

**СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ НЕСПЕКАЮЩИХ ДОБАВОК
В ПРОИЗВОДСТВЕ КОКСА**

© 2013 Зеленский О.И., к.т.н. (ГП «УХИН»)

Zelensky O.I., PhD in technical sciences
(SE «UKHIN»)

**MODERN DIRECTIONS OF USE OF NON-CAKING
ADDITIVES IN THE PRODUCTION OF COKE**

В статье представлен обзор по применению различных неспекающих добавок (неорганических и отощающих) в угольных шихтах для коксования. Рассмотрено влияние этих добавок на качество получаемого кокса и на процессы, протекающие на стадии пластического состояния углей. Предложена классификация различных добавок по типу исходного сырья.

The paper presents an overview of the application of various non-caking additives (inorganic and emaciating) to coal coking blends. The influence of these additives on the quality of the coke and on the processes occurring at the stage of the plastic state of coals has been assessed. The classification of various additives according to the type of feedstock is proposed.

Ключевые слова: кокс, добавки, отходы, угольная шихта, качество.

Keywords: coke, additives, waste, coal blend, quality.

Для эффективной и стабильной работы доменных печей требуется кокс с высокой термомеханической прочностью (CSR) и низкой реакционной способностью (CRI), а также с малым диапазоном колебаний указанных и ряда других показателей качества (влаги, зола, сера, выход летучих веществ, гранулометрический состав, химический состав золы) [1]. Эти требования в равной степени распространяются как на работу доменных печей без вдувания пылеугольного топлива (ПУТ), так и на работу доменных печей с технологией ПУТ. Разница заключается лишь в ужесточении в последнем случае требований к уровню показателей CRI/CSR.

В последнее время технология вдувания ПУТ внедрена на ряде металлургических комбинатов Украины: ПрАО «Донецксталь»-металлургический завод», ПАО «Алчевский металлургический комбинат», ПАО «Запорожсталь», ПАО «Мариупольский металлургический комбинат им. Ильича». В 2014-2016 гг. планируется внедрение технологии ПУТ на ПАО «Енакиевский металлургический завод» и ПАО «МК «Азовсталь».

Авторы работы [1] проанализировали данные по соотношению удельного расхода ПУТ с показателем CSR доменного кокса ряда зарубежных металлургических комбинатов (США, Канады, Германии и др.), и пришли к выводу, что при удельном расходе ПУТ 120 кг/т чугуна потребуется кокс с показателем CSR ≥ 60 %. При более высоких удельных расходах ПУТ – 150, 180 и 200 кг/т чугуна – необходим кокс с показателем CSR не ниже, соответственно, чем 63, 66 и 68 %.

Проведенные в ГП «УХИН» исследования отечественного шахтного фонда коксующихся углей показали, что угольная сырьевая база Украины позволяет получать доменный кокс с показателями CRI ≤ 35 % и CSR ≥ 50 % в объеме всего лишь 3,5-4,0 млн. тонн в год. Остальные коксующиеся угли, добываемые в Украине, характеризуются высоким содержанием серы и в среднем позволяют получать кокс с показателями CRI и CSR на уровне 40 % [2, 3].

Отсюда возникает интерес к проблеме целенаправленного воздействия на процессы, протекающие на стадии пластического состояния углей при коксовании, обусловленный поисками путей регулирования качества кокса и расширением сырьевой базы коксования в условиях дефицита хорошо спекающихся углей [4]. Одним из решений этой проблемы может послужить воздействие на свойства угольных шихт путем введения в них различных добавок.

Обобщая многолетнюю практику многих исследователей и производителей по коксованию угольных шихт с различными добавками, можно предложить условное разделение этих добавок на три основные группы, в зависимости от их технологического происхождения (рис.1).

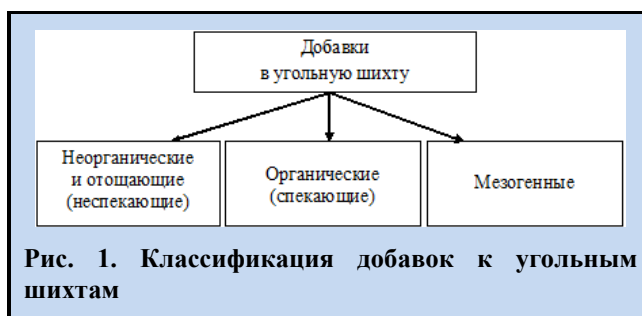
К группе неорганических добавок можно отнести оксиды, карбонаты, карбиды и др., а к отощающим – антрацит, полукокс, коксовые мелочь и пыль.

Органические добавки в основном представляют собой твердые и жидкие побочные продукты нефтехимического (кислые гудроны, нефтяной шлам, отработанные масла, смазочно-охлаждающие жидкости и др.) и коксохимического производств (кислая смола, фусы и др.).

Следует отметить, что в большинстве случаев внесение в шихту отошающих и органических добавок не обуславливается тенденцией получения высококачественного кокса. Зачастую это вызвано необходимостью утилизации вторичных продуктов без снижения качественных показателей кокса и химических продуктов коксования или падением спроса – например, на коксовую мелочь и пыль (в случае отошающих добавок).

Особый интерес вызывают мезогенные добавки, например, нефтяные и каменноугольные пеки, в определенных условиях способные образовывать жидко-кристаллические структуры (мезофазу) [5-7]. Зародыши упорядоченной структуры в дальнейшем играют важную роль в процессе спекания угольных композиций и в формировании прочной структуры кокса. Это имеет принципиальное значение, поскольку основные свойства кокса – прочность, развитие микро- и макротрещин, реакционная способность – связаны со степенью анизотропии его структурных составляющих.

Целью настоящего обзора является рассмотрение разработок по введению в угольную шихту для коксования отошающих и неорганических добавок.



Отошающие добавки

По данным авторов работы [8] добавка тонкоизмельченных коксовой мелочи и антрацита увеличивает прочность кокса и выход его крупных классов вследствие уменьшения усадки. При загрузке в печи влажной шихты насыпью добавка коксовой мелочи позволяет увеличить M_{40} и выход крупных классов кокса без ухудшения M_{10} . Следовательно, это может представлять практический интерес для улучшения указанных характеристик или для снижения стоимости шихты. Однако невозможно уменьшить при этом долевое участие коксового угля, потому что такое сокращение привело бы к повышению M_{10} , некомпенсируемому добавкой коксовой мелочи. Использование коксовой мелочи в этих условиях представляет лишь теоретический интерес и не может быть рекомендовано производителем.

К другому выводу можно прийти в случае, когда прочности кокса на истирание придают меньшее значение. Это относится к практике производства литейного кокса, который должен быть более крупным и оставаться таковым, несмотря на механические воздействия, которые он претерпевает. В этих случаях рекомендуется добавка коксовой мелочи.

При загрузке трамбованной шихты добавление коксовой мелочи становится совершенно обязательным, поскольку в этом процессе преследуется цель получить M_{40} около 80. Трамбование эффективно улучшает M_{10} , но не M_{40} . Из этого следует, что коксы из трамбованной шихты обладают одновременно высокой прочностью на истирание (и это позволяет вводить значительное количество отошающих добавок) и низким показателем M_{40} , который можно улучшить добавлением коксовой мелочи [8, 9] или коксовой пыли [10].

В работах [11-13] были проведены исследования по влиянию различных отошающих добавок на показатели спекаемости и спекающей способности углей. Авторами предложен последовательный ряд наполнителей по убыванию показателей спекаемости и спекающей способности: пыль УСТК → коксовая мелочь → пыль УБВК.

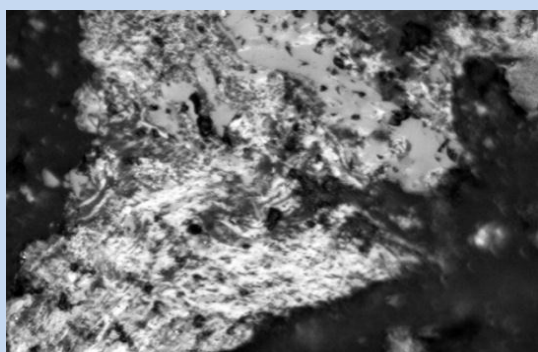
Более высокие показатели спекаемости и спекающей способности для углей с добавкой пыли УСТК и дробленной коксовой мелочи по сравнению с пылью УБВК объясняются, по всей видимости, анизотропной и достаточно пористой структурой поверхности частиц: пластическая масса проникает в поры и неровности, происходит так называемое ее «заклинивание», что, в свою очередь, приводит к более прочному контакту (рис. 2). На микрофотографиях аншлифов пыли УСТК и дробленной коксовой мелочи можно наблюдать значительное количество мелких пор.

Авторы работ [14, 15] приводят результаты исследований по добавкам в угольные шихты коксовой пыли УСТК. Показано, что добавка 3 % пыли практически не сказывается на качестве шихты. Повышение количества пыли до 5-7 % увеличивает зольность шихты, при этом снижается выход летучих веществ и ухудшается спекаемость шихты. Следует отметить существенные изменения гранулометрического состава коксов: добавка 3 % коксовой пыли к шихте увеличивает выход класса >80 мм более чем в два раза по сравнению с коксом из промышленной шихты. Данный факт свидетельствует об уменьшении трещиноватости кокса. Несколько увеличивается содержание класса <25 мм – результат увеличения истираемости кокса. Содержание остальных

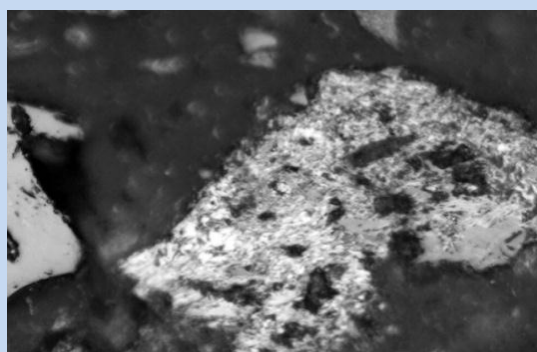
классов значительно сокращается. Увеличение доли коксовой пыли в угольных шихтах до 5-7 % приводит к дополнительному изменению гранулометрического состава кокса в указанном выше направлении. Показатель прочности кокса M_{40} при этом имеет явную тенденцию к возрастанию. Снижение показателя M_{25} заметнее, чем больше участие коксовой добавки в шихте.

Также следует отметить, что при использовании коксовой пыли УСТК в промышленных условиях достигнута экономия в потреблении углей марки «К» (на 12000 т/год) [14] и марки «КС» (на 15600 т/год) [15].

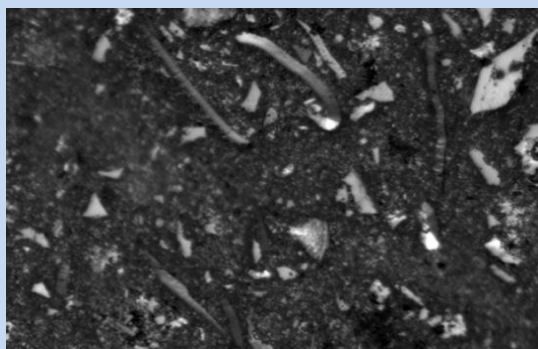
Аналогичные исследования проводились в работах [16-18], в том числе и для получения литейного кокса улучшенного качества. Установлено, что введение в шихту Кемеровского коксохимического завода мелкодисперсной пыли УСТК в количестве 1,6 % при сохранении производственного режима коксования позволяет увеличить выход крупных классов кокса (например класса > 40 мм в среднем на 5 %) и повысить механическую прочность литейного кокса по M_{40} на 1,3 % (до 76,4 %).



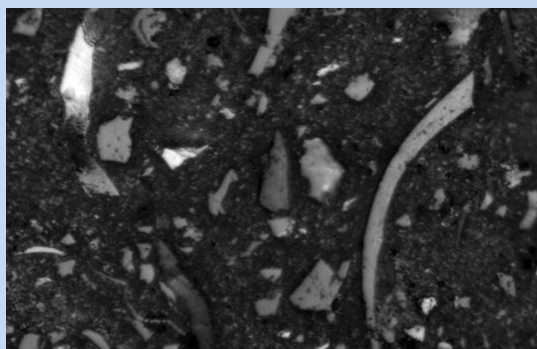
a)



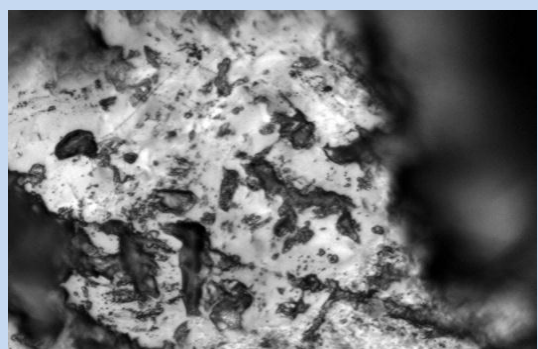
b)



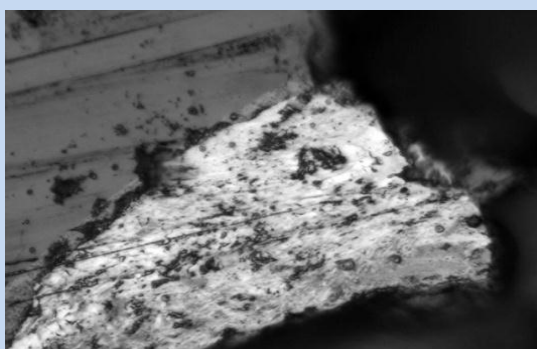
c)



d)



e)



f)

Рис. 2 Микрофотографии шлифов образцов неспекающихся наполнителей: a, b – коксовая мелочь; c, d – пыль УБВК; e, f – пыль УСТК [11]

Авторы работ [19, 20] особое внимание уделили механизму воздействия отошающих добавок на процессы упорядочения структуры кокса. В лабораторных условиях были проведены эксперименты по влиянию пыли УСТК и пиритного шлама (отнесение последнего к инертным отошающим добавкам вызывает серьезные сомнения) на пиролиз кузнечного газового угля ($W^a = 2,1 \%$, $A^d = 7,34 \%$, $V^{daf} = 40,82 \%$, $y = 13$ мм) [19]. Этими исследованиями установлено, что действие пыли УСТК и пиритного шлама, приводящее к увеличению прочности кокса, основывается на разных механизмах. В первом случае имеет место эффект упорядочения структуры пластической массы угля за счет внесения тонкодисперсного наполнителя, хорошо известный, например, в технологии полимеров.

Незначительные по массе добавки пиритного шлама ($< 0,5 \%$ от общей массы шихты) более существенно влияют на пиролиз газового угля, по-видимому, проявляя каталитические свойства [19]. Известно, что для низкометаморфизованных углей характерны высокие скорости реакций группы термического синтеза, обусловленные конденсацией с участием высокорекреационных кислородсодержащих групп. Добавление пирита вызывает дополнительные эффекты, способствующие процессам взаимной пространственной ориентации молекулярных образований и образованию мезофазы [20].

Неорганические добавки

Значительное внимание уделяется изучению влияния на качество получаемого кокса различных неорганических добавок, вводимых в шихту для коксования. Начало интенсивных исследований в этом направлении приходится на 60-70-е годы XX столетия.

Так, в работе [21] описаны лабораторные коксования углей различной степени метаморфизма с добавками 5 и 10 % Cr, Ni, Co, Mn, Zn, Cr_2O_3 , CaO, MnO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 , NiO, Fe_2O_3 . Установлено, что все добавки, за исключением Al_2O_3 , способствуют увеличению выхода кокса и смолы. При этом выход надсмольной воды и газа практически не изменялся. Добавки металлов не приводили к изменению механической прочности кокса, а добавки окислов металлов значительно ее уменьшали. Действие добавок проявлялось в большей степени при нагреве угля до 600 °С, и в меньшей – при более высоких температурах.

В патентном обзоре [22] указывается, что ряд фирм Германии предложили модифицировать угольную шихту для коксования путем введения в нее неорганических добавок: мелкодиспергированных оксидов титана и оксида железа. Фирма «International Mineral & Chemical Corporation» предложила и защитила способ получения металлургического и литейного коксов на основе смеси углей одной или нескольких марок с гранулированным алюминием. Содержание в смеси Al $> 0,3 \%$. Период коксования при этом сокращается не менее чем на 10 % (возможно сокращение и до 30 %).

В бывшей Чехословакии разработаны способы получения качественного металлургического кокса при введении в смеси углей, предназначенных для коксования, различных добавок – как органических, так и неорганических: катализатор Al_2O_3 в виде порошка с частицами < 1 мм в количестве 0,05-0,50 % от массы шихты [22].

Исследования [23] показывают, что добавление алюминия крупностью < 1 мм в количестве 2,5 % (по массе) в шихту позволяет увеличить показатель кокса M_{40} на 20 %, но существенно увеличивает зольность кокса.

Разработана шихта для получения металлургического кокса, содержащая красный шлам глиноземного производства в количестве 0,25-5,0 % (по массе) [24]. Красный шлам имеет следующий состав, %, по массе: CaO – 12,1; Fe_2O_3 – 42,2; Al_2O_3 – 14,1; SiO_2 – 9,4; TiO_2 – 3,9; Na_2O – 4,1; S – 1,7. Такая шихта позволяет увеличить в коксе содержание класса > 40 мм до 42,6 %, снизить выход мелочи (< 5 мм) до 0,2 % и утилизировать красный шлам.

В работе [25] изучено влияние добавок песка, глины и окиси железа на толщину пластического слоя для коксового угля ($W^a = 1,48 \%$, $A^d = 8,0 \%$, $V^{daf} = 35,12 \%$, $y = 16$ мм). Авторы установили, что с повышением количества неорганических добавок индекс вспучивания угля уменьшается. Наибольшее влияние оказали добавки с более выраженными сорбционными свойствами: у кварцевого песка сорбционная способность менее выражена по сравнению с окислами кальция и железа. При одном и том же количестве добавок уменьшение пластического слоя было тем больше, чем выше сорбционная способность добавки, что значительно ухудшает спекаемость углей.

Канадскими исследователями приводятся результаты опытных коксований в пилотной камерной печи (загрузка – 300 кг, ширина камеры – 460 мм) шихт с добавками 0,2-2,0 % (массовые доли) измельченных минералов и химических веществ [26]. В число добавок входили каолин, кварц, плагиоклаз, ортоклаз, мусковит, боксит, рутил, апатит, гипс, оксиды алюминия и магния, известь, пирит, сидерит, гематит, магнетит и сера. Для каждой композиции проводили по 4-5 коксований со статистической обработкой результатов исследований. Изучены канадские и аппалачские угли. Было подготовлено 14 идентичных базовых шихт, включающих низколетучий (25 %) и два высоколетучих (по 37,5 %) угля.

Авторы установили, что при введении минералов содержание изотропных и тонкомозаичных структур в коксе заметно возрастает в зависимости от содержания оксидов железа в золе углей.

По действию на показатели CSR и CRI минералы разделяют на сохраняющие или улучшающие эти показатели и те, которые существенно снижают CSR. К первым относят апатит, плагиоклаз, ортоклаз, мусковит, оксид алюминия, каолин и кварц. К добавкам, ухудшающим эти свойства кокса, т.е. повышающим реакционную способность и снижающим

прочность кокса после реакции, в различной степени отнесены пирит, сидерит, гематит, боксит, кальцит, гипс, известь и оксид магния. Все это относится к добавкам в количестве 1 %.

Полученные коксы нагревали со скоростью 5,5 °С/мин до 1500 °С и выдерживали 2 ч при этой температуре. Установлено, что внесение минеральных добавок увеличивает потерю массы при высокотемпературной обработке кокса. В наибольшей степени это характерно для добавок, содержащих Са и Mg. Суммарная потеря массы складывается из потери углерода за счет пиролиза и реакций газификации с оксидами минералов. В золе обнаружен карбид кремния. Установлено изменение структуры кокса, выразившееся в снижении доли мозаичных составляющих [26].

Работа [27] посвящена исследованию влияния графитовой составляющей, 3d-металлов и некоторых

соединений на реакционную устойчивость углеродных материалов – в том числе и промышленных коксов. Данные КР-спектроскопии исследуемых коксов показывают, что в коксе часть углерода находится в виде графитовой составляющей, которая, возможно, образо-валась в результате низкотемпературной каталитической графитации в присутствии различных 3d-металлов (см. табл.). Наибольшей долей графитовой составляющей характеризуется кокс 7, концентрация Fe в котором максимальна – 7,6 %. С другой стороны, присутствие железа, очевидно, катализирует реакцию взаимодействия углерода с CO₂, в результате чего реакционная устойчивость кокса 7 ниже, чем коксов 1-6. В коксе 7 содержится также наибольшее количество щелочно-земельных металлов (Mg, Ca, Ba), которые, возможно, усиливают взаимодействие углерода с CO₂.

Данные по элементному составу коксов [27]

| Элементы | Содержание элементов в образцах, % | | | | | | |
|------------|------------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | кокс 1 | кокс 2 | кокс 3 | кокс 4 | кокс 5 | кокс 6 | кокс 7 |
| H, C, O, N | 83,4 | 84,6 | 84,2 | 85,0 | 84,7 | 85,8 | 75,6 |
| Al | 2,9 | 2,6 | 3,3 | 2,7 | 2,6 | 2,8 | 1,2 |
| Ba | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | 0,3 | 1,3 |
| Ca | 1,8 | 1,8 | 1,3 | 1,8 | 2,2 | 1,6 | 8,7 |
| Cl | 0,03 | 0,09 | 0,07 | 0,07 | 0,02 | 0,02 | 0,09 |
| Cr | 0,004 | 0,006 | 0,007 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Cu | 0,006 | 0,007 | 0,012 | 0,005 | 0,006 | 0,009 | 0 |
| Fe | 3,2 | 2,5 | 2,9 | 2,7 | 2,5 | 2,3 | 7,6 |
| K | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,3 | 0,4 | 0,4 | 0,1 |
| Mg | 0,6 | 0,4 | 0,3 | 0,4 | 0,5 | 0,4 | 2,1 |
| Mn | 0,04 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,05 |
| Ni | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,01 | 0,01 | 0,02 | 0,02 |
| P | 0,11 | 0,13 | 0,09 | 0,15 | 0,14 | 0,21 | 0,02 |
| S | 1,38 | 1,57 | 1,44 | 1,79 | 1,39 | 1,60 | 1,93 |
| Si | 5,5 | 5,2 | 5,4 | 4,3 | 4,7 | 4,2 | 1,2 |
| Sr | 0,10 | 0,10 | 0,08 | 0,15 | 0,13 | 0,12 | 0,10 |
| Ti | 0,3 | 0,2 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 | 0,12 |
| V | 0,012 | 0,006 | 0,012 | 0,002 | 0,008 | 0,009 | 0 |
| Zn | 0 | 0 | 0 | 0,01 | 0,008 | 0,009 | – |
| Zr | 0,02 | 0,014 | 0,012 | 0,022 | 0,013 | 0,02 | – |
| As | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | – |
| Na | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | – |
| Br | 0 | 0 | 0 | 0,014 | 0 | 0 | – |

Данные таблицы показывают также, что присутствие кремния в количестве 4,2-5,5 %, а также алюминия в количестве 2,6-3,3 % снижают реакционную активность углерода при воздействии CO₂. В результате реакционная устойчивость коксов 1-6 находится на уровне графита, а по сравнению с пенографитами более высока даже в случае меньшей степени графитации. В коксе 7 содержание кремния и алюминия самое низкое.

Из вышеизложенного авторы исследований [27] делают выводы, что реакционную активность углеродных материалов, в том числе и коксов, можно снизить (тем самым повысить их реакционную устойчивость) путем увеличения в составе этих материалов графитовой составляющей или защищая реакционные центры углерода введением оксидов кремния и/или алюминия в количествах, минимально необходимых для выраженного каталитического эффекта. Для обеспечения реакционной устойчивости углеродных материалов необходимо также обеспечить низкое содержание в их составе щелочно-земельных и 3d-металлов (Fe, Ni). Присутствие последних хотя и увеличивает графитовую составляющую, но еще более значительно катализирует реакцию взаимодействия углерода с CO₂, в результате чего уменьшается реакционная устойчивость углеродных материалов.

Выводы

Обобщая многолетнюю практику изучения неспекающихся добавок к угольным шихтам для коксования, можно отметить следующее:

1. Введение в шихту отощающих добавок (коксовая мелочь, пыль УСТК и УБВК), с одной стороны, позволяет расширить сырьевую базу коксования, а с другой – утилизировать упомянутые продукты.

2. Введение добавок в определенных количествах (в большинстве случаев – до 1 % от массы шихты) позволяет воздействовать на процессы, протекающие на стадии пластического состояния, для улучшения прочностных свойств кокса и увеличения выхода его крупных классов, что особенно актуально при производстве литейного кокса.

3. Необходимо учитывать, что применение некоторых из предложенных добавок сопряжено с рядом сложностей как экономического, так и технического характера. Весьма существенна и проблема их ввода в шихту, которая до сих пор, несмотря на предлагаемые смесительные устройства и технологии, не имеет оптимального решения.

Поэтому поиск сравнительно дешевых и эффективных неспекающихся добавок в шихту для коксования, позволяющих получать кокс высокого качества, является одним из приоритетных научно-технических направлений.

Библиографический список

1. **Золотухин Ю.А.** Требования к качеству кокса для доменных печей, работающих с различным удельным расходом пылеугольного топлива / **Ю.А. Золотухин, Н.С. Андрейчиков, Я.Б. Куколев** // *Кокс и химия*. – 2009. – № 3. – С. 25-31.

2. **Рыщенко А.И.** Влияние свойств углей на реакционную способность и послереак-ционную прочность кокса / **А.И. Рыщенко, И.В. Шульга, Д.В. Мирошниченко, В.М. Шмалько** // *Углекимический журнал*. – 2009. – № 5-6. – С. 17-22.

3. **Давидзон О.Р.** Наукове обґрунтування раціонального використання низько відновленого вугілля Донбасу для виробництва високоякісного коксу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / **Олексій Романович Давидзон**. – Харків: УХІН, 2008. – 20 с.

4. **Русьянова Н.Д.** Углекимия / **Наталья Дмитриевна Русьянова**. – М.: Наука, 2000. – 316 с.

5. **Донской Д.Ф.** Оценка нефтяных спекающих добавок как компонента угольной шихты для коксования / **Д.Ф. Донской, М.Г. Склад** // *Кокс и химия*. – 1993. – № 2. – С. 7-9.

6. **Гладун Т.Г.** О формировании физико-химических и спекающихся свойств нефтяных добавок / **Т.Г. Гладун, С.Г. Гагарин, Ю.И. Нешин, А.П. Фомин** // *Кокс и химия*. – 1994. – № 5. – С. 16-20.

7. **Трифанов В.Н.** Особенности производства кокса из угольной шихты с участием органических добавок / **В.Н. Трифанов, П.Г. Горшков, А.Н. Беляничев [и др.]** // *Кокс и химия*. – 2007. – № 6. – С. 23-31.

8. **Луазон Р.** Кокс / **Р. Луазон, П. Фош, А.Буайе**. Пер. с франц. – М.: Металлургия, 1975. – 520 с.

9. **Кузниченко В.М.** Влияние коксовой мелочи на свойства шихт для трамбування / **В.М. Кузниченко, А.А. Лобов, Н.И. Малько, М.А. Соловьев** // *Углекимический журнал*. – 2006. – № 1-2. – С. 11-13.

10. **Кузниченко В.М.** Влияние пыли УСТК и УБВК на трамбуемость шихты / **Вячеслав Михайлович Кузниченко** // *Углекимический журнал*. – 2011. – № 5-6. – С. 39-42.

11. **Соловйов М.О.** Розробка та впровадження методу визначення спікливості та спікливої здатності ущільненого трамбуванням вугілля та шихт для коксування: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива і паливно-мастильних матеріалів» / **Михайло Олексійович Соловйов**. – Харків: УХІН, 2008. – 20 с.

12. **Шмалько В.М.** Исследование спекаемости и спекающей способности уплотненных углей и шихт / **В.М. Шмалько, М.А. Соловьев** // *Кокс и химия*. – 2009. – № 3. – С. 14-20.

13. **Соловьев М.А.** Влияние различных факторов на спекаемость и спекающую способность углей разной степени метаморфизма / **М.А. Соловьев, В.М. Шмалько** // Углекимический журнал. – 2009. – № 3-4. – С. 19-24.
14. **Тихов С.Д.** Коксовая пыль как компонент угольной шихты / **С.Д.Тихов, А.В.Березин, П.Д.Нагибин [и др.]** // Кокс и химия. – 2004. – № 2. – С. 10-13.
15. **Швед В.С.** Коксовая пыль как компонент угольной шихты / **В.С. Швед, А.В. Березин** // Кокс и химия. – 2009. – № 5. – С. 19-21.
16. **Страхов В.М.** Получение литейного кокса улучшенного качества из шихты с участием пыли УСТК / **В.М. Страхов, Е.Б. Ушаков, И.В. Берестова [и др.]** // Кокс и химия. – 1991. – № 7. – С. 14-17.
17. **Страхов В.М.** Получение литейного кокса из угольной шихты с участием пыли УСТК / **В.М. Страхов, О.Г. Унтербергер, В.В. Кочкин [и др.]** // Кокс и химия. – 1994. – № 11. – С. 14-17.
18. **Швед В.С.** Коксовая пыль как компонент угольной шихты / **В.С. Швед, А.В. Березин** // Кокс и химия. – 2009. – № 5. – С. 19-21.
19. **Угай М.Ю.** Влияние добавок пыли УСТК и пиритного шлама на пиролиз газового угля / **М.Ю. Угай, М.Б. Школлер, Н.Д. Русьянова, М.Л. Щипко** // Кокс и химия. – 1991. – № 11. – С. 4-6.
20. **Школлер М.Б.** Катализ спекаемости углей / **М.Б. Школлер** // Кокс и химия. – 2007. – № 6. – С. 2-9.
21. Коксование угля в присутствии неорганических добавок. Hague R. Carbonization of coals in the presence of inorganic additives. «Miner. Eng. Soc. Techn. Mag.», 1969, 33-46 [Пер. с англ. **А.А. Агроскин**] // РЖХ. – 1971. – 7 П57.
22. **Климовицкая А.Б.** Угольные шихты для коксования и добавки к ним (Обзор) / **А.Б. Климовицкая, Г.Е. Бородина, Г.И. Пивень [и др.]** // Кокс и химия. – 1989. – № 6. – С. 9-11.
23. **Ratón A.** Improving coke strength by co-carbonization of aluminium with high volatile Spanish coal / **A. Ratón, R. Menendez, H. Marsh [et al.]** // Fuel. – 1989. – Vol. 68. – № 10. – P. 1325-1329.
24. Патент України № 68102 А, МПК С10В 57/00. Шихта для одержання металургійного коксу / **Єгорова А.К., Клименко Ф.К., Сорокін Є.Л.**; заявник та власник патенту **Єгорова А.К., Клименко Ф.К., Сорокін Є.Л.** – № 2003109054; заявл. 06.10.2003; опубл. 15.07.2004, бюл. № 7.
25. **Исхаков Х.А.** Влияние минеральных примесей и добавок на спекаемость углей / **Х.А. Исхаков, Л.Л. Прилепская, Л.Е. Овечкина** // Химия твердого топлива. – 1971. – № 3. – С. 122-125.
26. **Цикарев Д.А.** Влияние добавок минералов в угольные шихты на свойства доменного кокса / **Д.А. Цикарев** // Кокс и химия. – 1993. – № 4. – С. 30-32.
27. **Барнаков Ч.Н.** Влияние степени графитации и присутствия Fe, Ni, Al, Si на реакционную устойчивость углеродных материалов к действию CO₂ / **Ч.Н. Барнаков, Г.П. Хохлова, З.Р. Исмаилов** // Химия твердого топлива. – 2012. – № 6. – С. 29-35.

Рукопись поступила в редакцию 28.02.2013