

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

DOI: 10.26730/1999-4125-2018-1-158-163

УДК 662.6:552

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА НИЗКОМЕТАМОРФИЗОВАННЫХ УГЛЕЙ
КУЗНЕЦКОГО БАССЕЙНАEVALUATION OF THE QUALITY OF LOW-METAMORPHIZED COALS
OF THE KUZNETSK BASINФедорова Наталья Ивановна¹,

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

Fedorova Natalia I.¹

PhD (Chemical), Leading researcher

Михайлова Екатерина Сергеевна^{1,2}

канд. хим. наук, ассистент, e-mail: e_s_mihaylova@mail.ru

Mikhaylova Ekaterina S.^{1,2}

PhD (Chemical), assistant

Гаврилюк Оксана Максимовна¹

ведущий инженер, e-mail: o.m.gavriljuk@mail.ru

Gavriluk Oksana Yu.¹, Lead EngineerИсмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},

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

Ismagilov Zinfer R.^{1,2}

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

¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, просп. Советский, 18¹Institute of Coal Chemistry and Material Science SB RAS, 650000, Kemerovo, Soviety Av., 18, Russian Federation²Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28²T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация: Актуальность работы: для установления рационального направления промышленного использования углей различного марочного состава в той или иной отрасли необходимо проводить оценку их химико-технологического потенциала.

В настоящей работе представлены результаты исследования химического состава и химико-технологических свойств низкометаморфизованных углей Кузнецкого бассейна.

Для исследования использовались 3 образца углей, отобранных на различных угледобывающих шахтах Кузбасса: №1 – Шахта Алексиевская, пласт Красногорский, №2 – шахта Котинская, пласт 51, №3 – шахта им. Кирова, пласт Поленовский.

Методы исследования: технический, элементный, петрографический анализы, химический состав золы, термогравиметрия, выход продуктов полукоксования.

Результаты: с использованием комплекса химических и физико-химических методов анализа охарактеризованы три образца низкометаморфизованных углей. Угли являются низкосернистыми, среднезольными с низким показателем основности золы. Петрографический анализ показал, что исследованные образцы углей являются преимущественно витринитовыми. Исследованные образцы характеризуются достаточно значимым выходом смолы полукоксования, газообразных и легколетучих веществ. По установленным технологическим показателям данные угли согласно ГОСТ 25543-88 можно рекомендовать для энерготехнологического использования, например, в процессе полукоксования.

Abstract: Relevance of work: in order to establish a rational direction for the industrial use of coals of vari-

ous brand names in an industry, it is necessary to assess their chemical and technological potential.

In this work, we present the results of a study of the chemical composition and chemical-technological properties of low-metamorphosed coals in the Kuznetsk Basin.

For the study, three samples of coals selected at different coal mines of Kuzbass were used: No. 1 – Alexeevskaya Mine, Krasnogorsky Plate, No. 2 – Kotinskaya Mine, sheet 51, No. 3 – Kirov Mine, the Polenovsky layer.

Research methods: technical, elemental, petrographic analyzes, chemical composition of ash, thermogravimetry, yield of products of semi-coking.

Results: Using a complex of chemical and physicochemical methods of analysis, three samples of low-metamorphosed coals were characterized. Coals are low-sulfur, medium-ash with a low basicity of ash. Petrographic analysis showed that the analyzed samples of coal are predominantly vitrinite. The examined samples are characterized by a sufficiently significant yield of semi-coking resin, gaseous and highly volatile substances. According to the established technological indicators, according to GOST 25543-88, these coals can be recommended for energy-engineering use, for example, in the process of semi-coking.

Ключевые слова: каменные угли, стадии метаморфизма, витринит, элементный состав, термогравиметрия, смола полукоксования

Keywords: coal, metamorphism, vitrinite, elemental composition, thermogravimetry, semi-coking pitch

Уголь – это сложнейшее органоминеральное образование, обладающее разнообразными свойствами и качественными показателями, в зависимости от которых определяются основные направления энергетического и технологического использования данного сырья. Химический потенциал углей характеризует возможность получения различных химических продуктов при их переработке, например, при получении химической продукции при пиролизе, в процессах карбонизации, при воздействии на уголь газовыми реагентами и растворителями [1-8].

Обширные доступные запасы и высокий химический потенциал каменных углей Кузбасса определяют актуальность поиска рациональных путей их комплексного использования, основанных на знании их структуры, свойств углей и химизма пиролитических превращений.

Кузнецкий угольный бассейн обладает запасами углей различного марочного состава и, следовательно, имеется необходимость проводить изучение их химико-технологических свойств с целью выявления рациональных направлений их использования.

В настоящей работе представлены результаты исследования химического состава и химико-технологических свойств низкометаморфизованных углей Кузнецкого бассейна.

Для исследования использовались 3 образца углей, отобранных на различных угледобывающих шахтах Кузбасса: №1 – Шахта Алексиевская, пласт Красногорский, №2 – шахта Котинская, пласт 51, №3 – шахта им. Кирова, пласт Поленовский.

Технический и элементный анализы угольных

образцов определяли с помощью стандартных методов. Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксидом солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, суммарную кислотность – ионным обменом с гидроксидом натрия. Содержание кислорода в «активных» группах определяли суммированием его процентного содержания в идентифицируемых группах, количество «неактивного» кислорода – по разнице между общим содержанием кислорода и кислорода в «активных» группах.

Зольный остаток для анализа получали медленным охлаждением аналитических проб углей в муфельной печи при температуре 815°C в течение 3 часов. Микроанализ золообразующих элементов осуществляли с использованием растрового электронного микроскопа JSM-6390 LA фирмы “JEOL”, имеющего в качестве аналитической приставки рентгеноспектральный анализатор JED-2300.

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.

Отнесение угольных образцов к марочному составу проводилось в соответствии с единой классификацией углей по генетическим и технологическим параметрам на основании значений отражательной способности витринита ($R_{o,T}$), суммы фюзенизированных компонентов (ΣOK) и выхода летучих веществ (V^{daf} , %).

Таблица 1. Петрографического состава исследованных образцов углей

Table 1. Petrographic composition of the studied samples of coals

Код образца угля	Петрографические параметры, %				Показатель отражения витринита		Марка угля согласно ГОСТ 25543-88
	V_I	S_V	I	ΣOK	$R_{or}, \%$	σ_R	
1	89	2	9	10	0.58	0.023	Д
2	83	4	13	15	0.64	0.036	ДГ
3	72	4	24	26	0.75	0.060	Г

Таблица 2. Характеристика исследованных образцов углей

Table 2. Characteristics of the studied samples of coals

Код образца угля	Технический анализ, %				Элементный состав, % на daf			Атомное отношение	
	W^a	A^d	V^{daf}	S_t^d	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C
Д	1.8	9.4	44.4	0.3	79.4	5.6	15.0	0.85	0.14
ДГ	2.5	2.5	41.4	0.5	81.9	5.6	12.5	0.82	0.11
Г	1.1	4.5	42.2	0.4	83.7	5.6	10.7	0.80	0.10

Таблица 3. Распределение кислорода по функциональным группам

Table 3. Distribution of oxygen by functional groups

Код образца угля	Функциональный состав, мг-экв/г на daf			Кислород в группах, % на daf	
	$>C=O$	$-COOH$	$-OH$	«активных»	«неактивных»
Д	0.37	0.02	0.07	0.4	14.6
ДГ	0.14	0.01	0.05	0.2	12.3
Г	0.08	0.01	0.02	0.1	10.6

Термический анализ проводили на термоанализаторе фирмы Netzsch STA 409 в следующих условиях: масса образца 40 мг; тигель платиново-иридиевый; нагрев до 1000°C со скоростью 10°C/мин в среде гелия. В ходе анализа регистрировали потерю массы (ТГ) и скорость потери массы (ДТГ). Для характеристики термического разложения использовали показатели: T_{max} – температура максимальной скорости разложения, V_{max} – скорость разложения в точке перегиба на кривой ДТГ. Потерю массы (Δm) рассчитывали в интервалах температур наиболее интенсивного разложения образца.

Определение выхода продуктов полукоксования из углей проводили весовым методом согласно ГОСТ 3168-93 (ИСО 647:1974). Сущность стандартного метода заключается в нагревании в стеклянной реторте (емкостью 100 см³) навески испытуемого топлива до 550°C и определении выхода первичной смолы (T_{sk}) и пирогенетической воды (W_{sk}) с последующим их разделением, а также выхода полукоксов (sK) и газообразных продуктов (G_{sk}).

Удаление пирогенетической воды осуществлялось методом Дина и Старка. Сущность метода состоит в образовании азеотропа, состоящего из воды и растворителя, который отгоняется в насадку Дина и Старка, а после охлаждения происходит расслоение воды и растворителя. Содержание

первичной смолы полукоксования определяется как разность между массой полученного конденсата и пирогенетической воды. Выход полукоксов определяли весовым методом.

Перед аналитическими исследованиями из смолы полукоксования отделяли углеродсодержащие включения угольной пыли, сажи и других взвешенных частиц, не растворимых в толуоле по методу [9].

Групповой анализ смолы полукоксования включал её разделение на асфальтены (высокомолекулярные высококипящие полициклические гетероатомные соединения), нейтральные углеводороды в виде масел и кислородсодержащие смолы [10-12]. Асфальтены выделяли осаждением растворимых в бензоле продуктов гексаном. Для разделения смеси углеводородов, растворимых в гексане, использовали хроматографический адсорбционный метод разделения сложных жидких смесей на пористых адсорбентах (силикагеле). Элюирование проводили последовательно гексаном и спиртобензольной смесью (1:1 по объёму). Содержание масел (элюируемых гексаном) и смол (элюируемых спиртобензольной смесью) определяли весовым методом после отгонки растворителя.

Характеристика основных химико-технологических свойств и химического состава исследуемых образцов углей приведены в

Таблица 4. Химический состав золы исследованных образцов углей (мас. %)

Table 4. Chemical composition of the ash of the examined samples of coals (mas. %)

Код образца угля	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	I ₀
Д	41.0	30.5	6.9	5.4	4.1	1.1	2.2	2.1	3.8	2.9	0.29
ДГ	40.2	33.4	6.3	4.5	3.8	1.5	1.6	1.6	2.8	4.3	0.24
Г	24.7	40.8	5.4	7.5	4.3	1.0	1.8	1.1	8.0	5.4	0.31

Таблица 5. Результаты термогравиметрического анализа образцов углей

Table 5. Results of thermogravimetric analysis of coal samples

Код образца угля	T _{max} , °C	V _{max} , %/min	Δm, мас. %, при температурах, °C					
			20-160	160-300	300 - T _{max}	T _{max} - 600	600-800	20-1000
Д	444	2,11	2,0	1,3	10,1	14,9	6,3	37,4
ДГ	448	2,67	2,4	0,7	11,2	15,6	6,0	37,6
Г	458	2,67	1,0	0,4	11,8	14,6	5,7	36,4

таблицах 1-3.

Результаты петрографического анализа (таблица 1) показывают, что для исследования выбраны угли низких стадий метаморфизма технологических марок Д, ДГ и Г, показатель отражения витринита ($R_{o,r}$) которых изменяется от 0,58 до 0,75%. Исследованные образцы содержат достаточно значимое количество витринитовых компонентов, наибольшее количество которых содержится в угольном образце марки Д (до 89%). Максимальное количество отошающих компонентов (ΣOK до 26%) содержится в угольном образце марки Г.

Результаты технического анализа и элементный состав углей приведены в таблице 2. Видно, что исследованные образцы углей обладают различной зольностью, величина которой изменяется от 2,5% в образце марки ДГ до 9,4% в образце угля марки Д. Все исследованные образцы углей являются низкосернистыми, так как содержание серы (S_t^d) в них менее 1,5%. С ростом генетической зрелости образцов (увеличение показателя $R_{o,r}$) уменьшается атомное отношение Н/С и О/С. Наибольшее количество кислорода и гетероатомов содержится в органической массе угольного образца марки Д (таблицы 2 и 3).

Любое использование углей в различных технологических процессах обуславливает необходимость определения неорганических компонентов, содержащихся в них [13-15]. Химический состав проб золы исследованных углей приведен в таблице 4. В её составе следует отметить относительно высоко содержание оксидов кремния и алюминия. При этом следует отметить, что зольные остатки характеризуются низкой основностью, так как величина отношения I_0 , рассчитанная по формуле: $Fe_2O_3 + CaO + MgO + Na_2O + K_2O / SiO_2 + Al_2O_3$ [15], для всех образцов меньше единицы.

Для исследования особенностей термического

разложения образцов углей проведен термогравиметрический анализ (таблица 5). Согласно представленным результатам, термическая деструкция всех образцов углей характеризуется как минимум тремя стадиями разложения угольного вещества. Первая стадия – до температуры 160°C – обусловлена главным образом десорбцией гигроскопической влаги. Данные о количестве влаги, вычисленные по результатам термогравиметрического анализа, в основном согласуются со значениями, определенными по стандартной методике (таблица 2).

В интервале температур 160-300°C во всех угольных образцах наблюдается незначительная потеря массы, обусловленная процессами дегидратации и декарбоксилирования кислородсодержащих функциональных групп. Наибольшей потерей массы в данном интервале температур обладает слабовосстановленный образец марки Д, характеризующийся наибольшим содержанием гетероатомов (таблица 2) и кислородсодержащих функциональных групп (таблица 3) в своём органическом веществе.

Вторая стадия в интервале температур 300-600°C определяется разложением фрагментов, составляющих основу органической массы углей, обусловленные деструкцией углерод-углеродных связей с выделением летучих продуктов и формированием полукокса. Для образца длиннопламенного угля характерна более низкая термостойкость – максимум основного разложения органического вещества сдвинут в область более низких температур. С ростом генетической зрелости углей температура в точке перегиба (T_{max}) увеличивается с 444 до 458°C.

Третий интервал разложения, находящийся в зоне более высоких температур (600-800°C), очевидно, связан с процессами структурирования углеродного остатка, протекающими с выделением низкомолекулярных газов (CO, H₂, CH₄ и др.).

Таблица 6. Выход продуктов полукоксования исследованных образцов углей
Table 6. The yield of the products of semi-coking of the examined coal samples

Код образца угля	Выход продуктов полукоксования, % на <i>daf</i>			
	Полукок sK	Смола T_{sK}	пирогенетическая вода W_{sK}	газ и потери G_{sK}
Д	67,2	10,1	7,7	15,0
ДГ	70,0	12,1	7,3	10,7
Г	70,3	13,4	7,0	9,3

Таблица 7. Характеристика смол полукоксования из исследованных образцов углей
Table 7. Characterization of semi-coking resins from the investigated coal samples

Код образца смолы	Элементный состав, % на <i>daf</i>			Атомное отношение		Компонентный состав смолы, %		
	C	H	(O + N + S)	H/C	O/C	масла	смолы	асфальтены
Д	80,2	8,9	10,9	1,33	0,10	29,3	59,1	11,6
ДГ	82,4	8,9	8,7	1,30	0,08	25,8	62,4	11,8
Г	84,0	8,8	7,2	1,26	0,06	20,2	67,3	12,5

Для оценки химико-технологического потенциала углей определяли выход продуктов полукоксования, результаты которого приведены в таблице 6. Полученные результаты показывают, что при использовании угля марки Д образуется наименьшее количество полукокса и смолы, но отмечается наибольший выход пирогенетической воды и газообразных веществ. Выделение более значимого количества парогазовых продуктов объясняется наличием в органической массе данного образца большего числа гетероатомов (таблица 2) и кислородсодержащих функциональных групп (таблица 3).

Характеристика смол полукоксования приведена в таблице 7. Видно, что помимо атомов C и H в составе органической массы смол содержатся гетероатомы O, N и S. Наибольшим атомным отношением H/C и O/C обладает смола, полученная из угольного образца марки Д. Смола полукоксования, полученная из образца угля марки Г характеризуется несколько меньшим содержанием гетероатомов (O + N + S) в своём составе. При определении компонентного состава установлено, что в данном пиролизате содержится наибольшее количество высокомолекулярных углеводородов в виде асфальтенов и смолистых веществ. Смола

полукоксования, полученный из угольного образца марки Д содержит наибольшее количество масляной фракции (таблица 7).

Таким образом, с использованием комплекса химических и физико-химических методов анализа охарактеризованы три образца низкометаморфизованных углей. Угли являются низкосернистыми, среднесольными с низким показателем основности золы. Петрографический анализ показал, что исследованные образцы углей являются преимущественно витринитовыми (витринитовых компонентов содержится более 70%). Исследованные образцы характеризуются достаточно значимым выходом смолы полукоксования, газообразных и легколетучих веществ. По установленным технологическим показателям данные угли согласно ГОСТ 25543-88 можно рекомендовать для энерготехнологического использования, например, в процессе полукоксования.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИУХМ ФИЦ УУХ СО РАН по проекту АААА-А17-117041910149-6, руководитель к.т.н. А.Н. Заостровский. Физико-химические исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Еремин, И.В. Петрография и физические свойства углей / И.В. Еремин, В.В. Лебедев, Д.А. Цикарев. – М.: Недра, 1980. – 263 с.
2. 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.
3. Русьянова, Н.Д. Углекислоты. – М.: Наука, 2003. – 316 с.
4. 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.
5. 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.
6. Федорова, Н.И. Состав и физико-химические свойства фракций угля различной плотности / Н.И. Федорова, С.Ю. Лыршиков, Л.М. Хицова, З.Р. Исмагилов // Состав и физико-химические свойства фрак-

ций угля различной плотности // *Химия в интересах устойчивого развития*, 2015. – Т.23. – №2. – С. 111-115.

7. Федорова, Н.И. Вещественный состав фракций различной плотности, выделенных из каменноугольного шлама / Н.И. Федорова, С.А. Семенова, З.Р. Исмагилов // *Химия твердого топлива*, 2013. – №2. – С. 15-19.

8. Станкевич, А.С. Анализ технологической ценности углей, используемых для коксования / А.С. Станкевич, В.С. Станкевич // *Кокс и химия*, 2013. – №9. – С.6-15.

9. Глузман, Л.Д. Лабораторный контроль коксохимического производства. / Л.Д. Глузман, И.И. Эдельман. – Харьков: Гос. науч.-тех. изд-во лит-ры по чер. и цвет. металлургии, 1957. – С. 416-462.

10. Смидович, Е.И. Практикум по технологии переработки нефти / Е.И. Смидович, И.П. Лукашевич. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

11. Состав жидких продуктов сверхкритической флюидной экстракции горючего сланца Чим-Лоптjugского месторождения / Е.Ю. Коваленко [и др.] // *Химия твердого топлива*, 2016. – №2. – С. 34-37.

12. Взаимное влияние смол и масел нефти Усинского месторождения на направленность их термических превращений / Г.С. Певнева [и др.] // *Нефтехимия*, 2017. – №4. – С. 479-486.

13. Шпирт, М.Я., Рациональное использование отходов добычи и обогащения углей / В.А. Рубан, Ю.В. Иткин. – М.: Недра, 1990. – 224 с.

14. Назаренко, М.Ю. Изменение химического состава и свойств горючих сланцев во время термической обработки / М.Ю. Назаренко, В.Ю.Бажин, С.Н. Салтыкова, Ф.Ю. Шариков // *Кокс и химия*, 2014. – №10. – С. 46-49.

15. Нерсисян, Г.А. Характеристика угля Магавузского месторождения Армении / Г.А. Нерсисян, В.М. Страхов, В.П. Иванов // *Кокс и химия*, 2015. – №10. – С. 7-11.

REFERENCES

1. Eremin, I.V. Petrografija i fizicheskie svojstva uglej / I.V. Eremin, V.V. Lebedev, D.A. Cikarev. – M.: Nedra, 1980. – 263 s.

2. Artem'ev, V.B. Petrografija uglej i ih jeffektivnoe ispol'zovanie / V.B. Artem'ev, I.V. Erjomin, S.G. Gagarin. – M.: «Nedra kommjunikejshens LTD», 2000. – 334 s.

3. Rus'janova, N.D. Uglehimija. – M.: Nauka, 2003. – 316 s.

4. Gjul'maliev, A.M. Klassifikacija gorjuchih iskopaemyh po strukturno-himicheskim pokazateljam i osnovnye puti ispol'zovanija iskopaemyh uglej / A.M. Gjul'maliev, G.S. Golovin, S.G. Gagarin. – M.: NTK «Trek», 2007. – 152 s.

5. Gagarin, S.G. Veshhestvennyj sostav i reakcionnaja sposobnost' frakcij ug-lja razlichnoj plotnosti / S.G. Gagarin, G.S. Golovin, A.M. Gjul'maliev // *Himija tverdogo topliva*, 2006. – №1. – С. 12-39.

6. Fedorova, N.I. Sostav i fiziko-himicheskie svojstva frakcij uglja raz-lichnoj plotnosti / N.I. Fedorova, S.Ju. Lyrshhikov, L.M. Hicova, Z.R. Is-magilov // *Sostav i fiziko-himicheskie svojstva frakcij uglja razlichnoj plotnosti* // *Himija v interesah ustojchivogo razvitija*, 2015. – Т.23. – №2. – С. 111-115.

7. Fedorova, N.I. Veshhestvennyj sostav frakcij razlichnoj plotnosti, vyde-lennyh iz kamennougol'nogo shlama / N.I. Fedorova, S.A. Semenova, Z.R. Ismagilov // *Himija tverdogo topliva*, 2013. – №2. – С. 15-19.

8. Stankevich, A.S. Analiz tehnologicheskoy cennosti uglej, ispol'zuemyh dlja koksovanija / A.S. Stankevich, V.S. Stankevich // *Koks i himija*, 2013. – №9. – С.6-15.

9. Gluzman, L.D. Laboratornyj kontrol' koksohimicheskogo proizvodstva. / L.D. Gluzman, I.I. Jedel'man. – Har'kov: Gos. nauch.-teh. izd-vo lit-ry po cher. i cvet. metallurgii, 1957. – С. 416-462.

10. Smidovich, E.I. Praktikum po tehnologii pererabotki nefi / E.I. Smido-vich. I.P. Lukashevich. – M.: Himija, 1978. – 288 s.

11. Sostav zhidkih produktov sverhkriticheskoj fljuidnoj jekstrakcii gorjuche-go slanca Chim-Loptjugskogo mestorozhdenija / E.Ju. Kovalenko [i dr.] // *Hi-mija tverdogo topliva*, 2016. – №2. – С. 34-37.

12. Vzaimnoe vlijanie smol i masel nefi Usinskogo mestorozhdenija na napravlennost' ih termicheskikh prevrashhenij / G.S. Pevneva [i dr.] // *Neftehimija*, 2017. – №4. – С. 479-486.

13. Shpirt, M.Ja., Racional'noe ispol'zovanie othodov dobychi i obogashhenija uglej / V.A. Ruban, Ju.V. Itkin. – M.: Nedra, 1990. – 224 s.

14. Nazarenko, M.Ju. Izmenenie himicheskogo sostava i svojstv gorjuchih slan-cev vo vremja termicheskoy obrabotki / M.Ju. Nazarenko, V.Ju.Bazhin, S.N. Saltykova, F.Ju. Sharikov // *Koks i himija*, 2014. – №10. – С. 46-49.

15. Nersesjan, G.A. Harakteristika uglja Magavuzskogo mestorozhdenija Armenii / G.A. Nersesjan, V.M. Strahov, V.P. Ivanov // *Koks i himija*, 2015. – №10. – С. 7-11.