

МІЦНІ ВУГЛЕЦЕВІ СОРБЕНТИ З КОМПОЗИЦІЙНОЇ СИРОВИНИ НА ОСНОВІ ВУГІЛЛЯ ТА ПОБІЧНИХ ПРОДУКТІВ КОКСОХІМІЇ

Шендрік Т.Г.¹, Тамко В.О.¹, Шевкопляс В.М.¹, Бован Л.А.¹, Циба М.М.²

¹Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, відділ хімії вугілля, м. Київ, Україна, e-mail: shendriktg@gmail.com

² Інститут сорбції і проблем ендоекології (ІСПЕ) НАН України, м. Київ, відділ сорбентів медичного призначення, м. Київ, Україна, e-mail: tsyban@gmail.com

Розглянуто вплив низки вуглеводневих продуктів (побічних, напівпродуктів, «відпадків») коксохімічного виробництва на формування міцної композиційної сировини на основі кам'яного вугілля (марок Д і Г) для одержання поруватого активованого вуглецю (АВ) потрібної якості. Для створення сумішевих композицій з вугіллям використано продукти коксохімзаводу (КХЗ) «Макіївкокс», як от кам'яновугільна смола (СКХЗ), полімери (П), кисла смолка (КС), кубовий залишок (КЗ) та фуси (Ф). Встановлено ефект неаддитивності для показника міцності композиційної сировини, величина якого максимальна при вмісті додатку в суміші $15\pm 5\%$. Для сумішей вугілля Д виявлено лінійну залежність виходу карбонізату (при 450°C) від густини доданого в суміш продукту коксохімії. У випадку газового вугілля вплив органічного додатку є практично однаковим (зниження виходу карбонізату з 67 до $63\pm 1\%$) при 700°C . Наявність напівпродукту КХЗ в композиціях з вугіллям в процесі їхнього термолізу ($450\text{-}700^{\circ}\text{C}$) обумовлює одержання зміцнених карбонізатів (механічна міцність (ММ) $\geq 85\%$ проти 67% для вугільних карбонізатів). Найміцніший вуглецевий каркас утворюється при використанні смоли КХЗ і вугілля Д для всіх температур карбонізації. Активація водяною парою міцних карбонізатів приводить до формування пористих ($S_{\text{пит}}$ від 170 - 420 до 600-900 m^2/g) вуглецевих матеріалів з механічною міцністю $\geq 80\%$. Відзначено, що для створення високопоруватих вуглецевих матеріалів підвищеної міцності перспективними додатками є три типи вуглеводневих продуктів коксохімії: смола КХЗ, кубовий залишок і кисла смолка, а з вугільних ресурсів для виробництва сорбентів більш перспективним є довгополум'яне вугілля.

Ключові слова: кам'яне угілля, вуглеводневі продукти коксохімії, неаддитивність, карбонізація, парова активація, міцність, поруватість.

DURABLE CARBON SORBENTS FROM COMPOSITE RAW MATERIALS BASED ON COAL AND COKE CHEMICAL BY-PRODUCTS

Shendrik T.G.¹, Tamko V.O.¹, Shevkoplias V.M.¹, Bovan L.A.¹, Tsyba M.M.²

¹LM Litvinenko Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Coal Chemistry, Kyiv, Ukraine, e-mail: shendriktg@gmail.com

²Institute of Sorption and Problems of Endoecology of National Academy of Sciences of Ukraine, Department of Medical Adsorbents, Kyiv, Ukraine, e-mail: tsyban@gmail.com

The article is determined the influence of some types of hydrocarbon products (by-products, "waste") of coke production (CCP) on the formation of solid composite raw materials based on coal (grades D and G) and the production of porous activated carbon (AB. To create blend compositions with coal, we used the hydrocarbon products (HCP) of the Makeevcoks Coke Plant: coal tar (CT), polymers (P), sour tar (ST), vat residue (VR), and fuses (F). The non-additive effect for the strength index of the formed composite raw material is established, the value of which is maximal when the content of the additive in the mixture of $15 \pm 5\%$. It was found the linear dependence of the carbonizate yield (at 450°C) on the density of the coke chemistry product for coal D mixtures. In the case of gas coal, the effect of the type of additive is almost the same (reducing the carbonizate yield from 67 to $63 \pm 1\%$) at 700°C . The presence of coke chemical by-products in blend compositions with coal in the process of their thermolysis ($450-700^{\circ}\text{C}$) causes the hardening of the carbonizates obtained (mechanical strength (MS) $\geq 85\%$ versus 67% for pure coal carbonizates). It was detected the maximum strengthening of the carbon skeleton using the coal tar for all carbonization temperatures ($450-700^{\circ}\text{C}$). Activation of the strong carbonizates by the water vapor leads to the formation of porous ($S_{\text{spec}} 170-420$ to $600-900 \text{ m}^2/\text{g}$) carbon materials with a mechanical strength $\geq 80\%$. At least three types of hydrocarbon by-products are promising additives to create high-porous carbon materials of increased strength, such as coal tar, vat residue and sour tar. The long-flame coal (D) is more promising from coal resources for sorbents production.

Keywords: hard coal, coke chemical hydrocarbon products, non-additivity, carbonization, water vapor activation, strength, porosity.

На початку 2010-х рр. в Донбасі та і в цілому в Україні виникла проблема зі збутом та використанням енергетичного вугілля, поклади якого складають у нас декілька десятків млрд. т. Вчені констатували, що це вугілля

не знаходить належного попиту через високу зольність, сірчистість та нездатність до спікання [1]. Утворився т.з. «профіцит» низькометаморфізованого енергетичного вугілля, оскільки вітчизняні ТЕС працювали переважно на вугіллі високої стадії метаморфізму. Реакцією на цей виклик стала постановка задачі вуглехімічного відділу нашого інституту, створеного більше трьох десятиліть тому академіком Л.М. Литвиненком (1921-1983), спрямованої на розширення напрямів непаливної конверсії профіцитного вугілля. Наразі вітчизняні науковці розробили принципи переходу ТЕС на спалювання вугілля т.з. газової групи [2]. Виник дефіцит енергетичного вугілля, яке покривається з різних джерел. Але розширення його непаливного використання і дотепер видається виправданим через постійні зміни на ринку твердого палива.

Оскільки промисловість продовжує техногенне навантаження на довкілля, вуглецеві сорбенти залишаються одними з найбільш затребуваних матеріалів для покращення стану навколишнього середовища. Наразі як попередники сорбентів розглядаються різноманітні вуглецевмісні відходи (лігнін, шкаралупа горіхів, лушпиння рису, гречки, кістки тварин, тирса, нафтові відходи, побічні продукти коксохімічного виробництва тощо) [3-6]. «Відходи» (застарілий термін) і напівпродукти коксохімії являють собою складні суміші неорганічних і органічних сполук [4,5], які і знаходять розгалужене застосування [5]. Це хоч і веде до повільної їх витрати та скорочення площі відстійників (як правило, відкритих), все ж забруднення довкілля в районах їх утворення є значним. Одним з раціональних шляхів утилізації видається спільний термоліз «відходів» КХЗ з іншим вуглецевим компонентом – профіцитним вугіллям, оскільки при цьому частка легколетючих речовин трансформується в твердий карбоніат. Це відбувається при відносно м'яких умовах, коли формується вуглецевий каркас, а не основний компонент парникового газу – CO_2 [5]. Карбонізати різного походження є вихідною сировиною для одержання синтез-газу, вуглецевих сорбентів, вугільних фільтрів, можуть використовуватись як

наповнювачі полімерів або побутове паливо [3, 5]. Умови і реагенти здатні підвищувати різноманітність конденсаційних реакцій, які впливають на вихід цільового продукту та його властивості через прояв синергетичних ефектів при спільній конверсії компонентів [6 – 8]. Встановлено [7, 8], що спільна термоконверсія бурого вугілля з продуктами КХЗ дає не тільки активоване вугілля з високою пористістю, потрібною механічною міцністю, сорбційними центрами різної природи, але дозволяє отримати цінні продукти, як от калорійний газ з високим вмістом водню і алканів $C_1 - C_4$, рідкі нафтоподібні фракції типу «вугільної нафти». Проблема у тому, що буре вугілля в Україні в промислових масштабах не видобувається.

Мета дослідження, відповідно до назви роботи, складалася з вирішення таких задач: 1) визначення оптимального співвідношення мас кам'яного вугілля і напівпродуктів КХЗ для створення міцних композитів; 2) визначення виходу карбонізату в процесі спільної конверсії композиційної сировини; 3) визначення механічних та адсорбційних властивостей вихідних та активованих карбонізатів і вибір перспективних для одержання міцних адсорбентів сумішей.

Матеріали і методи дослідження.

Для досліджень обрано низькометаморфізоване кам'яне вугілля Донбасу марок Д (довгополум'яне, шахта «5-біс Трудівська») і Г (газове, шахта «Горьківська»). Відбір і підготовку вугілля для експериментів виконували у відповідності до ДСТУ 4096 - 2002. Використано фракції вугілля з розміром часточок 0,5- 2,0 мм. Технічний і елементний аналізи зразків подано в таблиці 1.

Таблиця 1. Характеристика вугілля.

Зразок вугілля	Технічний аналіз, %			Елементний аналіз, % ^{daf}				
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	C	H	S	N	O
Д	11,1	1,8	43,8	80,0	5,3	1,0	1,9	11,8
Г	2,9	2,7	35,6	83,5	5,2	0,9	1,7	8,7

Як рідкі компоненти (РК) суміші використано вуглеводневі продукти КХЗ (ПАТ «Макиївкокс»). За даними заводу тут при виробництві коксу до військових дій на сході України щорічно формувалось 35000 – 40000 т кам'яновугільної смоли (КВС) і до 1500 т рідких побічних продуктів, які представлені фусами (65 – 67 %), кислотою смолкою (~ 30 %), полімерними та іншими «відходами» (3 – 5 %) (табл. 2) Розгорнута якісна характеристика використаних рідких продуктів КХЗ подана в роботі [8]. Суттєві відзнаки кам'яного вугілля марок Д і Г від бурого як в частині калорійності, реакційної здатності, так і в частині впорядкованості структури органічної маси викладено у [9].

Таблиця 2. Характеристика напівпродуктів КХЗ.

Параметр	Фуси (Ф)	Кисла смолка (КС)	Полімери (П)	Смола (СКХЗ)	Кубовий залишок (КЗ)
Зольність, %	6,4	0,2	0,1	0,1	5,2
[H ₂ O], %	10,0	23,7	1,6	2,2	-
C ^{daf} , %	88,6	75,9	86,6	91,4	-
H ^{daf} , %	5,5	4,9	5,3	5,5	-
S ^{daf} , %	1,5	4,7	4,1	0,9	4,9
O ^{daf} + N ^{daf} , %	4,4	14,5	4,0	2,2	

Сировинні композиційні суміші готували ретельним перемішуванням сухого вугілля (200 г) і рідкого компонента в діапазоні вмісту РК в межах 10-80 г до утворенні однорідної маси. Суміші позначені як Д(Х) або Г(Х), де Х – ознака напівпродукту, як от, Д(СКХЗ) означає суміш вугілля марки Д зі смолою КХЗ. Механічні, фізичні та хімічні властивості суміші сильно залежать від композиційної однорідності сировини [8] та впорядкованості структури [10]. Молекулярно-динамічна еволюція (МДЕ) системи, заснована на концепції поверхневої дифузії, що індукується капілярністю матеріалів, та міркуваннях подібності [14] є цілком слушною для штучно

зроблених композицій. У сумішах вугілля і коксохімічних РК МДЕ системи відобразилась у формуванні сировини з новими властивостями. Критерієм якості суміщення вугілля і РК КХЗ є величина «відгуку» суміші на вдавлювання, т.з. ефективна міцність (ЕМ) [8]. Для кількісної оцінки ЕМ розроблено методику, аналогічну методу Бринелля [12, 8]. Міцність вихідних і сумішевих карбонізаторів на стирання визначали відповідно до ГОСТ 16188-70 (Сорбенты. Метод определения механической прочности при истирании). Характеристики поверхні і пористої структури активованих карбонізаторів одержані з ізотерм адсорбції-десорбції азоту при 77 К.

Результати дослідження.

Залежності ЕМ для сумішей вугілля марок Д і Г з обраними видами вуглеводневих продуктів КХЗ від їхнього вмісту подано на рис.1. Вже в процесі приготування суміші проявляється ефект неаддитивності для показника ЕМ, що свідчить про хімічну взаємодію компонентів. З рис.1 видно, що максимальне суміщення вугілля і рідких продуктів КХЗ відбувається при вмісті РК 10 ± 5 (для вугілля Г, крім КЗ) та 15 ± 5 % (для вугілля Д). Цей вміст рідкого компоненти в суміші можна вважати оптимальним з точки зору подальшого технологічного використання композиції. Така суміш не розсипається і не розпливається на повітрі. Видно, що сила впливу різних типів РК КХЗ на ЕМ суміші різна.

Найбільш міцну «холодну» композицію з вугіллям обох марок утворює кубовий залишок, мінімальне суміщення з твердим компонентом демонструє кисла смолка (КС) через високий вміст кислотних компонентів та вологи (табл.2). Кількісну оцінку величини неаддитивності (або СЕ - синергетичний ефект) (табл.3) для обох марок вугілля одержали як різницю між експериментом (в точці максимуму ЕМ при вмісті РК 5-15%) та $EM_{\text{розрах}}$, розрахованою за правилом аддитивності. Очевидно, що величина СЕ (13-16 відн од) для газового вугілля практично не залежить від природи РК, в той час як для сумішей вугілля Д вона коливається в широкому діапазоні

значень (7 – 35). При цьому ступінь неаддитивності СЕ зворотно пропорційна густині рідкого вуглеводневого продукту КХЗ (рис.2).

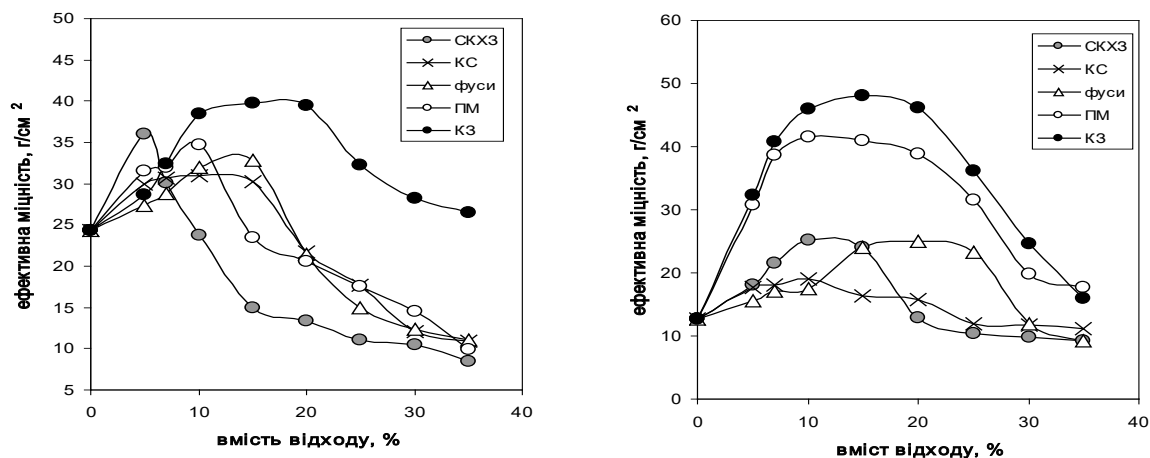


Рисунок 1. Ефективна міцність сумішей «вугілля Г – напівпродукт КХЗ» (ліворуч) та «вугілля Д – напівпродукт КХЗ» (праворуч).

Таблиця 3. Характеристика вуглеводневих продуктів КХЗ і величини ЕМ.

Параметр	Фуси	КС	Полімери	СКХЗ	КЗ
Густина, г/см ³	1,25-	1,27	1,12	1,15	0,96
Зольність, %	6,4	0,2	0,1	0,1	5,2
Синергетичний ефект (СЕ), відн. од.					
Суміш з вугіллям Д	12	7	27	16	35
Суміш з вугіллям Г	15	13	15	15	16

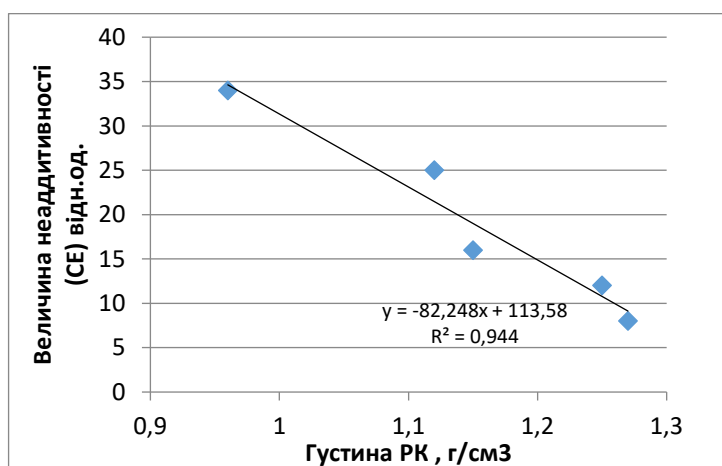


Рисунок 2. Залежність ступеня неаддитивності для сумішей «вугілля Д –напівпродукт КХЗ» від густини РК.

Спробуємо з'ясувати, на які показники термічної конверсії впливають властивості сумішей і встановлені залежності. Об'єктами вивчення були продукти термолізу композитів з найвищими показниками ЕМ. Принципова схема одержання сорбентів при спільній конверсії кам'яного вугілля і напівпродуктів КХЗ викладена у [5,8]. Перша стадія - термоліз вугілля і сумішей відбувалась в лабораторній установці стаціонарного шару [8]. Нагрів зразка (80 г) проводили зі швидкістю 4,0 град / хв до температури карбонізації (400 – 700 °С) з ізотермічною витримкою протягом 0,5 год. Вихід карбоніату розраховано на органічну масу суміші. Розбіжність результатів паралельних вимірів виходів твердого залишку (карбоніату) не перевищувала $\pm 0,7\%$ абс. З'ясували, що вплив типу РК на вихід карбоніату для газового вугілля практично однаковий – зниження з 74% (без добавок) до $67\pm 1\%$ для сумішей при 450°C , та з 67% (без добавок) до $63\pm 1\%$ для сумішей при температурі 700°C . Більш значне зниження виходу (до 60%) дає тільки додавання полімерів. Інша закономірність спостерігається у випадку сумішей довгополум'яного вугілля. Виявлено чітку лінійну залежність виходу карбоніату (ВК) від густини доданого в суміш продукту коксохімії (рис.3). Це також означає зворотну залежність ВК від СЕ вихідної суміші.

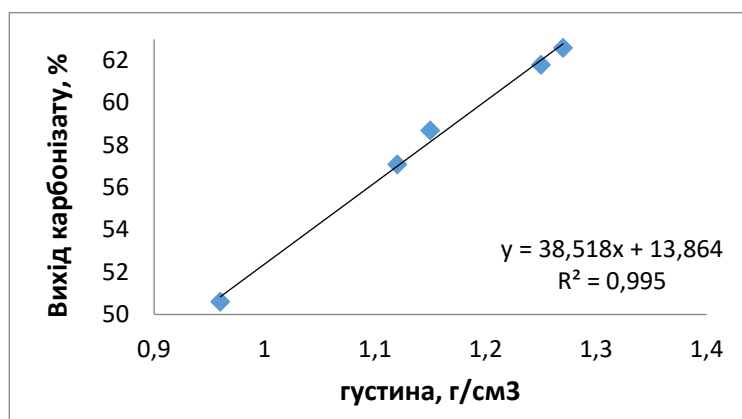


Рисунок 3. Вихід карбоніату (450°C) із сумішей з вугіллям Д від густини РК.

Отримані результати свідчать, що структурні особливості вугілля, пов'язані зі ступнем метаморфізму [9], а отже, з реакційною здатністю органічної маси, визначають і властивості композицій на їхній основі. Менш метаморфізоване вугілля Д більш чуттєве до властивостей рідкого компоненту, активно реагує з ним вже на стадії змішування. Це проявляється навіть у складі рідких продуктів карбонізації [12]. Логічно припустити, що наявність добавок вплине й на формуванні міцного вуглецевого каркасу, аналогічно композиціям продуктів КХЗ с бурим вугіллям [7]. Механічна міцність (ММ) зразків, одержаних при 600 і 700⁰С (рис.4) для вугілля без добавок суттєво нижча (67- 65%), ніж для всіх складних карбонізованих систем (ММ – 80-94%). Максимально суттєве та стійке зміцнення каркасу виявлено у випадку СКХЗ для всіх температур карбонізації (450-700⁰С). Найвищий ефект зростання міцності для цієї системи спостерігався при 550-600⁰С (приріст ММ від 90 до 95%).

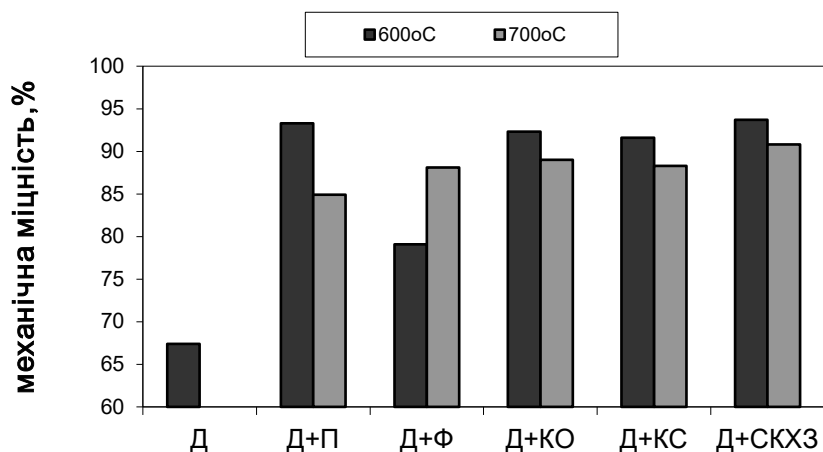


Рисунок 4. ММ карбонізаторів з вугілля Д та його сумішей з продуктами КХЗ.

Задля додаткової характеристики карбонізованих матеріалів визначили низку їхніх фізико-хімічних властивостей. Встановлено сорбційну ємність до іонів Купруму А_{Си}, Йоду А_й (ГОСТ 6217-74) та до барвника – метиленового блакитного А_{МГ} (ГОСТ 4453-74). Величина А_й

лежить у межах 0 – 49,4 мг / г, тоді як для вуглецевих сорбентів вона складає 600 – 1200 мг / г. Освітлювальна здатність карбонізаторів (параметр A_{MB}) також невисока і лежить в інтервалі 0 – 54,5 мг / г (при 120-220 мг/г для сорбентів). Дані свідчать про слабо розвинуту пористу систему зразків. Для досягнення розвинутої поверхні застосували спеціальну стадію – температурний вплив водяною парою на обрані карбонізати з метою одержання пористого вуглецю з ММ не нижче 75 [14].

Результати прискореної активації карбонізаторів водяною парою (800⁰С, швидкість нагріву 30⁰С/хв, без ізотермічної витримки) демонструють (табл. 4), що карбонізати з композиційної сировини більш реакційноздатні у порівнянні з вугільними зразками (ступінь випалу вища, а виходи АВ знижуються с 90.5% для зразка Д до 82-89% у випадку сумішей). Зі зразків з вугіллям Д максимально термостабільним є карбонізатор, що має максимальну ММ – Д(СКХЗ), з виходом 89%, найменш – карбонізатор з Д(КС), вихід 82%. За однакових умов активації для зразків вугілля Д можна досягти розвитку поверхні від 150-250 м²/г (за методом BET) і до 170-420 м²/г (за методом ДФТ). Активація карбонізаторів за участю газового вугілля була зовсім малоефективною. При близьких ступенях випалу (10%) величина поверхні, визначена за методами BET та DFT, складала ≤45 м²/г.

Таблиця 4. Результати активації карбонізаторів водяною парою.

Зразок карбонізата	Ступінь випалу, %	S_{BET} , м ² /г	S_{DFT} , м ² /г	V_{micro} см ³ /г	V_{mezo} см ³ /г
Д	9,5	168	193	0,073	0,018
Д-КЗ	13,2	156	182	0,066	0,016
Д-СКХЗ	10,9	147	170	0,06	0,015
Д-П	11,7	103	105	0,046	0,014
Д-КС	18,2	254	422	0,106	0,013
Д-Ф	13,5	162	169	0,077	0,017
Г	5,5	<40	21	0,010	0,002
Г-Ф	14,7	~45	36	0,020	0,006

Хоча активований карбоніза́т вугілля Д дає не меншу поверхню, ніж сумішеві композити, на боці останніх залишається висока механічна міцність (80-86% проти 65% для АВ з одного вугілля) [15]. Подовження часу активації за рахунок ізотермічної витримки сировини дозволяє одержати із сумішевих карбоніза́тів активоване вугілля з краще розвинутою поверхнею ($S_{\text{ВЕТ}}, S_{\text{ДФТ}}$) 600-900 м²/г та механічною міцністю не нижче 80% [15].

Висновки.

1. Експериментально оцінено вплив п'яти видів вуглеводневих продуктів КХЗ на властивості композиційної сировини за участю вугілля двох марок і карбоніза́тів на їх основі.

2. Встановлено вплив РК на міцність карбоніза́тів, одержаних термолізом їхніх сумішей з вугіллям Д і Г. Максимальний ефект виявлено при використанні смоли КХЗ і кубового залишку (ММ зразків складала 91-95%).

3. Тестова парова активація міцних карбоніза́тів визначила найбільшу здатність до розвитку поверхні для сумішей РК з довгополум'яним вугіллям ($S_{\text{ДФТ}} = 170-420$ м²/г). Карбонізати з газового вугілля розвивають низьку поверхню ($S_{\text{ВЕТ}} \leq 45$ м²/г) незалежно від наявності чи типу добавки.

4. З точки зору оптимальних характеристик карбоніза́тів (вихід, ММ) і створення сорбентів підвищеної міцності перспективними добавками при складанні композиційної сировини є три види вуглеводневих продуктів КХЗ, як от смола, кубовий залишок і кисла смолка, а з доступних вугільних ресурсів більш перспективним є довгополум'яне вугілля.

Список літератури.

1. Амоша О.І. Стан, основні проблеми і перспективи вугільної промисловості України (наукова доповідь) /О.І. Амоша, Л.Л. Стариченко, Д.Ю. Череватський. – Донецьк, Ін-т екон. промисловості НАН України, 2013. 44

2. Chernyavskyy M.V., Dunayevska N.I., Provalov O.Yu., Miroshnychenko Y.S. Scientific basis and technologies of anthracite replacement at thermal power plant. Naukovyi Visnyk Natsional. Hirnychoho Univer., 2020.– № 3, 33–41p.
3. Кузнецов Б.Н. Глубокая переработка бурых углей с получением жидких топлив и углеродных материалов.// Б.Н. Кузнецов, Т.Г. Шендрик, М.Л. Щипко, Н.В. Чесноков, В.И. Шарыпов, А.М. Осипов // отв. ред. Г.И.Грицко. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. - 212 с.
4. Борисенко А.Л., Близнюкова М.И., Голик Н.М. Отходы и побочные продукты КХЗ. Классификация, нормирование и направления квалифицированного использования. // УглеХим. Журн. – 2017. - №6. – с.38-49.
5. Шендрик Т.Г. Термолиз смесей бурого угля и нефтяных отходов / Т.Г.Шендрик, Т.В. Хабарова, Ю.В. Тамаркина, В.А. Кучеренко // УглеХим. журн. – 2005. – № 1-2. – С. 45 - 49.
6. Suelves I. Synergetic effects in the co-pyrolysis of coal and petroleum residues: influences of coal mineral matter and petroleum residue mass ratio / I. Suelves, R. Moliner, M. J. Lázaro // J. Anal. Appl. Pyrolysis. – 2000. – Vol. 55, Is. 1. – P. 29 – 41.
7. Шендрик Т.Г. Совместная конверсия угля и жидких углеродсодержащих отходов в продукты высокой потребительской ценности / Т.Г. Шендрик, В.А. Тамко, Л.А. Бован // Экология и промышленность. – 2014.– №3.– С. 61-66.
8. Кучеренко В.А. Процесс и продукты термолиза угля Д с отходами коксохимзаводов / В.А. Кучеренко, В.А.Тамко, Т.Г. Шендрик, В.Н. Шевкопляс // Вопросы химии и хим. технологии. – 2017. – № 4 (111). – С. 56-63.
9. Саранчук В.І. Основи фізики і хімії горючих копалин. / В.І. Саранчук М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський, В.С. Білецький. – Донецьк: Східний видавничий дім. – 2008.- с.640.

10. Zubkova V., Strojwas A. Influence of briquetting on thermal behavior of bituminous coal oxidized during storage //Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. Vol. 152, November 2020, № 104969. <https://www.sciencedirect.com/science>
11. Самсонов В.М., Бембель А.Г., Талызин И.В., Васильев С.А. Смачивание в твердом состоянии: атомистическое моделирование и диффузионный подход // Материалы 8-й Междунар. Конф «Химическая кинетика и термодинамика», Тверь, май, 2018, с. 319-320.
12. Шендрік Т., Шевкопляс В., Тамко В. Смоли сумісного термолізу вугілля і відходів КХЗ // Proceed. of IX Intern. Scientific-technical Conf. “Advance in Petroleum and Gas Industry and Petrochemistry”, 2018, Lviv, May 14-18, p.269-272
13. ДСТУ ISO 6506-1:2007 Матеріали металеві. Визначення твердості за Брінеллем. Частина 1. Метод випробування. - Київ, Держспоживстандарт України.–2010. –12 с.
14. Измерение прочности адсорбентов, предназначенных для использования при восстановлении адсорберов типа АУ-1500 систем вентиляции АЭС / В.Г. Колобродов, В.И. Соколенко, Э.И. Винокуров, Т.К. Григорова, Р.М. Сибилева, М.А. Хажмурадов // Вопросы атомной науки и техники. — 2011. — № 6. — С. 76-78.
15. Шендрік Т.Г., Шевкопляс В.Н., Цыба Н.Н. Динамика развития пористости при паровой активации композиционного углеродного сырья. // Материалы 9-й Междунар. конф «Химическая кинетика и термодинамика», Тверь, май, 2019, с. 384-385.