

УДК 66.092.2, 54.061, 620.9

## ИЗМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ БУРОГО И КАМЕННОГО УГЛЕЙ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКЕ В РАЗЛИЧНЫХ АТМОСФЕРНЫХ УСЛОВИЯХ

© 2022 г. А. А. Пономарева<sup>1,2,\*</sup>, Е. Е. Коростылева<sup>1,\*\*</sup>, В. Е. Ситникова<sup>1,\*\*\*</sup>,  
К. А. Цой<sup>2,\*\*\*\*</sup>, А. В. Лесных<sup>2,\*\*\*\*\*</sup>

<sup>1</sup>ФГАОУ ВО Национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики  
(Университет ИТМО), 197101 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup>ФГАОУ ВО Дальневосточный федеральный университет (ДВФУ), 690922 Владивосток, Россия

\*e-mail: ap\_k@inbox.ru

\*\*e-mail: liz2806@mail.ru

\*\*\*e-mail: kresenka@gmail.com

\*\*\*\*e-mail: tsoy.ka@dvfu.ru

\*\*\*\*\*e-mail: lesnykhav@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2022 г.

После доработки 16.05.2022 г.

Принята к публикации 08.06.2022 г.

Методами инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (ИК-спектроскопии НПВО) проведено исследование изменения химической структуры мелкодисперсных частиц бурого и каменного углей в процессе термической обработки при температурах до 350°C в воздушной атмосфере и при ограничении доступа воздуха. Дополнительно изучены тепловые эффекты, возникающие при обработке углей в данном температурном диапазоне в схожих атмосферных условиях. Показано, что у образцов каменного угля видны заметные изменения в химическом составе при обработке на воздухе, начиная с температур 200°C и с 250°C у образцов, полученных в условиях без доступа воздуха, тогда как при исследовании бурого угля ИК-спектры демонстрируют изменения начиная с температур 200°C вне зависимости от атмосферных условий обработки. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) в сочетании с термогравиметрией (ТГ) позволили оценить количественное содержание, теплофизические параметры и природу содержащейся в образцах влаги.

Ключевые слова: бурый уголь, каменный уголь, термообработка, Фурье ИК-спектроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия

DOI: 10.31857/S0023117722050085

### ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наиболее остро встали вопросы эффективного и экологически приемлемого сжигания угля (“чистый уголь”), включая использование низкокалорийных, бурых углей [1]. Для улучшения сжигания различных топлив многие исследователи склоняются к необходимости учета структуры одиночных топливных частиц и их физико-технических характеристик [2], а также учета характера их воспламенения и выгорания при разработках систем сжигания и горелочных устройств [3–5]. Изучение эффективного сжигания ископаемого топлива актуально для поиска оптимальных режимов сжигания угольных частиц в различных бытовых и промышленных котлах и электростанциях [6, 7].

С другой стороны, перспективными направлениями использования углей является их переработка в синтетические жидкие топлива [8], гуминовые кислоты [9], горный воск и гуматы [10], газовое топливо [11]. К тому же активно развивается применение углей в качестве углеродных сорбентов для очистки, например газов от оксидов азота [12, 13], воды от загрязнителей различной природы, таких как фенолы [14, 15], нефтепродукты [16]. Как известно, получение сорбентов из углей происходит с применением так называемой термической активации [17–19] — нагревом до высоких температур (500–900°C) в определенных технических условиях.

Считается [20, 21], что термическое разложение углей сопровождается процессами деструкции и поликонденсации, определяющими коли-

**Таблица 1.** Основные характеристики исследованных углей\*

Образец	Выход летучих, $V^{daf}$ , %	Влажность, $W$ , %	Содержание серы, $S$ , %	Зольность, $A^d$ , %
Бурый уголь Павловского месторождения	58	41.5	0.4	45
Каменный уголь Партизанского угольного бассейна	13	6	0.4	37

\* Даны средние значения параметров.

чество и скорость выхода газообразных и смолистых веществ, причем соотношение этих процессов в значительной мере зависит от скорости и температуры нагрева, а также от петрографического состава и степени метаморфизма угля [22]. По мере нагрева угольного вещества возникают эндо- и экзотермические эффекты, действие которых и положение на температурной шкале зависят от скорости нагрева [3]. Недостаток информации о структуре сложных молекул затрудняет разработку представлений о механизме термического разложения углей, особенно в условиях газовой среды переменного состава [23, 24].

Цель работы – изучение изменений химической структуры бурых и каменных углей, происходящих при термической обработке на воздухе и в условиях закрытого тигля при температурах ниже температур окислительной деструкции (ниже 350°C).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования – мелкая пыль природных углей: бурого Павловского месторождения марки 1Б и каменного Партизанского угольного бассейна марки 1Т. Образцы угля механически измельчались и просеивались, чтобы отобрать пыль с размерами частиц менее 150 мкм. Основные показатели представлены в табл. 1.

Колебательные спектры (32 скана) образцов получали на Фурье-спектрометре *Tensor 37* (*Bruker*, Германия) с алмазным элементом, реализующим нарушенное полное внутреннее отражение (ИКС НПВО), в диапазоне волновых чисел 4000–600 см<sup>-1</sup>. Перед исследованием образцы выдерживались в эксикаторе в течение трех дней, а затем обрабатывались термическим нагревом при температурах 50, 100, 150, 200, 250 и 300°C в атмосфере воздуха и в закрытом тигле в течение часа. Для снижения содержания кислорода в тигле для экспериментов, проводимых без доступа кислорода, при закрывании в объем тигля с полузакрытой крышкой на 3–5 с вносилась горящая спичка.

Эксперименты по дифференциальной сканирующей калориметрии были проведены на дифференциальном сканирующем калориметре *DSC 204 F1 Phoenix* фирмы *Netzsch*. В циклах на-

грева и охлаждения использовались скорости 10 и 3°C/мин соответственно. Образец угля (5 мг) помещали в алюминиевый тигель, а пустой тигель использовали в качестве эталона. Образец охлаждали от 25 до –85°C и снова нагревали до 350°C со скоростью 10°C/мин в атмосфере азота 70 мл/мин. Все термограммы ДСК показаны в эндотермическом режиме. Шкала теплового потока нормирована на массу образца (Вт/г).

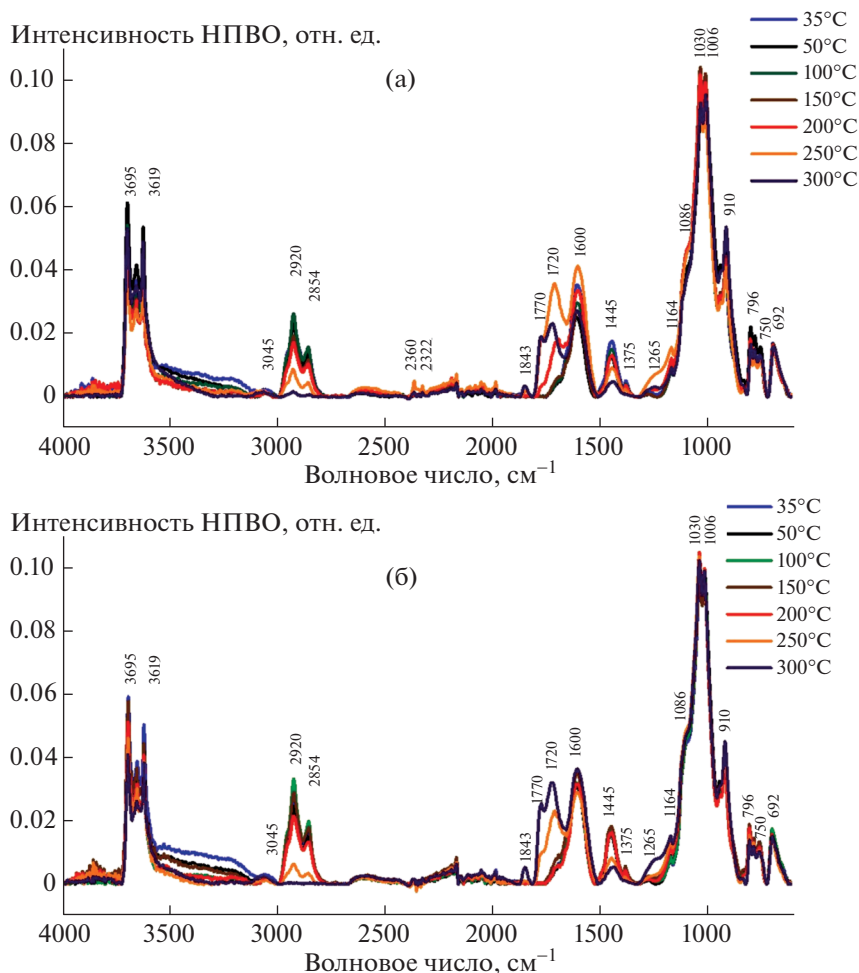
Термогравиметрический анализатор *209 F1 Libra* (*Netzsch*) использовали для изучения изменения массы при термической деструкции образцов угля. Приблизительно 10 мг образца угля использовали в экспериментах по термогравиметрическому анализу (ТГА). Измерения ТГА проводили со скоростью 10°C/мин от 25 до 900°C в потоке газообразного азота 70 мл/мин.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты ИК-исследования образцов каменного угля, прошедших термообработку при различных температурах в воздушной атмосфере и при ограничении доступа воздуха. Как видно из представленных кривых, образцы проявили схожесть поведения вне зависимости от условий проведения термической обработки, что проявляется в наличии схожих полос поглощения и изменений, происходящих при температурах выше 200°C.

Пики, наблюдаемые в диапазоне 3100–3720 см<sup>-1</sup>, связывают с валентными колебаниями О–Н-групп, при этом пики в диапазоне 3650–3200 см<sup>-1</sup> относят к колебаниям в спиртах и фенолах [25], а пики при 3695; 3651 и 3619 см<sup>-1</sup> – к ИК-колебаниям гидроксогрупп связанной воды в минералах, таких как, например, каолинит [26, 27]. Наличие фазы каолинит в образцах хорошо согласуется с характеристическими особенностями углей в соответствии с местом добычи (Партизанский угольный бассейн) [28]. При увеличении температуры уменьшается интенсивность пиков при 3695; 3651 и 3619 см<sup>-1</sup>, что связано с процессом удаления воды из кристаллической фазы [27].

Слабый пик при 3045 см<sup>-1</sup> приписывается ароматическим С–Н-группам, которые, как правило, встречаются только в каменном угле [29]. Извест-



**Рис. 1.** ИК-спектры образцов каменного угля: прошедших термическую обработку в воздушной атмосфере (а); прошедших термическую обработку в условиях ограничения доступа воздуха (б).

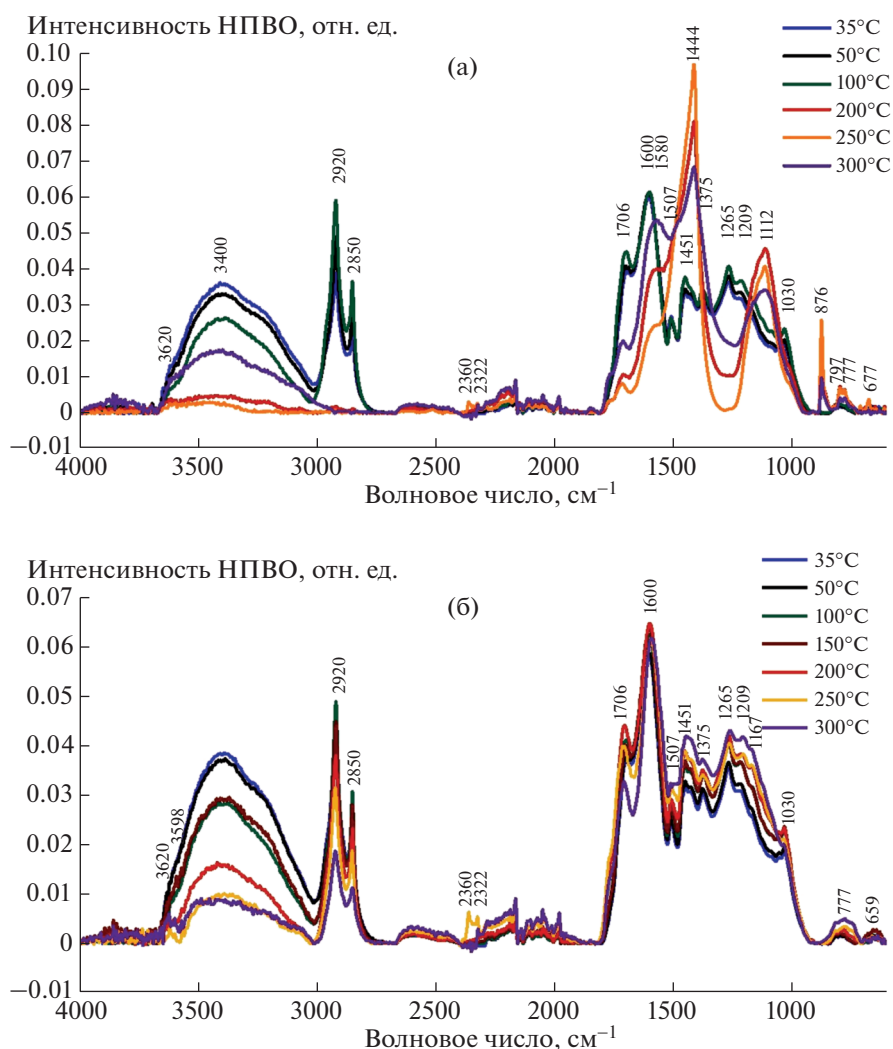
но [30, 31], что полосы поглощения алифатических углеводородов (метил и метилен) в Фурье-ИК-спектре угля обычно распределяются в диапазоне 3000–2850; 1500–1350  $\text{см}^{-1}$ . Таким образом, парные пики при  $\sim 2920 \text{ см}^{-1}$  и при  $\sim 2850 \text{ см}^{-1}$  можно отнести к асимметричному и симметричному валентным колебаниям  $-\text{CH}_2$ , соответственно [25, 30]. Плечо при  $2950 \text{ см}^{-1}$  и пик при  $1375 \text{ см}^{-1}$  приписывают асимметричным растягивающим и симметричному изгибающему колебаниям  $-\text{CH}_3$ , соответственно [30]. Полоса  $1445 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям  $\text{C}-\text{H}$  связей [32]. С увеличением температуры наблюдается уменьшение интенсивности этих пиков, которое объясняется выходом летучих компонентов из угольных проб [33, 34].

Сильное поглощение при  $1600 \text{ см}^{-1}$  связывают с колебаниями  $\text{C}=\text{C}$ -связи в ароматическом кольце [29]. Пики поглощения в диапазоне  $1300-1060 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентному колебанию связи  $\text{CO}$ , где пики при  $1265$  и  $1164 \text{ см}^{-1}$  относятся к ва-

валентному колебаниям углерод-кислородной связи в спиртах, фенолах и кислотах, а пик при  $\sim 1086 \text{ см}^{-1}$  обусловлен валентным колебанием алифатической эфирно-кислородной связи [25, 29]. Как видно на рис. 1, интенсивность этих пиков возрастает с увеличением температуры обработки.

Также наблюдается увеличение интенсивности у пика при  $1700 \text{ см}^{-1}$ , относящегося к карбоновым кислотам, и смещение пика в положения  $\sim 1763 \text{ см}^{-1}$  ( $250^\circ\text{C}$ ) и  $\sim 1770 \text{ см}^{-1}$  ( $300^\circ\text{C}$ ), которые приписываются к фенольным эфирам, что свидетельствует об увеличении карбонильных групп [29]. Дополнительно появляется пик при  $1843 \text{ см}^{-1}$ , который приписывается ангидриду (насыщенная структура  $\text{C}=\text{O}$ ) [29], при этом в зависимости от атмосферы, в которой производят обработку, этот пик появляется при различных температурах, начиная с  $250^\circ\text{C}$  в воздушной атмосфере и с  $300^\circ\text{C}$  при ограниченном доступе кислорода.

Очевидные пики поглощения на рис. 1 при  $1031$  и  $1011 \text{ см}^{-1}$  в каменном угле относятся к ва-



**Рис. 2.** ИК-спектры образцов бурого угля: прошедших термическую обработку в воздушной атмосфере (а); прошедших термическую обработку в условиях ограничения доступа воздуха (б).

лентным колебаниям в молекулах минералов, таких как Si—O—Si или Si—O—C [26, 29]. Пики при  $\sim 936$  и  $\sim 910$   $\text{см}^{-1}$  относятся к гидроксилу в структуре карбоновой кислоты, которая относительно сильна в каменном угле. Пики в области  $900$ – $650$   $\text{см}^{-1}$  в основном приписываются внеплоскостному колебанию C—H-ароматических кольцевых структур с изолированными ароматическими атомами водорода (плечо при  $870$   $\text{см}^{-1}$ ), двумя соседними атомами водорода в кольце ( $827$   $\text{см}^{-1}$ ), тремя ароматическими атомами водорода ( $796$ ,  $776$   $\text{см}^{-1}$ ), четыре соседних ароматических атома водорода ( $750$   $\text{см}^{-1}$ ) и пять соседних атомов водорода ( $692$   $\text{см}^{-1}$ ) приписываются ангидриду (насыщенная структура C=O) [29].

На рис. 2 представлены результаты ИК-исследования образцов бурого угля, прошедших термообработку при различных температурах в воз-

душной атмосфере и при ограничении доступа воздуха. Как видно из рис. 2, в отличие от каменного угля (рис. 1) бурый уголь сильно зависит от условий термической обработки. И хоть при низких температурах обработки положения пиков практически одинаковы, то начиная с  $200^\circ\text{C}$  ИК-спектры образцов, обработанных на воздухе, меняются кардинально — появляются новые пики и интенсивность некоторых пиков сильно снижается, вплоть до полного исчезновения.

Широкий пик с максимумом около  $3400$   $\text{см}^{-1}$ , который объясняется валентными колебаниями групп O—H в различных соединениях: в молекулах воды, спиртах, фенолах, углеводородах, амидах и других [35–37], снижает свою интенсивность с увеличением температуры обработки вне зависимости от атмосферных условий.

В диапазоне от  $2800$  до  $3000$   $\text{см}^{-1}$  исходные спектры на рис. 2, а,б имеют только два пика

вблизи 2920 и 2850  $\text{см}^{-1}$ , которые с температурой уменьшаются (б) и исчезают (а). Эти пики приписывают асимметричным и симметричным валентным колебаниям  $-\text{CH}_2$  соответственно [38].

На спектрах образцов, обработанных при 250°C, наблюдается появление парных пиков при ~2360 и ~2320  $\text{см}^{-1}$ , которые объясняются наличием молекул  $\text{CO}_2$  [35]. Такие же пики обнаружены на спектре образца из каменного угля, обработанного на воздухе при 250°C (рис. 1, а).

Пики поглощения в диапазоне 1800–1000  $\text{см}^{-1}$ , как правило, связывают с наличием кислородосодержащих структур и деформационными колебаниями С–Н-групп. При этом пики при ~1706, ~1265, ~1209 и ~1167  $\text{см}^{-1}$ , находящиеся на спектрах обоих типов образцов, объясняются колебаниями алифатических С–О-соединений [36], С–О-валентными колебаниями [37] в лигнине и в ароматических метоксильных группах [39], и колебаниями С–О–С-соединений [35, 39] соответственно. Пик при 1600  $\text{см}^{-1}$  традиционно относят к колебаниям С=C-связи в ароматическом кольце [35–38]. Пики при ~1507, 1451 и 1422  $\text{см}^{-1}$  соотносят с колебаниями ароматических структур в лигнине и с деформационными колебаниями С–Н-связей в лигнине и углеводородах [39]. Слабый пик при 1030  $\text{см}^{-1}$  относят к колебаниям связей в алифатических эфирах и спиртах [37].

Как видно из рис. 2, а, при обработке образцов на воздухе при температурах выше 200°C происходит реструктуризация химической структуры образцов бурого угля. Так, значительно уменьшаются пики при ~1706, 1600 и 1451  $\text{см}^{-1}$  и появляются новые пики при 1580, 1414, 1112 и 874  $\text{см}^{-1}$ . Полосу поглощения 1580  $\text{см}^{-1}$  объясняют колебаниями карбоксильных групп [37]. Появление пика при 1414  $\text{см}^{-1}$  может быть объяснено исходя из данных, что существование групп  $\text{CO}_3^{2-}$  обычно подтверждается тремя сильными асимметричными полосами валентных колебаний при 1546, 1414 и 1482  $\text{см}^{-1}$  [40], которые можно наблюдать в спектрах для образцов, прошедших обработку при 200, 250 и 300°C. Появление полосы при 874  $\text{см}^{-1}$  может быть объяснено образованием карбонатных соединений, потому что их присутствие детектируется по полосе умеренной интенсивности при экстремальном значении 1412  $\text{см}^{-1}$  и узким полосам при 875 и 714  $\text{см}^{-1}$  [41]. Все эти полосы поглощения присутствуют на спектрах образцов, прошедших термическую обработку на воздухе при 200°C и выше. Полосы поглощения с максимумами при 1110 и плечо при 1160  $\text{см}^{-1}$  также связывают с наличием связей С–О [42].

Пики поглощения в области 700–900  $\text{см}^{-1}$  относятся к ароматическим С–Н-деформацион-

ным колебаниям олефиновых и ароматических структур [35–37].

ИК-спектры всех образцов показывали наличие воды в образцах. Фундаментальное понимание взаимодействия угля и воды является важной частью представления о его структуре [24]. Легкость удаления воды зависит от форм воды в низкосортных углях. Вода удерживается в углях в разной форме, и принято считать, что вода существует в связанной и свободной фазах [43, 44].

Классификация содержащейся влаги в углях была приведена в работе [45], в которой воду классифицировали как хемосорбированную, физосорбированную, микро- и макропоровую. В работе [46] методами ДСК и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) исследованы энтальпийные пики в процессе охлаждения восьми углей от бурых до битуминозных с содержанием воды от 57.5 до 4.6%. Они сообщили о двух типах замерзающей воды (свободная вода и замерзающая связанная вода) и незамерзающей воде в углях на основе характеристик замерзания. Для углей с небольшим содержанием воды (например, 14.75%) характерна “незамерзающая вода” и “замерзающая связанная вода”, которая обнаруживается низкотемпературным рентгенодифракционным анализом при  $-80^\circ\text{C}$ , что указывает на то, что часть “замерзающей связанной воды” не может быть обнаружена методом ДСК. Количество тепла, выделяемого при фазовом переходе воды третьего типа для образцов угля с содержанием воды менее 18%, было очень небольшим и не может быть обнаружено методом ДСК [47].

Для исследования доли воды и изменения химического состава угля при высоких температурах использовали метод ТГА. Термогравиметрические (ТГ) и дифференциальные термогравиметрические (ДТГ) кривые в интервале температур 25–350°C в атмосфере азота и атмосфере воздуха представлены на рис. 3. Наибольшая потеря массы проявляется в интервале температур 30–100°C, а максимальная скорость потери массы появлялась около 75°C. Потеря массы до 150°C происходит в основном за счет удаления влаги [47]. При повышении температуры выше 150°C происходит выделение  $\text{CO}_2$ , в основном за счет разложения кислородсодержащих функциональных групп, таких как карбоксильные, карбонильные, карбоксилатные и фенольные группы [47]. В литературе сообщалось о разложении кислородных функциональных групп и последующем выделении легких газов, таких как  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ , во время сушки [48–51].

Из кривых ДТГ видно, что для бурого и каменного угля доля испарившейся влаги различается. Потеря массы ( $\Delta m$ ) при 150°C для каменного и бурого угля составляет ~1.2 и ~6.2% соответственно

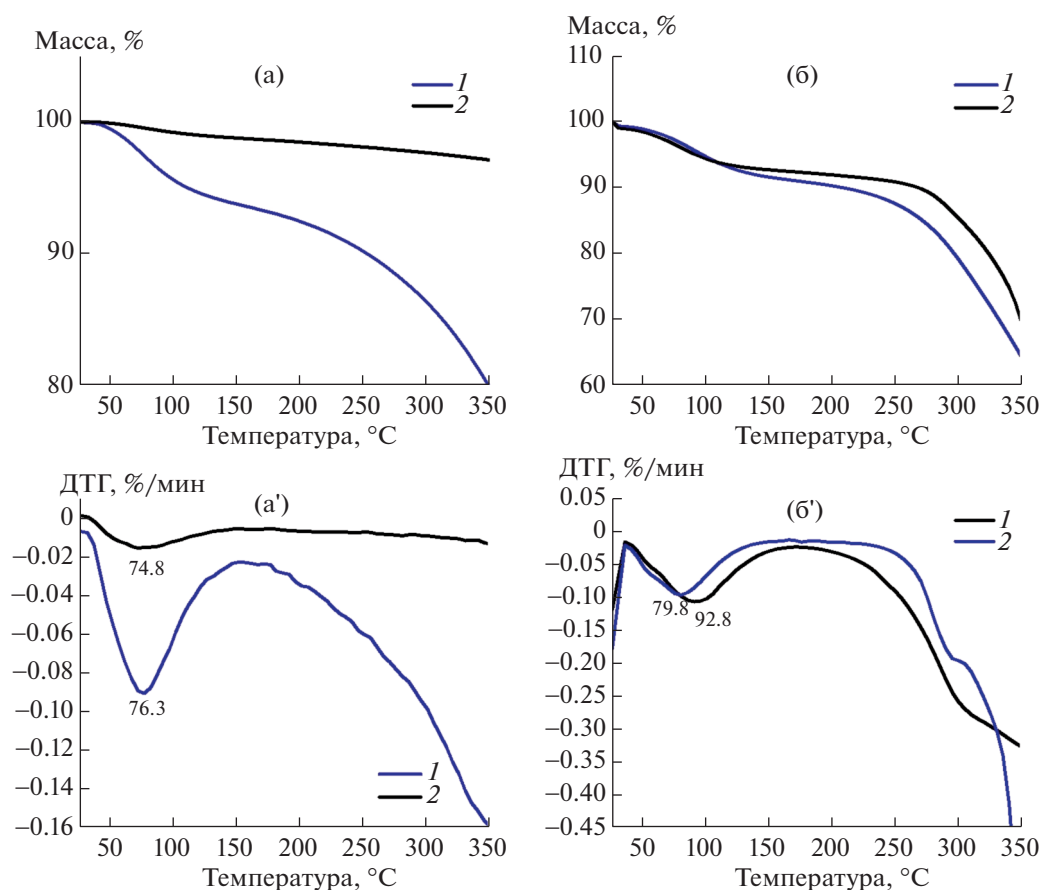


Рис. 3. ТГА образцов бурого (1) и каменного (2) углей в атмосфере азота (а), (а') и в атмосфере воздуха (б), (б').

(табл. 2). По данным, полученным оценкой площади соответствующего пика на кривых ДСК ( $S_{DTG, \sim 75^\circ\text{C}}$ ), потеря массы для каменного и бурого угля получилась равной 1.15 и 6.12 соответственно (табл. 2).

Эксперимент ДСК не показал экзотермических пиков в процессе охлаждения образцов углей до  $-85^\circ\text{C}$ , что свидетельствует об отсутствии свободной воды и, возможно, замерзающей связанной воды (рис. 4, а). Однако в эксперименте с нагреванием до  $350^\circ\text{C}$  при открытых тиглях на кривых ДСК наблюдаются эндотермические пики при температурах  $86\text{--}88^\circ\text{C}$  (рис. 4, б). Данный пик, очевидно, соответствует испарению неза-

мерзающей связанной воды в углях. Энтальпия испарения данной воды в каменном и буром углях дана в табл. 2. Эксперимент ДСК при закрытых тиглях показал эндотермические пики при  $85, 160$  и  $200^\circ\text{C}$  для бурого угля и при  $235^\circ\text{C}$  для каменного угля (рис. 4, в). Площади ( $\Delta H_{close}$ ) под пиками при  $200$  и  $235^\circ\text{C}$  были пропорциональны энтальпии испарения в открытых тиглях ( $\Delta H_{open}$ ) (табл. 2).

Количество тепла, необходимое для повышения температуры единицы массы угля на  $1\text{K}$ , называется удельной теплоемкостью угля. Этот параметр зависит от углефикации, влажности, зольности и температуры. Удельная теплоемкость

Таблица 2. Термические свойства бурого и каменного углей

Параметр (по данным ТГА и ДСК)	Каменный уголь	Бурый уголь
$\Delta H_{open}$ , Дж/г	45.12	194.6
$\Delta H_{close}$ , Дж/г	11.6	37.3
$C_p$ при $30^\circ\text{C}$ /при $150^\circ\text{C}$ /при $300^\circ\text{C}$ , Дж/(г·К)	1.33/1.72/3.38	1.19/3.71/3.48
$\Delta m$ при $150^\circ\text{C}$ , %	1.2	6.2
$S_{DTG, \sim 75^\circ\text{C}}$ в среде азота	1.15	6.12

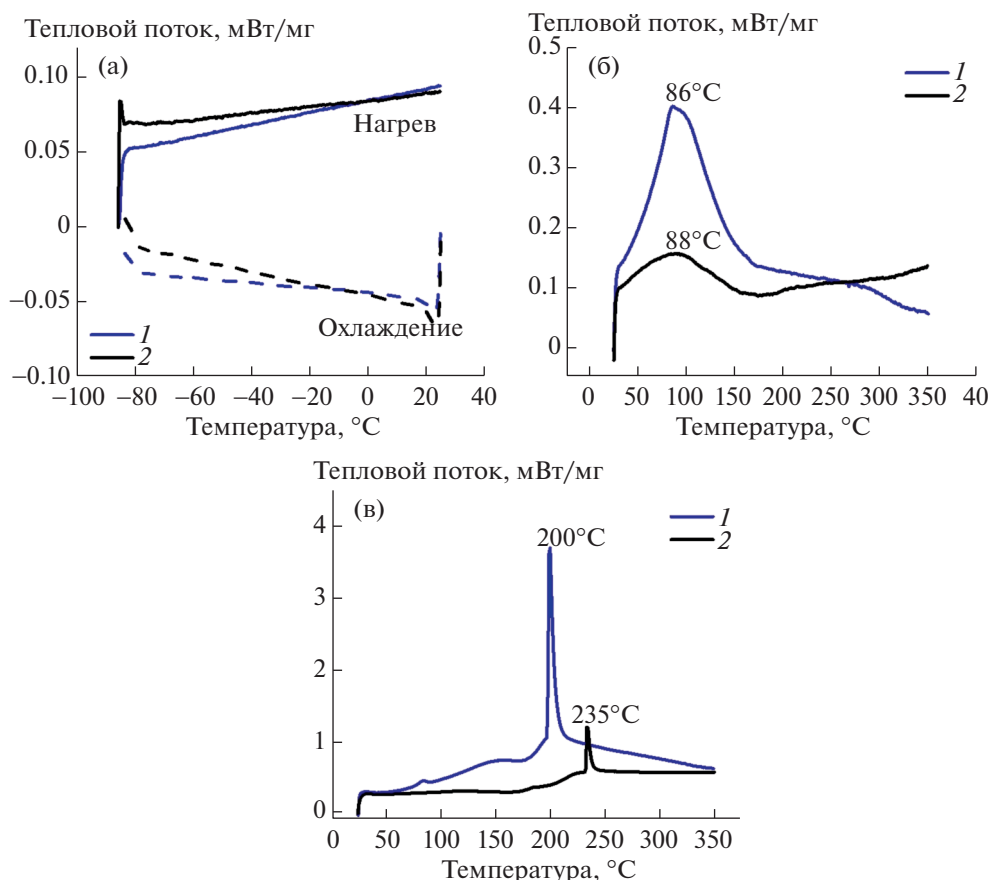


Рис. 4. ДСК образцов бурого и каменного углей: при охлаждении (а); в открытом тигле (б); в закрытом тигле (в).

угля при комнатной температуре уменьшается с увеличением углеродизации (выражается содержанием углерода) [52] и возрастает примерно линейно с увеличением влажности. Теплоемкость углей была определена в интервале температур 25–350°C с помощью традиционной ДСК с использованием стандарта *ASTM E1269* (сапфира). Как видно из табл. 2, теплоемкость углей ( $C_p$ ) увеличивается с температурой, причем для бурого угля характерна большая теплоемкость из-за большего количества связанной воды.

### ВЫВОДЫ

Исследование изменений химического состава частиц угля в процессе термообработки актуально и интересно в целях развития математических моделей для описания горения органических твердофазных топлив и мультитопливных систем, а также для более глубокого изучения условий получения угольных сорбентов с улучшенными свойствами.

Применение методов ИКС НПВО и ДСК позволило выявить основные закономерности изменения химического состава у каменных и бурых

углей в зависимости от условий термической обработки при температурах до 350°C. Заметные изменения в химическом составе каменного угля видны на ИК-спектрах образцов, термически обработанных на воздухе, начиная с температур 200 и 250°C у образцов, полученных в условиях без доступа воздуха. Исследования показали, что в каменном угле, обработанном при повышенных температурах, в процессе общей дегидратации и дегазации, включая дегидратацию минеральных включений, происходит увеличение содержания карбонильных групп и ангидридов.

При исследовании бурого угля ИК-спектры образцов, обработанных без доступа воздуха, не показали изменений в положении полос поглощения в отличие от образцов, обработанных на воздухе, ИК-спектры которых демонстрируют значительное изменения положения полос поглощения на участке спектра 1800–700  $\text{cm}^{-1}$  начиная с температур 200°C.

ДСК-исследования показали, что в изученных образцах преобладает такая форма воды, как незаморающая связанная вода, при этом вода в остальных формах находится в таких количествах, что она не детектируется на спектрах.

ТГА- и ДТГ-исследования позволили оценить долю испарившейся влаги, которая составила ~1.2% для каменного угля и ~6.2% для бурого угля. Дополнительно были оценены теплофизические характеристики образцов, такие как энтальпия испарения незамерзающей связанной воды, при прогреве в открытом и закрытом тигле, и теплоемкость при разных температурах. Полученные данные могут быть полезными при математическом моделировании реальных процессов.

#### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2020-806).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pales A.F., Bennett S.* Energy Technology perspectives 2020. Paris:IEA publ. 2020. 398 p.
2. *Saloojee F.* Kinetics of pyrolysis and combustion of a South African coal using the distributed activation energy model: degree of Master of Science in Engineering. J.: University of the Witwatersrand, 2011. 155 p.
3. *Smith L.K., Smoot L.D., Fletcher T.H., Pugmire R.J.* The structure and reaction processes of coal. NY.: Plenum Press, 1994. 485 p.
4. *Jelemenský L., Žajdlík R., Markoš J., Remiarová B.* // Acta Montanistica Slovaca Ročník. 1998. V. 3. № 3. P. 295.
5. *Kuznetsov G.V., Mamontov G.Ya., Taratushkina G.V.* // Combust Explos Shock Waves. 2004. V. 40. № 1. P. 70. <https://doi.org/10.1023/B:CESW.0000013669.57057.42>
6. *Beer J.M.* // Prog. Energy Combust. Sci. 2000. V. 26. P. 301. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00007-1](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00007-1)
7. *Лесных А.В., Штым К.А., Головатый С.В.* // Вологодские чтения. 2012. Т. 7. № 4. С. 179.
8. *Голицын М.В., Вялов В.И., Богомолов А.Х., Пронина Н.В., Макарова Е.Ю., Митронов Д.В., Кузеванова Е.В., Макаров Д.В.* // Георесурсы. 2015. Т. 2. № 61. С. 41. <https://doi.org/10.18599/grs.61.2.4>
9. *Копп Д.Д., Портнова А.В., Фарберова Е.А.* // Вестн. ПНИПУ. Химическая технология и биотехнология. 2019. № 4. С. 133. <https://doi.org/10.15593/2224-9400/2019.4.12>
10. *Пеканов С.В.* // Разведка и охрана недр. 2006. № 11. С. 39.
11. *Кондырев Б.И., Ларионов М.В., Приemenko О.С.* // ГИАБ. 2005. № 3. С. 244.
12. *Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 231. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170301>
13. *Щипко М.Л., Еремина А.О., Головина В.В., Рудковский А.В.* // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. № 1. С. 56.
14. *Исаева Л.Н., Тамаркина Ю.В., Бован Д.В., Кучеренко В.А.* // Журнал СФУ. Серия: Химия. 2009. Т. 2. № 1. С. 25.
15. *Чухрина В.В., Золотарева Н.В.* // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. 28. № 1 (150). С. 131.
16. *Бейшекеев К.К., Мырзахметов М.М., Джусупбеков У.Ж., Тогабаев Е.Т., Ескожиева А.Б., Абдураулов А.И.* // Наука и новые технологии. 2013. № 3. С. 28.
17. *Данилов О.С., Михеев В.А.* // ГИАБ. 2007. № 11. С. 93.
18. *Еремина А.О., Головина В.В., Угай М.Ю., Рудковский А.В., Степанов С.Г., Морозов А.Б.* // Современные наукоемкие технологии. 2004. № 2. С. 55.
19. *Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федорова Н.И.* // Вестн. КузГТУ. 2008. Т. 1. № 65. С. 31.
20. *Shaddix C.R.* // Combust. Flame. 2012. V. 159. P. 3003. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.07.013>
21. *Beck N.C., Hayhurst A.N.* // Combust. Flame. 1990. V. 79. P. 47. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90087-8](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90087-8)
22. *Ульянова Е.В., Малинникова О.Н., Пашичев Б.Н.* // ГИАБ. 2020. № 2. С. 71. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-2-0-71-81>
23. *Bradley D., Lawes M., Scott M.J., Usta N.* // Combust. Flame. 2001. V. 124. P. 82. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(00\)00186-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(00)00186-3)
24. *Alexeev A.D., Ulyanova E.V., Kalugina N.A., Degtyar S.E.* // Condensed Matter Physics. 2006. V. 9. No. 1 (45). P. 109.
25. *Шпакодраев К.М., Жеребцов С.И., Мальчиенко Н.В., Исмаилов З.П.* // ХТТ. 2020. Т. 54. № 4. С. 34. [Solid Fuel Chem, 2020, vol. 54, no. 4, p. 219. <https://doi.org/10.3103/S0361521920040059>] <https://doi.org/10.31857/S0023117720040052>
26. *Tironia A., Trezza M.A., Irassar E.F., Scian A.N.* // Proc. Mater. Science. 2012. V. 1. P. 343. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2012.06.046>
27. *Xing Y., Gui X., Liu J., Cao Y., Zhang Y., Li S.* // Physicochem. Probl. Miner. Process. 2016. V. 52. № 2. P. 703. <https://doi.org/10.5277/ppmp160215>
28. *Тарасенко И.А.* Геохимические особенности состава и закономерности формирования подземных вод в природно-техногенных гидрогеологических структурах районов ликвидированных угольных шахт: Дис. д-ра геол.-минерал. наук. В.: ДВГИДВОРАН, 2014. 327 с.
29. *Zhang W., Jiang Sh., Wang K., Wang L., Xu Y., Wu Z., Shao H., Wang Y., Miao M.* // Int. J. Coal Prep. Util. 2015. V. 35. № 1. P. 39. <https://doi.org/10.1080/19392699.2013.873421>
30. *Cai J., Yang Sh., Hu X., Xu Q., Zhou B., Zhang Z.* // Combust. Sci. Technol. 2018. V. 191. № 8. P. 1337. <https://doi.org/10.1080/00102202.2018.1527324>
31. *Orrego J.A., Cabanzo Hernández R., Mejía-Ospino E.* // Revista Mexicana de Física. 2010. V. 56. 3. P. 251. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57019192011>
32. *Ryckowski J.* // Eur. Phys. J. Special Topics. 2008. V. 154. P. 357. <https://doi.org/10.1140/epjst/e2008-00575-4>
33. *Cheng J., Zhang Y., Wang T., Norris P., Chen W., Pan W.* // Energy Fuels. 2017. V. 31 (7). P. 7042. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b01073>
34. *Ponomareva A.A., Grebenyuk I.V., Tcoi K.A., Lesnykh A.V., Babushok V.I., Stym K.A.* // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series. 2018. V. 1115. № 042031. P. 1. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1115/4/042031>



35. *Devasahayam S., Ameen M.A., Verheyen T.V., Bandyopadhyay S.* // Minerals. 2015. V. 5. P. 623.  
<https://doi.org/10.3390/min5040512>
36. *Qin H., Lu Z., Yao S., Li Z., Lu J.* // J. Anal. At. Spectrom. 2019. V. 34. P. 347.  
<https://doi.org/10.1039/C8JA00381E>
37. *Chen Y., Zou C., Mastalerz M., Hu S., Gasaway C., Tao X.* // Int. J. Mol. Sci. 2015. V. 16. P. 30223.  
<https://doi.org/10.3390/ijms161226227>
38. *Yao S., Zhang K., Jiao K., Hu W.* // Energy Explor. Exploit. 2011. V. 29. № 1. P. 1.  
<https://www.jstor.org/stable/26160838>
39. *Pandey K.K., Pitman A.J.* // Int. Biodeterior. Biodegradation. 2003. V. 52. P. 151.  
[https://doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00052-0](https://doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00052-0)
40. *Avdontceva M.S., Zolotarev A.A., Krivovichev S.V., Krzhizhanovskaya M.G., Bocharov V.N., Shilovskikh V.V., Zolotarev A.A., Rassomakhin M.A.* // J. Geosci. 2021. V. 66. P. 147.  
<https://doi.org/10.3190/jgeosci.327>
41. *Machowska A., Kledynski Z., Wilinska I., Pacewska B.* // Bull. Mater. Sci. 2019. V. 42. № 213. P. 1.  
<https://doi.org/10.1007/s12034-019-1886-1>
42. *Munkhtsetseg S., Khomich A.V., Poklonskii N.A., Davaasambuu J.* // J. Appl. Spectrosc. 2007. V. 74. № 3. P. 338.  
<https://doi.org/10.1007/s10812-007-0055-2>
43. *Lynch I.J., Webster D.S.* // Fuel. 1982. V. 61. P. 271.  
[https://doi.org/10.1016/0016-2361\(82\)90124-7](https://doi.org/10.1016/0016-2361(82)90124-7)
44. *Mraw S.C., O'Rourke D.F.* // J. Colloid and Interface Sci. 1982. V. 89. P. 268.  
[https://doi.org/10.1016/0021-9797\(82\)90140-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(82)90140-0)
45. *Dahlstrom D.A., Klepper R.P.* In: Liu YA, editor. Physical cleaning of coal: present and developing methods. N.Y.: Marcel Dekker, 1982. 551 p.
46. *Norinaga K., Kumagai H., Hayashi J-i., Chiba T.* // Energy Fuels. 1998. V. 12. № 3. P. 574.  
<https://doi.org/10.1021/ef970183j>
47. *Tahmasebi A., Yu J., Su H., Han Y., Lucas J., Zheng H., Wall T.* // Fuel. 2014. V. 135. P. 243.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.068>
48. *Tahmasebi A., Yu J., Han Y., Yin F., Bhattacharya S., Stokic D.* // Energy Fuels. 2012. V. 26. № 6. P. 3651.  
<https://doi.org/10.1021/ef300559b>
49. *Tahmasebi A., Yu J., Han Y., Li X.* // Fuel Proc. Technol. 2012. V. 101. P. 85.  
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2012.04.005>
50. *Tahmasebi A., Yu J., Bhattacharya S.* // Energy Fuels. 2012. V. 27. № 1. P. 154.  
<https://doi.org/10.1021/ef3016443>
51. *Karsner G.G., Perlmutter D.D.* // AIChE Journal. 1982. V. 28. P. 199.  
<https://doi.org/10.1002/aic.690280206>
52. *Yu J.S.* Coal Chemistry. B.: Metallurgical Industry Press, 2000. 162 p.