

Впервые установлены различия в ходе процессов термодеструкции углей низкой и средней степени метаморфизма разных ГТВ, связанные с удалением и миграцией летучих продуктов, движением пластической массы, конденсацией смол и др. Показано, что для углей средней стадии характерна максимальная величина смещения нелетучей массы (δ_1). Отмечено также закономерное снижение величины δ_1 при переходе от углей типа **в** к **а** независимо от степени метаморфизма.

Результаты исследования процесса перемещения нелетучей массы угольной загрузки при коксовании совместно с данными определения выхода продуктов полукоксования и механических свойств коксов, результатами дифференциального термического анализа и оптической микроскопии однозначно свидетельствуют о значительном влиянии ГТВ на макроструктуру пластического слоя, процессы спекания и коксообразования.

Литература

1. **Bechtel A., Butuzova L., Turchanina O.** Thermochemical and geochemical characteristics of sulphur coals // Fuel Processing Technology, 2002. — № 77–78. — P. 45–52.
2. **Butuzova L., Bechtel A., Turchanina O., Safin V., Butuzov G., Isayeva L.** Organic sulphur as a main index for the low-rank coal genetic type determination // Bulletin of Geosciences, 2005. — № 1. — P. 3–9.
3. **Butuzova L., Bechtel A., Turchanina O., Isajeva L., Matsenko G.** Effect of the coal genetic type on the pyrolysis products composition and structure. Acta Universitatis Carolinae // Geologica, 2001. — № 45 (2–4). — P. 17–22.
4. **Скляр М.Г., Васильев Ю.С., Валтерс Н.А., Солдатенко Е.М., Зубкова В.В.** Исследование процесса формирования монолита кокса // Кокс и химия, 1986. — № 6. — С. 13–17.
5. **Зубкова В.В., Преждо В.В., Скляр М.Г.** Исследование влияния технологических факторов на смещение нелетучей массы угольной загрузки в процессе коксования // Углекимический журнал, 1999. — № 1–2. — С. 30–32.
6. **Zubkova V.** Investigation of influence of interaction between coals in binary blends on displacement of non-volatile mass of coal charge during carbonization // Fuel Processing Technology, 2002. — № 76. — P. 105–119.
7. **Глузман Л.Д., Эйдельман И.И.** Лабораторный контроль коксохимического производства. — М.: Металлургия, 1968.
8. **Turchanina O., Butuzova L., Safin V., Isaeva L.** The possibility of sulphur redistribution in the semi-coking products of low-reduced and reduced coals // Bulletin of Geosciences, 2005. — № 1. — P. 99–103.

Ó Бутузова Л.Ф., Зубкова В.В., Булыга О.С., Исеева Л.Н., Шевкопляс В.Н., 2006

УДК 54-127:551.251.552.57

Бутузова Л.Ф (ДонНТУ), **Шевкопляс В.Н.** (ИнФОВ НАНУ), **Зубцов С.С.** (ДонНТУ)

ПЕРЕТВОРЕННЯ ФУНКЦІЙНИХ ГРУП ОРГАНІЧНИХ РЕЧОВИН В ПРОЦЕСІ ВУГЛЕФІКАЦІЇ

Вперше методом ІЧ-спектроскопії отримані дані, які показують зміни структурно-групового складу первинних продуктів піролізу для широкого ряду твердих паливних копалин від вуглеутворювачів до антрацитів. Показано розходження у вмісті функційних груп вугілля ряду метаморфізму, а також запропоновані найбільш імовірні процеси, що відбуваються з органічною частиною вугілля в процесі вуглефікації.

З усіх фізико-хімічних методів ІЧ-спектроскопія, імовірно, дала найбільш значну інформацію щодо будівлі органічної речовини вугілля. Навіть якщо спектри занадто складні для аналізу деяких індивідуальних сполук, можна отримати якісну інформацію про специфічні структурні фрагменти.

Як об'єкти дослідження у даній роботі було використано смоли бурого вугілля Дніпровського басейну, кам'яного вугілля й антрацитів Донецького басейну, а також торфу і деяких вуглеутворювачів, характеристика яких наведена в таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристика досліджуваних вуглеутворюючих матеріалів та вугілля ряду метаморфізму

Родовище, шахта	Марка вугілля, пласт	Технічний аналіз, %				Елементний аналіз, %		
		W^a	A^d	S_t^d	V^{daf}	C	H	O+N
Лігнін	-		5,2			59,0	6,2	35,0
Торф (Прибалтика)	-		77,7			57,0	6,0	36,0
Торф (Україна)	-		25,6			57,0	6,0	36,0
Деревина (листян.)	-		1,2			50,0	6,0	44,0
Целюлоза	-		0,1			44,3	6,4	49,4
Деревина (хвойн.)	-		0,6			50,0	6,0	44,0
KWB "Turov", Польща	Б	51,0	4,8	3,4	59,1	71,0	4,8	21,1
KWB "Belchatow", Польща	Б	60,1	52,9	2,7	55,4	64,1	5,0	28,2
Новомиргородська, Україна	Б	42,0	25,2	2,9	63,2	65,4	6,1	28,5
Константиновський Розріз, Україна	Б	47,4	10,1	4,1	61,0	66,8	5,8	27,4
Протопопівський Розріз, Україна	Б	48,7	19,6	4,3	59,6	69,6	6,0	18,9
Верболозовський Розріз, Україна	Б	55,6	25,4	2,7	61,3	62,4	5,1	27,6
Канско-Ачинське, Березовське, РФ	Б	13,1	5,8	0,2	45,2	74,3	4,9	20,5
Кураховська	Д, I ₂	5,5	8,6	5,6	43,0	76,1	5,2	14,9
Кураховська	Д, I ₄	9,4	5,3	1,0	37,2	79,3	5,1	13,0
Трудовська	Д, I ₄	1,0	1,6	1,1	37,3	78,4	5,0	14,6
Лідівська	Г, I ₃	1,6	4,6	2,3	38,0	82,2	5,4	10,9
Лідівська	Г, I ₁	1,2	3,1	1,0	35,0	82,7	5,3	11,0
Новатор	Г, K ₅	-	1,5	0,7	35,4	83,5	5,0	10,4
ім. Засядько	Г, m ₃	-	2,5	3,1	35,5	84,3	5,3	7,3
ім. Засядько	Ж, K ₈	-	2,6	4,1	30,5	85,4	5,2	5,3
ім. Засядько	Ж, I ₁	-	8,2	1,1	32,7	86,1	5,4	7,4
Комсомолець	Ж, m ₂	-	15,2	1,2	29,5	87,4	5,3	6,1
ім. Батова	К, K ₈	-	8,3	3,0	22,4	88,6	4,8	3,6
Ясиновська-Глибока	ОС, I ₆	-	7,4	1,7	21,0	88,9	4,5	4,8
ім. Правды	Т, h ₃	-	36,2	3,1	13,5	89,7	4,2	3,0
ім. 60-річчя Сов. України	Т, h ₈	-	12,3	1,2	12,9	90,3	4,3	4,2
№ 20	А, h ₈	-	7,4	1,7	4,0	93,6	2,3	2,4
Прогрес	А, h ₈	-	5,3	1,5	4,2	93,7	1,9	2,9

Смоли одержані в умовах, дозволяючих максимально запобігти утворення вторинних продуктів, тобто при температурі $T_{\text{мак.}}$, що відповідає найбільшій швидкості втрати маси на дериватограмі для кожного з вивчених зразків [1].

ІЧ-спектри отриманих первинних продуктів піролізу вугілля і вуглеутворювачів реєстрували на спектрофотометрі UR-20 в області поглинання 4000–400 cm^{-1} .

Сучасне віднесення смуг поглинання в спектрах вугілля ґрунтується на характеристичності частот, при яких поглинають визначені групи і зв'язки в

індивідуальних сполуках. Такий підхід не дає однозначних результатів, оскільки при тих самих частотах можуть поглинати різні структурні групи. Для найбільш повного витягу інформації зі спектрів вугілля при структурно-груповому аналізі необхідна обґрунтована ідентифікація смуг поглинання та оптимальний варіант виміру їхньої інтенсивності, зв'язаний деякою мірою з вибором базової лінії.

У даній роботі проводили напівкількісні розрахунки інтенсивності різних смуг поглинання досліджуваних смол, з використанням методу локальних базових ліній, який запропоновано авторами роботи [2]. Відносні значення оптичних щільностей визначали, використовуючи як еталон оптичну щільність смуги при 1600 см^{-1} , тому що ця смуга є характерною та яскраво вираженою для зразків усіх досліджуваних речовин і характеризує каркасну структуру їх макромолекул. Саме тому вона використовувалася як внутрішній стандарт для порівняння інтенсивностей різних смуг поглинання і нівелювання можливих погрешностей, зв'язаних з умовами підготовки зразків. Отримані таким чином відносні значення оптичних щільностей смуг поглинання досліджуваних зразків вугілля використовували для характеристики процесів піролізу та метаморфізму.

Область ІЧ-спектру $3700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ характеризує валентні коливання різних типів гідроксильних груп. У смолах вугілля відсутні вільні, а також зв'язані слабким зв'язком ОН-групи, які поглинають при $3620\text{--}3540\text{ см}^{-1}$. З ростом ступеня метаморфізму відбувається зменшення інтегральної інтенсивності смуги поглинання валентних коливань ОН-груп (рис.1).

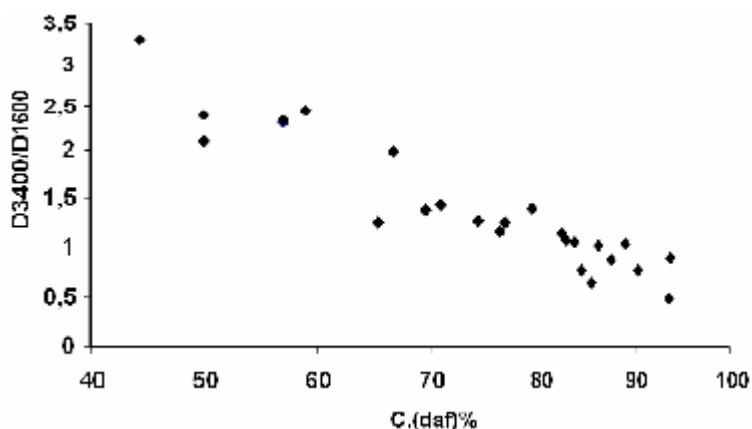


Рис. 1. Залежність відносної оптичної щільності смуги поглинання при 3400 см^{-1} від вмісту вуглецю.

Це пов'язано з процесами дегідратації і декарбонізації, що відбуваються та супроводжуються зниженням вмісту кисню в органічній масі вугілля. Паралельно відбувається зміна частоти основного максимуму зазначеної смуги поглинання — він зміщується в зону менших хвильових чисел. У вугіллі та рідких продуктах його переробки виділяють кілька типів ОН-

груп, пов'язаних водневим зв'язком різної сили, що зв'язано з наявністю численних різних по складу і структурі асоціатів. З ростом стадії метаморфізму відбувається перебудова системи водневих зв'язків, змінюється характер ОН-груп, росте кількість останніх, що беруть участь в утворенні найбільш міцних асоціатів. Важливо відзначити, що для ряду спектрів, наприклад, для спектрів смол торфів і деякого вугілля, помітне розщеплення максимуму даної смуги поглинання. Аналогічне розщеплення спостерігається й у спектрах вихідного вугілля. Воно характеризує структуру внутрішніх (3100 см^{-1}) та поверхневих (3400 см^{-1}) шарів частинок твердого палива. Ці дані свідчать на користь гіпотези про те, що структура первинних смол у більшому чи меншому ступені відповідає структурі вихідного вугілля [3].

В досліджуваних сполуках мається карбонільна група. Поглинання, викликане валентними коливаннями $\text{C}=\text{O}$ зв'язку, є одним з найбільш інтенсивних у спектрі. Точне положення цієї смуги може служити джерелом кошовної інформації про характер карбонільної групи. Вуглехіміки вважають,

що в області $1725\text{--}1700\text{ см}^{-1}$ поглинають $\text{C}=\text{O}$ групи насичених аліфатичних кислот, а в області $1700\text{--}1680\text{ см}^{-1}$ — ароматичні карбонільні сполуки [4]. Деякі автори [3] розрізняють у вугіллі два типи груп $\text{C}=\text{O}$ у залежності від їхньої здатності утворювати H -зв'язки: пов'язані водневими зв'язками, що поглинають при 1690 см^{-1} , та відносно вільні, які поглинають при 1730 см^{-1} .

На спектрах усіх досліджуваних у дійсній роботі смол виділяється характерна смуга поглинання при 1700 см^{-1} . Ми вважаємо її відповідальною за коливання карбоксильних груп, а також карбонільних груп в альдегідах, кетонах, хіноїдних структурах та складних ефірах. Так як у спектрах первинних смол відсутня смуга поглинання при 1730 см^{-1} чи ж є слабкою і реєструється на фоні більш сильного поглинання при 1700 см^{-1} , можна вважати, що більша частина $\text{C}=\text{O}$ груп у первинних смолах представлена групами, які зв'язані водневим зв'язком. Зміна вмісту $\text{C}=\text{O}$ груп у ряді вуглеутворення проходить через максимум для бурого вугілля з $\text{C}^{\text{daf}}=65\text{--}70\%$ (рис. 2). В області $1715\text{--}1705\text{ см}^{-1}$, як вказувалося вище, поглинають насичені карбонільні сполуки [5].

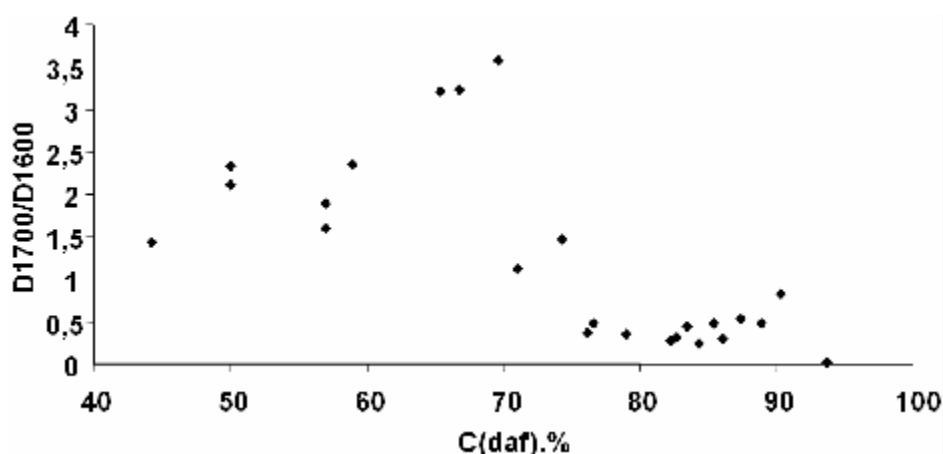


Рис. 2. Залежність відносної оптичної щільності смуги поглинання при 1700 см^{-1} від вмісту вуглецю.

Спряження з подвійним зв'язком чи ароматичним кільцем приводить до зміщення цієї смуги в область менших хвильових чисел (до 1655 см^{-1}). На спектрах усіх речовин досить чітко просліджується смуга 1655 см^{-1} . Автори роботи [6] переконливо довели, що вона відповідає карбонілам, що утворюються при окислюванні мостикових структур $\text{Ar-CH}_2\text{-Ar}$.

З рис. 1 та 2 випливає, що на стадії торфоутворення і на низької стадії метаморфізму відбувається зменшення вмісту кисню, в основному, за рахунок OH -груп, які в цьому випадку є переважною формою кисеньвмісних сполук. Вміст карбонільних груп у ряді досліджуваних сполук змінюється по кривій з екстремумом в області бурого вугілля. Подальше перетворення структури пов'язане з поступовим видаленням кисеньвмісних груп з каркаса і нерегулярної частини, що веде до накопичення ненасичених фрагментів. $\text{C}=\text{O}$ зв'язки, що залишилися, імовірно, беруть участь у системі поліспряження.

В області $700\text{--}900\text{ см}^{-1}$ виявляються позаплощинні деформаційні коливання C-H -зв'язків ароматичного кільця різного ступеня і характеру заміщення. Спектр вугілля, зазвичай, характеризується трьома максимумами в цій області частот — біля 870 , 820 , 750 см^{-1} , що вказує на присутність відповідно одного ізольованого, двох і трьох-чотирьох сусідніх атомів ароматичного водню.

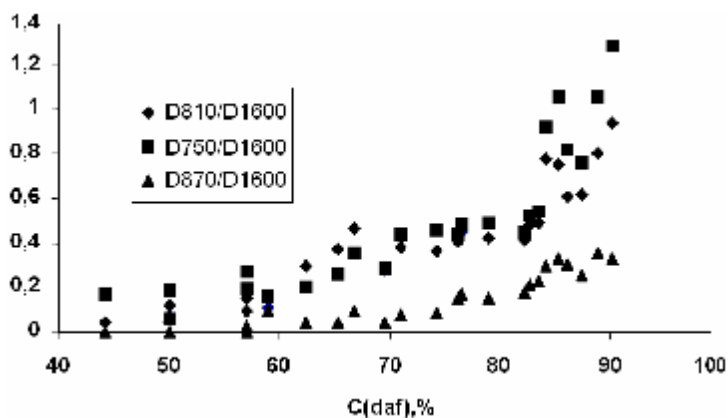


Рис. 3. Залежності відносних оптичних щільностей смуг поглинання деформаційних коливань C-H_{ар} зв'язків від вмісту вуглецю.

конденсованості ароматичних кластерів. Природно, видалення кисеньвмісних та аліфатичних компонентів усуває стеричні перешкоди до формування плоских лінійних вуглецевих сіток з одним поруч стоячим атомом водню. Відносно збільшення інтенсивності смуг поглинання C-H_{ар} зв'язків частково зв'язано також зі зменшенням інтенсивності C=C смуг внаслідок зменшення їхньої полярності через утрату кисеньвмісних замісників (рис. 2).

Для бурого вугілля з вмістом C^{daf} від 60 до 70% спостерігається інтенсивна смуга 710 см⁻¹ і слабка смуга при 722 см⁻¹, які не характерні для торфів, а також вугілля різних стадій метаморфізму. Є підстави стверджувати, що вони відповідають поглинанню монозаміщених похідних бензолу. Для цього ж вугілля інтенсивність смуги 810 см⁻¹ вище, ніж 750 см⁻¹, що також виділяє їх із усієї групи. Можливо, для бурого вугілля характерний переважно гексагональний спосіб упакування кілець.

Для вугілля марок Д і Г спостерігається приблизно однакова відносна інтенсивність смуг поглинання в області 750-900 см⁻¹, яка різко збільшується для більш високометаморфізованих зразків (максимальна в області з C^{daf}=85-90%). Вцілому синхронна зміна інтенсивностей даних смуг свідчить про аналогію засобів упакування ароматичних шарів вуглецю в каркасній структурі вугілля різної стадії метаморфізму і про присутність ароматичних вуглеводнів з різною кількістю (1-4) незаміщених атомів водню.

Область 3000 — 2800 см⁻¹ характеризує симетричні й асиметричні валентні коливання C_{ал}-H-зв'язків в алкільних радикалах, а деформаційні коливання цих груп розташовані при 1440 і 1380 см⁻¹. Смуги при 2950-2930 см⁻¹ викликані асиметричними, а максимум при 2860-2850 см⁻¹ — симетричними валентними коливаннями метильних і метиленових груп.

Зміна інтенсивності зазначених смуг поглинання в ряді метаморфізму описується кривою, що має 2 максимуми: перший — в області бурого і другий — в області спікливого вугілля (рис. 4-5).

Для пояснення цього цікавого явища необхідно використовувати існуючі уявлення про структурні перетворення органічної маси материнської речовини в процесі вуглеутворення. Питання про характер цих перетворень остаточно не вирішено. Однак, дослідження останніх років показують, що механізм утворення твердих палив можна вцілому представити як сукупність процесів розпаду, конденсації і поліконденсації з одночасним відщипленням молекул H₂O, CO₂, CH₄.

У зразках з низьким вмістом вуглецю є високий ступінь заміщення ароматичного водню (смуга при 870 см⁻¹ практично відсутня). У ряді вуглефікації простежується характерне збільшення інтенсивності всіх смуг поглинання C-H_{ар} зв'язків смол (рис. 3). Причому співвідношення інтенсивностей окремих смуг у ряді в цілому наступне: 870 < 810 < 750. Ці дані свідчать про зміну ступеня

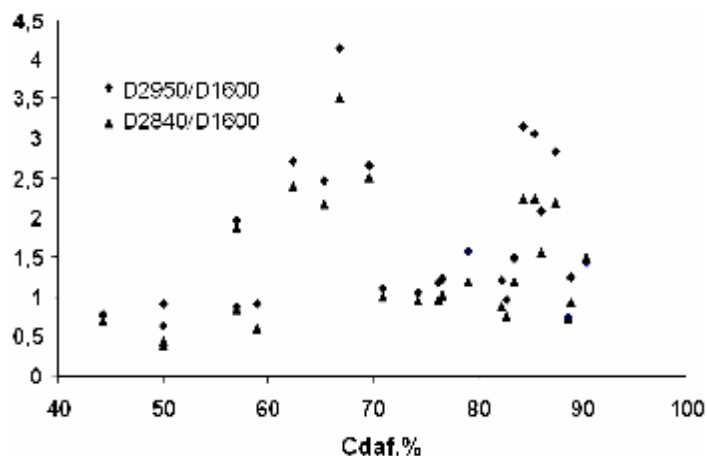


Рис. 4. Залежності відносних оптичних щільностей смуг поглинання валентних коливань $C-H_{ал}$ зв'язків від вмісту вуглецю.

при різній температурі і тиску без доступу повітря, що становить особливий інтерес для розуміння первинних процесів, що приводять до утворення тих чи інших продуктів. Можна припустити, що на стадії раннього метабенезу при невисоких температурах і невеликих зануреннях, основними процесами є процеси видалення води і кисеньвмісних газів (дегідратація і декарбоксілювання). Дійсно, на стадії бурого вугілля спостерігається максимальний відносний вміст активних кисеньвмісних (OH , $C=O$, $COOH$) і аліфатичних груп. При цьому в бурому вугіллі переважає карбонільна форма кисню, а в кам'яному — гідроксильна.

На стадії жирного вугілля кількість кисневмісних, насамперед, карбонільних груп досягає мінімального значення, а вміст насичених $C_{ал}-H$ зв'язків — максимальний, тобто процеси, що приводять до виділення метану й інших вуглеводнів, напевно, ще не спостерігаються. На користь даного припущення свідчить той факт, що при нагріванні торфу помітне утворення цих речовин має місце при

температурі вище $250^{\circ}C$ [8]. Вищевикладене цілком погоджується з результатами, представленими на рис. 1–5 і даними про фізико-хімічні властивості вугілля. Область 86% C, як відомо, характеризується максимумом виходу рідких продуктів при екстракції в піридині, максимумом виходу рідких продуктів при гідрогенізації, мінімумом в'язкості по Гізлеру [9].

Головна відмінність високометаморфізованого вугілля полягає в найменшому відносному вмісті кисеньвмісних і аліфатичних груп і найбільшому вмісті ароматичного водню. Цілком певно, що, починаючи із середньої стадії, переважають процеси видалення аліфатичних і ароматичних смол, тобто найбільшим змінам піддається периферійна частина середньостатистичної

Відповідно до схеми Мазора [7], на торф'яній стадії основними є біохімічні процеси, а утворення вугілля ряду метаморфізму відбувається, насамперед, під впливом фізико-хімічних процесів в умовах занурення матеріалу на все більшу глибину при температурі до $300^{\circ}C$ і тиску до 30 МПа для антрацитів та при температурі до $450^{\circ}C$ і тиску до 40 МПа — для метаантрацитів. Отже, на різних стадіях вуглеутворення органічні речовини піддаються термодеструкції

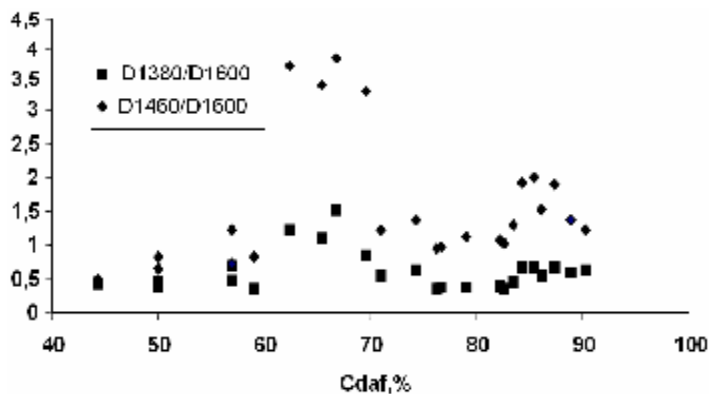


Рис. 5. Залежності відносних оптичних щільностей смуг поглинання деформаційних коливань $C-H_{ал}$ зв'язків від вмісту вуглецю.

структурної одиниці ОМВ, а на стадії антрацитів — відбувається перетворення ядерної частини.

Широка область 1300–1000 cm^{-1} містить смуги поглинання валентних коливань С-О-, С-S- зв'язків у кільцях, ефірних та тіоефірних групах. Чітке поглинання при 1240-1280 cm^{-1} зв'язують з наявністю мостикового кисню і сірки. Вміст мостикових груп з метаморфізмом зменшується, тобто зростає зі збільшенням виходу летких (рис. 6). Однак, зміна їхньої частки в загальній кількості кисеньвмісних груп має екстремальний характер (рис.7).

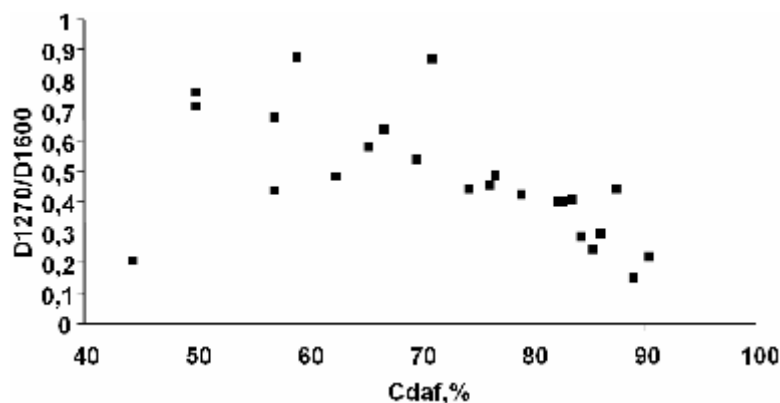
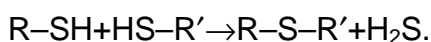
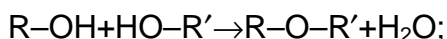


Рис. 6. Залежність відносної оптичної щільності смуги поглинання при 1270 cm^{-1} від вмісту вуглецю.

відносний вміст яких максимальний для бурого і мінімальний для кам'яного вугілля з $C^{daf}=76-84\%$. Ці дані свідчать про те, що на стадіях діагенезу і катагенезу (утворення бурого вугілля) відбувається гідролітичне розщеплення С-О-С, С-S-С груп, а в процесі метаморфізму (аж до середньої стадії) їхній вміст зростає внаслідок реакцій:



Дослідженнями поводження кисеньвмісних груп різних видів вугілля при піролізі, показано, що процеси, які призводять до виникнення пластичного стану, пов'язані з розпадом валентних зв'язків, головним чином, ефірних і тіоефірних в діарильних і бензіларильних структурах.

Єдиний тип зв'язку між окремими фрагментами, очевидно, є причиною щодо підвищеної деструкції макромолекули цих видів вугілля при нагріві, що призводить до виділення великої кількості низькомолекулярних речовин, подібних щодо складу і розмірів. Вони формуються і накопичуються в рідкій фазі пластичного стану.

Зразки вугілля з меншим ступенем вуглефікації містять інший тип зв'язку між групами в макромолекулах, що обумовлює інший механізм термічної деструкції, пов'язаний не тільки з розпадом діарильних, бензілефірних і тіоефірних зв'язків.

Як бачимо з рисунка, буре вугілля відрізняється мінімальним відносним вмістом С-О-, С-S- груп, який різко збільшується при переході до кам'яного вугілля марок Д і Г, досягаючи максимуму для жирного вугілля. Отже, ефірні і тіоефірні групи поводяться протилежним образом у порівнянні з активними С=О, СООН групами,

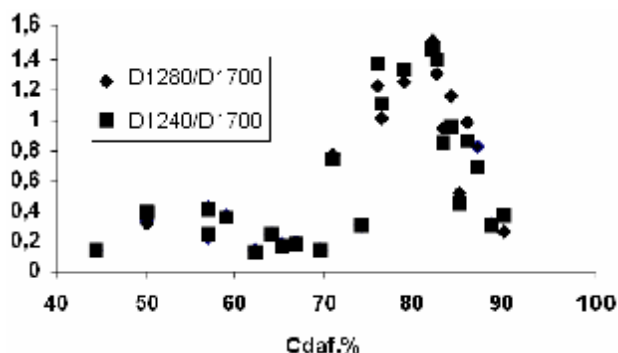


Рис. 7. Зміна відносного вмісту ефірних груп в загальній кількості кисеньвмісних груп в процесі вуглефікації.

Таким чином, отримані дані показують найважливішу роль мостикових ефірних і тіоефірних груп у процесах зшивання макромолекул ОМВ.

Висновки

У даній роботі запропоновано новий підхід, що дозволяє одержати коштовні дані про структурні особливості органічної речовини вугілля. Отримані смоли з вугілля ряду метаморфізму та вуглеутворювачів при температурі, що за даними дериватографії відповідає температурі власне розкладання найменш стійкої частини органічної маси. Це запобігає вторинним перетворенням первинних продуктів деструкції вугілля і дозволяє одержати продукти, які краще відбивають особливості будови вихідної речовини вугілля.

Вперше методом ІЧ-спектроскопії отримані дані, які показують зміни структурно-групового складу первинних продуктів піролізу для широкого ряду твердих паливних копалин від вуглеутворювачів до антрацитів. Показано розходження у вмісті фінкційних груп вугілля ряду метаморфізму, а також запропоновані найбільш імовірні процеси, що відбуваються з органічною частиною вугілля в процесі вуглефікації.

Встановлено, що відносний вміст кисеньвмісних та аліфатичних груп по відношенню до вмісту ароматичних С=C зв'язків змінюється у досліджуваному ряді по кривій, яка має 2 екстремуми: перший — в області бурого вугілля, а другий — в області вугілля середньої стадії метаморфізму.

Для бурого вугілля згаданий екстремум пов'язаний з максимальним відносним вмістом активних кисеньвмісних та аліфатичних груп, а для спіктивного вугілля — з максимальним відносним вмістом $C_{ал}-H$ зв'язків і мостикових С-O-C та С-S-C груп.

Вцілому, зміна вмісту ефірних та тіоефірних груп здійснюється антибатно зміні вмісту активних кисеньвмісних груп. Це свідчить про провідну роль в процесі вуглеутворення реакцій гідролізу та конденсації, які призводять відповідно до утворення або розщеплення ефірів та тіоефірів.

Виявлено, що з метаморфізмом відбувається зміна ступеня конденсованості ароматичних кластерів, що призводить до зміни засобу упакування ароматичних кілець.

Література

1. Шевкопляс В.Н., Галушко Л.Я. Спосіб визначення виходу продуктів піролізу з вугілля. Пат. України 68874 А // Промислова власність, 2004. — № 8.
2. Примеров В.П., Попов В.К., Бутакова В.И., Русьянова Н.Д. //Химия тв. Топлива, 1989. — № 5.
3. Русьянова Н.Д., Попов В.К., Бутакова В.И., и др. Параметры, характеризующие изменение структуры основной органической массы углей в процессе метаморфизма //Структура и свойства углей в ряду метаморфизма: Сб. науч. тр. — Киев: Наук. думка, 1985. — 132 с.
4. Fuller M. and oth. //Fuel, 1982. — V. 61. — № 6. — P. 529–536.
5. Conley R.T. Infrared spectroscopy. — Allyn and Bacon, inc. Boston, 1972. — 355 p.
6. Philip B. Fourier transformation infra-red studies of coal. // Fuel, 1983. — V. 62. — № 9. — P. 1003–1008.
7. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологи горючих ископаемых. — М.: Химия, 1990. — 288 с.
8. Химия и переработка угля / В.Г. Липович, Г.А. Калабин, И.В. Калечиц и др. — М.: Химия, 1988. — 336 с.
9. Кричко А. А., Гагарин С.Г, Скрипниченко Г.Б. Характер химических связей в углях и их реакционная способность // Структура и свойства углей в ряду метаморфизма: Сб. науч. тр. — Киев: Наук. думка, 1985. — 132 с.

Ó Бутузова Л.Ф., Шевкопляс В.Н., Зубцов С.С., 2006