

## Влияние механохимической активации и $\gamma$ -радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Мамыт

<sup>1</sup>Каирбеков Ж.К., <sup>1</sup>Суймбаева С.М.\*,  
<sup>1</sup>Джелдыбаева И.М., <sup>2</sup>Муртезаоглу К.,  
<sup>1</sup>Ермолдина Э.Т.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет  
имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан  
<sup>2</sup>Университет Гази, Факультет химической  
инженерии, Анкара, Турция

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

В данной статье приведены результаты механохимической активации угля в мельнице ударно-измельчающего типа и  $\gamma$ -радиационного воздействия потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. Установлено, что при гидрогенизации диспергированного угля возрастает выход как суммарных жидких продуктов, так и угольных дистиллятов различного фракционного состава. Максимальный выход жидких продуктов (69,2 масс.%), бензиновой (13,9 масс.%) и дизельной (18,7 масс.%) фракций был отмечен при гидрогенизации угля, измельченного в течение 30 мин. Показано, что облучение угля потоком электронов (доза облучения 150 кГр) также повышает его реакционную способность в процессе гидрогенизации, а также способствует образованию свободных радикалов и изменению соединений железа, входящих в состав катализатора гидрогенизации угля на основе природного боксита Тургайского месторождения. Методом нелинейной регрессии установлена функциональная зависимость выхода жидких продуктов от дозы облучения, от времени механоактивации и концентрации свободных радикалов, имеющих экстремальный характер.

**Ключевые слова:** гидрогенизация угля; выход жидких продуктов; боксит; механоактивация; радиационное облучение; Мамытское месторождение.

## Мамыт кен орны көмірін каталитикалық гидрогендеу тереңдігіне механохимиялық активтендіру мен $\gamma$ -радиацияның әсері

<sup>1</sup>Каирбеков Ж.К., <sup>1</sup>Суймбаева С.М.\*,  
<sup>1</sup>Джелдыбаева И.М., <sup>2</sup>Муртезаоглу К.,  
<sup>1</sup>Ермолдина Э.Т.

<sup>1</sup>Эл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық  
университеті, Алматы, Қазақстан  
<sup>2</sup>Гази университеті, химиялық инженерия  
факультеті, Анкара, Түркия

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

Берілген мақалада шок-тегістейтін диірмендегі көмірді механохимиялық активтендіру және ЛУ-6 электрондық үдеткіштегі электрон ағысымен  $\gamma$ -радиациялық әсерінің нәтижелері көрсетілген. Дисперсті көмірді гидрогенизациялау кезінде жалпы сұйық өнімдердің, түрлі фракциялық құрамдағы көмір дистилляттарының шығымы артатындығы анықталды. 30 минут ішінде ұсақталған көмірді гидрогенизациялау кезінде сұйық өнімдердің (69,2 салмақ.%), бензин (13,9 салмақ.%) және дизельді (18,7 салмақ.%) фракциялардың ең жоғары шығымы байқалды. Электрондық ағынмен көмірді сәулелендіру (150 кг-нің сәулелену дозасы) гидрогенизациялау кезінде оның реакцияға түсу қабілетін арттырады, сондай-ақ еркін радикалдардың пайда болуына және Торғай кен орнының табиғи боксит негізінде катализатордың құрамына кіретін темір қосылыстардың өзгеруіне ықпал етеді. Сызықтық емес регрессия әдісі бойынша экстремалды сипатқа ие сұйық өнімдердің шығымы радиациялық дозаға, механикалық активтендіру уақытына және еркін радикалдардың концентрациясына функционалды тәуелді екені анықталды.

**Түйін сөздер:** көмірді гидрогендеу; сұйық өнімдердің шығымы; боксит; механоактивтендіру; радиациялық сәулелендіру; Мамыт кен орны.

## The effect of mechanochemical activation and $\gamma$ -radiation to a depth of coal catalytic hydrogenation of deposit Mamyt

<sup>1</sup>Kairbekov Zh.K., <sup>1</sup>Suimbayeva S.M.\*,  
<sup>1</sup>Jeldybayeva I.M., <sup>2</sup>Murtezaoglu K.,  
<sup>1</sup>Yermoldina Ye.T.

<sup>1</sup>Al-Farabi Kazakh National University,  
Almaty, Kazakhstan

<sup>2</sup>Gazi University, Faculty of Chemical  
Engineering, Ankara, Turkey

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

This article presents the results of the mechanochemical activation of coal in a shock-grinding-type mill and the  $\gamma$ -radiation effect of a stream of electrons at the LU-6 electron accelerator. It was established that during the hydrogenation of dispersed coal, the yield of both total liquid products and coal distillates of various fractional composition increases. The maximum yield of liquid products (69.2 wt.%), gasoline (13.9 wt.%) and diesel (18.7 wt.%) fractions was observed during the hydrogenation of crushed coal for 30 min. It has been shown that the irradiation of coal with an electron flow (an irradiation dose of 150 kGy) also increases its reactivity in the process of hydrogenation, and also promotes the formation of free radicals and changes in iron compounds that make up the coal hydrogenation catalyst based on natural bauxite from the Turgai deposit. The non-linear regression method established the functional dependence of the yield of liquid products on the radiation dose, on the time of mechanical activation and on the concentration of free radicals, which are of an extreme nature.

**Keywords:** coal hydrogenation; release of liquid products; bauxite; mechanical activation; radiation exposure; Mamyt deposit.



## Влияние механохимической активации и $\gamma$ -радиации на глубину каталитической гидрогенизации угля месторождения Мамыт

<sup>1</sup>Каирбеков Ж.К., <sup>1</sup>Суймбаева С.М.\*, <sup>1</sup>Джелдыбаева И.М.,

<sup>2</sup>Муртезаоглу К., <sup>1</sup>Ермолдина Э.Т.

<sup>1</sup>Казахский национальный университет имени аль-Фараби, Алматы, Казахстан

<sup>2</sup>Университет Гази, Факультет химической инженерии, Анкара, Турция

\*E-mail: [saltanat\\_suimbayeva@mail.ru](mailto:saltanat_suimbayeva@mail.ru)

### 1. Введение

Механохимическая активация веществ приводит к интенсивному диспергированию обрабатываемого материала. При этом наблюдается как его диспергирование, так и накопление энергии деформации (активация). При механохимической активации угольного вещества, которая наиболее эффективно начинает проявляться при диспергировании частиц до размеров в несколько десятков микрометров, наряду с увеличением удельной поверхности имеют место значительные структурные изменения соединений, входящих в состав органической массы угля (ОМУ), а также существенно изменяются физико-химические свойства угольного вещества в целом. Процесс механохимической активации углей можно рассматривать как измельчение, приводящее к увеличению удельной поверхности за счет уменьшения геометрических размеров частиц и вскрытия недоступных ранее пор. Необходимо также учитывать, что при интенсивном механическом воздействии на угли наряду с диспергированием происходит активация, сопровождающаяся значительными структурными изменениями органической массы угля [1-2].

В последние годы возросло внимание исследователей к изучению  $\gamma$ -радиационного воздействия на интенсификацию химико-технологических процессов. Работы по радиолизу углей проводились для исследования влияния различных видов и доз ионизирующего облучения на изменение физических и химических свойств природных углей практически всего метаморфического ряда [3-7].

При исследовании влияния  $\gamma$ -облучения на бурые и газовые угли и их смеси с тяжелыми нефтяными

остатками [3] установлено, что при низких дозах радиации при термообработке указанного сырья преобладают деструктивные процессы; при более высоких дозах усиливается роль поликонденсационных процессов. Отмечается, что радиационное облучение влияет на устойчивость бурых углей к термическому воздействию и на природу парамагнитных центров (ПМЦ). В [4-7] приведены данные по изучению процессов образования ПМЦ в углях при их облучении медленными и быстрыми нейтронами,  $\gamma$ -квантами и электронами.

Анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что при воздействии ионизирующего облучения на гумусовые угли наблюдается смещение области максимального разложения углей в сторону более низких температур, увеличение доли летучих веществ, выделившихся до температуры максимума основного разложения, а также повышение реакционной способности облученных образцов по сравнению с исходным углем [8-10].

В данной работе исследовано влияние механохимической активации и  $\gamma$ -радиации для повышения реакционной способности угля месторождения Мамыт в процессе гидрогенизации.

### 2. Эксперимент

Для экспериментальных исследований применяли бурый уголь Мамытского месторождения, который имел следующие характеристики (масс.%):  $W^a$  – 3,03;  $A^a$  – 11,31;  $V^{daf}$  – 34,82;  $C^{daf}$  – 73,06;  $H^{daf}$  – 4,71;  $S^d$  – 0,34;  $O^{daf}$  – 29,2;

содержание (об.%): Vt – 90; L – 1; Sm – 2; F 7. Отражательная способность витринита ( $R_0$ ) была равна 0,51%.

В химическом составе минеральной части угля установлено содержание (масс.%):  $\text{SiO}_2$  – 59,9;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 18,3;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 12,3; CaO – 0,9;  $\text{TiO}_2$  – 1,0;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,14;  $\text{SO}_3$  – 1,7; MgO – 1,7. При гидрогенизации в качестве пастообразователя применяли высококипящие фракции нефти месторождения Каражамбас с т.кип. выше  $500^\circ\text{C}$  со следующими характеристиками: плотность при  $20^\circ\text{C}$  –  $943,1 \text{ кг/м}^3$ ; кинематическая вязкость при  $30^\circ\text{C}$  – 5,4 Сст; коксумость 7,2%; содержание: С – 85,2 масс.%; Н – 11,8 масс.%; S – 2,6 масс.%; N – 0,9 масс.%; асфальтенов 4,9 масс.%; смол 24,2 масс.%.

В качестве катализатора использовали природный боксит ( $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$ -X, здесь X – потеря массы отжига боксита) Тургайского месторождения с содержанием (масс.%):  $\text{SiO}_2$  – 19,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 23,9;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 24,2;  $\text{TiO}_2$  – 0,6; X – 31,5. Гидрогенизацию угля проводили на лабораторной установке высокого давления в режиме постоянного перемешивания при температуре  $400^\circ\text{C}$  и рабочем давлении водорода 3-3,5 МПа. В экспериментах применяли электролитический водород (ТУ 6-20-00209585-26-97) чистотой 99,98 об.% (остальное – азот с примесью кислорода и аргона). ЭПР спектры механоактивированного и облученного углей были сняты на приборе ESP 300 E Bruker Spectrometer с частотой 9,47 ГГц при комнатной температуре.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1 Механохимическая активация угля

Микронный помол угля (без катализатора) в лабораторной ударной мельнице Polymix PX-MFC 90 показал, что с увеличением времени измельчения от 15 до 60 мин уголь на 71-73% состоит из фракций  $\leq 15 \text{ мкм}$ . Это обеспечивает получение стабильной угленефтяной пасты и, как это будет видно далее, – глубокое превращение угля при гидрогенизации.

Тонкое измельчение углей на воздухе в мельнице ударного типа Polymix PX-MFC 90 сопровождается

преобразованием их исходной структуры: разрушаются макропоры, увеличивается объем микро- и переходных пор, возрастает удельная поверхность. Увеличение объема микропор происходит, вероятно, за счет раскрытия ранее недоступных пор и образования новых микротрещин. Так, объем микропор для исходного угля составлял  $0,01 \text{ см}^3/\text{г}$ , а после 30-минутного измельчения –  $0,08 \text{ см}^3/\text{г}$ , т.е. возростал более, чем в 8 раз. Удельная поверхность при этом увеличивалась с 5,7 до  $30,6 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Результаты проведенных исследований показывают (таблица 1, рисунок 1), что при гидрогенизации диспергированных углей возрастает выход как суммарных жидких продуктов, так и угольных дистиллятов различного фракционного состава. Максимальный выход жидких продуктов (от 62,5 до 69,2 масс.%), а именно, бензиновой (от 10,0 до 13,9 масс.%) и дизельной (от 17,8 до 18,7 масс.%) фракций был отмечен при гидрогенизации угля, измельченного в течение 30 мин. Дальнейшее увеличение времени диспергирования угля до 45-60 мин приводит к снижению выхода жидких продуктов до 63,8 и 61,9 масс.%, соответственно. По-видимому, при длительном механическом воздействии на уголь устанавливается динамическое равновесие: скорость образования свободных радикалов за счет механодеструкции становится соизмеримой со скоростями их рекомбинации. Об этом свидетельствуют данные исследования методом электронного парамагнитного резонанса парамагнитных свойств исходного и диспергированного углей (таблица 1).

Так как при проведении опытов рабочее давление гидрогенизации изменялось незначительно (от 2,8 МПа до 3,4 МПа, таблица 1), то выход суммарных жидких продуктов в процессе ожигения угля можно представить как функцию ВЖП ( $t, n$ ) от двух переменных: времени механохимической обработки угля ( $t$ ) и СРС ( $n$ ). В результате математической обработки данных таблицы 1 методом нелинейной регрессии была получена следующая зависимость  $t$  от  $n$ :

$$\text{ВЖП}(t, n) = 1,542 \cdot t + 24,071 \cdot n - 0,57641 \cdot t \cdot n. \quad (1)$$

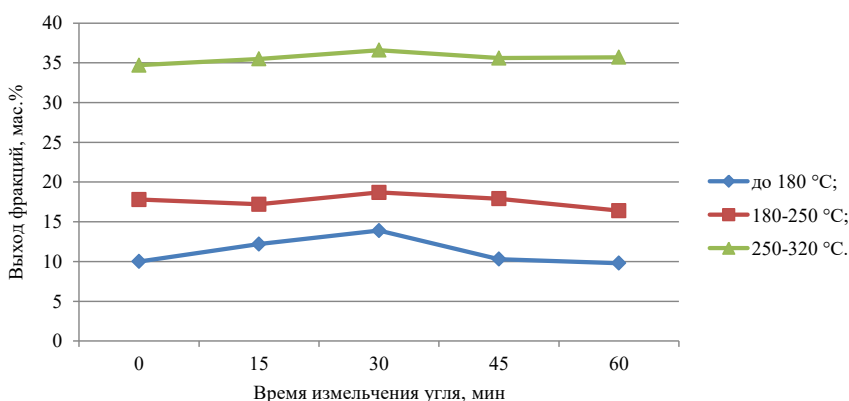


Рисунок 1 – Влияние времени измельчения угля на выход угольных дистиллятов

**Таблица 1** – Влияние механической обработки угля Мамытского месторождения на основные показатели гидрогенизации (400°C; уголь : пастообразователь = 1:1,5;  $\tau=20$  мин; катализатор природный боксит)

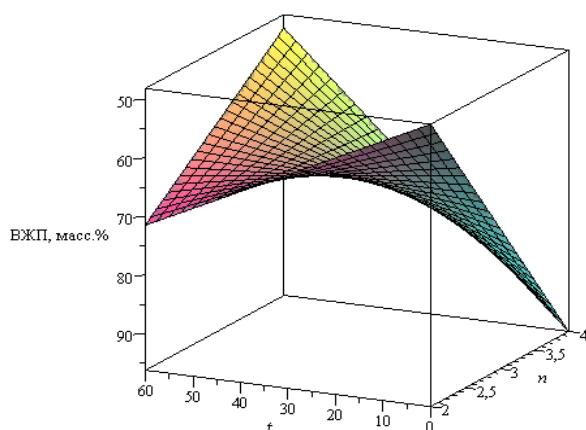
Время измельчения угля, мин	$P_{\text{раб}}, \text{ МПа}$	Выход угольных дистиллятов с т.кип. °С, %			Выход суммарных жидких продуктов, %	Шлам + газ + вода, %	Потери, %	СРС*, $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180	180-250	250-320				
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	7,6	2,5
15	3,0	12,2	17,2	35,5	64,9	35,0	1,5	2,7
30	3,2	13,9	18,7	36,6	69,2	29,1	1,7	3,4
45	3,3	10,3	17,9	35,6	63,8	33,6	2,6	3,1
60	3,4	9,8	16,4	35,7	61,9	33,7	4,4	2,9

\*СРС – концентрация свободных радикалов.

**Таблица 2** – Сравнение экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от времени измельчения угля

Время измельчения угля, мин	Выход суммарных жидких продуктов, %		$\Delta = (\text{эксп.} - \text{расч.})$	100 $\cdot\Delta/\text{эксп.}, \%$
	эксперимент	расчет		
0	62,5	62,585	-0,085	-0,13600
15	64,9	64,777	0,123	0,18952
30	69,2	69,306	-0,106	-0,15318
45	63,8	63,601	0,199	0,31191
60	61,9	62,03	-0,13	-0,21002

В таблице 2 приведены данные, показывающие удовлетворительную воспроизводимость функции ВЖП ( $t, n$ ) от экспериментальных данных, а на рисунке 2 представлен ее график, отражающий изменение выхода суммарных жидких продуктов при гидрогенизации механоактивированного угля от времени обработки и концентрации свободных радикалов.

**Рисунок 2** – Влияние времени измельчения угля ( $t$ ) и концентрации свободных радикалов (СРС) на выход жидких продуктов гидрогенизации

Таким образом, полученные данные позволяют рекомендовать для практического использования при подготовке угля Мамытского месторождения к гидрогенизации ударно-измельчающие аппараты. Приготовление угленефтяной пасты целесообразно совмещать с операцией тонкого измельчения угля и его механохимической активацией. Повторная обработка пасты в аппаратах ударного типа не целесообразна, так как не приводит к улучшению основных показателей гидрогенизации [8].

### 3.2 Влияние радиационного облучения

С целью повышения реакционной способности угля Мамытского месторождения в процессе гидрогенизации под невысоким давлением водорода были проведены исследования по облучению угля и железосодержащего катализатора потоком электронов на ускорителе электронов ЛУ-6. Плотность потока электронов была равна  $2 \text{ мкА/см}^2$ , доза варьировалась от 50 до 500 кГр.

Установлено (таблица 3), что при увеличении дозы облучения угля от 50 до 150 кГр выход жидких продуктов гидрогенизации увеличивается с 63,5 до 71,1 масс.%, что на 12,4% выше по сравнению с необлученным углем и на 1,9% выше значения максимального выхода жидких продуктов, полученных при гидрогенизации угля, механообработанного в течение 30 мин (таблица 1).

Дальнейшее повышение дозы облучения угля до 500 кГр не оказывает существенного влияния на процесс

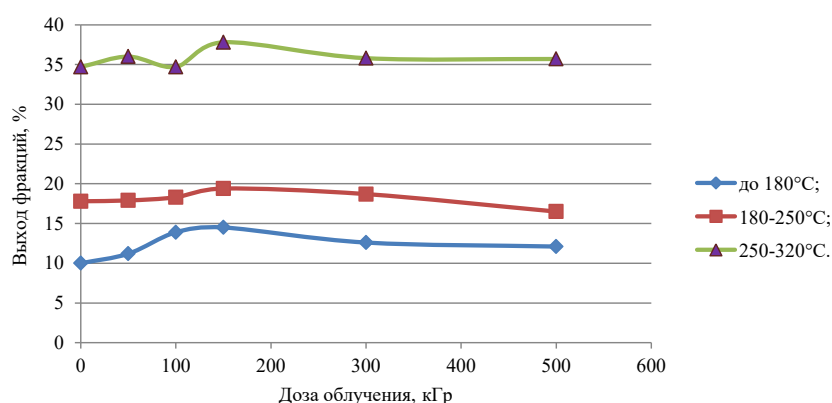


Рисунок 3 – Влияние дозы облучения угля на выход угольных дистиллятов

ожигения угля. При дозах радиации выше 150 кГр усиливается разрыв сопряженных связей в угле, что ведет к значительному уменьшению концентрации парамагнитных центров (ПМЦ). По-видимому, максимальный разрыв химических связей в боковых цепях угля при дозе облучения 150 кГр приводит к увеличению выхода керосиногайзолевой фракции топлива на 3-4% (рисунок 3).

Кроме того, при дозе облучения угля 150 кГр концентрация свободных радикалов наибольшая и составляет  $2,9 \cdot 10^{17}$  спин/г (таблица 3). Функция, описывающая зависимость выхода суммарных жидких продуктов ВЖП ( $x, y$ ) от дозы облучения угля ( $x$ ) и от концентрации свободных радикалов ( $y$ ), имеет следующий вид:

$$G(x, y) = 0,09479 \cdot x + 24,91 \cdot y - 0,03418 \cdot x \cdot y. \quad (2)$$

Воспроизводимость функции приведена в таблице 4, а ее график в трехмерной системе координат представлен на рисунке 4.

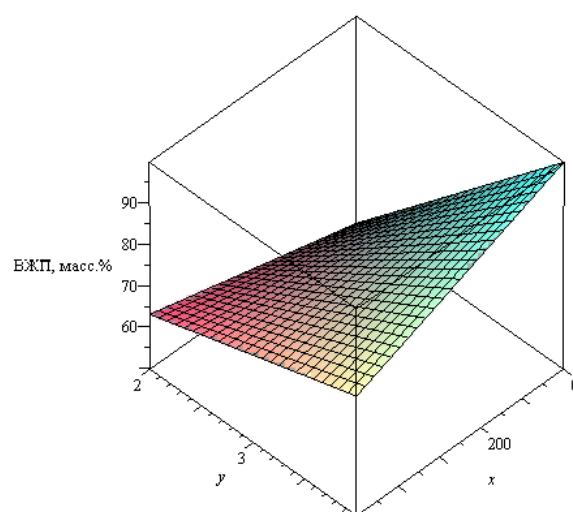


Рисунок 4 – Влияние дозы облучения угля ( $x$ ) и концентрации свободных радикалов ( $y$ ) на выход жидких продуктов гидрогенизации

Таблица 3 – Влияние радиационного облучения на основные показатели гидрогенизации угля Мамытского месторождения ( $T=400^{\circ}\text{C}$ ,  $m_{\text{кт}}=0,67$  г,  $\tau=15$  мин, Кт-боксит 094 (облученный при 150 кГр), соотношение уголь:пастообразователь=1:2)

Доза облучения угля, кГр	$P_{\text{макс}}$ МПа	Выход ЖП, %				Выход газа+шлама, %	Потери, %	СРС $N \cdot 10^{17}$ спин/г
		до 180 °С	180-250 °С	250-320 °С	$\Sigma$ фр.			
0	2,8	10,0	17,8	34,7	62,5	33,7	7,6	2,5
50	3,1	11,2	17,9	36,0	63,5	32,6	3,9	2,6
100	3,2	13,9	18,3	34,7	66,9	25,7	8,1	2,7
150	3,5	14,5	19,4	37,8	71,7	27,0	1,9	2,9
300	3,6	12,6	18,7	35,8	67,1	27,3	5,2	2,6
500	3,7	12,1	16,5	35,7	64,3	26,9	8,8	2,2

**Таблица 4** – Сравнение экспериментальных и расчетных данных по выходу жидких продуктов в зависимости от дозы излучения угля

Время измельчения угля, мин	Выход суммарных жидких продуктов, %		$\Delta = (\text{эксп.} - \text{расч.})$	100· $\Delta$ /эксп., %
	эксперимент	расчет		
0	62,5	62,28	0,22	0,3520
50	65,1	65,07	0,03	0,04608
100	66,9	67,51	-0,61	-0,9118
150	71,7	71,59	0,11	0,1534
300	67,1	66,55	0,55	0,8197
500	64,3	64,60	-0,30	-0,4666

#### 4. Заключение

Таким образом, на основании результатов проведенных исследований можно сделать вывод о том, что механохимическая активация и радиационное облучение угля электронным пучком приводит к повышению его реакционной способности в процессе гидрогенизации, а также способствует образованию свободных радикалов и изменению соединений железа, входящих в состав катализатора гидрогенизации угля на основе природного боксита Тургайского месторождения. Что в свою очередь приводит к увеличению выхода жидких продуктов в обоих случаях. В случае механической активации угля в течение 30 мин ВЖП увеличивается на 6,7%, вернее с 62,5 до 69,2 масс.%, а при радиационном облучении угля дозой 150 кГр можно достичь более

высокого выхода жидких продуктов до 71,7 масс.%. Кроме того, методом нелинейной регрессии были установлены функции зависимости выхода жидких продуктов от времени механоактивации и дозы облучения от концентраций свободных радикалов. Рассчитана воспроизводимость функции (1) и (2), построены графики (рисунки 2, 4) в трехмерной системе координат.

#### Благодарности

Работа выполнена по проекту грантового финансирования КН МОН РК по теме: AP05131787 «Разработка технологии получения низкосернистого дизельного топлива из угольных дистиллятов с применением гидрогенизационных процессов».

#### Литература

- 1 Хренкова Т.М., Кирда В.С. Механическая активация углей // Химия твердого топлива. –1994. – №6. – С.36-42.
- 2 Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А. Интенсификация процессов ожигения бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. –1999. – №7. – С.203-217.
- 3 Смуткина З.С., Секриеру В.И., Кричко И.Б., Скрипченко Г.Б. Влияние радиации на термические преобразования углей // Химия твердого топлива. – 1983. – №1. – С.37.
- 4 Friedel R.A., Berger J.A. Free-radical concentrations and other properties of pile-irradiated coals // Science. – 1959. – Vol.130. – P.1762-1763.
- 5 Скрипченко Г.Б. Закономерности формирования надмолекулярной структуры в процессе метаморфизма углей и технологии получения высокообуглероженных материалов. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Москва, 1998. – С.53.
- 6 Кричко И.Б., Хренкова Т.М., Кирда В.С. Изменение структурных параметров коксового угля под воздействием  $\gamma$ -излучения // Химия твердого топлива. – 1984. – №1. – С.18.
- 7 Малолетнев А.С., Мазнева О.А., Наумов К.И. Механохимическая активация угля Ерковецкого месторождения и его реакционная способность в процессе ожигения // Химия твердого топлива. – 2015. – №6. – С.35.
- 8 Kairbekov Zh., Dzheldybaeva I.M., Kairbekov A.Zh., Yarkova T.A., Gyul'maliev A.M. Catalytic hydrogenation of Oi-Karagai coal // Coke and Chemistry. – 2015. – Vol.58. – Is.1. – P.1-8.
- 9 Kairbekov, Z.K., Maloletnev, A.S., Dzheldybaeva, I.M., Sabitova, A.N., Ermoldina, E.T. Application of modified iron-containing catalysts and preliminary ozonization of coal from the Shubarkol deposit to the hydrogenation of this coal // Solid Fuel Chemistry. – 2017. – Vol.51, Is.6. – P.365-369.
- 10 Kairbekov Z.K., Maloletnev A.S., Dzheldybaeva I.M., Sabitova A.N., Ermoldina E.T. Application of mechanochemical activation



and  $\gamma$ -radiation to increase the reactivity of coal from the Shubarkol deposit in hydrogenation // *Solid Fuel Chemistry*. – 2018. – Vol.52, Is.1. – P.21-25.

#### References

- 1 Khrenkova TM, Kirda BC (1994) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 6:36-42. (In Russian)
- 2 Polubentsev AV, Proydakov AG, Kuznetsova LA (1999) *Chemistry for Sustainable Development [Khimiya v interesah ustojchivogo razvitiya]* 7:203-217. (In Russian)
- 3 Smutkina ZS, Sekrieru VI, Krichko IB, Skripchenko GB (1983) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 1:37. (In Russian)
- 4 Friedel RA, Berger JA (1959) *Science* 130:1762-1763. <https://doi.org/10.1126/science.130.3391.1762>
- 5 Skripchenko GB (1998) Regularities of the formation of supramolecular structure in the process of coal metamorphism and the technology for producing highly carburized materials [Zakonomernosti formirovaniya nadmolekulyarnoj struktury v processe metamorfizma ug-lej i tekhnologii polucheniya vysokoobuglerozhennyh materialov]. Dissertation for Doctor of Chemical Science Degree [Discertatsiya na soiskaniye uchenoy stepeni doktora khimicheskikh nauk]. Moscow, Russia. P.53. (In Russian)
- 6 Krichko IB, Khrenkova TM, Kirda VS (1984) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 1:18. (In Russian)
- 7 Maloletnev AS, Mazneva OA, Naumov KI (2015) *Solid Fuel Chemistry [Khimiya tverdogo topliva]* 6:35. (In Russian)
- 8 Kairbekov Zh, Dzheldybaeva IM, Kairbekov AZh, Yarkova TA, Gyl'maliev AM (2015) *Coke and Chemistry* 58:1-8. <https://doi.org/10.3103/S1068364X15010032>
- 9 Kairbekov ZK, Maloletnev AS, Dzheldybaeva IM, Sabitova AN, Ermoldina ET (2017) *Solid Fuel Chemistry* 51:365-369. <https://doi.org/10.3103/S0361521917060039>
- 10 Kairbekov ZK, Maloletnev AS, Dzheldybaeva IM, Sabitova AN, Ermoldina ET (2015) *Solid Fuel Chemistry* 52:21-25. <https://doi.org/10.3103/S0361521918010032>