

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

На правах рукописи

Е. М. ТАИЦ

СВОЙСТВА КАМЕННЫХ УГЛЕЙ
И
ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ КОКСА

Автореферат диссертации на соискание
ученой степени доктора технических наук

МОСКВА—1958

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перед топливной промышленностью выдвигается большой ряд новых проблем, решение которых приведет к изменению структуры топливного баланса.

Вместе с тем возрастает острота проблемы производства металлургического топлива. Это объясняется тем, что для обеспечения намечаемого роста выплавки чугуна (по семилетнему плану развития народного хозяйства с 39,1 млн. т. в 1958 г. до 65—70 млн. т. в 1965 г.) требуется развитие коксохимической промышленности в новых районах страны и значительное увеличение производства кокса на действующих и расширяющихся предприятиях.

Так как в некоторых районах Союза ощущается дефицит углей коксующихся марок, а в ряде бассейнов угольные богатства представлены газовыми и слабоспекающимися углями, разработка условий получения кокса достаточной механической прочности является серьезной научно-технической задачей, которая осложняется тем, что к качеству кокса предъявляются все большие требования, поскольку новые доменные печи строятся значительно большего объема, чем действовавшие до настоящего времени.

Таким образом, необходимо найти пути, обеспечивающие возможность большего использования менее дефицитных и хуже спекающихся углей при одновременном улучшении качества кокса.

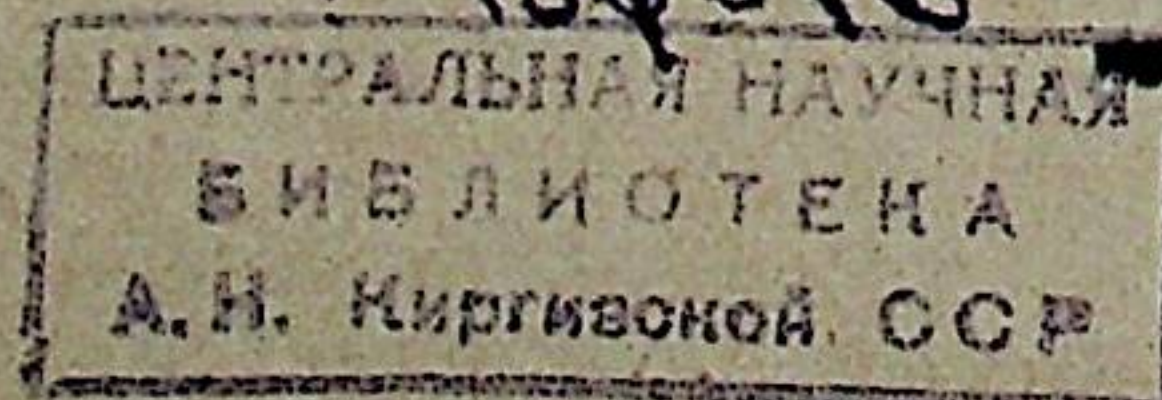
Одним из важных условий для решения этой задачи является разработка теоретических основ процесса коксообразования.

* * *

В диссертационной работе содержатся результаты выполненных исследований и сделанных обобщений по вопросам образования кокса и свойств углей, как сырья для коксования.

При исследовании процесса коксования мы в конечном итоге стремились к тому, чтобы установить те факторы, которые обуславливают образование прочного кускового кокса. В этой связи особенно важными являются работы в области механизма спекания и исследование причин различия в поведении при нагреве многообразных по происхождению и по стадии метаморфизма углей.

Выяснение особенностей углей различных типов может быть осуществлено на основе изучения их тонкой структуры методами химии, физико-химии, физики. Большую роль при этом может сыграть изучение физических свойств углей.



Вопрос коксообразования однако гораздо шире вопросов собственно спекания. Теория коксообразования включает также вопросы упрочнения кокса, образования кусков определенных размеров и ряд других. Таким образом, если пытаться представить проблему коксообразования в целом, то следует рассмотреть комплекс вопросов, касающихся ряда свойств углей, их спекания и собственно коксообразования.

Работа изложена в 20 главах на 476 страницах (содержит 58 таблиц и 236 рисунков). В ней имеются 5 разделов: главы 1—4 посвящены каменным углям, как сырью для коксования; главы 5—7 — пластическому состоянию каменных углей; главы 8—10 — образованию структуры кокса и его упрочнению; главы 11—16 — формированию кускового кокса; главы 17—20 — принципам составления смесей для коксования и влиянию физико-химических условий процесса на качество кокса.

Основная часть излагаемой ниже работы выполнена в лаборатории, руководимой чл.-корр. АН СССР Л. М. Сапожниковым.

Глава I

ОБЩЕЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О СТРУКТУРЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Представления о химической природе каменных углей, которые выработались на основе данных их изучения химиками-органиками, в последние годы были расширены благодаря ряду исследований углей методами физики и физико-химии.

В результате одновременного учета данных, полученных при применении этих методов, и собственно химических исследований и могли быть установлены современные взгляды на структуру ископаемых углей. В настоящее время в разных странах продолжается более или менее интенсивная разработка вопросов, касающихся структуры угля.

Успехи в области физических методов исследования углей и дальнейшее развитие методов органической химии позволили получить более отчетливое представление о структуре угольного вещества и связать эти представления с характерными свойствами углей, хотя в вопросе о структуре каменных углей все еще остается много нерешенного.

Еще до второй мировой войны был высказан взгляд об угле, как о коллоидном теле; этот взгляд развивался в ряде работ как советских, так и зарубежных исследователей (М. И. Кузнецов, Л. Л. Нестеренко, В. В. Дыбский, Б. А. Онусайтис, Е. М. Тайц и Н. П. Казакевич, Винтер, Агде и Губертус и др.). В дальнейшем представления об угле, как о коллоидном теле, развивались Бенгхемом и сотр. В отличие от взгляда (например, Крейлена и др.) об увеличении мицелл при метаморфизме угля, по Бенгхему, мицеллы (диаметр которых порядка $150-200 \text{ \AA}$) деформируются;

поэтому происходит уменьшение внутренней поверхности; кроме того, они могут уменьшаться за счет удаления летучих веществ.

При суждении о тонкой структуре углей, и размерах мицелл большое значение придавалось величине внутренней поверхности, которая оказалась равной — на основе определения теплоты смачивания метиловым спиртом — от 25 до $200 \text{ м}^2/\text{г}$ (в зависимости от степени метаморфизма угля). Однако аналогичные испытания с использованием азота, метана, аргона и других веществ при очень низкой температуре привели к иным результатам: внутренняя поверхность оказалась равной всего лишь до $1 \text{ м}^2/\text{г}$. С другой стороны, при определении методом пенетрации ртути под давлением пористости углей последняя оказалась меньшей, чем при определении обычным методом. Отсюда был сделан вывод о существовании наряду с крупными порами системы очень тонких пор ($d=5-10 \text{ \AA}$), которые оказываются недоступными для молекул некоторых веществ при низких температурах, не способных преодолеть активационный барьер. Поэтому нельзя непосредственно вычислять и величину мицелл угля, исходя из данных о теплоте смачивания метиловым спиртом, что нарушает представления о тонкой структуре углей Бенгхема.

Значительное число работ было посвящено рентгеноструктурному анализу ископаемых углей. После работ Уоррена и Бискоу, установивших турбостратную структуру саж, эта структура, в которой нет трехмерной упорядоченности как у графита, была приписана ископаемым углям. По Райли угольное вещество состоит из плоских поликонденсированных ароматических молекул — слоев (они получили название ламеллей, чему соответствуют «углеродные сетки» по В. И. Касаточкину). Некоторое число слоев образуют «кристаллиты». «Кристаллиты» не одинаковы по своим свойствам, что объясняет различие в свойствах углей. На основе рентгеноструктурного анализа, который не указывает на наличие единиц с размерами $150-200 \text{ \AA}$, следует скорей считать, что уголь характеризуется турбостратной, а не мицеллярной структурой, или говорить о мицеллярно-кристаллических областях, но считать, что размер «мицеллы» всего лишь $10-20 \text{ \AA}$ (Ван-Кревелен).

В новых работах по рентгеноструктурному анализу также отрицается мицеллярная модель (наличие в углях мицелл постоянного диаметра 200 \AA). По Гершу, при переходе от слабо к сильно метаморфизованным углям диаметр слоя меняется от 7 до 16 \AA , число ароматических колец в ламелле от 4 до 30 и число ламеллей в пачке от 3—4 до 8—10. На ранней стадии метаморфизма сетки (ламелли) химически между собой связаны; эта связь нарушается в углях средней стадии метаморфизма и вновь появляется и усиливается в зрелых углях. С этими структурными представлениями

увязывается характер изменения пористости углей и некоторые другие их свойства.

По В. И. Касаточкину, нет достаточных оснований говорить об изменении размеров «кристаллитов» по оси *C* и судить об этом по расширению интерференционной полосы (002). По расширению или сужению этой полосы следует судить о степени взаимной ориентации (степени упорядоченности) углеродных сеток. В целом вещество угля следует представить себе в виде полимера, структурной единицей которого является атомная сетка циклически полимеризованного углерода с боковыми цепями, несущими различные радикалы.

Результаты исследования собственно химической природы ископаемых углей привели, как известно, к представлению об их конденсированной ароматической структуре, что и было подтверждено данными рентгеноструктурного анализа. Согласно модели Фукса, ароматические конденсированные ядра «вмещены» в неароматической среде. По Гуку и Карвейлю, уголь построен из дибензпиреновых единиц, связанных через метиленовые структуры. Шторх и Орхин усматривают в угольной макромолекуле полиинденую структуру, где трехмерные единицы связаны друг с другом через кислородные мостики. Можно указать на ряд других моделей (Драйдена и Гриффитс, Уордос, Бельхер и др.).

Ван-Кревелен использует для суждения о структуре угля денсиметрический и рефрактометрический методы. Первый основан на аддитивности атомных объемов, второй — на аддитивности атомарной рефракции. При сравнении рефракции, рассчитанной на основе элементарного состава и полученной экспериментально, обнаруживается инкремент, который является функцией числа *C*-атомов, связанных в конденсированный скелет. В итоге оказывается возможным определение доли ароматического углерода, числа колец на каждый атом *C* и числа атомов конденсированного углерода в структурной единице. Ван-Кревелен также исходит из представления об угольной структурной единице, как состоящей из конденсированных ароматических ядер, связанных друг с другом через мостичные структуры неароматического характера. В процессе метаморфизма развивается турбостратная структура, с которой слабо увязывается представление о мицеллярном строении угля и находится в большем согласии взгляд на уголь, как характеризующийся макромолекулярной структурой.

*) См. Г. Л. Стадников—«Происхождение углей и нефти», «Химия коксовых углей» и др., Н. А. Орлов «Очерки химии угля», В. С. Крым «Химия твердого топлива», В. С. Веселовский «Химическая природа горючих ископаемых»; Труды I Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых (статьи Н. М. Караваева, Н. Г. Титова, В. Е. Раковского, В. И. Забавина, Л. Л. Нестеренко, Т. А. Кухаренко, А. И. Хрисанфовой, С. И. Панченко), а также работы С. Г. Аронова, С. М. Григорьева, Е. И. Казакова, Г. Е. Фридмана, Р. Н. Смирнова и др.

В нашей стране представления о макромолекулярном строении угля развиваются на основе прежних и более новых углехимических и физико-химических работ ряда исследователей.*)

В целом можно считать, что угольное вещество состоит из макромолекул, в которых имеются менее и более упорядоченные части. В процессе метаморфизма области с упорядоченным расположением атомов углерода увеличиваются. Для познания структуры периферийной части макромолекул большую роль может сыграть инфракрасная спектроскопия (и некоторые другие методы), которая в последнее время широко использована при исследовании углей; следует учесть, что рентгеновский метод (и электронография) характеризует прежде всего ядерную часть молекулы («организованный» углерод), между тем, как для познания углей должны быть выяснены свойства макромолекул в целом, т. е. центральных ядер и неорганизованной части, строение которой в значительной степени определяет многообразие углей гумусового типа.

Глава 2

ИССЛЕДОВАНИЕ КАМЕННОГО УГЛЯ КАК ТВЕРДОГО ТЕЛА

При исследовании каменных углей большое значение имеет оценка их физических и, в частности, механических свойств. Из литературных данных видно, что у нас и за рубежом указанные методы привлекают все большее число исследователей.

Оценка прочности углей может быть произведена на основе уравнения Риттингера о пропорциональности между работой, затрачиваемой на разрушение (дробление), и образующейся при этом новой поверхности. Последняя может быть подсчитана, исходя из ситового состава дробленного материала. Зная затраченную работу разрушения, можно определить прочность угля, например, в кгм на единицу поверхности. Можно установить прочность и в относительных единицах, если абсолютное значение работы деформации не известно, однако она сохраняет постоянную величину при испытании сравниваемых проб.

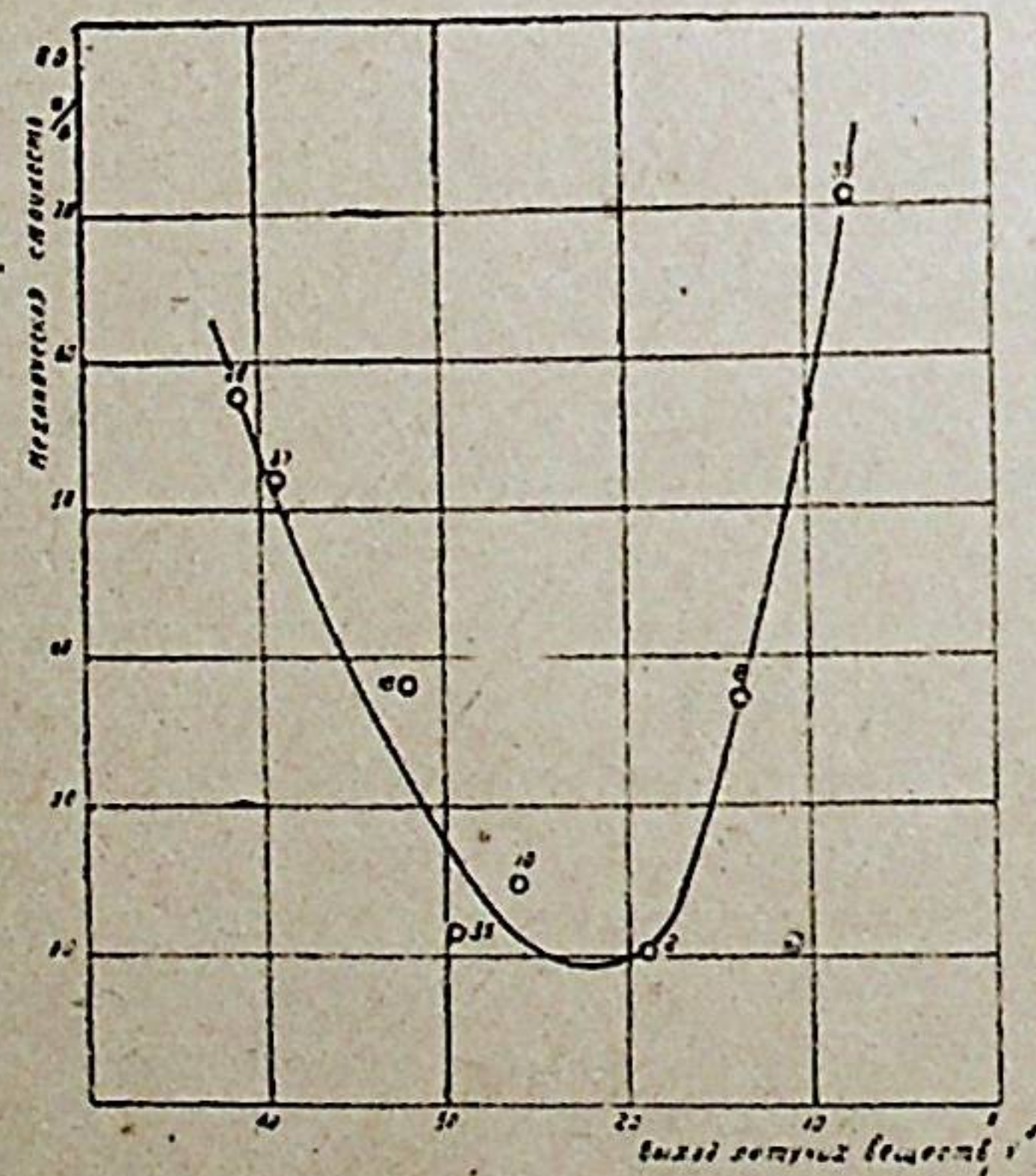
При определении прочности углей Донбасса, Кузбасса, бассейнов и месторождений Востока и других нами использовались оба указанных принципа. Кузнецкие угли исследовались отдельно по петрографическим типам. Было найдено, что их сопротивление дроблению обусловлено соотношением и прочностью составляющих компонентов и убывает в ряду: полуматовый — плотный, полуматовый — зернистый, блестящий, полублестящий.

При исследовании сопротивления дроблению ряда каменных углей (с использованием отдельных модификаций метода разрушения и различных способов интерпретации данных ситового состава) установлена для углей из всех бассейнов большая проч-

ность углей крайних степеней метаморфизма и малая прочность углей средней стадии метаморфизма.

Для нахождения причин указанного хода кривой дробимости углей, а вместе с тем для выяснения особенностей изменения механических (и реологических) свойств угля в целом в процессе метаморфизма угли были исследованы рядом других методов, в результате чего мы пришли к выводу о существенном значении для суждения о природе углей степени их пластичности.

При испытании сопротивления углей шлифованию (истираемости) также оказалось, что угли средней степени метаморфизма характеризуются меньшей прочностью, чем крайних степеней. Однако природа большей прочности углей типа длиннопламенных и антрацитов является различной. Длиннопламенные угли способны к пластическим деформациям и потому при указанных условиях разрушения часть энергии затрачивается непроизводительно на



Фиг. 1.

эти деформации. Антрациты характеризуются наибольшей твердостью и потому с трудом разрушаются и при шлифовании. Угли средней стадии метаморфизма отличаются относительно малой твердостью. Этими причинами, в частности, объясняется вид кривой сопротивления дроблению (фиг. 1). Высокое сопротивление дроблению и шлифованию также связывается с их большей способностью к пластическим деформациям, чем витриновых, которые отличаются большей хрупкостью.

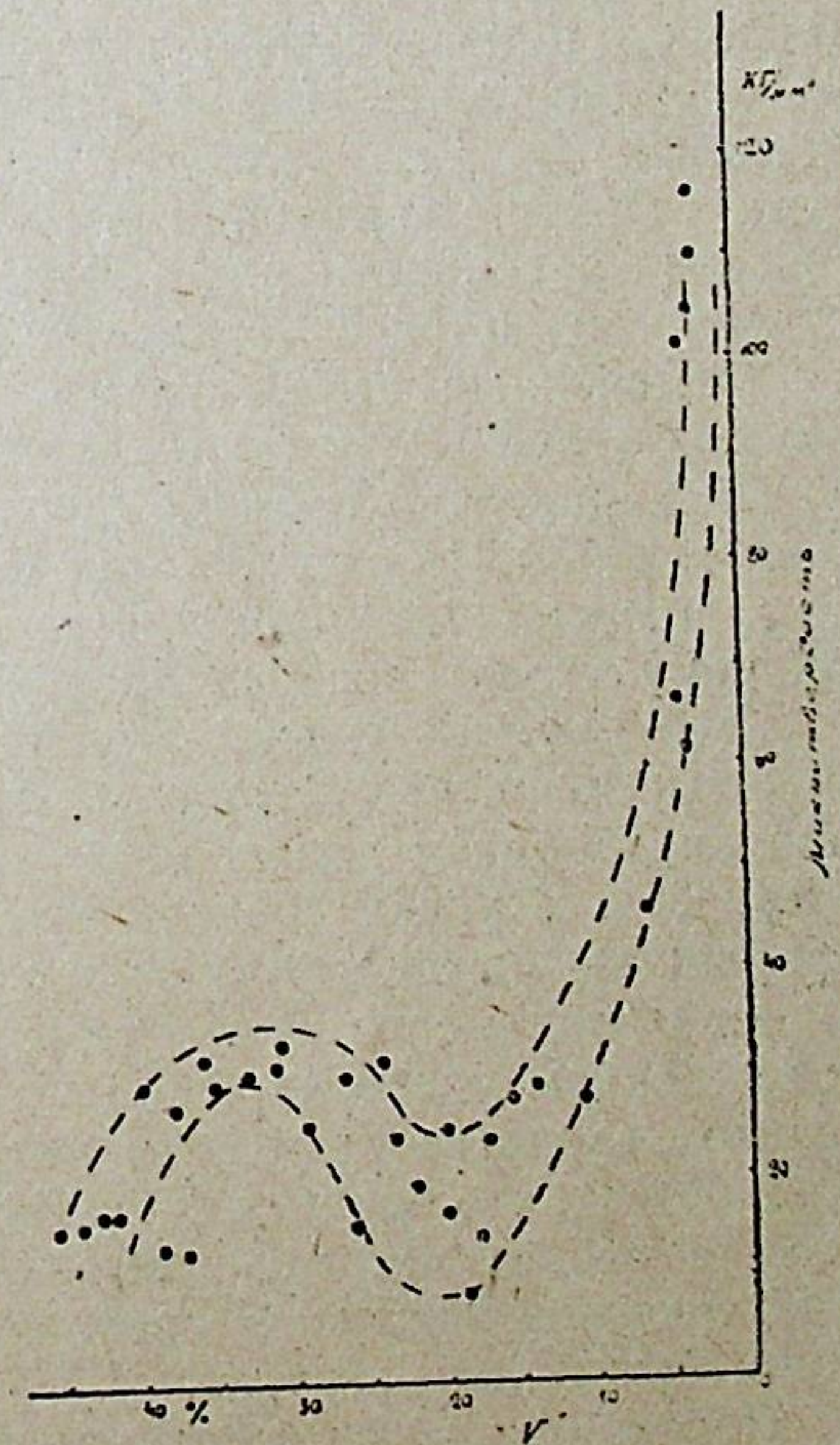
Сказанное находится в соответствии с результатами впервые произведенного нами измерения микротвердости углей.

Микротвердость оказалась малой для углей типа Д, она возрастает при переходе к углям Г, снижается для углей ПЖ, К, ПС и вновь возрастает для углей Т и особенно для А, где достигает весьма высоких значений (фиг. 2). Получение больших отпечатков на витрите углей Д и то обстоятельство, что отпечаток получается без трещин при относительно большой нагрузке, свидетельствует о способности углей этого типа к пластическим деформациям.

Определение микротвердости углей позволяет установить минералогическую твердость (по полученным нами данным она равна для каменных углей 2, для антрацитов 3—4), охарактеризовать прочность отдельных микрокомпонентов и может быть рекомендовано для классификации антрацитов, поскольку получаемый показатель меняется в широких пределах и разграничивает эти угли лучше, чем выход летучих веществ, теплота сгорания и др.

Если сравнить ход кривой фиг. 2 с кривой изменения размеров «кристаллитов» по оси «а» (или—размеров углеродных сеток) с увеличением степени метаморфизма, то можно увидеть, что для обеих кривых характерен резкий подъем, начиная с одной и той же стадии метаморфизма. Можно считать, что изменение микротвердости, как и других свойств углей (электропроводность, удельный вес), на известной стадии метаморфизма (антрацитовой) связано со скачкообразным увеличением размеров углеродных сеток и ростом числа пространственных химических связей.

Кроме указанных исследований, производилось испытание упругих свойств угля (при изгибе на специально сконструированном аппарате), а также определение модуля упругости углей отдельных петрографических типов и разной стадии метаморфизма. Оказалось, что блестящие угли при каждой данной нагрузке всегда обладают большей способностью к упругим деформациям, чем мато-



Фиг. 2.

вые. Последние в некоторых случаях характеризовались модулем Юнга в два раза большим, чем блестящие. Располагая угли в координатах «выход летучих веществ—модуль упругости», можно видеть, что последний растет: 1) при переходе от средне к сильно метаморфизованным углям и 2) от блестящих к матовым.

Увеличение модуля упругости в области метаморфизованных углей следует объяснить теми же явлениями изменения молекулярной структуры, которые приводят к росту твердости.

Таким образом, в результате исследования сопротивления дроблению и шлифованию углей, их микротвердости и упругих свойств установлено закономерное изменение этих свойств в процессе метаморфизма. Для уяснения этой закономерности ее следует связать с фактом изменения реологических свойств угля, т. е. с изменением способности пластически деформироваться, которая существенно меняется с метаморфизмом.

Отмеченные реологические особенности менее метаморфизованных углей могут быть связаны с тем, что для структуры таких углей характерно наличие более длинных гибких цепей, связывающих углеродные сетки, а также большая внутренняя поверхность, т. е. значительные промежутки между макромолекулами, благодаря чему уголь способен адсорбировать высокий процент влаги.

Для газовых углей, по-видимому, характерны более короткие боковые цепи, что, наряду с наличием прочной связи за счет атомов кислорода и водородной связи, обуславливает их большую твердость. В углях средней стадии метаморфизма с пониженной прочностью связь между макромолекулами ослаблена; (так, Герш пишет о «жидкоподобной» молекулярной упаковке для витритов с содержанием углерода 89%). Наши данные также говорят об известном сходстве структуры витритов и стекол (переохлажденных жидкостей), что следует, в частности, из того, что одни и те же угли средней стадии метаморфизма, особенно легко разрушающиеся при динамической нагрузке, способны пластически деформироваться при статической нагрузке.

Переход к высокометаморфизованным углям связан с ростом углеродных сеток и уменьшением доли «неорганизованного» углерода, что приводит к большому увеличению твердости, динамической прочности и модуля упругости.

Различная спекающая способность углей находится в определенном согласии с их механическими свойствами. Хорошая спекаемость углей средней стадии метаморфизма может быть объяснена отсутствием жесткой связи между сетками конденсированного углерода и, следовательно, высокой подвижностью при нагреве. Наоборот, угли с жесткой структурой не способны размягчаться за счет эфирных или водородных связей, либо за счет большого размера сеток.

Понижение спекаемости угля в результате его окисления может быть также поставлено в связь с увеличением жесткости

структуры угля, что подтверждается нашими данными об увеличении прочности угля в начальной стадии его окисления.

Глава 3

ИЗМЕНЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ УГЛЕЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ

Для суждения о структуре углей и о механизме спекания большой интерес представляло выяснение характера изменения прочности углей при их нагреве. Термическая обработка различных отощенных неспекающихся углей в выбранных нами условиях до 550° показала, что во всех случаях происходит рост прочности; при этом коэффициент упрочнения тем больше, чем менее метаморфизован тощий уголь. При дальнейшем нагреве сопротивление дроблению вначале несколько понижается и затем при постепенном подъеме температуры до 1100° вновь повышается на небольшую величину. Иначе изменяется микротвердость, которая до 550° возрастает мало и резко увеличивается при дальнейшем нагреве.

Разный ход кривых сопротивления дроблению и микротвердости свидетельствует о том, что при нагреве приблизительно до 500—550° в углях появляется известная способность пластически деформироваться. При нагреве до более высоких температур уголь становится более хрупким и твердым. Поэтому он относительно легко разрушается при дроблении и отличается большей микротвердостью. Кривая, характеризующая процесс уплотнения угля при нагреве (изменение истинного удельного веса), по своему виду подобна кривой микротвердости.

Укажем, что длиннопламенный уголь при нагреве до 500° сопротивляется дроблению в меньшей степени, чем исходный, именно потому, что в сыром виде он более пластичен, чем нагретый. При дальнейшем подъеме температуры его прочность увеличивается так же, как и тощих углей.

Произведенный рентгеноструктурный анализ показал, что при нагреве угля вместе с увеличением микротвердости происходит изменение резкости линии (100), т. е. рост углеродных сеток (изменение размера по оси a). Характер изменения линии (002), т. е. размера по оси c при нагреве отощенных углей в известной мере подтверждает предположение об увеличении их пластических свойств при 500°, так как обычно для спекающихся углей при температуре, соответствующей пластическому периоду, наблюдается снижение размера по оси c (увеличение «межсеточной упорядоченности»).

Таким образом, рентгеноструктурная характеристика угля (ширина обеих линий рентгенограммы (100) и (002)) непосредствен-

но связана с его двумя конкретными физическими свойствами: твердостью и хрупкостью.

В этой же главе рассматривается вопрос о различии между прочностью нагретого неспекающегося угля и кокса. По микротвердости они мало между собой отличаются. Различие в прочности увеличивается при переходе от наиболее тонких зерен к более крупным (не пораженным трещинами) образцам, что объясняется специфической пористой структурой кокса, способного упруго деформироваться без разрушения при такой же динамической нагрузке, при которой прогретый уголь разрушается.

Глава 4

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА КОКСУЮЩИХСЯ УГЛЕЙ

Стремясь найти связь между способностью углей спекаться, их физическими свойствами и физико-химической характеристикой, мы исследовали, в дополнение к изложенному в предыдущих главах, изменение плотности, пористости, теплоты смачивания, набухания в пиридине и других свойств в процессе метаморфизма углей и в зависимости от так называемых первичных условий их образования.

В результате исследований было найдено, что действительный удельный вес увеличивается при переходе от блестящих к матовым углям и что в процессе метаморфизма он на известной стадии уменьшается и лишь затем возрастает, достигая максимума на стадии антрацита.

Показано, что угли, содержащие большой процент водорода («более восстановленные»), характеризуются меньшим удельным весом, чем угли «менее восстановленные». При окислении углей удельный вес закономерно увеличивается (по мере увеличения содержания кислорода в угле). В целом лучше спекающиеся угли отличаются меньшим удельным весом.

Величина пористости углей, вычисленная из данных определения кажущегося и действительного удельного веса, изменяется для ряда углей от длиннопламенных до антрацитов по кривой с минимумом в области углей средней стадии метаморфизма; также изменяется и теплота смачивания, определенная для большого ряда углей различных месторождений СССР. Таким образом, хорошо спекаются угли с малой внутренней поверхностью. Это подтверждается и тем, что среди равнометаморфизованных углей лучше спекаются те, которые характеризуются меньшей внутренней поверхностью. К таким углям могут быть, например, отнесены следующие:

№ п/п.		V ₂	H ₂	Сп	У	Теплота смачивания, кал/г
1	Донбасс, Красноармейск-уголь, ш. Центральная, пл. К ₈	41,57	5,29	31,8	21	1,44
2	То же, пл. I ₁	36,27	5,11	23,8	13	2,60

В данном случае уголь 1, который по выходу летучих веществ относится к газовому, спекается гораздо лучше и характеризуется меньшей теплотой смачивания, чем уголь 2, который по выходу летучих близок к жирному углю, что связано с тем, что уголь 1 относится к «более восстановленным» (ДонУГИ) или к первому генетическому типу (Л. И. Боголюбова).

Детальное исследование набухания углей в пиридине показало, что степень набухания зависит как от величины внутренней поверхности, так и от чисто химической характеристики угля. Исследование связи между степенью набухания и спекаемостью показало, что при одном и том же выходе летучих веществ набухание обычно меньше в случае большей спекаемости. Это связано как с тем, что лучше спекающиеся угли отличаются меньшей внутренней поверхностью, так, в особенности, с отличием в химическом составе близких по степени метаморфизма, но различно спекающихся углей. Это, в свою очередь, связано с неодинаковым количеством кислородсодержащих групп в угле, обуславливающих взаимодействие пиридина с угольным веществом. Сказанное находит свое подтверждение в том, что при окислении (когда в угле возрастает содержание карбоксильных и карбонильных групп) обычно повышается поглощение пиридина.

Глава 5

РАЗМЯГЧЕНИЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

В главе рассматриваются существующие и ранее предлагавшиеся представления о причинах спекания угля. Излагается сущность различных теорий спекания: работы Веддинга, Мукка, Ф. Фишера, Г. Л. Стадникова, В. В. Видавского и Е. И. Прокопца, Боде, Агде и Линкера, Л. М. Сапожникова, Мотта, В. И. Забавина, Л. Л. Нестеренко, С. И. Панченко, С. Г. Аронова, Б. А. Онусайтиса, Херста, Иноуэ и др. Согласно представлениям автора, для понимания процесса размягчения должны быть учтены явления, имеющие место в некоторых других процессах термической перера-

ботки топлива. При рассмотрении этих процессов между ними обнаруживается общность, сводящаяся к тому, что их течение развивается в результате начального разложения (и деполимеризации) угольного вещества. Так, известно, что между способностью угля растворяться и размягчаться существует тесная связь. Но растворение происходит интенсивно при температуре начала разложения, когда нарушаются связи в угольном полимере. При нагреве до достаточно высоких температур увеличивается также растворимость под давлением, возрастает процент «термоэкстрактов» (или «пиробитумов») и т. д. Начальное разложение угля способствует и размягчению. В результате распада крупных молекул, т. е. разрыва большого количества связей, они приобретают подвижность до того момента, когда за счет развивающихся взаимосвязей остатков молекул эта подвижность вновь понижается. В период такой подвижности, т. е. в пластическом состоянии, отдельные размягченные зерна способны тесно сближаться, соединяясь друг с другом вначале за счет физических сил связи, затем и химического взаимодействия, образуя в конечном итоге полукокс и кокс.

Из экспериментальных данных не следует, что в случае спекающихся углей температура размягчения лежит ниже температуры разложения, хотя многими предполагалось, что спекаемость пропорциональна разности между температурами размягчения и разложения. Можно лишь согласиться с тем, что энергичное разложение начинается после того, как уголь размягчился; однако само размягчение наступает скорее одновременно с процессом разложения, который вначале способствует переходу угля в пластическое состояние. В связи со сказанным рассмотрены данные ряда авторов, в том числе были новые—Ван-Кревелена, который также считает, что «химизм первичного газообразования теснейшим образом связан с пластическим размягчением», Фицджеральда, М. Д. Шапиро, Д. Б. Оречкина и более ранние—Одибера. Уже из данных этого автора, который делит угли на 2 класса—в зависимости от температур разложения и размягчения—видно, что даже для углей 1 класса (хорошо спекающихся) температура разложения лежит на 25—65° ниже температуры размягчения; хотя до размягчения выделяется малое количество летучих, однако оно резко увеличивается вместе с переходом угля в пластическое состояние*.

Непосредственно отщепляющимся продуктам при разложении в сложном явлении—образования пластической массы также должна быть отведена существенная роль. Во-первых, эти продукты преодолевают сопротивление при прохождении через межмолеку-

*О связи между ступенчатым характером термического разложения и размягчением углей пишет и Н. С. Грязнов.

лярные промежутки, что способствует течению материала, его вспучиванию и спеканию. Во-вторых, продукты разложения сами вступают во взаимодействие с органическим веществом нагреваемого угля и способствуют образованию подвижной системы. Следовательно, образование пластической массы с характерными для нее свойствами связано с отрывом боковых групп и (как считают и другие авторы) с явлением распределения между соседними группами ламелей продуктов термического разложения относительно низкого молекулярного веса.

Глава 6

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПЛАСТИЧЕСКОЙ МАССЫ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Кривая размягчения каменных углей аналогична кривым плавления стекол или смол (без выраженной точки плавления или без площадки плавления на кривой «время—температура»), т. е. резко отличается от кристаллических тел; одновременно каменные угли отличаются от стекол тем, что разлагаются при размягчении.

По своим реологическим свойствам пластическая масса каменных углей, которая должна быть отнесена к пластично-вязким телам, характеризуется рядом особенностей. Она способна не только пластически деформироваться (течь), но обладает выраженной упругостью, что существенно для процесса спекания.

В связи со сказанным рассмотрены особенности тел, занимающих промежуточное положение между нормальной (Ньютоновской) жидкостью и твердым (Гуковым) телом, в первую очередь—особенности так называемого максвелловского тела, Бингама и других. Наряду с этим рассмотрены методы оценки реологических свойств тел—вязкости, предельного напряжения сдвига и других характеристик, а также соответствующие приборы (вискозиметры с коаксиальными цилиндрами, ротационные, со смешивающимся цилиндром, торсионные, метод тангенциального смещения пластинки и др.).

Рассмотрены также методы определения «вязкости» пластической массы углей (Сапожникова-Финкельштейн, Гизелера, Девиса, Кушниревича, Грязнова-Замковой, Макура и др.). Учитывая, что степень пластичности (вязкость) является основным свойством спекающихся углей и что одной из важных задач является создание рационального метода определения вязкости, мы разработали новую методику, основанную на определении усилия, необходимого для движения с постоянной скоростью стального шарика через угольную пластическую массу от начального момента ее образования до затвердевания. Существенной особенностью аппарата является то, что для регистрации усилия использован динамометр с электрическим датчиком, что, собственно, и позво-

лило осуществить указанный принцип измерения вязкости, так как помимо того, что динамометр отличается большой чувствительностью, эта конструкция позволяет осуществлять движение шарика со строго постоянной скоростью (что не удается при использовании динамометров других конструкций).

В работе приводятся кривые пластичности для отдельных углей и смесей. Вначале происходит подъем кривой, затем начинается быстрое размягчение угля, что соответствует точке максимума (которую условно можно принять за точку, отвечающую предельному напряжению сдвига), после чего кривая снижается до точки минимума, в которой вязкость наименьшая; затем пластическая масса при интенсивном разложении в течение небольшого промежутка времени затвердевает, что выражается в резком подъеме кривой. В работе характер кривой сравнивается с ходом кривых пластичности, получаемых рядом методов.

Использование описанного метода позволило определить абсолютную вязкость пластической массы углей на основе закона Стокса.

Кривые пластичности были использованы при разработке метода подбора шихт.

Глава 7

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ УСЛОВИЯМИ ОБРАЗОВАНИЯ ПЛАСТИЧЕСКОЙ МАССЫ, ЕЕ СВОЙСТВАМИ И ПРОЧНОСТЬЮ КОКСА

Для технологии коксового производства большое значение имеет тот факт, что из одного и того же угля или смеси может быть получен кокс различного качества—в зависимости от способа подготовки угля, режима его нагрева и иных условий. То или иное изменение технологических условий сказывается как в первой части процесса коксования, т. е. до затвердевания пластической массы, что приводит к изменению ее свойств, а в дальнейшем к изменению прочности материала кокса, так и во второй части процесса, когда происходит формирование кокса, упрочнение и образование в нем трещин.

В данной главе рассматривается изменение прочности кокса, как непосредственно зависящее от свойств пластической массы.

Влияние скорости нагрева. В лабораторных условиях было произведено подробное исследование процесса коксования углей с пониженной спекаемостью высокой и низкой стадии метаморфизма с различной скоростью нагрева (от 1,5 до 20°/мин.); во всех случаях при увеличении скорости нагрева существенно возрастала прочность тела кокса—в первую очередь за счет понижения вязкости пластической массы, что было подтверждено прямыми опытами.

На основе произведенных ящичных коксований в промышленных печах показано, что из некоторых углей получается кокс крайне неоднородной структуры. Так, из пробы угля пониженной стадии метаморфизма получен кокс, часть которого, прилегавшая к стенке печи (т. е. подвергавшаяся быстрому нагреву), оказалась очень прочной и трещиноватой, другая (медленнее коксовавшаяся)—непрочной и рыхлой. Рентгеноструктурный анализ прочной и рыхлой части кокса не показывает какой-либо разницы; молекулярную структуру кокса в обоих случаях можно считать одинаковой. Разница в качестве кокса обусловлена изменениями «вторичного» порядка за счет более совершенного размягчения и образования более однородной пластической массы и специфической пористой структуры кокса.

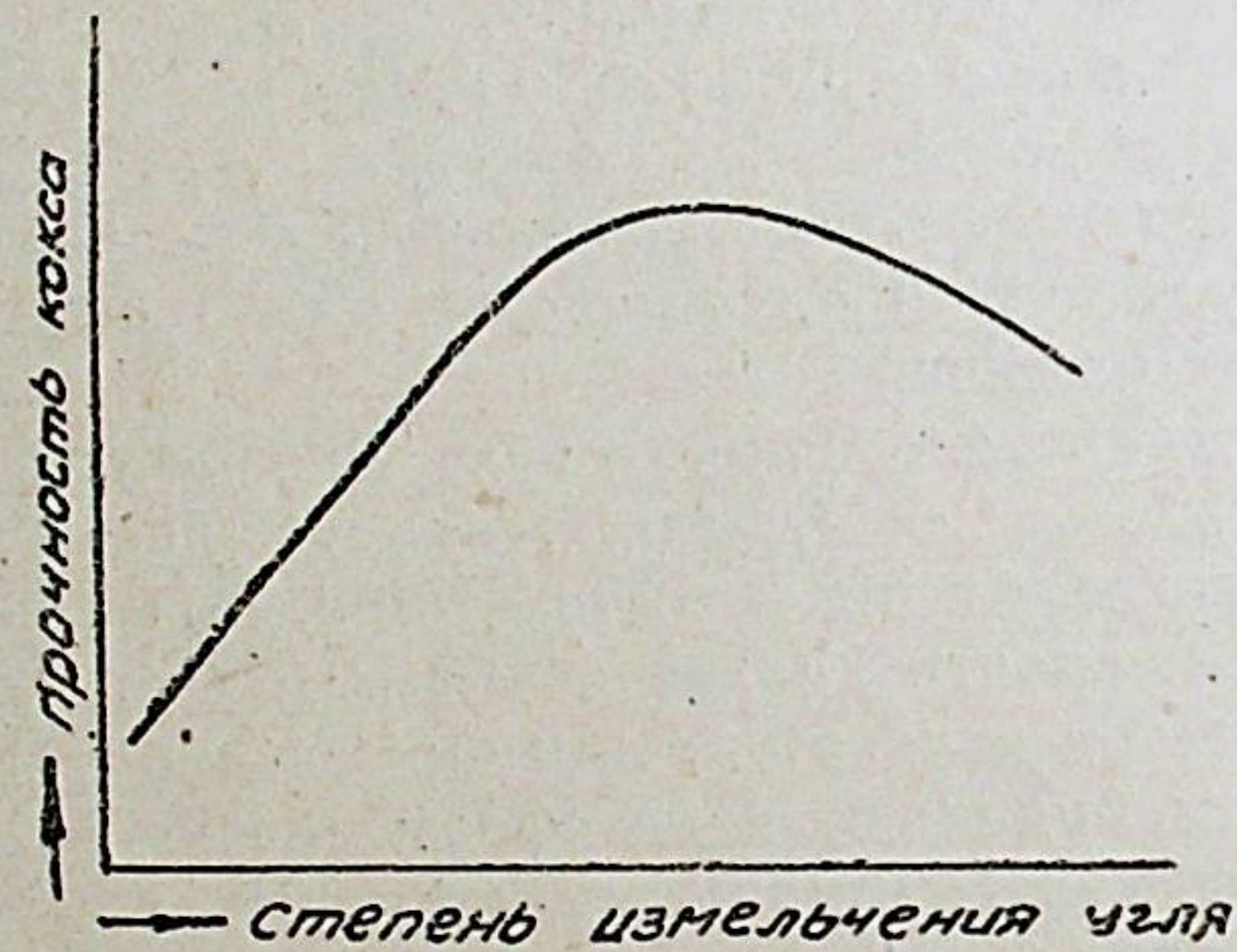
Так как степень пластичности угля при нагреве зависит от разности между скоростями отрыва боковых цепей и образованием новых связей (приводящих к росту атомных углеродных сеток), то с увеличением скорости нагрева эта разность увеличивается, а вместе с тем растет доля отщепляющихся продуктов (которые с большим трудом удаляются из сферы реакции) и подвижность пластической массы. По-видимому, изменяется и состав отщепляющихся продуктов.

Влияние степени измельчения. Вопрос о влиянии степени измельчения на качество кокса, как известно, является весьма существенным (он дополнительно рассматривается в главе 20). Здесь укажем на то, что в результате достаточно тонкого измельчения угля изменяются свойства пластической массы: она, как показали наши опыты, становится более вязкой. Так как наиболее прочный кокс получается в случае оптимальной вязкости пластической массы, то зависимость прочности тела кокса от степени измельчения угля также изображается кривой с оптимумом; иначе говоря, если до известной степени измельчения прочность возрастает, она в дальнейшем понижается (фиг. 3). В работе приводятся соответствующие экспериментальные данные, а также результаты рентгеновского исследования более и менее прочного кокса из одного и того же угля разного помола. Здесь также не обнаруживается различия в молекулярной структуре кокса. «Самоотощение» при очень тонком помоле угля связывается, в частности, с облегчением удаления отщепляющихся продуктов и в этом отношении явление здесь противоположное тому, что наблюдается при увеличении скорости нагрева.

Следует учитывать не только то, что при изменении степени измельчения может изменяться вязкость пластической массы, но и то, что при этом резко увеличивается поверхность контактов между зёрнами, что в свою очередь сказывается на прочности кокса (см! главу 20).

Изменение вязкости углей при их окислении. Производилось

окисление углей различных марок кислородом воздуха при температуре 140° в течение различных промежутков времени (до 200 часов). Найдена зависимость между временем окисления, изменением спекаемости, элементарного состава, степени набухания в пиридине и прочности угля. Последняя, как указывалось, несколько увеличивается в начальной стадии окисления.



Фиг. 3.

Понижение спекаемости при окислении углей происходит в результате увеличения вязкости пластической массы. Уменьшение подвижности системы объясняется присоединением кислорода, связывающего структурные единицы подобно тому, как это происходит, например, при окислении каучука, когда в результате присоединения очень малого количества кислорода происходит сильное увеличение вязкости его раствора. При окислении угля возрастает и количество других функциональных групп; в результате изменяется механизм разложения, что меняет свойства пластической массы. По-видимому, в результате более ранней деструкции при сильном окислении и отрыва крупных частей молекул происходит разложение с «обугливанием» материала, т. е. образование полукокса без размягчения угля.

Глава 8

ПЕРЕХОД ПОЛУКОКСА В КОКС

После образования полукокса продолжается интенсивный процесс разложения. Наши исследования и других авторов (В. А. Вехов и др.) показали, что после затвердевания пластической массы выделяется более половины летучих продуктов. При этом происходит существенное изменение структуры и свойств материала; увеличивается истинный и кажущийся удельный вес, уменьшается

внутренняя поверхность кокса (теплота смачивания метиловым спиртом); характер изменения указанных величин от температуры виден из ряда кривых, приведенных в работе.

В результате процесса разложения и уплотнения коксовой структуры происходит усадка кокса, изменяется электропроводность, адсорбционная и реакционная способность и прочность кокса.

В главе рассмотрены некоторые особенности коксовой структуры по сравнению со структурой карбонизованных неспекающихся углей.

Следует также указать на особенность кокса, обусловленную тем, что он состоит из суммы прочно связанных друг с другом, пронизанных порами зерен. Понятно, что прочность этой связи может быть различной, но даже в лучшем коксе удается обнаружить контуры зерен (К. С. Пермитина, М. Е. Попова). Новые микроскопические исследования в поляризованном свете показали, что материал кокса обладает анизотропной структурой, выраженной в различной степени — в зависимости от типа (стадии метаморфизма) угля. Поэтому в коксе из углей различных марок и удается обнаружить зерна компонентов и очень тонкие (порядка десятков микрон) переходные зоны, возникшие за счет явлений взаимного растворения частиц по поверхностям соприкосновения (Альперн)*.

Изложенное находится в соответствии с теоретическими предположениями о механизме спекания углей Л. М. Сапожникова, а также А. С. Стронгина и автора диссертации (высказанных на основе ряда экспериментальных данных), которые могут быть распространены теперь на все типы угольных смесей.

Глава 9

УСАДКА КОКСА

Исследовано изменение геометрических размеров образцов кокса при усадке с использованием двух различных методов. В одном из них в качестве точек, местоположение которых фиксировалось в процессе усадки, служили центры пор. Отчетливую картину сжатия коксового материала и перемещения отдельных точек удалось получить путем просвечивания и последовательного фотографирования образцов на разных стадиях карбонизации. При этом экспериментально найдены центры сжатия образцов кокса. Показано, что величина перемещения каждой точки образца при нагреве пропорциональна ее расстоянию от центра.

*) Характер поведения компонентов угля виден из работ И. И. Аммосова и др. авторов по исследованию изменения микроструктуры углей при термической обработке.

Для исследования динамики процесса усадки кокса сконструирован специальный аппарат, основанный на измерении степени сжатия спирали, закоксованной в испытуемом материале. Исследована зависимость между выходом летучих веществ и усадкой. Она является линейной для донецких углей марок Г, ПЖ, К и ПС и для смесей из них. Так, например, найдено:

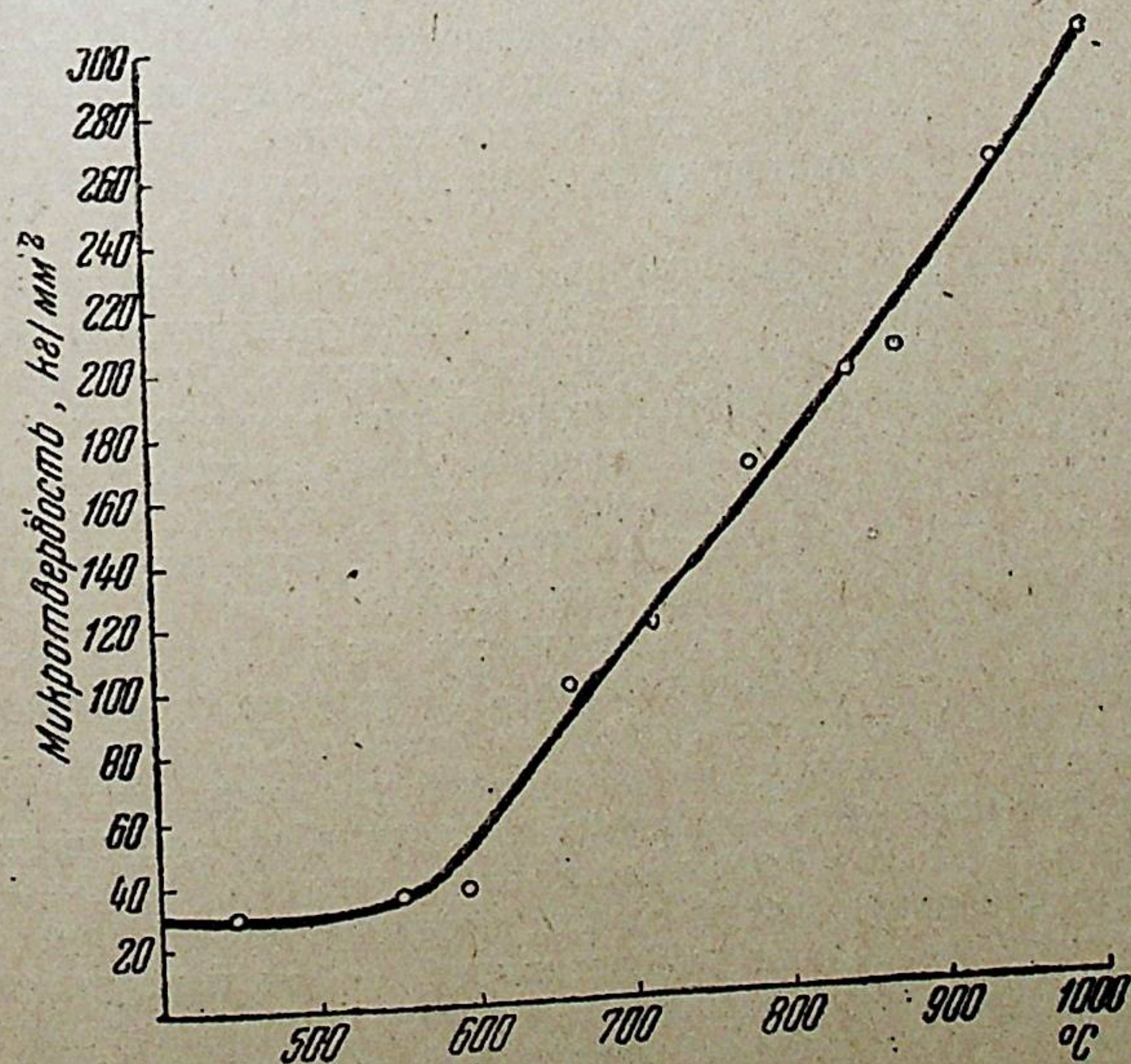
Марка угля	Температура начала усадки	Усадка в % при 780°
Г	460	11,9
Ж	480	9,4
К	500	7,5
ОС	560	6,0

Исследовано большое количество смесей, в их числе смеси с одинаковым выходом летучих веществ и различной спекаемостью. Отмеченная выше линейная зависимость нарушается в случае смесей с участием углей Д, а также слабоспекающихся и окисленных. Это объясняется следующим образом. В случае, если связь между зёрнами недостаточно прочная, то при нагреве — за счет сжатия отдельных зёрен — контакт между ними нарушается в еще большей степени (между ними появляются микропромежутки), вследствие чего линейные размеры образца кокса в целом остаются большими; усадка его, иначе говоря, оказывается меньшей. Вместе с тем за счет несовершенных контактов между зёрнами оказывается пониженной и прочность кокса.

При исследовании влияния условий коксования на характер усадки кокса в описанном аппарате найдено, что последняя снижается с увеличением нагрузки на уголь. При быстром нагреве кокса до заданной температуры усадка его оказывается пониженной по сравнению с медленным нагревом, так как для осуществления усадки при высокой температуре требуется известное время. Обозначив: λ — усадка, t — конечная температура, τ — время достижения этой температуры, $\lambda_\tau = \frac{\lambda}{\tau}$ и $\lambda_t = \frac{\lambda}{t}$, найдем, что при большой скорости нагрева, когда $\frac{t}{\tau}$ велико, λ_τ будет относительно больше и λ_t — относительно меньше, и наоборот.

Исследовано также влияние степени измельчения и плотности загрузки на величину усадки.

Учитывая специфическую структуру кокса (высокую пористость и трещиноватость), при оценке его прочности следует различать прочность материала, тела и кускового кокса. Наиболее важным при оценке механических свойств хрупких тел является определение их твердости. В дополнение к сказанному ранее в данной главе рассматривается вопрос о сущности понятия «твердость» и методы ее определения (работы П. А. Ребиндера, В. Д. Кузнецова, М. М. Хрущева, М. И. Койфмана, Л. А. Шрейнера, К. И. Сыскова и др.). Для характеристики процесса упрочнения применен метод микротвердости. Этим методом удалось определить в абсолютных единицах твердость собственно вещества кокса (непористого материала). При нагреве в лабораторных условиях от 500 до 1000° микротвердость изменилась для кокса из донецкого газового угля от 27,3 до 239 кг/мм², из жирного угля от 24,9 до 224 кг/мм², для кузнецкого газового от 33 до 307 кг/мм² (фиг. 4) и т. д. При нагреве кокса до более высоких температур микро-



Фиг. 4.

твердость продолжает увеличиваться, однако до определенного предела. Начиная с некоторой достаточно высокой температуры, микротвердость снижается, что мы связываем с возрастанием степени упорядоченности структуры и увеличением пластичности материала. Следует отметить, что величина микротвердости кокса зависит не только от температуры, но и от времени карбонизации. С увеличением времени выдержки кокса при данной температуре микротвердость заметно возрастает.

Представляло интерес исследовать также и макротвердость кокса методом шлифования (истираемости), которая зависит от величины микротвердости и характера и степени пористости. Рассмотрены методы испытания истираемости и описан сконструированный прибор, основанный на определении работы разрушения на единицу сошлифованного объема.

Испытание на данном приборе кокса, полученного при различной температуре (в пределах до 1000°), показало закономерный рост твердости с температурой; наряду с этим показано ее некоторое понижение в куске в направлении от стены к оси камеры, что оказывает влияние на «свойства различных фракций металлургического кокса» (А. С. Брук). Определена работа истирания образцов кокса из всех основных спекающихся марок углей (она оказалась наибольшей для кокса из угля с наивысшей спекаемостью—типа ГЖ), а также твердость кокса из различных смесей углей. Поскольку по пористости образцы кокса мало отличались друг от друга, работа истирания и микротвердость в целом изменялись параллельно друг другу.

Учитывая, что кокс подвергается дробящим воздействиям, а также то, что в теле кокса могут быть микротрещины, ослабляющие его сопротивление этим воздействиям, производилось испытание кокса при динамической нагрузке. Произведенные испытания показали, что указанные выше закономерности остаются и здесь, однако прочность тела кокса из угля типа К может оказаться в данном случае выше, чем в случае ПЖ или Г (в связи с большей микротрещиноватостью кокса из этих углей).

В целом для характеристики прочности тела кокса целесообразно определять его макротвердость (в отличие от микротвердости при оценке прочности материала кокса). Для этого может быть использован и аппарат типа шаровой мельницы, если в нем созданы мягкие условия разрушения, т. е. такие, когда истирается только поверхность зерен (достаточно малых и, следовательно, лишенных трещин); в этом случае определяется твердость тела, поскольку последняя представляет собой поверхностную прочность (при испытании кокса в описанных условиях образуется только пыль за счет истирания зерен, которые сохраняются, не дробясь). Эти условия обеспечиваются и в другом специально сконструированном аппарате, описанном в диссертации. В этом

же аппарате, за счет ускорения движения, может быть определено и сопротивление дроблению кокса.

Существенный интерес, в особенности, если учесть характер напряженного состояния полукокса и кокса в печной камере, представляло испытание кокса, полученного в широком интервале температур на растяжение, сжатие, изгиб, а также определение модуля упругости. Последний определялся из сжатия и изгиба. При этом для характеристики малых упругих деформаций кокса была сконструирована специальная аппаратура.

Соответствующие испытания ряда образцов из углей отдельных марок показали, что кокс, полученный при более низкой температуре, способен упруго деформироваться в большей степени, чем более нагретый, и достигает предела упругости при меньшей нагрузке. При равных условиях кокс из угля Ж деформируется в меньшей степени. Модуль упругости возрастает с температурой нагрева кокса и является относительно большим для кокса из угля Ж.

Для испытания кокса на растяжение был сконструирован специальный аппарат. Было в частности, найдено, что сопротивление растяжению кокса, полученного при 800° , из смеси углей Ж+ОС, равно $5-20$ кг/см², т. е. во много раз меньше, чем сопротивление сжатию, что характерно для хрупких тел и существенно в связи с вопросом об образовании трещин.

Глава II

МЕТОД ЛАБОРАТОРНОГО КОКСОВАНИЯ

Прочность кускового кокса зависит от прочности тела кокса и его трещиноватости. Для определения в лабораторных условиях степени трещиноватости кокса и для изучения процесса формирования трещин был разработан специальный метод. По этому методу уголь коксуется в виде тонкослойной загрузки в стакане (реторте) с диаметром до 180 мм под определенной нагрузкой. Получающийся кокс разделен сетью трещин на ряд отдельных, средняя площадь которых, в зависимости от степени трещиноватости, меняется в широких пределах (~от 1,8 до 55,0 см²).

Исследованию подвергся большой ряд углей основных бассейнов СССР, а также многие угольные смеси. Было количественно определено различие в степени трещиноватости кокса, получаемого из углей разной стадии метаморфизма и различного петрографического состава. Особенности тех или иных видов углей были установлены не только на основе определения трещиноватости получаемого из них кокса, но и прочности отдельных частей. Найденные закономерности в изменении указанных свойств кокса из

углей различных типов видны из диаграммы, построенной в координатах: средняя площадь—прочность отдельных.

Вместе с тем удалось отчетливо выявить зависимость степени трещиноватости от ряда факторов (скорости нагрева угля, степени измельчения, удельного давления на уголь и т. д.), влияющих часто решающим образом на качество кокса.

В целом использование метода позволило показать различие в качестве кокса из отдельных углей и смесей, установить ряд особенностей процесса формирования кокса, развития в нем трещин, а также судить о свойствах кокса при подборе новых смесей.

Глава 12

ФАКТОРЫ, ОБУСЛОВЛИВАЮЩИЕ ОБРАЗОВАНИЕ ТРЕЩИН В КОКСЕ

Трещины в коксе образуются за счет внутренних (усадочных) напряжений. Эти напряжения возникают в коксе в том случае, когда не может быть осуществлена его свободная усадка. Был произведен ряд экспериментов, подтвердивших сказанное. Здесь приведем лишь один пример. Если увеличивать давление на коксовую загрузку, то степень трещиноватости будет закономерно возрастать, вследствие роста сопротивления усадке (таблица 1).

Таблица 1

Д	Состав смеси					Давление, кг/см ²	Средняя площадь отдельности, см ²
	Г	Ж	К	ОС	Т		
—	10	45	25	20	—	0,1 0,5 1,0	49,0 23,2 14,6
—	10	50	25	—	15	0,1 0,5 1,0	44,0 36,7 16,9
30	25	45	—	—	—	0,1 0,5 1,0	36,7 15,7 13,7
—	15	45	20	20	—	0,5 0,75 1,0 1,25	27,5 16,9 13,7 11,0

Отметим далее, что, если коксовать в одинаковых условиях, например, в описанном аппарате, уголь с большой и малой усадкой, то в первом случае получим кокс с густой сетью трещин, во вто-

ром — мало трещиноватый, так как в первом случае из-за способности к большой (относительной) усадке ее абсолютная величина настолько велика, что напряжения достигают разрушающего значения на границах между отдельностями малого диаметра.

При коксовании (тонкого) слоя величина внутреннего напряжения σ возникающего в коксе при его сокращении, прямо пропорциональна длине слоя l_n его относительной усадке λ_0 и тангенциальной силе N , оказывающей сопротивление усадке, т. е.

$$\sigma = \frac{l_n \lambda_0}{100} N_k,$$

где k —коэффициент пропорциональности.

На основе приведенного выражения (имеющего общее значение для различных материалов, подвергающихся усадке) было подсчитано усадочное напряжение для отдельных случаев, при этом величина σ оказалась того же порядка, как и определенная непосредственным испытанием на разрыв.

Кроме того, заранее был указан характер трещины в образцах кокса. Дано объяснение явлений (связанных с образованием трещин и изменением формы), наблюдающихся при коксовании брикетов в определенных условиях нагрева и т. д.

Глава 13

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННИХ НАПРЯЖЕНИЙ В КОКСЕ

Для прямого определения величины внутренних напряжений в коксе было разработано два типа приборов. В одном из них образец помещался в закрепленные непрерывно охлаждаемые водой захваты и нагревался; таким образом, сжатие происходило в условиях неосуществлявшейся усадки до момента разрыва образцов; при этом аппарат фиксировал сопротивление разрыву. Испытания позволили измерить прочность на «усадочный разрыв» для кокса из углей различных марок. Установлено весьма малое сопротивление на растяжение в условиях неосуществляющейся усадки (порядка 2—7 кг/см²); исследовано влияние скорости нагрева, выхода летучих и других факторов на сопротивление разрыву, что существенно для суждения о явлениях, протекающих при коксовании углей в промышленных условиях.

Другой метод для определения внутренних напряжений заключается в коксовании угольной загрузки в виде тонкостенного цилиндра; в результате усадки кокса происходит уменьшение диа-

метра цилиндра; измеряя изменение диаметра, можно зафиксировать динамику усадки кокса, а при измерении сопротивления сжатию цилиндра можно определить величину внутренних напряжений. Происходящие здесь явления легко наблюдать, если помещенные внутрь цилиндра динамометры в виде тонкостенных металлических пружинящих трубок с продольным разрезом изготовить различной упругости. При использовании нежестких трубок из всех спекающихся углей (в том числе и из газовых) получают плотные коковые цилиндры без трещин именно вследствие умеренного сопротивления процессу сжатия. При переходе к динамометрам большой жесткости происходит разрыв образцов (образование трещин) при большем или меньшем сопротивлении усадке, в зависимости от типа угля.

Для характеристики динамики изменения величины внутренних напряжений в процессе нагрева (усадки) кокса был сконструирован прибор, основанный на описанном принципе, но снабженный специальным рычажным динамометром. Если оказывать различное сопротивление усадке цилиндрического слоя (путем различного натяжения пружины динамометра), можно определить то напряжение, при котором растрескивается кокс из испытуемого угля или смеси. Откладывая экспериментальные точки в координатах усадка-напряжение, получаем ряд характерных кривых для определенных типов углей или смесей. Таким образом, их испытание в указанном аппарате позволяет количественно установить зависимость между разрушающим напряжением и величиной усадки для углей, отличающихся по выходу летучих веществ, спекаемости и прочности материала кокса.

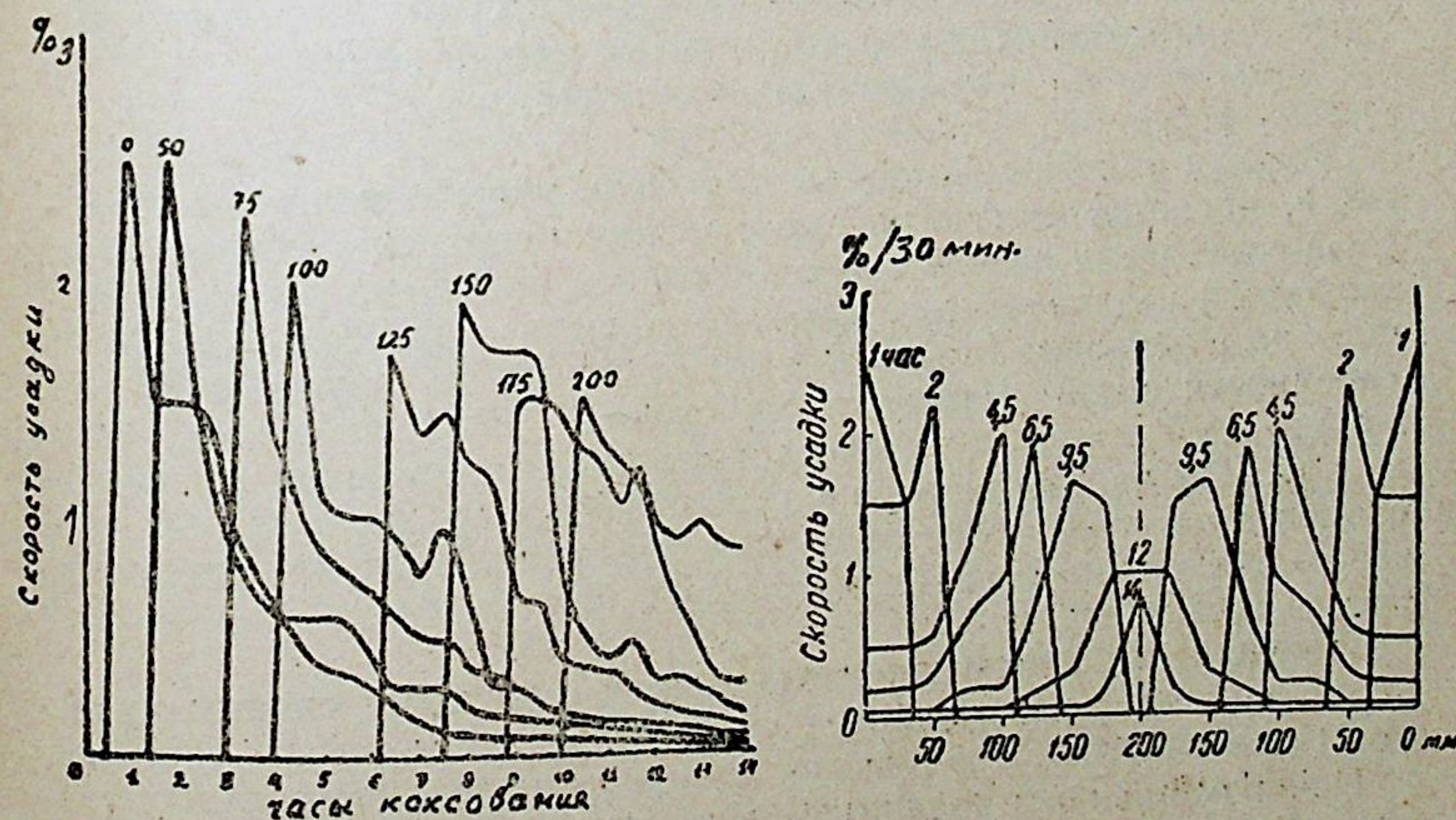
Глава 14

ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССА КОКСОВАНИЯ В СЛОЕ (ЯВЛЕНИЯ В КАМЕРЕ КОКСОВОЙ ПЕЧИ)

При коксовании в слое (при достаточной его ширине) процесс усадки также не протекает свободно. Это происходит потому, что один слой кокса, будучи связан в одно целое с другим слоем, усаживается со скоростью, отличной от скорости усадки этого второго слоя. Поэтому возникает сила, аналогичная тангенциальной силе, о которой говорилось в главе 12, обуславливающая усадочные напряжения и образование трещин. Разница в скоростях усадки смежных слоев обусловлена тем, что они находятся в течение известного периода на разных стадиях процесса коксования. Так как скорость усадки не бывает постоянной, а увеличивается в начале и резко уменьшается к концу периода коксования, то, если смежные слои находятся на разной стадии процесса, скорость усадки их не совпадает.

Таким образом, для суждения о степени трещиноватости необходимо иметь представление об изменении скорости усадки для отдельных слоев кокса по ширине камеры, т. е. следует учитывать градиент скорости усадки.

В связи с этим целесообразно осуществить соответствующее графическое построение. Если известны кривые подъема температур в различных точках по ширине печной камеры, а также динамика процесса усадки данного угля или смеси (см. главу 9), можно построить кривые зависимости усадки от времени коксования для отдельных слоев коксового пирога. На этой основе могут быть построены кривые изменения скорости усадки для отдельных слоев кокса в течение периода коксования (фиг. 5). Из такого графика видно, что вначале в каждом слое скорость усадки возра-



Фиг. 5.

Фиг. 5а.

стает, а затем падает. Одновременно с понижением скорости усадки в данном слое она возрастает в смежном и т. д. Если, наконец, построить график с изображением кривых скоростей усадки для различных моментов периода коксования (фиг. 5а), то на нем можно непосредственно видеть разницу в скоростях усадки по ширине коксуемого слоя, т. е. определить градиент усадки.

Величина градиента усадки зависит: от абсолютной величины усадки, ее динамики и скорости подъема температуры в угольной загрузке.

В связи со сказанным отметим, что скорость усадки кокса из газового угля значительно больше, чем из коксового. Поэтому и градиент усадки для углей типа газовых оказался примерно в два раза большим, чем в случае коксового угля. Вследствие этого при коксовании газовых (усадочных) углей возникают большие внутренние напряжения и кокс получается более трещиноватым.

Из сказанного выше становится также понятным, почему при форсированном нагреве (при прочих равных условиях) возрастает степень трещиноватости кокса; это связано с увеличением градиента усадки в случае быстрого нагрева угля. Наоборот, если снизить градиент усадки (например, за счет предварительного нагрева шихты), трещиноватость понизится.

Глава 15

СВЯЗЬ МЕЖДУ УСАДОЧНЫМИ НАПРЯЖЕНИЯМИ И ПРОЧНОСТЬЮ (ТВЕРДОСТЬЮ) КОКСА. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА УСАДОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

Вторым важным фактором, определяющим степень трещиноватости, является прочность связи между смежными слоями кокса. Если слой, из-за разной скорости усадки, оказывает сопротивление свободной усадке другого слоя, то сопротивление это будет большим или меньшим в зависимости от величины силы сцепления (прочности связи) между этими слоями. Если коксовать весьма тонкий слой в аппарате для лабораторного коксования (описанного в гл. 11) при достаточно малой нагрузке, то даже при обычной скорости нагрева в слое не образуется трещин, так как он не связан со смежными. При тех же условиях в *широком* слое получается густая сеть трещин.

Уменьшение прочности связи между смежными слоями происходит при коксовании смесей с участием присадочных (отощающих) компонентов. Это одна из причин того, что прочный и достаточно крупный кокс получается в случаях, когда вязкость пластической массы не является слишком малой (т. е. смесь не обладает повышенной против «оптимума» спекаемостью). По этой же причине из жирных углей обычно получается трещиноватый кокс. Наоборот, в случае отошенных шихт, когда тело кокса оказывается умеренной прочности, можно ожидать получения более крупного кокса*. В числе присадочных могут быть и угли с большой усадкой (например, длиннопламенные, см. главу 17). Из смеси углей Ж+Г+Д может быть получен кокс (удовлетворительный по

* При слишком малой прочности крупность кокса также окажется пониженной; вообще наилучший кокс и по кусковатости получается лишь в случае достаточной (оптимальной) прочности материала кокса.

прочности) с умеренным количеством трещин именно из-за ослабления сил сцепления между смежными слоями (т. е. некоторого понижения спекаемости смеси).

На основе всего сказанного внутренние напряжения, возникающие в коксе и определяющие степень трещиноватости, могут быть выражены уравнением

$$\varepsilon = gNc + K;$$

где g — градиент усадки;

N — прочность связи между смежными слоями кокса;

c — коэффициент пропорциональности;

K — фактор, учитывающий давление, испытываемое коксом.

Произведение $Nc = \delta$ представляет собой важную прочностную (реологическую) характеристику образующегося кокса. Этот параметр, размерность которого $[\delta] = \text{MTL}^{-1}$, характеризуя способность к относительному перемещению смежных слоев, представляет собой как бы «вязкость» твердого тела, в котором смещение слоев происходит не за счет внешних сил, а за счет разложения и внутренней перестройки вещества.

Глава 16

ДОПОЛНИТЕЛЬНЫЕ ФАКТОРЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ВЕЛИЧИНУ И ФОРМУ КУСКОВ КОКСА. ОБЩИЕ ВЫВОДЫ О КАЧЕСТВЕ КОКСА

В главе приводятся данные, указывающие на причины того, почему после образования сети трещин новые трещины обычно не образуются, а происходит их расширение.

Показано также, что при образовании трещин имеют значение и поверхностные свойства затвердевающего кокса. На внешней обнаженной поверхности даже при умеренной скорости нагрева появляется густая сеть трещин. Из соответствующих опытов видно, что растягивающие напряжения возникают в более нагретом слое за счет того, что менее нагретый усаживается с меньшей скоростью и наоборот: эти напряжения могут возникнуть в менее нагретом слое, так как с известного момента (при этом меняется знак напряжения) этот слой начинает усаживаться с большей скоростью.

Рассмотрен вопрос о причинах изгиба лабораторных образцов и головок кусков промышленного кокса. Если нагревать образец кокса, разные слои которого по толщине испытали ранее разную усадку, то при последующем нагреве образец изогнется так, что выпуклым окажется слой, ранее претерпевший большую усадку.

Далее рассмотрен вопрос о причинах образования в камерах коксовых печей кусков кокса различной формы, а также вопрос об образовании поперечных трещин. Механизм образования

этих трещин такой же, как и продольных. После развития трещин куски кокса прогреваются не только со стороны головки, но с боковой поверхности, благодаря чему возникает температурный градиент и градиент усадки. В связи с этим развиваются внутренние напряжения, обуславливающие растрескивание кокса. Градиент усадки в данном случае зависит от усадочных свойств шихты, поперечных размеров кусков кокса и скорости нагрева. Показано, что не только путем подбора шихты, но и за счет изменения режима нагрева можно изменить степень поперечной трещиноватости кокса.

В конце главы приводятся общие выводы о факторах, определяющих качество кокса. Связь между свойствами углей, условиями коксования и качеством кокса представлена в виде схемы. Указанные в ней зависимости, с одной стороны, находят свое подтверждение при анализе данных промышленного коксования разнообразных шихт, с другой—позволяют более определенно судить о свойствах кокса при составлении новых смесей для коксования и рационально использовать физико-химические условия процесса для улучшения кокса и расширения гаммы коксующихся углей.

В следующих главах найденные закономерности применены для оценки свойств кускового кокса в целом и для решения задач коксового производства. В частности, рассмотрены причины различия в качестве промышленного кокса из шихт разного строя (вопросы теории шихтовки), возможности разработки метода подбора шихт для коксования и вопросы нахождения оптимального помола шихты и режима нагрева для получения наиболее прочного кокса.

Глава 17

ЗАВИСИМОСТЬ СВОЙСТВ КОКСА ОТ СОСТАВА СМЕСИ

В данной главе показано, что смешение углей позволяет регулировать качество кокса с уменьшением степени трещиноватости и увеличением размера кусков и в тех случаях, когда используются угли с большой усадкой.

Подробно рассмотрена зависимость между качеством кокса из ряда разнообразных смесей углей Кузбасса и данными оценки свойств угля и лабораторного кокса. Показано, что в соответствии с описанными в предыдущих главах представлениями при определении в лабораторных условиях найденных параметров (характеризующих прочность тела кокса и степень его трещиноватости) можно судить о прочности промышленного кокса.

Подробно рассмотрены особенности большого ряда шихт различного строя из углей Донбасса (в частности, шихт с участием неспекающихся добавок). Показана связь между прочностью кокса (определенной как стандартными, так и другими методами), в

частности, его дробимостью и истираемостью и составом смеси, а также между крупностью и составом смеси. Дано объяснение в каждом отдельном случае причин изменения качества кокса на основе изложенных представлений о факторах, определяющих прочность тела кокса и степень его трещиноватости.

С этой же точки зрения подробно рассмотрены результаты коксования шихт Донбасса с большим участием газовых углей и шихт без участия коксовых углей.

Данные главы (где приводится характеристика более 50 шихт) подтверждают высказанные представления о процессе коксообразования и показывают возможность использования для коксования более широкого круга углей.

Глава 18

О ПРИНЦИПЕ СОСТАВЛЕНИЯ СМЕСЕЙ ДЛЯ КОКСОВАНИЯ

В начале главы рассматривается состояние вопроса и трудности, связанные с разработкой научно обоснованного метода подбора шихты. Из-за отсутствия такого признанного метода приходится производить подбор шихт непосредственно путем громоздких ползаводских и промышленных испытаний.

Предлагаемый принцип, который может быть положен в основу метода подбора шихт, базируется на высказанных выше представлениях. Он сводится к установлению связи между параметрами коксующей смеси и принятым на практике критерием прочности кокса.

Можно было бы считать, что механические свойства кокса в основном определяются свойствами исходного угля в пластическом состоянии, если бы в процессе коксования не развивались усадочные напряжения, приводящие к растрескиванию и увеличению хрупкости кокса, т. е. к снижению его прочности. Степень этого снижения пропорциональна величине внутренних напряжений. Поэтому показатель прочности кокса Q может быть выражен следующим образом:

$$Q = K \left(\frac{1}{\eta} a - gNc \right), \quad (1)$$

η — вязкость пластической массы;

K, a, c — коэффициенты;

g — градиент усадки;

N — прочность связи между смежными слоями, пропорциональная $\frac{1}{\eta}$

$$N = \frac{1}{\eta} b.$$

Поэтому

$$Q = K \left[\frac{1}{\eta} (a - g C b) \right] \quad (2)$$

При отсутствии данных, необходимых для определения градиента усадки, приходится—в расчете на постоянный режим нагрева—заменять g непосредственно на усадку λ .

Определяя η и g , мы количественно оцениваем свойства, от которых зависит качество кускового кокса, т. е. прочность тела кокса и его трещиноватость. Но производя коксование в лабораторных условиях, можно и непосредственно определять эти параметры для лабораторного кокса. (Для этой цели был предложен аппарат, описанный в главе 11) и на основе полученных данных судить о промышленном коксе. В этом случае

$$Q = K_1 \left(\frac{P}{u} m - \frac{1}{S} n \right), \quad (3)$$

здесь P —сопротивление дроблению отдельностей кокса;

u —их истираемость;

S —средняя площадь отдельности;

K_1, m, n —коэффициенты.

Испытание большого ряда шихт подтвердило линейную зависимость между параметрами коксуемости, определяемыми на основе приведенных выше выражений, и прочностью промышленного кокса. При использовании описанного принципа были подобраны новые шихты с большим участием углей КЖ, с большим участием газовых углей Ленинского месторождения Кузбасса в условиях коксового цеха Магнитогорского металлургического комбината, осуществлен прогноз качества кокса при испытании большого ряда шихт с высоким участием углей марки СС в условиях коксового цеха Челябинского металлургического завода, а также проверен ряд шихт из углей Донбасса, промышленное испытание которых осуществлялось в условиях Харьковского коксохимического завода.

Таким образом, на основе представлений об образовании кокса удалось установить определенные теоретические принципы метода для предварительного суждения о качестве промышленного кокса, т. е. метода подбора смесей для коксования.

Глава 19

ВЛИЯНИЕ РЕЖИМА КОКСОВАНИЯ НА КАЧЕСТВО КОКСА

Повышение скорости нагрева приводит к росту прочности кокса и уменьшению его истираемости. Увеличение скорости нагрева особенно целесообразно в случае коксования отощенных шихт.

Вместе с тем при большой скорости нагрева повышается температурный градиент и градиент усадки, что обуславливает большую трещиноватость. Сказанное было подтверждено большим рядом испытаний в аппарате для лабораторного коксования: с увеличением скорости нагрева неизменно и закономерно возрастала степень трещиноватости. Этому же способствует известное увеличение прочности полукокса (при коксовании с большой скоростью углей пониженной спекаемости).

Аналогичные выводы следует из данных промышленных испытаний. Характер изменения качества кокса при увеличении скорости нагрева зависит от спекающих свойств шихты. Если она достаточно низкая, то может возрасти остаток в барабане и понизиться содержание класса 0—10 мм в подбарабанном продукте. В случае более спекающейся шихты может быть обратный случай: за счет роста градиента усадки возрастает трещиноватость кокса и потому понизится его крупность, а также остаток в барабане, но вместе с тем за счет роста прочности вещества кокса выход класса 0—10 мм также понизится. В качестве примера можно привести некоторые данные, полученные в результате опытных коксований, проводившихся УХИН и ИГИ АН СССР (табл. 2). Таким образом, подтверждается, что качество кокса обуславливается описанными в предыдущих главах параметрами (η и g). Зная характер их изменения при увеличении скорости нагрева, можно заранее предсказать, как изменится в этом случае качество кокса, и оценить его, исходя из выражений, приведенных в главе 18. В диссертации приводится анализ фактических данных, имеющих в литературе в связи с вопросом о влиянии режима нагрева на прочность кокса; этот анализ подтверждает сказанное выше.

Таблица 2

Состав шихты				Температура контрольных вертикалов К. С.	Период коксования, часы—мин.	Ситовый состав кокса >60 мм, %	Остаток в стандартном барабане, кг	Класс 0—10 мм кг
Г	Ж	К	ОС					
10	45	25	20	1360	13—55	48,4	336,5	28,2
				1417	12—30	47,6	324,8	21,2
20	40	20	20	1361	14—00	54,2	334,8	30,4
				1412	12—30	46,3	320,7	19,4

Далее в главе рассматриваются: 1) вопрос о времени выдержки кокса в печи; при этом показан характер изменения качества кокса (в отношении крупности и прочности) в зависимости от свойств шихты, 2) о неблагоприятном влиянии неравномерности обогрева печей на качество кокса, в частности, в связи с изменением градиента усадки, 3) связь между шириной камеры коксования и качеством кокса. Этот вопрос решается достаточно определенно на основе развитых представлений. Различие в качестве кокса из широко- и узкокамерных печей при одинаковой температуре вертикалов зависит от свойств шихты. Хотя в широкой камере благодаря меньшему градиенту усадки кокс может укрупняться, но в случае отощенной шихты, вследствие увеличения истираемости, барабанный остаток может оказаться меньшим. В случае ожиренной шихты (или шихты с большим участием газовых углей) изменение будет иным: здесь кокс может укрупняться без увеличения истираемости. Что касается вопроса о коксовании в широких камерах при повышенных по сравнению с существующими в настоящее время температурах, то он опять-таки может решаться лишь при строгом учете свойств шихты: вязкости пластической массы и динамика усадки кокса. Качество кокса окажется на высоком уровне, если градиент усадки и прочность связи между смежными слоями останутся в допустимых пределах. 4) О предварительном нагреве шихты. Для снижения трещиноватости следует снизить градиент усадки, что может быть осуществлено путем предварительного нагрева шихты (и уменьшения температурного градиента) с непосредственным после нагрева коксованием. Сказанное было подтверждено путем специальных исследований. Так, например, при коксовании в лабораторном аппарате газового донецкого угля в обычных условиях в коксе оказалось 23 отдельности, а при коксовании того же угля, предварительно нагретого до 350° , в коксе оказалось лишь 16 отдельностей, что связано со снижением разности температур смежных слоев кокса.

Глава 20

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ШИХТЫ НА КАЧЕСТВО КОКСА

В главе 7 рассматривался вопрос о влиянии степени измельчения на пластические свойства угля и прочность тела кокса. Данная глава посвящена влиянию степени измельчения шихты на трещиноватость и прочность кускового кокса.

Тонкое измельчение угля является необходимым условием для тесного смешения компонентов шихты и для создания достаточной поверхности контакта между спекающимися частицами. Но, как уже указывалось, зависимость прочности тела кокса от степени измельчения угля выражается кривой с оптимумом (местополо-

жение оптимума на кривой данного угля или смеси зависит от вязкости угольной массы в пластическом состоянии). В связи с изложенным следует ожидать некоторого уменьшения наиболее крупных классов по мере упрочнения кокса при измельчении угля (за счет увеличения прочности связи между смежными слоями). Однако, если отмеченный оптимум пройден (прочность коксового тела относительно понижена), при той же скорости нагрева можно ожидать уменьшения степени трещиноватости. Сказанное подтверждается данными испытания в аппарате для лабораторного коксования (из угля более крупного измельчения получился кокс со значительно большим числом отдельностей, чем в случае весьма тонкого помола), а также фактами резкого уменьшения трещиноватости при тонком измельчении газовых (опыты А. С. Строгина и Г. П. Горового и др.) и иных углей.

Из сказанного следует, что прочность кускового кокса в целом, в зависимости от величины удельной поверхности частиц угля, также должна меняться по указанной нами кривой с максимумом (фиг. 3). Опыт, произведенные в последние годы, подтверждают характер этой зависимости (см. работы Н. С. Грязнова, И. М. Лазовского и М. Г. Фельдбринна, В. Г. Зашквара, В. Л. Кроля, С. И. Сухенко и др.), т. е., что по мере измельчения угля прочность кокса увеличивается лишь до известного предела, после которого она вновь начинает снижаться. Момент начала снижения зависит от спекающей способности данного угля.

Таким образом, приведенные в главе материалы и теоретические предпосылки могут служить основанием для установления наиболее выгодного режима измельчения, обеспечивающего образование пластической массы, оптимальной по своим свойствам.

В заключение рассматривается вопрос об изменении прочности кокса при отсеивании и дополнительном измельчении крупных классов шихты, в случае, если в них содержатся матовые слабоспекающиеся частицы. Опыт, проведенные нами в условиях коксового цеха Челябинского металлургического завода, показали, что кокс весьма заметно меняется при додобраивании частиц >2 мм, содержащих до 60% фюзена, до размера ниже 1.0 мм, как по внешнему виду, так по прочности, которая повышается*. Нельзя ожидать

* Как известно, в настоящее время метод избирательного дробления находит широкое распространение. Может быть не лишним будет указать, что у нас были опубликованы работы, в частности, автором диссертации, в которых подчеркивалось, что при дроблении шихты «полуматовый уголь будет измельчаться в меньшей степени, чем другие компоненты, составляющие угольную смесь. Между тем, для улучшения качества кокса, именно полуматовые угли, вследствие их меньшей спекающей способности, должны подвергаться более тонкому помолу». (Труды геолого-исследовательского бюро МУП, 1948, вып. 4, стр. 61). К сожалению, ранее считалось невозможным выделение крупных классов угля из шихты.

всегда одинакового эффекта от додрабливания; он будет зависеть от спекающих свойств компонентов и определяться теми же закономерностями, о которых говорилось выше. Вопросы избирательного дробления (восточных углей) детально исследованы в ВУХИНе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью выяснения факторов, обуславливающих качество металлургического кокса, было осуществлено исследование ряда свойств и собственно спекания углей и — процесса коксообразования.

Оценку свойств углей мы стремились связать с современными представлениями об их структуре и уделили внимание исследованию их физико-механических свойств. Нами показано, что характер изменения микротвердости и динамической прочности в процессе метаморфизма связан с различием в реологических особенностях углей.

Данные о физико-механических свойствах углей связываются с представлениями об углях, как обладающими лишь частично упорядоченной структурой и способствуют объяснению причин их различной спекаемости.

Показано, что в результате нагрева (карбонизации) происходит упрочнение всех типов гумусовых углей, что имеет большое значение для суждения о процессе спекания и других процессах, связанных с их термической переработкой.

Благодаря исследованию ряда других свойств и самого процесса спекания многообразных типов углей высказано представление о механизме спекания, в первой стадии которого наступает подвижность частиц, вследствие явлений деполимеризации и отрыва периферических групп макромолекул. Образующиеся продукты пиролиза способствуют подвижности частиц. Во второй стадии частицы вначале взаимодействуют за счет физических, а затем химических сил связи. Химическое взаимодействие аналогично тому, которое имеет место в среде самой частицы и при термоупрочнении неспекающихся углей.

Для оценки свойств пластической массы угля предложен метод, на основе которого определена вязкость в абсолютных единицах. Поскольку изменение вязкости решающим образом сказывается на прочности материала и тела кокса, были изучены факторы, влияющие на указанные свойства. Исследовано увеличение прочности материала кокса, как результат уменьшения вязкости при увеличении скорости нагрева. Подтвержден обнаруженный в наших прежних экспериментальных работах эффект повышения вязкости при определенной степени дисперсности частиц угля; рассмотрен вопрос об изменении пластичности угля и прочности материала кокса при окислении угля.

После затвердения идет интенсивный процесс упрочнения материала кокса в результате изменения молекулярной структуры угля. Образование прочного тела кокса происходит за счет повышения твердости материала зерен и развития прочных связей между отдельными частицами по поверхностям соприкосновения, как указывалось выше. Возникновение этих связей возможно лишь при условии предварительного достаточного сближения частиц.

Подробно исследован процесс усадки кокса и предложен метод для ее определения. Исследован вопрос об упрочнении и твердости кокса. Предложено для оценки прочности вещества (материала) кокса определять его микротвердость, а для оценки прочности пористого тела кокса — макротвердость. Для характеристики прочности кокса при различных видах деформации сконструированы специальные аппараты.

После рассмотрения вопросов, связанных с образованием прочного тела кокса, в дальнейших главах рассмотрены вопросы возникновения трещин, формирования кускового кокса определенной крупности и — прочности кускового кокса.

Для выяснения указанного способствовала разработка метода лабораторного коксования (реторта ИГИ). Исследовано возникновение внутренних напряжений в коксе, как результат действия факторов, оказывающих препятствия усадке. Показано, что в отдельном слое при прочих равных условиях внутренние напряжения пропорциональны абсолютной усадке кокса. Произведены экспериментальные испытания величин внутренних напряжений в коксе специально разработанными методами. На основе теоретических представлений, в частности, показаны возможности получения в лабораторных условиях кокса из газовых углей без трещин.

Исследованы явления при коксовании в слое (в печной камере) с точки зрения образования трещин и формирования кусков кокса определенных размеров. Показано, что основными факторами, определяющими величину внутренних напряжений в коксе при слоевом процессе является различие в скорости усадки смежных слоев кокса и прочность связи между этими слоями. Найден новый показатель, характеризующий реологические свойства сокращающегося материала кокса.

На основе описанных теоретических представлений о процессе формирования кокса показаны причины различия в прочности кокса в зависимости от состава смеси. Дано общее выражение, характеризующее прочность кускового кокса в зависимости от твердости пористого тела кокса и параметра, пропорционального внутренним напряжениям. Исследованы возможности улучшения качества кокса путем изменения физико-химических условий его образования и выбора их на основе развитых представлений о процессе формирования кокса.

При разработке этих представлений мы стремились установить два рода факторов, определяющих конечные свойства кокса; первые это те, от которых зависят спекающие свойства углей и прочность тела кокса и вторые это факторы, которые обуславливают возникновение внутренних напряжений и развитие в теле кокса трещин.

Знание этих факторов позволяет решать важные задачи коксового производства.

* *
*

Основное содержание диссертации изложено в 22 статьях в следующих изданиях:

1. Известия АН СССР, ОТН 1947, № 7, стр. 901—906; 1954, № 4, стр. 100—106.
2. Труды ИГИ АН СССР 1948, вып. 2; 1950, вып. 2 (а), стр. 32—40; там же стр. 42—52; там же стр. 53—58; 1956, вып. VI, стр. 169—177; 1958, вып. 8.
3. ДАН, 1953, т. 93, № 6, стр. 1077—79.
4. Труды Всесоюзного совещания по химии и генезису твердых горючих ископаемых, изд. АН СССР, 1953, стр. 247—256.
5. Труды лаборатории геологии угля АН СССР, 1956, вып. VI, стр. 156—163.
6. Труды геолого-исследовательского бюро Главуглеразведки Мин. угольной промышленности, 1948, вып. 4, стр. 60—65; 1949, вып. 6, стр. 56—72.
7. Сб. Геолого-исследовательские работы, Углетехиздат, 1950, стр. 24—44.
8. Сб. «Микротвердость», изд. АН СССР, 1951, стр. 242—245.
9. Заводская лаборатория, 1947, № 10, стр. 1197—1201; 1948, № 10, стр. 1229—32; 1954, № 3, стр. 320—325; 1956, № 3, стр. 318—320.
10. «Методы оценки ископаемых углей, как сырья для промышленного использования», Углетехиздат, 1949, стр. 69—152.
11. Кокс и химия, 1958, № 3, стр. 19—25; 1958, № 7, стр. 11—14.