

**ОПЫТ ПРОИЗВОДСТВА КОКСА  
УЛУЧШЕННОГО КАЧЕСТВА  
НА ЧАО «МАКЕЕВКОКС»**

© 2012 Филатов Ю.В., к.т.н.,  
Зинченко С.Г.  
(ПрАО «Донецксталь»-МЗ»),  
Золотарев И.В., к.т.н.  
(ЧАО «МАКЕЕВКОКС»),  
Давидзон А.Р., к.т.н.  
(ПрАО «Донецксталь»-МЗ»),  
Шульга И.В., к.т.н. (ГП «УХИН»)

*На ЧАО «МАКЕЕВКОКС» организовано промышленное производство кокса улучшенного качества, предназначенного для использования в доменных печах ПрАО «Донецксталь»-металлургический завод» и для поставок на экспорт. Качество кокса соответствует лучшим мировым образцам.*

*The industrial production of improved quality coke is organized at JSC "MAKEEVKOKS" for using at CJSC "Donetskstal"-metallurgical plant"and for export. The coke quality corresponds to the best world standards.*

Ключевые слова: кокс улучшенного качества, доменная печь, пылеугольное топливо, экспорт.

.....  
**К**окс – самый дорогой материал среди основных компонентов доменной шихты, поэтому снижение его расхода путем частичной замены другими видами топлива является

актуальным. Наиболее перспективным заменителем кокса является пылеугольное топливо. Первая в Европе промышленная установка по приготовлению пылеугольного топлива и вдуванию его в доменные печи успешно эксплуатируется в доменном цехе ПрАО «Донецксталь»-металлургический завод с 1980 г. В 2002-2004 гг. она была реконструирована с учетом современных требований [1].

Необходимым условием снижения удельного расхода кокса при его частичной замене другими восстановителями является повышение качества, в первую очередь снижение реакционной способности CRI и повышение прочности как после реакции с CO<sub>2</sub> (CSR), так и в холодном состоянии: M<sub>25</sub> (M<sub>40</sub>), M<sub>10</sub>. Требования к коксу улучшенного качества, предназначенному для использования в доменных печах одновременно с

пылеугольным топливом, обобщены в разработанных УХИНОм\* по заданию ПрАО «Донецксталь»-металлургический завод» технических условиях ТУ У 23.1-00190443-086:2006, согласованных и утвержденных в установленном порядке (см. табл. 1).



Таблица 1

Требования к свойствам кокса улучшенного качества (%) в Украине, согласно ТУ У 23.1-00190443-086:2006

Показатели	Численные значения для марок			Методы определения
	КДП1	КДП2	КДП3	
Зольность сухой массы A <sup>d</sup> , ≤	10,7	11,0	11,5	ГОСТ 11022
Сернистость общая сухой массы S <sup>d</sup> <sub>t</sub> , ≤	0,85	1,00	1,20	ДСТУ 3528 ГОСТ 2059
Влажность рабочая W <sup>r</sup> <sub>t</sub> , ≤	6	5	5	ДСТУ ISO 579
Механическая прочность:				ДСТУ 2206
M <sub>40</sub> , ≥	78	77	76	
M <sub>25</sub> , ≥	88	87	86	
M <sub>10</sub> , ≤	7,2	7,5	7,6	
Содержание классов крупности:				ГОСТ 5954.1
>80 мм, ≤	15	15	15	
<25 мм, ≤	3,5	4,0	4,0	
Реакционная способность CRI, ≤	29	34	35	ДСТУ 4703
Послеакционная прочность CSR, ≥	56	48	45	ДСТУ 4703
Выход летучих веществ из горючей массы V <sup>daf</sup> , ≤	0,8	1,0	1,2	ГОСТ 6382

\* С 2012 г. – ГП «УХИН»

Доменный кокс указанного в таблице качества возможно получать при коксовании правильно составленных угольных шихт из украинских углей с соответствующим комплексом технологических свойств. При поставках на экспорт потребители требуют достижения следующего уровня качества доменного кокса, %: зольность – 10,5-11,0;  $M_{40}$  – 80-84; CSR – 58-62; CRI – 26-30. Для получения кокса такого качества необходимо применение специальных технологий коксования и послепечной обработки кокса.

На основании этих требований была теоретически обоснована и сформулирована концепция производства высококачественного кокса [2], включающая в себя следующие основные направления:

1. Формирование рациональной сырьевой базы коксования:

- обеспечение требуемых (проверенных на практике) свойств угольной шихты, прежде всего по зольности, сернистости, степени метаморфизма;

- повышение глубины обогащения рядовых углей и уменьшение зольности угольных концентратов в зависимости от химического состава минеральной части и требований к свойствам получаемого кокса;

- повышение степени однородности угольных шихт по стадиям метаморфизма;

- уменьшение количества марок и шахтогрупп концентратов, используемых для составления шихты на каждом предприятии;

- увеличение добычи малосернистого угля с благоприятным химическим составом минеральной части (зола).

2. Рациональная технология коксования:

- направленное влияние на физико-химические процессы термической деструкции и синтеза для получения кокса с наибольшей долей участков анизотропной структуры (повышение степени упорядочения структуры углерода кокса);

- снижение скоростей коксования до уровня 21-23 мм/ч, что при ширине камеры

кокования 410 мм соответствует периодам коксования 18-20 ч;

- корректировка температурного режима при изменении условий коксования для достижения стабильно высокой готовности кокса с прогревом всей массы коксового пирога до уровня температур 1100-1150 °С.

3. Применение послепечной обработки кокса для стабилизации его крупности, механической и послереакционной прочности:

- обеспечение равномерной стабильной влажности;

- рациональный уровень механических нагрузок на кокс при его сортировке и дополнительная механическая обработка кокса для реализации имеющихся центров механических нагрузок и трещинообразования.

При разработке составов угольных шихт исходили из того, что их свойства характеризуют показателями технического анализа (влажности, зольности, сернистости, выхода летучих веществ), спекаемости (оцениваемой в СНГ в первую очередь по толщине пластического слоя), петрографии, химического состава минеральной части [3]. Кроме того, угольная шихта должна иметь оптимальную степень измельчения, обеспечивающую соответствие количества выделяющихся при термической деструкции жидкоподвижных продуктов величине смачиваемой ими поверхности. Давление расприраия, развиваемое при коксовании угольными шихтами, не должно оказывать разрушающего воздействия на кладку отопительных простенков.

При определении конкретного уровня зольности шихты, необходимого для получения кокса с заданным значением зольности, учитывали коэффициент озольнения  $K_{оз}$ , представляющий собой отношение зольности кокса  $A_k^d$  к зольности шихты  $A_{ш}^d$ , из которой он получен:

$$K_{O3} = \frac{A_k^d}{A_{ш}^d} \quad (1).$$

Этот коэффициент в среднем составляет 1,33 и изменяется в пределах 1,29-1,38. По своей физико-химической сущности коэффициент озолнения зависит от выхода сухого валового кокса от сухой шихты  $V_k$  (%) и коэффициента, учитывающего изменение массы минеральных веществ угля вследствие термохимических превращений при коксовании  $K_{ХМ}$ :

$$K_{O3} = \frac{100K_{ХМ}}{V_k} \quad (2).$$

Выход кокса определяется по данным материального баланса коксования. Средний коэффициент  $K_{ХМ}$  составляет для углей среднего карбона (типичные угли Донбасса, угли США) 1,05; для углей нижнего карбона (шахты «Красноармейская Западная № 1», «Южно-Донбасская № 3», угли Карагандинского бассейна), юрских углей (Южно-Якутский бассейн) – 1,02; для пермских углей (Кузнецкий и Печорский бассейны, угли Австралии) – 1,00 [4]. Для шихт величина  $K_{ХМ}$  может быть рассчитана по правилу аддитивности.

Таким образом, требуемая зольность шихты, необходимая для получения кокса с заданным значением зольности, определяется зависимостью:

$$A_{ш}^d = \frac{A_k^d V_k}{100K_{ХМ}} \quad (3).$$

Сернистость получаемого кокса в первую очередь определяется сернистостью шихты, использованной для коксования. Отношение сернистости кокса  $S_k^d$  к сернистости шихты  $S_{ш}^d$ , из которой он получен, называется

коэффициентом остаточной серы, или коэффициентом обессеривания:

$$K_{OC} = \frac{S_k^d}{S_{ш}^d} \quad (4).$$

Этот коэффициент в среднем составляет 0,87 и изменяется в пределах 0,79-0,85. По своей физико-химической сущности коэффициент обессеривания связан с выходом сухого валового кокса от сухой шихты  $V_k$  (%) и с коэффициентом  $K_{ХС}$ , учитывающим массовую долю серы исходного угля, переходящей в кокс в результате термохимических превращений:

$$K_{OC} = \frac{100K_{ХС}}{V_k} \quad (5).$$

Коэффициент  $K_{ХС}$  составляет для углей карбона в среднем 0,63; для угля других геологических периодов 0,70. Для шихт  $K_{ХС}$  может быть рассчитан по правилу аддитивности.

Требуемая сернистость шихты, необходимая для получения кокса с заданным значением сернистости, определяется зависимостью:

$$S_{ш}^d = \frac{S_k^d V_k}{100K_{ХС}} \quad (6).$$

Выход летучих веществ из горючей массы шихты должен составлять 26-28 %, максимальное допустимое значение – 30 %. При большем уровне выхода летучих веществ снижается выход кокса, что негативно влияет на технико-экономические показатели производства. При меньшем выходе летучих веществ усадка коксового пирога в камере становится недостаточной для обеспечения нормальных условий эксплуатации.



Толщина пластического слоя шихты, определяемая по ГОСТ 1186-87, должна составлять 14-16 мм. При меньшей толщине пластического слоя во время термической деструкции органической массы шихты образуется недостаточное для обеспечения эффективного спекания количество жидкоподвижных продуктов. При большей толщине пластического слоя происходит чрезмерное переожирнение шихты, приводящее к получению крупного, но недостаточно прочного кокса.

Показатели реакционной способности и послереакционной прочности кокса зависят в первую очередь от комплекса технологических свойств шихты. По результатам выполненных в УХИНе исследований [5], для шихт с сернистостью более 1 % реакционная способность кокса (%) прогнозируется по уравнению:

$$CRI = 14,18 + 12,39S_{\text{ш}}^d + 0,376V_{\text{ш}}^{\text{daf}} \quad (7).$$

Для шихт с меньшей сернистостью прогнозное уравнение имеет следующий вид:

$$CRI = 13,39 + 9,35I_o - 0,45I_o^2 \quad (8),$$

где  $I_o$  – индекс основности угольной шихты:

$$I_o = \frac{A^d(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{CaO} + \text{MgO} + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})}{(100 - V^{\text{daf}})(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3)} \times 100 \quad (9).$$

В уравнении (9)  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – массовые доли соответствующих оксидов в золе шихты (%), определенные по ГОСТ 10538.

Послереакционная прочность кокса в % связана с его реакционной способностью по уравнению:

$$CSR = 94,23 - 1,275CRI \quad (10).$$

Анализ приведенных зависимостей свидетельствует, что для получения кокса с низкой реакционной способностью и высокой послереакционной прочностью в соответствии с требованиями, приведенными в табл. 1, индекс основности угольной шихты должен составлять не более 2,8.

Степень измельчения шихты по содержанию класса менее 3 мм должна составлять 79-83 %. При меньшей степени измельчения поверхность шихты при спекании будет недостаточна для ее эффективного смачивания образующимися при термической деструкции угля жидкоподвижными продуктами. И напротив, при чрезмерном переизмельчении образуется избыточная поверхность, и для ее смачивания уже не будет хватать образующихся жидкоподвижных продуктов, что приведет к «самооттошению» шихты.

При коксовании шихт в результате термической деструкции угля и выделения парогазовых продуктов в печной камере возникает избыточное давление. Пластическая масса оказывает гидравлическое сопротивление движению парогазовых продуктов через засыпь. Поэтому часть давления передается на стенку камеры. Эта величина называется давлением расприрания. В расчетах прочности отопительных простенков учитывается величина давления расприрания, равная 7 кПа. Поэтому все разрабатываемые составы шихт перед их промышленным применением проверяются на величину давления расприрания на разработанной в УХИНе специальной лабораторной установке [6]. Ее конструкция защищена патентом Украины [7].

Коксовый цех ЧАО «МАКЕЕВКОКС» состоит из четырех коксовых батарей, каждая из которых включает в себя 39 коксовых печей системы ПВР с боковым подводом. Полезная емкость одной камеры коксования составляет  $30,9 \text{ м}^3$  при следующих размерах: средняя ширина – 410 мм (конусность – 50 мм), высота общая – 6 м, длина общая – 14 м.

Коксовые батареи попарно объединены в блоки, каждый из которых имеет общую для двух батарей установку мокрого тушения. Все батареи работают после перекладки, завершённой в 2001, 2008, 1989, 1992 гг. Таким образом, все четыре батареи эксплуатируются в пределах нормативного срока службы, что даёт возможность работы в условиях, обеспечивающих стабильно высокое качество продукции. При разработке технологических параметров коксования использовали имеющийся на предприятии опыт выпуска кокса улучшенного качества [8].

Основным показателем, характеризующим технологический режим получения кокса, является скорость коксования. Эта величина рассчитывается по формуле:

$$v = \frac{b}{\tau} \quad (11),$$

где  $b$  – ширина камеры, мм;  
 $\tau$  – полная длительность процесса коксования, ч.

Скорость коксования характеризует скорость продвижения навстречу друг другу пластических слоёв в камере коксования. Её оптимальные значения при получении кокса улучшенного качества составляют 21-23 мм/ч. При меньших скоростях снижается производительность коксовых печей и ухудшаются технико-экономические показатели процесса. При больших скоростях не достигается требуемая глубина протекания процессов термического синтеза, необходимая для получения кокса упорядоченной структуры с максимальной долей анизотропных участков.

В соответствии с этим оптимальные периоды коксования при получении кокса улучшенного качества составляют для печей со средней шириной камеры 410 мм 18-20 ч.

Конечная температура кокса, измеренная бесконтактным способом при выдаче, должна

составлять в осевой плоскости коксового пирога 1100-1150 °С. При меньших температурах не достигается необходимая глубина протекания процессов термического синтеза. При больших температурах существует опасность перегрева массива огнеупорной кладки с ухудшением условий её эксплуатации. Кроме того, перегрев кокса может приводить к растрескиванию получаемого пирога непосредственно в камере, уменьшению выхода доменного кокса и усложнению условий выдачи кокса из печей.

Уровень температур в отопительной системе в соответствии с требованиями ПТЭ должен обеспечивать необходимый уровень конечных температур коксования. В соответствии с уровнем температур в отопительной системе устанавливаются все остальные значимые технологические параметры обогрева печей (расходы отопительного газа общие и по сторонам батарей, коэффициент избытка воздуха, расстановка и свободные сечения постоянных и переменных регулировочных средств и т.д.).

При изменении свойств шихты и условий коксования уровень температур в отопительной системе корректировали с учётом следующих правил [9]:

- при удлинении периода коксования на 1 ч температуру в контрольных вертикалах необходимо снижать на 15-20 °С и наоборот;
- при увеличении влажности шихты на 1 % температура должна повышаться на 5-7 °С и наоборот;
- при возрастании насыпной плотности шихты на 10 кг/м<sup>3</sup> температуру в контрольных вертикалах повышают на 2-4 °С и наоборот;
- при переработке петрографически неоднородных углей температуру в контрольных вертикалах повышают на 1 °С на каждый процент содержания инертинита свыше 10 %. До получения результатов петрографического анализа при увеличении содержания в шихте на 10 % петрографически неоднородных углей, требующих для своих

термохимических превращений большого количества тепла, температуру в вертикалах следует повысить на 3-4 °С и наоборот.

Уровень конечных температур в коксе контролировался систематически. По результатам этого контроля при необходимости выполнялась корректировка уровня температур в отопительной системе, исходя из изменения температур в коксе в среднем на 3 °С при изменении температур в отопительной системе на 1 °С.



Послепечная обработка кокса после выдачи его из камеры коксования является, наряду с подготовкой и коксованием угольной шихты, важной технологической составляющей производства кокса. Она включает в себя следующие стадии: охлаждение (тушение) кокса, транспортировку и сортировку по крупности, а также обработку поверхности кусков кокса различными веществами.

Основным требованием к процессу тушения является обеспечение стабильной влажности кокса. Современные технологии мокрого тушения кокса должны обеспечивать его стабильную влажность на уровне 3,0-4,0 %. Это достигается за счет использования прогрессивных технических решений. Комплекс таких решений был реализован при

реконструкции тушильных башен на ЧАО «МАКЕЕВКОКС» [10-12].

Задачей технологии сортировки является получение товарных классов крупности кокса. При этом механические нагрузки на кокс формируют его ситовый состав.

Целью обработки поверхности кусков кокса различными химическими веществами является улучшение его свойств. Обработка поверхности кокса растворами неорганических соединений позволяет улучшить показатели его реакционной способности и послереакционной прочности (на 4-6 и 5-8 % соответственно) [13]. Для этого используют соединения р-элементов (главных подгрупп III-VII групп периодической системы элементов Д.И. Менделеева), образующие устойчивые комплексы с углеродом, в отличие от s- и d-элементов, являющихся катализаторами реакций газификации углерода кокса [14].



На ЧАО «МАКЕЕВКОКС» для обработки кокса применяют растворы соединений бора. При этом было впервые установлено, что показатели реакционной способности и послереакционной прочности обработанного кокса изменяются во времени: прослеживается устойчивая тенденция улучшения качественных показателей с



увеличением времени выдерживания после обработки (до 10 суток и более) [15]. Абсолютные значения величин CRI и CSR достигают 22-24 и 66-68 % соответственно, что значительно превосходит лучшие аналоги коксовой продукции, выпускаемой в СНГ, и

соответствует лучшим европейским и мировым показателям.

Полученные результаты позволили разработать технологическую схему нанесения на поверхность кокса раствора химических соединений с целью снижения реакционной способности.

Таблица 2

## Объемы производства высококачественного кокса на ЧАО «МАКЕЕВКОКС»

Показатели	Производство кокса доменного марки "Премнум" на ЧАО "МАКЕЕВКОКС"				
	2008	2009	2010	2011	I полугодие 2012
Объем производства кокса КД, т	924521	1019356	1047369	1004837	485782
– в т.ч. марки "Премнум", т	412228	712583	867744	993815	485782
Доля КД марки "Премнум" в общем объеме производства, %	44,59%	69,91%	82,85%	98,90%	100,00%
Показатели качества КД марки "Премнум" (по данным ОТК предприятия)					
W	4,8	4,6	5,1	4,6	4,7
A	10,5	10,5	10,5	10,4	10,2
S	0,76	0,72	0,7	0,67	0,63
Vdaf	0,76	0,83	0,57	0,61	0,45
<25мм	3,33	3,1	3,5	3,4	3,1
M10	6,5	6,5	6,9	6,4	6,2
M25(M40)	(83,2)	87,4	(84,1)	(84,8)	86,4
CRI	27,2	28,9	26,2	26,7	25,8
CSR	58,6	58,4	60,3	59,6	60,7
Потребление кокса улучшенного качества					
ПрАО «Донецксталь»-МЗ»					
т	105322	433795,5	217411	656	27170
%	25,55%	60,94%	25,28%	0,07%	5,60%
Другие внутренние потребители					
т			23997	44	129
%	0,00%	0,00%	2,79%	0,00%	0,03%
Экспорт					
т	306906	277994,1	618626	993313	458176
%	74,45%	39,06%	71,93%	99,93%	94,38%

Кристаллогидраты соединений бора из бункера 1 с помощью питателя 2 дозируются в

аппарат 3 с мешалкой 4, где происходит их растворение в воде, подаваемой по



трубопроводу 5 через регулируемую задвижку 6. Раствор соединений бора через дозатор 7 насосом 8 подается на обработку кокса. Для улучшения смачиваемости кокса в раствор из сборника 9 через дозатор 10 добавляется поверхностно-активное вещество. Раствор соединений бора с добавкой ПАВ через систему регулирующих задвижек 11 поступает на форсунки 12, через которые орошается кокс, отгружаемый по желобу 13 из бункера 14 через разгрузочное устройство 15 в железнодорожные полувагоны 16. Для стабилизации влажности кокса и улучшения его смачиваемости кокс в желобе обдувается подогретым в теплообменнике воздухом, подаваемым через сопло с помощью вентилятора.

Разработанные технические решения защищены патентами Украины и России [16-19].

Результаты работы ЧАО «МАКЕЕВКОКС» по производству кокса улучшенного качества («Премнум») приведены в табл. 2. Из этих данных видно, что основным видом коксовой продукции на предприятии в течение ряда последних лет является кокс улучшенного качества. При этом большая часть его используется в доменных печах ПрАО «Донецксталь»-металлургический завод» либо поставляется на экспорт во многие страны. Качество кокса соответствует лучшим мировым образцам.

#### Библиографический список

1. Ярошевський С.Л. Українське вугілля як основа для ресурсозберігаючої технології металургійного виробництва / С.Л.Ярошевський, Ю.В.Філатов, А.В.Ємченко [та ін.] // УглеХимический журнал. – 2011. – № 5-6. – С. 3-13.
2. Ковалев Е.Т. Формирование свойств кокса. Реакционная способность / Е.Т.Ковалев, В.М.Шмалько, И.В.Шульга, А.И.Рыщенко // УглеХимический журнал. – 2006. – № 5-6. – С. 13-20.
3. Справочник коксохимика. Т. 1. Угли для коксования. Обогащение углей. Подготовка углей к коксованию [под ред. Старовойта А.Г.]. – Харьков: ИД ИНЖЭК, 2009. – 536 с.
4. Філатов Ю.В. Теорія і практика виробництва і застосування доменного кокса підвищеної якості / Ю.В.Філатов, Е.Т.Ковалев, І.В.Шульга [и др.] – К.: Наукова думка, 2011. – 153 с.
5. Мірошніченко Д.В. Оптимізація реакційної здатності як інтегрального показника якості коксу: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук : спец. 05.17.07 «Хімічна технологія палива, горючих та змащувальних матеріалів» / Деніс Вікторович Мірошніченко. – Харків, 2006. – 20 с.
6. Кузніченко В.М. Лабораторний спосіб визначення тиску розтирання коксованої вугільної завантаження різної щільності / В.М.Кузніченко, І.В.Шульга, А.В.Ситник // УглеХимический журнал. – 2007. – № 3-4. – С. 29-33.
7. Пат. 57708 Україна, МПК G01N 33/22. Лабораторна установка для визначення тиску розтирання вугілля та шихт різної щільності / Ситник О.В., Кузніченко В.М., Шульга І.В.; заявник та патенто власник УХІН. – u201009749; заявл. 05.08.2010; опубл. 10.03.2011; Бюл. № 5.
8. Золотарев І.В. Ефективність використання доменного кокса підвищеної якості (КД-1у) ЗАО «МАКЕЕВКОКС» на ЗАО «Макеевський металургічний завод» / І.В.Золотарев, П.Ю.Горанський, Г.Ф.Боровиков [и др.] // УглеХимический журнал. – 2007. – № 5. – С. 36-41.
9. Васильев Ю.С. Разработки УХИНа по совершенствованию промышленной технологии коксования / Ю.С.Васильев, И.В.Шульга, Э.И.Торяник // УглеХимический журнал. – 2010. – № 3-4. – С. 38-48.
10. Пат. 29013 Україна, МПК C10B 39/00. Установка для мокрого гашения коксу / Золотарев І.В., Педченко С.С., Ларіо-

нов В.В., Євтушенко С.А., Торяник Е.І., Карпов С.О., Фомін М.В.; заявник та патентовласник ЗАТ «Макіївкокс». – и200711074; заявл. 08.10.2007– опубл. 25.12.2007; Бюл. № 21.

11. Золотарев І.В. Модернізація тушильних башен коксового цеха для створення умов регулювання процесу тушення кокса / І.В.Золотарев, С.С.Педченко, В.В.Ларионов [и др.] // УглеХимический журнал. – 2007. – № 5. – С. 43-47.

12. Золотарев І.В. Совершенствование технологии мокрого тушения кокса (теория и практика) / І.В.Золотарев, Э.И.Торяник, А.А.Журавский // Кокс и химия. – 2010. – № 8. – С. 16-24.

13. Коломійченко А.І. Улучшение качественных показателей CRI/CSR доменного кокса с помощью неорганических добавок / А.І.Коломійченко, І.В.Золотарев, В.А.Тамко [и др.] // УглеХимический журнал. – 2007. – № 5. – С. 50–54.

14. Золотарев І.В. Элементы теории применения реагентов для обработки поверхности кокса с целью улучшения показателей его реакционной способности / Иван Васильевич Золотарев // – УглеХимический журнал. – 2010. – № 5-6. – С. 62-67.

15. Філатов Ю.В. Явление снижения реакционной способности доменного кокса и повышения его прочности после реакции с  $CO_2$  во временном интервале при внепечной обработке кокса растворами неорганических веществ / Ю.В.Філатов, М.А.Ільяшов, А.І.Коломійченко [и др.] // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. Вип. 17(187). – Донецьк: 2011. – С. 140-143.

16. Пат. 23560 Україна/ МПК C10L 9/00. Спосіб обробки доменного коксу / Коломійченко О.І., Золотарьов І.В., Педченко С.С., Євтушенко С.А., Тамко В.А., Саранчук В.І., Шендрік Т.Г., Швець І.І., Чернова О.О., Ільяшов М.О.; заявник та патентовласник ЗАТ «Макіївкокс». – опубл. 25.05.2007; Бюл. № 7.

17. Пат. 31186 Україна, МПК C10L 9/00. Спосіб поліпшення якісних показників доменного коксу / Тамко В.О., Саранчук В.І., Збиковський Є.І., Шендрік Т.Г., Швець І.І., Ільяшов М.О., Коломійченко О.І., Золотарьов І.В., Базов С.В., Педченко С.С., Євтушенко С.А.; заявник та патентовласник ЗАТ «Макіївкокс». – и200714284; заявл. 19.12.2007; опубл. 25.03.2008; Бюл. № 6.

18. Пат. 2336297 Россия, МПК C10L 9/10. Способ обработки доменного кокса / Тамко В.А., Збиковский Е.И., Саранчук В.И., Шендрік Т.Г., Швець І.І., Чернова О.А., Ільяшов М.А., Коломійченко А.І., Золотарев І.В., Базов С.В., Педченко С.С., Євтушенко С.А.; заявитель и патенто-обладатель ЗАО «МАКЕЕВКОКС». – 2007125395/04; заявл. 05.07.2007; опубл. 20.10.2008; Бюл. № 29.

19. Пат. 96248 Україна, МПК C10L 9/00. Спосіб поліпшення якісних показників доменного коксу / Тамко В.О., Філатов Ю.В., Ільяшов М.О., Коломійченко О.І., Збиковський Є.І., Золотарьов І.В., Ємченко А.В.; заявник та патентовласник ПрАТ «Донецьксталь»-металургійний завод»; – а201100727; заявл. 24.01.2011; опубл.10.10.2011; Бюл. № 19.

Рукопись поступила в редакцию 09.07.2012