

УДК 662.743

Продукты термоллиза баганурского бурого угля (Монголия)

Н. И. КОПЫЛОВ¹, Ю. Д. КАМИНСКИЙ¹, Ж. ДУГАРЖАВ², Б. АВИД², А. К. ГОЛОВКО³, Ю. В. ПАТРУШЕВ⁴

¹Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения РАН,
ул. Кутателадзе, 18, Новосибирск 630128 (Россия)

E-mail: kolyubov@narod.ru

²Институт химии и химической технологии МАН,
ул. Мира, 4, Улан-Батор 210351 (Монголия)

E-mail: dugar21mn@yahoo.com

³Институт химии нефти Сибирского отделения РАН,
проспект Академический, 4, Томск 634021 (Россия)

E-mail: golovko@ipc.tsc.ru

⁴Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
проспект Академика Лаврентьева, 7, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: patrush@catalysis.ru

(Поступила 21.05.14; после доработки 08.08.14)

Аннотация

Исследованы продукты термоллиза бурого угля Баганурского месторождения (Монголия). В твердом остатке обнаружены только остаточные реликты отдельных углеводородных составляющих исходного угля. Жидкий конденсат возгонов (18–19 мас. % от исходного угля), в составе которого содержится 0.78 мас. % органического экстракта (96–98 мас. % фенола и его производных) и 92.2 мас. % водного раствора, при нагреве полностью выкипает в интервале температур 115–130 °С. Выделенный органический экстракт при нагреве интенсивно переходит в пар при температурах до 360 °С. Исходное агрегатное состояние (крупность частиц материала, степень воздействия на него внешней среды) не только влияет на выход газовой составляющей угля при термоллизе, но и определяет примесный состав органического экстракта жидкого конденсата возгонов.

Ключевые слова: термоллиз, бурые угли, твердый остаток, возгоны, конденсат, углеводороды, фенол, производные фенола

ВВЕДЕНИЕ

В зависимости от состава, технологических характеристик и социально-экономических факторов ископаемые угли конкретных месторождений могут использоваться в качестве энергетического и технологического сырья. В настоящее время они преимущественно служат топливным ресурсом. В конце прошлого века для этих целей в России использовалось до 73 % добытых ископаемых углей

[1]. Такой подход к использованию природного сырья малоэффективен и создает целый ряд экологических проблем, особенно в отдельных регионах со сложными ландшафтными и климатическими условиями.

Так, угли Тувинского бассейна при отсутствии надежной транспортной системы и удаленности от промышленных центров используются только в качестве энергоносителя, хотя относятся к коксующим углям и могут быть направлены на технологические цели [2–4].

При их сжигании в топках котельных и бытовых печей выделяется большое количество летучих компонентов и образуются спеки, что приводит к неполному выгоранию топлива и системному выбросу в атмосферу экологически опасных продуктов горения угля. Специфический горный ландшафт и континентальный климат способствуют образованию застойных воздушных зон, смога в приземном пространстве “ветровой тени” и загрязнению атмосферы городов и поселков этого региона вредными продуктами топочных газов, в частности канцерогенными и другими высокотоксичными веществами [5].

Аналогичная неблагоприятная экологическая ситуация наблюдается и в сопредельных угледобывающих регионах Монголии. Например, на Хушуутском месторождении тощих каменных углей добыча ведется только для энергетических нужд местного населения [6]. Наиболее интенсивно для бытовых нужд и теплоэнергетики Монголии разрабатываются месторождения баганурских бурых и тавантолгойских каменных углей [7]. В результате газы и продукты неполного сгорания угля поступают в окружающую среду.

Мировые запасы углей преобладают над прочими видами ископаемого горючего сырья (97 % от всех мировых запасов, по данным на вторую половину XX в. [8]), поэтому уголь рассматривается как перспективное сырье для производства синтетического газообразного и твердого топлива и для химической промышленности. Однако по эффективности и экономичности использование углей для получения различного рода продуктов химического производства уступает даже самым дорогостоящим технологиям нефтепереработки. Это обусловлено сложностью и неоднородностью структуры и состава органического вещества углей (ОВУ), высокой химической и термодинамической стабильностью составляющих их компонентов, а также специфическим и сложным технологическим процессом переработки этого вида сырья. В этой связи исследования по интенсификации этих процессов направлены на снижение энергетической и химической устойчивости углей за счет энергетической дестабилизации угольного материала [9]. Для этой цели используют различные методы, в частности химические (ал-

килирование, ионное гидрирование и др.) или физические (например, механохимическая активация) [9–19]. Интенсивно исследуется возможность применения метода механохимической активации при переработке углей, но перспектива его реализации в промышленном масштабе пока не определена ввиду низкой производительности современных механохимических аппаратов (не выше 1 т/ч) [20].

До сих пор не решены экологические проблемы топочных выбросов, как крупных стационарных ТЭС и ТЭС, так и печей частного сектора городов и поселков регионов, использующих добываемые угли в качестве источника тепловой энергии. В этой связи, наряду с решением экологических проблем отвалов горно-добывающих и перерабатывающих предприятий Тувы, в рамках комплексной Программы по созданию технологий и оборудования эффективной и экологически безопасной переработки минерального сырья (конкурсный проект СО РАН № 28.4.8, 2004–2006 гг.) в ТувИКОПР СО РАН (г. Кызыл) совместно с ИХТТМ СО РАН (Новосибирск) ведутся исследования динамики термолитиза углей Тувы. Их цель – отработка процесса и создание установки по брикетированию углей для получения экологичного топливного материала, а также разработка перспективных технологий комплексной энергохимической переработки ископаемых углей Тувы [19, 21]. Интерес к этой теме со стороны монгольских исследователей стал толчком для дальнейших совместных исследований по термическому разложению углей Баганурского и Тавантолгойского месторождений Монголии (интеграционный проект № 18 Президиума СО РАН “Производство и испытание бездымного топлива”) [22, 23].

Баганурское месторождение бурого угля расположено в центральном аймаке в 110 км на восток от г. Улан-Батор. Естественными границами месторождения служат выходы пласта 2 под четвертичными отложениями. Угольные пласты входят в состав угленосной толщи дзунбайской свиты. Горизонт мощных пластов включает пласты 2, 2^а и 3, которые пригодны для отработки открытым способом. Пласты 2 и 2^а – основные рабочие пласты. Угли черного и темно-бурого цвета, со смоляным блеском, плотные и крепкие, с рако-

ТАБЛИЦА 1

Технические характеристики проб бурого угля Баганурского месторождения

Пробы	W^a , %	A^d , %	V^{daf} , %	Элементный состав, % по daf				Калорийность Q^a , кал/кг
				C	H	S	O + S + N	
I	8.4	10.4	41.1	72	4.9	0.38	22.9	5034.4
II	9.3	10.2	42.5	70	4.1	0.49	21.5	4991.0

вистым изломом, полосчато-штриховатые. При складировании на поверхности они приобретают матовый блеск, распадаются на множество остроугольных обломков, тонколистовых пластинок или переходят в пылевидную сажистую массу. Угли мелового возраста по степени метаморфизма относятся к технологической группе Б2. Показатель отражения витринита в среднем составляет 0.35–0.37 [7]. Уголь поставляется на ТЭС II, III и IV, а также жителям Улан-Батора и ближайших трех аймаков. Вблизи разреза (в 6.6 км) расположены шахтерский городок Наран с 22 тыс. жителей и ряд рабочих поселков.

По совместной программе первого этапа исследований на двух представленных пробах разреза 2 (лабораторной и укрупненной, табл. 1) проведены опыты по термолизу углей, получены продукты разложения [22], изучен их вещественный состав и термические свойства с использованием методов инструментального анализа.

Полученные результаты последнего этапа исследований представлены в данном сообщении.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Отбор средней пробы угля проводился бороздовым способом из обнаженной поверхности пласта при ширине борозды 18–25 см, глубине 5–6 см, с интервалом 0.5–1.0 м. Из полученного материала отбирали среднюю пробу.

По данным петрографического исследования, отобранный материал угля имеет черный цвет, блестящее отражение, линзовидную и полосчатую структуру. Из органических микрокомпонентов преобладают бесструктурные гелифицированные компоненты (62.3 мас. %), которые в основном представлены коллинитовыми микроскопическими линзами. Последние насыщены атритовыми и мине-

ральными включениями. Встречаются аморфные микроскопические полосчатые линзы, а также линзы теллинита, поры которых заполнены глинистыми включениями. Фюзиниты составляют 11.2 % от массы угля. Минеральная примесь представлена преимущественно глинистым веществом. Материал при 100-кратном увеличении характеризуется двумя типами структуры – губчатой и более плотной. Первая состоит из гладких пластин, а вторая имеет шероховатую поверхность с кавернами и трещинами.

Лабораторная проба угля использована при термическом анализе. Для термолиза с получением продуктов разложения отбирали укрупненную пробу, исходный материал которой представлял смесь продукта различной крупности (от фракции размером ≤ 1 мм до кусков размером ≥ 30 мм по диагонали) [22]. Известно, что теплотворные свойства углей при их сжигании в печных топках во многом зависят от исходного агрегатного состояния, крупности материала, времени и условий его хранения. Материал мелкой фракции с диаметром зерен менее 5 мм трудно возгорается и плохо горит в печи. Дробление материала сопровождается частичным удалением горючего газа (водорода, метана и др.), содержащегося в кавернах, трещинах и других дефектах структуры материала, а также химически связанного, поэтому теплотворная способность материала снижается [24]. В случае высокой дисперсности материала при его хранении и транспортировке обеспечивается хороший поверхностный контакт материала с кислородом воздуха. Это способствует окислению ОВУ и образованию на поверхности дисперсных частиц различного рода пероксидов и других пероксидных хемосорбированных групп. На процесс окисления материалов углей особенно сильно влияет высокая влажность атмосферы [24, 25], поэтому мы исследу-

довали влияние крупности исходного материала угля на результаты термоллиза. Из материала укрупненной партии для проведения опытов выделены две пробы – материал с крупностью менее 5 мм (проба I) и кусковая фракция крупностью более 50 мм по диагонали (проба II). Также приготовлена общая средняя проба укрупненной партии.

На первом этапе исследования наряду с изучением динамики термического разложения бурого угля Баганурского месторождения определены количественные характеристики процесса разложения и получены твердый остаток и жидкие конденсаты возгонов легкокипящих составляющих угля [22]. При термоллизе этого угля происходит возгонка газообразного продукта и легкокипящего конденсата, а остаточная масса пробы уменьшается более чем на 40 %. Материал не спекается во всем температурном диапазоне проведения процесса, вязущих фаз не обнаружено. Полученный твердый продукт термоллиза представляет собой сыпучий графитоподобный материал серо-черного цвета, с блестящим отражением [22]. Его брикетирование возможно только в смеси с необходимым количеством вяжущего вещества.

Состав и термические свойства полученных продуктов термического разложения баганурского бурого угля (твердого остатка и жидкого конденсата) изучали с использованием методов инструментального анализа.

Структурные характеристики твердых продуктов термоллиза исследовали методом инфракрасной спектроскопии в диапазоне ИК-спектров 500–4000 см^{-1} с помощью Фурье-спектрометра “Инфралюм ФТ-801” в таблетках KBr.

Жидкий конденсат возгонов подвергали термическому анализу с использованием дериватографа модели MOM-1000 (Паулик, Паулик-Эрдей, Венгрия). Опыты проводили в кварцевых тиглях с крышкой из пенокорунда в условиях собственной газовой среды с отсосом продуктов разложения из рабочей зоны печи. Массу навески варьировали в пределах 0.3–0.8 г. Опыты повторяли с целью получения воспроизводимых результатов.

Методами термического анализа, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектроскопии с использованием хроматографа Agilent 7890A G1 изучали пробы органической составляющей

жидкого конденсата возгонов термоллиза укрупненной партии, полученных экстракцией хлороформом (CHCl_3). Исследовали, кроме того, пробы органической составляющей материала проб I и II, полученных экстракцией хлористым метиленом (CH_2Cl_2). Индивидуальный состав углеводородов определяли с помощью детектора масс-спектрометра Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS и масс-селективного детектора Shimadzu GCMS-QP5050A.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для сравнительной оценки результата термоллиза получены ИК-спектры средней пробы исходной партии угля и его твердого продукта термоллиза.

ИК-спектрограмма исходной пробы партии угля имеет следующие структурные показатели (рис. 1, кривая 1). Полоса поглощения в области 700–900 см^{-1} отвечает внеплоскостным колебаниям ароматических СН-связей; в области 1000–1100 см^{-1} – колебаниям эфирных групп; в области 1150–1350 см^{-1} – колебаниям С–О фенольных групп; в области 1550–1650 см^{-1} – колебаниям С=О хинольных групп; в области 2845–2920 см^{-1} – колебаниям СН-алифатических групп и ОН-групп фенолов и карбоновых кислот; в области 3100–3400 см^{-1} – слабым колебаниям ОН-фенолов и карбоновых кислот, связанных с водородной связью; в области 3500–3600 см^{-1} – колебаниям периферийных фенольных групп.

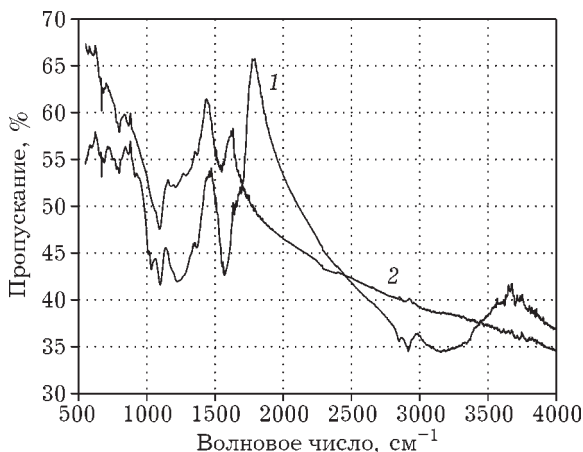


Рис. 1. ИК-спектрограммы средней исходной пробы бурого угля (1) и продукта его термоллиза (2).

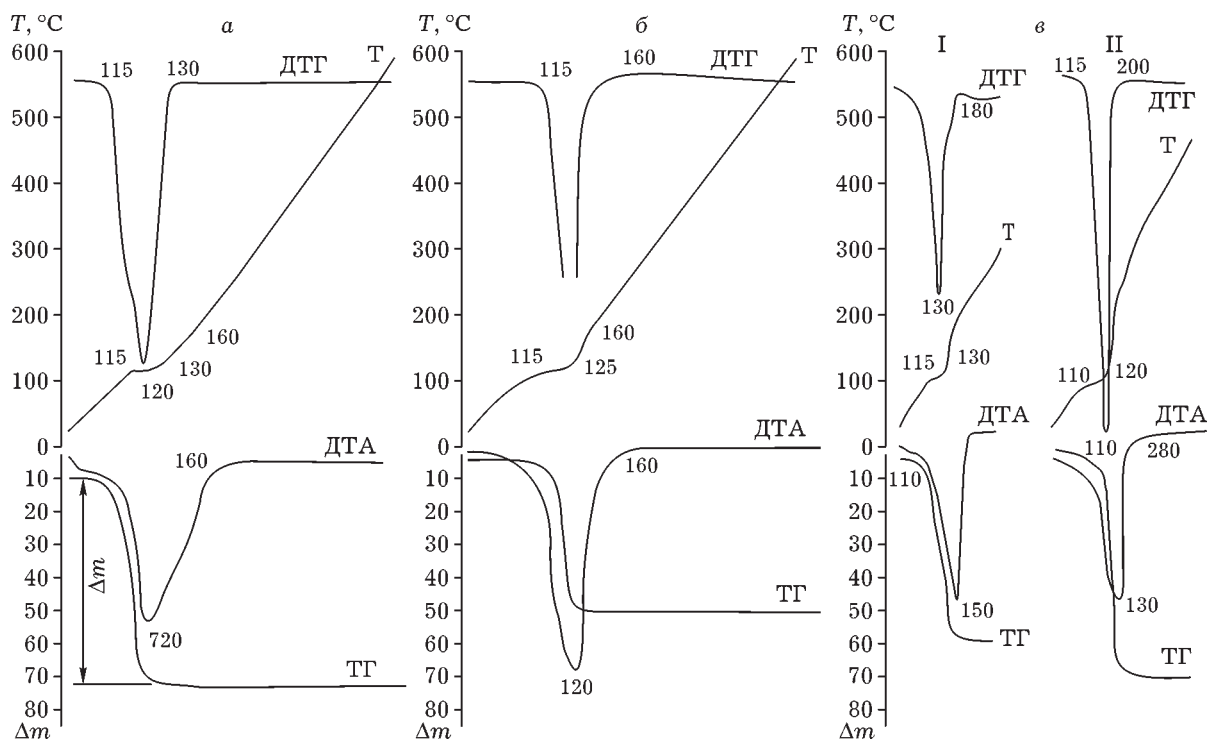


Рис. 2. ДТГА жидкого экстракта возгонов термолитза проб I (а) и II (б) в интервале температур до 600 °С, а также средней пробы угля (в) в интервале температур до 300 (I) и 400 °С (II).

Как следует из данных ИК-спектрограмм исходной средней пробы угля и продукта ее термолитза, материал претерпел значительные структурные изменения. Так, ИК-спектрограмма материала после термолитза (см. рис. 1, кривая 2) имеет полосу поглощения в области 700–900 см^{-1} , которая соответствует слабо выраженным внеплоскостным колебаниям ароматических СН-связей. Кроме того, фиксируются области полос поглощения при 1000–1650 см^{-1} . В областях $>2500 \text{ см}^{-1}$ полосы колебания не обнаружены.

Результаты термического анализа (ДТГА) жидкого конденсата возгонов термолитза угля (средней пробы укрупненной партии и проб I, II), полученных после выдержки при 600, 300 и 400 °С (рис. 2), показали, что в интервале температур 115–130 °С весь материал исследуемой пробы переходит в пар. Вплоть до 600 °С на кривых термограмм никаких эффектов не наблюдается. При этом следует отметить идентичность термограмм всех проб, подвергшихся термографированию.

Жидкий конденсат термолитза средней пробы укрупненной партии угля экстрагиро-

вали хлороформом. В результате получен экстракт в количестве 0.78 % от массы полученного при термолитзе всего жидкого продукта. Основная же часть жидкого конденсата возгонов представлена водным раствором. Из данных рис. 3 следует, что углеводородный экстракт наиболее интенсивно выкипает в интервале температур от ~200 до 300–360 °С (от 18.5 до ~63 мас. %). Далее наблюдается монотонная убыль массы до полного перехода в пар при нагреве от 600 °С и выше.

Эти данные не противоречат результатам термического анализа жидкого конденсата возгонов термолитза (см. рис. 2). В соответствии с законами термодинамического равновесия в системах жидкость – пар [26–28] температура равновесных фазовых состояний нашей системы (вода – хлороформенный экстракт) определяется массовым соотношением компонентов в системе. Следовательно, при содержании органического вещества, равном 0.78 % от массы всего водного раствора, температура кипения раствора будет незначительно превышать температуру кипения воды. При этом вся жидкость, состоящая на 99.22 %

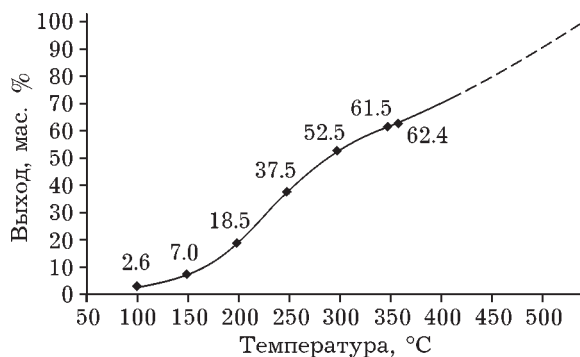


Рис. 3. Кривая потери массы жидкого экстракта возгонов термолиза укрупненной пробы бурого угля при его нагреве до 600 °C.

из водной составляющей, переходит в пар. Как показали опыты (см. рис. 2), жидкие возгоны полностью переходят в пар в интервале температур 115–130 °C. Выделенный хлороформенный экстракт имеет сложный состав, поэтому он выкипает в широком интервале указанных температур.

ИК-спектры органического продукта (хлороформенного экстракта), выделенного из конденсата возгонов средней пробы угля, содержат следующие характеристические полосы поглощения: 1) насыщенных фрагментов молекул (максимумы 1377, 1463, 2728, 2854, 2924, 2954 см^{-1}); 2) ароматических структур (722, 744, 812, 874, 1604 см^{-1}); 3) кислородсодержащих соединений (1032, 1167, 1706 см^{-1}).

Проведенный последующий хромато-масс-спектрометрический анализ на хроматографе с масс-селективным детектором Shimadzu GCMS-QP5050A по полному ионному току показал, что в данном продукте термолиза

(рис. 4) содержатся фенол (пик 1), два изомера метилфенолов (пики 2 и 3) и два изомера этилфенолов (пики 4 и 5), а также *n*-алканы и α -олефины (в минимальных количествах). Алканы образуют гомологический ряд соединений с числом атомов углерода от 12 до 32. Непредельные углеводороды – α -олефины – образуют гомологический ряд состава C_{12} – C_{32} , аналогично алканам. В анализируемой пробе не обнаружены гомологические серии алкилбензолов и алкилфенантронов. В данном продукте термолиза зафиксированы примеси метил- и диметилпроизводных нафталина.

Определение состава органических продуктов конденсата возгонов проб I и II термолиза данного угля, полученных экстрагированием хлористым метиленом, проводили на хроматографе Agilent 7890A G1. В качестве детектора использовали масс-спектрометр Agilent 7000 Series Triple Quadrupole GC/MS. Идентификация соединений осуществлялась в соответствии с библиотечными данными масс-спектров NIST 08 MS Library.

Результаты анализа экстракта конденсата возгонов термолиза пробы II приведены в табл. 2. Основную массу экстрагированной органической составляющей, как и в случае хлороформенного экстракта средней пробы, представляют фенол и его производные, мас. %: фенол 60.26, 4-метилфенол 27.25, 2-метилфенол 6.21, 3-этилфенол 2.69, 2,5-диметилфенол 1.06. В материале также содержатся 2.13 мас. % производных циклопентена (суммарно), 0.28 мас. % производных пиридина и в ничтожном количестве – фазы, относящие-

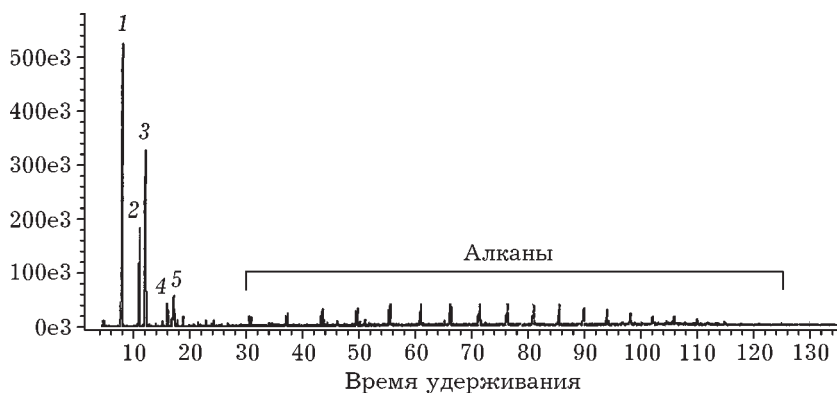


Рис. 4. Хроматограмма экстракта жидких возгонов укрупненной пробы бурого угля: 1 – фенол; 2, 3 – метилфенолы; 4, 5 – этилфенолы.

ТАБЛИЦА 2

Вещественный состав экстракта конденсата возгонов термолита баганурского угля

Номер пика	Вещества	Время удерживания, мин	Относительное содержание, %
<i>Проба I</i>			
1	Фенол	4.6	36.45
2	2-Метилфенол	5.3	14.45
3	3-Метилфенол	5.5	32.57
4	2,6-Диметилфенол	5.9	0.45
5	2-Этилфенол	6.1	0.90
6	2,4-Диметилфенол	6.3	5.03
7	3-Этилфенол	6.4	7.27
8	2,3-Диметилфенол	6.6	0.74
9	3,4-Диметилфенол	6.7	1.44
10	3-Пропилфенол	7.4	0.69
<i>Проба II</i>			
1	3-Метилпиридин	5.0	0.2
2	2,6-Диметилпиридин	5.8	0.08
3	2-Метил-2-циклопентен-1-он	6.1	0.3
4	3-Метил-2-циклопентен-1-он	7.0	1.12
5	Фенол	7.3	60.26
6	2,3-Диметил-2-циклопентен-1-он	8.2	0.71
7	2-Метилфенол	8.5	6.21
8	4-Метилфенол	9.0	27.25
9	2,5-Диметилфенол	10.2	1.06
10	3-Этилфенол	10.8	2.69

ся к алканам и олефинам. Таким образом, в экстракте данной пробы преобладают (96.13 мас. %) фенол и его производные.

Основную массу экстракта конденсата возгонов термолита пробы I также составляют

фенол и его производные (см. табл. 2). Состав материала незначительно отличается от состава пробы II: в ней отсутствует 1,2,3-диметил-2-циклоперен, в меньших количествах содержится фенол (36.45 мас. %), но гораздо выше

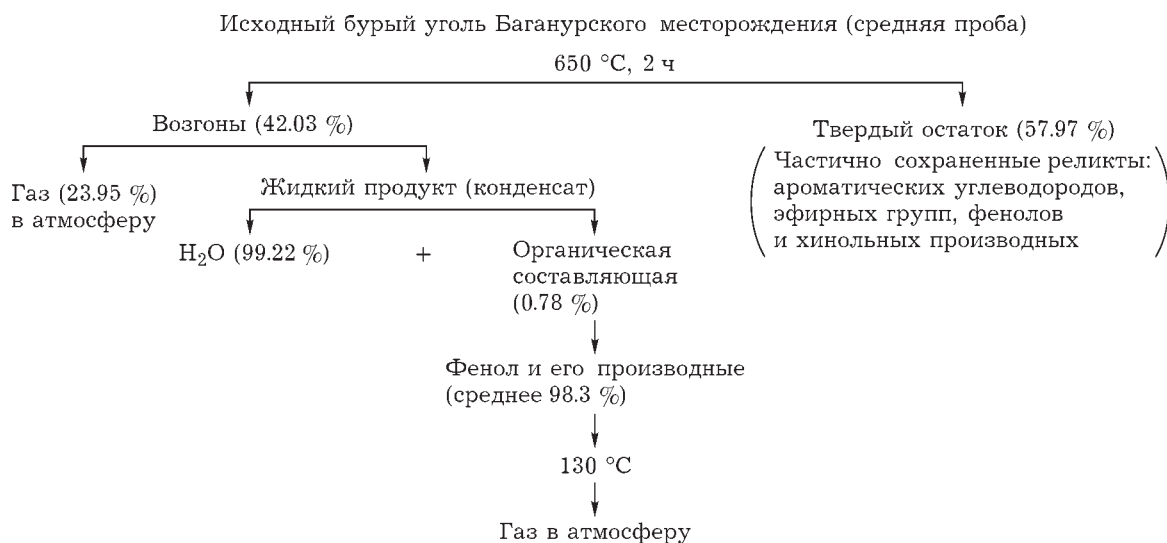


Рис. 5. Схема разложения бурого угля при его термолите.

содержание его производных (47.02 мас. % метилфенолов, 8.17 мас. % этилфенолов), ниже содержание диметилфенольных производных (суммарно 7.66 мас. %). Суммарно фенол и его производные составляют 99.30 мас. %. Также отмечается минимальное содержание алканов и олефинов.

При общей идентичности фазового состава экстрактов средней пробы укрупненной партии угля, проб I и II (96–99 мас. % фенола и его производных) несколько различаются количественные соотношения составляющих их фаз. Кроме того, в экстракте пробы II содержится примесь фазы производной циклопентена, а в экстракте конденсата средней пробы укрупненной партии – примесь производных нафталина. По-видимому, это обусловлено различным исходным агрегатным состоянием материала этих продуктов (крупности частиц материала и степени реакционно-го воздействия на него внешней среды).

На основании данных предыдущей работы [22] и настоящего исследования можно схематично представить разложение баганурского бурого угля при его термолитзе (рис. 5).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что в результате разложения при термолитзе средней пробы баганурского бурого угля в твердом остатке обнаруживается незначительное содержание углеводородных составляющих исходного угля: ароматических углеводородов, эфирных групп и фенолов. На ИК-спектрограмме отмечаются лишь некоторые слабые пики отдельных фаз ОВУ в области до 2500 см^{-1} и полное отсутствие пиков в области спектра $>2500\text{ см}^{-1}$.

Помимо газовой составляющей, полученные при термолитзе возгоны содержат жидкий конденсат (18–19 % от исходной массы угля [22]), который на 99.22 мас. % состоит из водного раствора и на 0.78 мас. % – из органики. Последняя содержит 98.3 мас. % фенола, остальное – его производные. Конденсат выкипает без остатка в интервале температур 115–130 °С. Выделенная же из конденсата фракция органической составляющей, представляющая собой смесь фенола и его

производных, при нагреве возгоняется наиболее интенсивно (до 60–65 %) в интервале температур от 220 до ~360 °С.

Опыты по термолитзу с использованием проб угля с различной крупностью материала: средней пробы укрупненной партии, пробы I (фракция размером менее 5 мм) и пробы II (фракция более 30 мм по диагонали) – показали, что исходное агрегатное состояние материала проб угля, степень воздействия на них окружающей среды влияют не только на выход газовой составляющей угля при термолитзе [22], но и на примесный состав экстракта конденсата возгонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Горная энциклопедия. Т. 5. М.: Сов. энциклопедия, 1991. С. 227.
- 2 Соднам Н. И., Щипко М. Л., Кузнецов Б. Н. // ХТТ. 1987. № 6. С. 12–14.
- 3 Соднам Н. И., Бондаренко О. Д., Шкляев А. А. // ХТТ. 1989. № 1. С. 22–28.
- 4 Лебедев В. И., Кужугет К. С. Минерально-сырьевой потенциал Республики Тыва: возможности его использования в 1999–2001 гг. и перспективы дальнейшего освоения. Кызыл: ТувИКОПР СО РАН, 1998. С. 22–24.
- 5 Шабанов В. И., Яковлев И. Ю. // ХТТ. 1989. № 6. С. 52–55.
- 6 Bat-Orahikh Erdenetsogt, Insung Lee, Belegiin Bat-Erdene, Luvsanchultem Jargal // Int. J. Coal Geol. 2009. Vol. 80. P. 87.
- 7 Геология Монгольской народной республики. / под ред. Н. А. Миронова, Р. А. Хасина, Ч. Хурц. М.: Недра, 1977.
- 8 Краткая химическая энциклопедия, Т. 2. М.: Сов. энциклопедия, 1963. С. 330.
- 9 Полубенцев А. В., Пройдаков А. Г., Кузнецов Л. А. // Химия уст. разв. 1999. Т. 7, № 3. С. 203–217.
- 10 Зимица Е. С., Кричко А. А., Секриеру В. И., Смуткина З. С., Хренкова Т. М. // ХТТ. 1985. № 1. С. 34–38.
- 11 Плопский Е. Я., Успенский А. С., Алиуин В. В., Жижаев А. М., Кирилец В. М., Кулебакин В. Г. // ХТТ. 1986. № 4. С. 92–100.
- 12 Русиянова Н. Д., Максимова Н. Е., Полякова Н. А. // ХТТ. 1989. № 2. С. 32–35.
- 13 Полубенцев А. В., Пройдаков А. Г., Каницкая Л. В., Кузнецова Л. А., Пономарева Т. А. // ХТТ. 1989. № 2. С. 39–47.
- 14 Куликова М. П., Саая А. С. // Вестн. ТывГУ: Естеств. науки. 2009. Вып. 1. С. 38–43.
- 15 Куликова М. П., Саая А. С., Хамнагдаев С. А. // Материалы 9-й Междунар. конф. Ховд. Монголия, 2009. С. 259–266.
- 16 Kulikova M. P., Kaminsky Yu. D. // III Int. Conf. "Fundam. Basis of Mechanochemical Techn.". Novosibirsk, 2009. P. 213.
- 17 Семенова С. А., Федорова Н. И., Иванов Д. П., Заостровский А. Н., Исмаилов З. Р. // Химия уст. разв. 2012. Т. 20, № 5. С. 599–605.
- 18 Патраков Ю. Ф., Федорова Н. И. // ХТТ. 2004. № 1. С. 50–55.

- 19 Каминский Ю. Д., Полутрудов А. В., Куликова М. П., Копылов Н. И., Кара-Сал Б. К., Котельников В. И., Соян М. К., Бурдин Н. В., Молдурушку Р. О., Каминская Н. А. Создание технологий и оборудования высокоэффективной и экологически безопасной переработки минерального сырья и техногенных отходов. Кызыл: ТувИКОПР, 2006. 116 с.
- 20 Аввакумов Е. Г., Гусев А. А. Механохимические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. Новосибирск: Гео, 2009. 155 с.
- 21 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 3. С. 319–327.
- 22 Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Дугаржав Ж., Авид Б. // Химия уст. разв. 2013. Т. 21, № 5. С. 499–504.
- 23 Каминский Ю. Д., Копылов Н. И., Дугаржав Ж., Шоева Т. Е., Авид Б. // Proc. Mongol. Acad. Sci. 2012. Vol. 52, No. 3 (203). P. 5–12.
- 24 Кучер Р. В., Компанец В. А., Бутузова Л. Ф. Структура ископаемых углей и их способность к окислению, Киев: Наук. думка, 1980. 165 с.
- 25 Орешко В. Ф. // ДАН СССР. 1950. Т. 70, № 3. С. 445–448.
- 26 Аносов В. Я. Краткое введение в физико-химический анализ, М.: Изд-во АН СССР, 1959. 122 с.
- 27 Аносов В. Я., Погодин С. А. Основные начала физико-химического анализа, М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1947. 876 с.
- 28 Ванюков А. В., Зайцев В. Я. Теория пирометаллургических процессов. М.: Metallургия, 1973. 504 с.