

УДК 662.749.2

Малий Е.І., Чемеринський М.С.

Дослідження особливостей модифікації електродного пеку фенол-формальдегідною смолою

Malyi E.I., Chemerinskiy M.S.

Research of features modification for electrode pitch by phenol-formaldehyde resin

Мета. Дослідження фізико-хімічних процесів, що проходять між розплавленим пеком і модифікатором – фенол-формальдегідної смоли, та запропоновані фактори регулювання процесу модифікації.

Методика. Дослідження модифікації електродного пеку фенол-формальдегідною смолою проводили з використанням методів математичного моделювання, визначення групового складу, сорбційної ємності термоантрациту, зміни крайового кута та індексу змочування.

Результати. Визначено, що фенол-формальдегідна смола здатна впливати на реологічні характеристики електродного зв'язуючого.

Наукова новизна. Вперше показано, що при технологічному формуванні групового складу пеку під впливом фенол-формальдегідної смоли відбувається його пластифікація, а найбільш дієвим фактором регулювання процесу модифікації є термічна витримка та вміст модифікатора.

Практична значущість. За результатами роботи встановлено, що модифікація електродного пеку фенол-формальдегідною смолою позитивно впливає на його властивості, а отримані параметри процесу можливо використовувати під час виробництва вуглеграфітових виробів.

Ключові слова: електродний пек, фенол-формальдегідна смола, модифікація, груповий склад, реологія.

Goal. Research of the physicochemical processes that take place between the molten pitch and the modifier – phenol-formaldehyde resin, and proposed factors for the regulation of the modification process.

Method. The study of modification of electrode pitch with phenol-formaldehyde resin was carried out using methods of mathematical modeling, determination of group composition, sorption capacity of thermal anthracite, change of edge angle and wetting index.

The results. It was determined that phenol-formaldehyde resin can affect the rheological characteristics of the electrode binder.

Scientific novelty. For the first time, it was shown that during the technological formation of the group composition of pitch under the influence of phenol-formaldehyde resin, its plasticization occurs, and the most effective factor in regulating the modification process is thermal exposure and the content of the modifier.

Practical significance. According to the results of the work, it was established that the modification of electrode pitch with phenol-formaldehyde resin has a qualitative effect on its properties, and the obtained process parameters can be used during the production of graphitized products.

Key words: electrode pitch, phenol-formaldehyde resin, modification, group composition, rheology.

Вступ. Механізм модифікації пеку, відповідно до позиції сучасних теоретичних уявлень, слід розглядати, виходячи з характеру розподілу модифікатора в полідисперсному середовищі розплавленого пеку, а також у процесі формування нових типів структури. Якщо процес модифікації відбувається на молекулярному рівні, відбувається внутрішньокластерна модифікація, а у разі розподілу добавки у надмолекулярних структурах – міжкластерна [1].

Аналіз літературних даних та постановка проблеми. Фракційний склад пеків протягом кількох років є предметом гострих дискусій.

Існує багато питань про α_1 -фракцію [2,3]. Фракція, нерозчинна в хіноліні, що складається з найбільш високомолекулярних ароматичних вуглеводнів, має впорядковану структуру.

За походженням α_1 -фракція може бути розділена на первинну парогозову фазу, що утворилася в коксовій камері, і вторинну, яка сформувалася в рідинній фазі при переробці смоли і отриманні зв'язуючого. Речовини, що входять до складу первинної фракції, не мають можливості спікатися, але в технології виробництва вуглецевих мас но-

сять позитивний характер, збільшуючи вихід коксу та покращуючи характеристики міцності готових виробів.

Граничне значення вмісту α_1 -фракції у зв'язуючих речовинах визначається переважно видом вуглеграфітових виробів, для яких вони призначені. Так, наприклад, для самовипалювальних електродів допустима межа масової частки α_1 -фракції знаходиться на рівні 13,5%, а для обпалених анодів вона не повинна перевищувати більше 10% [3].

Вуглецеві маси, які використовують для одержання електродів, анодів, ніпелів та іншої електродної продукції, є сумішами твердих вуглецевих наповнювачів із зв'язуючим матеріалом – пеком. Вважається [4], що природа та фізико-хімічні характеристики початкової сировини визначають роль при формуванні вуглецевої структури та експлуатаційних властивостей готової продукції. Це пов'язано, насамперед [4,5], з високомолекулярними компонентами пеку (β - та α_2 -фракції), які характеризують більш інтенсивною адсорбційною взаємодією з поверхневим шаром обпалених вуглецевих матеріалів, ніж низькомолекулярні сполуки, що

входять до складу γ -фракції.

Проте фізико-хімічний стан адгезійного шва зв'язуючого матеріалу, який формується на стадії змішування вуглецевої композиції, тісно пов'язаний з фізико-механічними показниками маси на стадіях пресування, прожарення та графітації. Тому, для зв'язуючого пеку дуже важливими є поєднання оптимальної в'язкості, спікання та коксоутворення. Таким чином, γ -фракція забезпечує хороше змочування зерен вуглецевого наповнювача, проте властивостей спікання не виявляє. Для різного пеку вихід коксу з фракції становить від 4% до 14 % [5].

Речовини β -фракції є найважливішими при формуванні зв'язуючих і спікаючих властивостей пеків. Вона сприяє високим адгезійним властивостям, тому збільшення вмісту у пеку β -фракції обумовлює поліпшення якості електродних виробів [6].

У свою чергу, α -фракція сприяє хорошим пластифікуючим властивостям, що забезпечують високу спікливу здатність і при карбонізації дає високий вихід коксового залишку, але при цьому вміст не повинен перевищувати інтервал 25-31%.

Адже для покращення властивостей зв'язуючого електродного пеку необхідно використовувати такі модифікатори, які не впливають на якісні характеристики експлуатаційних властивостей вуглеграфітових виробів.

В якості добавок до зв'язуючих електродних пеків автори робіт [7] пропонують використовувати: олігомери стиролу, полістиролу, тринітрофенолу, тринітротолуолу, оксалат заліза, гідрокінон, сірку, бор, хлорид алюмінію, антраценову фракцію кам'яновугільної смоли.

Прагнення до поліпшення змочувальної та спікливої здатності зв'язуючого матеріалу, по відношенню до твердих наповнювачів, зумовило використання великої кількості пластифікуючих добавок органічного походження [8].

Як правило, ефект пластифікації пов'язаний із здатністю відносно низькомолекулярних речовин змінювати внутрішню енергію пекової системи, впливаючи при цьому на межі розділу фаз. У якості пластифікаторів випробувані органічні речовини наступного ароматичного складу: кисла смола бензольного відділення, нафталін, мита фенольна фракція, пекові дистилати [9,10].

Практична цінність модифікації відображена в роботі [11], яка присвячена питанням деструкції та коксоутворення електродного пеку. Було розглянуто процеси, які мають місце при карбонізації, як ланцюг паралельно-послідовних реакцій. Сутність цих процесів полягає у протіканні реакцій деструкції, що, у свою чергу, обумовлює зміну мезофаз-

них утворень та синтезу, на цій основі, нових сполук.

У роботі [12] авторами розглянуто органічні речовини з молекулами ароматичних сполук, які у порівнянні з іншими органічними сполуками здатні до утворення центрів кристалізації – глобул. До таких речовин автори відносять і феноли.

Феноли у чистому вигляді це полярні сполуки, що складаються з бензольного кільця, яке містить реакційно-активну ОН-групу [13].

Матеріали та методи дослідження. Для визначення позитивного впливу фенолу як модифікатор була використана фенол-формальдегідна смола. Досліджуваний зразок електродного пеку марки – В був відібраний на ПрАТ «Дніпровський коксохімічний завод». Пек з температурою розм'якшення 80 °С модифікували: дослідна проба в кількості 1 кг. нагрівалася до температури 140 °С, далі вводилася фенол-формальдегідна смола в кількості 1-3% від сухої маси пеку. Кожна отримана проба ретельно перемішувалася, час перемішування $t=0,5-2,0$ годин і охолоджувалася до температури навколишнього середовища. Середньозважена проба пеку перед дослідженнями усереднювалася за складом.

Також проведено - оптимальний вибір кількості добавки та визначено вплив температурно-годинного фактору на термохімічні перетворення електродного пеку.

Результати дослідження. Для моделювання ефекту модифікації прийнято варіювання наступних факторів: години перемішування $t=0,5-2,0$ год.; вміст фенол-формальдегідної смоли $P=1; 2; 3\%$.

Як відгук використовували відношення змін групового складу модифікацій пеку щодо α -, β -, γ -фракцій:

$$\Delta\alpha = \alpha - \frac{\alpha_0 + P}{100 + P} \times 100 \quad (1)$$

$$\Delta\beta = \beta - \frac{\beta_0}{100 + P} \times 100 \quad (2)$$

$$\Delta\gamma = \gamma - \frac{\gamma_0}{100 + P} \times 100 \quad (3)$$

де $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ – вміст відповідних фракцій у базовому пеку, %;

α, β, γ – вміст відповідних фракцій у модифікаціях пеку, %;

P – кількість модифікатора від сухої середньозваженої маси пеку, %.

Результати експерименту наведено у таблицях 1 та 2.

Таблиця 1

Груповий склад пеків, модифікованих фенол-формальдегідною смолою при постійній температурі 140°C

Фенол-формальдегідна смола, % від маси пеку	Години т, год	Вміст фракцій, %		
		α	β	γ
1	0,5	34,6	33,6	31,8
1	1,0	35,6	34,3	30,1
1	1,5	34,0	34,5	29,9
1	2,0	34,9	34,6	29,7
2	0,5	36,4	37,0	26,6
2	1,0	36,7	37,3	26,0
2	1,5	36,5	39,6	23,9
2	2,0	36,8	39,7	23,5
3	0,5	35,1	34,8	30,1
3	1,0	36,1	34,8	29,1
3	1,5	36,7	40,3	23,0
3	2,0	36,9	40,4	22,5

Таблиця 2

Відносні зміни фракцій пеку при модифікації фенол-формальдегідною смолою при постійній температурі 140°C

Фенол-формальдегідна смола, % від маси пеку	Години т, год	Відносний вміст фракцій, %		
		Δα	Δβ	Δγ
1	0,5	-1,5	+4,0	-3,2
1	1,0	-0,5	+3,9	-4,0
1	1,5	+0,4	+3,8	-4,2
1	2,0	+1,4	+3,7	-5,1
2	0,5	-1,5	+2,6	-1,5
2	1,0	-0,7	+3,0	-2,5
2	1,5	-0,2	+3,5	-3,5
2	2,0	+0,4	+4,0	-4,4
3	0,5	-1,4	+1,2	+0,2
3	1,0	-1,2	+2,2	-1,0
3	1,5	-0,8	+3,2	-2,2
3	2,0	-0,6	+4,2	-3,7

Також наведено рівняння регресії у натуральному вигляді (4-6), за якими побудовані кінетичні криві зміни групового складу у процесі модифікації електродного пеку (рис. 1-3).

$$\Delta\alpha = 14,2 - 6,62 \cdot t - 0,1 \cdot t^2 - 4,06 \cdot P + 0,0456 \cdot t \cdot P + 0,26 \cdot t^2 \cdot P + 0,0246 \cdot t \cdot P^2 \quad (4)$$

$$\Delta\beta = -17,3 + 11,4 \cdot t + 0,107 \cdot t^2 - 0,34 \cdot P + 0,0733 \cdot t \cdot P + 0,32 \cdot t^2 \cdot P + 0,0083 \cdot t \cdot P^2 \quad (5)$$

$$\Delta\gamma = 10,4 - 6,85 \cdot t - 0,062 \cdot t^2 + 3,64 \cdot P + 0,0456 \cdot t \cdot P - 0,71 \cdot t^2 \cdot P - 0,0263 \cdot t \cdot P^2 \quad (6)$$

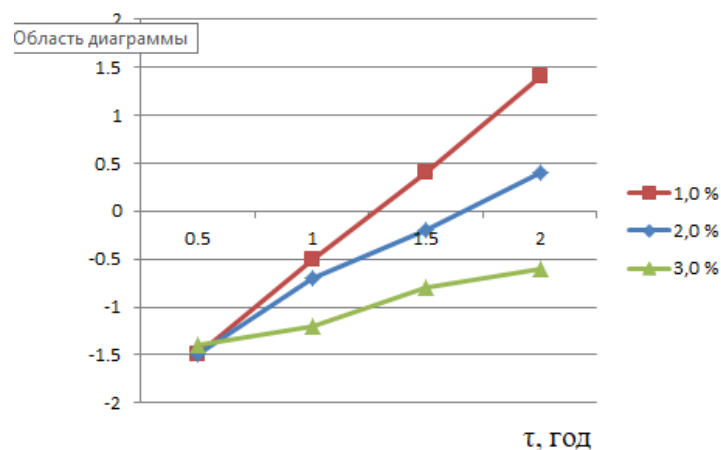


Рисунок 1. Зміна α-фракції пеку при постійній температурі 140°C у процесі модифікації фенол-формальдегідною смолою (% від маси пеку)

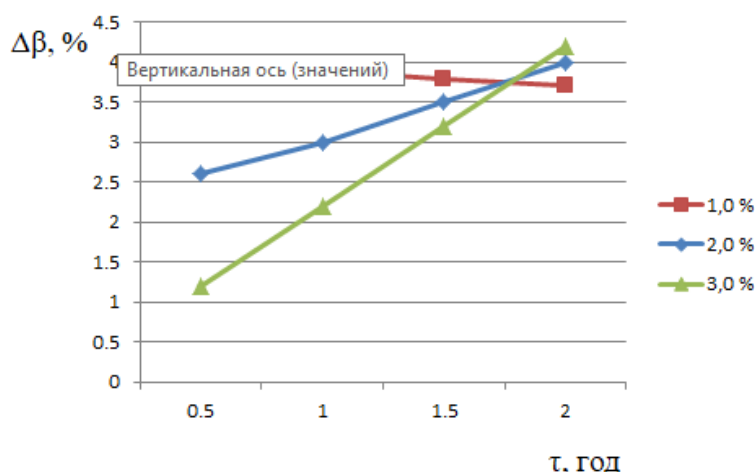


Рисунок 2. Зміна β -фракції пеку при постійній температурі 140°C у процесі модифікації фенол-формальдегідною смолою (% від маси пеку)

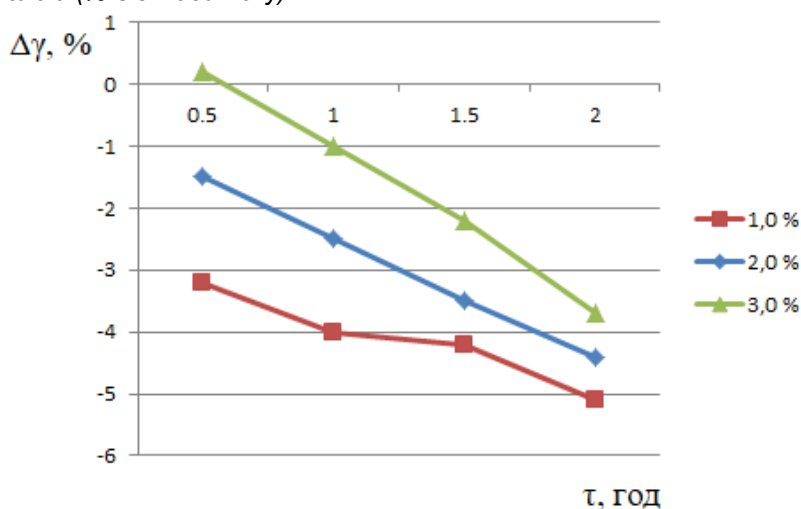


Рисунок 3. Зміна γ -фракції пеку при постійній температурі 140°C у процесі модифікації фенол-формальдегідною смолою (% від маси пеку)

Результати моделювання дозволили визначити оптимальну кількість добавки $P=3,0\%$ та час $\tau \approx 2$ год., і вони покладені в основу подальших експериментальних досліджень.

Пек аналізували щодо його поведінки на межі розділу фаз «наповнювач-зв'язуюче» включаючи такі показники: сорбційна ємність, крайовий кут змочування та індекс змочування.

Сорбційна ємність наповнювача, термоантрациту, по відношенню до зв'язуючого, характеризує здатність модифікатора частково пластифікувати пек і за рахунок цього процесу підвищувати здатність зв'язуючого змочувати твердий вуглецевий матеріал. Показник визначали за стандартною методикою А.Ф. Красюкова [14]. Результати досліджень зведено до таблиці 3.

Таблиця 3

Сорбційна ємність термоантрациту по відношенню до розчину електродного пеку та його модифікацій у бензолі

Розчин пек-бензол			
Базовий	Термоантрацит – пек (фенол-формальдегідна смола 1,0%)	Термоантрацит – пек (фенол-формальдегідна смола 2,0%)	Термоантрацит – пек (фенол-формальдегідна смола 3,0%)
0,279	0,405	0,505	0,558

Модифікуючий ефект при обробці пеку досягається максимальної величини сорбційної ємності 0,558 при внесенні 1,5% модифікатора.

Обговорення результатів. Згідно з теорією спікання гетерогенних вуглецевих композицій, однією з первинних характеристик формування вуглеграфітових виробів є реологічна характеристика

зв'язуючої речовини. Виходячи з величин реології, можна судити про максимальну сорбцію наповнювачів до пеку, яка формує прикордонні шари системи «наповнювач- зв'язуюче», де з максимальною швидкістю утворюватиметься вуглецева зв'язка у вигляді коксу. Можливо, що фенол-формальдегідна смола здатна впливати на реологічні властивості пеку, тим самим змінюючи крайовий кут і індекс змочування.

Крайовий кут змочування визначає енергію поверхневого розподілу фаз, а також енергію адгезії. Якщо $\theta=0^\circ$, то відбувається повне змочування, якщо $\theta>90^\circ$, тоді змочування утруднене, при $\theta=180^\circ$ змочування відсутнє [15].

Практичне значення цієї величини таке: для оцінки ефективності зв'язуючої речовини кут мен-

ший θ , одержаний в умовах зменшеної поверхні контакту, більш важливий, тому що для склеювання, необхідне дотримання вимог максимального злипання розплавленого зв'язуючого – пеку до наповнювача після затвердіння, оскільки саме цей фактор визначає змочування, адгезію та склеювання зерен наповнювача.

Оцінюючи крайовий кут змочування (θ) необхідно пам'ятати, що він не залежить від розмірів краплі розплавленого зв'язуючого, а залежить від молекулярної природи поверхні розділу фаз у системі «наповнювач- зв'язуюче». Метод ґрунтується на визначенні «лежачої краплі» зв'язуючого до поверхні термоантрациту [16]. Отримані результати були опрацьовані статистичним аналізом (рис. 4).

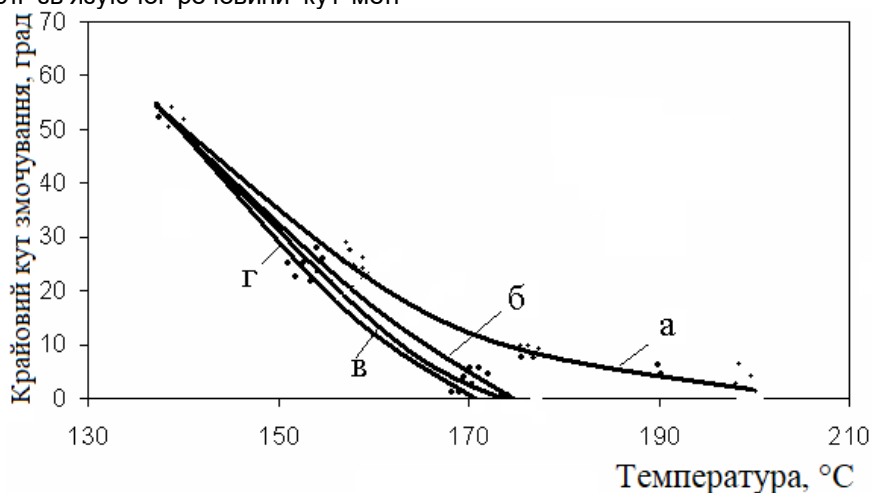


Рисунок 4. Крайові кути змочування до термоантрациту базового пеку а) та його модифікацій (% фенол-формальдегідною смолою): б) 1% в) 2 г) 3.

Визначення індексу змочування проводили при температурах 140, 160 і 200 °C. Випробування проводили за методом [17]. Отримані дані наведені на рисунку 5.

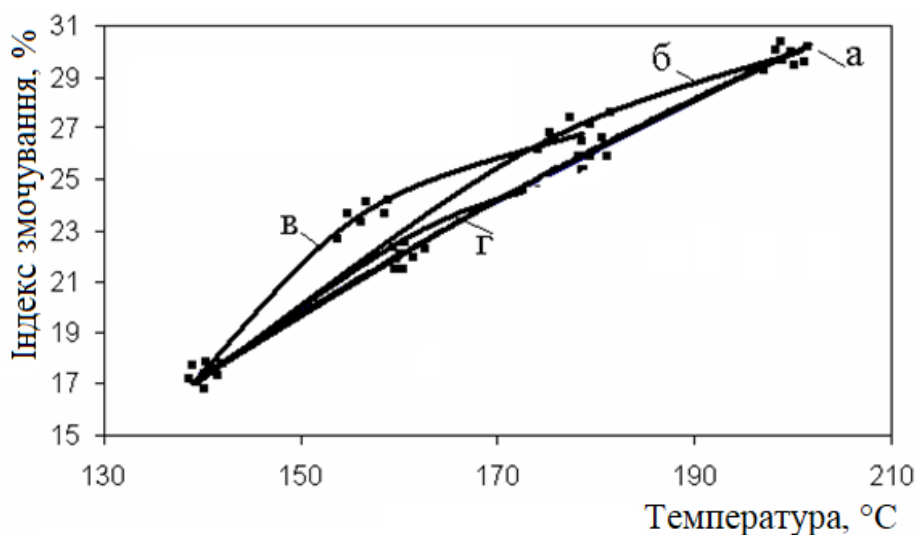


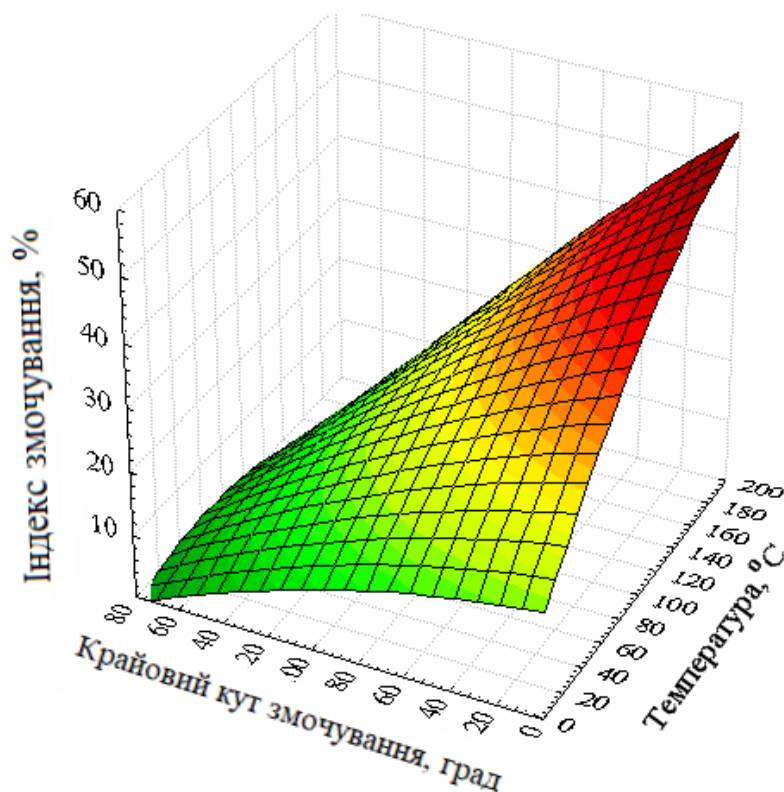
Рисунок 5. Індекс змочування термоантрациту базовим пекем (а) та його модифікацій (% фенол-формальдегідною смолою): б) 1% в) 2 г) 3.

Динаміка графіків характеризує, що фенол-формальдегідна смола здатна впливати на реологічні характеристики електродного зв'язуючого,

змінюючи при цьому сорбційну здатність наповнювачів. Подібне явище зумовлює зростання ступеня адсорбції пеку щодо поверхні термоантрациту, та

визначає подальшу перспективу отримання більш щільного вуглеграфітового виробу. Регресійний метод з оптимізацією розсіювання та апроксимацією підтверджує можливість встановлення взаєм-

ного впливу вищезазначених двох показників одночасно на поверхню твердого вуглецевого наповнювача – термоантрациту (рис.6).



$$Z=16,6982+0,3116 \times x-0,0345 \times y-0,0006 \times x^2-0,0013 \times x \times y-0,0004 \times y^2$$

Рисунок 5. Взаємний вплив показників пеку, щодо поверхні термоантрациту у температурному інтервалі 0-200 °С

Аналізуючи коефіцієнти при парних взаємодіях факторів типу $x \cdot y$ можна констатувати, що ефект кожного з них залежить від того, на якому рівні знаходиться інший взаємодіючий фактор. У загальному випадку наявність взаємодії двох факторів посилює позитивний ефект одного з них. Таким чином, рівняння показує ступінь впливу обраних факторів та їх взаємодії на якість зв'язуючого пеку.

Отже, коефіцієнти регресії дають уявлення про те, наскільки зміниться значення відгуку, якщо фактори змінити на величину одного інтервалу варіювання.

Висновки. В електрометалургійному виробництві самовипалювальні електроди повинні витримувати дуже високі струмові навантаження, тому щільність електрода є дуже важливою характеристикою. Оскільки текстура електрода не повинна

мати порожнечі, тріщини та поруватість, тому що високе струмове навантаження може призвести до обриву робочого кінця електрода у ванну електродугової печі.

При технологічному формуванні групового складу пеку під впливом фенол-формальдегідної смоли відбувається його пластифікація, найбільш дієвим фактором регулювання процесу модифікації є термічна витримка близько 2 годин при додаванні 3,0% модифікатора від середньозваженої сухої маси пеку.

Проведений комплекс теоретичних та практичних експериментів обумовлює перспективу використання фенолу (фенол-формальдегідної смоли) як пластифікатора електродного пеку та дає можливість подальших досліджень у цьому напрямку.

Бібліографічний опис

1. Привалов В.Е., Степаненко М.А./ Каменноугольный пек – М.: Металлургия 1981. – 208 с.
2. Чистяков А.Н. Денисенко В.И. Химический состав каменноугольных пеков // Химия твердого топлива. – 1982. – № 5. – С. 82-87.
3. Мариич Л.И., Жаботинская С.М. Исследование состава и структуры каменноугольного пека методом газовой хроматографии // Кокс и химия. – 1986. – № 10. – С. 33-38.
4. Питюлин И.Н. Научно-технологические основы создания каменноугольных углеродсодержащих материалов для крупногабаритных электродов // Харьков 2004. – 480с.

5. Санников А.К. Исследование в области переработки каменноугольного пека как связующего при производстве углеродистых материалов: Автореф. дис. канд. тех. наук. – Свердловск. 1970. – 29с.
6. Селиверстов М.Н., Лапина Н.А. К оценке структурных параметров каменноугольного пека //Химия твердого топлива. –1989. – №2. –С. 25-28.
7. Федосеев С.Д., Андросенко Л.Ф., Рабизов В.А. Обработка каменноугольного пека с целью снижения фракций нерастворимых в хинолине// Перспективы использования угля и продуктов его переработки в народном хозяйстве: Тез. докл. I Респ. конф., – Донецк. 1985. – С. 16-17.
8. Мочалов В.В. Попов В.К., Русьянова Н.Д. и др. О пластификации каменноугольных электродных пеков // Кокс и химия. 1985. – № 10. – С. 35-40.
9. Старовойт А.Г., Малый Е.И. Оптимизация свойств каменноугольных пеков для электродного производства // Кокс и химия. – 2007. – № 10. – С. 39-43.
10. Лапина Н. А., Стариченко Н.С., Бейлина Н. Ю., Островский В.С. Влияние некоторых органических соединений на технологические характеристики пека как связующего// VI Всесоюз. научно-техн. конф. электродной промышленности: тезисы докл. Челябинск: Южно-Уральское изд-во, 1988. – Вып. 6. – С. 20-21.
11. Лапина Н. А., Стариченко Н.С., Бейлина Н. Ю., Островский В.С. Изменение адгезионных свойств пеков под воздействием органических соединений //ХТТ – 1988. – №5. – С. 116-121.
12. Бейлина Н. Ю., Островский Д. В., Островский В. С. Модификация пеков // ХТТ – 2002. – №6. – С. 62-73.
13. Хигаси К. Квантовая органическая химия / К.Хигаси, Х.Баба, А.Рембаум. – М.: Мир, 1967. – 400 с.
14. Красюков А.Ф. Нефтяной кокс. – М.: Химия, 1966. – 264с.
15. Ребиндер П.А. Физико-химическая механика дисперсных структур. В сб. "Физико-химическая механика дисперсных структур". М.: Наука. 1966. – С.5-16
16. Елишевич В. Т. Брикетирование угля со связующим – М.: Недра 1972. – 216с.
17. Старовойт А.Г., Гриншпунт А.Г., Малый Е.И., Уразлина О.Ю. Об оценке способности каменноугольного пека смачивать твердый углеродистый наполнитель // Кокс и химия. 2004. – №6. – С. 15-17.

References

1. Privalov V.Ye., Stepanenko M.A./ Kamennougol'nyy pek – M.: Metal-lurgiya 1981. – 208 s.
2. Chistyakov A.N. Denisenko V.I Khimicheskiy sostav kamennougol'nykh pekov // Khimiya tverdogo topliva. – 1982. – № 5. – S. 82-87.
3. Mariich L.I., Zhabotinskaya S.M Issledovaniye sostava i struktury kamennougol'nogo peka metodom gazovoy khromatografii // Koks i khimiya. – 1986. – № 10. – S. 33-38.
4. Pityulin I.N. Nauchno-tekhnologicheskiye osnovy sozdaniya kamen-nougol'nykh ugle-rodsoderzhashchikh materialov dlya krupnogabaritnykh elektrodov// Khar'kov 2004. – 480s.
5. Sannikov A.K. Issledovaniye v oblasti pererabotki kamennougol'nogo peka kak svyazuyushchego pri proizvodstve ugle-grafitovykh materialov: Ato-ref. dis. kand. tekhn. nauk. – Sverdlovsk. 1970. – 29s.
6. Seliverstov M.N., Lapina N.A. K otsenki strukturnykh parametrov kamennougol'nogo peka // Khimiya tverdogo topliva. –1989. – №2. – S. 25-28.
7. Fedoseyev S.D., Androsenko L.F., Rabizov V.A. Obrabotka kamenno-ugol'nogo peka s tsel'yu snizheniya fraktsiy nerastvorimykh v khinoline// Perspektivy ispol'zovaniya uglya i produktov yego pererabotki v narodnom khozyaystve: Tез. dokl. I Rесп. konf., – Donetsk. 1985. – S. 16-17.
8. Mochalov V.V. Popov V.K, Rus'yanova N.D i dr. O plastifikatsii kamennougol'nykh elektrodnykh pekov // Koks i khimiya. 1985. – № 10. – S. 35-40.
9. Starovoyt A.G., Malye Ye.I. Optimizatsiya svoystv kamennougol'nykh pekov dlya yelektrodnogo proizvodstva // Koks i khimiya. – 2007. – № 10. – S. 39-43.
10. Lapina N. A., Starichenko N.S., Beylina N. YU., Ostrovskiy V.S. Vliyaniye nekotorykh organicheskikh soyedineniy na tekhnologicheskiye kharakteristiki peka kak svyazuyushchego// VI Vsesoyuz. nauchno-tekhn. konf. elektrodnoy promyshlennosti: tezisы dokl. Chelyabinsk: Yuzhno-Ural'skoye izd-vo, 1988. – Vyp. 6. – S. 20-21.
11. Lapina N. A., Starichenko N.S., Beylina N. YU., Ostrovskiy V.S. Izmeneniye adgezionnykh svoystv pekov pod vozdeystviyem organicheskikh soyedineniy //KHТТ – 1988. – №5. – S. 116-121.
12. Beylina N. YU., Ostrovskiy D. V., Ostrovskiy V. S. Modifikatsiya pekov // KHТТ – 2002. – №6. – S. 62-73.
13. Khigasi K. Kvantovaya organicheskaya khimiya / K.Khigasi, K.H.Baba, A.Rembaum. – M.: Mir, 1967. – 400 s.
14. Kras'yukov A.F. Neftyanoy koks. – M.: Khimiya, 1966. – 264s.
15. Rebinder P.A. Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur. V sb. "Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh struktur". M.: Nauka. 1966. – S.5-16
16. Yelishevich V. T. Briketirovaniye uglya so svyazuyushchim – M.: Nedra 1972. – 216 s.
17. Starovoyt A.G., Grinshpunt A.G., Malye Ye.I., Urazlina O.YU. Ob otsenki sposobnosti kamennougol'nogo peka smachivat' tverdyy ugle-rodistyy napolnitel'// Koks i khimiya. 2004. – №6. – S. 15-17.