

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-3-86-92

УДК 662.74:543.422

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЯ ИНЕРТИНИТОВ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ
РАЗЛИЧНЫХ СТАДИЙ МЕТАМОРФИЗМА****IR SPECTROSCOPY OF COAL INERTINITES OF
VARIOUS STAGES OF METAMORPHISM****Федорова Наталья Ивановна¹,**

канд. хим. наук, вед. науч. сотрудник, e-mail: FedorovaNI@iccms.sbras.ru

Natalia I. Fedorova¹

PhD (Chemistry), Leading researcher

Малышева Валентина Юрьевна¹,

ведущий инженер, e-mail: v23091@yandex.ru

Valentina Y. Malisheva¹,

Leading Engineer

Исмагилов Зинфер Ришатович^{1, 2},

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, e-mail: ZinferI@mail.ru

Zinfer R. Ismagilov^{1, 2}

Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Head of the Department

¹ Федеральный исследовательский центр угля и углехимии СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18¹ Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, 650000, Kemerovo, 18, pr. Sovietsky, Russian Federation² Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28² T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesenniyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: Актуальность работы: ископаемые угли – это сложная композиционная система, состоящая из органических микрокомпонентов в виде мацералов и минеральных включений. Следовательно, для установления рационального направления использования каменных углей в различных процессах необходимы знания об особенностях химической структуры их органической массы. В последние десятилетия исследования в углехимической науке были направлены на изучение состава и свойств мацералов группы витринита, так как они определяют технологические свойства углей, например, используемых при коксовании. Инертная же составляющая, группа инертинита, не вызывала столь пристального внимания.

В настоящей работе представлены результаты исследования инертинитовых компонентов углей методом ИК-спектроскопии.

В качестве объектов исследования использовались инертинитовые концентраты, были выделены из гумусовых углей различных стадий метаморфизма посредством их расслоения в смеси четыреххлористого углерода и бензола плотностью 1,40-1,45 г/см³. Выбор плотности раствора определялся тем, что максимальное содержание инертинитовых включений концентрируются во фракциях более 1,40 г/см³.

Методы исследования: технический, элементный, петрографический анализы, ИК-спектроскопия.

Результаты: с использованием комплекса методов анализа охарактеризованы семь образцов инертинитовых концентратов, выделенных из углей различных стадий метаморфизма. Зольность инертинитов составляла величину менее 10%. С ростом стадии метаморфизма (увеличение показателя R_{o,r}) в исследованных образцах уменьшается выход летучих веществ и атомные отношения H/C и O/C.

Структурное строение инертинитов фиксировалось в ИК-спектрах оптическими частотами D₃₀₄₀, D₂₉₂₀, D₁₆₂₀, D₉₀₀₋₇₀₀. Определено, что в исследованных образцах отмечается достаточно значимая интенсивность полос поглощения характерная для ароматических структур (D₃₀₄₀, D₁₆₂₀, D₉₀₀₋₇₅₀ см⁻¹). Для ха-

характеристики химической зрелости инертинитов использовали параметр D_{3040}/D_{2920} (отношение оптических плотностей СН ненасыщенных и С-Н алифатических связей). Установлено, что параметр D_{3040}/D_{2920} возрастает с ростом показателя отражения витринита. Полученные данные показали, что компоненты группы инертинита характеризуются пониженным количеством алифатических групп и более развитой пространственной системой полисопряжения.

Ключевые слова: каменные угли, стадии метаморфизма, инертинит, витринит, элементный состав, ИК-спектроскопия.

Abstract: Actuality of work: fossil coals present a complex composite system, consisting of organic micro components in the form of macerals and mineral inclusions. Therefore, in order to establish the rational direction of the use of coals in various processes, knowledge of the chemical structure of their organic mass is necessary. In recent decades, research in the field of coal chemistry has been aimed at studying the composition and properties of the vitrinite group of macerals, since they determine the technological properties of coals, for example, used in coking. However, the inert component, the inertinite group, has not yet attracted such close attention.

In this paper, we present the results of an investigation of inertinite components of coals by infrared spectroscopy.

Inertinite concentrates were used as research objects; they were isolated from humid coals of various stages of metamorphism by means of their stratification in a mixture of carbon tetrachloride and benzene with a density of 1.40-1.45 g/cm³. The choice of the density of the solution was determined by the fact that the maximum content of inertinite inclusions is concentrated in fractions of 1.40 g/cm³.

Research methods: technical, elemental, petrographic analyses infrared spectroscopy.

Results: Using a set of analytical methods, seven samples of inertinite concentrates isolated from coals of various metamorphic stages were characterized. The ash content of inertinites was less than 10%. With the growth of the metamorphism stage (an increase in the value of $R_{o,v}$), the yield of volatile substances and the atomic ratios H/C and O/C decrease in the samples studied.

The structure of inertinites was fixed in IR spectra with D_{3040} , D_{2920} , D_{1620} , $D_{900-700}$ optical frequencies. The investigated samples were characterized by a significant intensity of absorption bands peculiar to aromatic structures (D_{3040} , D_{1620} , $D_{900-750}$ cm⁻¹). To characterize the chemical maturity of inertinites, the D_{3040}/D_{2920} parameter (the ratio of the optical densities of CH unsaturated and C-H aliphatic bonds) was used. It was established that the D_{3040}/D_{2920} parameter increases with the vitrinite reflection index. The data obtained showed that a reduced number of aliphatic groups and a more developed spatial polyconjugation system characterize the components of the inertinite group.

Key words: fossil coals, stages of metamorphism, inertinite, vitrinite, elemental composition, IR spectroscopy.

Ископаемые угли – это сложная композиционная система, состоящая из органических микрокомпонентов в виде мацералов и минеральных включений. Органические мацералы углей по процессу образования и по близким химико-технологическим свойствам объединены в три группы: гелифицированную (витринит и семивитринит), инертинитовую (фюзенит, семифюзанит) и липидную (липтинит и альгинит) [1,2].

Мацералы углей различаются по химическому составу и технологическим свойствам. Например, мацералы группы витринита характеризуются повышенным содержанием кислорода, инертинита – углерода, липтинита – водорода. Характерной особенностью витринитовых компонентов является их способность к переходу в пластическое состояние при нагреве без доступа воздуха. Мацералы группы инертинита не обладают этим свойством. Поэтому при оценке углей, применяемых для коксования, основное внимание уделяют определению количества витринита и его качественным показателям. На качество инертинита долгое время столь пристального внимания не обращали, однако, содержание

данного мацерала в углях различных месторождений колеблется от 10 до 70%. Например, содержание инертинита в углях Кузнецкого бассейна составляет в среднем 30-40%, но, иногда, может достигать величины порядка 60% [1,3]. В связи с тем, что мацеральный состав углей определяет их потребительскую ценность, технологические и физико-механические свойства, то важное значение приобретают сведения о свойствах отдельных групп мацералов, связанные с особенностями их молекулярной структуры. Современная тенденция в исследовании углей – это применение различных инструментальных физико-химических методов исследования, среди которых особое место занимает ИК-спектроскопия [4-10]. Метод ИК-спектроскопии обладает достаточно высокой чувствительностью к элементам химической структуры и проявлению межмолекулярных взаимодействий органической массы углей.

В данной работе изложены результаты изучения инертинитовых концентратов каменных углей методом ИК-спектроскопии. Ставилась задача выявить особенности химического строения свойственные инертиниту.

Инертинитовые концентраты из углей различных стадий метаморфизма выделяли посредством визуального отбора матовых ингредиентов с последующим их расслоением в смеси четыреххлористого углерода и бензола плотностью 1,40 и 1,45 г/см³. Для исследования отбиралась фракция 1,40 – 1,45 г/см³, так как в ней концентрируется наибольшее количество инертинита (фюзенизированных компонентов) [1,3,11]. Полученные образцы для

дополнительную информацию за счет использования образцов в минимально нарушенном состоянии. Обработка ИК-спектров осуществляли с помощью программного обеспечения, прилагаемого к спектрометру. Вычисленные оптические плотности полос нормировали по полосе 1460 см⁻¹ [12,13].

Характеристика исследованных инертинитовых концентратов приведена в таблицах 1 и 2. Аналитические данные показывают, что инертинито-

Таблица 1. Характеристика петрографического состава исследованных образцов
Table 1. Characteristics of the petrographic composition of the samples studied

Код образца	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Стадия метаморфизма
	<i>I/t</i>	<i>Sv</i>	<i>I</i>	ΣOK	$R_{o,r}$, %	σ_R	
74	30	4	66	69	0.61	0.045	I
69	31	7	62	67	0.85	0.101	II-III
50	23	14	63	73	1.00	0.121	III
36	17	14	69	78	1.27	0.249	IV
30	26	12	62	70	1.38	0.245	IV
48	22	18	60	72	1.60	0.504	IV-V
32	2	1	97	98	2.10	0.705	V

Таблица 2. Характеристика исследованных образцов
Table 2. Characteristics of the samples studied

Код образца	Технический анализ, %			Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение	
	<i>W^a</i>	<i>A^d</i>	<i>V^{daf}</i>	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C
74	6.6	8.4	36.9	77.5	5.2	17.3	0.81	0.17
69	1.2	2.5	27.7	85.1	4.9	10.0	0.69	0.09
50	0.5	8.3	22.5	89.4	4.6	6.0	0.62	0.05
36	0.5	0.8	21.4	88.6	4.5	6.9	0.61	0.06
30	0.5	1.1	19.6	89.2	4.2	6.6	0.57	0.06
48	1.5	4.9	16.2	87.9	3.5	8.6	0.48	0.07
32	1.0	9.6	9.7	90.7	3.2	6.1	0.42	0.05

исследований измельчались до размера частиц менее 0,2 мм, затем подвергались сушке в течении 2 ч при температуре 105°C.

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

Петрографический анализ выполняли на автоматизированном комплексе оценки марочного состава углей системы «SIAMS-620» (Россия) в среде масляной иммерсии. Подсчет микрокомпонентов производился автоматически при увеличении в отраженном свете в 300 раз.

ИК-спектры регистрировали в интервале 4000-550 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹ с помощью ИК – Фурье спектрометра Инфралом ФТ – 08 фирмы «Simex», снабженного приставкой диффузного отражения. При изучении строения таких сложных объектов как ископаемые угли, использование метода диффузного отражения позволяет получать

выше концентраты были выделены из каменных углей от I до V стадий метаморфизма, показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) в которых изменялся от 0,6 до 2,10%. В каждой исследованной угольной пробе инертинита (*I*) содержится более 60%. Максимальное содержание данного компонента определено в образце №32. Зольность инертинитовых компонентов составляет величину менее 10%. С ростом стадии метаморфизма (увеличение показателя $R_{o,r}$) в исследованных образцах уменьшается выход летучих веществ и атомные отношения H/C и O/C (таблица 2).

Методом ИК-спектрального анализа установлены особенности молекулярного состава органической массы исследованных инертинитовых концентратов. Как и для обычных углей, в ИК-спектрах каждого образца (рисунок 1, таблица 3) можно

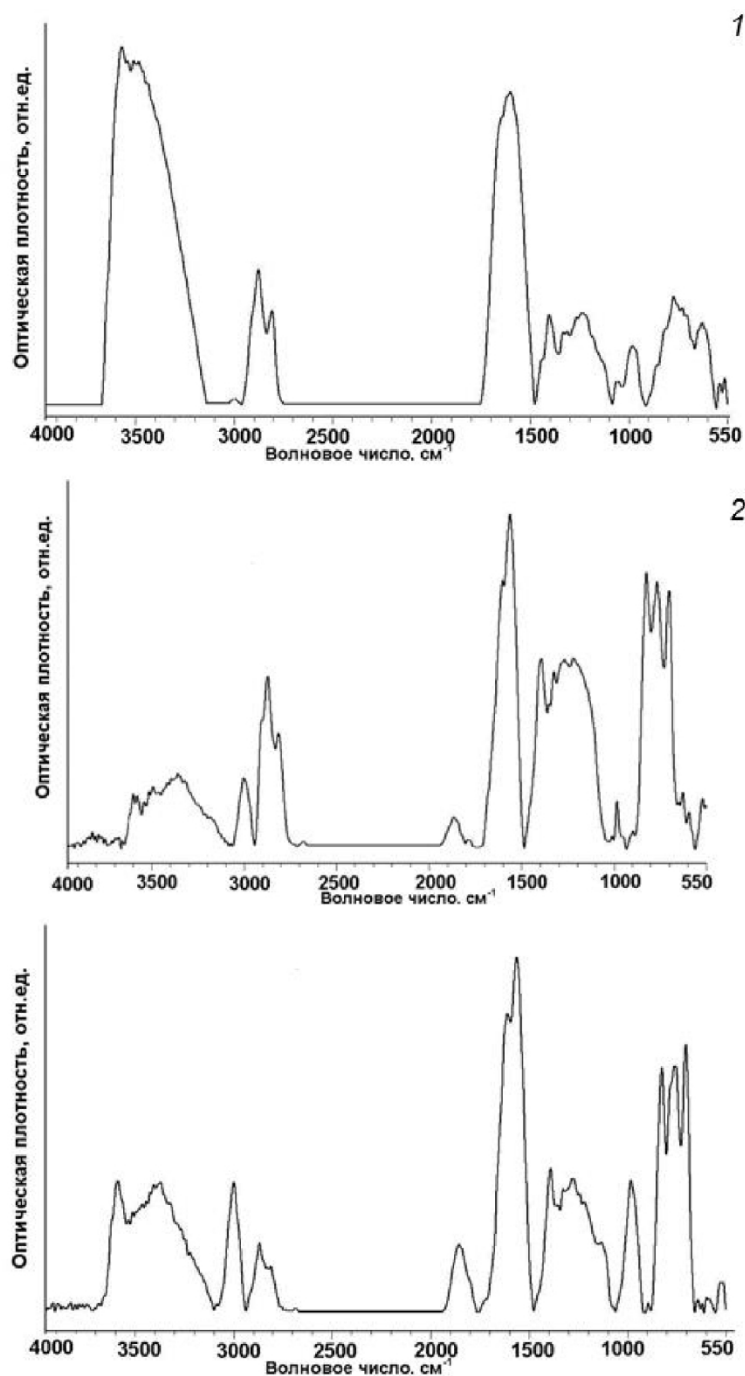


Рис. 1. ИК-спектры инертинитовых концентратов, выделенных из углей различных стадий метаморфизма: 1 – образец №74; 2 – образец №36; 3 – образец №32

Fig. 1. IR spectra of inertinitite concentrates isolated from coals of various stages of metamorphism: 1 – sample No.74; 2 – sample No.36; 3 – sample No.32

выделить несколько частотных областей поглощения, см^{-1} : 3100-3600 – валентные колебания гидроксильных групп в фенолах и карбоновых кислотах; 3100-3000 – валентные колебания C-H – связей ароматических колец; 2800-2950 – валентные колебания связей C-H в насыщенных алифатических структурах; 1650 – скелетные колебания ароматических колец, связей C=O в кетонах, альдегидах,

хинонах; 1350-1470 – деформационные колебания метильных и метиленовых групп; 1000-1300 – колебания связей в различных кислородсодержащих группах; 700-900 – внеплоскостные деформационные колебания связей $\text{C}_{\text{ар}}\text{-H}$. Однако интенсивность полос в ИК-спектрах различна. Для исследованных образцов от мечается достаточно значимая интенсивность полос поглощения характерная для

Таблица 3. Относительная интенсивность полос поглощения, нормированная по полосе 1460 см⁻¹
 Table 3. Relative intensity of absorption bands, normalized for the band 1460 cm⁻¹

Код образца	Полоса поглощения, см ⁻¹								
	3400	3040	2920	1620	1260	1030	875	800	750
74	2.75	0.06	1.59	3.48	0.96	0.66	0.82	1.11	0.68
69	1.34	0.40	1.67	2.34	0.88	0.48	1.19	1.09	0.87
50	0.54	0.45	1.22	1.33	0.52	0.57	0.95	1.01	0.99
36	0.48	0.58	1.07	1.96	1.02	0.25	1.53	1.27	1.51
30	0.42	0.62	1.13	1.61	1.14	0.26	1.73	1.71	1.40
48	1.78	0.90	1.08	3.22	1.36	1.04	1.54	1.74	1.92
32	1.30	1.30	0.79	4.07	1.11	1.35	2.45	2.47	2.73

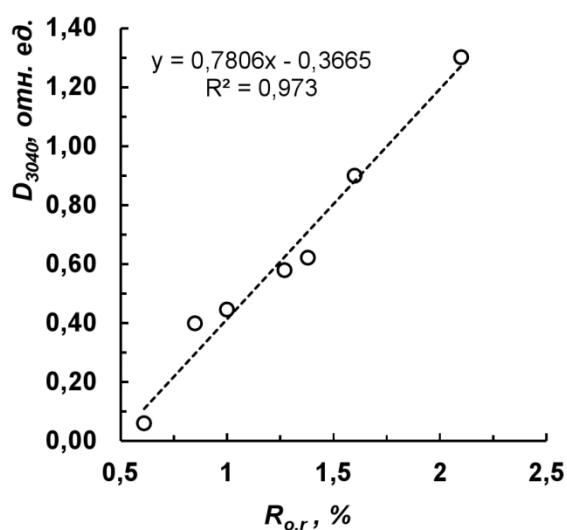


Рис. 2. Связь спектрального параметра D_{3040} с показателем отражения витринита углей

Fig. 2. Relationship of the spectral parameter D_{3040} with the reflection index of coal vitrinite

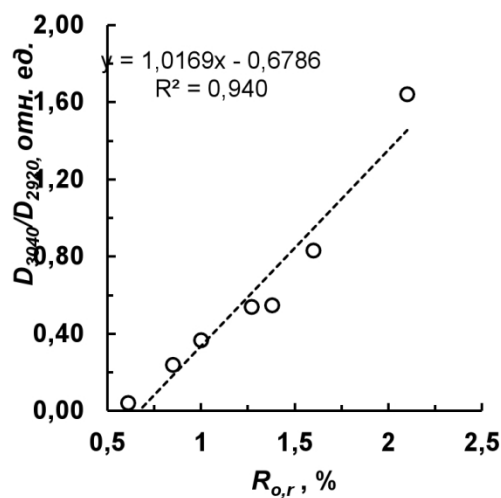


Рис. 3. Изменение спектрального параметра D_{3040}/D_{2920} от показателя отражения витринита углей

Fig. 3. The change in the spectral parameter D_{3040}/D_{2920} from the reflection index of coal vitrinite

ароматических структур (3040, 1620, 900-750 см⁻¹), которая увеличивается с ростом стадии метаморфизма. Например, интенсивность полосы поглощения в области 3040 см⁻¹ усиливается с ростом показателя отражения витринита (R_{or}) (рис. 2).

Основная макромолекулярная структура органического вещества каменных углей представляет собой сочетание конденсированных ароматических углеродных слоёв (ядерная часть структуры) и связывающих их цепочек большей или меньшей сложности (неупорядоченная часть). Размеры каждой из составных частей макроструктуры и её долевое участие в определении общего строения зависят от степени метаморфизма угля [2,9,14,15]. Особенности структуры компонентов группы инертинита проявляются в увеличении параметра D_{3040}/D_{2920} , который отражает развитие системы полисопряжения при метаморфизме и изменяется однонаправленно с показателем отражения витринита (рис. 3). Можно сказать, что развитие системы

полисопряжения при повышении стадии метаморфизма является в основном следствием уменьшения С-Н алифатических связей, поглощающих при 2920 см⁻¹ и увеличения ненасыщенных связей С-Н ароматических структур, полоса поглощения которых находится в области 3040 см⁻¹.

При этом следует отметить, что с увеличением содержания витринита в исследованных пробах параметр D_{3040}/D_{2920} прямо пропорционально снижается (рис. 4). Такое его изменение отражает уменьшение ненасыщенности при росте содержания С-Н алифатических связей для витринита по сравнению с инертинитовыми компонентами. Величина интенсивности полосы при 2920 см⁻¹ коррелирует с выходом летучих веществ из исследованных образцов (рис. 5).

Таким образом, аналитическими методами анализа охарактеризованы образцы инертинитовых концентратов, выделенных из углей различных стадий метаморфизма посредством их расслоения в смеси четыреххлористого углерода и бензола

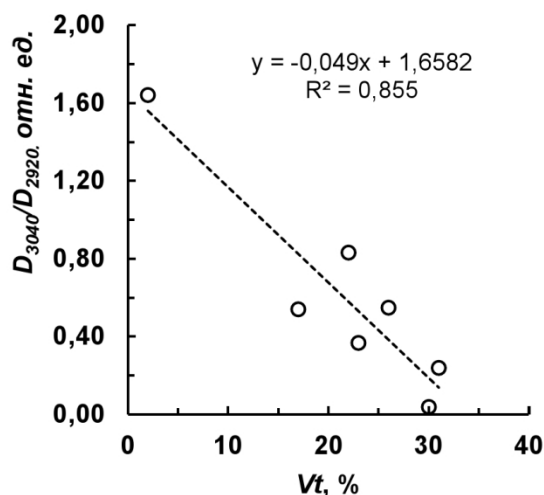


Рис. 4. Изменение спектрального параметра D_{3040}/D_{2920} от содержания витринита в исследованных образцах инертинитовых концентратов

Fig. 4. The change in the D_{3040}/D_{2920} spectral parameter in relation to the content of vitrinite in the investigated samples of inertinite concentrates

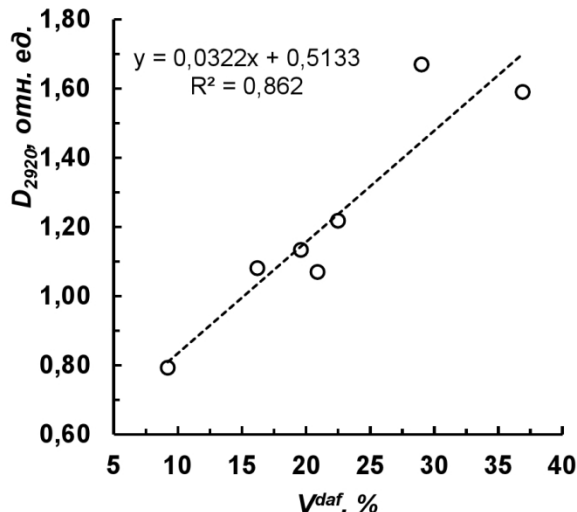


Рис. 5. Связь спектрального параметра D_{2920} с выходом летучих веществ из инертинитовых концентратов

Fig. 5. Relationship between the D_{2920} spectral parameter and the release of volatiles from inertinite concentrates

плотностью 1,40-1,45 г/см³. В каждой исследованной угольной пробе инертинита (I) содержалось более 60%. Зольность инертинитовых компонентов составляет величину менее 10%. Структурное строение инертинитов фиксировалось в ИК-спектрах оптическими частотами D_{3040} , D_{2920} , D_{1650} , $D_{900-700}$ см⁻¹. Определено, что в исследованных образцах отмечается достаточно значимая интенсивность полос поглощения характерная для ароматических структур (3040, 1620, 900-750 см⁻¹), которая увеличивается с ростом стадии метаморфизма. Для характеристики химической зрелости инертинитов

использовали параметр D_{3040}/D_{2920} (отношение оптических плотностей СН ненасыщенных и С-Н алифатических связей), что позволило выявить закономерности изменения структурных параметров отошающих компонентов в ряду метаморфизма. Установлено, что параметр D_{3040}/D_{2920} возрастает с ростом показателя отражения витринита. Полученные данные показали, что компоненты группы инертинита (отошающие компоненты) характеризуются пониженным количеством алифатических групп и более развитой пространственной системой полисопряжения ароматических структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Артемьев В.Б. Петрография углей и их эффективное использование / В.Б. Артемьев, И.В. Еремин, С.Г. Гагарин. – М.: Недра коммюникейшенс ЛТД, 2000. – 334 с.
2. Гюльмалиев А.М. Классификация горючих ископаемых по структурно-химическим показателям и основные пути использования ископаемых углей / А.М. Гюльмалиев Г.С. Головин, С.Г. Гагарин. М.: НТК «Трек», 2007. – 152 с.
3. Еремин, И.В. Петрология и химико-технологические параметры углей Кузбасса / И.В. Еремин, А.С. Арцер, Т.М. Броневец. – Кемерово: Притомское, 2001. – 399 с.
4. Русьянова Н.Д. Углед химия. М.: Наука, 2003. – 316 с.
5. Скрипченко Г.Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов // Химия твердого топлива, 2009. – №6. – С. 7-14.
6. Спектры инфракрасного поглощения каменных углей различной степени углефикации / С. Мунхцэцэг [и др.]. // Журнал прикладной спектроскопии, 2007. – Т.74. – №3. – С. 304-309.
7. Антонова В.А. Оценка качества углей и шихты для коксования на основе ИК-спектрального анализа / В.А. Антонова, Н.Ю. Котельникова, В.В. Бурков // Кокс и химия, 2004. – №9. – С. 4-8.
8. Федорова Н.И. Влияние зольности каменных углей на качественные характеристики их ИК-спектров / Н.И. Федорова, В.Ю. Малышева, Е.С. Михайлова, З.Р. Исмагилов // Вестник КузГТУ, 2016. – №2. – С. 111-116.

9. Бутакова, В.И. Полиеновая модель строения углей и их метаморфизм / В.И. Бутакова, В.К. Попов, Ю.М. Посохов // Кокс и химия, 2017. – №1. – С. 2-6.
10. Исследование ископаемых углей методом инфракрасной спектроскопии / Е.А. Фарберова [и др.]. // Научно-технический вестник Поволжья, 2014. – №5. – С. 86-90.
11. Гагарин, С.Г. Вещественный состав и реакционная способность фракций угля различной плотности / С.Г. Гагарин, Г.С. Головин, А.М. Гюльмалиев // Химия твердого топлива, 2006. – №1. – С. 12-39.
12. Шакс И.А. Инфракрасные спектры ископаемого органического вещества / И.А. Шакс, Е.М. Файзуллина. - Л.: Недра, 1974. – 131 с.
13. Глебовская Е.А. Применение инфракрасной спектроскопии в нефтяной геохимии. - Л.: Недра, 1971. – 140 с.
14. Федяева О.Н. Структура и свойства макромолекулярных фрагментов органического вещества углей / О.Н. Федяева, Ю.Ф. Патраков // Химия твердого топлива, 2004. – №5. – С. 24-31.
15. Порохнов А.Н. Компьютерное моделирование структурных фрагментов органической массы угля / А.Н. Порохнов, Ю.Н. Журавлёв // Вестник КемГУ. – 2014. – №4-2. – С. 133-137.
16. Русьянова Н.Д. Структурная классификация углей / Н.Д. Русьянова, В.С. Жданов, Л.М. Бубновская // Кокс и химия, 1992. – №2. – С. 2-8.

REFERENCES

1. Artem'ev, V.B. Petrografiya uglej i ih effektivnoe ispol'zovanie / V.B. Artem'ev, I.V. Eremin, S.G. Gagarin. – M.: Nedra kommyunikejshens LTD, 2000. – 334 s.
2. Gyul'maliev, A.M. Klassifikaciya goryuchih iskopaemyh po strukturno-himicheskim pokazatelyam i osnovnye puti ispol'zovaniya iskopaemyh uglej / A.M. Gyul'maliev, G.S. Golovin, S.G. Gagarin. M.: NTK «Trek», 2007. – 152 s.
3. Eremin, I.V. Petrologiya i himiko-tehnologicheskie parametry uglej Kuzbassa / I.V. Eremin, A.S. Arcer, T.M. Bronovet. – Kemerovo: Pritomskoe, 2001. – 399 s.
4. Rus'yanova, N.D. Uglekhiymiya. M.: Nauka, 2003. – 316 s.
5. Skripchenko, G.B. Metodologiya izucheniya molekulyarnoj i nadmolekulyarnoj struktury uglej i uglerodnyh materialov // Himiya tverdogo topliva, 2009. – №6. – S. 7-14.
6. Spektry infrakrasnogo pogloshcheniya kamennyh uglej razlichnoj stepeni uglefikacii / S. Munhceceg [i dr.]. // Zhurnal prikladnoj spektroskopii, 2007. – T. 74. – №3. – S. 304-309.
7. Antonova, V.A. Ocenka kachestva uglej i shihty dlya koksovaniya na osnove IK-spektral'nogo analiza / V.A. Antonova, N.Yu. Kotelnikova, V.V. Burkov // Koks i himiya, 2004. – №9. – S. 4-8.
8. Fedorova, N.I. Vliyanie zol'nosti kamennyh uglej na kachestvennye harakteristiki ih IK-spektrov / N.I. Fedorova, V.Yu. Malysheva, E.S. Mihajlova, Z.R. Ismagilov // Vestnik KuzGTU, 2016. – №2. – S. 111-116.
9. Butakova, V.I. Polienovaya model' stroeniya uglej i ih metamorfizma / V.I. Butakova, V.K. Popov, Yu.M. Posohov // Koks i himiya, 2017. – №1. – S. 2-6.
10. Issledovanie iskopaemyh uglej metodom infrakrasnoj spektroskopii / E.A. Farberova [i dr.]. // Nauchno-tehnicheskij vestnik Povolzh'ya, 2014. – №5. – S. 86-90.
11. Gagarin, S.G. Veshchestvennyj sostav i reakcionnaya sposobnost' frakcij uglya razlichnoj plotnosti / S.G. Gagarin, G.S. Golovin, A.M. Gyul'maliev // Himiya tverdogo topliva, 2006. – №1. – S. 12-39.
12. Shaks, I.A. Infrakrasnye spektry iskopaemogo organicheskogo veshchestva / I.A. Shaks, E.M. Fajzullina. - L.: Nedra, 1974. – 131 s.
13. Glebovskaya E.A. Primenenie infrakrasnoj spektroskopii v neftyanoj geohimii. - L.: Nedra, 1971. – 140 s.
14. Fedyaeva, O.N. Struktura i svojstva makromolekulyarnyh fragmentov organicheskogo veshchestva uglej / O.N. Fedyaeva, Yu.F. Patrakov // Himiya tverdogo topliva, 2004. – №5. – S. 24-31.
15. Porohnov, A.N. Komp'yuternoe modelirovanie strukturnyh fragmentov organicheskoy massy uglya / A.N. Porohnov, Yu.N. Zhuravlyov // Vestnik KemGU. – 2014. – №4-2. – S. 133-137.
16. Rus'yanova, N.D. Strukturnaya klassifikaciya uglej / N.D. Rus'yanova, V.S. Zhdanov, L.M. Bubnovskaya // Koks i himiya, 1992. – №2. – S. 2-8.

Поступило в редакцию 29.06.2018

Received 29.06.2018