

**Л.Ф. Бутузова /д.х.н./**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк),

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (Донецк)

**В.Н. Шевкопляс /к.х.н./**

ГУ «Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко» (Донецк)

**В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов /к.х.н./**

ГОУ ВПО «Донецкий национальный технический университет» (Донецк)

## СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МОЛОДЫХ УГЛЕЙ ПРИ ПОЛУКОКСОВАНИИ И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ С ОБРАЗОВАНИЕМ ПАРАМАГНИТНЫХ ЦЕНТРОВ

*Подробно изучены структурные преобразования органической массы углей в температурном интервале полукоксования. Установлено, что накопление парамагнитных центров (ПМЦ) при пиролизе молодых углей преимущественно связано с образованием радикалов феноксильного и углеводородного типов в результате деструкции эфирных групп, реакций декарбокислирования, деалкилирования и изменения надмолекулярной организации твердых остатков.*

**Ключевые слова:** уголь, полукоксование, парамагнитные центры, функциональные группы, ИК-спектроскопия, рентгеноструктурный анализ.

### Постановка проблемы

В основе большинства методов переработки углей лежат процессы пиролиза их органической массы. Результаты многочисленных исследований позволяют утверждать, что эти процессы протекают с участием свободных радикалов. Однако сведения о природе радикалов и в целом о природе парамагнетизма углей противоречивы и зачастую не имеют строгих доказательств.

### Анализ последних исследований и публикаций

По данным, полученным методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), при термообработке углеродистых материалов концентрация парамагнитных центров увеличивается, достигает максимального значения при температуре 500 °С и обращается в ноль при температуре более 2000 °С [1].

Авторы работы [2] показали, что угли (82...88 % С), шихты на их основе и карбонизаты, полученные при температуре до 1000 °С, обладают парамагнетизмом. Предполагают, что необходимыми условиями образования ПМЦ в соединениях с системой сопряженных связей являются: наличие низколежащих возбужденных состояний в полисопряженных системах и ассоциирование молекул, способствующее стабилизации парамагнитного центра в матрице высокомолекулярного вещества.

Исходя из общих представлений о возможных источниках накопления ПМЦ в углях (разрыв химических связей, образование комплексов

с переносом заряда, наличие ионов переходных металлов), можно предположить, что при термической деструкции образуются, прежде всего, радикалы аморфной области структуры угля, неспаренный электрон которых локализован у периферийных атомов.

Авторы работы [3] при нагревании углей зафиксировали два максимума накопления парамагнитных центров (ПМЦ) – при 200...250 °С и 550...650 °С. В работе Черепанова Е.С. и др. [4] обнаружили максимум ПМЦ при 250...380 °С. Дж. Шмидт и Д.В. Ван Кревелен, при исследовании процесса пиролиза витринитов в вакууме, обнаружили рост концентрации ПМЦ, начиная с 200 °С, и достижение максимального количества ПМЦ при 500...600 °С [5].

### Цель (задачи) исследования

Целью настоящей работы является комплексное изучение изменений структурно-группового состава, надмолекулярной организации и парамагнитных характеристик молодых углей в температурном интервале полукоксования для получения конкретной информации о природе ПМЦ, образующихся при нагревании.

### Основной материал исследования

В качестве объекта исследования использовали Канско-Ачинский бурый уголь ( $C^{daf} - 72,5$ ;  $H^{daf} - 4,8$ ;  $O^{daf} - 19,6$ ;  $N^{daf} - 0,9$ ;  $S^{daf} - 0,2$ ;  $W^a - 13,1$ ;  $A^d - 7,9$ ;  $V^{daf} - 45,2$  %), который представляет собой ценное сырье для нетопливного использования, и каменный уголь марки Д ( $C^{daf} -$

78,4;  $H^{daf} - 4,95$ ;  $S_t^d - 1,05$ ;  $A^d - 1,6$ ;  $V^{daf} - 37,3$  %).

Ступенчатое нагревание серии проб угля проводили в дериватографе Q-1500D при скорости 10 °C/мин в инертной среде до различных температур. Термообработанные образцы охлаждали сразу же после достижения заданной температуры в потоке инертного газа с последующим определением функционального состава, парамагнитных, ИК-спектральных и рентгеноструктурных характеристик. Определение концентрации карбонильных, фенольных и карбоксильных групп проводили с использованием ускоренных методов химического функционального анализа [6].

Запись ЭПР спектров образцов и эталона проводили на радиоспектрометре РЭ-1306 в 3-сантиметровом диапазоне длин волн при комнатной температуре на воздухе, кроме данных, приведенных в табл. 1, которые получены в условиях вакуума.

Регистрацию дифрактограмм проводили на дифрактометре «Дрон-2.0» с использованием рентгеновской трубки с медным антикатодом; излучение отфильтровывалось никелевым фильтром; напряжение на трубке – 28 кВт; анодный ток – 15 мА; коллимационная система щелей: щели Соллера 1-4, 2-1, 3-0,5; скорость диаграммной ленты – 720 мм/сек; скорость счетчика – 1 град/мин; предел измерений – 1000 имп./сек. Порошки твердых топлив запрессовывали в бериллиевую кювету 10×20 мм. Относительная ошибка определения параметра  $d_{002}$  составляет ±0,3 %, для  $L_c \pm 1$  % и для  $L_a \pm 5$  %. Анализ рентгенограмм проводили по методу Дебая-Шеррера.

$d_{002}$  – расстояние между углеродными сетками вычисляли при  $n=1$  и длине волны  $CuK_{\alpha}$  излучения, равной 0,154 нм,  $d_{002} \pm 0,01$  Å, по уравнению:

$$2d \sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

где  $d$  – период повторяемости в структуре или межплоскостное расстояние, нм;  $\theta$  – угол падения рентгеновского луча (угол Брэгга), град;  $n$  – порядок отражения кристаллической решетки (целое число);  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения, нм.

$L_c$  – толщина пакета углеродных сеток (нм), определялась по формуле Шеррера,  $L_c \pm 1$  Å:

$$L_c = \frac{0,9 \cdot \lambda}{B_{002} \cdot \cos\theta_{002}}, \quad (2)$$

где  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения,

нм;  $B_{002}$  – угловая полуширина максимума (002), град;  $\theta_{002}$  – величина максимума (002), град.

$L_a$  – продольный размер структурных элементов (нм), определялся по формуле Уоррена:

$$L_a = \frac{1,84 \cdot \lambda}{B_{10} \cdot \cos\theta_{10}}, \quad (3)$$

где  $B_{10}$  – полуширина максимума (10), град;  $\theta_{10}$  – величина максимума (10), град.

Число слоев в пакете, равно  $(L_c/d_{002}+1)$ .

ИК-спектры углей и твердых продуктов пиролиза регистрировали на спектрометре Bruker FTS-7 с использованием техники DRIFT. Угли для анализа готовили в форме 5 %-ных смесей с бромидом калия. ИК-спектры образцов снимали в области волновых чисел  $\gamma=4000...400$  см<sup>-1</sup>. Коррекцию базовой линии проводили с использованием компьютерной программы Origin.

Как видно из рис. 1, концентрация парамагнитных центров при пиролизе исследуемого бурого угля увеличивается в температурном интервале 300...420 °C и снижается при более высокой температуре.

Авторы работы [7] при нагревании углей зафиксировали дополнительно два низкотемпературных максимума количества парамагнитных центров – при 150 °C и 250...380 °C.

Чтобы объяснить появление первого максимума, авторам представилось интересным разделить влияние двух факторов: термического и окислительного воздействия. С этой целью проанализировано изменение концентрации ПМЦ длиннопламенного угля в температурном интервале 30...150 °C на воздухе и в вакууме. Исследуемый образец выдерживали в резонаторе спектрометра при определенной температуре с изотермической выдержкой в течение 30 мин.

Как видно из табл. 1, накопление ПМЦ при нагревании до 150 °C однозначно может быть отнесено за счет реакции окисления органической массы угля (ОМУ).

Табл. 1. Изменение концентрации ПМЦ в зависимости от температуры термической или термоокислительной деструкции

Температура, °C	N·10 <sup>-18</sup> , г <sup>-1</sup>	
	Термическая деструкция в условиях вакуума	Термоокислительная деструкция
25	10,98	10,9
70	10,98	11,0
110	10,90	12,5
120	10,31	-
150	9,60	12,0

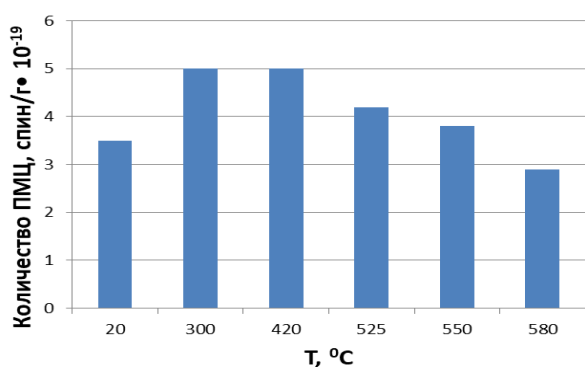


Рис. 1. Изменение концентрации ПМЦ в угле после его нагревания до различных температур в инертной среде

На рис. 1 показана температурная зависимость изменения концентрации ПМЦ в исследуемом буром угле после его нагревания до различных температур в инертной среде. Как видно из рисунка, концентрация ПМЦ достигает максимального значения при 300...420 °C и снижается при более высокой температуре.

В табл. 2 представлены данные исследования каменного угля марки Д методом электронного парамагнитного резонанса. Как видно из таблицы, число парамагнитных центров значительно увеличивается в процессе термической деструкции. Рассматриваемые сигналы асимметричны со степенью асимметрии (отношение амплитуды положительной части производной поглощения к отрицательной), зависящей от температуры пиролиза угля. Значения g-фактора для полукокса близки к значению для типичных ароматических π-радикалов, таких как анион-радикалы антрацена, фенантрена и др.

Величина g-фактора исходных бурого и длиннопламенного углей превышает 2,0035, что указывает на локализацию неспаренных электронов на кислороде, т.е. на образование кислородсодержащих радикалов. Сужение ЭПР сигнала полукокса и его Лоренцова форма свидетельствуют об усилении обменных электронных взаимодействий в системе.

Максимум при 250...380 °C в литературе объясняют присутствием так называемых центров локальной активации в системах с сопряженными связями, а максимум при 500...600 °C связывают с появлением свободных радикалов, возникающих при пиролизе.

Для более детального объяснения природы этого явления, с нашей точки зрения, необходимо рассмотреть изменение концентрации кислородсодержащих функциональных групп (КФГ), которые определяют химию процессов низкотемпературной деструкции.

Из рис. 2 видно, что при низких температурах (20...300 °C) наблюдается накопление фенольных гидроксидов и карбонилдов, которое в отсутствие кислорода можно объяснить только результатом разрыва меж- и внутримолекулярных, прежде всего, водородных связей в ассоциатах, образованных с участием кислородсодержащих функциональных групп, и освобождением дополнительного количества гидроксильных и карбонильных групп, которые не определяются методами химического функционального анализа в исходном угле. Следовательно, на этой стадии уже происходят деструктивные процессы, связанные с накоплением и расходом КФГ.

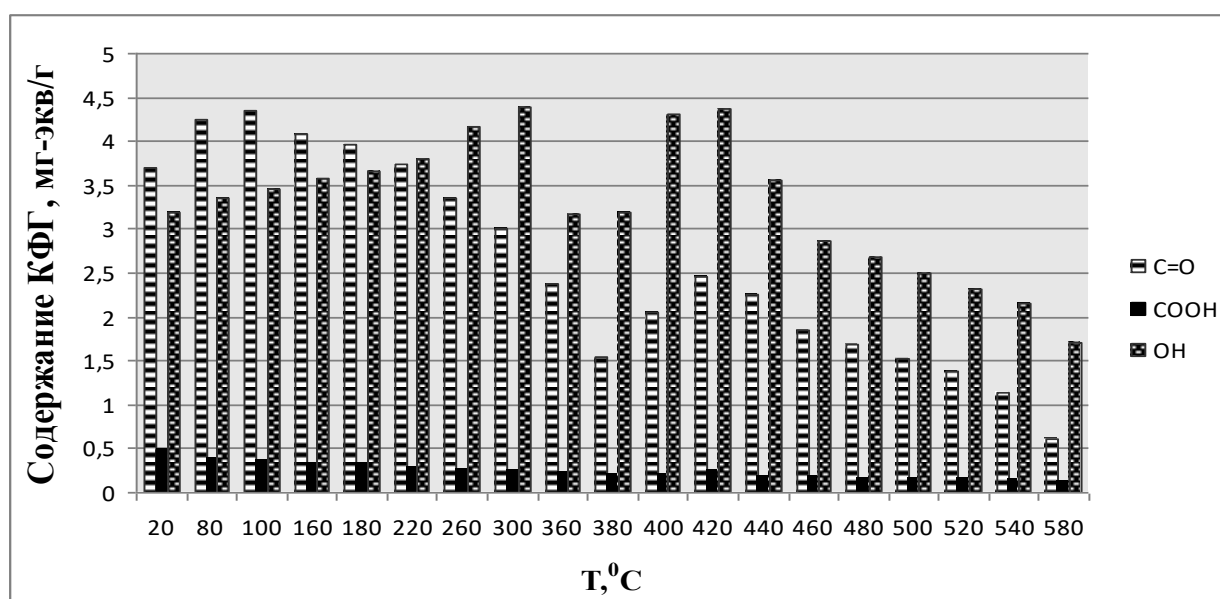


Рис. 2. Изменение концентрации активных кислородсодержащих функциональных групп в буром угле после его нагревания до различных температур в инертной среде

Табл. 2. Результаты ЭПР-исследований длиннопламенного угля

Шахта, пласт, марка	Тип угля	Условия обработки	N, спин/г×10 <sup>-19</sup>	Ширина линии	Асимметрия, А/В	Форма линии	g-фактор
Трудовская, 1 <sub>4</sub> , Д	<i>a</i>	20 °С	0,6	6,4	0,97	Л/Г	2,004
«-»	<i>a</i>	520 °С	3,5	5,6	1,01	Л	2,003

Резкое увеличение скорости образования ПМЦ происходит одновременно с интенсивным разрушением КФГ в органической массе угля при температуре выше 300 °С. По мнению Ж.А. Давыдовой, образование ПМЦ в процессе термической деструкции бурого угля при температуре 400 °С происходит в результате термического разложения свободных кислых групп [8].

Однако данные, приведенные на рис. 2, показывают, что концентрация карбоксильных групп на порядок меньше концентрации фенольных групп. Если сопоставить количество образующихся ПМЦ и разрушившихся карбоксильных групп в температурном интервале 300...420 °С, то оказывается, что из 250-СООН групп только одна приводит к образованию карбоксилат-радикалов. Эти данные позволяют предположить преимущественное участие в процессе радикалов феноксильного типа.

На рис. 3 приведены температурные зависимости изменения относительных интенсивностей полос поглощения, характерных для следующих функциональных групп: гидроксильных, связанных водородной связью (3200 см<sup>-1</sup>); С<sub>ар</sub>-Н (3050 см<sup>-1</sup>); алифатических СН, СН<sub>2</sub> и СН<sub>3</sub> групп (2920 см<sup>-1</sup>); СН<sub>3</sub> групп (2950); С=О групп в аль-

дегидах, кетонах и кислотах (1700 см<sup>-1</sup>); С-О-С, С-О-(1260 см<sup>-1</sup>).

Как видно из рисунка, интенсивности полос поглощения кислородсодержащих (ОН и С-О-О) и алифатических (СН<sub>ал</sub>) групп по отношению к ароматическим (С=C) также свидетельствуют об экстремальном изменении концентрации алифатических и КФГ при нагревании, т.е. метод ИК-спектроскопии подтверждает данные химического функционального анализа. При этом увеличение интенсивности полос КФГ в точках экстремумов совпадает с уменьшением интенсивности полос поглощения эфирных групп. Этот факт свидетельствует об образовании активных групп при термодеструкции бурого угля преимущественно в результате разрушения эфирных мостиков. К примеру, резкому увеличению количества ОН групп при 420 °С соответствует такое же резкое снижение концентрации эфиров. Следовательно, образование фенолов в период основного разложения в инертной среде происходит преимущественно в результате расщепления связей эфирного типа.

Эти результаты являются косвенным доказательством того, что в данный период происходят процессы, аналогичные термолитизу бензилариловых эфиров.

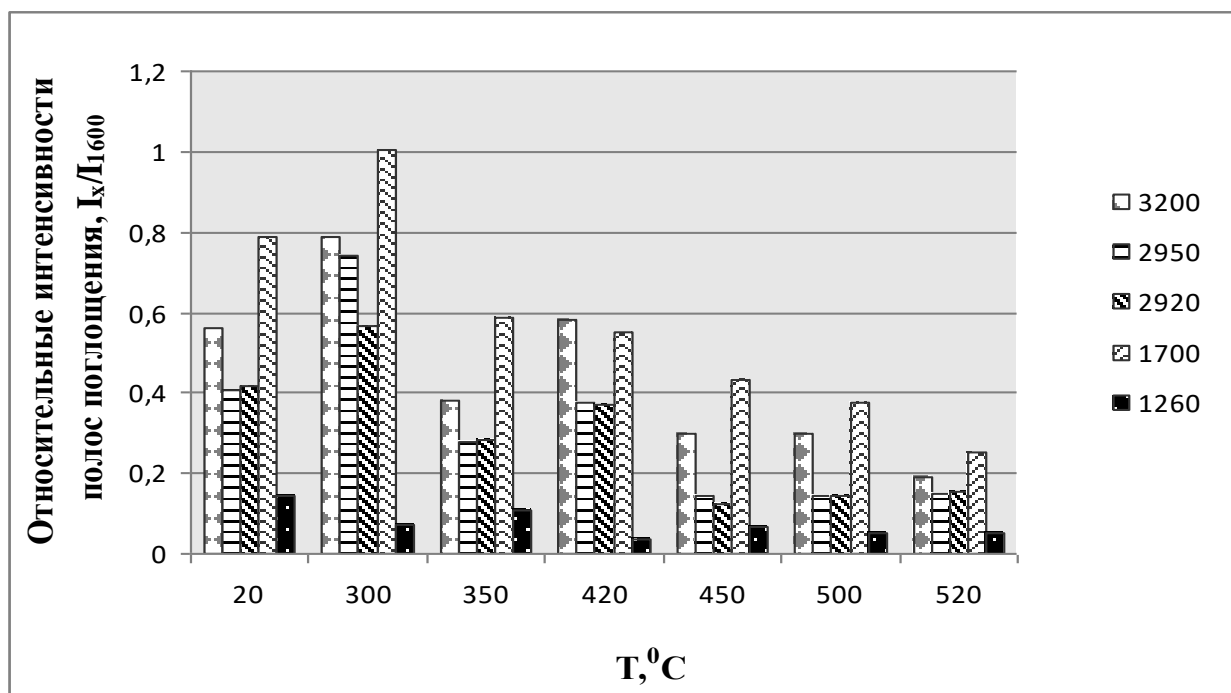
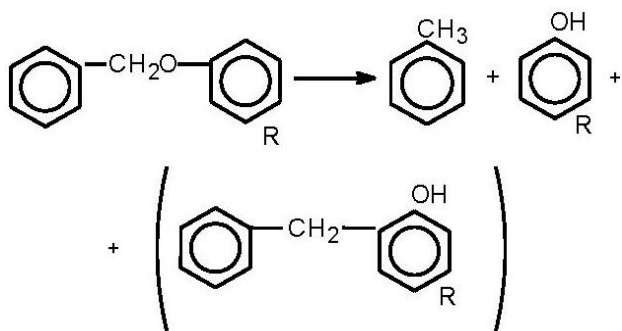


Рис. 3. Данные DRIFT-спектроскопии пиролизованного бурого угля



В целом в температурном интервале полукоксования осуществляются как реакции декарбоксилирования, так и реакции деалкилирования, что позволяет предположить образование радикалов феноксильного (ароксильного) и углеводородного типов.

Изменение отношения интенсивностей полос поглощения 1700/2920 и 3050/2920 см<sup>-1</sup> свидетельствует об увеличении прочности межмолекулярных взаимодействий и относительного содержания ароматических СН групп к алифатическим СН группам при температуре выше 420 °С. Увеличение отношений  $I_{2950}/I_{2920}$  при 300 и 450 °С указывает на увеличение доли коротких алифатических цепей в этот период (рис. 4).

Аналогичная картина наблюдается при полукоксовании малометаморфизованного каменного угля. В полукоксе увеличивается относительное содержание  $C_{ар}\text{-H}$  групп по отношению к  $C_{ал}\text{-H}$  группам, что характеризуется отношением  $I_{3050}/I_{2920}$  (табл. 3); относительное содержание  $CH_3$  групп в общем количестве  $C_{ал}\text{-H}$  групп так-

же имеет тенденцию к увеличению, т.е. происходит процесс ароматизации, а алифатические цепи становятся короче. Кроме того, полукоксы характеризуются большей прочностью межмолекулярных взаимодействий ( $I_{1700}/I_{2920}$ ) по сравнению с исходными углями.

Методом рентгеноструктурного анализа была изучена надмолекулярная организация образцов (рис. 5). На стадии наиболее интенсивного разложения (420 °С) происходит разрушение пакетов, состоящих из взаимно упорядоченных углеродных сеток. Об этом свидетельствует увеличение расстояния между сетками ( $d_{002}$ ), уменьшение протяженности сеток ( $L_a$ ), уменьшение интегральной интенсивности максимума 002 с  $S_{002}=0,292$  до  $S_{002}=0,199$ . Число слоев в пакете изменяется от трех в исходном угле до двух, соответственно уменьшается толщина пакета ( $L_c$ ), размер сетки  $S_{002}$ . Следствием вышеуказанных процессов является разрыхление и частичное разрушение пакетов, состоящих из взаимно упорядоченных углеродных сеток. Подтверждением этого факта является также минимальное значение параметра  $I_{1700}/I_{2920}$ , который характеризует прочность межмолекулярных взаимодействий. Разрушение последних приводит к ослаблению влияния системы полисопряжения на алифатические и кислородсодержащие фрагменты структуры угля и резкому увеличению скорости выделения продуктов полукоксования (оксидов углерода и углеводородов) в результате реакций декарбоксилирования и деалкилирования [9].

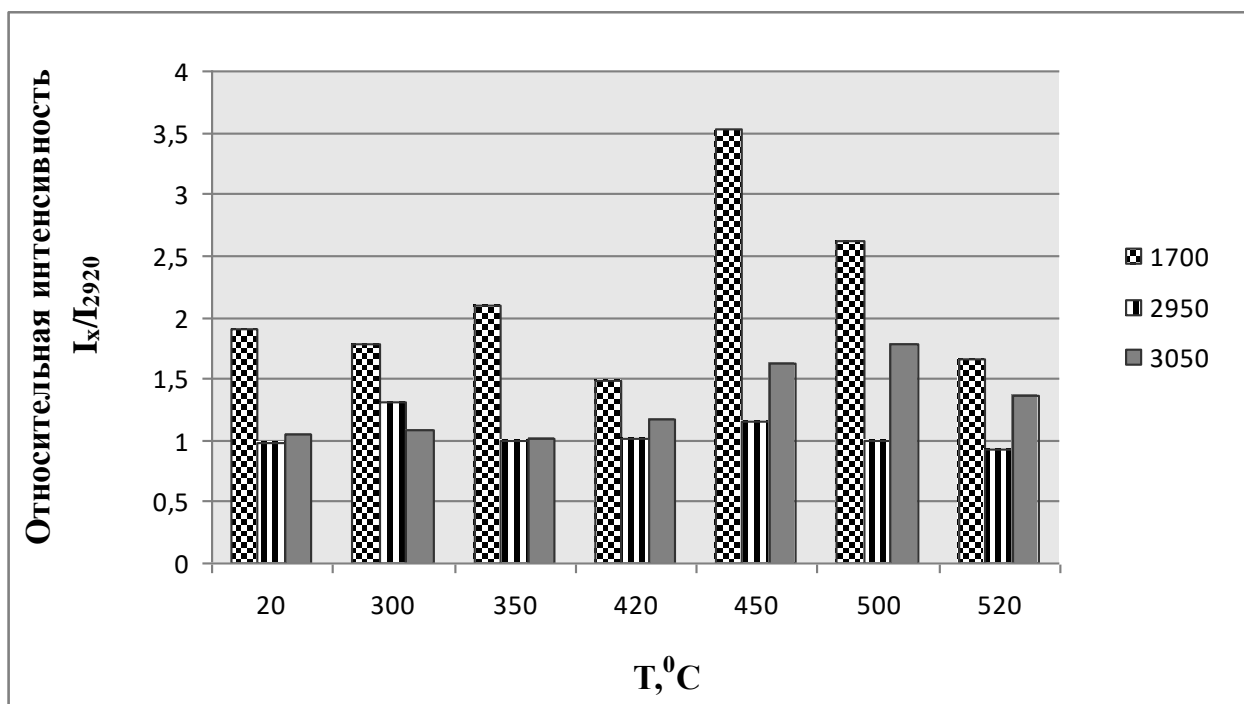


Рис. 4. Данные DRIFT-спектроскопии пиролизованного бурого угля

Табл. 3. Данные ИК-спектроскопии длиннопламенного угля

Шахта, пласт, марка	Тип угля	Химическая обработка	Относительная интенсивность $I_x/I_{2920}$			Относительная площадь $S_x/S_{1600}$	
			1700 2920	2970 2920	3050 2920	$S_{1100-1000}$	$S_{900-700}$
Трудовская, I <sub>4</sub> , Д	<i>a</i>	20 °С	0,78	1,00	0,92	0,10	0,49
«->»	<i>a</i>	520 °С	0,97	1,01	1,07	0,22	4,87

По мере увеличения температуры пиролиза от 420 °С до 550 °С рентгеноструктурные параметры изменяются в противоположном направлении, т.е. происходят процессы сшивки и взаимного упорядочивания углеродных сеток, которое приводит к увеличению числа слоев в пакете до трех и увеличению протяженности пакета. При этом снижается общее количество упорядоченной алифатики с  $S_\gamma=0,038$  до  $S_\gamma=0,024$ , и она становится менее однородной (4γ-полосы).

Процессы сшивки и взаимного упорядочивания углеродных сеток приводят к рекомбинации неспаренных электронов и уменьшению их концентрации в твердом остатке, уменьшается количество алифатических СН групп, увеличивается содержание не замещенных ароматических СН групп, что свидетельствует об увеличении степени конденсированности структуры ОМУ.

Аналогичные изменения происходят при полукоксовании каменного угля низкой стадии метаморфизма, с той лишь особенностью, что процессы сшивки в угле марки Д выражены значительно сильнее: размеры пакета заметно увеличиваются, число слоев в пакете достигает 5 при практически неизменном расстоянии между углеродными сетками.

Таким образом, полученные данные показывают, что наиболее существенные структурные преобразования бурого угля происходят при 420 °С. Как раз при этой температуре зарегистрировано максимальное количество ПМЦ в твердых остатках, минимальные размеры пакетов углеродных сеток и минимальная прочность межмолекулярных взаимодействий, а также максимумы на температурных кривых изменения содержания КФГ (см. рис. 2, 3). Следовательно, можно предположить, что накопление кислородсодержащих соединений в этот период связано с разрывом химических связей в пакетах, а именно в эфирных мостиках, соединяющих ароматические фрагменты.

Взаимообусловленность превращений, приводящих к накоплению и расходованию фенолов, алифатических групп ( $I_{2920}/I_{1600}$ ) и ПМЦ,

позволяет предположить об участии в процессе радикалов ароксильного и углеводородного типа.

Аналогичные процессы происходят при полукоксовании каменного угля низкой стадии метаморфизма.

Полученные результаты согласуются с данными статьи [10], в которой предложено 10 возможных путей пиролиза фенетил-фенилового эфира (моделирует структуру лигнина), рис. 6.

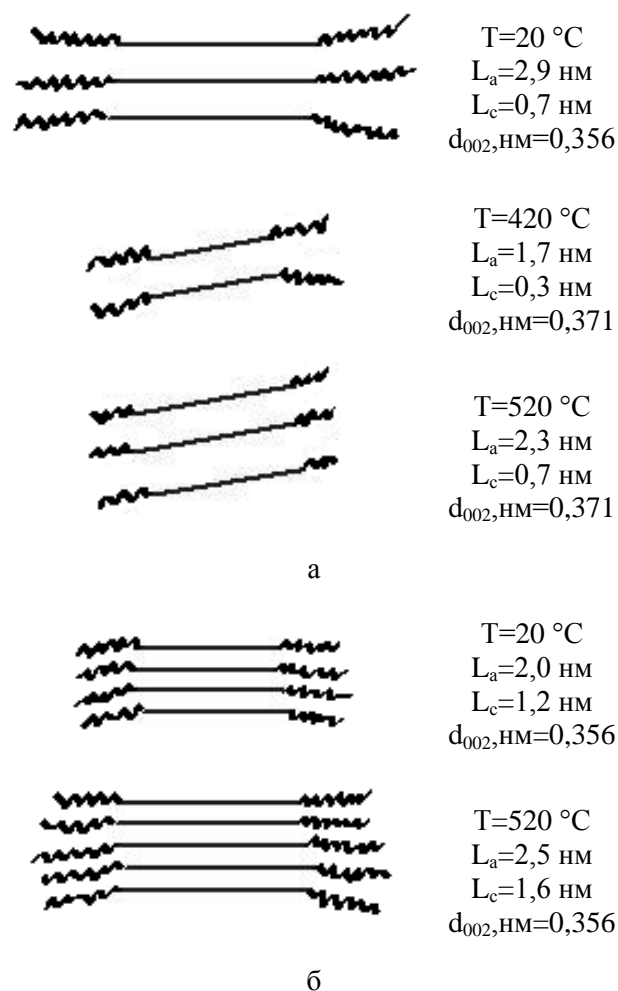


Рис. 5. Влияние температуры на размеры кристаллита твердых остатков пиролиза бурого и каменного углей:  
а – Канско-Ачинский бурый уголь;  
б – каменный уголь марки Д

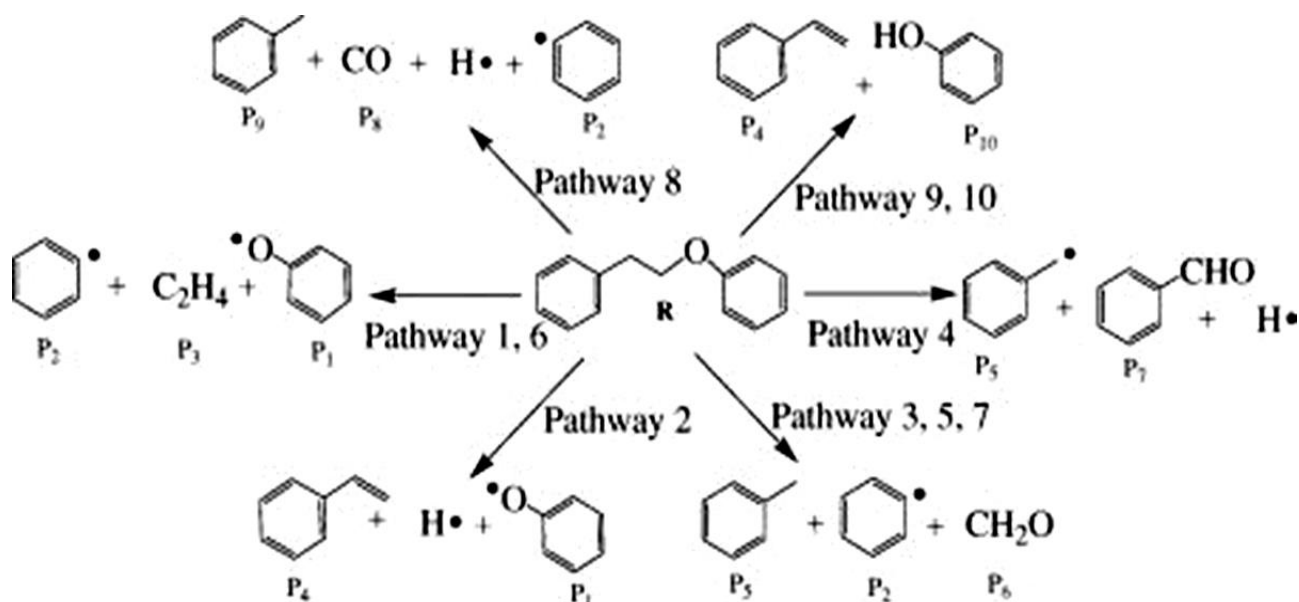


Рис. 6. Возможные пути пиролиза фенетил-фенилового эфира [10]

Как видно из рисунка, механизм, предложенный на основании термодинамического и кинетического анализа реакций пиролиза вышеуказанного эфира, также включает стадии образования радикалов ароксильного и углеводородного типов.

**Выводы**

Методами химического функционального, рентгеноструктурного анализа, ЭПР, ИК-спектроскопии показано, что накопление ПМЦ при пиролизе молодых углей в температурном интервале полукоксования связано с образованием радикалов фенокисильного и углеводородного типов, образующихся в результате реакций декарбоксилирования, деалкилирования, деструкции эфирных мостиков, соединяющих ароматические фрагменты, разрыхления и частичного разрушения пакетов, состоящих из взаимно упорядоченных углеродных сеток. Полученные экспериментальные данные согласуются с результатами, полученными при пиролизе индивидуальных органических эфиров, и свидетельствуют о ведущей роли реакций накопления и расходования эфирных групп в процессе полукоксования молодых углей.

**Список литературы**

1. Свойства конструкционных материалов на основе углерода: Справочник под ред. В.П. Соседова. – М.: Металлургия, 1975. – 335 с.
2. Piawa, B. Application of electron paramagnetic resonance spectroscopy to examination of carbonized coal blends / B. Piawa [et al.] // International Journal of Coal Geology. – 2009. –

№.77. – P. 372-376.

3. О природе сигналов ЭПР в углях различной степени метаморфизма / Ю.Б. Тютюнников и др. // Химия твердого топлива. – 1968. – №4. – С.133.
4. Влияние ионов кальция и железа на спектры дисперсии ЭПР Ирша-Бородинского угля / Е.С.Черепанова и др. // Химия твердого топлива. – 1985. – №6. – С. 20.
5. Smidt, J. Number of free radicals in coal during carbonization at different heating Rates / J. Smidt, D.W. Van Krevelen // Fuel. – 1959. – No.3. – Vol.38. – P. 355.
6. Кучер, Р.В. Структура ископаемых углей и их способность к окислению / Р.В. Кучер, В.А. Компанец, Л.Ф. Бутузова. – К.: Наук. думка, 1980. – 166 с.
7. Макаров, Г.Н. Изучение термохимических превращений углей методом электронного парамагнитного резонанса / Г.Н. Макаров, А.П. Бронштейн, Б.В. Саннинский // Кокс и химия. – 1971. – №9. – С.1.
8. Давыдова, Ж.А. Образование ПМЦ при термической и термоокислительной деструкции бурого угля и их реакционная способность: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.03 / Давыдова Жанетта Алексеевна. – Москва, 1980. – 26 с.
9. Influence of oxygen-containing groups of soft coal in pyrolysis / L.F. Butuzova [et al.] // Fuel. – 1994. – No.6. – Vol.73. – P. 945-949.
10. Theory studies on pyrolysis mechanism of phenethyl phenyl ether / Xiaolu Huang, Chao Liu, Jinbao Huang, [et al.] // Computational and Theoretical Chemistry. – 2011. – Iss.1-3. – Vol.976. – P. 51-59.

**L.F. Butuzova /Dr. Sci. (Chem.)/**

*Donetsk National Technical University (Donetsk),*

*Litvinenko Research Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry (Donetsk)*

**V.N. Shevkoplyas /Cand. Sci. (Chem.)/**

*Litvinenko Research Institute of Physical-Organic Chemistry and Coal Chemistry (Donetsk)*

**V.A. Kolbasa, G.N. Butuzov /Cand. Sci. (Chem.)/**

*Donetsk National Technical University (Donetsk)*

**THE STRUCTURAL TRANSFORMATION OF YOUNG COALS  
AT SEMI-COKING AND THEIR RELATIONSHIP WITH THE FORMATION  
OF PARAMAGNETIC CENTERS**

**Background.** *The information available in the literature about the nature of radicals and on the whole the nature of the paramagnetism of coals is contradictory and often not strongly proved. The aim of this paper is a comprehensive study of changes in the structural group composition, supramolecular organization, and paramagnetic characteristics of young coals in the temperature range of semi-coking to obtain specific information about the nature of paramagnetic centers (PMC) formed during heating.*

**Materials and/or methods.** *Kansk-Achinsk brown coal and coal grade D of the Donetsk basin with high oxygen content used as objects of research.*

**Results.** *The paper analyzes the change in the PMC concentration of the studied coals in the temperature range of semi-coking. In parallel, the changes in the structural group composition of carbonates obtained at different temperatures studied by the methods of functional chemical analysis, DRIFT-spectroscopy and x-ray, and structural analysis.*

**Conclusion.** *The obtained results show that the accumulation of PMCs during pyrolysis of young coals in the temperature range of semi-coking primarily associated with the formation of the radicals of phenoxyl and hydrocarbon types formed as a result of decarboxylation, dealkylation, destruction of ether bridges connecting aromatic fragments, loosening and partial destruction of packages consisting of mutually ordered carbon grids. The experimental data are consistent with the results obtained by pyrolysis of individual organic esters.*

**Keywords:** *coal, pyrolysis, structure, correlation coefficient, hydrogen disproportion.*

**Сведения об авторах**

**Л.Ф. Бутузова**

SPIN-код: 7391-2663  
Author ID: 7004736806  
ORCID iD: 0000-0002-4232-3057  
Телефон: +380 (50) 921-38-51  
Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

**Г.Н. Бутузов**

SPIN-код: 4448-4394  
Author ID: 8701390000  
Телефон: +380 (50) 589-74-89  
Эл. почта: ludmila.lfb@yandex.ru

**В.А. Колбаса**

SPIN-код: 4466-7867  
Телефон: +380 (95) 059-55-32  
Эл. почта: vikula.ka@mail.ru

**В.Н. Шевкопляс**

Author ID: 6603169954  
Телефон: +380 (95) 633-03-15  
Эл. почта: v-shevkoplyas@ukr.net

*Статья поступила 18.05.2018 г.*

*© Л.Ф. Бутузова, В.Н. Шевкопляс, В.А. Колбаса, Г.Н. Бутузов, 2018*

*Рецензент д.х.н., проф. В.В. Приседский*