

УДК 669.162.266+662.74

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕРМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ УГЛЯ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ ОГНЕУПОРНЫХ МАСС. СООБЩЕНИЕ 1. ПОЛУЧЕНИЕ СВЯЗУЮЩЕГО

Базегский А.Е.¹, главный специалист (Andrey.Basegskiy@evraz.com)
Школлер М.Б.², д. т. н., профессор кафедры горнопромышленной экологии
и безопасности жизнедеятельности

¹ АО «ЕВРАЗ Объединенный Западно-Сибирский металлургический комбинат»
(654042, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., Космическое шоссе 16)
² Сибирский государственный индустриальный университет
(654007, Россия, Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, 42)

Аннотация. Представлены результаты исследований опытного углехимического пека, полученного на основе управляемого воздействия растворителя (донора водорода) на термически активированную органическую массу коксующегося угля. Определены основные параметры получения такого пека: температура, время процесса, соотношение компонентов. Подобран наиболее активный катализатор процесса. Опытный продукт по показателям качества – выходу летучих веществ, температуре размягчения, доли веществ, нерастворимых в толуоле и хинолине, структурным характеристикам – соответствует высокотемпературному коксохимическому пеку. Показано, что максимальная степень конверсии и наилучшие потребительские свойства по традиционным показателям качества для пека получены на концентрате угля с наибольшим содержанием витринита и толщины пластического слоя. Углехимический пек пригоден в качестве связующего для производства огнеупорных масс и содержит в десятки раз меньше канцерогенного бенз(а)пирена, так как получен напрямую из угля без воздействия высоких температур, характерных для процесса коксования.

Ключевые слова: пек, дефицит, органическая масса угля, мезофаза, витринит, термическое растворение, углехимический пек, качественные характеристики, канцерогенная опасность.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-8-517-522

Для производства крупнотоннажных электродных масс и ряда огнеупоров металлургического назначения в качестве основного связующего применяется каменноугольный пек – продукт термической переработки органической массы коксующихся углей. Основная масса мезофазного потенциала углей при коксовании переходит в кокс и лишь 2 % от массы прококсованного угля (при последующей перегонке каменноугольной смолы) превращается в пек. При существующем уровне производства кокса в стране, по данным работы [1], только для производства электродов алюминиевых производств дефицит пека составляет 300 тыс. т в год. Проведенный институтом ВУХИН опрос российских производителей кокса показал, что на ближайшее десятилетие нет планов строительства новых мощностей по производству кокса; таким образом, в течение текущего десятилетия ожидается падение производства кокса в стране по причине старения и выбытия из-за ветхости коксовых батарей. Соответственно производство пека в стране также будет снижаться. Аналогичная ситуация и на мировом рынке, где дополнительными факторами снижения производства пека являются:

- давление законодательства и правозащитных организаций в области защиты окружающей среды;

- падение потребления кокса доменным производством за счет внедрения технологий, снижающих долю кокса в доменной плавке (вдувание пылеугольного топлива);
- практический отказ от строительства коксовых производств с улавливанием химических продуктов коксования (подавляющее большинство новых или реконструируемых коксовых производств строятся с целью получения двух продуктов – кокса и электроэнергии без улавливания химических продуктов коксования и получения продукции из них).

В качестве альтернативы коксохимическому пеку предлагается связующее, полученное по углехимической технологии термического растворения углей [2]. Процесс термического растворения углей достаточно хорошо изучен [3 – 6], однако в литературе практически нет сведений об исследованиях, где рассматриваются вопросы термического растворения коксующихся углей с высоким содержанием витринита с конкретной целью получения продукта со свойствами каменноугольного пека. Вероятно, это объясняется тем, что данные угли всегда предназначались исключительно для производства доменного кокса.

В настоящее время в России осваиваются крупнейшие месторождения углей, имеющих высокий потенциал пластической массы и являющихся отличным сырьем для углехимических технологий прямого получения продукции заданного качества непосредственно из угля [7]. Получение пека термическим растворением – одна из таких технологий.

Особенностью термического растворения является то, что этот процесс проводится при температурах начала термического разложения угольного вещества 250 – 350 °С. Образующиеся при этом свободные радикалы взаимодействуют с растворителем, благодаря чему тормозятся вторичные реакции поликонденсации и накапливаются растворимые продукты реакции. Блокировка образовавшихся радикалов происходит путем насыщения водородом из органической массы угля (ОМУ) или из присутствующих веществ Н-доноров, либо малыми радикалами или путем перегруппировки. Простое гидрирование термоактивированной ОМУ водородом под давлением приводит к получению газообразных (метан и др.) с молекулярной массой от 16 и жидких продуктов с молекулярной массой до 300 (бензин, масла) [8]. Чтобы получить из ОМУ продукт со свойствами пека, вещества, которые добавляются для модификации пластической массы, должны обладать как донороводородной способностью, так и быть акцепторами водорода, чтобы сохранять (переносить) образовавшийся при термодеструкции ОМУ водород, не дать ему покинуть реакционную смесь. Кроме того, молекулы этого вещества должны быть сродственны по строению радикалам органической массы угля, так как при их взаимодействии должны синтезироваться сферулы с молекулярной массой, характерной для пека.

В процессе исследований выявлено, что наиболее приемлемой для этой цели оказалась антраценовая фракция перегонки каменноугольной смолы, иначе называемая антраценовым маслом (АМ). Последнее представляет собой смесь полициклических ароматических углеводородов с 3 – 5 кольцами, основные из них – флуорантен, фенантрен, пирен, антрацен, карбазол, нафталин, 1.2-бензантрацен, флуорен, дифениленсульфид, аценафтен. Большинство из них имеют температуру кипения около или выше 350 °С. Строение их молекул таково, что вокруг ядра из 3 – 5 колец располагаются атомы водорода (рис. 1), что делает эти молекулы весьма активными растворителями, способствует созданию водородных связей. Сродственность смеси подобных веществ к структуре пека подтверждается, например, возможностью получения пека непосредственно из антраценового масла.

Известны исследования по трансформации ароматических углеводородов с 3 – 5 кольцами в соединения, типичные для пека. Применяют два способа: много часовую продувку антраценового масла воздухом при контролируемой термической обработке и термическую обработку АМ при температурах до 500 °С под

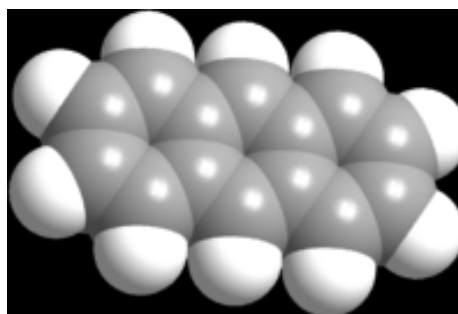


Рис. 1. Молекула антрацена

Fig. 1. Anthracene molecule

давлением до 5 МПа. Полученный таким образом весьма дорогостоящий синтетический пек используют для производства игольчатого кокса с высокой степенью структурной анизотропии [9 – 14]. Потребляется лишь незначительная доля мезофазного потенциала ОМУ, полученная из каменноугольной коксохимической смолы. В промышленном масштабе для получения товарных количеств пека такой вариант неприемлем.

Доказано, что растворение углей при их нагревании в антраценовом масле начинается до температуры кипения АМ, а жирные угли Донбасса почти полностью растворяются в нем [4]. Известно также, что растворимость в АМ малометаморфизированных углей (показатель отражения витринита $R_o = 0,58 \div 1,18$) зависит не от стадии метаморфизма, а от содержания витринита и липтинита в них [3]. Процессы ожигения угля при повышенных температурах и давлениях протекают по механизму образования свободных радикалов, а их концентрация зависит от степени метаморфизма и петрографического состава ОМУ [5].

В настоящей работе получен продукт – аналог коксохимического пека, по углехимической технологии взаимодействия термически активированной, имеющей высокий мезофазный потенциал ОМУ, с активным (3 – 5)-кольчатым растворителем, обладающим донорно-акцепторными свойствами.

Схема лабораторной установки приведена на рис. 2. Основной ее узел – изготовленный из нержавеющей стали реактор объемом 200 мл, снабженный механической мешалкой и средствами измерений и контроля. Реактор помещали в шахтную электропечь типа СШОЛ с регулируемым обогревом. Исследуемый угольный концентрат размалывали до крупности 90 мкм и смешивали с определенной частью растворителя – антраценовым маслом. Приготовленную таким образом органугольную пасту помещали в реактор, нагретый до температур 210 – 350 °С, и осуществляли изотермическую выдержку под регулируемым давлением выделяющихся летучих веществ при постоянном перемешивании. После этого реактор вынимали из печи, полученный продукт охлаждали до комнатной температуры, отвердевшую субстанцию разделяли для анализа.

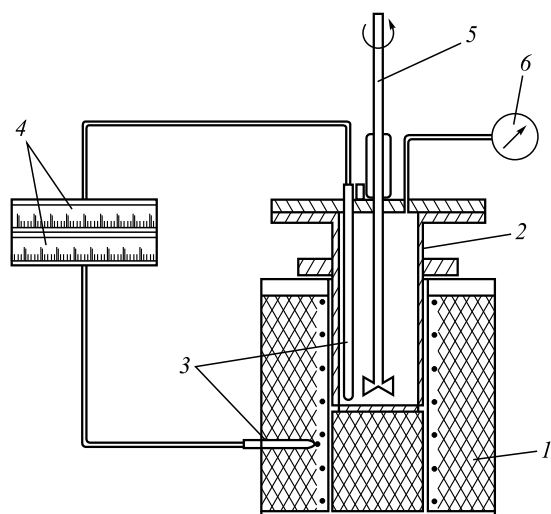


Рис. 2. Схема лабораторной установки:
1 – шахтная электропечь; 2 – реактор; 3 – термометры; 4 – приборы контроля и регулирования температуры; 5 – механическая мешалка; 6 – манометр

Fig. 2. Scheme of the laboratory unit:

1 – electric pit-type heating furnace; 2 – reactor; 3 – thermocouple; 4 – sets for temperature control; 5 – mechanical stirrer; 6 – manometer

Качество полученного углехимического пека оценивали по стандартным показателям, характеризующим свойства коксохимического пека: температуре размягчения (T_p), выходу летучих веществ (V^{daf}), содержанию веществ, нерастворимых в хинолине (ВНРХ) и в толуоле (ВНРТ). Степень конверсии угля рассчитывали по разности массы его исходной пробы и массы веществ, нерастворимых в хинолине.

Были испытаны (табл. 1) концентраты коксующихся углей Кузнецкого бассейна различной стадии метаморфизма: марки Г (Ерунаковский разрез), марки ГЖ + Ж (Кузнецкая ЦОФ) и марки ОС (Томусинский разрез).

Как и ожидалось, максимальная степень конверсии (рис. 3) и наилучшие потребительские свойства по традиционным показателям качества для пека получены именно на концентрате угля с наибольшим содержанием витринита и большей толщиной пластического слоя. Кроме того, рентгеноструктурным анализом выявлено, что углехимический пек из угля марки ГЖ + Ж обла-

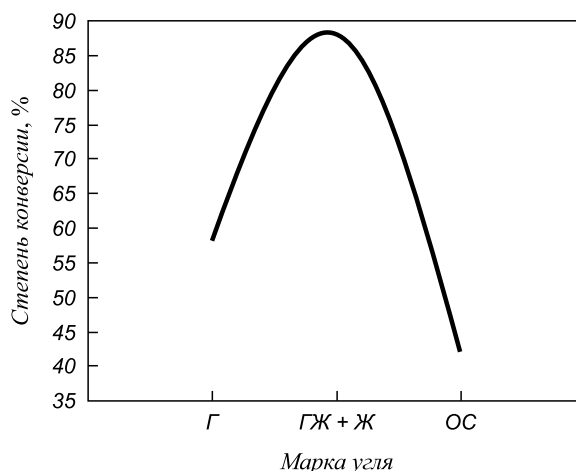


Рис. 3. Зависимость степени конверсии от марки угля

Fig. 3. Conversion ratio dependence on coal rank

дает наилучшими параметрами структуры по показателям межплоскостного расстояния в кристаллите d_{002} и его размеру L_c (табл. 2).

Проведен массив лабораторных экспериментов по выявлению оптимальных параметров процесса термо-растворения угля в АМ: температуры реакции (300 °С), времени изотермической выдержки, давления в реакторе. Рассчитана зависимость температуры размягчения получаемого углехимического пека от соотношения уголь:растворитель (рис. 4). Варьирование температуры, времени реакции и соотношения уголь:растворитель дает возможность изменять температуру размягчения, выход летучих веществ и ВНРХ в полученном продукте. Подобран наиболее активный катализатор (FeCl_3), способствующий росту степени конверсии и улучшению структуры получаемого продукта. Разработана методика получения углехимического пека с качественными характеристиками, подобными характеристикам коксохимического пека и укладывающимися в требования ГОСТ как для электродного пека марки В, так и для высокотемпературного пека, используемого для производства огнеупорных масс в металлургии. В табл. 3 приведено сравнение показателей качества коксохимического пека различных производителей и

Т а б л и ц а 1

Физико-химические характеристики угольного сырья

Table 1. Physical and chemical characteristics of coal raw material

Марка угля	Технический анализ, %			Пластометрические показатели, мм		Мацеральный состав, %					Показатель отражения витринита
	W^a	A^d	V^{daf}	X	Y	V_t	S_v	I	ΣOK	MI	
Г	1,7	4,6	40,0	33	10	75	6	15	20	-	0,70
ГЖ + Ж	1,0	6,2	36,9	17	23	86	2	3	4	4	0,83
ОС	1,4	6,4	22,7	20	8	50	13	31	42	4	1,29

Т а б л и ц а 2

Влияние типа угля на выход и качество углехимического пека

Table 2. Influence of coal rank on the output and quality of coal-chemical pitch

Продукт из угля марки	Степень конверсии, %	V^{daf} , %	T_p , °C	ВНРХ, %	d_{002}	L_c , м
Г	58,6	57,6	150	42,4	0,390	1,33
ГЖ + Ж	88,4	62,2	139	11,6	0,351	3,71
ОС	42,0	50,6	161	42,0	0,392	1,45
Высокотемпературный коксохимический пек	—	48,8	142	30,3	0,360	1,90

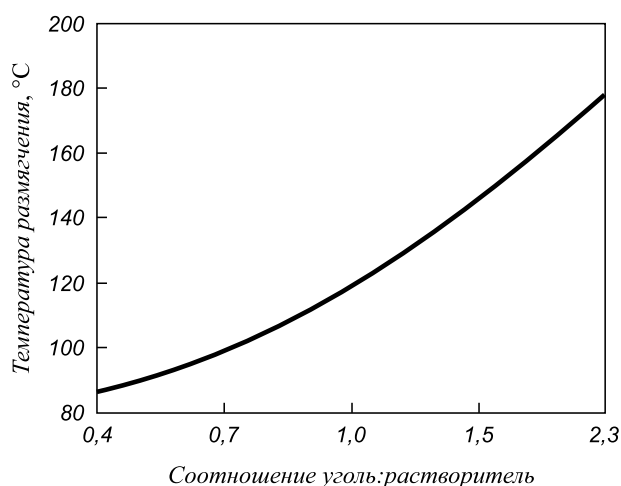


Рис. 4. Зависимость температуры размягчения от соотношения уголь:растворитель

Fig. 4. Softening temperature dependence on the coal/solvent correlation

опытного высокотемпературного углехимического пека (усредненные данные), наработанного для производства огнеупорных масс доменного производства.

Существенным недостатком пека как связующего для электродов и огнеупорных масс в металлургии является высокая канцерогенная опасность этих изделий.

При контакте электрода или огнеупорной массы с раскаленным металлом пек является источником выбросов в рабочую зону канцерогенных полициклических ароматических углеводородов. О канцерогенности продуктов обычно судят по содержанию в них наиболее распространенного полиароматического углеводорода бенз(а)пирена (БП). Содержание БП в угольном сырье в 600 – 2500 раз ниже, чем в продуктах его коксования (смоле и пеке). Такое стремительное увеличение канцерогенной полиароматики в химических продуктах коксования – результат воздействия высоких температур коксования на органическую массу угля и пары смолы. Зависимость роста содержания БП от температуры переработки угольного сырья приведена в работе [15]. Показано, что из бурого угля с содержанием БП до 2,0 мкг/г при его скоростном пиролизе с температурой 550 – 600 °C образующаяся смола содержит 20 – 30 мкг/г БП, а при температуре пиролиза 700 °C содержание БП в смоле повышается до 90 – 100 мкг/г.

Процессы глубокой поликонденсации полиароматики (в том числе синтез канцерогенов), вызванные в смоле высокими температурами камеры коксования, минимизируются в процессе термического растворения ОМУ, проводимому при температурах не выше 300 °C. Определенный с помощью жидкостной хроматографии химический состав опытного углехимического пека

Т а б л и ц а 3

Качественные характеристики различных пеков

Table 3. Quality characteristics of different pitches

T_p , °C	A^d , %	V^{daf} , %	Содержание, %, веществ нерастворимых в		d_{002} , Å	L_c , Å
			ВНРТ	ВНРХ		
135	0,1	48,4	Высокотемпературный пек КХП ОАО ЗСМК		0,350	1,70
			39,3	16,0		
142	0,2	48,4	41,3	29,6	0,360	1,90
135	0,2	48,3	Высокотемпературный пек Енакиевского КХЗ		—	—
			45,4	14,0		
140	0,3	41,2	Высокотемпературный пек Горловского КХЗ		—	—
			46,3	14,3		
139	4,1	59,4	Углехимический пек		0,351	3,71
			52,1	11,6		

подтверждает изложенное. Ниже приведено содержание бенз(а)пирена в угле и продуктах из угля:

Продукт	Содержание БП	
	мкг/г	%
Концентраты кузнечных коксующихся углей	15,2 – 42,6	0,0015 – 0,0043
Антраценовая фракция	2050	0,21
Каменноугольная смола	9600	0,96
Пек КХП ЗСМК марки Б1, $T_p = 73^\circ\text{C}$	11 660	1,2
Пек КХП ЗСМК марки В, $T_p = 86^\circ\text{C}$	12 800	1,3
Высокотемпературный пек Горловского КХЗ, $T_p = 110^\circ\text{C}$	34 400	3,4
Опытный углехимический пек	731	0,073

Видно, что содержание БП в этом продукте в 48 раз меньше, чем в высокотемпературном коксохимическом пеке. Следует отметить, что канцерогенность антраценовой фракции практически в три раза выше, чем продукта, полученного путем ее взаимодействия с углем. Вероятно, канцерогенная полиароматика, содержащаяся в АМ, участвует в синтезе поликонденсированных структур пека.

Дальнейшие исследования были направлены на получение огнеупорных масс с применением в качестве связующего опытного углехимического пека.

Выводы. Исследованы процессы растворения термически активированной ОМУ, имеющей высокое содержание витринита, в родственном по молекулярному строению органическом растворителе – антраценовом масле. Показана возможность получения напрямую из угля, минуя высокотемпературный процесс коксования, связующего материала – углехимического пека. Полученный материал соответствует по качеству высокотемпературному коксохимическому пеку, но содержит значительно меньше канцерогенного бенз(а)пирена.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Дошлов О.И., Кондратьев В.В., Угапов А.А., Ким И.В. Компонирование как перспективная технология производства альтернативных связующих материалов для производства анодной массы // Кокс и химия. 2015. № 1. С. 34 – 41.
2. Пат. 2181746 РФ. Способ получения пекообразного продукта из угля / Базегский А.Е., Салтанов А.В., Зоткина Н.А., Школлер М.Б., Иванов В.П., опубл. 27.04.2002.
3. Русьянова Н.Д. Углехимия. – М.: Наука, 2000. – 316 с.
4. Забавин В.И. Каменные и бурые угли. – М.: Наука, 1964. – 195 с.
5. Малолетнев А.С., Шпирт М.Я. Современное состояние технологий получения жидкого топлива из углей // Российский химический журнал. 2008. Т. LII. № 6. С. 44 – 53.
6. Горлов Е.Г. Термическое растворение твердых горючих ископаемых // Химия твердого топлива. 2007. № 5. С. 41 – 50.
7. Базегский А.Е., Школлер М.Б., Сараев В.Г. Угли Улуг-Хема – ценное химическое сырье // Кокс и химия. 2013. № 9. С. 7 – 9.
8. Химические вещества из угля / Пер. с нем; под ред. И.В. Калечица. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
9. Menendez R., Sutil J., Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Granda V. Preparation of mesophase from anthracene oil. – In book. Proc. 2007 Conf. of Coal Science and Technol. – Nottingham (U.K.); Nottingham Fuel and Res. Centre (NFRС). 2007. NFRС CD-ROM, pap. 2P19. – 8 p.
10. Alvarez P., Granda M., Menendez R., Fernandez J.J., Vina J. Preparation of Low Toxicity Pitches by Thermal Oxidative Condensation of Anthracene Oil // Environ. Sci. Technol. 2009. Vol. 43. P. 8126 – 8132.
11. Alvarez P., Sutil J., Santamaria R., Blanco C., Menendez R., Granda M. Mesophase from anthracene oil-based pitches // Energy and Fuels. 2008. Vol. 22. No. 6. P. 4146 – 4150.
12. Чешко Ф.Ф., Питюлин И.Н., Пырин А.И., Шустиков В.И. Альтернативное сырье для производства пекового и игольчатого кокса на каменноугольной основе // Кокс и химия. 1995. № 7. С. 19 – 24.
13. Москалев И.В., Кисельков Д.М., Лыкова К.А., Стрельников В.Н., Вальцифер В.А. Получение изотропного кокса термообработкой антраценовой фракции под давлением // Кокс и химия. 2014. № 3. С. 14 – 20.
14. Москалев И.В., Тиунова Т.Г., Кисельков Д.М., Петровых А.П., Вальцифер В.А., Стрельников В.Н. Синтетические пеки на основе антраценовой фракции // Кокс и химия. 2014. № 11. С. 19 – 28.
15. Казаков Е.И., Молчанова И.В. О канцерогенности жидких продуктов пиролиза углей // Химия твердого топлива. 1981. № 2. С. 66 – 69.

Поступила 11 января 2016 г.

IZVESTIYA VUZOV. CHERNAYA METALLURGIYA = IZVESTIYA. FERROUS METALLURGY. 2016. Vol. 59. No. 8, pp. 517–522.

PROCESS RESEARCH OF COAL THERMAL DISSOLUTION IN ORDER TO OBTAIN THE BINDER FOR REFRACTORY MASSES. REPORT 1. PREPARATION OF THE BINDER

A.E. Bazegskii¹, M.B. Shkoller²

¹ JSC “EVRAZ - Joint West Siberian Metallurgical Plant”, Novokuznetsk, Russia

² Siberian State Industrial University, Novokuznetsk, Russia

Abstract. The paper presents the research results of an experimental coal-chemical pitch, obtained on the base of solvent controlled influence (hydrogen donator) on thermally activated organic mass of coking coal. The authors also have defined the main parameters of preparation of such a pitch of temperature, process time and component ratio. The most active process catalyst was selected. The test

product according to the quality factors – volatile-matter content, softening temperature, substance portion, which are not soluble in toluene and quinolones, structural characteristics – corresponds to a high-temperature coke-chemical pitch. It is shown that the maximum conversion level and the best application properties according to traditional quality factors for pitch can be obtained on the base of coal concentrate with the largest content of vitrinite and the thickness of a plastic layer. Coal-chemical pitch is suitable as a binder for the production of refractory masses and contains in dozens of times less carcinogenic benzapyrene, as it is obtained directly from coal without the impact of high temperatures, typical for the coking process.

Keywords: pitch, shortage, coal organic mass, mesophase, vitrinite, thermal dissolution, coal-chemical pitch, quality characteristics, carcinogenic risk.

DOI: 10.17073/0368-0797-2016-8-517-522

REFERENCES

1. Doshlov O.I., Kondrat'ev V.V., Ugar'ev A.A., Kim I.V. Producing anode binders by compounding. *Coke and Chemistry*. 2015, vol. 58, no. 1, pp. 32–38.
2. Bazegskii A.E., Saltanov A.V., Zotkina N.A., Shkoller M.B., Ivanov V.P. *Sposob polucheniya pekoobraznogo produkta iz uglya* [Ways of receiving pitch-like products from coal]. Patent RF no. 2181746, publ.: 27.04.2002. (In Russ.).
3. Rus'yanova N.D. *Uglekhiimiya* [Coal chemistry]. Moscow: Nauka, 2000, 316 p. (In Russ.).
4. Zabavin V.I. *Kamennye i burye ugli* [Black and brown coals]. Moscow: Nauka, 1964, 195 p. (In Russ.).
5. Maloletnev A.S., Shpirt M.Ya. Chemicals from coal. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2008, vol. LII, no. 6, pp. 44–53. (In Russ.).
6. Gorlov E.G. Thermal dissolution of solid fossil fuels. *Solid Fuel Chemistry*. 2007, vol. 41, no. 5, pp. 290–298.
7. Bazegskii A.E., Shkoller M.B., Saraev V.G. Ulugh-Khem coals – valuable chemical raw materials. *Koks i khimiya*. 2013, no. 9, pp. 7–9. (In Russ.).
8. *Chemierohstoffe aus Kohle*. Falbe J. Hrsg. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977, 446 S. (Russ. ed.: *Khimicheskoe veshchestvo iz uglya*. Falbe J. ed. Moscow: Khimiya, 1980, 616 p.).
9. Menendez R., Sutil J., Alvarez P., Blanco C., Santamaria R., Granda V. Preparation of mesophase from anthracene oil. In: *Proc. 2007 Conf. of Coal Science and Technol.* Nottingham (U.K.). Nottingham Fuel and Res. Centre (NFRC). 2007.
10. Alvarez P., Granda M., Menendez R., Fernandez J.J., Vina J. Preparation of Low Toxicity Pitches by Thermal Oxidative Condensation of Anthracene Oil. *Environ. Sci. Technol.* 2009, vol. 43, pp. 8126–8132.
11. Alvarez P., Sutil J., Santamara R., Blanco C., Menendez R., Granda M. Mesophase from anthracene oil-based pitches. *Energy and Fuels*. 2008, vol. 22, no. 6, pp. 4146–4150.
12. Cheshko F.F., Pityulin I.N., Pyrin A.I. Alternative raw material for the production of pitch needle coke on coal base. *Koks i khimiya*. 1995, no. 7, pp. 19–24. (In Russ.).
13. Moskalev I.V., Kisel'kov D.M., Lykova K.A., Strel'nikov V.N., Val'tsifer V.A. Production of isotropic coke by thermocracking of the anthracene fraction of coal tar. *Coke and Chemistry*. 2014, vol. 57, no. 3, pp. 98–105.
14. Moskalev I.V., Tiunova T.G., Kisel'kov D.M., Petrovykh A.P., Val'tsifer V.A., Strel'nikov V.N. Synthetic pitches based on the anthracene fraction of coal tar. *Coke and Chemistry*. 2014, vol. 57, no. 11, pp. 429–439.
15. Kazakov E.I., Molchanova I.V. Carcinogenicity of the liquid products from the pyrolysis of brown coals. *Solid Fuel Chemistry*. 1981, vol. 15, no. 2, pp. 53–56.

Information about the authors:

A.E. Bazegskii, Chief Specialist (Andrey.Basegskiy@evraz.com)
M.B. Shkoller, Dr. Sci. (Eng.), Professor of the Chair of Mining Ecology and Life Safety

Received January 11, 2016