

Способы снижения сернистости кокса: теория и практика (Обзор)

**Способы снижения сернистости  
кокса: теория и практика (Обзор)**

УДК 662.749  
© Канд. техн. наук *Д.Г.Трегубов*  
(Академия гражданской защиты Украины)  
и *Д.В.Мирошниченко (УХИН)*

Экономическая эффективность современного доменного процесса в значительной мере определяется качеством кокса. Для оценки последнего наиболее востребованными в настоящее время являются методы, характеризующие его реакционную способность (РС), величина которой, в свою очередь, обусловлена содержанием

и составом минеральных компонентов кокса, в особенности, его сернистостью. Так, по данным работ [1, 2], увеличение содержания общей серы  $S_t^d$  на 1% приводит к увеличению РС кокса, определяемой по ГОСТ 10089-89 и по «Ниппон Стил» на  $0,521\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$  и на 17,5 %. Справедливость этой оценки подтверждает и

тот факт, что увеличение содержания серы в коксе на 1 % приводит к увеличению его расхода на 10-14 % и к снижению производительности доменной печи на 8-12 % [3- 5].

Учитывая столь сильное влияние серы на РС, которую рассматривают как интегральную характеристику качества кокса [6], целесообразно проанализировать современное состояние проблемы снижения его сернистости.

## Генезис и виды серы в углях

В углях месторождений России количество серы варьирует от нескольких десятых процента в Западной и Восточной Сибири до 8-12% в Подмосковном и Кизеловском бассейнах. Сернистость углей Донецкого бассейна изменяется от 0,5 до 4,0 и более.

На абсолютную величину общей сернистости оказывают влияние состав углеобразователей, петрографический и химический состав углей, состав вмещающих пород, а также морфология угольных пластов. Сернистость непосредственно связана с явлениями диагенеза, метаморфизма, восстановленности и выветривания углей [7]. Некоторое влияние оказывают также и фациальные условия образования пластов угля и пород кровли. Так, они следующим образом обусловили среднее содержание общей серы в углях Донбасса [8]:

	$S_t^d$ (средн.), %
Прибрежно-континентальные	1,6
То же, со слабым влиянием моря	2,2
Прибрежно-морские	3,4
- // - с длительным влиянием моря	3,9

Сера в углях находится в четырех основных формах, а именно: органической, сульфатной, пиритной (марказитной) и элементной. Однако, для технологических целей наиболее важно различать пиритную ( $S_p^d$ ) и органическую ( $S_o^d$ ) формы серы, которые к тому же наиболее весомо представлены в общей массе сернистых соединений.

Среднее содержание общей, пиритной, органической и сульфатной серы в углях различных районов Донбасса представлено в табл.1 [9].

Таблица 1

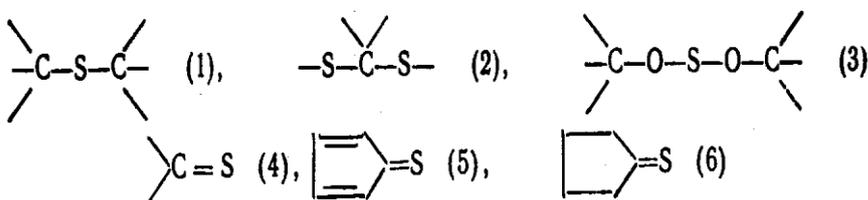
С содержанием серы в углях связана их склонность к самовозгоранию. Длительное время господствовала пиритная теория самовозгорания углей. По современным представлениям основой этого процесса является адсорбция и хемосорбция кислорода. Однако комплексные исследования углей различной степени метаморфизма по склонности к самовозгоранию позволили выявить три максимума для углей с содержанием углерода 76, 85, 89 %, которые характеризуются, в том числе, и увеличенным содержанием тиоэфирных и дисульфидных групп. С проблемой самовозгорания сталкиваются и при складировании породы в отвалы, которые характеризуются повышенным содержанием общей и пиритной серы. Пиритная сера в процессе самонагрева отвала окисляется с образованием сульфатов и чистой серы.

Между содержанием общей и пиритной серы существует корреляционная зависимость [10, 11]:

$$S_p^d = 0,737S_t^d - 0,380 ; \quad (1)$$

$$S_o^d = 0,737S_t^d - 0,377 . \quad (2)$$

Подобие уравнений (1) и (2), выведенных в разное время для углей разных бассейнов, говорит об универсальности взаимосвязи содержания общей и пиритной серы в углях. Что касается «органической», то этим термином обозначают серу, химически связанную с органическими веществами угля. Сера в этих соединениях находится в виде сульфидных (1), дисульфидных (2), бистииоэфирных (3), тионных (4), тиофенных (5), тиофаных (6) группировок [12]:



Авторы [13] при исследовании содержания различных форм органической серы показали, что по мере роста степени метаморфизма, выраженной величиной теплоты сгорания, происходит снижение доли алифатической серы и почти полный переход ее в ароматическую тиофеноподобную структуру.

Район	Сера, %			
	общая	пиритная	органическая	сульфатная
Красноармейский	2,66	1,50	1,09	0,07
Донецко-Макеевский	2,25	1,15	1,02	0,08
Центральный	3,33	2,23	1,00	0,10
Лисичанский	3,94	2,19	1,58	0,17
Алмазно-Марьевский	3,33	1,93	1,30	0,10
Селезневский	2,79	1,69	1,02	0,08
Луганский	3,66	2,25	1,31	0,10
Белокалитвенский	3,79	2,84	0,85	0,10

Приблизительно количество органической серы в угле можно вычислить по следующим уравнениям:

$$S_o^d = 0,260 S_t^d + 0,2 [10]; \quad (3)$$

$$S_o^d = 0,250 S_t^d + 0,367 [11]; \quad (4)$$

$$S_o^d = (0,52 S_t^d + 0,15) \cdot (1 - A^d / 100) [8]. \quad (5)$$

Отмечено, что доля органической серы в угле растет при снижении его общей сернистости.

Сульфатная (сульфаты железа (III), натрия, магния и гипс) и элементная сера в сумме редко превышают 0,2% и, вследствие этого, не оказывают какого-либо значительного влияния на процесс переработки угля и качество получаемого кокса. Стоит лишь добавить, что повышенное содержание сульфатной серы характерно для окисленных углей.

### Поведение серы при коксовании

В процессе коксования и минеральные и органические сернистые соединения углей претерпевают различные превращения. Согласно [14] в кокс переходит 45,0-74,9 % серы, в коксовый газ – от 10 до 29 %, в каменноугольную смолу – от 0,63 до 1,65 % и в надсмольную воду – от 0,4 до 1,5 %.

Переход серы в летучие вещества в основном происходит в пластическом состоянии (350-550<sup>0</sup>C), и в этот период, выделившийся в процессе деструкции углей свободный водород, интенсивно взаимодействует с пиритом угля по реакции:

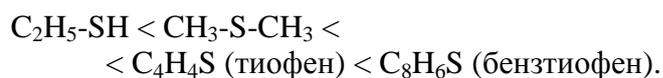


В этом же интервале температур происходит и диссоциация пирита на элементную серу и FeS; восстановление сульфатов до пирротина (возможен переход в органическую серу) и образование сульфида кальция:



Органическая сера разлагается и переходит в газ равномерно до конца коксования, однако в присутствии достаточного количества пирита, образующиеся из органической серы летучие вещества активно взаимодействуют с продуктами деструкции колчеданной серы.

Индивидуальные сероорганические соединения по термической устойчивости составляют следующий ряд [15]:



По данным [16] повышенная термоустойчивость сероорганических соединений объясняется тем, что атом серы может иметь две, четыре и шесть валентных связей. Для разрыва этих связей требуется аккумуляция гораздо большей энергии, чем для разрыва одной простой связи в молекуле водорода или связи углерода с водородом.

Оценки влияния серы на расход кокса в доменной печи весьма различны (до противоположных).

Так по данным [17] при большом содержании органической серы в коксе снижается его расход в доменной печи (рис.1).

По данным [22] изменение содержания сернистых соединений в коксе по-разному отражается на его расходе в доменной печи (табл.2).

Как видно, при равной сернистости кокса 1,75 % расход кокса изменяется от 600 до 750 кг/т, а равный расход 600 кг/т достигнут при сернистости кокса 1,75 и 0,55 %, т.е. изменяющейся в 3 раза.

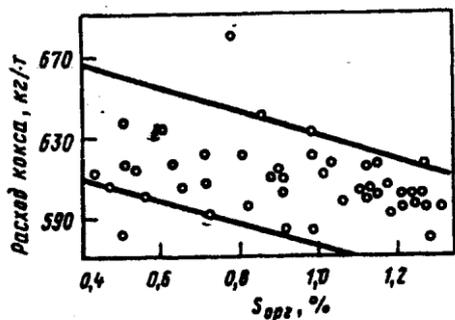


Рис.1 Зависимость расхода кокса на 1 т чугуна от содержания сероорганических соединений в коксе [17]

Таблица 2

Металлургический завод, комбинат	Расход кокса, кг/т чугуна	Сернистость кокса, %
Запорожсталь	600	1,75
Череповецкий	570	0,52
Магнитогорский	600	0,55
Им. Петровского	750	1,75

Принципиальный ход превращений сернистых соединений при коксовании показан в табл.3 [18].

Данные табл.3 свидетельствуют, что в процессе коксования происходит обогащение углеродистого материала сульфидной, а после 500<sup>0</sup>С и органической серой за счет разложения колчеданной и сульфатной серы. Кроме того, часть серы выделяется в виде сероводорода и летучих органических сернистых соединений. После 500<sup>0</sup>С происходит некоторое снижение доли сульфидной серы в углеродистом остатке коксования угля.

Разложение сульфида железа продолжается и в доменной печи, снижая прочность кускового кокса. По мнению авторов [19], выделившаяся сера выдавливает из пор кокса маловязкие шлаки, что приводит к освобождению пространства, занимаемого сульфидами и

Таблица 3

Вид серы	Содержание данного вида серы (%) при разных температурах, <sup>0</sup> С				
	Исходный уголь	300	400	500	1000
В твердом остатке:					
колчеданная	1,75	1,75	1,42	0,31	0,00
сульфатная	0,71	0,55	0,44	0,01	0,00
сульфидная	0,00	0,13	0,44	0,93	0,84
органическая	1,79	1,63	1,51	1,70	1,81
Всего серы	4,25	4,06	3,81	2,95	2,65
Выделилось в газ в виде:					
H <sub>2</sub> S	-	0,19	0,39	1,20	1,44
органических сернистых соединений	-	0,00	0,05	0,10	0,16

шлаками, в результате чего, восстановительный газ (CO<sub>2</sub>) получает беспрепятственный доступ к внутренней структуре кокса, тем самым интенсивно разрушая ее.

Другой точки зрения придерживаются авторы [20], согласно которым, карбонаты и сульфиды в нижней части «кусковой» зоны доменной печи начинают интенсивно разлагаться, тем самым, являясь детонаторами общего разрушения кокса.

Ниже рассмотрены возможные способы снижения сернистости кокса, как в процессе коксования угля, так и при специальной обработке готового кокса.

### Возможности снижения сернистости кокса

#### Интенсификация прямого восстановления пиритной серы.

При наличии водорода в коксуемой угольной засыпи пирит, пройдя стадию перехода в сульфид (уравнение 6), способен восстанавливаться до металлического железа [18]:



Практическая реализация этого способа состоит в добавлении в угольную шихту органических веществ, которые интенсивно разлагаются в температурном интервале пластического состояния угля с образованием водорода. Так, при добавлении к углю 3 % антраценового масла сернистость кокса удалось снизить на 0,3-0,5 %. Интенсивность серовыделения в этом случае пропорциональна количеству пиритной серы в шихте [18].

Вопреки теоретической обоснованности, кажущейся простоте и перспективности, это направление пока не получило практического применения.

### Добавление Са-содержащих добавок

Сущность этого метода заключается в связывании в соответствии с реакциями (7,8) серы Са-содержащими добавками ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) в термоустойчивое соединение – ольдгамит ( $\text{CaS}$ ) [18,19, 21-24]. Хотя этот метод и имеет ряд недостатков (снижение толщины пластического слоя шихты, повышение температуры перехода угольных зерен в пластическое состояние и др.) [23], однако результирующий эффект нивелирования негативного влияния сернистости кокса в доменной печи является довольно значительным и заслуживающим внимания.

Применение в доменном производстве кальцинированного кокса позволяет снизить расход флюсов и основность шлаков. Являясь термоустойчивым соединением, олдамит при прохождении горизонтов доменной печи не разлагается, что способствует сохранению структуры кокса. Кроме того, увеличивается непосредственная передача серы кокса в шлак через золу, минуя газовую фазу. Стоит отметить, что технико-экономические показатели доменного процесса при этом не ухудшаются [21].

### Влияние технологических факторов

К технологическим параметрам, влияющим на степень обессеривания угольной засыпи, относятся: величина помола шихты, период коксования, конечная температура, длительность выдержки при этой температуре, ширина камеры, а также высота подсводового пространства.

Авторы обзора исследовали влияние степени измельчения шихты на содержание сернистых веществ в коксе (табл. 4). Коксование шихт проводили в 3-кг и 5-кг лабораторной печи по методике, описанной соответственно в работе

[25] и [9]. Данные табл. 4 свидетельствуют о том, что утонение помола шихты ( $\Sigma 3-0$  мм) приводит к снижению сернистости кокса (в среднем на 0,35 % относительных на каждый процент увеличения  $\Sigma 3-0$  мм).

По всей видимости, этот эффект является следствием увеличения общей поверхности газовой выделения и в т.ч. серосодержащих летучих соединений.

В работе [26] исследовали влияние скорости нагрева углей различных марок на выделение из них сернистых соединений. Экспериментально установлено, что при одинаковой скорости нагрева на обессеривание значительно влияет степень метаморфизма углей и, следовательно, свойства их органической массы, причем более интенсивно процесс обессеривания протекает у малометаморфизованных углей с большим выходом летучих веществ, в том числе и серосодержащих. С увеличением скорости нагрева углей с 2,5 до 10,0 град/мин степень обессеривания угля снижается, причем в большей мере для низкометаморфизованных углей.

В табл. 5 представлены данные [27], отражающие влияние условий коксования на процесс обессеривания.

С увеличением скорости коксования от 13,6 до 14,6 мм/ч сокращается время пребывания углей в пластическом состоянии, интенсифицируется деструкция сернистых соединений с образованием вторичных соединений серы, отличающихся повышенной термоустойчивостью. В итоге повышается сернистость кокса [27].

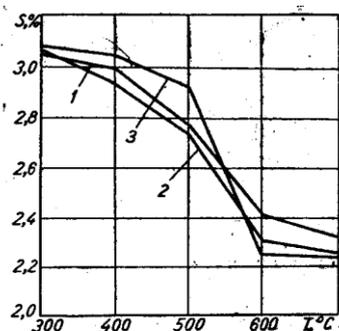
Этот эффект не наблюдается при большом содержании в шихте малометаморфизованных углей. Так, при индивидуальном коксовании угля марки Г ЦОФ «Михайловская» степень обессеривания при росте скорости коксования практически не менялась (рис.2) [28].

**Таблица 4**

№ п/п	Сернистость шихты, $S_{t, ш}^d$ , %	Сернистость кокса, $S_{t, к}^d$ , % из шихты помола ( $\Sigma 3-0$ мм), %		$\frac{S_{t, к}^d (80\% (\Sigma 3-0 \text{ мм}))}{S_{t, к}^d (100\% (\Sigma 3-0 \text{ мм}))}$
		80	100	
1	1,54	1,28	1,26	1,02
2	1,04	0,84	0,81	1,04
3	1,96	1,56	1,52	1,03
4	1,50	1,39	1,25	1,11
5	1,35	1,29	1,20	1,08
6	1,55	1,25	1,21	1,03
7	2,17	1,53	1,50	1,02
8	1,40	1,02	0,88	1,16
Среднее значение		1,27	1,20	1,06

**Таблица 5**

Показатели	Батарея А	Батарея Б
Период коксования, ч	16,5	14,0
Ширина камеры, мм	450	410
Высота камеры, м	5,0	5,5
Скорость коксования, мм/ч	13,62	14,64
Сернистость, %:		
Шихты	2,2-2,3	2,01-2,2
Кокса	1,73-1,81	1,81-1,83
Коэффициент обессеривания	0,78	0,82



**Рис.2** Зависимость содержания серы в твердом остатке от конечной температуры и скорости нагрева: 1 – 3 °C/мин; 2 – 5 °C/мин; 3 – 10 °C/мин

Так как ширина печной камеры и период коксования непосредственно связаны со скоростью коксования, то данные исследований о влиянии скорости коксования на процесс обессеривания могут быть с известной долей приближения перенесены и на эти технологические параметры. Повышение температуры подсводового пространства также приводит к росту диссоциации сероводорода, что в свою очередь, способствует поглощению коксом освободившейся серы [16].

Содержание серы зависит от расположения кокса в коксовой камере. Так, экспериментально подтверждено, что содержание серы в коксовом пироге повышается по направлению от оси к стенам печной камеры. Это обусловлено вторичными реакциями серосодержащих летучих соединений с раскаленным коксом в зонах

**Таблица 6**

Шихта, %: Г-50; Ж-15,1; К-17,0; ОС-17,9												
тушение	сухое				технической водой				фенольной водой			
кокс	исходный	головочная часть	серединая	приосевая часть	исходный	головочная часть	серединая	приосевая часть	исходный	головочная часть	серединая	приосевая часть
$S_t^d$ , %	1,70 <sup>*)</sup>	1,70	1,80	1,70	1,80	1,70	1,90*	1,80	2,01 <sup>*)</sup>	2,10	2,00 <sup>*)</sup>	2,10
$S_{s,t}^d$ , %	0,23	0,36	0,12	0,23	0,26	0,30	0,33	0,15	0,24	0,24	0,33	0,14
$S_{o,t}^d$ , %	1,49	1,32	1,66	1,45	1,47	1,37	1,44	1,62	1,59	1,58	1,48	1,70
$S_{SO_4}^d$ , %	0,02	0,02	0,02	0,02	0,03	0,03	0,03	0,03	0,26	0,28	0,25	0,26

<sup>\*)</sup> В отмеченных вариантах  $S_{s,t}^d + S_{o,t}^d + S_{SO_4}^d \neq S_t^d$  (по данным [29])

с более высокой температурой. Для их торможения авторы [29] предлагают уменьшить температурный градиент по длине и высоте коксового пирога.

*Способ тушения кокса*

Влияние способа тушения кокса на распределение серы по длине куска (от головочной до приосевой его части) изучено в работе [30] (табл.6).

Как видно из табл.6, содержание общей серы в коксах растет в ряду: сухое тушение, тушение технической водой и тушение фенольной водой. При тушении технической водой это объясняют наличием высокозольной и высокосернистой коксовой пыли, а при тушении фенольной водой – повышенным содержанием в ней солей  $Na_2SO_4$  и  $Na_2S_2O_3$ . Отрицательное влияние на качество кокса связано с наличием в фенольной воде ионов как серы, так и натрия, что отмечено в [31] и сопровождается увеличением РС кокса.

Данные табл. 6 свидетельствуют, что при сухом тушении органическая сера в основном концентрируется в приосевой и серединной, а сульфидная - в головочной части куска кокса. Зависимость содержания видов серы от крупности кокса показана в табл.7 [16].

Повышенное содержание общей серы в более мелком классе крупности обусловлено, по всей видимости, разрушением общей структуры кокса по местам вкраплений минеральных компонентов, в том числе и серосодержащих.

**Таблица 7**

Размер кокса, мм	Содержание серы, %			
	общей	сульфидной	элементной	органической
40-25	1,74	0,36	0,08	1,30
60-40	1,69	0,41	0,05	1,23
80-60	1,63	0,34	0,10	1,19

**Таблица 8**

Температура прокалики	Содержание серы по видам, % <sup>1</sup>			
	общая	сульфидная	органическая	элементная
До прокалики	1,69/100	0,41/24,3	1,23/72,8	0,05/2,9
1100 <sup>0</sup> С	1,45/100	0,26/17,9	1,14/78,6	0,05/3,5
1300 <sup>0</sup> С	1,38/100	0,18/13,0	1,15/83,3	0,05/3,7
1500 <sup>0</sup> С	1,30/100	0,13/10,0	1,12/86,2	0,05/3,8

Примечание. В числителе представлены абсолютные, а в знаменателе относительные значения.

#### Физико-химическая обработка кокса

В работах [16, 32] исследовали возможности обработки кокса различными газами при повышенных температурах, а также термообработки без применения реагентов.

При повторном нагреве кокса образуется система с новым термодинамическим потенциалом, энергетический уровень которой становится выше (происходит это вследствие ароматизации углеродной структуры – среднее количество ароматических колец углеродного ядра возрастает с 7,2 до 1160). Если при этом энергия теплового поля становится соизмеримой с энергией связи у атома серы, то создаются условия, при которых наступает разрыв этих связей и атомы серы освобождаются [16, 32].

Известен опыт нефтяников, снижающих сернистость нефтяного кокса при его прокалике до температур 1500-1600<sup>0</sup>С [33]. Авторы [34] доказано, что при достижении температуры 2100-2200<sup>0</sup>С серы в коксе практически не остается. Обстоятельное исследование провели авторы работы [16]. В табл. 8 приведены данные о влиянии температуры прокалики кокса (60-40 мм) на распределение в нем различных видов серы (время прокалики 60 мин):

Прокаливание кокса ведет к снижению его сернистости, причем, наиболее полно удаляется сульфидная сера (37% ее удаляется уже при прокалике до 1100<sup>0</sup>С). Кроме того, установлено, что наиболее эффективна прокалика кокса меньшей крупности, вследствие его большей удельной поверхности.

Одним из путей снижения сернистости является обработка кокса газообразными реагентами. Так, при обработке кокса разной крупности водяным паром, водородом, хлором и другими газами при 1000<sup>0</sup>С общую сернистость кокса возможно снизить на 0,3-0,5% абс. Этими же газами, но при 1700<sup>0</sup>С удаётся практически полностью удалить серу из кокса [18]. В работе [35] показано, что практически осуществимо

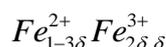
удаление сульфидной серы при продувке насыпного кокса увлажненным воздухом в течение 3-5 минут при 900-1000<sup>0</sup>С по реакции:



При этом, добавление к воздуху аммиака приводит к повышению эффективности серовыделения. Объясняется это диссоциацией аммиака с образованием атомарного водорода, который интенсивно взаимодействует с серой. Применение этого метода позволяет снизить сернистость кокса на 0,1-0,2 % абс. [36, 37].

Описанные в [18, 35-37] способы снижения сернистости путем обработки кокса водяным паром и разными газами разработаны 50-70 лет назад, но практического применения не получили.

Наряду с технологическими приемами, используемыми для десульфурации кокса, стоит упомянуть также о магнитной сепарации на более и менее зольные и сернистые фракции. Так, в работе [38] приводятся результаты магнитной сепарации полукокса из углей Подмосковского бассейна. Авторам удалось добиться снижения сернистости на 3,68 % (абс.). Произошло это вследствие трансформации немагнитного пирита в соединения, обладающие ферромагнитными свойствами и, в первую очередь, в пирротин. Пирротин (в смеси с углем), получаемый при нагреве, имеет решетку с дефектным строением и формула его выглядит как



где  $\delta$  – вакансии.

Суммируя изложенное выше, следует отметить, что возможность практической реализации каждого из указанных способов снижения сернистости кокса (или их сочетания) должна быть подтверждена экономической оценкой ожидаемого эффекта, с учетом как дополни-

тельные затраты в производстве кокса, так и снижения его расхода в доменном процессе благодаря улучшения качества по показателям реакционной способности и термомеханической прочности кокса.

#### Список литературы

1. Улановский М.Л., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С., Лихенко А.Н. Сернистость и реакционная способность кокса.//Углекислотный журнал.-2003, №3-4.-с.45-48.
2. Улановский М.Л., Мирошниченко Д.В., Дроздник И.Д. и др. Взаимосвязь реакционной способности и термомеханической прочности кокса//Углекислотный журнал.-2004, №5-6.-с.46-51
3. Вегман Е.Ф., Жеребин Б.Н., Похвиснев А.Н., Юсфин Ю.С. Металлургия чугуна. Москва, «Металлургия», 1978. 480с.
4. Остроухов М.Я., Шпарбер Л.Я. Справочник мастера-доменщика. М., «Металлургия», 1977, 304с.
5. Техническое и экономическое обессеривание чугуна в доменной печи/Джигота А.Д., Бойков Н.Г.//Теория и практика производства чугуна. Труды международной научно-технической конференции посвященной 70-летию КГГМК «Криворожсталь».г. Кривой Рог, 24-27 мая 2004 г.с.356-358.
6. Толстой А.П., Скляр М.Г., Литвинов О.Н. III Международный конгресс по коксохимическому производству//Кокс и химия.-1997, №4.-с.2-7.
7. Черноусов Я.М. Процессы и закономерности углеобразования. Киев, Издательское объединение «Вища школа», Головное изд-во, 1978.с.224.
8. Дорофеев А.П. О сернистости среднекарбонных углей Донецкого бассейна//ХТТ.-1974, №3.-с.54-59.
9. Справочник коксохимика (в шести томах). Под ред. А.К. Шелкова.-М.: Металлургия.-1961.-т.1.с.40-42
10. Юровский А.З. Сера каменных углей. - М.: Изд-во Академии наук СССР.-1960.-с.295.
11. Мирошниченко Д.В., Близнюк Т.И., Торяник Е.В. К вопросу о влиянии сернистости углей на реакционную способность кокса.//Углекислотный журнал.-2003, №5-6.-с.47-51.
12. Шпирт М.Я., Клер В.Р., Перциков И.З. Неорганические компоненты твердых топлив. – М.: Химия.-1990.-240с.
13. Calkins W.H.//Energy and Fuels.1987.V.1.№1.p.59-64
14. Русчев Д.Д. Химия твердого топлива. Л., «Химия», 1976г., 256.
15. Яковлева Т.П., Должанская Ю.Б., Гапотченко Н.П. Сероорганические соединения каменноугольной смолы и пека. Сообщ.2//Кокс и химия.-1992, №12.с.28-31.
16. Казмина В.В. Снижение сернистости кокса путем нагрева его до высоких температур.//Кокс и химия.-1971, №6.с.25-28.
17. Шейхет А.М., Метревели О.А., Пелихова А.Б. Дифференцированная оценка сернистости доменного топлива.//Методы оценки кокса как доменного топлива.-М.: Металлургия, 1990.с.64-71.
18. Аронов С.Г. Задачи снижения сернистости кокса в процессе его производства.//Кокс и химия.-1968, №8.-с.7-13
19. Кацман В.Х., Симонов А.О. Исследование поведения серы кокса в доменной печи.//Кокс и химия.-1985, №2.с.16-18.
20. Kerkkonen O. Influence of Ash Reactions on Feed Coke Degradation in the Blast Furnace//Cokemaking International.-1997, V.9, №1, - p.34-41.
21. Мыкольников И.А., Кудояров М.С., Ефимов С.П. и др. Получение кальцинированного кокса и проведение доменных плавов с его участием.//Кокс и химия.-1975, №2.с.19-22.
22. Воловик Г.А. Сера в доменном коксе и условия ее газификации.//Кокс и химия.-1964, №9.с.27-35.
23. Мыкольников И.А., Исхаков Х.А. Влияние известняка на спекаемость шихты и сернистость офлюсованного кокса.//ХТТ.-1973, №5.с.80-83.
24. Брук А.С., Кутовой П.Н., Гончаров В.Ф., Безбах Ж.И. Особенности взаимодействия сернистых соединений угля с некоторыми минеральными веществами в процессе деструкции.//ХТТ.-1970, №1.-с.66-70
25. Кафтан Ю.С., Шульга И.В., Миненко Е.В. и др. Свойства кокса из угольных шихт с различными добавками.//Кокс и химия.-2000, №6.-с.13-19.
26. Тодавчич З.И. О влиянии увеличения температуры и скорости коксования на сернистость кокса из донецких углей.//Кокс и химия.-1973, №2.с.15-18.
27. Васютин Л.Ф., Галушкина С.А. Распределение серы шихты в продуктах коксования.//Кокс и химия.-1979, №8.с.28-30.
28. Влияние скорости нагрева на процесс обессеривания углей при коксовании/ Брук А.С., Бублик А. И., Лейбович Р.Е.и др.//Металлургия и коксохимия, вып.32, «Техника», 1972, стр.35-38.
29. Пактер М.К., Эйдельман Б.Я., Пожидаев А.Т. Распределение германия и серы в коксе.//Кокс и химия.-1971, №4.с.30-34.
30. Еленский Ф.З., Чернышов Ю.А., Беличенко А.Г.и др. Изучение вещественного состава, микроструктуры кокса и распределения в нем серы по видам.//ХТТ.-1977, №6.с.57-62.
31. Васильев Ю.С., Улановский М.Л., Цебрый Л.С. и др. Об одном из источников щелочных металлов в доменном коксе.//Кокс и химия.-1990, №10.-с.12-14.
32. Власов Г.А., Чуищев В.М., Барский В.Д., Рудницкий А.Г. Изменение структуры и свойств твердой фазы в процессе коксования. Углекислотный журнал.-2004, №1-2.-с.15-18.
33. Проблемы переработки высокосернистых нефтей. Материалы I отраслевой конференции по переработке высокосернистых нефтей. УФА, 1965. ЦНИИТЭнефтехим, М.,1966.
34. Given. P.H., Jones J.R. Experiments of the Removal of Sulphur from Coal and Coke//Fuel-1966, V.45, №2.p.151-158.
35. Зиммербах-Шнейдер. Основы химии кокса. ОНТВУ. 1933.с.197
36. Юровский А.З., Лившиц М.М., Черемис А.А., Мильфорт Н.В. Обессеривание кокса в процессе тушения.//Кокс и химия.-1939, №10-11.с.16
37. Болотин Я.С. Обессеривание кокса.//Кокс и химия.-1941, №6.с.17
38. Ободова М.Л., Тайц Е.М., Ханаева О.К. и др. Исследование механизма превращений сульфидных соединений железа в подмосковных углях при их термообработке.//ХТТ.-1979, №4.с.155-158.