

РАЗРАБОТКА ОСНОВ МЕТОДА ХИМИКО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТОРФА

С. И. СМОЛЬЯНИНОВ

1. Перспективы использования торфа в металлургии Западной Сибири

Западная Сибирь в наши дни начинает играть выдающуюся роль в развитии материальной и духовной культуры Советского Союза, в создании материально-технической базы коммунистического общества. Экономическая мощь страны все более опирается на сибирские источники энергии, промышленного и сельскохозяйственного сырья. Сосредоточение колоссальных и разнообразных природных ресурсов, а также географическое положение Западной Сибири создают исключительно благоприятные возможности для роста ее экономического потенциала. Совершенно особое значение для развития Западной Сибири и всей страны в целом должны иметь топливно-энергетические ресурсы этого района.

Широкое вовлечение в народнохозяйственный оборот топливно-энергетических ресурсов восточных районов СССР тесно связано с общей задачей по рационализации всего топливного хозяйства страны, это определяет рациональное размещение промышленности по территории СССР в направлении концентрации дальнейшего строительства и развития энергоемких производств на востоке.

Специфика экономики энергоемких производств заключается в высокой степени энергетических затрат: на их долю приходится 35—60% всех производственных и эксплуатационных расходов, а сопутствующие (сопряженные) капитальные затраты в топливно-энергетические базы, их обслуживающие, составляют 50—100% капитальных вложений в основное производство. По величине топливно-энергетических ресурсов, а также степени обеспеченности ими Западная Сибирь занимает третье место в СССР после Восточной Сибири и Дальнего Востока. Топливо-энергетические ресурсы района по абсолютной величине превосходят таковые европейской части страны.

В последние годы в Западно-Сибирской низменности выявлены колоссальные месторождения нефти и газа. Так, потенциальные запасы природного газа составляют 16,5 триллиона m^3 . В перспективе добыча нефти может быть доведена до 150 млн. т, газа — до 200 млрд. m^3 [1].

Западно-Сибирская низменность является также крупнейшим торфяным регионом и обладает торфяными ресурсами, исчисляемыми почти в 95 млрд. т и составляющими более 60% общесоюзных запасов торфа [2]. Масштаб ресурсов этого вида горючих ископаемых можно понять, если указать, что запасы углей, пригодных для разработки открытым способом, в Кузнецком бассейне составляют 7 млрд. т, а бу-

рого угля Итатского месторождения — одного из наиболее перспективных в нашей стране для разработки открытым способом — 20 млрд. т [1].

Повышение степени эффективности использования топлива можно рассматривать как одну из актуальнейших задач науки и практики. Реальным путем в этом направлении является комплексное использование топлива с максимальным отбором химических продуктов до его сжигания. Среди возможных способов комплексной переработки экономически наиболее выгодными являются те, где твердый остаток находит и наиболее квалифицированное применение, т. е. прежде всего в качестве металлургического топлива. В этом отношении торф обладает рядом преимуществ. При высоком выходе химических продуктов пиролиза доменный процесс на торфе может дать чугун высокого качества, такой, например, как и на древесном угле, который до сих пор применяется для выплавки качественной стали.

Особый интерес указанные вопросы представляют для Васюган-Тымского территориального комплекса природных ресурсов, занимающего центральную часть Томской области. В пределах этой территории сконцентрированы мировые запасы железных руд, а также нефти, природного газа, торфа и древесины [3]. Наличие здесь колоссальных ресурсов железной руды и торфа ставят проблему комплексного использования торфа и металлургии.

Торф может найти разнообразное применение в металлургии. Торфяной полукокс и кокс пригодны при использовании в качестве отошающего компонента шихты и для агломерации железных руд. Кокс из торфа или последний в воздушно-сухом состоянии в виде кусков определенных физических свойств может служить доменным горючим и топливом для литейных целей. Вследствие высокой реакционной способности торф является хорошим восстановителем железа.

Опыты по использованию торфяного кокса были начаты в России в 1897 г. на Кулебакском горном заводе. В 1930 году работа в этом направлении проведена специальной комиссией под руководством академика М. А. Павлова на Выксунском, а затем на Косогорском заводах. Примерно в это же время делались попытки по применению торфяного кокса для литейных целей. В качестве доменного горючего был успешно использован и воздушно-сухой некоксованный торф. Последние опыты проведены П. М. Вавиловым на Кулебакском и Выксунском заводах в 1913 году и позднее, в 1922—1923 гг. В 1932 году опытная плавка проведена комиссией, в составе которой были академики М. А. Павлов, Э. В. Брицке, проф. Н. П. Чижевский и др. на Косогорском заводе в печи объемом 348 м³. В 1933 году на Чернореченском химкомбинате Институтом азота проведены опыты по использованию в доменной печи воздушно-сухого торфа на дутье, обогащенном кислородом.

Опыты с воздушно-сухим торфом показали, что доменная печь превращается в этом случае в комплексный агрегат, который производит в три раза большее количество газа, чем при процессе на каменноугольном коксе, значительно более высокой теплотворной способностью. Кроме того получается от 5 до 10% от веса торфяной смолы. Последствием этого явилось выдвижение идеи комплексного химико-металлургического процесса, которая находила поддержку со стороны виднейших ученых вплоть до последнего времени [4—8].

В последние десятилетия работы по различным направлениям использования торфа в металлургии проводились ВНИИТП, Гипроторфом, Институтом металлургии АН СССР им. А. А. Байкова, Воронежским инженерно-строительным институтом, Московским горным институтом [9—12].

Для доменного процесса требуется прежде всего кусковое топливо определенных физических и физико-химических свойств. Кусковое топливо получается сразу при различных методах производства машиноформованного торфа.

Однако коксование машиноформованного торфа, полученного на современном оборудовании экскаваторного способа, дает продукт малой механической прочности, поэтому первоочередной задачей в этом направлении является изучение факторов, повышающих прочностные свойства конечного продукта.

Получение прочного кускового топлива на основе продукции прогрессивного фрезерного способа добычи торфа возможно методом термобрикетиrowания, т. е. прессования предварительно нагретого до определенной стадии термического разложения торфа под сравнительно (по сравнению с обычным брикетированием) небольшим давлением.

В Томском политехническом институте в течение ряда лет проводятся исследования по разработке научных основ комплексного химико-металлургического процесса на торфе. Первоочередными этапами исследования является разработка способов получения металлургического топлива и топливо-плавильных материалов на основе машиноформованного и фрезерного торфа.

2. Топливо-плавильные материалы на основе машиноформованного торфа

Задача улучшения качества металлургического топлива из машиноформованного торфа решалась нами комплексно путем создания так называемых топливо-плавильных материалов, т. е. материалов, содержащих в своем составе топливо, железную руду и флюсы в необходимых для доменного процесса соотношениях. Это отвечает одному из главных направлений прогресса в черной металлургии — интенсификации доменного процесса через улучшение аэродинамических свойств шихтовых материалов путем создания «моношихты» на основе тонкоизмельченного концентрата — продукта обогащения железных руд.

В проблемной лаборатории исследовано влияние исходной и конечной влажности торфа, интенсивности его переработки, давления формования, степени измельчения руды и флюсов и их количества, режима коксования и других факторов на прочность топливо-плавильных материалов. Для ряда перспективных торфяных месторождений Томской области определены предварительные технические условия по режиму приготовления топливо-плавильных материалов. Полученные материалы отличаются высокой механической прочностью [13—24, 81, 82, 84, 94, 96—100, 106].

Разработка технологии производства топливо-плавильных материалов основывается на изучении структурообразовательных процессов в торфяных коллоидных системах согласно принципам физико-химической механики дисперсных структур и материалов — новой самостоятельной области науки, развиваемой акад. П. А. Ребиндером и его школой, а также теоретических закономерностей сушки капиллярно-пористых коллоидных тел, разработанных акад. А. В. Лыковым и в применении к торфу исследованных М. П. Воларовичем, Н. В. Чураевым и др. [25—51].

Торф нужно рассматривать как дисперсную многофазную систему. Наличие в торфе гидрофильных и гидрофобных органоминеральных коллоидов, растворов и дисперсий низко- и высокомолекулярных соединений приводит к образованию различных ассоциатов твердой фазы.

В процессе производства топлива из торфа решаются две задачи: удаление избыточного количества воды и формирования прочной структуры торфа. Знание свойств этого материала как дисперсной системы, изучение механизма сушки и процессов структурообразования позволяют осуществить необходимое воздействие на торф в процессе технологических операций с целью получения желаемого результата.

Академик П. А. Ребиндер отмечает, что проблему образования пространственных структур различного рода в дисперсных системах и управления процессами структурообразования и свойствами дисперсных структур, прежде всего их основными механическими свойствами (деформационными и прочностными), следует считать одной из важнейших проблем современной коллоидной химии.

По ряду своих внешних свойств торф представляет собой типичную модель капиллярно-пористых тел, и именно эти свойства оказывают существенное влияние на формирование прочной структуры твердого тела [28, 29, 52].

Как указывает академик П. А. Ребиндер, многие дисперсные структуры неустойчивы к удалению дисперсной среды путем высушивания. По мере испарения жидкости в порах структуры образуются микромениски — вогнутые поверхности раздела жидкость/воздух, и ввиду этого возникает скачок гидростатического давления — так называемое капиллярное давление, определяемое уравнением Лапласа.

$$P_{\sigma} = \frac{2\sigma}{r},$$

где

P_{σ} — капиллярное давление;

σ — поверхностное натяжение жидкости на границе жидкость/пар;

r — радиус капилляра.

Таким образом в процессе сушки капиллярно-пористых коллоидных тел, вследствие изменения свободной энергии поверхности возникают силы, приводящие к уменьшению объема системы. Высыхание различных материалов с волокнисто-пористыми, дисперсными и гелевыми структурами протекает при сложном механическом взаимодействии ряда сил, соотношение которых последовательно меняется по этапам удаления жидкой фазы [54]. В цитируемой работе сделана попытка оценить усадочное напряжение как равнодействующую ряда составляющих, которое может быть выражено следующим равенством:

$$F_{\sigma} = \frac{\sigma L + F_{\sigma_0} - F_s + F_k}{S_0},$$

где

$\frac{\sigma L}{S_0}$ — сжимающее напряжение, обусловленное только поверхностному натяжению (σ) жидкости на периметре (L) поперечного сечения испытуемого образца;

$\frac{F_{\sigma_0}}{S_0}$ — напряжение сил капиллярной контракции как сумма элементарных капиллярных сил, действующих в плоскости поперечного сечения на линии пересечения всех встречающихся менисков;

$\frac{F_s}{S_0}$ — напряжение упругого сопротивления структуры;

$\frac{F_k}{S_0}$ — напряжение когезионного и адгезионного взаимодействия

в точках вторичных контактов, возникающих при сближении элементов структуры в процессе высыхания.

Изменение величины усадочного напряжения в течение сушки $F_{\sigma 0} = f(\tau)$ представлено на рис. 1 [53].

Прерывистая ветвь конца кривой показывает возможное падение $F_{\sigma 0}$ при полном удалении жидкой фазы и последующих релаксационных процессах структуры. Это возможно, когда $F_k < F_s$. На этом же рисунке изображены гипотетические кривые развития составляющих напряжений, на основании чего возможно разделение всего процесса на 4 характерные этапа:

1. В максимально увлажненном теле, при минимуме суммарной потенциальной энергии внутренних и поверхностных напряжений в структуре:

$$F_{\sigma}^I = \frac{\sigma L}{S_0}.$$

2. На втором этапе возникают и ускоренно развиваются, вплоть до конца данного этапа, силы капиллярной контракции ($F_{\sigma 0}$) и противодействующие им силы упругого сопротивления структуры (F_s). При этом вода удаляется не только из капилляров с большим диаметром, но также из очень узких микропор и из части жидкостных межчастичных перемычек. Этот этап, по-видимому, охватывает 1-й и некоторую долю 2-го участка падающей скорости сушки. Для этого периода

$$F_{\sigma}^{II} = \frac{F_{\sigma 0} - F_s}{S_0}.$$

3. Для третьего периода

$$F_{\sigma}^{III} = \frac{F_{\sigma 0} - F_s + F_k}{S_0}.$$

4. В четвертом периоде с исчезновением сил капиллярной контракции вступают в действие компенсирующие напряжения когезионно-адгезионных связей (F_k) в точках вторичных контактов, образовавшихся ранее при сжимающем действии капиллярных сил:

$$F_{\sigma}^{IV} = \frac{F_k - F_s}{S_0}.$$

Многочисленные работы [53—56 и др.], выполненные главным образом М. С. Остриковым с сотрудниками, по изучению механизма структурообразовательных процессов на примере многих пористых материалов и дисперсных структур с позиций рассмотренных принципов физико-химической механики выявили главенствующее значение в формировании дисперсных структур сил капиллярной контракции. Определенное значение придается и некоторым другим факторам [57, 58].

По отношению к торфу выделение второго этапа структурообразовательных процессов для самостоятельного рассмотрения можно подкрепить и технологическими соображениями, поскольку при большинстве промышленных способов добычи торфа конечная продукция в процессе сушки доводится до влажности 30—40%, т. е. в данном случае не приходится иметь дело с удалением сорбционной воды торфа. Таким образом, задачей изучения механизма структурообразовательных процессов на данном этапе должно быть рассмотрение изменения во времени и под влиянием отдельных факторов сил капиллярной контракции, упругого сопротивления структуры и, наконец, равнодействующей этих двух сил.

Надо сказать, что роль капиллярных явлений в механических свойствах торфа отмечалась еще в 30-е годы. Терцаги и Н. М. Герсевановым

[52] было введено понятие о капиллярном давлении в грунтах (включая и торфяной грунт) и отмечена роль его в усадке грунтов при испарении из них воды, а также и аналогия между сжатием грунта под действием нагрузки и усадкой вследствие испарения.

Для решения указанных задач ранее были использованы разнообразные методики эксперимента: измерения суммарной силы, возникающей при сушке тел, при недопущении усадки в направлении действия определяемых сил [53], капиллярный потенциометр С. С. Корчунова [38, 45], прямое определение напряжения усадки в массе сохнущего торфа [36] и др.

Нами расчетным путем определялось капиллярное давление и некоторые структурные характеристики торфяных систем. При изучении структурообразовательных процессов, протекающих при сушке капиллярно-пористых коллоидных тел, согласно принципам физико-химической механики дисперсных структур, по нашему мнению, определенный интерес может иметь одна из характеристик торфяных структур, предложенных М. П. Воларовичем и Н. В. Чураевым [30] — гидравлический радиус пор (δ), вычисляемый как отношение активной пористости к величине кинетической удельной поверхности и характеризующий средние размеры водопроводящих пор. По всей вероятности, гидравлический радиус пор как усредненная характеристика капилляров торфа может быть применена при оценке сил капиллярного давления в уравнении Лапласа или в выражении для капиллярного потенциала [27, 28, 29].

В состоянии равновесия капиллярный потенциал тела в любой точке равен потенциалу силы тяжести [28, 29]. Поскольку последняя выступает как внешняя сила, можно, по-видимому, установить связь капиллярного потенциала с любой внешней силой, стремящейся изменить его. Современные экспериментальные методы не позволяют проследить за изменением пористой структуры торфа в широком диапазоне его влажности. Однако нами показано, что один из основных параметров капиллярно-пористых коллоидных тел — гидравлический радиус пор (δ), характеризующий средние размеры водопроводящих пор, может быть получен расчетным путем.

Воспользуемся для этой цели уравнением С. С. Корчунова [45]:

$$\lg \varphi = \lg \varphi_0 - 3,10 \frac{W}{W_n},$$

где φ — капиллярный потенциал, г/см²;

φ_0 — постоянная;

W — влагосодержание, г/г;

W_n — полная влагоемкость, г/г.

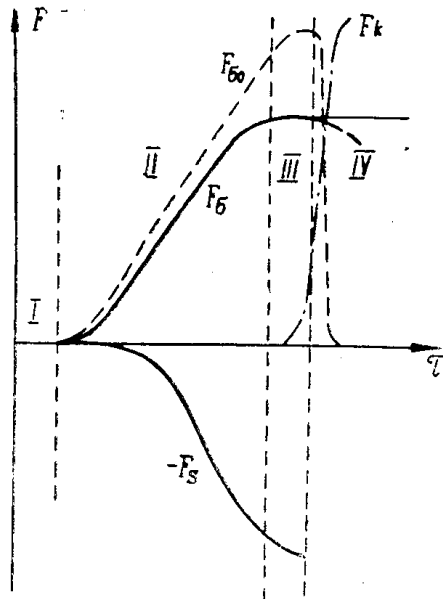


Рис. 1. Развитие усадочного напряжения в процессе высыхания дисперсных структур как равнодействующей составляющих ее величину: $F_{с0}$ — напряжение капиллярной контракции; F_s — напряжение противодействия структуры; F_k — напряжения когезионного и адгезионного взаимодействия в точках вторичных контактов; $F_с$ — усадочное напряжение; I—IV — периоды высыхания

ке равен потенциалу силы тяжести [28, 29]. Поскольку последняя выступает как внешняя сила, можно, по-видимому, установить связь капиллярного потенциала с любой внешней силой, стремящейся изменить его.

Современные экспериментальные методы не позволяют проследить за изменением пористой структуры торфа в широком диапазоне его влажности. Однако нами показано, что один из основных параметров капиллярно-пористых коллоидных тел — гидравлический радиус пор (δ), характеризующий средние размеры водопроводящих пор, может быть получен расчетным путем.

Воспользуемся для этой цели уравнением С. С. Корчунова [45]:

$$\lg \varphi = \lg \varphi_0 - 3,10 \frac{W}{W_n},$$

где φ — капиллярный потенциал, г/см²;

φ_0 — постоянная;

W — влагосодержание, г/г;

W_n — полная влагоемкость, г/г.

Основываясь на уравнении Лапласа, запишем:

$$\varphi = \frac{a}{\delta}.$$

Здесь a — величина, отражающая $2\sigma \cdot \cos \alpha$, принята нами условно постоянной. Это можно сделать, поскольку известно, что σ мало меняется с изменением радиуса пор, а гидрофильность поверхности твердой фазы торфа в процессе сушки остается практически одинаковой, о чем можно судить по неизменному количеству физико-химически связанной влаги. Можно также думать, что по мере сушки торфа σ будет уменьшаться вследствие увеличения концентрации природных поверхностно-активных веществ, но так как вместе с этим растет и концентрация электролитов, действующих на σ в обратном направлении, суммарный эффект может оказаться незначительным.

Таким образом:

$$\lg \delta = 3,10 \frac{W}{W_n} + \lg a - \lg \varphi_0.$$

Можно показать, что

$$\lg a - \lg \varphi_0 = \lg \delta_m,$$

где δ_m — минимальный (предельный) гидравлический радиус пор при $W \rightarrow 0$.

Численное значение этой величины можно найти, воспользовавшись опубликованными данными М. П. Воляровича и Н. В. Чураева [30], А. А. Головача и Н. В. Чураева [39] и Л. С. Амаряна [40], по определению гидравлического радиуса пор различных торфов в зависимости от внешнего давления и влажности компрессионно-фильтрационным методом. Построенный нами по указанным экспериментальным данным график показал, что для всех торфов, за исключением комплексного верхового со степенью разложения (R), равной 0—5,0%, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямую, описываемую уравнением.

$$\lg \delta = 3,10 \frac{W}{W_n} - 6,5,$$

т. е. $\lg \delta_m = -6,5$ и $\delta_m = 3,16 \cdot 10^{-7}$ см, в то время как для торфа ($R = 0 \div 5,0\%$) $\lg \delta_m = -5,8$ и $\delta_m = 1,59 \cdot 10^{-6}$ см. Возможно, что последнее значение δ_m вообще характерно для торфов малой степени разложения (до 10%). Основанием к подобному заключению может служить различное поведение торфов с малой и большой степенью разложения при фильтрации в зависимости от градиента напора, что отмечено А. А. Головачем и Н. В. Чураевым [39] и объясняется ими сжатием легко деформируемых крупных пор растительных остатков. Интересно заметить, что, используя найденную зависимость, можно найти величину a и затем для соответствующих значений δ определить φ .

Рассчитанные таким путем энергии связей влаги с торфом хорошо подчиняются указанному выше уравнению С. С. Корчунова.

Используя найденную формулу, оказалось возможным проверить предположение Н. А. Галыбина, Н. К. Работнова и Е. П. Семенского [43] о равенстве размеров пор в критических точках для различных торфов. Для этой цели, по экспериментальным данным компрессионных испытаний, определены для торфа и его смесей с различным количеством железной руды величины W_n и W_k для первой и второй точек. Расчет гидравлического радиуса пор для первого случая составил 0,053—0,055 микрон при влагосодержании $W_k^1 = 3,10$ —3,65 г/г (для

смесей с рудой пересчитано на торфяную составляющую) и для второго 0,26—0,028 микрон при влагосодержании 2,30—2,80 г/г (W_K^2).

По настоящей формуле мы рассчитали изменение гидравлического радиуса пор в процессе сушки торфа и торфо-рудных формовок (рис. 4 и 5). Как и следовало ожидать, на всем периоде сушки торфо-рудные формовки характеризуются порами меньшего размера, чем чистый торф.

Интересно также отметить характерные точки на кривых, где меняются их параметры, что свидетельствует о изменении механизма усадки и находится в полной увязке с другими нашими экспериментами, в том числе с компрессионными испытаниями, и, в частности, подтверждают аналогию между механическим сжатием и усадкой в процессе сушки торфа.

В процессе естественной сушки образцов трижды пропущенного через мясорубку формованного торфа и смеси его (топливо-плавильный материал) с железной рудой (магнетитовый концентрат в отношении 100:6) нами определялось изменение влагосодержания. Полное влагосодержание торфа — 12,50 г/г, смеси торфа с рудой (ТПМ) — 10,8 г/г.

Для анализа процессов сушки большое значение имеет построение кривых скоростей сушки по В. В. Лыкову, обладающих характерным видом с четко различимыми четырьмя периодами сушки и критическими точками, определяемыми различными механизмами массо- и теплопереноса.

Как видно из рис. 2, кривые скоростей сушки торфа и ТПМ имеют характерный вид. Следует, однако, отметить, что период постоянной

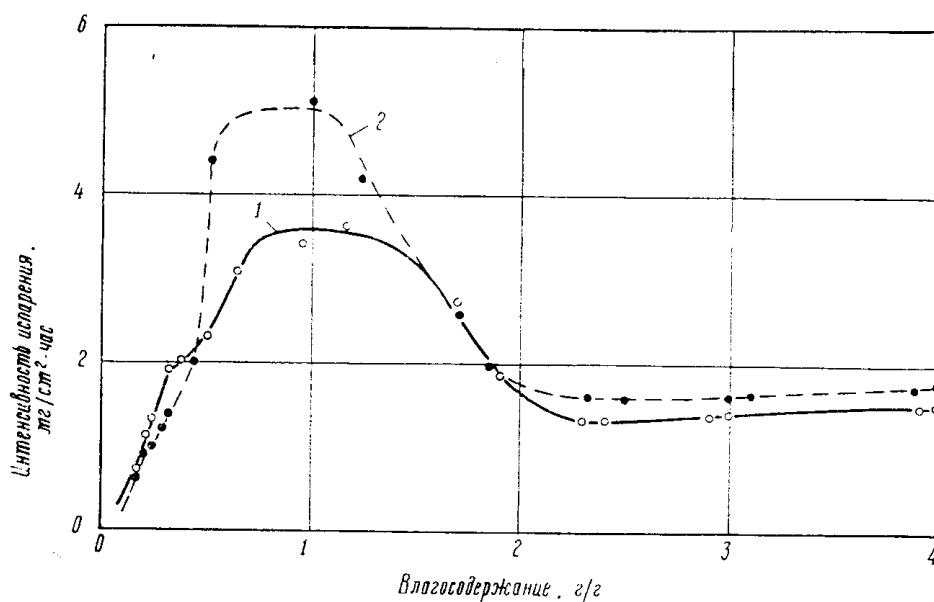


Рис. 2. Зависимость интенсивности испарения влаги у образцов торфа (кривая 1) и топливо-плавильных материалов (кривая 2) от влагосодержания в процессе естественной сушки

скорости сушки изображен нами условно, поскольку экспериментальные данные не дают для этого достаточных оснований.

Отчетливо разграничиваются периоды возрастающей и падающей скоростей сушки, причем последний также может быть разделен на два этапа. Выявлен начальный период падающей скорости сушки, составляющий по времени третью часть от всей продолжительности эксперимента. Учитывая, что образцы торфа и ТПМ помещались для сушки

непосредственно после формирования, можно полагать, что этот участок должен быть характерным для всех дисперсных систем, способных образовывать коагуляционные структуры с иммобилизацией влаги. Как показали наши эксперименты по кинетике развития коагуляционных структур в сырой торфяной массе (без высыхания), именно за это время, они достигают максимального развития.

По А. В. Лыкову, возрастающая скорость сушки наблюдается в начальный момент и соответствует прогреву материала. В нашем случае этап возрастающей скорости сушки, очевидно, не может быть объяснен с этих позиций.

Исходя из свойств жидкости в капиллярах, Н. А. Наседкин [52] полагает, что количество свободной воды прямо пропорционально дисперсности и сжимаемости торфа. Испарение воды с поверхности приводит к увеличению кривизны мениска, что увеличивает поверхность испарения и, следовательно, на начальной стадии наблюдается участок возрастающей скорости сушки.

Объяснение роста скорости сушки торфа на данном этапе увеличением поверхности испарения, по всей вероятности, отвечает действительности. Однако, по нашему мнению, это явление необходимо объяснить не увеличением кривизны менисков, а уменьшением радиуса капилляров при одновременном росте их числа. Последнее заключение прямо возникает из работ М. М. Воларовича и Н. В. Чураева [30], показывающих, что при сжатии торфа возрастает его активная пористость и кинетическая удельная поверхность, уменьшаются средние размеры водопроводящих пор, но зато возрастает их число, что должно вызвать увеличение удельной поверхности испарения.

Сказанное будет справедливым в том случае, когда темп усадки соответствует темпу потери влаги, и если это условие соблюдается, рассмотренный этап сушки будет, по-видимому, типичным для сушки всех капиллярно-пористых коллоидных тел.

В этом случае рост скорости сушки должен прекратиться в тот момент, когда на поверхности материалов достигается влажность, отвечающая полной потере капиллярной влаги. В цитируемой работе М. П. Воларовича и Н. В. Чураева на основании обобщения материала работ других исследователей величина влажности, соответствующая отмеченной точке, приводится равной $0,5 \text{ г/г}$ или около 33,3% относительных.

Анализ наших экспериментальных данных по распределению влажности в концентрических слоях цилиндрических образцов полностью подтверждает это положение. И, наконец, резкое снижение скорости сушки начинается после потери капиллярной влаги всей массой образца. Рис. 2 свидетельствует в пользу этого. Из этого же рисунка видно, что рост скорости сушки прекращается у торфа по достижении влажности около 55% у ТПМ—50%. С позиций разобранных механизмов эта разница легко объяснима. На рис. 3 представлены результаты расчета среднего градиента влажности по радиусу образцов торфа и ТПМ в различные сроки сушки. Средний градиент влажности рассчитывается как отношение в каждый данный момент времени разности влажности материала в центре и на поверхности к радиусу образца. Отсюда ясно, что отмеченное различие в моментах окончания периода возрастающей сушки обусловлено разницей градиента влажности образцов торфа и ТПМ.

Таким образом, анализ экспериментального материала позволяет сделать следующее заключение по поводу сушки топливо-плавильных материалов по сравнению с чистым торфом. Сушка ТПМ на большей части полного цикла протекает интенсивнее, чем сушка образцов чисто-

го торфа. При максимальном значении скорость сушки образцов ТПМ ($\text{мг/см}^2 \text{ час}$) в 1,5 раза выше, чем таковая образцов чистого торфа, однако при влажности менее 30% скорость сушки того и другого материала одинакова. Особенность сушки ТПМ так же, как и характерные в обоих случаях периоды сушки, логично объясняются с позиций разви-

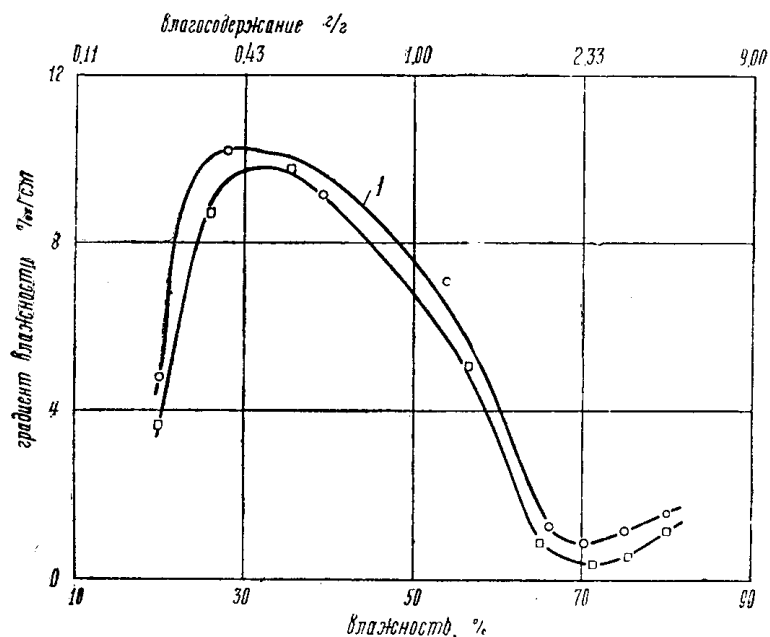


Рис. 3. Зависимость градиента влажности по радиусу цилиндрических образцов торфа (кривая 1) и топливо-плави́льных материалов (кривая 2) от влагосодержания в процессе естественной сушки. Влагосодержание ТПМ пересчитано на торф

ваемых взглядов на механизм структурообразовательных процессов в процессе сушки дисперсных систем.

При сушке ТПМ на всем периоде наблюдаются меньше по сравнению с торфом градиенты влажности, что приводит к меньшей трещиноватости топливо-плави́льных материалов.

Судя по определенным нами изменениям содержания связанной воды и предельного напряжения сдвига, введение тонко измельченной железной руды изменяет характер протекания структурообразовательных процессов в сторону ускорения процессов компактной коагуляции и уменьшения среднего радиуса капилляров в торфяной системе, причем усадочные явления не только не тормозятся присутствием минерального наполнителя, а, наоборот, темп усадки заметно возрастает. Все это в сумме сказывается положительным образом на качестве конечного продукта.

На рис. 4 и 5 представлены рассчитанные нами по уравнению С. С. Корчунова значения капиллярного давления. Как видно, кривые этого показателя во времени имеют характерный S-образный вид, что полностью соответствует ранее установленным закономерностям.

Рассчитанные по вышепредложенному уравнению гидравлические радиусы пор (рис. 4 и 5) изменяются в процессе сушки для торфа от 0,362 до 0,015 микрон при изменении влагосодержания от 5,80 до 0,20 г/г и для (ТПМ) от 0,240 до 0,014 микрон при уменьшении влагосодержания от 4,38 до 0,15 г/г. Полученные значения хорошо соответствуют значениям этого показателя, полученным ранее другим путем [30],

и общим закономерностям сушки капиллярно-пористых коллоидных тел [28, 29], что свидетельствует в пользу применимости указанного уравнения.

Интересно отметить, что на протяжении всего периода сушки капиллярное давление в образцах ТПМ больше, а гидравлический радиус пор соответственно меньше, чем в образцах торфа. Таким образом, добавка тонкоизмельченной железной руды в сырую торфяную массу приводит к образованию более компактных коагуляционных структур, и это влияние заметно на всех этапах протекания структурообразовательных процессов, протекающих при сушке.

Сравнение изменения капиллярного давления и предельного напряжения сдвига (рис. 4 и 5) может дать представление о динамике

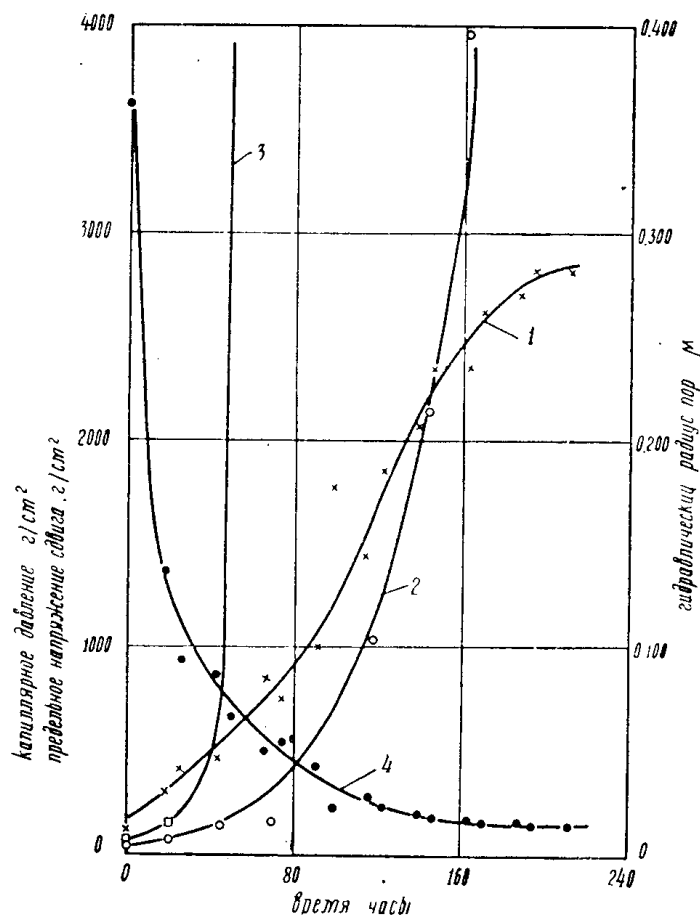


Рис. 4. Изменение капиллярного давления (кривая 1), предельного напряжения сдвига (кривая 2 — метод реперов, 3 — конического пластометра) и гидравлического радиуса пор (кривая 4) в процессе естественной сушки торфа

и характере сил, вызывающих усадку на отдельных этапах сушки. В основу технологии может быть положен один из способов производства машиноформованного топлива.

В 1963 году на Аятском торфопредприятии были проведены промышленные испытания способа получения топливо-плавильных материалов. В марте 1966 года ИМЕТ АН СССР проведена опытная доменная плавка, показавшая принципиальную возможность использования

В 1963 году на Аятском торфопредприятии были проведены также на экспериментальной установке Томского политехнического института. В отличие от печи ИМЕТ АН СССР установка ТПИ

имеет систему улавливания химических продуктов, что позволило оценить материальный баланс по этим продуктам доменной плавки на воздушно-сухом торфе. В мае 1968 года на экспериментальной доменной печи ТПИ получен первый чугу́н из бакcharской железной руды.

В составе железной руды общего железа содержалось около 38%, окиси кремния — 24%, окиси кальция — 0,64%, окиси алюминия — 5%, пятиокиси фосфора — 1,17%. Полученный чугу́н содержал кремния — 1,1%, ванадия — 0,06%, фосфора — 0,5%, марганца — 0,21%. В составе шлака: окиси кремния — 43,82%, окиси кальция — 30,36%, окиси алю-

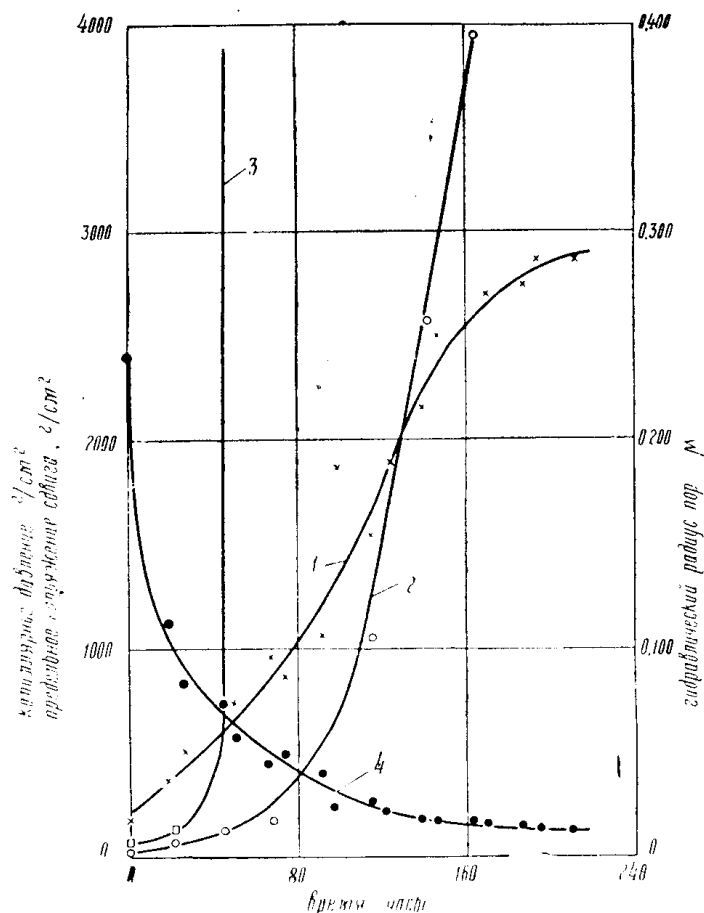


Рис. 5. Изменение капиллярного давления (кривая 1), предельного напряжения сдвига (кривая 2 — метод реперов, 3 — конического пластометра) и гидравлического радиуса пор (кривая 4) в процессе естественной сушки топливно-плавильных материалов

миния — 15,85%, закиси железа — 2,94, пятиокиси фосфора — 0,11%, ванадия — 0,06%, окиси магния — 2,11%.

3. Термобрикетирование торфа

Перспективность термобрикетов как доменного горючего подтверждалась на ряде совещаний [9, 10, др.].

Проведенные в разное время исследования позволили выявить ряд основных факторов в закономерностей, обуславливающих получение прочного термобрикета, и дать первую положительную оценку их практической значимости [60—67]. Однако оставался еще целый ряд нерешенных вопросов, прежде всего связанных с оценкой термобрикетов

как металлургического топлива, мало внимания уделялось раскрытию механизма термобрикетиrowания, что затрудняло научное обоснование технологического режима. В Томском политехническом институте, начиная с 1959 года, проводились систематические исследования в области термобрикетиrowания торфа. Исследовано влияние различных факторов (температуры нагрева торфа перед наложением давления при медленном и высокоскоростном нагреве, давления брикетиrowания, времени выдержки торфа перед наложением давления и в процессе прессования, степени измельчения торфа) на механические свойства термобрикетов и твердых остатков их пиролиза при различной конечной температуре нагрева. Выявлены особенности технологии термобрикетиrowания с использованием высокоскоростного нагрева [68—70, 81, 82, 85, 89, 93, 98, 103, 106].

Показаны возможности получения топливо-плавильных материалов из фрезерного торфа методом термобрикетиrowания с использованием руды и флюсов в качестве твердого теплоносителя [71]. На основании изучения влияния различных факторов на процесс рекомендованы технологические режимы термобрикетиrowания для торфов разных типов и, в частности, для ряда торфов Васюганского торфяного массива. Лабораторные исследования физических и физико-химических свойств термобрикетов и кокса из них позволяют сделать заключение о возможности использования этого вида топлива в качестве горючего для металлургических целей как непосредственно, так и после коксования.

Изучение механизма образования прочной структуры термобрикета играет кроме теоретической и важную практическую роль, поскольку термическая деструкция органического вещества торфа и связанные с этим процессом изменения физико-химических и физических свойств, по-видимому, определяют успех термобрикетиrowания. Исследования выхода продуктов термического разложения торфа и его составных частей, выхода пиробитумов, изменения содержания функциональных групп и парамагнитных центров в температурном интервале термобрикетиrowания, а также исследование изменения группового состава торфа в процессе и ряд других опытов (изменение величины удельной поверхности торфа при термобрикетиrowании, получение термобрикетов из эндбитуминированного торфа и др.) позволили дать ориентировочную оценку ряда отдельных факторов в образовании прочной структуры термобрикета.

Следует подчеркнуть особую роль в процессе термобрикетиrowания кинетических факторов. Анализ экспериментальных данных указывает на решающее значение промежуточных продуктов реакции термического разложения органического вещества торфа. Об этом свидетельствует наличие ярко выраженных максимумов температурной зависимости прочности термобрикетов, выхода пиробитумов, образования парамагнитных центров и проявления пластических свойств. Еще более убедительны зависимость прочности термобрикетов от времени выдержки при высокоскоростном нагреве и кинетические кривые образования парамагнитных центров.

Таким образом, нами показано, что в механизме образования прочной структуры термобрикета играют роль реакции, приводящие к появлению химически активных веществ, реализуемых под давлением, а механические свойства термобрикета обеспечиваются как дисперсионными структурами срастания когезионного и адгезионного молекулярного и механического типов, так и конденсационными структурами, образуемыми действием сил главных валентностей. Сформулированные основы механизма термобрикетиrowания позволили дать научную трактовку влияния основных технологических факторов на качество термобрикета [88, 109].

Кроме вышеуказанных, в проблемной лаборатории торфа ТПИ ведутся исследования по влиянию добавок железной руды на выходы химических продуктов термического разложения торфа в широком температурном интервале пиролиза. Опыты проведены с целым рядом торфов месторождений Томской области в присутствии бакcharской железной руды и магнетита. Эксперименты показали, что значительные выходы продуктов пиролиза могут быть получены при разнообразных условиях. Это свидетельствует о высоком химическом потенциале комплексного химико-металлургического процесса [72, 73, 87, 95].

Тесный контакт восстановителя и руды в торфяных формовках, а также высокий выход летучих из торфа благоприятно сказываются на восстановлении железной руды. Показано, что скорость восстановления магнетита и бурых железняков в присутствии торфа выше, чем при других твердых восстановителях. Указанное обстоятельство позволяет значительно сократить время процесса и снизить его температуру.

Все это открывает благоприятные перспективы для использования топливо-плавильных материалов по способу проблемной лаборатории для прямого (внедоменного) получения железа или других металлургических процессах, где необходим высокорекреакционный восстановитель [74, 75, 80, 86, 105, 107, 108].

Комплексный химико-металлургический (доменный) процесс основан на использовании в качестве доменного топлива воздушно-сухого кускового торфа или «моношихты», не подвергшихся предварительному коксованию, или термобрикетов. В этом случае доменная печь совмещает процесс выплавки чугуна с процессом коксования торфа и наряду с чугуном дает высококалорийный газ и другие химические продукты пиролиза торфа: торфяную смолу, газовый бензин.

На основе окиси углерода, являющейся преобладающим компонентом доменного газа, и водяного пара при пропускании этих компонентов через катализатор при температуре 220—280°C может быть получена широкая гамма углеводородов и органических кислородных соединений. Газ может быть экономически выгодно использован для выработки электроэнергии или для синтеза аммиака. В проблемной лаборатории торфа проведен ряд исследований в области синтеза из окиси углерода и водяного пара [76—79, 83, 90—92, 101, 102, 109—111].

Выводы

1. Показаны перспективы комплексного использования торфа в металлургии Западной Сибири.
 2. Разработан способ получения топливо-плавильных материалов на основе машиноформованного торфа.
 3. Исследованы структурообразовательные процессы в капиллярно-пористых коллоидных телах. Показана роль добавок железной руды в образовании прочной структуры торфо-рудной формовки.
 4. Проведено изучение влияния различных факторов на процессе получения металлургического топлива методом термобрикетирования.
 5. Изучены некоторые вопросы механизма термобрикетирования. Выявлена роль химических и физико-химических процессов в образовании структуры термобрикета.
 6. На укрупненной лабораторной доменной печи проведены опытные плавки на торфяных топливо-плавильных материалах, определены выходы и состав химических продуктов пиролиза. Показана принципиальная возможность использования ТПМ в металлургии.
 7. Исследованы некоторые вопросы кинетики и механизма восстановления железа торфом и пиролиза ТПМ.
- Показана высокая химическая активность ТПМ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Развитие топливной базы районов СССР. «Недра», М., 1968.
2. Торф в народном хозяйстве. «Недра», М., 1968.
3. В. И. Ботвинников. Контуры новых территориальных комплексов естественных ресурсов Западной Сибири. В сб.: «Проблемы освоения Западно-Сибирской нефтегазоносной провинции». Новосибирск, 1966, стр. 39—47.
4. И. В. Геблер, Н. М. Смольянинова. Проблема топлива для металлургии железных руд Томской области. Изд-во ТГУ, 1959.
5. А. П. Вавилов. Забытая проблема (проблема комплексного использования торфа в доменных печах). Изд-во ВНИТО металлургов, 1939.
6. В. В. Кондаков. «Кислород», № 1, стр. 35—43, 1945.
7. А. К. Фанбулов. «Торфяная промышленность», № 5, стр. 28—32, 1957.
8. Б. Д. Сысоев. «Торфяная промышленность», № 1, стр. 13—15, 1959.
9. А. Г. Борц. Советские по использованию торфа в металлургической промышленности. «Кокс и химия», № 2, стр. 56—58, 1959.
10. Использование торфа в металлургических процессах. ГОСИНТИ, М., 1959.
11. Научно-техническая конференция по торфу. Информационное письмо ВНИИТП, № 64, 1963.
12. В. И. Чистяков. Перспективы получения и использование торфяного кокса. Тезисы докладов к научно-технической конференции по торфу. Гостоптехиздат, 1963.
13. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов, К. К. Страмковская, Н. М. Смольянинова, Г. Г. Криницын, В. М. Миронов. Сб. тезисов докладов первой научной сессии вузов, объединенных Западно-Сибирским советом по координации научно-исследовательской работы. Вып. III, изд-во Томского университета, Томск, 1963.
14. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов. Изв. ТПИ, т. 126, стр. 3—8, 1964.
15. С. И. Смольянинов, Н. М. Смольянинова, И. В. Геблер. О применении торфа в металлургическом переделе руд Западно-Сибирского бассейна. Сб. «Западно-Сибирский железорудный бассейн», стр. 406—413. Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1964.
16. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов, Б. М. Северин, А. Ф. Мартынов. «Торфяная промышленность», № 8, стр. 16—21, 1959.
17. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов, В. Е. Потапенко, В. И. Колосапов. Изв. ТПИ, т. III, стр. 26—91, 1961.
18. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов, А. Г. Незнанов. Изв. ТПИ, т. 112, стр. 102—107, 1963.
19. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов. Изв. ТПИ, т. 126, стр. 8—12, 1964.
20. Н. М. Смольянинова. Сб. «Исследование торфа в металлургических процессах», изд. ГОСИНТИ, Москва, 1962.
21. Н. М. Смольянинова. Сб. «Тезисы докладов к научно-технической конференции по торфу», стр. 100—104, Гостоптехиздат, 1963.
22. С. И. Смольянинов, Г. Г. Криницын. Изв. ТПИ, т. 136, стр. 68—72, 1965.
23. И. В. Геблер, С. И. Смольянинов. Изв. ТПИ, т. 126, стр. 3—7, 1964.
24. С. И. Смольянинов. Комплексное использование торфа в химико-металлургическом процессе на базе бакчарских руд. Сб. «Итоги исследования по химии за 50 лет 1917—1967», стр. 90—98, изд. ТГУ, Томск, 1968.
25. П. А. Ребиндер. «Физико-химическая механика — новая область науки». «Знание», М., 1958.
26. П. А. Ребиндер. Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур», стр. 3—16, «Наука», 1966.
27. П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец. Сб. «Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов», стр. 5—43, изд. «Зинатне», Рига, 1967.
28. А. В. Лыков. Явление переноса в капиллярно-пористых телах. Изд. техн. теор. лит. М., 1954.
29. А. В. Лыков. Теория сушки. «Энергия», 1968.
30. М. П. Волярович, Н. В. Чураев. Исследование свойств торфа при помощи радиоактивных изотопов. Изд. АН СССР, 1960.
31. А. В. Волярович, И. И. Лиштван, Н. В. Чураев. ДАН СССР, т. 143, № 5, стр. 1135—1138, 1962.
32. М. П. Волярович, И. И. Лиштван, Н. В. Чураев. Колл. ж. 25, № 3, стр. 286—290, 1963.
33. М. П. Волярович, Н. И. Гамаюнов, И. И. Лиштван. Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур», стр. 351—356, «Наука», 1966.
34. М. П. Волярович, И. И. Лиштван, В. А. Фориго. Колл. ж. 29, № 6, стр. 786—791, 1967.

35. М. П. Волярович, Н. В. Чураев, И. И. Лиштван, Л. С. Амарян. Сб. «Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов», стр. 421—428, изд-во «Зинатне», Рига, 1967.
36. Н. И. Гамаюнов, Н. Л. Королева. Там же, стр. 439—447.
37. М. П. Воралович, А. П. Полянничева, Н. И. Гамаюнов. Там же, стр. 383—390.
38. А. И. Федотов, Н. В. Чураев, Н. С. Шабан. Там же, стр. 399—406.
39. А. А. Головач, Н. В. Чураев. Сб.: «Комплексное использование торфа», вып. 2, «Недра». М., стр. 163—170, 1962.
40. Л. С. Амарян Прочность и деформируемость торфяных грунтов. «Недра», М., 1969.
41. Н. В. Чураев. Инж. ф. ж., 6, № 2, стр. 31—38, 1963.
42. Н. В. Чураев. Колл. ж., 25, № 6, стр. 718—721, 1963.
43. Н. А. Галыбин, Н. К. Работников, Е. П. Семенский. Тр. МТИ, вып. V, стр. 67—92, 1957.
44. А. В. Пичугин. Труды МТИ, вып. 2, стр. 52—71, 1953.
45. С. С. Корчунов. Исследование физико-механических свойств торфа. Госэнергоиздат, 1953.
46. Тезисы докладов II внутривузовской научно-технической конференции. 1967. МВНССО РСФСР. Калининский политехнический институт, Калинин, 1967.
47. Г. И. Кужман. Теоретические основы и процесс получения мелкокускового торфяного топлива для энергогазохимического использования. Госэнергоиздат, 1961.
48. М. М. Горохов, Н. В. Чураев. Труды КПИ, вып. II (XV), стр. 289—295, 1968.
49. Н. И. Гамаюнов, Н. Л. Королева. Там же стр. 300—307.
50. И. И. Лиштван. Колл. ж., т. 28, № 2, стр. 247—253, 1966.
51. Г. П. Вирясов, И. И. Лиштван. Колл. ж., т. 30, стр. 335—341, 1968.
52. Н. Н. Кулаков. Введение в физику торфа. Госэнергоиздат, М.—Л., 1947.
53. М. С. Остриков, Г. Д. Дибров. Сб. «Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов», изд-во «Зинатне», Рига, стр. 205—219.
54. А. С. Аведников, М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, Ю. М. Куприн. Там же, стр. 225—232.
55. М. С. Остриков, Г. Д. Дибров. Сб. «Физико-химическая механика дисперсных структур», «Наука», стр. 32—38, 1966.
56. З. Н. Цилосани. Усадка и ползучесть бетона. Изд-во АН Груз. ССР, Тбилиси, 1963.
57. А. Ф. Полак. Колл. ж., 25, № 3, стр. 359—365, 1963.
58. М. С. Остриков, Г. Д. Дибров, Т. П. Петренко, Е. Е. Горшкова. Колл. ж., 27, № 1, стр. 82—86, 1965.
59. Справочник по торфу, Госэнергоиздат, 1954.
60. Х. И. Ривкина. «Торфяное дело», № 9, стр. 28, 1934.
61. В. И. Чистяков, Н. А. Басов. «Бюллетень научно-технической информации ВНИИТП», № 12, стр. 30, 1961.
62. Г. Д. Петровский. Информационный сборник Всесоюзного научно-исследовательского геологического института (ВСЕГЕИ), вып. 36, стр. 145, 1960.
63. Д. П. Зверев, Ю. В. Пушкарёв. «Хим. тв. топлива», № 4, стр. 55, 1967.
64. Д. П. Зверев. Тр. Гипроместпром, вып. 1, стр. 29, 1962.
65. В. Е. Раковский, Ф. А. Филимонов, Е. А. Новичкова. Химия пирогенных процессов. Изд-во АН БССР, Минск, 1959.
66. Д. П. Зверев. Сб. «Использование торфа в металлургической промышленности». М., ГОСИНТИ, 1962.
67. Б. К. Климов. Новые методы термической переработки торфа. ГОНТИ, 1939.
68. С. И. Смольянинов, А. М. Денисов. Изв. ТПИ, т. 112, стр. 82—87, 1964.
69. С. И. Смольянинов, В. Е. Воронин. Торфяная промышленность, № 4, стр. 26—30, 1962.
70. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. 2-я научно-техническая конференция УПИ. Тезисы докладов секции ХТФ, Свердловск, стр. 129, 1968.
71. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. Изв. СО АН СССР, № 6, вып. 2, стр. 112—110, 1964.
72. К. К. Страмковская, В. Д. Иванова. Изв. ТПИ, т. 126, стр. 12—15, 1964.
73. К. К. Страмковская, В. Д. Иванова, В. В. Волков. Изв. ТПИ, т. 136, стр. 51—57, 1965.
74. В. П. Лобас, С. И. Смольянинов. Сб. «Тезисы докладов. Научно-техническая конференция молодых ученых и специалистов. Секция «Горное дело». СО АН СССР, Новосибирск, стр. 23—25, 1966.
75. О. П. Лобас, С. И. Смольянинов. Изв. вузов, «Черная металлургия», № 10, стр. 19—21, 1966.

76. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, А. В. Кравцов. «Химия и технология топлив и масел», № 8, стр. 12—16, 1962.
77. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов. Изв. ТПИ, т. 136, стр. 58—60, 1965.
78. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов. Изв. ТПИ, т. 167, стр. 101—108, 1967.
79. В. М. Миронов, А. В. Кравцов, С. И. Смольянинов. Сб. «Химия Кузбасса за 50 лет Советской власти и перспективы ее развития», стр. 120—126, Кемерово, 1967.
80. О. П. Лобас, С. И. Смольянинов. Сб. «Высокотемпературные эндотермические процессы в кипящем слое», стр. 466—469, изд. «Металлургия», М., 1968.
81. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов, Г. Г. Криницын. Изв. ТПИ, т. 196, стр. 143—149, 1969.
82. С. И. Смольянинов, Н. М. Смольянинова, К. К. Страмковская, Н. Ф. Тюменцев, С. Г. Маслов, Г. Г. Криницын. Сб. «Труды первой научной конференции Томского отделения ВХО им. Д. И. Менделеева», изд-во ТГУ, Томск, стр. 248—251, 1969.
83. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов. Там же, стр. 99—102.
84. С. И. Смольянинов, Г. Г. Криницын. Сб. «Перспективы использования торфа в металлургии», изд-во ВНИИТЛ, Л., стр. 64—66, 1970.
85. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. Там же, стр. 67—68.
86. С. И. Смольянинов, В. И. Лозбин, О. П. Лобас. Там же, стр. 69—72.
87. С. И. Смольянинов, К. К. Страмковская, Г. И. Кравцова. Там же, стр. 113—115.
88. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов, Н. М. Смольянинова, И. А. Ощепков. Изв. ТПИ, т. 175, стр. 102—104, 1971.
89. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов, В. Г. Тетервяк, Г. Ф. Краков. Там же, стр. 98—101.
90. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, А. В. Кравцов. Там же, стр. 88—93.
91. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов, В. А. Корняков. Там же, стр. 83—87.
92. С. И. Смольянинов, В. М. Миронов. Там же, стр. 79—82.
93. С. Г. Маслов, С. И. Смольянинов. Сб. «Труды 1-й конференции молодых ученых города Томска», стр. 214—215, изд. ТГУ, Томск, 1970.
94. В. Н. Пономарев, С. И. Смольянинов. Там же, стр. 220—222.
95. С. И. Смольянинов, Г. И. Кравцова. Изв. ТПИ, т. 185, стр. 100—105, 1970.
96. С. И. Смольянинов, В. Н. Пономарев, М. И. Фомченков. Изв. ТПИ, т. 163, стр. 78—81, 1970.
97. С. И. Смольянинов, В. Н. Пономарев, Ю. И. Васильев. Там же, стр. 82—84.
98. С. И. Смольянинов, Г. Г. Криницын, С. Г. Маслов. Там же, стр. 85—90.
99. С. И. Смольянинов, Г. Г. Криницын. Там же, стр. 91—93.
100. С. И. Смольянинов, Г. Г. Криницын. Там же, стр. 94—97.
101. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов. Там же, стр. 112—116.
102. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов, В. М. Миронов. Там же, стр. 117—123.
103. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. Там же, стр. 109—111.
104. С. И. Смольянинов, С. Г. Маслов. Химия твердого топлива, № 4, стр. 76—82, 1971.
105. С. И. Смольянинов, В. И. Лозбин, Я. А. Белихмасер, В. М. Икрин. Сб. «Вторая республиканская научная конференция по добыче и использованию углей Киргизии», стр. 65—66, изд. Киргиз. ИНТН, Фрунзе, 1971.
106. С. И. Смольянинов, Г. Г. Криницын, С. Г. Маслов, В. С. Архипов. Там же, стр. 102—104.
107. С. И. Смольянинов, В. И. Лозбин, В. М. Икрин, Я. А. Белихмасер. Сб. «Применение современных физико-химических и математических методов исследования к процессам и продуктам твердых горючих ископаемых», стр. 22—24, Новокузнецк, 1971.
108. С. И. Смольянинов, В. И. Лозбин. Там же, стр. 36—37.
109. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов, В. М. Миронов. Изв. ТПИ, т. 216, стр. 83—89, 1971.
110. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов. Там же, стр. 90—92.
111. С. И. Смольянинов, А. В. Кравцов, В. Н. Яцко. Там же, стр. 93—98.