

*Чурсина Н.А., Сарымсаков Ш.*

## ПРЕДВАРИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ УГЛЕЙ В ПРОЦЕССАХ ИХ ПЕРЕРАБОТКИ

*N.A. Chursina, Sh. Sarymsakov*

## PRELIMINARY MODIFICATION OF CARBONS IN PROCESSES OF THEIR TREATMENT

УДК: 62.73 + 519.272

*В статье представлен обзор за последние 10 лет литературных данных, касающихся способов модификации структуры угольного вещества перед процессами переработки. Сделан вывод о целесообразности проведения предварительной химической и механохимической обработки углей для повышения их реакционной способности и целенаправленного проведения процессов переработки. Предварительная активация угольного вещества способствует созданию эффективных технологий нового поколения.*

*The review of literature data collected for the latest ten years, concerning the ways of modifying the structure of coal substance before processes of treatment is presented. The conclusion on expediency of conducting preliminary chemical and mechanochemical treatment of coal for increasing their reactive ability and purposeful carrying out processes of treatment was drawn. Preliminary activation of coal substance promotes creation of effective technologies of new generation.*

Относительная ограниченность мировых запасов нефти и возрастающая потребность в энергоресурсах способствуют выдвиганию угля на одно из первых мест в качестве альтернативного источника сырья для процессов переработки в продукты топливно-энергетического и химического назначения. Однако уголь, как твердая гетерогенная, высокомолекулярная система, организованная по принципам супрамолекулярной структуры, обладает низкой реакционной способностью и трудно поддается различным видам переработки. Существующий в настоящее время спектр переработки ископаемых углей схематически представлен в [1]. Экономическая оценка технологий переработки углей и отходов, а также эффективность их использования в промышленных условиях дана в работе [2]. Проблема рационального использования низкокачественных углей и повышение эффективности процессов переработки требуют решения. В связи с этим одной из первостепенных задач современной углехимии является поиск методов активации органической массы углей (ОМУ) и усиления реакционной способности угольного вещества в целом. Большое значение имеет соответствующая предварительная подготовка сырья с помощью различных типов модификации.

В данной статье приведен обзор современных методов модификации ископаемых углей перед осуществлением процессов переработки.

Существующие методы предварительной модификации углей можно разделить на следующие группы: **1.Тонкое измельчение углей 2.Обработка углей в сверхкритических условиях 3.Кислотно-щелочная обработка и активация водяным паром 4.Алкоголиз 5. Окислительная модификация и др.**

Методы воздействия на угольное вещество применяют в соответствии с направлением их переработки и маркой ископаемого угля.

**Измельчение** угля используют при всех видах переработки. В зависимости от условий измельчения этот процесс может быть физико-механическим или физико-химическим (механохимическим) [3]. В отличие от физико-механического при механохимическом измельчении изменяется структура угля, образуются новые активные поверхностные группы и появляются промежуточные макрорадикалы [4,5]. При тонком измельчении (размеры частиц от 5 до 50 мкм) изменяется молекулярная структура ОМУ и пространственное расположение молекул.

В [6] проведено изучение реакционной способности активированного путем измельчения бурого угля в процессах термоокислительной деструкции (ТОД) на воздухе в неизотермических условиях. Основу процесса ТОД составляет химическое взаимодействие ОМУ с кислородом воздуха. Процессы переработки углей, такие как газификация, окисление и сжигание включают этот этап, поэтому исследование предварительной модификации угля с помощью тонкого измельчения представляет определенный интерес. Измельчение бурого угля марки Б-2 Канско-Ачинского месторождения проводили в центробежно-планетарной мельнице, основным типом механического воздействия в которой является сочетание удара и истирания. Показано, что интенсивная механическая обработка бурого угля приводит к снижению величины энергии активации по всему температурному интервалу окислительной деструкции, что указывает на увеличение реакционной способности угля и интенсификацию процесса выгорания топлива.

В работе [7] механическую активацию углей осуществляли с целью частичной деполимеризации ОМУ для повышения их реакционной способности при экстракции в средах, находящихся в сверхкритическом состоянии. Обработку проводили в центробежно-планетарной мельнице АГО-2 в течение 15 мин. Показано, что предварительная механическая активация бурого угля позволила на 6-18% увеличить выход растворимых веществ.

Эффективным методом активации углей являются механохимические методы модификации угольного вещества, позволяющие осуществлять переработку сырья в более мягких условиях [3,5].

В [8] изучено влияние предварительной кавитационной обработки в водной среде на изменение физико-химических свойств низкометаморфизованных углей и их термическое растворение. Механическую обработку водоугольной смеси с помощью насоса-кавитатора осуществляли в течение 10 мин, затем угольную суспензию высушивали при 80°C и проводили аналитические исследования и термическое растворение. Показано, что в зоне кавитации при зарождении и захлопывании кавитационных пузырьков возникает гидравлический удар, в результате которого поверхность угольных частиц деформируется и разрушается. При этом наряду с механическим разрушением в процессе кавитационного диспергирования угля в воде происходит изменение химического состава поверхностных слоев ОМУ в результате окислительно-гидролитических деструктивных процессов, обусловленных появлением высокорективных радикалов Н и ОН [9]. При этом возможны реакции декарбоксилирования с раскрытием и без раскрытия бензольного цикла, дезалкилирования, восстановления бензохиноидных структур и др. Кроме того, возможны окислительные процессы за счет образования ионов гидроксония ( $H_3O^+$ ) и перекиси водорода ( $H_2O_2$ ). Направление протекания реакций зависит от степени метаморфизма угля и от строения надмолекулярной составляющей ОМУ, что проявляется в различном составе продуктов при термическом растворении бурого и длиннопламенного каменного угля [8].

**Обработка углей в сверхкритических условиях** является новым направлением в переработке угля [10,11]. Физические параметры (температура, давление, плотность, диэлектрическая постоянная и вязкость) растворителей в сверхкритическом состоянии увеличивают их растворяющую способность, и оказывают влияние на направление реакций во флюиде [9]. Суть процесса сверхкритического ожижения основана на повышении растворимости твердых и жидких соединений в сверхкритических

флюидах. Вещество в сверхкритическом состоянии – не только универсальный растворитель органических веществ, но и управляемая среда для химических реакций, так как имеется возможность регулировать ее параметры – давление, температуру, плотность [12]. Процессы переработки угля при сверхкритических условиях могут стать основой будущих технологий получения жидкого углеводородного сырья и индивидуальных химических соединений.

В работе [12] показана возможность получения прочных агломератов из порошков неспекающихся углей (марки ДСШ и ОЖ) в воде при сверхкритических условиях (СКВ) в области температур 380-800°C. (Критические параметры воды:  $T_{кр} = 374^\circ C$ ,  $P_{кр} = 21,8$  МПа,  $\rho_{кр} = 0,322$  г/см<sup>3</sup> [7]). Это новый результат для неспекающихся углей, так как при обычных условиях в любом интервале температур данные марки углей не образуют жидкую фазу, обеспечивающую спекаемость. Следует подчеркнуть, что добавление муравьиной кислоты в СКВ способствует спекаемости ОМУ. Причем прочность агломератов сравнима с прочностью кускового угля. Исследования были продолжены в работе [13], где было установлено, что конверсия ОМУ в СКВ растет с уменьшением степени метаморфизма углей от антрацита к углю марки Д аналогично обычному пиролизу в температурном интервале от 400 до 1100°C. Добавка 5% муравьиной кислоты увеличивает степень конверсии примерно на 1%, а добавка 10% - на 2%..

Авторами работ [14,15] были проведены эксперименты по ожижению угля при постоянном давлении 35 МПа и температурах 380 и 400°C. В качестве среды для реакций использовались смеси фенол в СКВ и муравьиная кислота в СКВ соответственно, плотность изменялась в пределах 0,1-0,5 г/см<sup>3</sup>. Было установлено, что экстракционная способность улучшается с ростом плотности СКВ и зависит от массового соотношения компонентов смеси (оптимальные соотношения вода/фенол =1/9, вода/муравьиная кислота =10/1).

В работе [16] была проведена газификация каменных углей марки Д Кузнецкого и Якутского угольного бассейнов водой при сверхкритических условиях. Установлена высокая эффективность процесса перевода низкосортного топлива в горючие газы, обладающие удельной теплотворной способностью (в расчете на массу), превышающей теплотворную способность исходного угля на 6,5%. КПД процесса полной конверсии составил 93,5%.

В сообщении [7] приведены данные по превращению органической массы гумусового бурого угля Ленского бассейна и сапропелитового угля Будаговского месторождения в толуоле при сверхкритических параметрах и по влиянию

на этот процесс предварительного механического воздействия. При экстракции бурого угля в толуоле при 400°C и начальном давлении водорода 1 МПа степень превращения ОМУ составила 26-28%. Степень конверсии сапропелитового угля при таких же условиях составила 64%. Применение небольших добавок полярного соразтворителя – воды и доноров водорода – тетралина и этанола позволила достигнуть более высокой степени превращения ОМУ при низком давлении водорода. Предварительная механическая активация угля увеличивала глубину переработки.

**Кислотно-щелочная активация углей** относится к мягкому методу модифицирования и затрагивает в основном надмолекулярную структуру. Используется при экстракции нативных химических соединений, для получения гуминовых веществ, сорбентов, ионитов и комплексообразователей [17,18]. Предварительная обработка неорганическими щелочами и кислотами проводится также при пиролизе углей низкой степени метаморфизма [19-21].

Плотные бурые угли, имеющие в своем составе более 70% гуминовых кислот (ГК) с большим количеством функциональных групп являются перспективными ионообменными материалами, а также могут быть использованы в качестве адсорбентов и комплексообразователей. Обработка бурых углей в щелочной и кислой средах может усилить их ионообменные свойства [17].

В работе [17] проведена химическая модификация углей в мягких условиях и исследовано ее влияние на содержание функциональных групп и ионообменные свойства. В качестве модификаторов использовались 5%-ный раствор соляной кислоты, 25%-ный водный раствор аммиака при 120°C и давлении 0,3-0,4 МПа, осуществлялась последовательная обработка 25%-ным водным раствором аммиака и 10%-ной соляной кислотой, а также 6%-ным раствором едкого натрия, затем 10%-ной соляной кислотой. Показано, что при всех предложенных видах модификации происходит снижение зольности (деминерализация) и увеличение содержания активных кислых групп. Получаемые в результате угольные катиониты характеризуются относительно высокими ионообменными свойствами. Полная статическая обменная емкость увеличивается в 1,2 раза по сравнению с исходным углем.

**Обработка водяным паром** соленого угля Новомосковского месторождения Западного Донбасса проведена в работе [22]. Результаты рентгеноструктурных исследований показали, что в процессе модификации соленых углей водяным паром происходят изменения в структуре ОМУ. Эти изменения в большей степени касаются алифатических фрагментов. Авторы предпола-

гают, что это связано с увеличением содержания кислотных функциональных групп (КФГ) в обработанных паром образцах и с образованием дополнительного количества водородных связей с их участием. В этих условиях адсорбционная способность соленого угля по фенолу увеличивается в 4 раза.

Известно, что традиционная схема получения сорбентов состоит из 2-х стадий: пиролиза углеродсодержащего сырья и активации полученного карбонизата водяным паром с целью развития пористой структуры [23]. В [24-27] выяснено, что щелочные и щелочноземельные металлы оказывает влияние на реакционную способность карбонизатов, являясь структурирующими агентами при карбонизации и катализаторами в процессе активационной обработки угля.

В работе [28] была показана возможность получения нанопористых материалов (НПМ) путем термолиза ископаемых углей с гидроксидами щелочных металлов при температурах 700-900°C. НПМ - углеродные материалы с высокой удельной поверхностью (1000-3000 м<sup>2</sup>/г) и развитой пористой системой, в которой преобладающая доля представлена микропорами, средний диаметр которых 0,4-2 нм, а мезопорами со средним диаметром 2-50 нм, а также субмикropорами (средний диаметр <0,4 нм), по размеру приближающихся к структурным дефектам углеродной решетки [29].

В [30] было изучено влияние предварительной обработки бурого угля Канско-Ачинского бассейна слабыми растворами соляной кислоты с последующей карбонизацией в изотермических условиях при 700°C в течение 2 ч и активацией парами воды при 700-725°C с целью получения нетоксичных и малозольных сорбентов. Показано, что обработка растворами соляной кислоты приводит к уменьшению общей зольности угля в 2-5 раз и при этом практически полностью извлекаются катионы Са и Mg, труднее извлекаются катионы Fe и Al. Среди токсичных микроэлементов хорошо извлекаются катионы Sr, Be, Mn. Труднее извлекаются катионы V и очень тяжело катионы Ni. Однако следует отметить, что карбонизат, полученный из декатионированного угля, малоактивен в процессе паровой активации, а сорбенты, полученные из такого угля, имеют меньший объем пор и удельную поверхность, более низкую сорбционную способность при адсорбции йода и фенола. Исходя из полученных данных, авторы [30] делают вывод, что для приготовления малозольных и нетоксичных сорбентов из декатионированного бурого угля необходима более продолжительная активационная обработка.

**Алкоголиз** является одним из методов предварительной модификации в процессе гидрогенизации углей и при решении проблемы

получения буроугольных битумов. В [31] проведено исследование предварительной обработки углей низких стадий метаморфизма метанолом. При использовании метанола, меченного изотопом углерода  $^{14}\text{C}$  в присутствии бензолсульфоокислоты (БСК) как катализатора было установлено, что метилированию подвержены все структуры ОМУ, однако наибольшее количество метанола реагирует с твердым остатком угля и компонентами гексанового экстракта, соответствующего обессмоленному воску. Известно [32], что в обессмоленных восках преобладают сложные эфиры, меньшую часть составляют кислоты, спирты и углеводороды парафинового ряда с числом углеродных атомов от 16 до 42. Авторы [31] предполагают участие одноатомных спиртов в реакциях, характерных для функциональных групп, содержащихся в бурых углях: этерификации карбоксильных групп, переэтерификации сложных эфиров и других возможных реакций спиртов в кислой среде.

В [33] установлено, что предварительная обработка бурого угля алифатическими спиртами ( $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) в присутствии в качестве катализатора алкилбензолсульфоокислоты приводит к деполимеризации надмолекулярной части ОМУ и увеличивает растворимость углей, позволяя тем самым повысить выход и качество воска. Выход воска составляет 8,3% на сухую массу исходного угля и не требует дополнительной очистки от нерастворимых в бензине соединений и смол. Лучшим алкилирующим агентом является метанол.

В [34] показано, что предварительная обработка метанолом углей низкой стадии метаморфизма (Караканского месторождения Кузбасса и Александрийского месторождения Днепропетровского бассейна) приводит к общему увеличению органической массы, увеличению выхода экстрагируемых веществ (в сумме до 63%), снижению термической стабильности образцов. Исследован состав метанольных, спиртобензольных и гексановых экстрактов модифицированных образцов углей. Показано, что в составе гексанового экстракта, соответствующего обессмоленному воску, отсутствует сера, что свидетельствует о хорошем качестве продукта. Преобладающими реакциями метанола с составляющими ОМУ являются реакции этерификации и переэтерификации. Алкилирование спиртами в присутствии БСК существенно повышает растворимость ОМУ как в органических растворителях (воски, смолы), так и в водных экстрагентах (гуминовые и фульвокислоты).

В [35] разработан способ алкилирования спиртами ОМУ бурых углей без катализатора в низкотемпературной плазме. Для плазмы характерно наличие химически активных частиц:

электронов, ионов, свободных радикалов и др. [36]. С ростом мощности, подводимой к плазме, увеличивается число реакций, в которых может участвовать каждый отдельный тип частиц, селективность процесса при этом падает. В работе [35] степень алкилирующего воздействия в метановой или спиртовой плазме оценивалась по выходу спирто-бензольного экстракта. Минимальный выход экстракта при  $100^\circ\text{C}$  и времени опыта 9 ч составил 33,4% при предварительном измельчении угля до размеров частиц  $< 0,2$  мм. Плазма взаимодействует с надмолекулярной составляющей ОМУ, находящейся на поверхности угольного конгломерата, поэтому глубина алкилирования зависит от величины удельной поверхности. Выход спирто-бензольного экстракта возрастает с увеличением размера частиц до 0,3 мм, а затем падает, так как, по мнению авторов, в реакции не принимает участие масса глубинных слоев ОМУ. Рост выхода связан, по мнению авторов, с увеличением поверхности, контактирующей с плазмой, за счет разрыхления составляющих слоев угольного конгломерата. Показано, что спиртовая низкотемпературная плазма обладает большими алкилирующими возможностями по сравнению с метановой и позволяет превратить примерно 1/3 часть ОМУ бурых углей в растворимые продукты.

**Окисление является** одним из самых распространенных методов воздействия на угли. Окислительная модификация (ОМ) относится к жестким методам химического воздействия. В зависимости от условий происходит деструкция как надмолекулярной структуры, так и угольного каркаса в целом. ОМ применяется как один из методов предварительной модификации при получении адсорбентов [37]. Чем ниже степень метаморфизма перерабатываемого угля, тем шире спектр действия адсорбентов. Используются угли различных марок: от бурых до антрацита.

Испытан ряд окислителей:  $\text{O}_2$  (до  $300^\circ\text{C}$ ) [38,39], водные растворы  $\text{HNO}_3$  ( $20\text{-}100^\circ\text{C}$ ) [40]. Парофазные смеси:  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  ( $140^\circ\text{C}$ ),  $\text{HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$  ( $120\text{-}170^\circ\text{C}$ ) [41], олеум [42]. Все испытанные окислители увеличивают содержание кислородных функциональных групп (КФГ), при этом изменению подвергается также пространственная структура угольного каркаса.

В последние годы внимание ученых привлекает исследование ОМ азотной кислотой при различных температурах и в различных соотношениях с другими окислителями. Роль природы окислителя в процессе ОМ и оценка характера структурных изменений углей при этом изучалась в работах [37,43,44]. Окислению подвергались угли низкой и средней стадии метаморфизма и антрацит, в качестве окислительного агента использовалась азотная кислота и ее смесь с уксусным ангидридом и водой при

различных температурах. Показано, что ОМ азотной кислотой реформирует пространственную и химическую структуру углей. Основной окислительной частью является катион нитрония  $\text{NO}_2^+$ . [45]. Структурные изменения происходят вследствие реакций нитрования, образования КФГ (карбокислых фенольных, эфирных, иногда кетонных), оксидеструкции метильных групп и метиленовых мостиковых связей. В начальной стадии окисления азотной кислотой как промежуточные продукты ОМ образуются соединения включения [44], [46]. Модифицированные угли более реакционно-способны по отношению к активирующим агентам ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ) и образуют адсорбенты в более мягких условиях активации [37]. Предварительная ОМ существенно влияет на выходы целевых продуктов, способствует развитию удельной поверхности, увеличивает пористую систему и адсорбционную поверхность активированных углей. Более предпочтительны окислители, ведущие к накоплению карбокислых групп, способствующих формированию пористой структуры [37].

В [43] исследовали ОМ углей Донбасса различной стадии метаморфизма и бурого угля Александрийского месторождения. Авторами было установлено, что при ОМ ацетилнитратом за время 24 ч уголь полностью переходит в новое вещество – структурномодифицированный уголь (СМУ), инертный по отношению к ацетилнитрату. Исключение составляет бурый уголь, в результате ОМ которого образуется СМУ, медленно реагирующие с ацетилнитратом. При использовании азотной кислоты в окислительных смесях окисление угля почти всегда (за исключением графита) сопровождается увеличением массы, набуханием, выделением  $\text{NO}_2$  - продукта восстановления  $\text{NO}_2^+$  [37].

Один из наиболее эффективных и специфических способов окисления – озонирование. Известно, что обработка ископаемых углей озоно-кислородными и озоно-воздушными смесями приводит к изменению состава, структуры и реакционной способности ОМУ. В [47] исследовано влияние предварительного озонирования на реакционную способность барзасского липтобиолитового угля в процессе его термического растворения в тетралине при заданных температурных режимах. Авторами показано, что степень конверсии озонированного угля в низкотемпературной области (350-375°C) в 2-4 раза выше, чем исходного. В составе образующихся жидких продуктов в 2-2,5 раза меньше доля асфальтенов, что свидетельствует об обогащении жидких продуктов легкими фракциями. Установлено сглаживание этих различий с повышением температуры за счет полного растворения активированных озонем поверхностных слоев

угля и развития процессов вторичного крекинга образовавшихся продуктов.

В [48] исследовано влияние предварительного озонирования углей на их реакционную способность в процессах совместного с синтетическими полимерами превращения в интервале температур 25-100°C в жидкие продукты. Было установлено, что использование в процессе совместного пиролиза с полиэтиленом предварительно озонированных образцов бурого угля Канско-Ачинского бассейна приводит к увеличению степени конверсии ОМУ и выхода жидких фракций. Показано, что более высокую реакционную способность проявляют образцы угля, подвергнутые озонированию при 100°C. Такие образцы отличаются повышенным содержанием кислородсодержащих, в частности карбокислых, функциональных групп. Степень конверсии угля, озонированного в этих условиях в 1,4 раза выше по сравнению с исходным углем. Предварительное озонирование бурого угля увеличивает его реакционную способность и оказывает влияние на процесс деполимеризации макромолекул синтетического полимера при совместных термических превращениях.

Таким образом, анализ литературных данных за последние 10 лет позволяет сделать вывод, что предварительная модификация способствует повышению реакционной способности угольного вещества в результате реформирования пространственной и химической структуры углей. Улучшаются многие показатели: выход и состав целевых продуктов, снижаются температурные пределы процессов переработки и повышается их эффективность. Создаются условия для разработки технологий нового поколения.

#### Литература:

1. Головин Г.С., Родэ В.В., Малолетнев А.С., Лунин В.В.//ХТТ. 2001.-№4.-С.4.
2. Крапчин И.П. //ХТТ.2005.-№1.-С.54.
3. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей М: Недра, 1993.-176 с.
4. Кирда В.С., Хренкова Т.М., Кричко А.А.//ХТТ. 1983.-№6.-С.42.
5. Корочкин Г.К., Мурко В.И., Своров В.А., Горлов Е.Г., Головин Г.С.//ХТТ.2001.-№3.-С.13.
6. Юсупов Т.С., Шумская Л.Г. //ХТТ.2008.- № 5.-С.47.
7. Колесникова С.М., Кузнецов П.Н.//ХТТ.2008.-№2.-С.21.
8. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Семенова С.А.// ХТТ.2007.-№4.-С.3.
9. Залепугин Д.Ю., Тилькунова Н.А., Чернышова И.В., Поляков В.С.// Сверхкритические флюиды: теория и практика.2006.- Т.1,- №1.- С.27.
10. McHugh M.A., Krukonis V.J. Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Butterworth-Heinemann. Boston 1994. 270 p.
11. Yesodharan S. //Current Sci. V.82. N9.P.123.
12. Предтеченский М.Р., Пуховой М.В., Смаль А.Н., Уеума А.О.//ХТТ.2007.-№4.- С.18.

13. Предтеченский М.Р., Пуховой М.В.//ХТТ.2008.- №5.-С.43.
14. Adschiri T., Sato T., Shibuichi H. et al //Fuel.2000.- V.79.- N1.-P.243.
15. Aida T.M., Sato T., Sekiguchi G. et al//Fuel.2002.- V.81.-N4.-P.1453.
16. Востриков А.А., Псаров С.А., Дубов Д.Ю., Федяева О.Н., Сокол М.Я.//ХТТ.2007.-№4.-С.29.
17. Головин Г.С., Лесникова Е.Б., Артемова Н.И., Деметьева О.А.//ХТТ. 1996.-№5.-С.26.
18. Передерий М.А.//ХТТ. 2005. -№1.- С.76.
- 19.Тамко В.А., Саранчук В.И.//ХТТ.2001.-№4.-С.30.
- 20.Тамко В.А., Шевкопляс В.Н.//ХТТ.1996.-№6.-С.43.
- 21.Тамко В.А., Шевкопляс В.Н.//ХТТ.1995.-№5.-С.67.
22. Симонова В.В., Шендрик Т.Г.//ХТТ.2002.-№5.- С.52-64.
23. Карасева М.С., Носкова Ю.А., Передерий М.А. // ХТТ.2006.-№6.-С.63.
24. Freitas V.F., Figueiredo J.L.//Fuel.2001.-V.80.-P.1.
- 25.Lich-Zyu//Fuel.2007.-V.86.-P.1664.
- 26.Lich-Zyu//Fuel.2006.-V.85.-P.1518.
- 27.Wu H., Hayashi J., Chiba T. et al//Fuel.2004.-V.83.- P.23.
28. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А.//ХТТ. 2008.- №4.-С.13.
29. Albiniaк A., Furdin G.,Degin D. et al//Carbon.1996.- V.34.-N11.-P.1329.
30. Кузнецов П.Н., Кузнецова Л.И., Кутихина Е.А. // ХТТ. 2008.-№3.-С.30.
31. Жеребцов С.И., Лозбин В.И., Полубенцева М.Ф. // ХТТ. 2003.-№2.-С.8.
32. Родэ В.В., Тапирова Е.А.//ХТТ. 1981.-№6.-С.43.
33. Лозбин В.И., Липович В.Г., Жеребцов С.И., Ткаченко П.В. Способ получения буроугольного воска. А.с.1675321 СССР//Б.И. 1991.-№33.- С.95.
- 34.Жеребцов С.И.//ХТТ. 2007.-№3.-С.60.
35. Л.И. Щукин, С.И.Жеребцов. М.В.Корниевич, О.А.Скугина.//ХТТ. 2007.- №1.-С.14.
36. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука.-2004.- 496 с.
37. Хабарова Т.И., Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А.// ХТТ. 2000.№1.С 45.
38. Sun I., Hippo E.J.,Marsh H. et al.//Carbon.1997. V. 35 N 35. P. 341.
39. Pis J.J., Parra J.B., De la Puente G. et al. // Fuel. 1998. V. 77.N 6. P.625.
40. Verheyen V., Rathbone R., Jagtoyen M.,Derbyshire F.//Carbon. 1995.V.33. N6.P.763.
41. Daulan C., Lyubchik S.B., Rouzand J.-N., Beguin F. // Fuel. 1998. V.77. N6. P.495.
42. Супруненко О.И., Еремин И.В, Смирнов Р.Н., Лукичева В.П.//ХТТ.1993.-№5.-С.3.
43. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г.,Кучеренко В.А.//ХТТ.2001.№4.С.38.
44. Любчик С.Б., Кладова А.В., Галушко О.Л., Третьяков В.Ф.// ХТТ. 2006. № 5. С.11.
45. Сапунов В.А., Рудаков Е.С., Кучеренко В.А., Гагаринова С.И.//ХТТ.1989.№2.С.62.
46. Рудаков Е.С., Сапунов В.А., Кучеренко В.А.//ХТТ.1991.№2.С.41.
47. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В.//ХТТ.2001.-№5.-С.43.
48. Шарьпов В.И., Береговцева Н.Г., Барышников С.В.//ХТТ.2008.-№3.-С.24.

Рецензент: к.хим.н. Жорупбекова Ж.