

BEURTEILUNG DER THERMISCHEN STABILITÄT VON KOKSROHSTOFFEN DURCH THERMISCHE ANALYSE

D. CHRISTAKUDIS und D. RUSTSCHEV*

*Bergakademie Freiberg, DDR-92 Freiberg; *Chemisch-Technologisches Institut, Sofia 1156,
VR Bulgarien*

(Eingegangen am 29. Januar, 1979)

Close connections were found between the thermal stabilities of coke raw materials during heating up to the coking temperature and their thermal analysis data. The obtained coking residues were in correlation with the coke yield of non-pressurized coking.

Bei der Untersuchung von Koksrohstoffen konnte ein enger Zusammenhang zwischen ihrer thermischen Stabilität beim Aufheizen auf Verkokungstemperatur und den Daten der thermischen Analyse nachgewiesen werden. Die dabei ermittelten Koksrückstände korrelieren mit der Koksausbeute bei druckloser Verkokung.

Die zur Herstellung von Elektrodenkoks nach dem Delayed-Koking Verfahren dienenden Rohstoffe sollten eigentlich sich widersprechenden thermischen Bedingungen entsprechen, nämlich sie sollten ohne feste Ablagerungen in kontinuierlich arbeitenden Röhrenofen bis zu 500° aufheizbar und anschließend im Reaktor mit hoher Koksausbeute verkoksbar sein. Um schwerwiegende Störungen im Aufheizsystem solcher Anlagen zu vermeiden, kommt deshalb der Beurteilung der thermischen Stabilität der Rohstoffe besondere Bedeutung zu. Das thermische Verhalten von technischen Kohlenwasserstoffgemischen wurde schon mit Hilfe der Methoden der thermischen Analyse untersucht. Besonders die thermisch-oxydative Stabilität von Schmierstoffen läßt sich auf diese Weise charakterisieren [1–4]. Für die Verkokung bedeutende Rohstoffe sind mit solchen Methoden ebenfalls schon untersucht worden [5–10]. Jedoch fehlen bisher Arbeiten, die Zusammenhänge zwischen praxisnahen Tests zur Beurteilung der thermischen Stabilität und Daten der thermischen Analyse aufzustellen versuchen.

Unser Anliegen war es zu untersuchen, inwiefern speziell die Thermogravimetrie und Differential-Thermoanalyse Aussagen zur Einschätzung der thermischen Stabilität von Koksrohstoffen liefern können.

Zur Problematik der Beurteilung der thermischen Stabilität von Koksrohstoffen

Zur Charakterisierung des Verhaltens während Erhitzung von technischen Kohlenwasserstoffgemischen ist die Verwendung des Begriffs der »thermischen Stabilität« zu besprechen. »Thermisch instabil« werden in der Praxis diese Produkte

bezeichnet die in den Wärmeaustauschern bzw. Aufheizaggregaten zur Bildung von festen Ablagerungen neigen, da nur diese technische Schwierigkeiten verursachen. Spalt- und Zersetzungsreaktionen, die zu flüssigen oder gasförmigen Produkten führen, wirken sich dagegen nicht störend aus. Alle bisherigen Methoden zur Beurteilung der thermischen Stabilität von technischen Kohlenwasserstoffgemischen verfahren deshalb auf Grund der Bestimmung der Feststoffbildung beim Erhitzen, wie z. B. durch Untersuchung der Bildung von Trockenschlamm [11] oder durch die Ermittlung des Rückstandes (oder des Benzolunlöslichen) nach definierter statischer thermischer Belastung [12–14]. Auch die in der Praxis viel benützte dynamische Methode, bei der das zu untersuchende Produkt bei erhöhter Temperatur kontinuierlich durch eine Kapillare gepumpt wird, beruht auf diesem Prinzip. Ist das Produkt instabil, so scheiden auf der Kapillarwand Feststoffe ab, dies führt zu einer Druckdifferenz [15–19], die als Beurteilungskriterium für die thermische Stabilität dienlich sein kann.

Wir haben auf der Grundlage dieser Kapillarmethodik ein neues Verfahren zur Prüfung des thermischen Verhaltens von technischen Kohlenwasserstoffgemischen entwickelt, deren Resultate mit den Betriebserfahrungen gut übereinstimmen [14, 20]. Es wurde der Begriff »thermische Belastbarkeit« (T. B.), als ein quantitatives Maß für die thermische Stabilität eingeführt.

Obwohl diese Methode sehr praxisnahe Aussagen ermöglicht, ist sie material- und zeitaufwendig und ermöglicht nur eine integrale Einschätzung der Stabilität. Es war erhofft, daß die thermische Analyse auch Ursachen für das unterschiedliche thermische Verhalten verschiedener technischer Produkte und Hinweise über den Verkokungsprozeß zu geben vermögen kann.

Experimenteller Teil

In die Untersuchungen wurden 10 verschiedene Muster einbezogen, die als Rohstoffe für die Herstellung von Elektrodenkoks in Delayed-Koking-Anlagen Verwendung finden können. Es handelt sich dabei um flüssige Produkte der Industrie aus der Braunkohlenschwelung (Bk-Schwelteer), der Braunkohlen-Hochtemperatur-Verkokung nach Rammler (BHT-Teer Original, BHT-Teer stabilisiert) und aus der Pyrolyse von Rohbenzin zur Olefinherstellung unter milden (Pyrolyseteer I) bzw. scharfen (Pyrolyseteer II) Spaltbedingungen. Die Modifizierung bzw. Stabilisierung der Pyrolyseteerproben erfolgte im Labormaßstab folgendermaßen:

I. Pyrolyseteer I wurde unter schonenden Bedingungen ohne Angriff der Aromaten bis Brom-Zahl Null hydriert.

II. Die über 240° siedenden Anteile des Pyrolyseteeres II wurden unter Vakuumbedingungen abdestilliert.

III. Die ungesättigten Verbindungen des Pyrolyseteeres II wurden durch katalytische Polymerisation mit einem Friedel–Crafts-Katalysator umgesetzt und der über 240° siedende Anteil destillativ im Vakuum abgetrennt.

IV. Der Pyrolyseteer II wurde thermisch unter Druck behandelt und der über 240° siedende Anteil entfernt. Die Probe IV/1 wurde bei etwas höherer Temperatur behandelt als Probe IV/2.

Einige Eigenschaften der untersuchten Produkte, die für die Einschätzung ihres thermischen Verhaltens von Bedeutung sein können, sind in der Tabelle 1 angegeben.

Die thermische Analyse wurde mit dem ungarischen Gerät Derivatograph MOM Budapest OD-102 bei nicht kontrollierter Luftatmosphäre mit einer einheitlichen Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min und mit Al_2O_3 als Vergleichssubstanz durchgeführt. Die Einwage betrug im allgemeinen ca. 0.35 g, wobei die Probe mit der gleichen Menge Al_2O_3 vermischt wurde. Einzelne Messungen wurden auch unter Stickstoff-Atmosphäre bzw. mit einer Probenmenge von nur ca. 0.15 g vorgenommen.

Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Zunächst wurden die TG-, DTG- und DTA-Kurven von einem thermisch stabilen und einem thermisch instabilen Kokerrohstoff (Probe 9 bzw. 4 der Tab. 1) unter Stickstoff-Atmosphäre aufgenommen (s. Abb. 1) Der Verlauf der TG-Kurven unterscheidet sich bei beiden Rohstoffen kaum, aber bei den DTG-Kurven treten größere Unterschiede auf. Bei dem thermisch instabilen Produkt (Abb. 1b) beginnt der Gewichtsverlust bereits bei tieferen Temperaturen, läßt dann nach und erreicht bei etwa der gleichen Temperatur, wo die stabilen Produkte ihr Maximum des Gewichtsverlustes haben (Abb. 1a), ein zweites Maximum.

Die DTA-Kurven zeigen in N-Atmosphäre keine solche Kennzeichen, die Hinweise auf das unterschiedliche thermische Verhalten geben könnten. Lediglich bei ca. 80° wird ein Endoeffekt beobachtet, der auf Schmelzvorgänge zurückgeführt werden kann, während der stark unterschiedliche Verlauf der DTG-Kurven zwischen 200 und 400° von keinem (zumindest bei unserer Meßanordnung) sichtbaren Wärmeeffekt begleitet wird. Die weiteren Untersuchungen wurden deshalb in Luftatmosphäre vorgenommen. Der unterschiedliche Verlauf der thermischen Kurven soll am Beispiel des Pyrolyseteeres I (Abb. 2a) und der hydrierten Probe I (Abb. 2b) diskutiert werden. Zunächst setzt bei beiden Proben ein auf Destillationsvorgänge zurückzuführender Gewichtsverlust ein, der bei ca. 230° seine höchste Geschwindigkeit erreicht. Bei dem stark olefinhaltigen Original-Pyrolyseteer sind bei dieser Temperatur Polymerisationserscheinungen zu beobachten, die von einem exothermen Effekt begleitet werden. Ab etwa 360° zersetzen sich dann die gebildeten Kohlenwasserstoff-Harze unter Wärmeverbrauch. Die Verlangsamung des Masseverlustes beim hydrierten Produkt ist wesentlich schwächer ausgeprägt und ohne exotherme Begleiterscheinungen. Daß aber auch hier ein Minimum in der DTG-Kurve auftritt, ist vermutlich auf durch Luftsauerstoff katalysierte Aufbaureaktionen (z. B. Cyclisierungen) zurückzuführen.

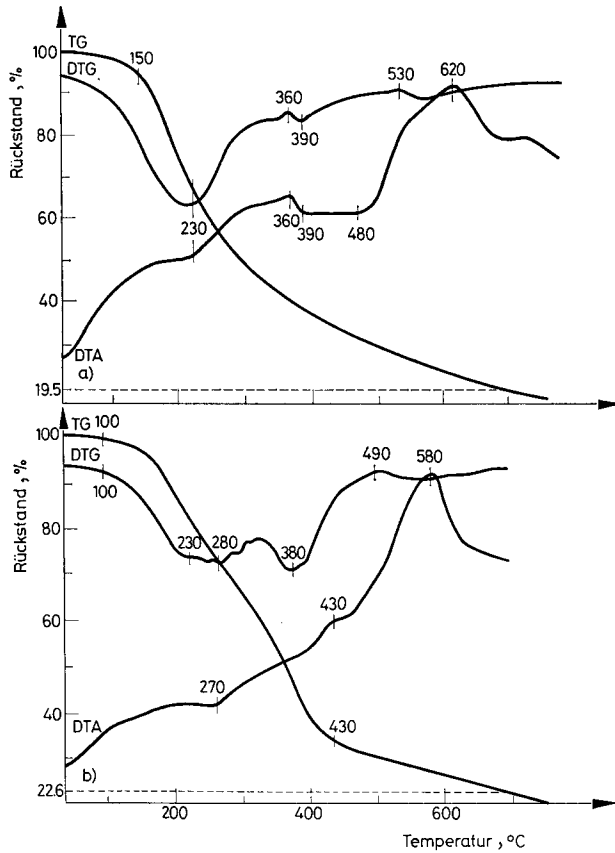


Abb. 1. TG-, DTG- und DTA-Kurven von einem thermisch stabilen (a) und einem thermisch instabilen (b) Kokerrohstoff in Stickstoffatmosphäre aufgenommen

Tabelle 1

Einige Eigenschaften der untersuchten Kokerrohstoffe

No.	Probe	Thermische Belastbarkeit in K. h	Conradson-Test in %	n-Heptanunlös. in %	Br-Zahl in gBr/100 g
1	Pyrolyseteer I	550	12.6	11.6	32.0
2	Probe I	—	—	ca. 12	0.2
3	Pyrolyseteer II	580	15.1	25.2	25.6
4	Probe II	730	18.6	34.1	27.0
5	BHT-Teer Original	1820	4.9	17.7	39.3
6	BHT-Teer stabilis.	1830	5.2	—	36.0
7	Probe IV/1	2530	25.1	34.2	4.9
8	Probe IV/2	2560	—	34.4	8.9
9	Probe III	2760	19.8	69.2	6.2
10	Bk-Schwelteer	>2800	4.0	6.8	52.6

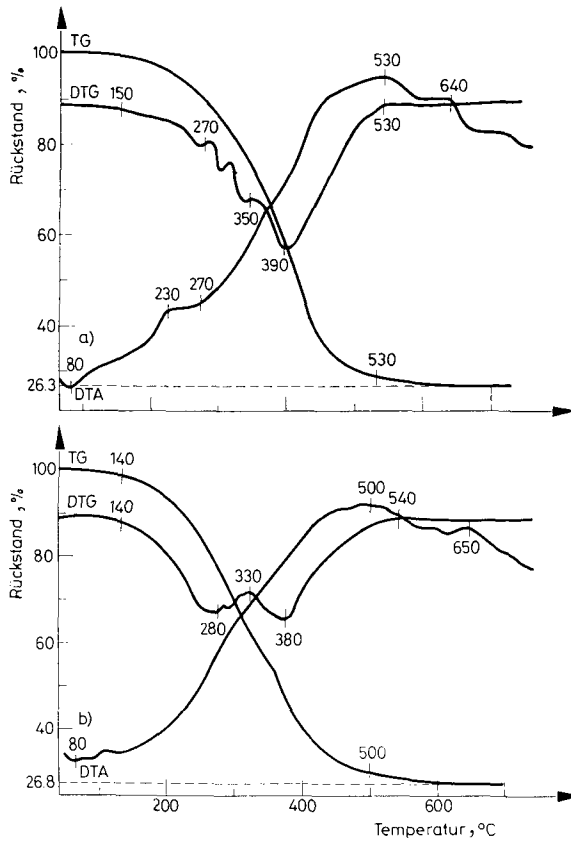


Abb. 2. TG-, DTG- und DTA-Kurven von einem unstabilisierten (a) und einem stabilisierten (b) Pyrolyseter I (Luftatmosphäre)

Etwas anders müssen die thermischen Kurven von Koksrohstoffen interpretiert werden die auf einen Braunkohlenursprung zurückgehen. Abb. 3 enthält die TG-, DTG- und DTA-Kurven von einem Braunkohlen-Schwelteer (Tab. 1, Nr. 10). Die DTA-Kurve weist bei 60° auf das Schmelzen des Braunkohlen-Schwelteeres hin. Zwischen 200 und 345° finden Destillationsvorgänge statt, die von solchen exotherm verlaufenden Kondensationsprozessen der funktionellen Sauerstoff-Gruppen überlagert werden, die bei den Pyrolyseflüssigkeiten der Olefinherstellung fehlen. Die oberhalb 500° verlaufenden Prozesse sind bei allen untersuchten Rohstoffen identisch und stehen nicht in einem direkten Zusammenhang mit der thermischen Stabilität des Flüssigproduktes. Sie charakterisieren vielmehr schon die Verkockungsvorgänge: die Verfestigung der Bulk-Mesophase, die von einem geringen Masseverlust unter starken exothermen Effekten begleitet wird. In diesem Temperaturbereich ist für alle DTG-Kurven von Pyrolyseflüssigkeiten charakteristisch, daß sie ein Maximum des Masseverlustes zwischen 380 und 410° auf-

weisen. Da bei der Untersuchung von Cumaron-Inden-Harzen im gleichen Temperaturbereich ein ganz ähnlicher Kurvenverlauf beobachtet wurde [6, 21, 22], war zu vermuten, daß dies mit gewissen Bestandteilen des Pyrolyseteeres zusammenhängt. Deshalb sind aus dem Pyrolyseteer II und aus der vorpolymerisierten Probe II (Tab. 1, Nr. 3 bzw. 4) die Kohlenwasserstoff-Harze (KW-Harze) mittels *n*-Heptan ausgefällt und getrennt derivatographisch untersucht worden. In der

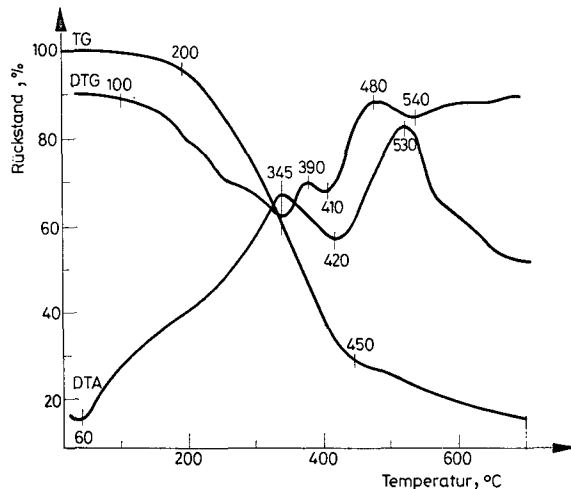


Abb. 3. TG-, DTG- und DTA-Kurven von einem kohlenstämmigen Koksrohstoff (Braunkohlen-Schwelteer)

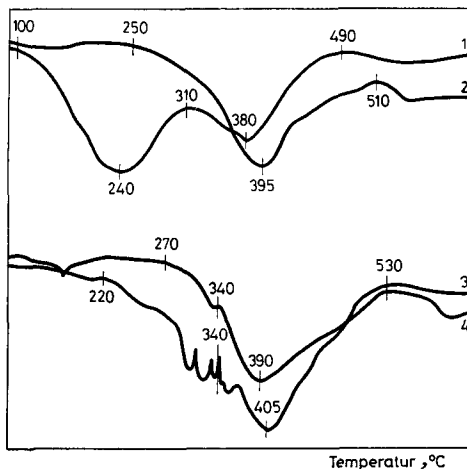


Abb. 4. DTG-Kurven von Pyrolyseflüssigkeiten im Vergleich zu ihren KW-Harzen: 1 Pyrolyseteer II; 2 KW-Harz aus (1); 3 Probe II; 4 KW-Harz aus (3)

Abb. 4 sind die so erhaltenen DTG-Kurven der KW-Harze denen der Pyrolyseflüssigkeiten gegenüber gestellt. Man erkennt, daß das Maximum des Masseverlustes in beiden Fällen identisch ist. Da der Pyrolyseteer II 25.2% und die Probe II 34.1% dieser Harze enthalten, ist der übereinstimmende Kurvenverlauf erklärbar.

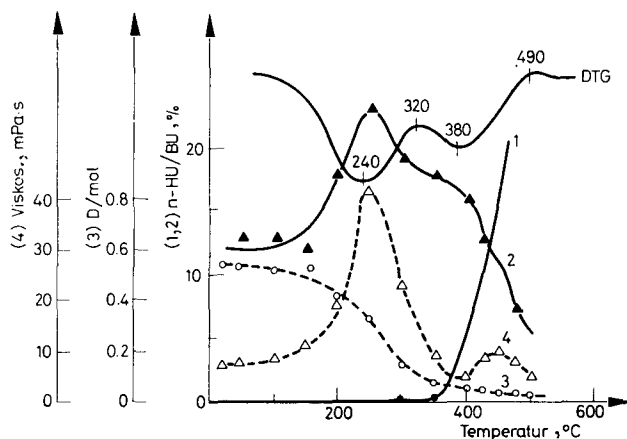


Abb. 5. Zusammenhang zwischen der DTG-Kurve und einigen physikalisch-chemischen Kennzahlen beim thermischen Belasten eines instabilen Pyrolyseteeres (s. Tab. 1, Nr. 3) (1 Benzolunlösliches BU, 2 KW-Harze [n-HU], 3 Olefingehalt $D=/\text{Mol}$, 4 Viskosität)

Um zu zeigen, daß der Verlauf der DTG-Kurven von Pyrolyseflüssigkeiten maßgeblich von der Bildung und anschließenden thermischen Zersetzung der KW-Harze bestimmt wird, ist in der Abb. 5 die Veränderung einiger Kennzahlen vom Pyrolyseteer II in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Die thermische Belastung erfolgte hier allerdings im Autoklaven unter Eigendruck bei einer Versuchsdauer von 2 Stunden [14]. Trotz der unterschiedlichen Versuchsbedingungen besteht ein enger Zusammenhang zwischen der DTG-Kurve und der Änderung des Benzolunlöslichen, des KW-Gehaltes, des Olefingehaltes und der Viskosität. Oberhalb 150° findet eine Bildung von KW-Harzen statt, die auch an der Viskositätszunahme ersichtlich ist und die bei 250° ihr Maximum erreicht. Parallel dazu geht die Anzahl der Doppelbindungen (D^- (Mol)) zurück. Über 250° beginnt dann die Depolymerisation der gebildeten Harze, die eine Abnahme der Viskosität bewirkt. In dieser Phase vermindert sich die Geschwindigkeit des Masseverlustes. Sie nimmt wieder zu, wenn die mit einer Feststoffbildung begleitete Bildung des Benzolunlöslichen einsetzt. Das neue Maximum zwischen 400 und 500° hängt offensichtlich mit Aromatisierungserscheinungen zusammen, denn entsprechend der Viskosität steigt auch die Dichte.

Aus den bisherigen Darlegungen geht hervor, daß die DTG-Kurven durchaus in der Lage sind, Aufschlüsse über das thermische Verhalten unterschiedlich

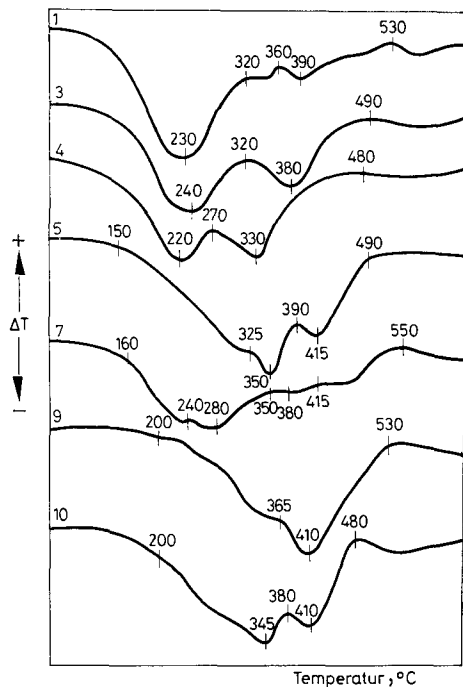


Abb. 6. DTG-Kurven verschiedener technischer Kohlenwasserstoff-Gemische nach steigender thermischer Stabilität geordnet (Bedeutung der Zahlen s. Tab. 1)

Tabelle 2

Charakteristische Temperaturen bis 700° (entnommen den DTG- und DTA-Kurven)

Nr.	Probe	DTA		DTG Maxima des Masse- verlustes bei °C
		Exoth. Effekte bei °C	Endoth. Effekte bei °C	
1	Pyrolyseteer I	(190), 360, 620	(230), 480	230, (390)
2	Probe I	580	(260)	270, 400
3	Pyrolyseteer II	200, (330), (420)	(260), 480	240, 380
4	Probe II	(220—350)	50, 410, 600	220, 330
5	BHT-Teer Or.	350, 550	60, 450	350, 415
6	BHT-Teer st.	360, 550	60, 450	360, 430
7	Probe IV/1	360, 610	490	280, (380)
8	Probe IV/2	370, (620)	450	230—300, (410)
9	Probe III	(430), (650)	(300), 480	410
10	Schwelteer	345, 530	60, 420	345, 410

stabiler Koksrohstoffe zu geben. In der Abb. 6 sind typische DTG-Kurven der hier besprochenen Produkte nach steigender thermischer Stabilität zusammengestellt. Auffallend ist ein bei tiefen Temperaturen liegendes Maximum des Masseverlustes bei allen instabilen Produkten, das von einem zweiten gefolgt wird. Stabile Produkte zeigen bei gleicher Temperatur meistens einen geringeren Masseverlust, das Minimum in der DTG-Kurve ist gegen höhere Temperaturen verschoben. In der Tabelle 2 ist versucht worden, diese typischen Temperaturen zahlenmäßig zu erfassen. Gleichzeitig sind den DTA-Kurven die entsprechenden

Tabelle 3

Koksrückstand aus Daten der thermischen Analyse und einer drucklos arbeitenden Verkokungsmethode

Nr.	Probe	Koks bei 700 °C in %	Zeit zur Bildung v. 1 % Koks	Verkokungstemperatur 500 °C		
				Therm. An. Koks in %	stat. th. Bel.	
					BU in %	Koks in %
1	Pyrolyseteer I	19.5	3.49	29.0	17.8	20.6
3	Pyrolyseteer II	22.6	3.01	32.5	19.3	22.8
4	Probe II	25.2	2.70	30.0	23.4	26.5
5	BHT-Teer Or.	14.4	4.72	25.2	11.0	14.7
7	Probe IV/1	31.4	2.16	43.3	32.4	34.6
9	Probe III	30.0	2.27	40.4	30.2	32.2
10	Schwelteer	15.4	4.42	25.4	11.4	13.9

Temperaturen für ausgeprägte exotherme bzw. endotherme Effekte entnommen werden.

Abschließend ist einer schon früher gegebenen Begründung [10] entsprechend versucht worden, aus den Daten der thermischen Analyse Folgerungen auf das Verkokungsverhalten zu ziehen. In der Tabelle 3 sind neben dem Koksrückstand bei 700° und der daraus berechneten Zeit bis zur Bildung von 1 % Koks, auch der Rückstand bei 500° jeweils unter den Bedingungen der thermischen Analyse und einer ebenfalls drucklos arbeitenden Verkokungsmethode im Laboratorium bei 4 Stunden Haltezeit angeführt worden. Die Temperatur von 500° wurde deshalb gewählt, weil bei der Delayed-Verkokung sehr oft bei dieser Temperatur gearbeitet wird.

Aus den Werten der Tab. 3 wird ersichtlich, daß die Koksanzahl keinen unmittelbaren Hinweis auf die thermische Stabilität des Produktes gibt, denn Proben mit hohen Koksanzahlen können durchaus eine große thermische Stabilität besitzen. Dagegen kann die aus den Daten der thermischen Analyse ermittelte Koksanzahl Hinweise auf die Koksausbeute geben. Bei unseren Versuchsbedingungen korreliert der Koksrückstand, der bei einer Temperatur von 700° ermittelt wurde, am besten mit der Koksausbeute bei druckloser Verkokung.

Schlussfolgerungen

Es wurde untersucht, inwiefern die thermische Analyse in der Lage ist, neben einer Gesamteinschätzung der thermischen Stabilität auch Ursachen für das unterschiedliche thermische Verhalten von Koksrohstoffen aufzuzeigen und Hinweise für den Verkokungsprozeß selbst zu geben. Zu diesem Zweck wurden von 10 als Koksrohstoffe in Frage kommenden Produkten aus der Kohlenveredlung und der Pyrolyse von Benzin, die thermische Stabilität nach einem praxisnahen Laborverfahren beurteilt und anschließend ihr Verhalten nach der Methode der Thermogravimetrie und der Differential-Thermoanalyse untersucht.

Es konnte festgestellt werden, daß thermisch stabile Koksrohstoffe von instabilen sich in erster Linie durch den Verlauf ihrer DTG-Kurven unterscheiden lassen. Die dabei beobachteten Wärmeeffekte konnten gedeutet werden. Es konnte der Nachweis erbracht werden, daß bei thermisch instabilen Pyrolyseflüssigkeiten durch die Methoden der thermischen Analyse die Bildung und Zersetzung von Kohlenwasserstoff-Harze verfolgt werden kann, was in Übereinstimmung mit Ergebnissen anderer Methoden steht.

Die aus den Daten der thermischen Analyse ermittelte Koksanzahl bei 700° korreliert unter unseren Versuchsbedingungen am besten mit der Koksausbeute bei der drucklosen Verkokung und kann zu ihrer annähernden Einschätzung genutzt werden.

Literatur

1. A. A. KRAWETZ und TH. TOVROG, *Ind. Eng. Chem. Prod.*, 5 (1966) 191.
2. T. N. SCHABALINA, I. M. TJUNOVA und D. E. DISKINA, *Neftepererabotka Neftechimija*, Kiev, (1974) 15.
3. R. L. HASSEL, *J. Amer. Oil Chemists' Soc.*, 53 (1976) 179.
4. C. LOVASZ, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 30 (1977) 219.
5. M. V. GOLENKOVA, Z. S. SMUTKINA und M. A. TSCHUBAROVA, *Chim. Tverd. Topl.*, (1973) 83.
6. R. CSIKÓS, E. KÁNTOR und P. FARKAS, *Thermal Analysis (Proc. of the 4th ICTA Budapest 1974) Vol. 3*, S. 667.
7. N. A. LAPINA, T. V. BEGAL und V. S. OSTROVSKIJ, *Chim. Tverd. Topl.* (1974) 96.
8. J. A. POSADOV, N. V. SIROTKIN, JU. V. POKANOVA und V. A. PROSKURJAKOV, *Zh. Prikl. Khim.*, 13 (1975) 2055.
9. J. V. J. DE CAMARG und H.-J. NEUMANN, *Erdöl Kohle, Erdgas, Petrochemie*, 30 (1977) 329.
10. D. RUSTSCHEV, *J. Thermal Anal.*, 2 (1970) 337.
11. S. SCHOLZE, *Freiberger Forschungshefte, A 507* (1972) 73.
12. K. SOBANSKA und A. WACHAL, *Nafta, Katowice*, 30 (1974) 268.
13. J. WIECKOWSKA, *Nafta, Katowice*, 31 (1975) 366.
14. D. CHRISTAKUDIS, *Dissertation B an der Bergakademie Freiberg, DDR*, 1978.
15. A. W. FRAZIER, J. G. HUDDTE und W. R. POWER, *Oil Gas. J. USA*, (1965) 117.
16. G. GÜNTHER und D. KIRMES, *Chem. Technik, Leipzig*, 22 (1970) 497.
17. V. A. GLADKICH, E. P. SEREGIN, A. L. SASCHEVSKI, V. V. IVANOV und Yu. P. MAKAROV, *Chim. Technol. Topl. Masel.*, 12 (1977) 48.
18. A. A. ALIEV, P. I. KOTSCHALAEV und M. A. MARDANOV, *Chim. Technol. Topl. Masel.*, 22 (1977) 51.

19. Z. I. SJUNJAEV, Herstellung und Veredlung von Petrolkoks (russ.) Verl. Chimija, Moskwa, 1973, S. 56.
20. D. CHRISTAKUDIS und CH. BERGER, Chem. Technik, Leipzig (in Vorbereitung).
21. A. TSATSEV und D. RUSTSCHEV, J. Thermal Anal., 13 (1978) 307.
22. D. RUSTSCHEV, Thermal Analysis (Proc. ICTA Davos 1971) Vol. 3, S. 262.

RÉSUMÉ — On a trouvé un rapport étroit entre la stabilité thermique des matières premières du coke, lors de leur chauffage jusqu'à la température de cokéfaction, et les données de leurs analyses thermiques. Les résidus de cokéfaction obtenus sont en corrélation avec le rendement en coke dans le procédé de cokéfaction sans pression.

ZUSAMMENFASSUNG — Bei der Untersuchung von Koksrohstoffen konnte ein enger Zusammenhang zwischen ihrer thermischen Stabilität beim Aufheizen auf Verkokungstemperatur und den Daten der thermischen Analyse nachgewiesen werden. Die dabei ermittelten Koksrückstände korrelieren mit der Koksausbeute bei druckloser Verkokung.

Резюме — Найдена тесная связь между термической стабильностью коксующихся материалов при нагревании их до температуры коксования и данными их термического анализа. Полученные коксовые остатки были в зависимости от коксового выхода не прессуемого коксования без давления.