

DOI: 10.26730/1999-4125-2017-4-147-154

УДК 662.73+547.992

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРУКТУРЫ УГЛЯ

THE METHODS OF COAL STRUCTURE DETERMINATION

Бунеева Елена Ильинична,

кандидат хим. наук, доцент, e-mail: bei.toos@kuzstu.ru

Buneeva Elena I., C. Sc. (Chemical), Associate Professor

Трясунов Борис Григорьевич,

доктор хим. наук, профессор, e-mail: b.tryasunov@mail.ru

Tryasunov Boris G., Dr. Sc., Professor

Кузбасский государственный технический университет имени Т. Ф. Горбачёва, 650000, РФ, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28.

T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, ul. Vesennyaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация. В статье представлены методы определения строения органических соединений, являющихся компонентами структуры угля. Представлена сравнительная характеристика моделей Сейлера, Мука, Фукса, Жиле. Приведены параметры, на основании которых можно сделать выводы о структуре угля: строение углеродного скелета; расположение гетероатомов вокруг атомов углерода; природа функциональных групп, содержащих гетероатомы; пространственное расположение молекул. Произведён анализ классификации различных видов углей (витриниты, ксилиты, теллиниты, фюзены, экзиниты, альгиниты) в зависимости от их происхождения и физико-химических свойств. Рассмотрен состав углей различных месторождений. Предложены модели молекулярной структуры органических веществ угля. Показаны различия ароматической, молекулярной и псевдомолекулярной структур угля. Главной особенностью высокомолекулярных органических соединений углей является наличие в них гибридной структуры. Основными структурными элементами таких молекул являются полициклические системы, в состав которых входят ароматические, циклопарафиновые и гетероциклические соединения, причем наряду с шестичленными могут встречаться и пятичленные гетероциклы, в основном, производные гидрофурана. Конденсированные циклические системы окружены и соединены между собой сравнительно короткими алифатическими мостиками; причем в боковых цепях имеются алициклические заместители. Азот и сера входят преимущественно в гетероциклы, и в меньшей мере в состав боковых цепей в виде функциональных групп NH_2 , NHCH_3 , SH и др. Кислород входит как в состав боковых цепей, так и в гетероциклы.

Abstract. The methods for determination of the organic compounds structure being the components of the coal structure are considered. The comparative characteristic of models by Seyler, Moock, Fuchs, Jile is presented. The study presents the parameters that allow making a conclusion on coal structure, including the structure of the carbon skeleton; the location of heteroatoms around the atoms of carbon; the nature of the functional groups containing heteroatoms; the spatial arrangement of molecules. The analysis of classification of various types of coals (vitrinites, xylitols, tellinites, fusains, exinites, alginites) depending on their origin and physical and chemical properties is presented. The composition of various coals is reviewed. Models of coal molecular structures are proposed. The differences of aromatic, molecular and pseudo-molecular structures of coal are shown. The key feature of high molecular weight organic compounds of coals is their hybrid structure. The basic structural elements of such molecules are polycyclic systems which include aromatic, cycloparaffin and heterogeneous ring compounds. The condensed cyclic systems are surrounded and connected among themselves by rather short aliphatic bridges; and in lateral chains there are alicyclic substituents. Nitrogen and sulphur are included mainly into heterocycles, and to a lesser extent, into the lateral chains in the form of functional groups NH_2 , NHCH_3 , SH , etc. Oxygen is included both into the lateral chains, and in heterocycles.

Ключевые слова: структура угля, продукты деструкции, элементный анализ.

Keywords: coal structure, destruction products, element analysis.

С целью установления структуры угля применяются методы количественного определения строения органических соединений, основанные на деструкции вещества, проводимой до образования соединений, которые можно идентифици-

ровать известными методами. Структура исходного продукта определяется методом исследования путей образования побочных и основного продуктов. Продукты деструкции угля не могут быть выделены независимо от других соединений, по-

сколько образуют сложные смеси из сходных по строению веществ. При деструкции они превращаются в простые соединения, не дающие представления о механизме реакции. Например, при окислении кислородом образуются диоксид углерода, уксусная кислота, низшие ароматические кислоты и вода. При исследовании структуры других природных веществ возникают подобные проблемы [1, 2].

Низкая реакционная способность угля является серьезным препятствием при его исследовании. Предложен статистический анализ состава, который ранее был применен для исследования сложных смесей продуктов с низкой мольной массой. Разработан метод рентгеноструктурного анализа для исследования нефти. Физико-химическими методами анализа можно получить большое количество сведений о структуре вещества: например, усредненное количество парафиновых, нафтеновых и ароматических атомов углерода, усредненное количество колец и боковых алкановых цепей на молекулу. Статистическая картина структуры является не такой полной, как структурная формула простого вещества, однако она даёт возможность объяснить, или даже предсказать многие свойства смесей в процессе исследования.

Проблемы, связанные с исследованием угля, являются более сложными. Нефть, несмотря на сложный состав, представляет собой смесь продуктов с низкой мольной массой, тогда как уголь обладает типичными свойствами высокомолекулярных веществ. Никакое разделение угля на фракции нельзя осуществить без изменения его структуры, и поэтому изучать уголь необходимо в исходном состоянии. Такие исследования проводятся на петрографически гомогенных угольных мацералах. Одним из методов является структурно-групповой анализ, основанный на применении таких физических величин, как коэффициент преломления и плотность.

В результате получается не точная структурная формула, а большое число параметров, описывающих структуру в среднем. Целесообразно введение понятия «средняя структурная единица», поскольку оно способствует пониманию структуры соединений атомов и является усреднённой величиной для большинства ароматических групп. Такую среднюю структурную единицу следует рассматривать как модель, посредством которой могут быть определены свойства системы.

Уголь состоит из атомов, образующих нерегулярную структуру, подобную лигнину – «цементу», связывающему волокна целлюлозы в крепкую структуру, аналогичную портландцементу в железобетонных арматурах [3].

Как правило, установление структуры углей и содержащихся в них фрагментов осуществляется посредством элементного анализа и реакционной химии.

Для определения структуры угля необходимо

установить:

- структуру углеродного скелета (поскольку углерод – доминирующий элемент в угле);
- расположение гетероатомов вокруг атомов углерода;
- природу функциональных групп содержащих гетероатомы, особенно кислородсодержащих;
- пространственное расположение молекул;
- корреляцию структуры и физических свойств;
- корреляцию структуры и реакционной способности.

Соответственно, определяется элементный состав.

Состав различных углей меняется в широком диапазоне, (мас. %):

C	65–95
O	2–25
H	2–6
N	1–2
S _{орг}	1–3

Существует несколько способов определения структуры угля. Одним из самых распространённых является классификация, введённая Сейлером (S. A. Seyler). Уголь разделён на четыре основные группы, каждая из которых подразделяется на ряды или классы в зависимости от содержания углерода и водорода. Также приведена зависимость технологических свойств угля от элементного состава [4].

Для углей – типичных представителей своих видов применяется приставка орто- (от др.-греч. ορθός – прямой, правильный), для углей, содержащих углерода больше, чем угли этого типа, – приставку мета- (от др.-греч. μετα – между), а для углей с меньшим процентным содержанием углерода – приставку пара- (пара – против). Угли, содержащие больше водорода, чем стандартные (в %) являются пергидроуглями, угли с меньшим содержанием водорода, чем стандартные – субгидроуглями.

Атомные соотношения элементного состава полнее выражают процессы превращения вымерших растительных остатков в генетический ряд углей [5]. Образование гумусовых углей сопровождается отщеплением воды, а сапропелитов – выделением воды и диоксида углерода приблизительно в одинаковых количествах. Растительные вещества могут превращаться в торф при потере воды и CO₂, однако возможно их непосредственное превращение в бурые угли при потере нескольких молекул H₂O. Выделение CO₂ без отщепления воды способствует превращению растительного вещества в сапропелиты. Торф превращается в бурые угли при выделении воды, а при отщеплении воды и диоксида углерода образует каменный уголь. Бурые угли при потере воды переходят в антрацит, а при отщеплении CO₂ – в каменный уголь.

Предположительно, на основании данных

элементного состава (Д. В. Ван-Кревелен), кислород в природных соединениях находится преимущественно в составе гидроксидных и эфирных групп, а также циклических кислородсодержащих соединений. Именно этим объясняются близкие величины соотношений Н/С в продуктах, содержащих кислород, и в углеводородах с таким же углеродным скелетом. [3].

Превращение древесной ткани в витринит происходило двумя различными путями: 1) гидролитическое расщепление с последующим превращением в коллоидный раствор гуминовых веществ; 2) фоссилизация древесины, в процессе которой образуются ксилит или волокнистый древесный лигнит.

Ксилит при взаимодействии с коллинитом превращается на последующих стадиях углефикации в теллинит, процессы коллинизации и теллинизации протекают одновременно. Первичной реакцией является процесс дегидратации, за которым следуют реакции декарбоксилирования и деметанирования.

При образовании фюзенов (высокая скорость углефикации) преобладают процессы дегидратации, в результате чего образуются продукты с очень низким содержанием водорода. Экзинит,

образующийся из кутикулы поверхностных слоев спор и корковой ткани, является промежуточным продуктом между растительными восками и лигнинами. Генезис альгинита связан с протеинами, жирами и фитостеринами. Стадия образования богхедов связана в большей степени с удалением метана и воды.

Основным недостатком химико-технологических классификаций является тот факт, что они не учитывают вклад всех элементов, составляющих органическую массу углей. Поэтому используемые в них процентные соотношения трех элементов несут только косвенную информацию о внутреннем строении ТГИ и не позволяют достоверно судить о некоторых важных химических и физико-химических показателях.

Экспериментально для углей с высоким содержанием витринита получены следующие зависимости (рис. 1.1, 1.2).

О молекулярной структуре органических веществ углей было высказано много различных мнений и даже предложены формулы или модели элементарных структурных единиц, не получившие общего признания [4].

Еще в прошлом столетии Ф. Муком (F. Muck) по данным элементного анализа углей предложена

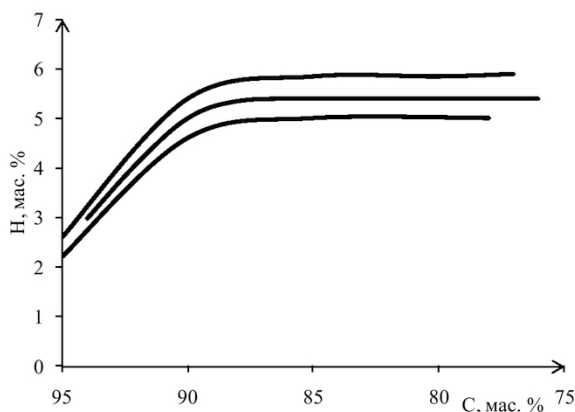


Рис. 1.1. Соотношение между содержанием водорода и углерода в углях

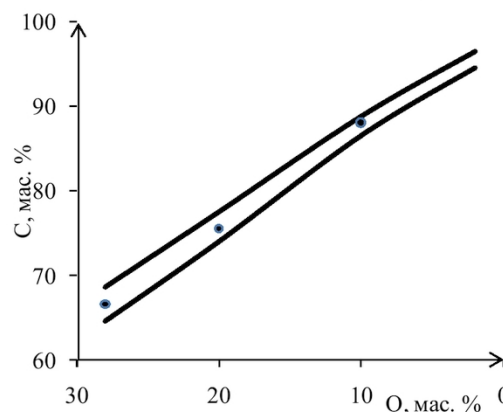


Рис. 1.2. Соотношение углерода и кислорода в углях

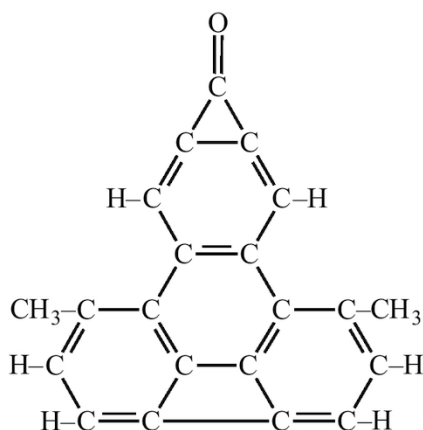


Рис. 1.3. Гипотетическая формула молекулярной структуры каменного угля по Ф. Муку

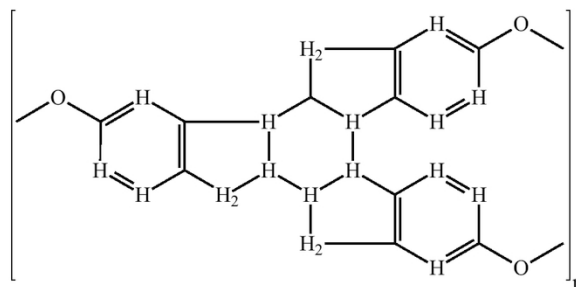


Рис. 1.4. Модель элементарной структурной единицы каменного угля по Г. Сторчу

эмпирическая формула «молекулы» угля состава $C_{21}H_{12}O$ и построена ее модель в виде конденсированной кольцевой системы с периферическими группами (рис. 1.3). В этой модели отражено представление об ароматическом строении органических веществ углей и о наличии в структурных единицах боковых цепей и кислородсодержащих групп. Такой принцип построения моделей молекулярной структуры органических веществ углей сохранился во многих формулах, предложенных позже, и принимается некоторыми исследователями в настоящее время.

На основании обработки многочисленных данных по элементному составу различных углей и исследования их методом рентгеноструктурного анализа, а также изучения продуктов термических превращений углей при разных температурах предложены модели (В. Фукса), в которых отражено сочетание сплошной конденсированной ароматической решетки с периферическими гидроароматическими и алифатическими группами – радикалами. Модели В. Фукса, отражают некоторые свойства углей, однако не объясняют процессы термического растворения углей, и окисление таких веществ должно приводить к получению большого количества меллитовой кислоты и графита, что не подтверждено экспериментально.

Основываясь на результатах исследования термического растворения углей и получаемых при этом продуктов, А. Жиле предложена модель молекулярной структуры угля, в которой ароматическая структура молекул выражается не сплошной конденсированной системой, а в составе цепочки с чередованием двойных связей между атомами углерода. При термическом растворении такая «молекула» распадается, образуя реакционноспособные осколки.

Совершенно иное толкование молекулярного строения угля предложено Г. Сторчем с сотрудниками исходя из предположения, что макромолекулы органических веществ угля представляют ряд повторяющихся звеньев (рис. 1.4). Основу каждого звена составляют тримеры индена, связанные эфирными мостиками, причем такая модель включает в себя как шестичленные, так и пятичленные кольца, при этом в ней отсутствуют сплошные сетки конденсированных колец.

Модель Г. Гука и Дж. Карвейла [5] представляет собой ароматическое ядро, состоящее, независимо от степени метаморфизма угля, из 10 колец (дибензокоронен) с боковыми цепями многократно повторяющихся алифатических CH_2 групп (рис. 1.5). Замена Г. Гуком и Дж. Карвейлом тримера индена в модели Г. Сторча на дибензокоронен не освободила ее от недостатков, свойственных предыдущим моделям.

Предложена модель молекулярной структуры органических веществ угля, представленная на рис. 1.6, при разработке которой использованы данные элементного состава и действительной

плотности витринитов углей [6]. С ростом степени метаморфизма углей число ароматических колец и молекулярный вес значительно увеличиваются. Данная модель не отражает присутствия в углях кислорода и азота, как в ароматических кольцах, так и в боковых цепях, что является одним из ее существенных недостатков.

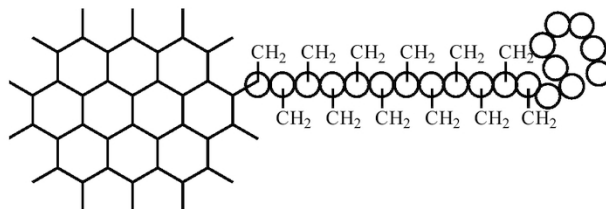


Рис. 1.5. Модель элементарной структурной единицы каменного угля по Г. Гуку и Дж. Карвейлу

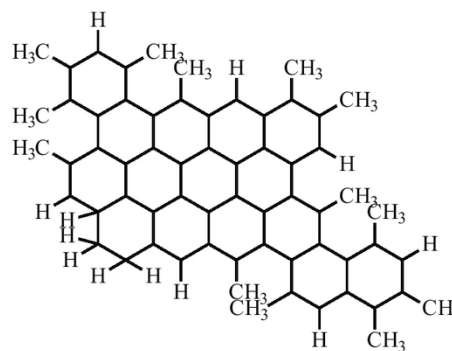


Рис. 1.6. Модель молекулярной структуры каменного угля по И. Драйдену и М. Гриффитсу

На основании рентгенографических исследований углей и твердых остатков их термического разложения предложена схема структуры макромолекулы витринита каменных углей, изображенная на рис. 1.7 (В. И. Касаточкин). Эта схема выполнена в виде совокупности ароматических атомных сеток углерода, которые пространственно связаны между собой боковыми радикалами неароматической структуры, содержащими, помимо углерода, водорода и кислорода, другие элементы. Структурной единицей такого полимера является ароматическая углеродная сетка с боковыми радикалами. Размеры углеродных сеток и боковых радикалов зависят от степени метаморфизма углей. Схема В. И. Касаточкина не дает представления о характере и составе линейных радикалов, в значительной мере определяющих свойства углей [7].

На основании данных, полученных при изучении свойств углей, Д. В. Ван-Кревеленом уточнена модель В. Фукса и предложена эмпирическая формула макромолекулы витрина (малометаморфизованного каменного угля), соответствующая составу $C_{135}H_{96}O_9NS$ (рис. 1.8).

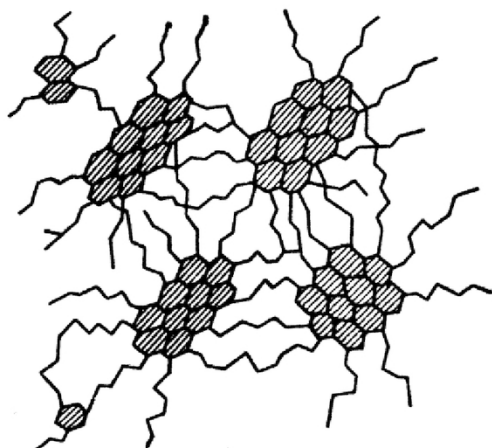


Рис. 1.7. Структурная схема строения макромолекулы витринита по В. И. Касаточкину

Макромолекула состоит из неодинаковых элементарных структурных единиц и способна расщепляться на составляющие ее элементарные единицы (возможные места расщепления показаны на рис. 1.7 пунктирными линиями). С увеличением степени метаморфизма углей число ароматических и неароматических колец в молекуле витрина увеличивается с 10 (при 81,5 % углерода) до 40 (при 96 % углерода), а молекулярный вес при этом увеличивается с 500 до 1 250. Такая модель более совершенна по сравнению с другими, однако и она не является общепризнанной.

Очевидно, что несмотря на множество моделей молекулярного строения органических веществ углей, пока еще нет достоверной формулы, подтвержденной структурным анализом и соответствующей всем известным свойствам компонентов углей.

Недостаточная разработка вопросов о молекулярной структуре органических веществ углей свидетельствует не только о недостатке исследований в этой области, но и о сложности поставленной задачи. Следует учесть, что свойства углей определяются не только их петрографическим

составом, но также и другими генетическими факторами, не всегда учитываемыми при изучении тонкой структуры углей.

Органические вещества углей представляют собой сочетание значительного количества различных молекул, соответственно, нет необходимости в установлении структуры универсальной молекулы, общей для всех компонентов угля. Общепризнано, что все угли неоднородны как по составу, так и по молекулярной структуре органических веществ, причем в составе этих веществ преобладают высокомолекулярные соединения. Что касается ароматической части молекулярных структурных единиц, то наряду с конденсированной ароматической решеткой в их состав входят звенья с небольшим количеством бензольных колец. Поэтому органические вещества углей, особенно на низких и средних стадиях метаморфизма, нельзя отнести исключительно конденсированным ароматическим системам. Главной особенностью высокомолекулярных органических соединений углей является наличие в них смешанной (гибридной) структуры. Основными структурными элементами таких молекул являются полициклические системы, в состав которых входят ароматические, циклопарафиновые и гетероциклические соединения, причем наряду с шестичленными могут встречаться и пятичленные гетероциклы, в основном, производные гидрофурана. Конденсированные циклические системы окружены и соединены между собой сравнительно короткими алифатическими мостиками; причем в боковых цепях имеются алициклические заместители. Азот и сера входят преимущественно в гетероциклы, и в меньшей мере в состав боковых цепей в виде функциональных групп NH_2 , NHCH_3 , SH и др. Кислород входит как в состав боковых цепей, так и в гетероциклы.

На рис. 1.9 и 1.10 представлены еще две модели молекулярной ячейки: многоядерные цепи и связи между ними для молекулы угля [8, 9].

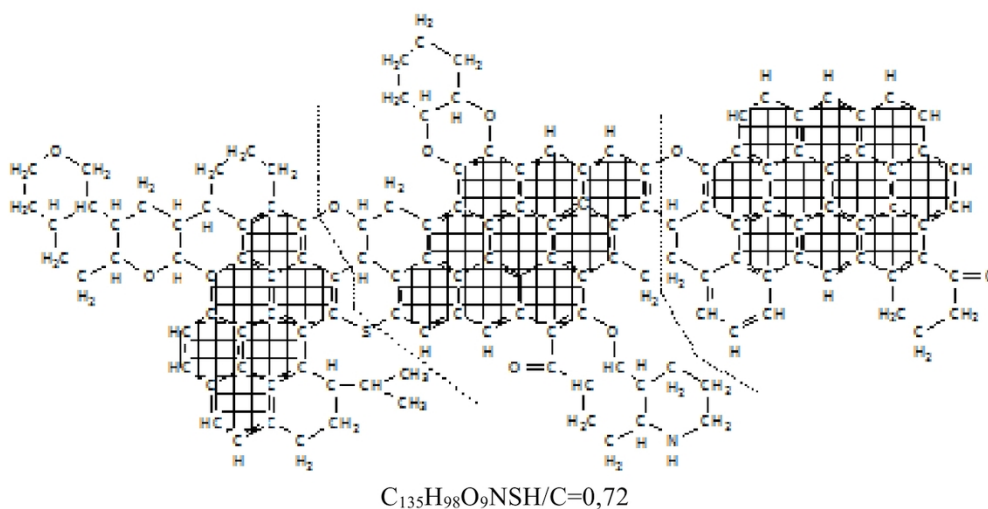


Рис. 1.8. Модель макромолекулы витрина (малометаморфизованного каменного угля) по В. Фуксу и Д. В. Ван-Кревелену

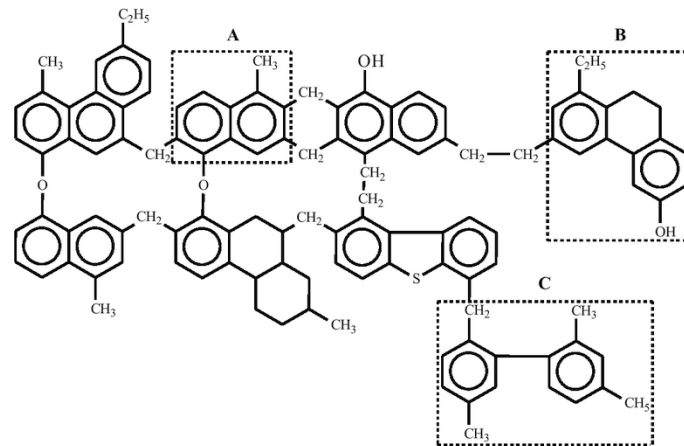


Рис. 1. 9. Модель строения угля

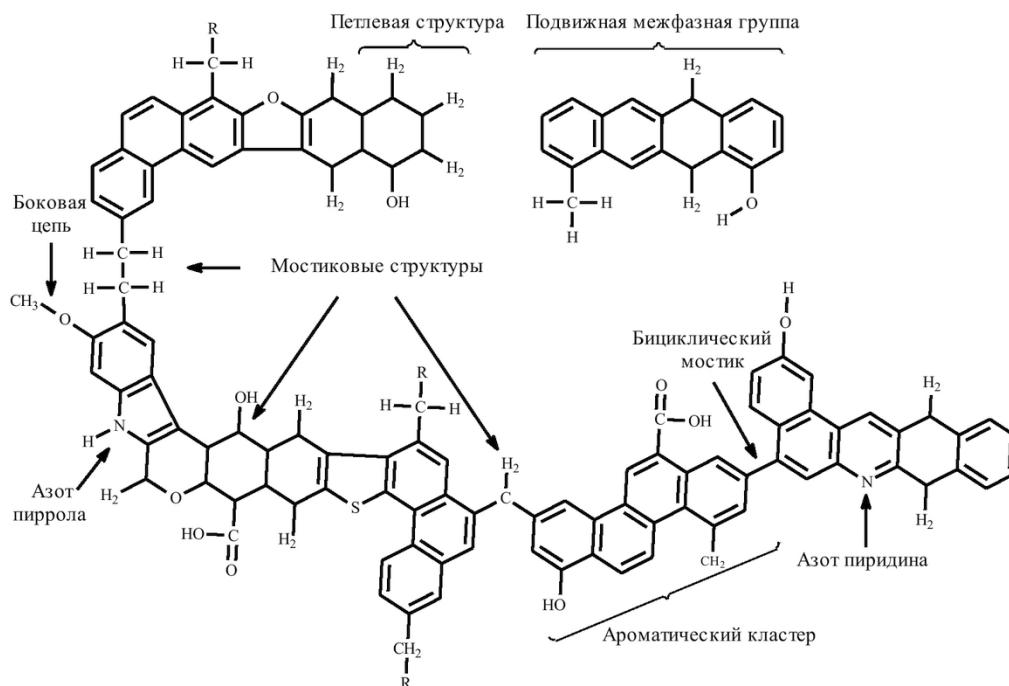
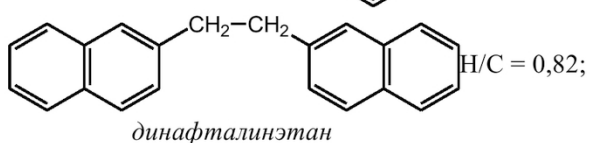
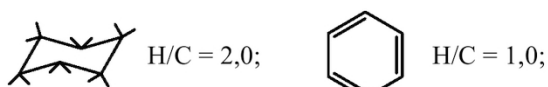


Рис. 1.10. Гипотетическая модель угольной макромолекулы, модифицированной [10]

2. Способы выражения состава углей

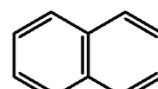
Состав углей принято выражать в атомных процентах. Бензол содержит 92,3 % углерода и 7,7 % водорода, соотношение $H/C = 1,0$.

Ниже приведен пример определения структуры некоторых органических соединений:



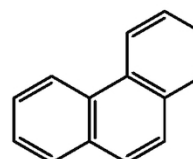
циклогексан

бензол



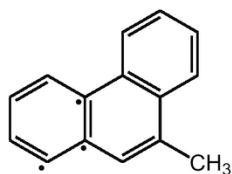
$H/C = 0,80$;

нафталин



$H/C = 0,71$;

фенантрен

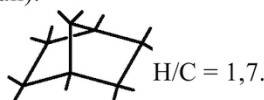


9-метилфенантрен

H/C = 0,50.

Доказательством преобладания ароматических соединений в составе угля является корреляция между значениями H/C в конденсированных ароматических соединениях и в самом угле [11, 12].

Наибольшее значение H/C наблюдается для циклогексана и составляет около 2,0. При переходе от циклогексана к декалину соотношение H/C снижается, вероятнее всего, за счет «мостиковых» атомов углерода. Самой простой «мостиковой» системой является норборан (норкамфан, бицикло[2.2.1]гептан):



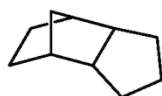
норборан

H/C = 1,7.

В случае алициклических систем с мостиковыми углеродными связями наблюдается меньшее значение H/C [13, 14]. Также имеются различия в зависимости от типа заместителей в норборане: алифатические они или ароматические [15].



2-фенилнорборан



дициклопентилнорборан

H/C = 1,2;

H/C = 1,6.

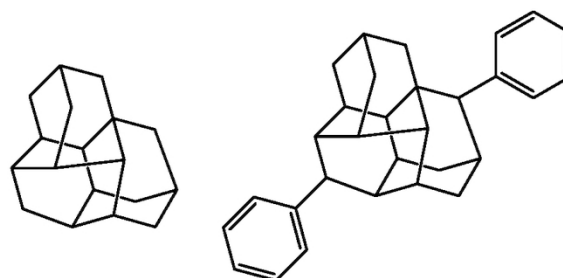
Особенный интерес представляет адамантан (трицикло[3.3.1.1.3,7]декан)



адамантан, C₁₀H₁₆

H/C = 1,6.

При полимеризации адамантана число мостиковых атомов углерода увеличивается



триамантан, C₁₈H₂₄
H/C = 1,33

дифенилтриамантан
H/C = 1,1.

Появление ароматических заместителей приводит к снижению соотношения H/C. Две молекулы триамантана с двумя фенильными заместителями имеют H/C = 0,98, в то время как введение в полимерный триамантан ароматических колец или ароматизация некоторых колец в составе молекулы приводит к значениям H/C, характерным для угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москаленко, Т. В. Теоретические методы расчета структурных параметров органической массы углей (обзор). / Т. В. Москаленко, О. С. Данилов, В. А. Михеев, А. М. Леонов // Горн. информ.-аналит. бюл. – 2009. – вып. 10. – С. 417–427.
2. Федяева, О. Н. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей / О. Н. Федяева, Ю. Ф. Патраков // Химия тв. топлива. – 2004. – вып. 5. – С. 24–31.
3. Гюльмалиев, А. М. Теоретические основы химии угля / А. М. Гюльмалиев, Г. С. Головин, Т. Г. Гладун. – Москва: Изд-во МГГУ, 2003. – 556 с.
4. Кушнарв, Д. Ф. Количественная спектроскопия ЯМР многокомпонентных систем природного происхождения / Д. Ф. Кушнарв, А. Г. Пройдаков, А. Л. Бисикало. – Иркутск: ИГУ, 2013. – 105 с.
5. Каратаева, Ф. Х. Спектроскопия ЯМР в органической химии. Часть I. Общая теория ЯМР. Химические сдвиги ¹H и ¹³C: Уч. пособие / Ф. Х. Каратаева, В. В. Клочков. – Казань: Казанский федеральный университет, 2013. – 129 с.
6. Пименов, Г. Г. Краткий курс по ядерному магнитному резонансу: Уч. пособие / Г. Г. Пименов, Б. И. Гизатуллин. – Казань: КГУ, 2008. – 55 с.
7. Smith, K. L. Geochemistry and macromolecular structure of coal / K. L. Smith, L. D. Smoot, T. H. Fletcher, R. J. Pugmire // The Structure and Reaction Processes of Coal. Ch. 3. – New York: Springer Science + Business Media, 1994. – P. 37–76.
8. Gavalas, G. E. Pyrolysis. – Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier scientific publishing company, 1982. – 168 p.
9. Given, P. H. An essay on the organic geochemistry of coal, in Coal Science, Vol. 3 (M. L. Gorbaty, J. W. Larsen and I. Wender, eds.). New York: Academic Press, 1984. – 63–252 p.

10. Аронов, С. Г. Комплексная химико-технологическая переработка углей / С. Г. Аронов, М. Г. Скляр, Ю. Б. Тютюнников. – Киев: Техніка, 1968. – 264 с.
11. Malumbazo, N. Chemical and Physical Structural Studies on Two Inertinite-Rch Lump Coals. – Johannesburg, 2011. – 231 p.
12. Проскуряков, В. А. Окисление как химический способ переработки твердого топлива / В. А. Проскуряков, Т. А. Кухаренко, А. Н. Чистяков, Э. И. Рукин // Химия твердого топлива. – 1971. – № 5. – С. 42–50.
13. Баранов, С. Н. Химические продукты из угля / С. Н. Баранов, В. И. Саранчук, В. А. Сапунов и др. / Под общ. ред. Баранова С. Н. – Киев: Наук. думка, 1983. – 116 с.
14. V. I. Stenberg, R. J. Baltisberger, K. M. Patal, K. Raman, N. F. Woolsey. The Role of Noncovalent Bonding in Coal. // Coal Science. V. 2. / Ed. by M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender. – New York-London: Academic Press, 1983. – P. 125–171.
15. J. R. Pullen. Solvent Extraction of Coal. // Coal Science. V. 2. / Ed. by M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender. – New York-London: Academic Press, 1983. – P. 173–288.

REFERENCES

1. Moskalenko, T. V. Theoretycheskie metody rascheta structurnykh parametrov organicheskoy massy ugley (review). / T. V. Moskalenko, O. S. Danylov, V. A. Mykcheev, A. M. Leonov// Gorn.inform. analyt. bull. – 2009. – iss. 10. – pp. 417–427.
2. Phedyayeva, O. N. Structura i svoystva macromolekulyarnykh fragmentov organicheskogo veshchestva ugley / O. N. Phedyayeva, U. F. Patrakov // Chimya tv. topliva. – 2004. – iss. 5. – pp. 24–31.
3. Gulmaliev, A. M. Theoreticheskie osnovy khimiyi uglya / A. M. Gulmaliev, G. S Golovin, T. G. Gladun. – Moskva: MGTU, 2003. – p.556.
4. Karataeva, F. H. Spectroscopiya NMR v organicheskoy chymiyi. Part 1. Obshchaya teoria NMR. Chimicheskie sdvigi ¹H and ¹³C: Uch. Posobie / F. H. Karataeva, V. V. Klochkov. – Kazan: Kazansky federalny universitet, 2013. – p.129.
5. Pymenov, G. G. Kratky kurs po yaderno-magnitnomu rezonansu / G. G. Pymenov, B. I. Gyzatullin. – Kazan: KGU, 2008. – p.55.
6. Smith, K. L. Geochemistry and macromolecular structure of coal / K. L. Smith, L. D. Smoot, T. H. Fletcher, R. J. Pugmire // The Structure and Reaction Processes of Coal. Ch. 3. – New York: Springer Science + Business Media, 1994. – pp. 37–76.
7. Gavalas, G. E. Pyrolysis. – Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier scientific publishing company, 1982. – p.168.
8. Given, P. H. An essay on the organic geochemistry of coal, in Coal Science, Vol. 3 (M. L. Gorbaty, J. W. Larsen and I. Wender, eds.). New York: Academic Press, 1984. – pp.63–252.
9. Aronov, S.G. Kompleksnaya khimico-technologicheskaya pererabotka ugley / S. G. Aronov, M. G. Sklyar, Y. B. Tyutyunnikov. – Kiev: Technica, 1968. – p.264.
10. Malumbazo, N. Chemical and Physical Structural Studies on Two Inertinite-Rch Lump Coals. – Johannesburg, 2011. – 231 p.
11. Proskuryakov, V. A. Okislenie kak chemicheskyy sposob pererabotky tverdogo topliva / V. A. Proskuryakov, T. A. Kucharenko, A. N. Chistyakov, E. I. Rukin // Khimiya tverdogo topliva. – 1971. – № 5. – S. 42–50.
12. Baranov, S. N. Chemicheskie producty iz uglya / S. N. Baranov, V. I. Saranchuk, V. A. Sapunov / Pol obchsh. red. Baranova S. N. – Kiev: Nauk, dumka, 1983. – p.116.
13. V. I. Stenberg, R. J. Baltisberger, K. M. Patal, K. Raman, N. F. Woolsey. The Role of Noncovalent Bonding in Coal. // Coal Science. V. 2. / Ed. by M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender. – New York-London: Academic Press, 1983. – pp. 125–171.
14. J. R. Pullen. Solvent Extraction of Coal. // Coal Science. V. 2. / Ed. by M. L. Gorbaty, J. W. Larsen, I. Wender. – New York-London: Academic Press, 1983. – pp. 173–288.

Поступило в редакцию 7 июня 2017
Received 7 June 2017