

В. А. Тамко, Т. Г. Шендрик, И. И. Швец

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОЙ МОДИФИКАЦИИ БУРОГО УГЛЯ НА ЕГО СОВМЕСТНЫЙ ТЕРМОЛИЗ С ЖИДКИМИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИМИ ОТХОДАМИ

Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины, г. Донецк  
Донецкий национальный технический университет

На примере термоллиза ( $800^{\circ}\text{C}$ ) смесей бурого угля с жидкими углеродсодержащими отходами изучено влияние обработки (модификации) исходного угля 3–5%-ным раствором серной кислоты на выход и свойства продуктов из исследуемых смесей. Показано, что кислотная модификация бурого угля перед его смешиванием с отходами приводит к увеличению выхода твердого продукта термоллиза (со-карбонизата), уменьшению его зольности и повышению прочности.

### Введение

Энергетическая независимость нашей страны, ее экономические и экологические проблемы требуют создания и внедрения в производство новейших технологий переработки имеющихся сырьевых и энергетических ресурсов в продукты, необходимые для различных отраслей промышленности. Технологии должны быть комплексными, безотходными и при этом должны учитывать весь потенциал, заложенный природой в конкретном сырье.

Рассмотрим это на примере бурого угля (БУ) Украины, так как данная работа в дальнейшем будет касаться его переработки. Чтобы приступить к созданию технологии, а затем производства по переработке бурого угля, необходимо как можно подробнее знать возможности его энергетического и химического потенциала. Очевидно, что бурые угли Украины нерационально использовать без подготовки (в нативном виде) в качестве энергетического сырья, так как они очень влажные, низкокалорийные, в составе их органической массы много кислородсодержащих соединений. Эти угли высокосернистые, а их структура слабопорядочена в сравнении с каменными углями и антрацитами. Но бурые угли ценны тем, что в них содержится значительное количество битума (буроугольного воска), гуминовых кислот и ряд ценных микроэлементов. Поэтому, при создании технологии и организации производства по их переработке и использованию необходимо эти особенности учитывать.

В Украине имеются значительные запасы бурого угля, основные залежи которых сконцентрированы в Днепробассе. Всего по зарегистрированным 79 месторождениям на 01.01.1985 г. оп-

ределены запасы категорий  $A+B+C_1+C_2+P_1+P_2+P_3$  в количестве 4497 млн. т. Кроме того, резерв забалансовых запасов составляет 572 млн. т и некондиционных ресурсов — 961 млн.т. [1]. Кроме Днепробасса в Днепроовско-Донецкой впадине имеются крупные буроугольные месторождения: Новодмитриевское — 390 млн. т. и Сула-Удайское — 505 млн.т. Необходимо также упомянуть о довольно больших запасах горючих сланцев в Украине.

С другой стороны, для нашей страны характерна высокая концентрация различных углеродсодержащих (в том числе жидких) отходов (УСО). Отходы образуются и хранятся в больших количествах на нефтехимических, коксохимических заводах, предприятиях химической промышленности, в портах, на предприятиях железной дороги, в сельском хозяйстве, на производствах, перерабатывающих сельскохозяйственную продукцию и др.

Поэтому актуальными являются исследования, направленные на создание технологий совместной переработки природных низкосортных углеродных ресурсов (бурые, сернистые, соленые угли, сланцы) и углеродсодержащих отходов в продукты, которые Украина вынуждена импортировать: нефтепродукты, газ, химические вещества, удобрения, растворители, сорбенты и др.

Наша работа направлена на изучение и установление закономерностей совместной переработки бурых углей (далее БУ) и жидких углеродсодержащих отходов (УСО) различных производств.

Одним из важных направлений переработки углеводородного сырья являются способы, основанные на его способности подвергаться деструкции при нагревании в определенных условиях (пиролиз, термоллиз) с образованием облагороженных

продуктов различного агрегатного состояния и назначения.

В работах [2–10] показано, что существует возможность влиять на протекание термодеструкции углей с помощью различных химических веществ, например, предварительной обработкой углей слабыми растворами неорганических кислот (в частности, соляной кислотой) [3–4]. Установлено также, что такая обработка углей улучшает способность углей к спеканию и коксованию. С помощью щелочной обработки углей можно влиять на выход и качество жидких продуктов при их термоллизе [6–8]. В работах [9–10] показано, что с помощью импрегнирования бурого угля щелочами можно получать нанопористые сорбенты с высокой удельной поверхностью ( $>1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и развитой системой микропор. Влияние химической модификации на совместную конверсию углей и углеродсодержащих отходов изучено гораздо слабее.

В данной работе приведены результаты исследований совместного термоллиза смесей бурого угля и жидких УСО, а также показана возможность влиять на выход жидких продуктов, газа и твердого продукта (карбонизата) с помощью кислотной модификации угля.

### **Экспериментальная часть**

#### *Характеристика образцов*

В работе использовали бурый уголь Константиновского разреза Александрийского месторождения. Отбор представительных проб БУ, их дробление и рассев на фракции с размером частиц 0,5–1,0; 1,0–2,0; 2,0–3,0 мм проводили в соответствии с требованиями ДСТУ 4096-2002. Технический и элементный анализ исследуемого БУ:  $W^a=12,4\%$ ;  $A^d=10,3\%$ ;  $V^{daf}=57,6\%$ ;  $S^d=2,9\%$ ;  $C^{daf}=70,4\%$ ;  $H^{daf}=6,0\%$ ;  $(S+N+O)^{daf}=23,6\%$ .

В качестве жидких УСО использовали отходы коксохимических заводов (КХЗ): смола Авдеевского КХЗ (далее САКХЗ); пек из этой смолы (далее ПАКХЗ); кислая смолка Макеевского КХЗ (далее КСМКХЗ); фусы (далее ФМКХЗ); полимеры (далее ПМКХЗ); а также смывочные нефтяные отходы (далее СНО) из

промывочно-пропарочных станций (ППС) Одессы (далее СНОо) и порта Мариуполь (далее СНОм). Характеристика жидких УСО приведена в табл. 1. Для обработки (модификации) БУ использовали серную кислоту (ГОСТ 4204-77).

#### *Методика приготовления модифицированного БУ и его смесей с жидкими УСО*

Для кислотной обработки БУ использовали 3,0–5,0%-ный водный раствор серной кислоты в массовом соотношении уголь: раствор кислоты – 1:2,5. В круглодонную колбу загружают рассчитанное количество определенной фракции исследуемой пробы угля и раствора кислоты. Объем смеси не превышает 2/3 объема колбы. Колбу закрывают обратным холодильником и нагревают до температуры кипения ( $101\text{--}102^\circ\text{C}$ ), смесь кипятят в течение 30–60 мин. После остывания раствор сливают, а модифицированный БУ (далее МБУ) промывают водой до  $\text{pH}=7,0$ . После этого МБУ высушивают при  $100\text{--}105^\circ\text{C}$  в течение 1–2 ч и используют для дальнейших исследований.

Для составления смесей твердый компонент: жидкое УСО использовали фракции БУ (МБУ) с размером частиц 0,5–3,0 мм. Исследуемые смеси готовят в определенных весовых соотношениях. Для этого отвешивают рассчитанное количество компонентов и тщательно смешивают их при температуре  $80\text{--}90^\circ\text{C}$  (в течение 30–60 мин) до получения однородной рассыпающейся массы. Смесь выдерживают при комнатной температуре в течение суток, после чего ее используют для дальнейшей переработки.

#### *Методика проведения термоллиза*

Термодеструкцию исследуемых смесей проводили в лабораторной установке со стационарным слоем, без доступа воздуха. Нагревание реактора проводится с помощью электрической печи. Суммарная мощность печи 4 кВт. Установка снабжена приборами, обеспечивающими возможность регулирования скорости нагревания, контроль за температурой и давлением в реакторе.

Исследуемый образец массой 25–150 ( $\pm 0,1$ ) г загружают в реактор, герметично закрывают крышкой. К штуцеру отвода парогазовой

Таблица 1

**Характеристика используемых жидких отходов УСО**

Характеристика жидких УСО		САКХЗ	КСМКХЗ	ФМКХЗ	ПМКХЗ	СНОм	СНОо
Содержание воды		–	19,5	10,0	–	–	10,0
рН раствора		–	1–2	7–8	–	–	7–8
фракционный состав	$<170^\circ\text{C}$	–	0,6	0,9	4,0	–	–
	$170\text{--}250^\circ\text{C}$	12,0	9,5	11,5	11,0	18,7	–
	$250\text{--}300^\circ\text{C}$	14,0	18,4	14,0	30,0	19,3	7,6
	$>300^\circ\text{C}$	74,0	71,5	73,6	55,0	62,0	92,4
Содержание твердого остатка (зола), %		40,3	0,1	55	0,6	0,4	0,2
Плотность отходов, $\rho \text{ г/см}^3$		1,15	1,15	1,30	1,10		
Элементный состав отходов, %	С	92,0	75,9	88,6	86,6		
	Н	5,7	4,9	5,5	5,3		
	О+N+S	2,3	19,2	5,9	8,1		

смеси присоединяют систему холодильников с колбой для сбора жидких продуктов и емкостями для сбора газа. К собранной установке подсоединяют вакуумный насос и откачивают из системы воздух, создавая разрежение 50 мм. рт. столба. Скорость нагрева устанавливается с помощью автотрансформатора. Температуру в реакторе измеряют с помощью платино-родиевой термопары, давление — с помощью манометра. Начало температуры разложения исследуемого образца определяют по изменению давления в реакторе. После этого открывают кран отвода парогазовой смеси. Она проходит через систему холодильников, где происходит разделение ее на жидкие продукты (ЖП) и газ. ЖП собираются в колбе, а газ поступает в газосборник, после чего измеряется его объем, а с помощью хроматографа его состав. Отбор проб газа проводится через каждые 50–100°C. При достижении заданной температуры термоллиза с помощью автотрансформатора пробу выдерживают в изотермических условиях необходимое время. Определяют выходы продуктов термоллиза из исследуемой пробы: жидких продуктов и карбонизата — весовым методом, выход газа — путем расчета, основанного на измерении его объема и определении состава.

Термоллиз исследуемых образцов проводят при температуре  $800 \pm 5^\circ\text{C}$ , времени изотермической выдержки 30 мин и скорости подъема температуры  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

#### Результаты и их обсуждение

В табл. 2 приведены результаты совместного

термоллиза смесей бурого угля и жидких УСО нефтехимического и коксохимического производства. Показано влияние кислотной модификации БУ на выход жидких продуктов, газа и карбонизата при термоллизе исследуемых смесей.

Данные табл. 2 свидетельствуют, что выход продуктов при совместном термоллизе исследуемых смесей зависит как от природы используемого УСО, так и от его содержания в смеси. Жидкие продукты более активно выделяются при термоллизе смесей, в которых в качестве УСО используются нефтяные отходы. Так, в случае смеси БУ и СНОм в соотношении 66%:34% выход жидких продуктов составил 29 мас.% смеси, в случае смеси БУ и САКХЗ — 21%, исходного угля — всего 10%. Выход продуктов термоллиза смесей БУ и СНО зависит также от природы нефтеотхода и его фракционного состава. При использовании смеси, содержащей 34% нефтеотхода из Мариупольского порта, выход жидких продуктов составил 29%, а из Одесского — 21%. Выход карбонизата при этом составил соответственно 40% и 44%. Данные табл. 2 показывают, что при термоллизе смесей, в которых в качестве УСО используются жидкие отходы КХЗ, более активно образуются твердые карбонизованные остатки. Выход карбонизатов из смесей, в которых содержится 34% УСО, составил: для смеси БУ и СНОм — 40%, для смеси БУ и СНОо — 44%, для смеси БУ и САКХЗ — 55%.

Таким образом, представленные результаты

Таблица 2

Выход продуктов термоллиза смесей из бурого угля и жидких УСО, при температуре  $800^\circ\text{C}$  и времени изотермической выдержки — 30 мин

Исходные вещества (смеси)	Содержание в смеси, %		Выход продуктов термоллиза, %			
	БУ	УСО	жидкие		газ	карбонизат
			углеводороды	пирогенетическая вода		
БУ	100	–	10	5	34	51
МБУ	100	–	12	4	30	54
СНО(м)	–	100	79	–	19	2
СНО(о)	–	100	74	–	22	4
СУКХЗ	–	100	–	–	–	–
БУ:САКХЗ	66	34	21	4	20	55
БУ:СНОо	66	34	24	3	29	44
БУ:СНОм	75	25	21	3	31	45
	66	34	29	3	28	40
	55	45	37	3	25	35
	45	55	45	3	23	29
	30	70	54	2	24	20
МБУ:СНОм	66	34	28	3	26	43
МБУ:СНОо	66	34	21	3	27	49
МБУ:САКХЗ	66	34	17	4	19	60
МБУ:пек	75	25	8	5	21	66
МБУ:КСМКХЗ	66	34	15	4	21	60
МБУ:ФМКХЗ	66	34	17	4	18	61
МБУ:ПМКХЗ	66	34	28	4	23	45

показывают, что использование УСО в процессе совместного термоллиза с БУ позволяет в более широких пределах варьировать выход, состав продуктов, и по всей вероятности, их свойства.

Применение кислотной модификации одного из компонентов смеси — бурого угля — позволяет увеличить выхода твердого продукта. Выход карбонизата из смеси АБУ, обработанного раствором серной кислоты, и САКХЗ повышается на 5% по сравнению со смесью, в которой используется БУ без кислотной обработки.

На рис. 1 приведена зависимость выхода жидких продуктов и карбонизата от содержания в

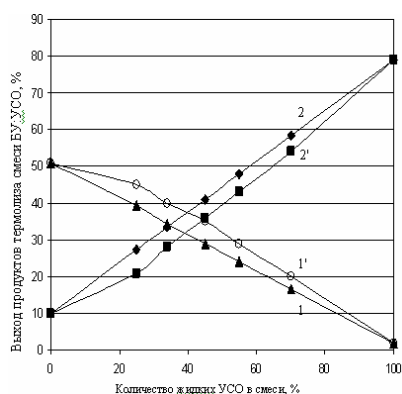


Рис. 1. Зависимость выхода жидких продуктов и карбонизата при термоллизе смесей МБУ:СНОм от содержания в смеси СНОм: 1 — теоретический (аддитивный) выход карбонизата при термоллизе смесей МБУ:СНОм; 1' — экспериментальный выход карбонизата при термоллизе смесей МБУ:СНОм; 2 — теоретический выход жидких продуктов при термоллизе смесей МБУ:СНОм; 2' — экспериментальный выход жидких продуктов при термоллизе смесей МБУ:СНОм

смеси жидкого УСО. Зависимости 1 и 2 показывают выход продуктов в случае, если компоненты смеси термоллизуются независимо друг от друга, и их вклад в выход продуктов определяется простой суммой выходов (теоретический или аддитивный выход). Зависимости 1' и 2' характеризуют реальный процесс, когда компоненты взаимодействуют, а выход продуктов существенно отклоняется от аддитивного.

Так, при независимом термоллизе компонентов смеси БУ:СНОм, взятых в количествах, соответствующих их соотношению в смеси (66%:34%), выход жидких продуктов составлял бы в сумме 33,5%, в то время как при совместном термоллизе данной смеси их выход составил 29%, при этом выход карбонизата — 40% вместо теоретических 34,3%.

Данные табл. 2 и рис. 1 позволяют заключить, что кислотная модификация БУ интенсифицирует протекание конденсационных процессов при термоллизе смесей БУ и УСО, приводящих к преимущественному образованию твердого продукта — карбонизата. При этом выход карбонизата зависит от природы используемого УСО. Более значительное увеличение его выхода наблюдается при термоллизе смесей, в которых в качестве УСО используются жидкие отходы коксохимического производства. Для этих отходов характерно высокое содержание углерода, пониженное (по сравнению с нефтеотходами) содержание водорода, т.е. большая степень ароматичности.

Далее рассмотрено совместное влияние природы используемого жидкого УСО и кислотной модификации БУ на свойства карбонизатов, образующихся при термоллизе смесей БУ:УСО. Эти знания важны для определения возможностей даль-

Таблица 3

Свойства карбонизатов, полученных при термоллизе БУ, МБУ и их смесей с жидкими УСО (800°C, время изотермической выдержки 30 мин)

Исследуемый карбонизат	Выход карбонизата, % от смеси	Зольность карбонизата, А <sup>d</sup> , %	Прочность на раздавливание, МПа	Твердость на истирание (по Гинсбургу), мг	Удельная поверхность, S <sub>БЕТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
Карбонизата из БУ	51	22	2,5	23	94
Карбонизат из смеси БУ и СНОм (66%:34%)	40	17	—	26	20
Карбонизат из смеси БУ и СНОо (66%:34%)	44	15	—	32	12
Карбонизат из смеси БУ и САКХЗ (66%:34%)	55	13	5,53	59	2
Карбонизат из МБУ	54	8	2,7	31	—
Карбонизат из смеси МБУ и САКХЗ (66%:34%)	60	5	14,6	140	10
Карбонизат из смеси МБУ и пек (75%:25%)	66	6	—	120	11
Карбонизат из смеси МБУ и КСМКХЗ (66%:34%)	60	7	—	125	12
Карбонизат из смеси МБУ и ФМКХЗ (66%:34%)	61	6	—	130	10

нейшего использования карбонизатов как, можно полагать, в качестве окускованного бездымного твердого топлива, так и в качестве сырья для получения прочных сорбентов, обладающих большой удельной поверхностью, развитой системой микро- и мезопор и высокой сорбционной способностью.

Из данных табл. 3 видно, что кислотная обработка БУ и присутствие в смеси жидких углеродсодержащих отходов значительно снижают содержание минеральных веществ в составе карбонизатов. Так, зольность карбонизата, полученного из исходного БУ, составляет 22%, из смеси БУ:САКХЗ – 13%, из МБУ – 8%, а из смеси МБУ:САКХЗ – всего 5%.

Карбонизат, полученный из исходного БУ, отличается низкой прочностью. Прочность же карбонизатов из смесей, состоящих из БУ и УСО, увеличивается по сравнению с предыдущей в 1,1–2,5 раза. Видно, что на прочностные характеристики карбонизата более существенное влияние оказывают жидкие отходы КХЗ. Еще более прочные карбонизаты образуются при термоллизе смесей, состоящих из модифицированного БУ и жидких отходов КХЗ. Так, прочность на раздавливание карбонизата из смеси МБУ:САКХЗ 14,6 МПа, а твердость на истирание 140 мг. Это более чем в 5 раз превышает прочность карбонизатов на основе исходного БУ и в 2,5 раза – прочность карбонизатов на основе смеси БУ:САКХЗ. Такие карбонизаты сравнимы по прочности с коксами из каменных углей.

Влияние кислотной модификации твердого компонента смеси – БУ на протекание реакций сокарбонизации между углем и жидким УСО, а также на реформирование структуры самого бурого угля, по-видимому, обусловлено несколькими факторами. В процессе кислотной обработки водорастворимые соединения вымываются водой из угля, образуя, вероятно, при этом новые поры. Переходят также в Н-форму металл-замещенные кислородсодержащие группы органической массы угля. Этому способствует и температура, при которой проводится обработка угля кислотой (100–102°C). При этом карбонизаты из смесей БУ(МБУ):УСО характеризуются более плотной упорядоченной структурой и более низкой удельной поверхностью, чем карбонизаты из исходного БУ (табл. 3).

Для изучения пористой системы карбонизатов из разных смесей применяли метод низкотемпературной десорбции азота. Судя по изотермам низкотемпературной адсорбции азота исходным БУ и МБУ, кислотная модификация угля приводит, в основном, к образованию мезопор (диаметр  $d=20\text{--}500 \text{ \AA}$ ).

Объем пор таких размеров в исходном БУ составляет  $0,020 \text{ см}^3/\text{г}$ , а у МБУ –  $0,043 \text{ см}^3/\text{г}$ . Объем микропор ( $d < 20 \text{ \AA}$ ) у них практически

одинаков и составляет  $0,002 \text{ см}^3/\text{г}$ , при том, что объем макропор ( $d=500\text{--}1600 \text{ \AA}$ ) у МБУ ниже, чем у исходного БУ, и составляет соответственно  $0,011 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $0,054 \text{ см}^3/\text{г}$ . Можно полагать, что кислотная модификация приводит преимущественно к развитию пор средних размеров, при этом макропоры играют роль транспортных пор.

При обработке БУ серной кислотой между органической составляющей угля и кислотой протекают реакции окисления и сульфирования, что приводит к формированию в угле дополнительных кислородсодержащих групп и сульфогрупп. Об этом свидетельствуют данные ИК-спектроскопии (рис. 2). В ИК-спектрах МБУ, как видно, присутствуют более интенсивные, чем в ИК-спектрах БУ пики поглощения в областях волновых чисел  $1700\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$  и  $1200\text{--}1100 \text{ см}^{-1}$ , которые указывают на появление этих групп в структуре органической массы угля [11].

При обработке МБУ жидкими УСО (при  $t_c=80\text{--}100^\circ\text{C}$  и смешивании в течении  $0,5\text{--}1,0 \text{ ч}$ ) создаются благоприятные условия для проникновения (просачивания) в структуру угля углеводородов, содержащихся в УСО. Между веществами УСО и новыми активными центрами (функциональными группами) МБУ, которые находятся как на поверхности угля, так и внутри мезо- и макропор, имеет место химическое взаимодействие.

Термоллиз таких смесей при высоких температурах ( $800\text{--}900^\circ\text{C}$ ) приводит к термоиницированию иных реакций деструкции и сополимеризации, чем без кислотной модификации, в результате которых происходит, мы полагаем, карбонизация легколетучих веществ в жесткой углеродной матрице. При этом возникают новые углеродные слои в структурной единице упорядоченного углерода в составе карбонизатов. Так, данные рентгеноструктурного анализа (табл. 4) свидетельствуют, что для карбонизатов из смесей БУ и СНО характерна более упорядоченная надмолекулярная структура.

Видно, что более существенные изменения

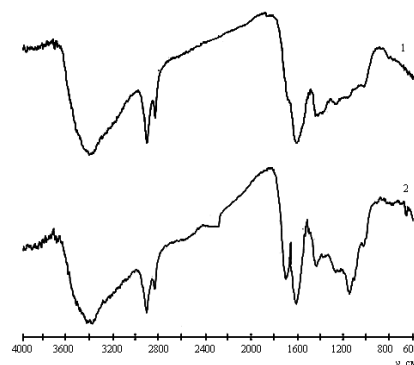


Рис. 2. ИК-спектры бурого угля: 1 – ИК-спектр исходного бурого угля; 2 – ИК-спектр бурого угля, обработанного кислотой

Рентгеноструктурные параметры карбонизатов

Исследуемые угли и карбонизаты	Рентгеноструктурные параметры					
	$d_{002}$ , нм	$d_{g1}$ , нм	$L_a$ , нм	$L_c$ , нм	$h/l$	$n$
Исходный БУ	0,477	–	3,57	1,58	1,31	4,3
БУ, модифицированный кислотой (МБУ)	0,466	–	3,88	1,48	1,32	4,2
Карбонизат из смеси БУ:САКХЗ 66%:34%	0,362	0,500	4,08	2,20	2,40	6,6
Карбонизат из смеси МБУ:САКХЗ 66%:34%	0,368	0,503	6,39	2,38	2,50	7,6

рентгеноструктурных параметров ( $L_a$ ,  $L_c$ ,  $n$ ) наблюдаются в карбонизатах из смеси модифицированного БУ и САКХЗ, чем в карбонизатах из исходного БУ и САКХЗ. При этом растет не только число ( $n$ ) графитоподобных слоев в пакете, но и расширяется диаметр пакета ( $L_a$ ), что говорит о структурировании графеновых слоев и в продольном направлении.

Таким образом, кислотная модификация БУ способствует получению карбонизатов улучшенного качества в случае совместного термолитиза угля с жидкими УСО. При этом увеличивается не только выход карбонизата, но и снижается его зольность. Более прочными оказываются карбонизаты, на поверхности которых формируются слои высококонденсированных ароматических соединений, значительное количество которых формируется из жидких углеродсодержащих отходов коксохимического производства.

#### Выводы

1. Показана перспективность и определены условия проведения совместного термолитиза смесей, состоящих из БУ и жидких углеродсодержащих отходов различного происхождения. Установлено, что выход жидких продуктов, газа и карбонизата из смесей БУ:УСО зависит от природы и содержания УСО в смеси.

2. Показана возможность влиять на выход жидких продуктов, газа и карбонизата из смесей БУ:УСО, с помощью кислотной модификации твердого компонента. Установлено, что кислотная модификация БУ серной кислотой способствует увеличению выхода карбонизата при термолитизе смеси.

3. Установлено, что при термолитизе смеси МБУ:УСО образуется менее зольный и более прочный карбонизат, чем из исходной смеси. Показано, что наибольший эффект по увеличению выхода и прочности карбонизата проявляется при использовании в качестве УСО жидких углеродсодержащих отходов коксохимических заводов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Радзивилл Л.Я. Днепропетровский буроголиный бассейн. – К.: Наук. думка, 1987. – 328 с.
2. Безотходная переработка бурого угля Александровского месторождения / В.А. Тамко, В.Н. Шевкопляс, В.И. Саранчук и др. // Уголь Украины. – 1996. – № 9. – С.16-20.
3. Саранчук В.И., Тамко В.А. Термическая деструкция углей в присутствии неорганических соединений различных классов // Химия твердого топлива. – 1986. – № 1. – С.90-95.
4. А.с. 1333699 СССР, МКИ<sup>3</sup> С10L9/02. Способ получения агломерированного углеродсодержащего топлива / В.А. Тамко, В.И. Саранчук (СССР) – № 3962008; Заявл. 09.10.85; Опубл. 30.08.87, Бюл. №32. – 12 с.
5. Тамко В.А., Саранчук В.И. Влияние обработки щелочами и кислотами низкотемпературизованных углей на выход и состав газообразных продуктов пиролиза // Химия твердого топлива. – 2001. – №4. – С.30-37.
6. Пат. 43947 UA, МПК (2009) С10В31/00. Спосіб отримання зернистого сорбенту з бурого вугілля / В.О. Тамко, Т.Г. Шендрік, А.Ф. Попов, М.М. Ціба. (Україна) Заявл. 06.04.2009; Опубл. 10.09.2009; Бюл. №17. – 12 с.
7. Состав летучих продуктов щелочной активации Александровского бурого угля / Л.А. Бован, В.А. Тамко, Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко. // Наукові праці Донецького національного технічного ун-ту. Донецьк. – 2009. – Вып.12(144). – С.115-122.
8. Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Кучеренко В.А. Свойства твердых продуктов термолитиза бурого угля, импрегнированного щелочью // Химия твердого топлива. – 2008. – №4. – С.14-20.
9. Формирование нанопористой структуры углеродных материалов, образующихся при химической активации бурого угля / Тамаркина Ю.В., Бован Л.А., Хабарова Т.В. и др. // Углехимический журн. – 2009. – № 5-6. – С.79-85.
10. Durie R.A., Shafer H.N.S. Production of active carbon from brown coal in high yield // Fuel. – 1979. – Vol.58. – № 6. – P.472-476.
11. Кросс А.Д. Введение в практическую ИК-спектроскопию. – М.: Изд-во иностр. лит. – 1961. – С.90-104.

Поступила в редакцию 21.04.2012