

УДК 662.7: 552.57

DOI: 10.15372/KhUR2019153

Исследование жидких продуктов полукоксования среднеметаморфизованных углей для повышения экологической безопасности термических технологий

Н. И. ФЕДОРОВА¹, О. М. ГАВРИЛЮК¹, Т. А. РОМАНОВА¹, З. Р. ИСМАГИЛОВ^{1,2}¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УХ СО РАН, Кемерово (Россия)

E-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

²Институт катализа СО РАН, Новосибирск (Россия)

E-mail: zinfer1@mail.ru

(Поступила 25.03.19; после доработки 10.04.19)

Аннотация

С использованием комплекса аналитических методов получены данные о выходе и составе жидких продуктов, образующихся в процессе полукоксования углей технологических марок Г, Ж, К, КС. Показано, что с ростом генетической зрелости исследованных углей выход смол полукоксования уменьшается, но ароматичность жидких продуктов возрастает, на что указывает снижение атомного отношения Н/С, а также увеличение содержания высокомолекулярных углеводородов в виде асфальтенов и смолистых веществ в их составе. Методом хромато-масс-спектрометрии выявлено, что при низкотемпературном пиролизе углей образуются жидкие продукты, которые представлены сложной смесью насыщенных и ароматических углеводородов. Во всех смолах идентифицированы нормальные и разветвленные *n*-алканы и *n*-алкены. Ароматические углеводороды исследованных смол содержат в молекулах от одного до пяти бензольных колец. Разное количество данных компонентов в составе жидких продуктов обусловлено различиями в химической структуре органической массы исследованных углей. Полученные результаты расширяют представления о составе жидких продуктов, образующихся из органической массы углей при их низкотемпературной термической обработке в режиме полукоксования, и открывают пути повышения экологической безопасности базовых технологий, учитывая количество, индивидуальный состав и показатели токсичности всех образующихся продуктов.

Ключевые слова: каменные угли, низкотемпературный пиролиз, смола полукоксования, асфальтены, углеводороды

ВВЕДЕНИЕ

Современные технологии использования и термической переработки твердых топлив (сжигание, газификация, коксование, энергохимическая переработка) включают пиролиз органического вещества топлива в качестве одной из важнейших стадий процесса. Процессы термического

распада отдельных классов соединений, входящих в органическую массу углей, наиболее интенсивно протекают в интервале температур 300–600 °С, после чего преобладают процессы структурирования в твердых остатках карбонизации [1, 2]. При термической деструкции твердых топлив в указанном температурном интервале часть их органического веществ-

ва превращается в достаточно низкомолекулярные соединения, которые можно анализировать физико-химическими методами. Изучение состава жидких продуктов, получаемых из твердых топлив, обоснованно рассматривают как ключ к выяснению структуры их органического вещества. При этом наиболее информативно изучение состава жидких продуктов, образующихся при относительно низкой температуре деструкции (в процессах полукоксования, термического растворения и др.) [3–6], так как они содержат фрагменты макромолекул исходного материала. Подробные данные о химическом составе смол, полученных в условиях, максимально исключающих высокотемпературный пиролиз, указывают на нативную структуру фрагментов органической массы углей, их генетическую связь с исходным биоматериалом, пути его биогеохимической трансформации в ходе углефикации [7]. Знания подобного рода имеют большое практическое значение, так как позволяют решать задачу оптимального экологически безопасного использования энергохимического потенциала всего ряда природных углей.

В данной работе приведены результаты исследования выхода и состава жидких продуктов низкотемпературной деструкции углей в зависимости от стадии их метаморфизма.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы четыре образца углей разных марок, отобранных на угледобывающих предприятиях Кузбасса: Г (шахта им. Кирова), Ж (шахтоуправление Карагайлинское), К (шахта Березовская), КС (разрез Бачатский).

Технический анализ выделенных фракций проводили стандартными методами. Состав органической массы определяли методами элементного анализа.

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы SIAMS-620 (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз. Отнесение угольных образцов к марочному составу проводилось в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам на основании значений отражательной способности витринита ($R_{o,r}$), суммы фюзенизированных компонентов (ΣOK) и выхода летучих веществ (V^{daf} , %).

Спектры ЯМР ^{13}C высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе Bruker Avance III 300 WB (Германия) с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 МГц, время контакта 1500 мкс, накопление 4096 сканов, задержка между сканами 2 с, частота вращения образца 5 кГц. Для получения количественных данных проводилось моделирование спектров при помощи программы Dmfit. На спектрах определяли диапазоны значений химических сдвигов сигналов ЯМР ^{13}C , соответствующие резонансному поглощению следующих групп углеродных атомов, м. д.: 170–148 – атомы углерода ароматических систем, связанные с атомами кислорода ($C_{ar}O$); 148–93 – атомы углерода ароматических систем с замещенным и незамещенным атомом водорода ($C_{ar} + CH_{ar}$); 65–0 – атомы углерода алкильных фрагментов (C_{alk}). Степень ароматичности $f_a = C_{ar} + CH_{ar} / (C_{ar} + CH_{ar} + C_{alk})$ [8].

Определение выхода продуктов полукоксования из углей проводили весовым методом согласно ГОСТ 3168–93 (ИСО 647:1974). Суть стандартного метода заключается в нагревании в стеклянной реторте (емкостью 100 см³) навески испытуемого топлива до 600 °С и определении выхода первичной смолы (T_{sk}) и пирогенетической воды (W_{sk}) с последующим их разделением, а также выхода полукокса (sK) и газообразных продуктов (G_{sk}).

Перед аналитическими исследованиями из смолы полукоксования отделяли углеродсодержащие включения угольной пыли, сажи и других взвешенных частиц, не растворимых в толуоле, по методу [9].

Продукты низкотемпературного пиролиза углей, как и природное жидкое углеводородное сырье, состоят из множества компонентов, поэтому при изучении их состава применялись те же подходы, что и при изучении состава нефти. Групповой анализ смолы полукоксования включал ее разделение на асфальтены (высокомолекулярные высококипящие полициклические гетероатомные соединения), нейтральные углеводороды в виде масел и кислородсодержащие смолы [10]. На первом этапе смолу полукоксования заливали 20-кратным по массе количеством гексана и выдерживали в течение 24 ч. Выпавшие в осадок асфальтены отфильтровывали, промывали гексаном, затем сушили до постоянной массы. Точность определения содержания асфальтенов составляет 1.5 %.

Растворимую в гексане часть жидких продуктов полукоксования – мальтены (смолы и мас-

ла) – разделяли методом жидкостной хроматографии на силикагеле. Адсорбционную колонку заполняли силикагелем марки АСК (в 15-кратном количестве по отношению к навеске исследуемого вещества). Далее на колонку вносили навеску образца ~2 г. Элюирование проводили последовательно гексаном и спиртобензольной смесью (1 : 1 по объему). Содержание масел (элюируемых гексаном) и смол (элюируемых спиртобензольной смесью) определяли весовым методом после отгонки растворителя. Расхождение выхода фракций в параллельных измерениях не превышало 5 %.

ИК-спектры смол полукоксования регистрировали на ИК-Фурье спектрометре “Инфралюм ФТ-801” (Россия) в диапазоне 400–4000 см⁻¹. При определении оптической плотности полос (D) в качестве базовой линии принимали прямую, проведенную между максимумами пропускания в области 650 и 1800 см⁻¹. Затем оптическую плотность нормировали по оптической плотности полосы в области 1458 см⁻¹. Из ИК-спектров рассчитывали спектральные коэффициенты: $C_1 = D_{1597}/D_{1458}$; $C_2 = D_{1710}/D_{1458}$; $C_3 = D_{1377}/D_{1458}$; $C_4 = D_{1377}/D_{1597}$ [11–13], являющиеся отношением оптических плотностей полос поглощения на частотах 1710, 1597, 1458 и 1377 см⁻¹.

Хромато-масс-спектрометрический анализ смол полукоксования проводили с использованием прибора Agilent 7000 Triple Quad (США) в области 15–500 а. е. м. в режиме программирования температуры от 50 до 300 °С со скоростью 7 °С/мин; температура испарителя 300 °С; капиллярная колонка VF-5MS (5 % дифенил и 95 % диметилсилоксан) 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм; газ-носитель – гелий. Для идентификации индивидуальных соединений использовали компьютерную библиотеку масс-спектров NIST02.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики исследованных проб углей приведены в табл. 1 и 2. Результаты петрографического анализа (см. табл. 1) показывают, что это угли средних стадий метаморфизма технологических марок Г, Ж, К, КС, показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) которых изменяется от 0.75 до 1.25 %. Угольные образцы марок Г и Ж содержат значимое количество витринитовых компонентов (Vt), наибольшее количество которых характерно для угольного образца марки Ж (до 86 %). Максимальное количество инертинита (I) и отошающих компонентов ($\Sigma OK = 64$ %) установлено в образце марки К.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики петрографического состава исследованных образцов углей

Код образца угля	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Марка угля согласно ГОСТ 25543–88
	Vt	Sv	I	ΣOK	$R_{o,r}$, %	σ_R	
40	72	4	24	26	0.75	0.06	Г
39	86	2	12	13	0.81	0.06	Ж
50	31	13	56	64	1.01	0.04	К
45	45	19	36	49	1.25	0.07	КС

Примечание. Vt – витринит, Sv – семивитринит, I – инертинит, ΣOK – сумма отошающих компонентов, $R_{o,r}$ – показатель отражения витринита, σ_R – стандартное отклонение, Г – газовый, Ж – жирный, К – коксовый, КС – коксовый слабоспекающийся.

ТАБЛИЦА 2

Характеристика исследованных образцов углей

Марка угля	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C
Г	1.1	4.5	42.2	0.4	83.7	5.6	10.7	0.80	0.10
Ж	1.1	8.9	33.5	0.3	87.8	5.9	6.3	0.81	0.05
К	1.0	8.1	22.8	0.5	88.9	4.9	6.2	0.66	0.05
КС	1.8	3.1	19.5	0.6	88.5	4.5	7.0	0.61	0.06

Примечание. W^a – влага аналитическая, A^d – зольность, V^{daf} – выход летучих веществ, S_t^d – общая сера, daf – сухое беззольное состояние образца.

ТАБЛИЦА 3

Параметры фрагментарного состава образцов углей (данные спектров ЯМР ^{13}C)

Марка угля	Распределение атомов углерода по структурным группам, отн. %							f_a
	CH_3	CH_2	CH_3O	$\text{C}_{\text{алк}}\text{O}$	$\text{C}_{\text{ар}}\text{H} + \text{C}_{\text{ар}}$	$\text{C}_{\text{ар}}\text{O}$	COOH	
	Диапазон значений химических сдвигов резонансного поглощения, м. д.							
	0–25	25–51	51–67	67–93	93–148	148–171	171–187	
Г	4.66	26.01	2.09	–	63.48	3.65	0.11	0.67
Ж	5.72	20.52	1.53	0.37	66.60	4.54	0.72	0.72
К	3.24	13.77	1.22	0.29	79.09	2.11	0.28	0.82
КС	4.08	9.10	1.07	0.44	82.76	2.13	0.42	0.86

Примечание. $f_a = \text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} / (\text{C}_{\text{ар}} + \text{CH}_{\text{ар}} + \text{C}_{\text{алк}})$.

Зольность углей изменяется от 3.1 % для образца марки КС до 8.9 % для образца марки Ж. С ростом генетической зрелости образцов уменьшается выход летучих веществ (V^{daf}) и атомное отношение Н/С и О/С. Наибольшее количество кислорода и гетероатомов содержится в органической массе угольного образца марки Г (см. табл. 2).

Данные об относительном распределении атомов углерода по структурным фрагментам в исследованных углях, определенные из спектров ЯМР ^{13}C , приведены в табл. 3. Видно, что с ростом стадии метаморфизма показатель ароматичности f_a изученных образцов возрастает от 0.67 (марка Г) до 0.86 (марка КС). Можно отметить, что с увеличением f_a понижается суммарное количество алифатического углерода в структурных фрагментах (от 30.67 до 13.18 %), определенное по химическим сдвигам сигналов

спектров ЯМР в диапазоне 0–51 м. д. При этом уменьшение (от 26.01 % в образце угля марки Ж до 9.10 % в образце марки КС) происходит в основном за счет фрагментов, химические сдвиги спектров которых расположены в диапазоне 25–51 м. д. (см. табл. 3). На фоне снижения количества углерода в алифатических структурах растет содержание ароматических фрагментов (диапазон 93–148 м. д.) в органической массе исследованных углей – с 63.48 до 82.76 %.

Данные о выходе продуктов полукоксования исследованных образцов приведены в табл. 4. Установлено, что с ростом стадии метаморфизма углей увеличивается количество полукокса на фоне уменьшения смоляных и парогазовых продуктов. Наибольшее количество смолы и парогазовых продуктов наблюдается для угля марки Г и обусловлено наличием в его органической массе большего числа алифатических фрагментов (см. табл. 3) и гетероатомов, определяемых как (O + N + S) (см. табл. 2).

Характеристики смол полукоксования приведены в табл. 5. Видно, что в элементном составе органической массы смол присутствуют гетероатомы (O + N + S), причем наименьшее их количество определено в образце марки КС. Максимальным атомным отношением Н/С и О/С обладают смолы, полученные из образцов углей марок Г и Ж.

ТАБЛИЦА 4

Выход продуктов полукоксования образцов углей

Марка угля	Выход продуктов полукоксования, % на daf			
	sK	T _{sK}	W _{sK}	G _{sK}
Г	70.3	13.4	7.0	9.3
Ж	73.5	11.3	2.2	13.0
К	84.3	5.6	1.5	8.6
КС	88.7	2.7	0.6	8.0

ТАБЛИЦА 5

Характеристики смол полукоксования из исследованных углей

Марка угля	Элементный состав смолы, %			Атомное отношение		Компонентный состав смолы, %		
	С	Н	(O + N + S)	Н/С	О/С	Масла	Смолы	Асфальтены
Г	84.0	8.8	7.2	1.26	0.06	20.2	67.3	12.5
Ж	82.7	8.3	9.0	1.20	0.08	26.0	66.2	7.8
К	86.6	8.1	5.3	1.12	0.05	29.1	65.3	5.6
КС	87.5	7.6	4.9	1.04	0.04	44.0	52.1	3.9

ТАБЛИЦА 6

Спектральные показатели смол полукоксования, полученных из углей исследованных марок (данные ИК-спектров)

Марка угля	Спектральный показатель смол полукоксования			
	C_1	C_2	C_3	C_4
	D_{1597}/D_{1458}	D_{1710}/D_{1458}	D_{1377}/D_{1458}	D_{1377}/D_{1597}
Г	0.77	0.23	0.64	0.82
Ж	0.70	0.06	0.60	0.85
К	0.69	0.10	0.58	0.83
КС	0.79	0.11	0.61	0.77

Компонентный состав смол полукоксования представлен высокомолекулярными углеводородами в виде асфальтенов и нейтральных смол. Наибольшее их количество определено в пиролизатах, полученных из углей марок Г и Ж. Следует отметить, что в смоле из образца угля марки КС содержится наибольшее количество масляной фракции (до 44 %).

Исследование смол полукоксования методом ИК-спектроскопии выявило одинаковый набор характеристических полос поглощения в их спектрах. Достаточно интенсивные полосы поглощения с максимумами при 1377 и 1458 см^{-1} и в высокочастотной области 2877–3000 см^{-1} свидетельствуют о наличии алифатических углеводородных структур, а в области с максимумом при 1597 и 3040 см^{-1} – ароматических соединений. Судя по профилю спектра в области 700–900 см^{-1} , для ароматических структур характерна определенная степень замещения ароматических колец. Следовательно, подтверждается положение [13, 14] о том, что каменноугольная смола представляет собой не простую механическую смесь компонентов, а гораздо более сложную систему, в которой наряду с индиви-

дуальными углеводородами имеются многочисленные продукты их взаимодействий.

Анализ спектральных коэффициентов (табл. 6) показывает, что смола, полученная в процессе полукоксования угля марки КС, обладает наибольшей ароматичностью. На это указывает меньшее значение отношения Н/С (см. табл. 5) и наибольшая величина спектрального коэффициента C_1 , отражающего долю ароматических структурных фрагментов в молекулах органических соединений смолы. При росте стадии метаморфизма углей снижается спектральный коэффициент C_2 (относительное содержание карбонильных функциональных групп) смол полукоксования, т. е. уменьшается их окисленность. Небольшое снижение коэффициента C_4 может свидетельствовать об уменьшении доли алифатических структурных фрагментов в молекулах смол полукоксования. При этом значение коэффициента разветвленности (C_3) остается практически неизменным (см. табл. 6).

Методом хромато-масс-спектрометрии (табл. 7) обнаружено, что в состав смол, полученных в процессе низкотемпературного пиролиза, входят алифатические углеводороды в виде *n*-алканов

ТАБЛИЦА 7

Хромато-масс-спектральный анализ смол полукоксования, полученных из углей исследованных марок

Группа углеводородов	Относительное содержание компонентов в смолах полукоксования, полученных из углей исследованных марок, % к сумме идентифицированных соединений			
	Г	Ж	К	КС
Алифатические углеводороды, в том числе	27.0	31.9	18.2	8.0
<i>n</i> -алканы $C_{11} - C_{25}$	20.6	26.1	17.7	8.0
<i>n</i> -алкены $C_{12} - C_{22}$	6.4	5.8	0.5	н/о
Моноароматические углеводороды (алкилбензолы)	15.2	15.7	13.5	12.5
Биароматические углеводороды (нафталин и его гомологи)	10.2	31.5	36.8	38.6
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ)	3.7	9.9	29.4	35.0
Ароматические кислородсодержащие соединения (фенолы, эфиры, фураны)	43.9	10.9	2.1	5.0

Примечание. Н/о – не обнаружены.

(с длиной цепи $C_{11}-C_{25}$) и n -алкенов (с длиной цепи $C_{12}-C_{22}$). С ростом стадии метаморфизма углей количество алифатических углеводородов в их пиролизатах заметно снижается. В смолах полукоксования, полученных из углей марок К и КС, практически отсутствуют n -алкены.

В составе ароматических углеводородов всех исследованных смол присутствуют моно-, би- и полициклические соединения. Суммарное содержание моноаренов изменяется от 15,2–15,7 % (в смолах из углей марок Г и Ж) до 12,5 % (в смоле из угля КС) от суммы всех идентифицированных компонентов. Среди моноаренов во всех образцах смол обнаружены n -алкилбензолы, n -алкилтолуолы, n -алкилксилолы.

Биареновые углеводороды в исследованных смолах представлены нафталином, бифенилом и их алкилзамещенными гомологами. В составе бициклических соединений идентифицированы

алкилзамещенные нафталины, содержащие в алкильной цепи от одного до трех углеродных атомов. Гомологи бифенила включают изомеры с одним и двумя метильными заместителями.

Полициклические углеводороды исследованных смол содержат в молекулах от трех до пяти бензольных колец. Триарены представлены антраценами, фенантренами и флуоренами с метильными заместителями. Среди тетрациклических ароматических структур идентифицированы бензантрацены, флуорантены и пирены с метильными заместителями. В составе пентааренов выявлены бензфлуорантены и бензпирены. Наибольшее количество четырех- и пятичленистых углеводородов идентифицировано в смолах полукоксования углей марок К и КС.

Во всех смолах полукоксования углей марок Г и Ж кислородсодержащие соединения определены преимущественно в виде ароматичес-

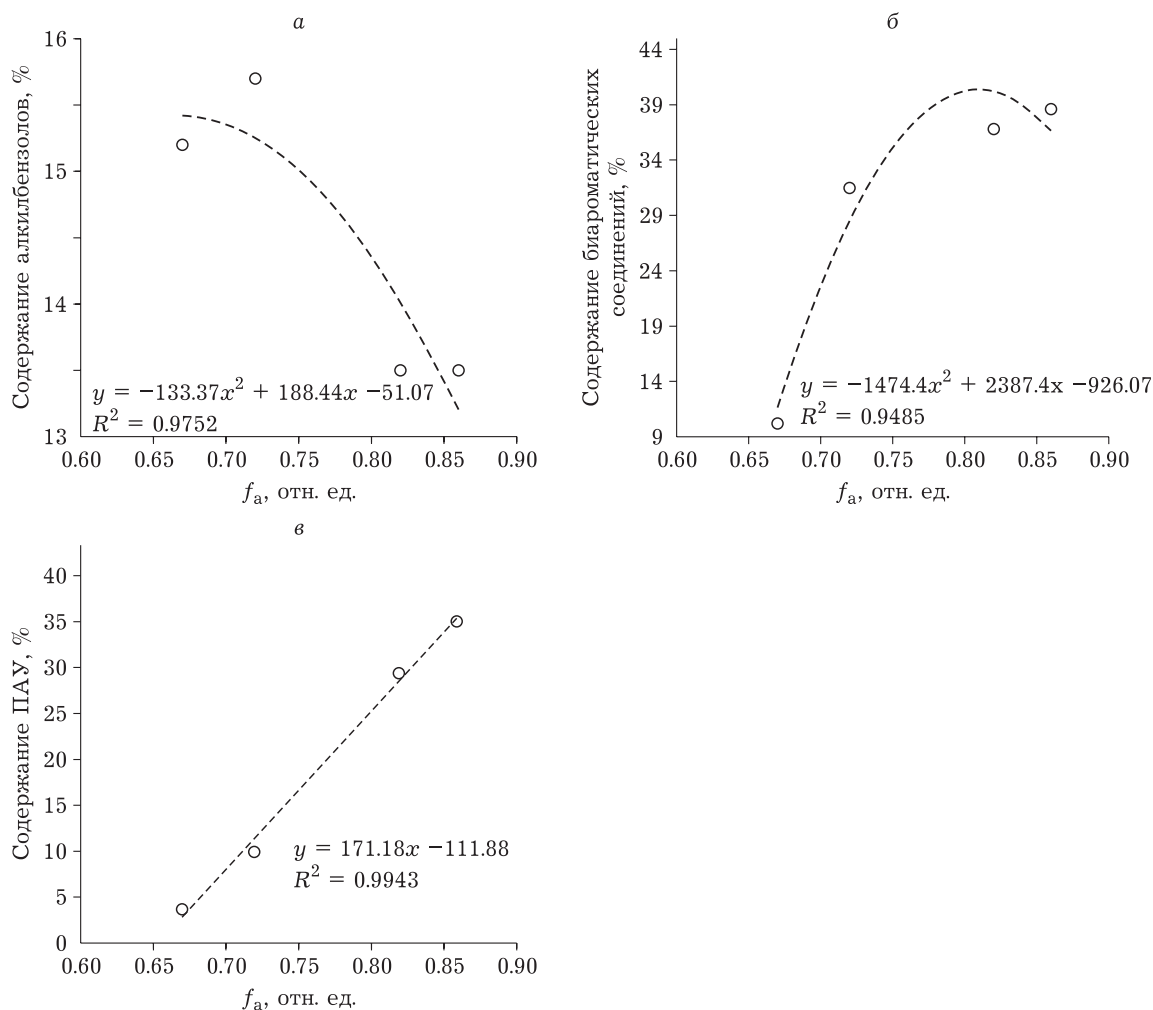


Рис. 1. Зависимость между степенью ароматичности f_a органической массы исследованных углей и содержанием компонентов в смолах, полученных при низкотемпературном пиролизе: алкилированных бензолов (а), нафталина и его производных (б), полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (в).

ких фенолов с алкильными заместителями с длиной цепи 1–4 атома углерода. В смолах, полученных из углей марок К и КС, идентифицированы дибензофураны.

На основе полученных данных выполнен корреляционный анализ с целью выявления зависимости между степенью метаморфизма углей, выраженной через показатель f_a их органической массы, и количеством отдельных компонентов в их смолах полукоксования. Анализ приведенных данных (рис. 1) показывает, что с ростом генетической зрелости углей в составе их смол низкотемпературного пиролиза снижается содержание алкилбензолов на фоне увеличения биароматических углеводородов в виде нафталинов с различными алкильными заместителями. При этом обнаружена тесная корреляционная связь между степенью ароматичности органической массы исследованных углей и содержанием полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в смолах полукоксования. Следовательно, с увеличением стадии химической зрелости углей в составе их смол полукоксования возрастает доля конденсированных органических соединений, что отражает особенности фрагментарного строения “высокомолекулярного” органического вещества исходных углей. Известно, что основная макромолекулярная структура веществ каменных углей представляет собой сочетание конденсированных ароматических углеродных слоев и связывающих их цепочек большей или меньшей сложности в виде гетероциклических и алифатических групп атомов, а также кислородсодержащих функциональных групп. С ростом генетической зрелости углей количество углерода, входящего в ароматические циклы веществ углей, увеличивается, уменьшается число нафтеновых циклов и функциональных групп, возрастает степень взаимной графитоподобной упорядоченности ароматических ядер [15–17].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований получены аналитические данные по изменению состава жидких продуктов низкотемпературной деструкции углей средних стадий метаморфизма. Выявлено, что с ростом генетической зрелости исследованных углей марок Г, Ж, К и КС выход смол полукоксования уменьшается, но ароматичность жидких продуктов возрастает, на что указывает снижение величины атомного отношения Н/С, а также наличие в их составе относительно высокого (более 50 %) содержания

высокомолекулярных углеводородов в виде асфальтенов и смолистых веществ.

Методом хромато-масс-спектрометрии показано, что смолы полукоксования представляют собой сложную смесь насыщенных и ароматических углеводородов.

В составе насыщенных углеводородов идентифицированы *n*-алканы и *n*-алкены. Среди ароматических углеводородов определены моно-, би- и тризамещенные *n*-алкилбензолы, алкилированные нафталины и полициклические углеводороды. В составе гетероорганических соединений обнаружены преимущественно кислородсодержащие соединения в виде фенолов с алкильными заместителями и в небольших количествах дибензофураны. Различное содержание данных компонентов в составе жидких продуктов обусловлено различиями в химической структуры органической массы углей, из которых они получены. Установлено, что с ростом степени ароматичности органической массы исследованных углей в составе их жидких продуктов низкотемпературного пиролиза увеличивается доля ароматических углеводородов в виде нафталина и его гомологов, а также полициклических ароматических углеводородов.

Полученные результаты расширяют представления о составе жидких продуктов, образующихся из органической массы углей при их низкотемпературной термической обработке в режиме полукоксования, и вносят значительный вклад в научные основы создания эффективных способов переработки и сжигания твердых горючих ископаемых. При этом открываются пути повышения экологической безопасности базовых технологий, учитывая количество, индивидуальный состав и показатели токсичности всех образующихся твердых, жидких и газообразных продуктов.

Работа выполнена с использованием оборудования Кемеровского центра коллективного пользования ФИЦ УУХ СО РАН.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН за помощь в выполнении и обсуждении результатов анализов: Н. А. Грабовой (петрографический анализ), Т. Г. Вычиковой (элементный состав), С. Ю. Лыршикову (ЯМР-спектроскопия), В. Ю. Малышевой (ИК-спектроскопия).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Грязнов Н. С. Основы теории коксования. М.: Металлургия, 1976. 312 с.
- 2 Макаров Г. Н. Химическая технология твердых горючих ископаемых. М.: Химия, 1986. 496 с.

- 3 Арро Я. В., Грюнер Э. Г., Марипуу Л. М. // *Химия тв. топлива*. 1991. № 1. С. 16–22.
- 4 Бычев М. И., Петрова Г. И., Кулагина Е. Ю. // *Химия тв. топлива*. 1991. № 1. С. 11–15.
- 5 Патраков Ю. Ф., Федорова Н. И., Павлуша Е. С. // *Химия тв. топлива*. 2011. № 6. С. 22–28.
- 6 Федорова Н. И., Гаврилюк О. М., Заостровский А. Н., Исмагилов З. Р. // *Кокс и химия*. 2018. № 9. С. 1–23.
- 7 Платонов В. В., Кудря А. Н., Проскуряков С. В. // *Журнал прикл. химии*. 2004. Т. 77, № 1. С. 163–165.
- 8 Федорова Н. И., Лырщиков С. Ю., Исмагилов З. Р. // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 3. С. 393–397.
- 9 Глузман Л. Д., Эдельман И. И. *Лабораторный контроль коксохимического производства*. Харьков: Гос. науч.-техн. изд-во по черной и цветной металлургии, 1957. С. 416–462.
- 10 Практикум по технологии переработки нефти / под ред. Е. И. Смидович, И. П. Лукашевич. М.: Химия, 1978. 288 с.
- 11 Коваленко Е. Ю., Мельников Я. Ю., Сагаченко Т. А., Патраков Ю. Ф. // *Химия тв. топлива*. 2016. № 2. С. 34–37.
- 12 Певнева Г. С., Воронецкая Н. Г., Корнеев Д. С., Головкин А. К. // *Нефтехимия*. 2017. Т. 57, № 4. С. 479–486.
- 13 Стрельникова Е. Б., Серебренникова О. В., Рябова Н. В. // *Нефтехимия*. 2008. Т. 48, № 6. С. 418–425.
- 14 Яковлева Т. П., Вайль Е. И. // *Кокс и химия*. 1986. № 7. С. 32–36.
- 15 Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. *Теоретические основы химии угля*. М.: Мос. гос. горный ун-т, 2003. 556 с.
- 16 Гюльмалиев А. М., Головин Г. С., Гагарин С. Г. *Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей*. М.: НТК “Трек”, 2007. 152 с.
- 17 Гюльмалиев А. М., Гагарин С. Г., Гладун Т. Г., Головин Г. С. // *Химия тв. топлива*. 2000. № 6. С. 3–50.