

УДК 662.73:552

ВЛИЯНИЕ СОЕДИНЕНИЙ КАЛЬЦИЯ НА ПРОЦЕСС ПАРОВОЙ ГАЗИФИКАЦИИ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ БУРЫХ УГЛЕЙ

© 2019 г. П. Н. Кузнецов^{1,*}, Е. С. Каменский^{1,*}, Л. И. Кузнецова^{1,*}, Б. В. Поляков^{2,**},
С. М. Колесникова^{1,*}

¹ ФГБУН Институт химии и химической технологии СО РАН,

“Федеральный исследовательский центр “КНЦ СО РАН”, 660036 Красноярск, Россия

² ФГБОУ ВО “Сибирский государственный университет науки и технологии имени академика М.Ф. Решетнева”,
660049 Красноярск, Россия

*e-mail: lab9team@rambler.ru

**e-mail: tpt@sibgtu.ru

Поступила в редакцию 02.04.2018 г.

После доработки 01.08.2018 г.

Принята к публикации 24.10.2018 г.

Приведены результаты исследования процесса паровой газификации карбонизированных образцов бурых углей при температуре 700°C в зависимости от состава минеральных компонентов, текстурных свойств, структурной упорядоченности органической массы и типа газификатора. Показано, что содержание нативного кальция является основным фактором, определяющим реакционную способность карбонизированных бурых углей. Обработка растворами кислот приводит к практически полному извлечению кальция, что сопровождается резким снижением реакционной способности при газификации. Сделано предположение, что выявленные закономерности связаны с участием нативных соединений кальция (в оксидной и/или карбонатной формах) в катализе реакций газификации углерода водяным паром.

Ключевые слова: бурый уголь, карбонизаты, паровая газификация, минеральные компоненты

DOI: 10.1134/S0023117719010031

Газификация углей — высокотемпературный эндотермический процесс, предназначенный для производства синтетического природного газа, синтез-газа, водорода, аммиака, метанола и других органических веществ, а также различных пористых углеродных материалов (сорбентов, молекулярных сит, носителей для катализаторов). Значительное внимание уделяется также способам газификации в цикле с газовой турбиной, что обеспечивает более эффективное и экологически безопасное энергетическое использование углей.

Для газификации целесообразно использовать дешевые бурые угли, так как они отличаются наиболее высокой реакционной способностью [1–3]. Эффективность процесса можно увеличить применением катализаторов [4, 5]. Как правило, наиболее высокую каталитическую активность проявляют соединения щелочных металлов Rb и K [4]. Однако из-за относительно высокой стоимости, быстрой дезактивации, трудностей регенерации из зольных шламов и летучести при газификации они малоприспособны для масштабного технологического применения.

В качестве катализаторов предпочтительны соединения кальция, такие, как кальцит CaCO_3 , доломит $\text{CaCO}_3\text{—MgCO}_3$, другие кальцийсодержащие соединения вследствие их доступности, низкой летучести и достаточно высокой эффективности [6]. По данным [5], высокую каталитическую активность при паровой газификации бурых углей проявлял гидроксид кальция и получаемый в его присутствии газообразный продукт содержал повышенное количество водорода. Соединения Fe, Mg, Ba и других металлов каталитически менее активны. Отмеченные особенности соединений кальция обуславливают актуальность их исследования и использования в качестве катализаторов для эффективного осуществления процесса газификации, так как это дает возможность увеличить скорость и/или снизить температуру процесса и регулировать состав продуктов.

В работах [3, 5, 7, 8] изучали влияние минеральных компонентов углей на газификацию. Как правило, угли с высоким содержанием минеральных веществ проявляли более высокую реакционную способность в сравнении с углями с

низким содержанием. Однако попытки выявить значимые корреляции показателей активности с составом минеральных веществ не имели успеха. Отмечалось значительное снижение реакционной способности бурых углей после их частичной деминерализации [5]. Существуют предположения [3, 5], что нативные минеральные вещества, содержащие кальций и другие элементы, могут катализировать реакции, протекающие при газификации, а также влиять на формирование структуры органической массы в ходе карбонизации и газификации и, как следствие, на ее реакционную способность. Неоднозначность и противоречивость имеющихся в литературе сведений обусловлена сложным поликомпонентным составом природных углей, их минеральных и органических составляющих.

Бурые угли Канско-Ачинского бассейна представляют особый интерес в качестве сырья для газификации. Для них характерна невысокая зольность при повышенном содержании кальция. При этом лишь небольшая часть кальция представлена карбонатами, алюмосиликатами, другими дискретными минералами. Преобладающая часть распределена в органической массе в форме фенолятов и солей карбоновых кислот [9].

Ранее [10, 11] были проведены исследования процесса паровой газификации для ряда образцов бурых углей Бородинского месторождения Канско-Ачинского бассейна. Было установлено, что их реакционная способность в значительной степени определяется содержанием нативного кальция. Цель настоящей работы – изучение особенностей протекания процесса паровой газификации на примере широкой серии образцов бурых углей различных месторождений с различным содержанием минеральных веществ в условиях проточного и автоклавного реакторов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы бурых углей Бородинского и Березовского месторождений Канско-Ачинского бассейна, Кангаласского месторождения Ленского бассейна, а для сопоставления – малозольный бурый уголь месторождения Яллоурн (Австралия) и каменный уголь марки Д Ушаковского месторождения Кузнецкого бассейна. Все угли измельчали до фракции 0.25–0.5 мм и высушивали в вакуумном шкафу при 85°C.

Отдельные образцы бурых углей подвергали деминерализации разбавленными 1 н. водными растворами соляной, серной, уксусной и плавиковой кислот, обладающих разной способностью извлекать соединения металлов. Обработку осуществляли в пластиковой емкости, заполненной инертным газом, при непрерывном перемешива-

нии водоугольной суспензии с помощью магнитной мешалки. По окончании обработки раствор отфильтровывали, уголь тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали. Технический и элементный анализы образцов выполняли по стандартным методикам. Содержание элементов минеральной части определяли методами атомной абсорбции и рентгеноспектрально-флуоресцентного анализа.

Карбонизацию исходных и деминерализованных углей проводили в кварцевом реакторе диаметром 20 мм без доступа воздуха при атмосферном давлении при температуре 700°C в течение 2 ч. Скорость нагревания составляла 7–8°C/мин.

Термопаровую газификацию приготовленных карбонизованных углей осуществляли при температуре 700°C в реакторах двух типов: в том же кварцевом реакторе в потоке водяного пара и в автоклавном реакторе из нержавеющей стали объемом 90 мл. Автоклав с навесками 3 г карбонизата и 4 г воды герметизировали, продували азотом и помещали во вращающуюся песочную баню, обогреваемую электрической печью. Газификацию в кварцевом реакторе с навеской карбонизата 5 г осуществляли при атмосферном давлении в потоке водяного пара, подачу воды включали при достижении заданной температуры реакции. Степень газификации карбонизатов (величину обгара) определяли по убыли количества органической массы после реакции.

Характеристики пространственного строения органической массы карбонизованных углей определяли по данным рентгеновской дифракции с использованием Cu-катодного излучения на дифрактометре “Дрон-3”. Обработку дифрактограмм осуществляли методом, описанным в [12]. Удельную поверхность рассчитывали по БЭТ по данным низкотемпературной адсорбции азота на анализаторах “2040 Micromeritics” и “Газохром ГХ-1”.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Показатели элементного состава образцов углей различных месторождений приведены в табл. 1. Угли КАБ и кангаласский уголь имели близкий состав ОМУ, австралийский уголь отличался повышенным содержанием кислорода, а каменный уголь – наиболее низким его содержанием. Концентрации азота и серы в бороугольных образцах находились в пределах 0.5–0.9 и 0.2–0.4% соответственно. Обработка кислотами мало влияла на элементный состав ОМУ.

Зольность исходных углей варьировала от 1.4 до 14.8% (табл. 2). Кроме кремния и алюминия в углях в существенном количестве присутствовали такие элементы, как кальций (до 1.8 мас. %), в значительно меньшем количестве магний (от

Таблица 1. Характеристика состава органической массы углей

Месторождение	Шифр образца	Содержание, мас. % на <i>daf</i>				
		C	H	N	S	O
Бородинское	Бор*	69.3–71.3	4.6–5.4	0.8–0.9	0.2–0.3	22.1–24.3
Березовское	Бер	70.1	4.9	0.9	0.3	23.8
Кангаласское	Кан	71.0	5.5	0.8	0.4	21.8
Ушаковское, Кузбасс	Куз	76.0	5.6	2.0	0.7	13.7
Яллоурн	Ял	66.6	4.7	0.5	0.3	27.9
Бородинское	БорНСI**	67.3–71.3	4.6–5.0	0.8	0.3	20.9–22.7

* Образцы углей из различных участков месторождения.

** Угли, деминерализованные раствором HCl.

Таблица 2. Характеристика состава минеральной части углей различных месторождений

Образец	A^d , мас. %	Содержание, мас. % на <i>daf</i>		
		Ca	Mg	Fe
Бор*	4.1–14.8	0.73–1.8	0.08–0.80	0.06–0.50
Бер	4.3	1.40	0.20	0.50
Кан	7.9	1.0	–	0.55
Куз	8.8	0.62	0.10	0.45
Ял	1.4	0.15	0.16	0.40
БорНСI**	0.7–12.6	0.003–0.06	$\leq 10^{-5}$	0.008–0.46
БорH ₂ SO ₄ **	1.1	0.07	0.001	0.015
БорНСI/HF***	0.07	≤ 0.003	–	–

* Образцы углей из различных участков месторождения.

** Угли, обработанные растворами HCl и H₂SO₄ соответственно.

*** Уголь, обработанный сначала раствором HCl, затем HF.

0.16 до 0.80%) и железо (от 0.06 до 0.55%) (табл. 2). Щелочные металлы (Na и K) содержались в очень низких концентрациях.

При обработке раствором соляной кислоты содержание минеральных веществ в бурых углях уменьшалось в 1.2–6.0 раза, при этом достигалось практически полное извлечение кальция и магния (табл. 2). Степень извлечения железа в зависимости от угля варьировала от 50 до 98%. После обработки в тех же условиях растворами серной и уксусной кислот в угле оставалось незначительное количество кальция (0.1–0.2%) при практически полном извлечении магния. Степень извлечения кальция раствором плавиковой кислоты составляла менее 50% из-за плохой растворимости CaF₂. Двухстадийная обработка угля сначала раствором соляной, затем плавиковой кислот приводила к глубокому извлечению всех компонентов минеральной части, остаточное содержание золаобразующих веществ составляло около 0.07%.

Карбонизация углей. Выходы карбонизатов из углей в принятых условиях составляли от 50 до 64% (табл. 3). Все карбонизаты, полученные из

исходных и деминерализованных углей, имели преимущественно микропористую структуру. Их удельная поверхность составляла от 5 до 425 м²/г. Наиболее низкой удельной поверхностью (5 м²/г) отличался карбонизат из каменного угля, а наиболее высокой (425 м²/г) – из угля Яллоурн (табл. 3). Обработка углей растворами кислот, как правило, приводила к небольшому уменьшению удельной поверхности получаемых карбонизатов.

По данным РФА, пространственное строение органической массы буроугольных карбонизатов (ОМК) было представлено двумя структурами: сравнительно упорядоченной графитоподобной компонентой, состоящей из упакованных в пачки плоских полиароматических молекул, и малоупорядоченной гамма-компонентой, расположенной на периферии графитоподобных пачек. Структура частично деминерализованных карбонизатов отличалась от карбонизатов из исходных углей более высоким содержанием малоупорядоченной гамма-компоненты (28–40% против 7–26%) (табл. 3).

Таблица 3. Выход и свойства карбонизатов, полученных из углей различных месторождений

Образец	Выход карбонизата, мас. %	A^d , мас. %	Содержание Са, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Структурный состав ОМК	
					γ-компонента	графитоподобная компонента
Карбонизаты из исходных углей						
Бор*	53–64	6.9–23.3	1.30–2.6	74–262	11–26	89–74
Бер	55	7.5	2.55	180	7	93
Кан	50	14.7	2.44	49	22	78
Куз	64	13.3	0.90	5	–	–
Ял	50	2.8	0.30	425	20	80
Карбонизаты из деминерализованных углей						
БорHCl**	50–61	1.4–19.8	0.002–0.03	35–156	28–40	72–60
БерHCl	55	1.4	0.02	220	40	60
БорH ₂ SO ₄ **	53–56	2.1–6.4	0.13–0.19	46	28	72
БорCH ₃ COOH	62	2.7	0.06	71	–	–
БорHF	61	5.5	0.85	36	–	–
БорHCl/HF***	56	0.13	≤0.002	36	–	–

* Образцы углей из различных участков Бородинского месторождения.

** Различные образцы углей, обработанных растворами HCl и H₂SO₄, соответственно.

*** Уголь, обработанный сначала раствором HCl, затем HF.

Таблица 4. Показатели паровой газификации карбонизатов в проточном реакторе

Карбонизат	A^d , мас. %		Время реакции	Обгар, мас. %
	зольность карбонизата	зольность газификата		
Карбонизаты из исходных углей				
Бор*	6.9–23.3	12.6–39.7	45 мин	27.8–68.7
Бор	9.9	28.7	4 ч	80.0
Куз	13.3	15.3	45 мин	10.1
Карбонизаты из деминерализованных углей				
БорHCl**	1.7–19.8	2.3–20.8	45 мин	2.9–6.7
БорHCl**	1.5–2.6	1.8–3.3	4 ч	17.0–19.0
БорH ₂ SO ₄	2.1	2.3	45 мин	6.2
БорH ₂ SO ₄	6.4	7.6	4 ч	26.0
БорCH ₃ COOH	2.7	3.1	45 мин	11.3
БорHF	5.2	6.5	45 мин	16.0
БорHF	5.2	9.0	4 ч	38.0
БорHCl/HF	0.13	0.2	45 мин	5.5
БорHCl/HF	0.13	0.3	4 ч	17.0

* Образцы из различных бородинских углей.

** Образцы из различных бородинских углей, декатионированных HCl.

Газификация карбонизованных углей. При газификации в проточном реакторе величины обгара исходных бурогольных карбонизатов через 45 мин составляли от 27.8 до 68.7% (табл. 4). При увеличении продолжительности реакции до 4 ч достигалось глубокое выгорание органической массы.

В этом ряду карбонизат из каменного угля, в сравнении с бурогольными, отличался низкой газификационной активностью (10.1%).

Для карбонизатов из бурых углей, деминерализованных растворами соляной и серной кислот и двуступенчатой обработкой растворами HCl и HF,

Таблица 5. Показатели состава и активности различных карбонизатов при газификации в автоклаве

Карбонизат	Зольность, мас. %	Удельная поверхность, м ² /г	Содержание γ - компоненты	Обгар, %	Выход газов	
					мас. %	мас. %/м ²
Карбонизаты из исходных углей						
Бор*	6.9–23.3	74–262	11–26	20.2–32.0	48–56	0.21–0.74
Бер	7.5	180	7	31.8	61	0.34
Кан	14.7	49	22	26.9	55	1.11
Ял	2.8	425	20	20.2	35	0.08
Карбонизаты из деминерализованных углей						
БорНСI**	1.4–7.6	120–220	28–40	18.4–20.9	23–35	0.22–0.26
БерНСI	1.4	220	37	19.3	34	0.15

* Различные образцы бородинских углей.

** Образцы из различных углей Бор, декатионированных НСI.

величины обгара не превышали 6.7% (табл. 4). Образцы, обработанные растворами уксусной и плавиковой кислот, показывали несколько более высокую степень обгара (11.3 и 16.0, соответственно). Лишь при увеличении продолжительности реакции до 4 ч величины обгара деминерализованных образцов возрастали до 17–26%, а для образца БорНF – до 38% (табл. 4).

Образующиеся газообразные продукты содержат в основном водород (68–73 мол. %), значительно меньше CO₂ (18–26 мол. %) и немного CO (4–13 мол. %). Из деминерализованных карбонизатов образовывалось больше H₂ (до 80%), CO (до 13–31%) и существенно меньше CO₂ (до 7%). В условиях проточного газификатора метан практически не образовывался во всех случаях.

В автоклавном газификаторе величины обгара карбонизатов составляли от 18 до 32%, выходы газообразных продуктов – от 23 до 61% (табл. 5). Для образцов карбонизатов из углей, обработанных раствором НСI, степени обгара в тех же условиях не превышали 21%, а выход газов не более 35%. В ходе газификации значительно возрастало давление в автоклаве в зависимости от количества образующихся газов (до 13 МПа). В их составе присутствовали в основном CO₂ (32–37 мол. %), H₂ (20–29 мол. %), а также CH₄ (31–41 мол. %). Содержание CO не превышало 2%.

Наблюдаемые особенности газификации различных карбонизатов могут быть связаны с большим числом факторов: с текстурными характеристиками органической массы, степенью упорядоченности ее структурных элементов, с присутствием минеральных веществ. В табл. 5 величины выхода образующихся газов (в мас. %) отнесены к удельной поверхности карбонизатов. Видно, что рассчитанная таким способом активность для различных карбонизатов изменяется более чем на порядок (от 0.08 до 1.11 мас. %/м²). Так, карбонизат из

угля Яллоурн имел самую высокую удельную поверхность и вместе с тем наиболее низкую газификационную активность. При этом активность различных деминерализованных образцов варьировала от 0.15 до 0.26 мас. %/м², т.е. в сравнительно узком интервале значений. Аналогичная закономерность наблюдалась при газификации в проточном реакторе. Из этого следует, что величина удельной поверхности буроугольных карбонизатов не является фактором, определяющим скорость газификации.

Как известно [13], атомы углерода на поверхности обладают неодинаковой реакционной способностью из-за структурных дефектов, различной поверхности энергии, а также из-за возможного влияния соседних каталитических частиц. Атомы углерода в малоупорядоченных структурах обычно отличаются повышенной реакционной способностью в сравнении с углеродом, находящимся в кристаллической структуре [13]. По данным [14], в первую очередь газификации подвергаются атомы углерода, находящиеся на периферии углеродных пачек. Сопоставление данных, представленных в табл. 5, показывает, что деминерализованные карбонизаты, в сравнении с карбонизатами из исходных углей, содержали существенно больше малоупорядоченной периферийной гамма-компоненты (28–40% против 7–26%), тем не менее они проявляли низкую реакционную способность, что не согласуется с отмеченной выше закономерностью [13, 14].

Ранее [10, 11] для ограниченной серии карбонизованных углей Бородинского месторождения была установлена зависимость степени обгара от содержания в них нативного кальция. Представленные на рис. 1 и 2 данные подтверждают эту закономерность на примере широкой серии карбонизатов, полученных из углей различных месторождений. При этом тип газификатора опре-

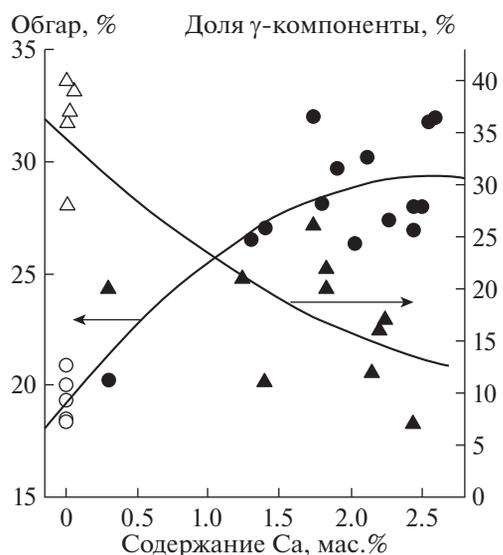


Рис. 1. Зависимость величины обгара и доли малоупорядоченной компоненты от содержания кальция в карбонизатах (незакрашенные символы – карбонизаты из деминерализованных углей).

деляет характер зависимости. В автоклавном реакторе активность стремится к насыщению при достижении концентрации кальция более 2% и описывается корреляционным уравнением: обгар (%) = $19.25 + 7.78 Ca - 1.49 Ca^2$ с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.85$. В условиях проточного газификатора, напротив, наблюдается относительно слабый рост степени обгара при небольшой концентрации кальция (до 1%), а при концентрации более 2% происходит резкое ускорение процесса. Выражение для величины обгара в проточном имеет вид: обгар (%) = $6.07 - 4.57 Ca + 10.2 Ca^2$, а коэффициент детерминации R^2 возрастает до 0.95.

На рис. 1 также показано, что степень обгара и доля малоупорядоченной гамма-компоненты находятся в антибатной зависимости от Ca. Таким образом, данные, полученные для широкой серии бурого углей карбонизатов для различных условий паровой газификации, показывают доминирующее влияние соединений кальция на процесс газификации органической массы независимо от ее структурной упорядоченности и величины удельной поверхности.

С учетом каталитических эффектов добавок соединений кальция можно полагать, что природа промотирующего действия нативного кальция связана с катализом протекающих реакций. Роль катализаторов могут выполнять частицы оксида и/или карбоната кальция [10], которые образуются при терморазложении кальциевых солей карбоновых кислот и фенолятов, дисперсно распределенных в органической массе бурых углей. Раз-

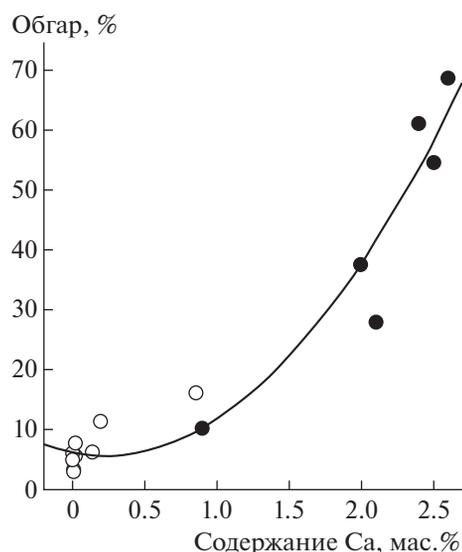


Рис. 2. Зависимость величины обгара карбонизатов от содержания кальция (незакрашенные символы – карбонизаты из деминерализованных углей).

ложение при сравнительно низкой температуре 700°C приводит к образованию кальций-содержащих частиц (оксида и/или карбоната) в высокодисперсном состоянии (не обнаруживаемом методом рентгеновской дифракции) [10]. Их присутствие на углеродной поверхности способствует взаимодействию соседних атомов углерода с молекулами газифицирующего агента.

В этой связи надо отметить, что карбонизаты, полученные из каменного и бурого угля, деминерализованного плавиковой кислотой, показали сравнительно низкую газификационную активность несмотря на повышенное содержание Ca (0.9% и 0.85% соответственно). Это может быть связано с тем, что в каменных углях практически отсутствуют карбоксилаты, кальций находится обычно в составе дискретных минералов в виде карбонатов, алюмосиликатов, других минералов с низкой дисперсностью и, соответственно, эффективностью каталитического действия. Повышенное остаточное содержание кальция в карбонизате, частично деминерализованном плавиковой кислотой, связано с плохой растворимостью CaF_2 и его сравнительно низкой каталитической активностью.

На рис. 3 показано изменение состава образующихся газов в автоклаве в зависимости от концентрации Ca в карбонизате. Видно, что соединения кальция способствовали образованию CO_2 и в меньшей степени H_2 , что сопровождалось уменьшением концентрации CH_4 в продуктах, при этом его выход почти не зависел от содержания кальция. Продукты, полученные в проточном газификаторе, отличались повышенным со-

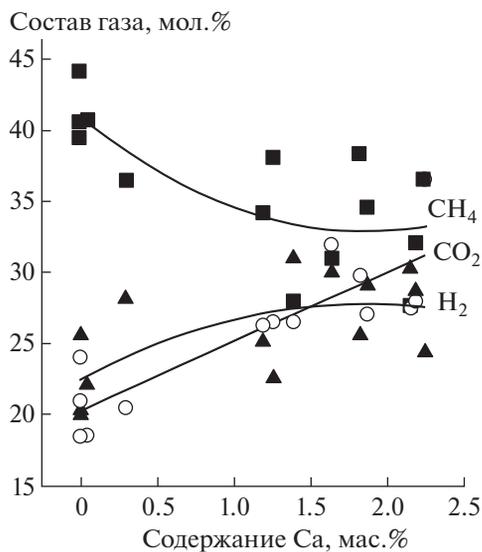


Рис. 3. Состав газообразных продуктов газификации в зависимости от концентрации кальция в карбонатах.

держанием водорода (от 68 до 73 мол. %). Это может быть связано с высокой концентрацией паров воды в реакционной смеси. Образование CH_4 в автоклавном реакторе происходило, по-видимому, за счет гидрирования молекулярным водородом продуктов газификации, чему способствовало высокое давление реакционной смеси. Возможно также, что имел место катализ этой реакции на металлических стенках автоклава. Сравнительно низкое содержание CO в обоих реакторах, по-видимому, связано с тем, что кальций-содержащие частицы эффективно катализировали не только газификацию углерода, но и конверсию CO с водой до CO_2 [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведены результаты исследования процесса паровой газификации широкой серии карбонизированных образцов различных бурых углей при температуре 700°C в зависимости от состава минеральных компонентов, текстурных свойств, структурной упорядоченности органической массы и типа газификатора. Показано, что содержание нативного кальция является основным фактором, определяющим способность к газификации карбонизированных бурых углей незави-

симо от величины их удельной поверхности и степени упорядоченности структурных элементов органической массы.

Обработка растворами кислот приводит к практически полному извлечению кальция, что сопровождается резким снижением реакционной способности карбонизатов при газификации.

Сделано предположение, что выявленные закономерности связаны с участием соединений кальция (в оксидной и/или карбонатной формах) в катализе реакций газификации углерода и паровой конверсии образующихся продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Osborn D.* The coal handbook: towards cleaner production, vol. 2. Oxford: Woodhead Publishing Limited, 2013. Ch. 16. P. 576.
2. *Takarada T., Tamai Y., Tomita A.* // *Fuel*. 1985. V. 64. P. 1438.
3. *Miura K., Hashimoto K., Silveston P.L.* // *Fuel*. 1989. V. 68. P. 1461.
4. *Yip K., Tian F., Hayashi J., Wu H.* // *Energy Fuels*. 2010. V. 24. P. 173.
5. *Li C.-Z.* // *Fuel*. 2007. V. 86. P. 1664.
6. *Murakami K., Sato M., Tsubouchi N., Ohtsuka Y., Sugawara K.* // *Fuel Proc. Tech*. 2015. V. 129. P. 91.
7. *Lemaigen L., Zhuo Y., Reed G.P., Dugwell D.R., Kandiyoty R.* // *Fuel*. 2002. V. 81. P. 315.
8. *Петровская Л.К.* Влияние микроэлементного состава на реакционную способность углей Канско-Ачинского бассейна при гидрогенизации и газификации: Автореф. ... канд. техн. наук. М.: Изд-во Корона, 1994. 25 с.
9. *Биргауз Р.Я., Кухаренко Т.А.* // *Химия и переработка топлива*. М.: ИГИ, 1971. Т. 27. Вып. 1. С. 3.
10. *Kuznetsov P.N., Kuznetsova L.I., Mikhlin Y.L.* // *Fuel*. 2015. V. 162. P. 207.
11. *Кузнецов П.Н., Колесникова С.М., Белаиш М.Ю.* // *ХТТ*. 2011. № 2. С. 57. [Solid Fuel Chemistry, 2011, vol. 45, no. 2, p. 124. DOI: doi.org/10.3103/S0361521911020030].
12. *Скрипченко Г.Б.* // *ХТТ*. 2009. № 6. С. 7. [Solid Fuel Chemistry, 2009, vol. 43, no. 6, p. 333. DOI: doi.org/10.3103/S0361521909060019].
13. *Patrick J.W.* Porosity in Carbons: Characterization and applications. London: Edward Arnold, 1995. 67 p.
14. *Yoshizawa N., Maruyama K., Yamada Y., Zielinska-Bla-jet M.* // *Fuel*. 2000. V. 79. P. 1461.