965).
70. Д. Русчев, IX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Рефераты докладов и сообщений, 1965, № 8, стр. 113.
71. D. Mirev, D. Ruscev, Brennstoff-Chemie, 43, No. 2, 46 (1962).
72. D. Mirev, D. Ruscev, Там же, 43, No. 11, 324 (1962).
73. D. Mirev, D. Ruscev, Там же, 44, No. 5, 139 (1963).
74. D. Ruscev, Fifty Intern. Conference on Coal Science, Cheltenham, 1963.
75. Д. Русчев, Годишник на ХТИ, 1962, т. IX, кн. 3, стр. 9.
76. Д. Мирев, Д. Русчев, Е. Василева, Изв. на ИОНХ при ВАН, 1961, 7, 9.
77. Д. Русчев, В. Бенев, Техника, 1961, № 2, 7.
78. Д. Русчев, В. Бенев, Химия и индустрия, 1962, № 5, 163.
79. Д. Русчев, М. Курчатов, Е. Бежарова, Г. Шопов, Годишник на ХТИ, 1964, т. IV, кн. 3, стр. 93.
80. R. Mott, C. Spooner, Fuel, 4, 106 (1945).
81. С. Г. Аронов, Использование газовых углей для коксования, 1949.
82. W. Mantel, Brennstoff-Chemie, 31, 275 (1950).
83. H. Lawry, Chem. a. Ind., 1950, 619.
84. В. Барский, С. Грязнов, Э. Зайцев, Химия твердого топлива, 1968, № 5, 149.
85. H. Scheffe, J. Roy. Statis. Soc., 13, 344 (1958).
86. J. W. Corman, J. E. Hinman, Technometrics, 4, 463 (1962).
87. Н. Микешина, Сб. Новые идеи в планировании эксперимента, «Наука», М., 4, 1969.
88. W. Simmonis, G. Gnuschke, Gluckauf-Forschungshefte, 27, N 4, 181 (1966).
89. M.-Th. Mackowsky, W. Simmonis, Там же, 30, № 1, 25 (1969).
90. Д. Русчев, Годишник на ВХТИ — София, 1971, т. XIV, кн. 4, стр. 449.
91. Д. Русчев, Там же, стр. 469.
92. Д. Русчев, Г. Шопов, Годишник на ВХТИ — София, 1969, т. XVI, кн. 2, стр. 45; 1970, т. XVII, кн. 1, стр. 19; 1972, т. XIX, кн. 1, стр. 27.
93. Г. Шопов, Автореферат кандид. диссерт. София, 1973.
94. Д. Русчев, Г. Шопов, Ст. Стоянов, Химия твердого топлива, № 3, 9 (1973).

Кафедра технологии топлива
ВХТИ, София, НР Болгария