

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 662.73:631.41

### ВЛИЯНИЕ ФАКТОРОВ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ САЖИСТОГО БУРОГО УГЛЯ

### INFLUENCE OF FACTORS ALKALINE EXTRACTION ON THE STRUCTURAL PARAMETERS OF HUMIC ACIDS OF SOOTY BROWN COAL

**Климович Михаил Юрьевич,**

ведущий инженер, e-mail: [kmajk@yandex.ru](mailto:kmajk@yandex.ru).

**Klimovich Mikhail Yu.,** leading engineer

**Жеребцов Сергей Игоревич,**

зав. лабораторией химии бурых углей, канд. хим. наук, e-mail: [sizh@yandex.ru](mailto:sizh@yandex.ru).

**Zherebtsov Sergey I.,** head of laboratory, PhD

**Смотрина Ольга Васильевна,**

ведущий инженер, e-mail: [smotrina.olg@yandex.ru](mailto:smotrina.olg@yandex.ru).

**Smotrina Olga V.,** leading engineer

**Исмагилов Зинфер Ришатович,**

директор, член-корреспондент РАН, профессор, e-mail: [ismagilovZR@iccms.sbras.ru](mailto:ismagilovZR@iccms.sbras.ru).

**Ismagilov Zinfer R.,** director, corresponding member of RAS, Professor

Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр. 18.

Institute of coal chemistry and chemical materials science FRC CCC SB RAS, 650000, Russia, Kemerovo, Soviet PR. 18.

**Аннотация:** Для сажистого бурого угля (КБС) изучение параметров выщелачивания гуминовых кислот (ГК) необходимо для получения ГК с определенным функционально-групповым составом, связанным с биологической активностью. Для определения закономерностей процесса выщелачивания ГК из КБС от факторов: «количество NaOH, г», «температура, °С», «продолжительность, ч» и их влияния на функционально-групповой состав ГК, необходимо провести измерения в достаточно широком диапазоне значений факторов, что требует проведения большого количества экспериментов. С целью их оптимального выбора применяются методы планирования эксперимента.

Экспериментальные данные выхода ГК получены с использованием матрицы планирования 3-его порядка. Функционально-групповой состав определен методом количественного <sup>13</sup>C ЯМР-анализа в твердом теле.

Вычислены адекватные (при уровне значимости  $\alpha=0,05$ ) регрессионные уравнения зависимости структурных параметров: степени ароматичности ( $f_a$ ), гидрофильно-гидрофобного ( $f_{h/h}$ ), и ароматичность/алифатичность ( $f_{ar/al}$ ) от трех факторов процесса выщелачивания ГК: «количества NaOH, г», «температуры, °С» и «продолжительности, ч». Наилучшее извлечение ГК КБС зависит от количества щелочи в растворе, а не от продолжительности и температуры. Структурные параметры меняются незначительно от факторов и достигают почти максимальных величин уже при минимальных значениях факторов.

**Abstract:** For sooty coal (SC) (brown coal) study highlight the parameters of humic acid (HA) is necessary to obtain HA with specific functional group composition, related to their biological activity. To determine the regularities of the process of leaching HA from SC from the factors: "the amount of NaOH, g", "temperature, °C", "duration hours" and their impact on the functional-group composition of the HA, it is necessary to measure in a wide range of factor values, which requires a large number of experiments. With a view to their optimal reduction methods of experimental design.

Experimental data of output of HA obtained using the rapid planning matrix 3rd order. Functional-group composition was determined by quantitative <sup>13</sup>C NMR analysis in the solid body.

Calculated adequate (at significance level  $\alpha=0,05$ ) regression equations for the structural parameters: the degree of aromaticity ( $f_a$ ) at hydrophilic-hydrophobic ( $f_{h/h}$ ), and aromaticity/aliphaticity ( $f_{ar/al}$ ) from the three factors of the leaching process, HA: "the amount of NaOH, g", "temperature °C" and "duration". Better extraction of HA KBS depends on the amount of alkali in the solution but not on time and temperature. The structural

parameters change slightly from the factors and almost reaches maximum values already at the minimum values of the factors.

**Ключевые слова:** бурые угли, гуматы, гуминовые кислоты, биологическая активность

**Keywords:** brown coal, humus, humic acids, biological activity

### ВВЕДЕНИЕ

Для рядового бурого угля ранее нами был апробирован [1] метод изучения влияния факторов выщелачивания на функционально-групповой состав ГК и изменение при этом структурных параметров ГК. Рядовой уголь в основном используются как энергетическое топливо. Поэтому актуально рассмотреть еще и его окисленную выветрелую форму - сажистый бурый уголь (КБС), который непригоден как топливо. Запасы сажистых углей оцениваются, например, [2] для Канско-Ачинского бассейна в среднем 6% от общего количества подлежащего открытой разработке, т.е. 8,4 млрд. тонн.

Сажистый уголь (СУ) - термин, обозначающий по [3] уголь, наиболее физико-химически измененный окислением и выветриванием в пласте, находящийся в подзоне выветривания зоны окисления угольного месторождения [4,5], при обработке пластов считается забалансовым, извлекается вместе с пустой породой и выбрасывается в отвалы. В то же время, механическое состояние угля как рыхлого порошковидного вещества позволяет легко отделять его от породы, обогащать. Ценность же СУ состоит в содержании в нем большого количества гуминовых веществ, в основном ГК [6,7]. Например, в [8,9,10,11] предложено использовать СУ в том числе и окисленные угли как удобрения, непосредственно внося их в почву сельхозугодий.

Такое использование малозатратно, но не дает возможности регулировать поступление гуминовых веществ в почву, т.к. после внесения оно будет определяться погодными условиями текущего урожайного года, состоянием окисленности, выветрелости и однородности окисленного угля, СУ, а также особенностью состава и свойств почв. Для внесения их в последующие годы необходимо контролировать переизбыток ГК в почве, т. к. он действует на растения угнетающе. На больших площадях сельхозугодий это проявится наиболее сильно. Поэтому внесение ГК необходимо делать индивидуально дозированно с учетом особенно-

стей, имеющихся в данное время.

Самый простой для дозирования способ – получение растворимого состояния солей гумусовых кислот обработкой угля растворами гидроксида натрия, калия или аммония и выделение из них свободных ГК минеральной кислотой с последующим получением гумата. Такая форма ГК делает ее универсальной в различных случаях применения в растениеводстве, животноводстве.

Например, кроме внесения в почву, ГК можно использовать для предварительной обработки рассады, семян, черенков и т.д. перед высаживанием. Это повышает укоренение и развитие растений на 15-25%, устойчивость к неблагоприятным погодным условиям, заболеваниям.

Как известно, химически активные свойства ГК характеризуются функционально-групповым составом. Поэтому при использовании ГК необходимы исследования этого состава для прогноза результата.

Авторами [12, 13, 14] было установлено, что биологическая активность ГК зависит от их структурных параметров, вычисленных на основе функционально-группового состава по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР: степени ароматичности ( $f_a$ ), гидрофильно-гидрофобного параметра ( $f_{h/h}$ ), и параметра, характеризующего соотношение ароматичность/алифатичность ( $f_{ar/al}$ ).

Предполагается, что выделение ГК из углей в различных условиях – при варьировании таких факторов, как концентрация щелочи, температура и продолжительность процесса может приводить к изменению вышеназванных структурных параметров

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исследовано влияние параметров извлечения ГК из КБС (Кайчакский бурый, сажистый) Тисульского месторождения (участок Кайчакский) Итат-Барандатского горнопромышленного района Канско-Ачинского бассейна на массовый выход ГК. Для извлечения ГК использовались образцы углей, размолотые до -200 мкм, высушенные при  $103^\circ\text{C}$  до постоянного веса.

Таблица 1. Данные технического и элементного анализа угля КБС (в т.ч. выход свободных ГК)

Table 1. Technical and elemental analysis of the samples, %

Образец	$W^a$	$A^d$	$V^{daf}$	$C^{daf}$	$H^{daf}$	$(O + N + S)^{daf}$ по разности	$(HA)_t^{daf}$
КБС	13,5	46,64	90,84	55,08	2,66	42,26	60,91
ГК HumNa КБС	6,99	15,15	-	61,58	5,35	33,07	-

$^{daf}$  – сухое беззольное состояние образца;  $W^a$  – влага аналитическая;  $A^d$  – зольность сухого образца;  $V^{daf}$  – выход летучих веществ;  $C^{daf}$ ,  $H^{daf}$ ,  $O^{daf}$ ,  $N^{daf}$ ,  $S^{daf}$  – содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы на сухое беззольное состояние;  $(HA)_t^{daf}$  – выход гуминовых кислот в пересчете на сухую беззольную массу угля.

Таблица 2. Матрица планирования и выходы ГК из угля КБС  
Table 2 – Planning matrix and outputs of humic acids from coal of KBS

№	Факторы			Выход ГК КБС, daf %
	X1	X2	X3	
1	-1	-1	-1	27,80
2	1	-1	-1	51,48
3	-1	1	-1	32,71
4	-1	-1	1	36,50
5	-1	0	0	29,59
6	0	-1	0	47,67
7	0	0	-1	47,80
8	0	1	1	49,61
9	1	0	1	48,33
10	1	1	0	57,98

Таблица 3. Кодирование факторов  
Table 3 - Coding of factors

Уровень факторов	Факторы		
	X1 Количество NaOH, г	X2 температура, t°C	X3 Продолжи= тельность, ч
-1	1	25	0,5
0	3	61	3
+1	5	98	5,5

Технический и элементный анализ исходного угля и его ГК из гумата натрия представлен в табл.1.

ГК HumNa КБС в этой таблице получены по методике определения выхода свободных гуминовых кислот [15] (1% раствор NaOH, 98°C, 2 часа).

Ранее авторами в целях оптимизации параметров водно-щелочной экстракционной переработки угля успешно применялась методика планирования эксперимента [1]. Извлечение ГК проводилось по матрице планирования эксперимента [1, 16], представленной далее в таблице 2 (столбцы 2, 3, 4, значения -1, 0, +1). Варьирование факторов извле-

чения задавалось значениями (уровнями факторов) таблицы 3: навески (грамм) NaOH (X1); температуры, T°C (X2); продолжительности (времени) экстракции, ч (X3). Извлечение ГК проведено по базовой методике, изложенной в [15] и заключающейся в процессе выщелачивания угля раствором гидроксида натрия и осаждении соляной кислотой свободных гуминовых кислот.

Для определения функционально-группового состава спектры от образцов ГК КБС <sup>13</sup>C ЯМР высокого разрешения в твердом теле регистрировались на частоте 75 МГц с использованием стандартной методики кросс-поляризации и вращения-

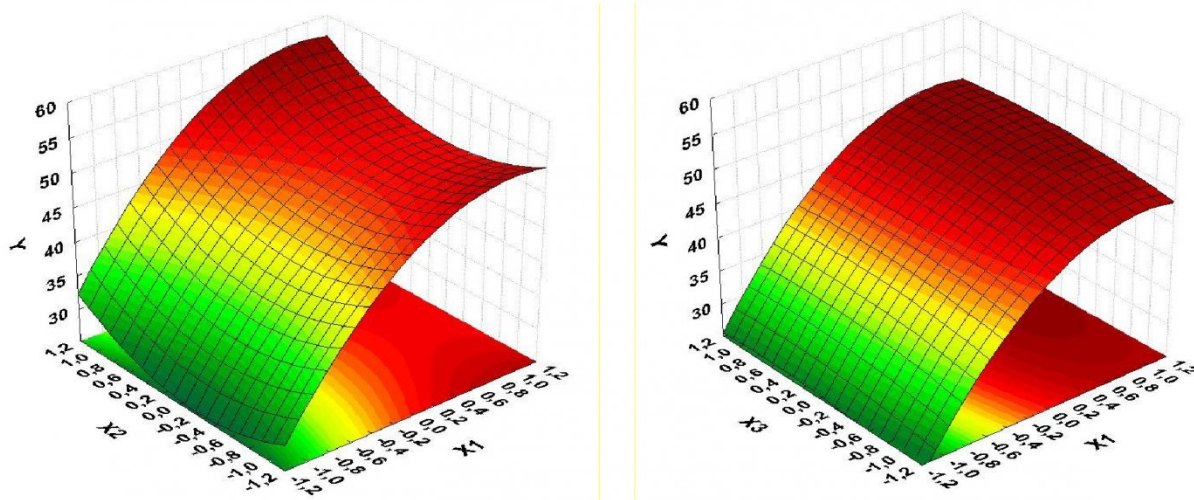


Рис. 1. Графики изменения выхода ГК КБС Y (daf, %) от X1, X2 и X1, X3  
Fig. 1. Graphs of the output of KBS humic acids Y (daf, %) from X1, X2 and X1, X3

Таблица 4. Результаты  $^{13}\text{C}$  ЯМР-анализа СР-MAS КБС и ГК КБС и их структурные параметры  
 Table 4. Results of  $^{13}\text{C}$  NMR analysis KBS of the humic acids KBS received on the planning matrix in table 2

№	Интегральные интенсивности в спектральной области, %							Структурные параметры		
	220-187	187-165	165-145	145-108	108-90	90-48	48-5			
	C=O	COOH	Car-OH	Car	CO-al-O	Cal-O	Cal	$f_a$	$f_{h/h}$	$f_{ar/al}$
1	1,13	6,15	11,52	52,77	0,17	8,69	19,59	64,29	0,38	2,26
2	0,64	5,37	11,23	51,38	0,65	10,19	20,54	62,61	0,39	2,00
3	0,77	5,84	11,14	52,89	0,56	9,30	19,51	64,03	0,38	2,18
4	1,13	6,16	11,51	52,77	0,16	8,68	19,58	64,28	0,38	2,26
5	0,90	7,17	10,12	52,75	0,50	9,44	19,12	62,87	0,39	2,16
6	0,84	5,99	11,36	52,14	0,49	9,37	19,81	63,50	0,39	2,14
7	1,02	6,55	11,47	52,88	0,42	9,14	18,53	64,35	0,40	2,29
8	1,10	6,19	11,27	52,15	0,45	9,41	19,44	63,42	0,40	2,16
9	0,86	6,85	9,56	52,59	0,48	9,91	19,75	62,15	0,38	2,06
10	1,13	6,03	11,79	52,90	0,53	9,12	18,51	64,69	0,40	2,30
КБС	2,60	6,00	8,90	31,90	5,40	12,70	30,30	40,80	0,57	0,84
ГК HumNa КБС	3,50	7,40	8,20	31,70	6,30	14,80	26,80	39,90	0,69	0,83

ем под магическим углом (CPMAS). Химический сдвиг отсчитывался от тетраметилсилана. Спектры регистрировались на приборе «Bruker AVANCEIII 300 WB».

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выходы ГК в соответствующих экспериментах представлены в табл. 2.

Получено регрессионное уравнение выхода ГК КБС в daf % от значения факторов:

$$Y_{\text{КБСdaf}} = 46,2 + 10,3 \cdot X_1 + 1,42 \cdot X_2 + 0,87 \cdot X_3 - 5,69 \cdot X_1^2 + 3,43 \cdot X_2^2 - 0,77 \cdot X_3^2,$$

адекватное при уровне значимости  $\alpha = 0,05$ .

3-D графики на рис. 1 показывают, что закономерно увеличение выхода ГК КБС от увеличе-

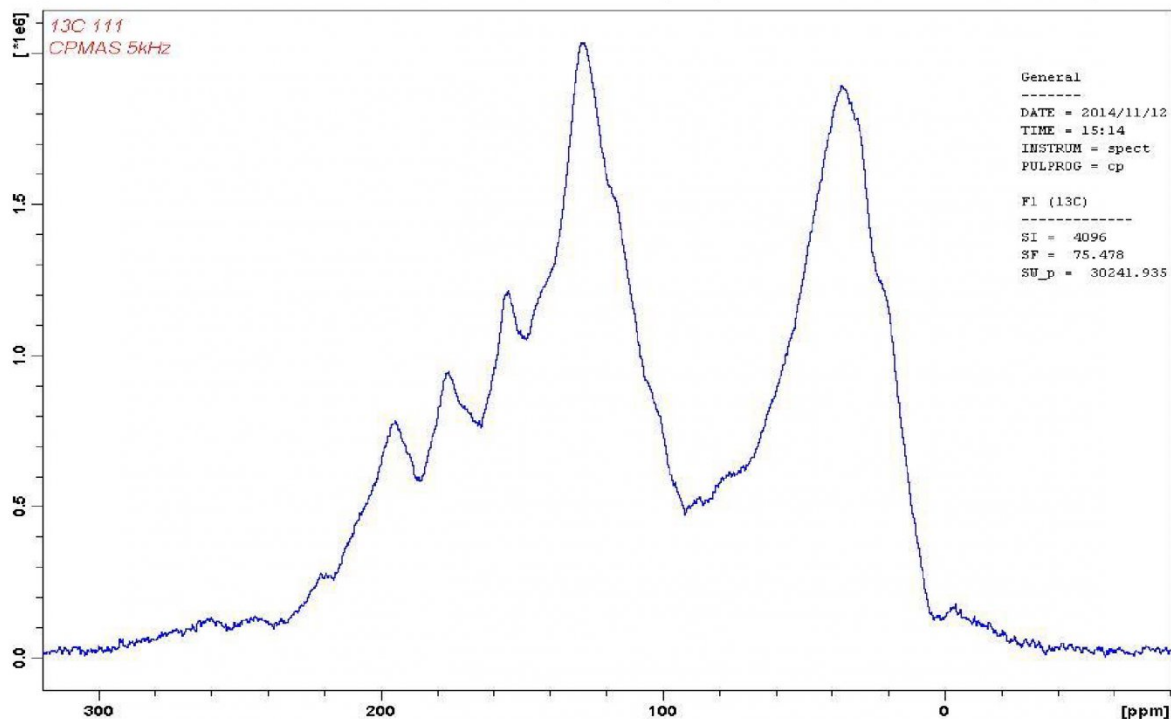


Рис 2. Типичный спектр ГК КБС  $^{13}\text{C}$  ЯМР-анализа СР-MAS  
 Fig 2. A typical spectrum of humic acids KBS  $^{13}\text{C}$  NMR analysis

ния количества щелочи, но от температуры и времени выщелачивания выход не меняется.

Для определения содержания функциональ-

ных групп КБС и ГК КБС проведен  $^{13}\text{C}$  ЯМР-

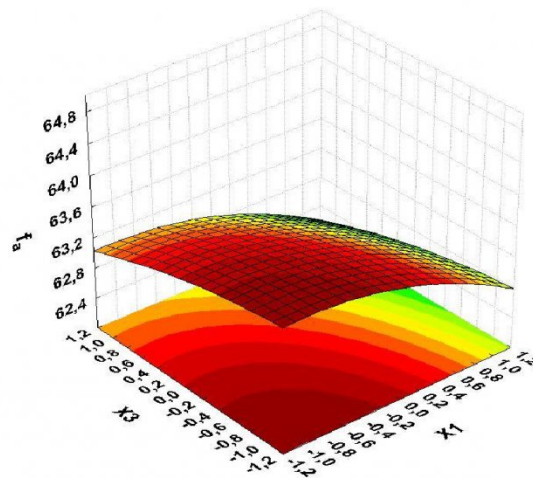
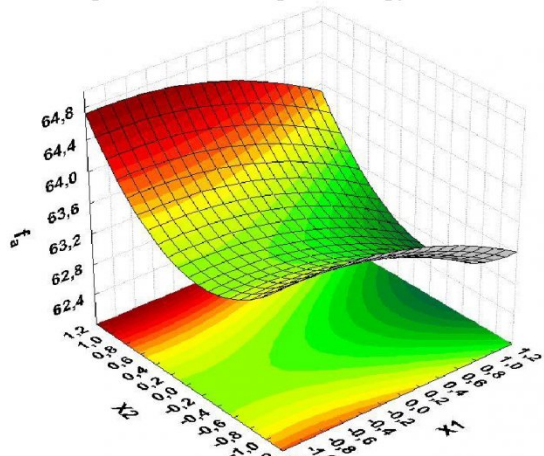


Рис. 3. График изменения ГК КБС  $f_a$  от  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_1$ ,  $X_3$   
 Fig. 3. Change graph humic acids,  $f_a$  KBS from  $X_1$ ,  $X_2$ , and  $X_1$ ,  $X_3$

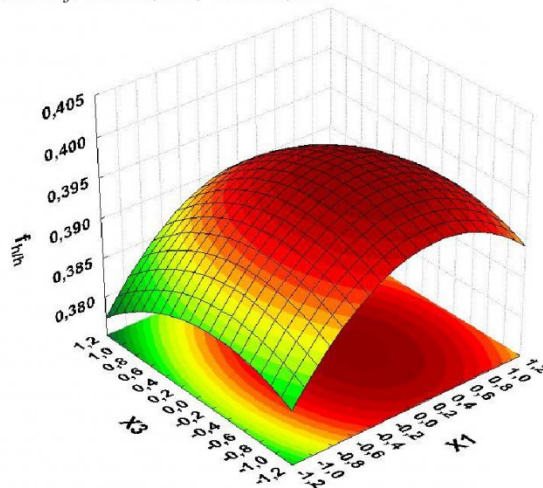
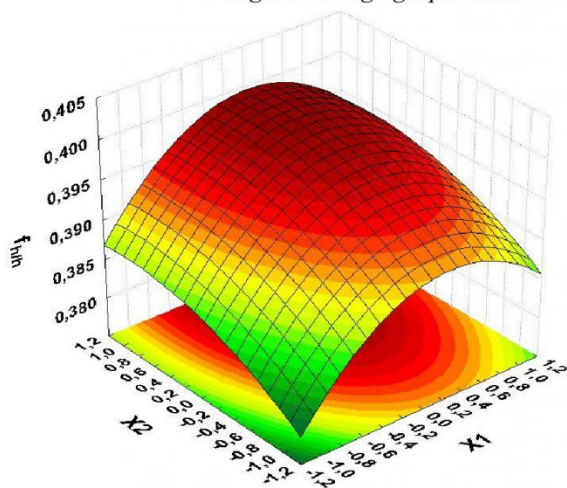


Рис. 4. График изменения ГК КБС  $f_{h/h}$  от  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_1$ ,  $X_3$   
 Fig. 4. Change graph humic acids of KBS  $f_{h/h}$  from  $X_1$ ,  $X_2$ , and  $X_1$ ,  $X_3$

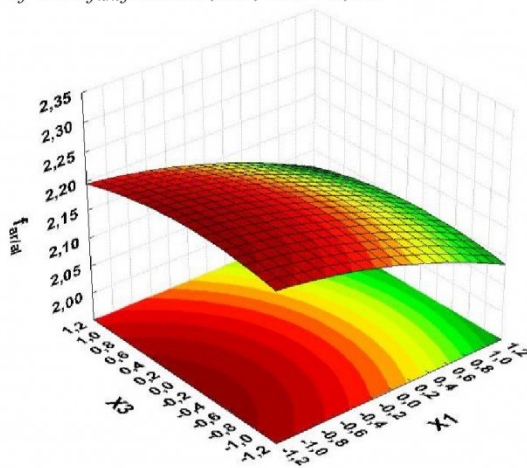
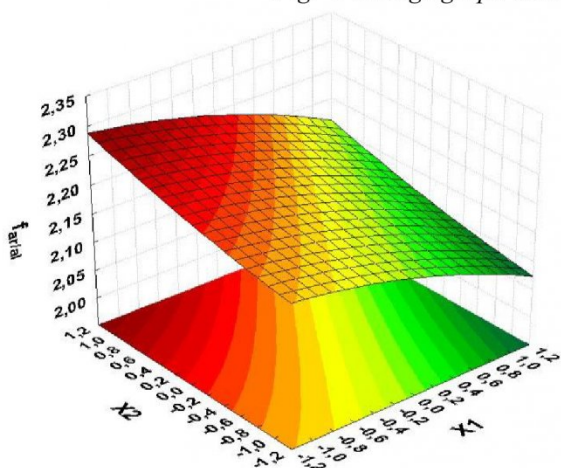


Рис. 5. График изменения ГК КБС  $f_{ar/al}$  от  $X_1$ ,  $X_2$  и  $X_1$ ,  $X_3$   
 Fig. 5. Change graph humic acids of KBS  $f_{ar/al}$  from  $X_1$ ,  $X_2$  and  $X_1$ ,  $X_3$

анализ в условиях CP-MAS (табл. 4). Получены спектры проб, один из которых приведен на рис. 2 для эксперимента №5 табл. 4 – аналогично как в [1].

Таблица 4 представляет результаты  $^{13}\text{C}$  ЯМР-анализа CP-MAS интегральных интенсивностей спектральных областей ГК КБС и образцов табл. 1 с значениями структурных параметров, рассчитанных по приведенным ниже формулам:

степень ароматичности  $f_a$ , где

$$f_a = C_{\text{Ar-OH}} + C_{\text{Ar}};$$

гидрофильно-гидрофобный параметр  $f_{h/h}$ , где

$$f_{h/h} = (C=O + \text{COOH(R)} + C_{\text{Ar-OH}} + C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}}) / (C_{\text{Ar}} + C_{\text{Alk}});$$

ароматичность/алифатичность  $f_{ar/al}$ , где

$$f_{ar/al} = (C_{\text{Ar-OH}} + C_{\text{Ar}}) / (C_{\text{O-Alk-O}} + C_{\text{Alk-O}} + C_{\text{Alk}}).$$

По данным табл. 4 для структурных параметров вычислены регрессионные уравнения адекватные при  $\alpha=0,05$ .

$$Y_{\text{КБС } f_a} = 63,28 - 0,34 \cdot X_1 + 0,28 \cdot X_2 - 0,24 \cdot X_3 - 0,17 \cdot X_1^2 + 0,64 \cdot X_2^2 - 0,07 \cdot X_3^2;$$

$$Y_{\text{КБС } f_{h/h}} = 0,397 + 0,003 \cdot X_1 + 0,003 \cdot X_2 - 0,002 \cdot X_3 - 0,006 \cdot X_1^2 - 0,002 \cdot X_2^2 - 0,003 \cdot X_3^2;$$

$$Y_{\text{КБС } f_{ar/al}} = 2,19 - 0,05 \cdot X_1 + 0,03 \cdot X_2 - 0,01 \cdot X_3 - 0,01 \cdot X_1^2 + 0,005 \cdot X_2^2 - 0,02 \cdot X_3^2.$$

Также построены графики поверхности, изменения величин структурных параметров от значе-

ний факторов.

Как видно по табл. 4 и графикам рис 3 - 5 величины структурных параметров ГК КБС изменяются незначительно от значений факторов выщелачивания: количество щелочи, температуры и времени. Уже при минимальных значениях этих факторов  $f_a$ ,  $f_{h/h}$  и  $f_{ar/al}$  достигают почти максимальных величин.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены адекватные (при  $\alpha=0,05$ ) регрессионные уравнения зависимости для выхода общих ГК КБС  $d_{af}$  и их структурных параметров: степени ароматичности ( $f_a$ ), гидрофильно-гидрофобного ( $f_{h/h}$ ), и ароматичность/алифатичность ( $f_{ar/al}$ ) от трех факторов процесса извлечения ГК: количества щелочи, температуры и времени выщелачивания.

Наилучшее извлечение ГК КБС зависит от количества щелочи в растворе, а не от времени и температуры. Структурные параметры меняются незначительно от факторов и достигают почти максимальных величин уже при минимальных значениях факторов.

*Работа выполнена с привлечением оборудования ЦКП ФИЦ Угля и углехимии СО РАН.*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Исследование влияния факторов выщелачивания на функционально-групповой состав гуминовых кислот, извлеченных из бурого угля. М. Ю. Климович, С. И. Жеребцов, О.В. Смотрина, З. Р. Исмагилов. // Вестн. Кузбасского гос. тех. унив., Кемерово. 2015, № 6. С. 111-116.
2. Эффективность использования окисленных углей Канско-Ачинского бассейна. Князев, А. А., автореф. диссерт. канд. экономич. наук. Ленинград. 1990 с.16
3. Геологический словарь: в 2-х томах/ Х. А. Арсланова, М. Н. Голубчина, А. Д. Искандерова и др.; под ред. К. Н. Паффенгольца. — 2-е изд., испр. — М.: Недра, 1978.
4. Методы и средства повышения эффективности энергетического использования углей Канско-Ачинского бассейна. Диссертация доктор технических наук. Дубровский В. А. Красноярск. 2008 с.319
5. Амосов, И. И. Окисление и выветривание ископаемых углей / И. И. Амосов, И. В. Еремин. М., 1960. - 87 с.
6. Кухаренко, Т. А. Выветривание каменных углей различных стадий метаморфизма / Т. А. Кухаренко, З. А. Рыжкова // Окисление и выветривание ископаемых углей. М.: Изд-во АН СССР, 1960. - С. 18-31.
7. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. -М.: «Недра», 1972.-216 с
8. Просянников, В. И.. Автореф. диссерт. канд. сельскохозяйственных наук по теме "Эффективность применения окисленных углей в качестве удобрения сельскохозяйственных культур в лесостепной зоне Кемеровской области". Барнаул – 2007. 15 с.
9. Серова, Н. Б. Сырьевая база окисленных углей, пригодных для использования в сельском хозяйстве / Н. Б. Серова // Геология, методы поисков и разведка месторождений неметаллических полезных ископаемых. 1976. -№ 1.- 17 с.
10. Оценка ресурсов окисленных углей Канско-Ачинского бассейна с целью использования их в качестве удобрений в сельском хозяйстве Южно-Сибирского региона: отчет о НИР/ ВНИИГРИуголь; рук. П. Л. Тимофеев, Н. Н. Уланов. Красноярск, 1982. - 90 с.
11. Исхаков, Х.А. Бурый уголь как комплексное удобрение / Х.А. Исхаков, Г.С Михайлов, В.Д. Шимотюк // Вестник / Куз ГТУ. Кемерово, 1998. - № 5. - С. 69-71.
12. Влияние алкилирования на состав и выход битумоидов торфа. Жеребцов С.И., Мусин Ю.В., Моисеев А.И. Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 125-130.
13. Гуминовые вещества бурых углей и перспективы их применения в рекультивации

Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р., Соколов Д.А., Корниасова Н.А., Неверова О.А.

В сборнике: Разработка комплекса технологий рекультивации техногенно нарушенных земель Материалы Всероссийской научной конференции. 2011. С. 20-23.

14. Состав и биологическая активность гуматов бурого угля как стимуляторов роста сельскохозяйственных культур. Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Лыршиков С.Ю., Исмагилов З.Р., Неверова О.А., Соколов Д.А., Быкова С.Л., Исачкова О.А., Пакуль В.Н., Лапшинов Н.А. Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2014. № 5 (105). С. 102-106.

15. ГОСТ 9517-94 Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.

GOST 9517-94 Solid fuel. Methods for determination of humic acids yield.

16. Карамышева, Ф. Н. Методические рекомендации по планированию эксперимента в технологии стройматериалов. (Планы II порядка на "кубе" размерности 2 и 3) / Ф. Н. Карамышева, А. Н. Жучкова. – Челябинск: УралНИИСтромпроект, 1973. - 41 с.

## REFERENCES

1. Issledovanie vliyaniya faktorov vyshchelachivaniya na funkcional'no-grupповой состав guminovykh kislot, izvlechenykh iz burogo uglya. M. YU. Klimovich, S. I. Zherebtsov, O.V. Smotrina, Z. R. Ismagilov. Vestn. Kuzbasskogo gos. tekhn. univ., Kemerovo. 2015, № 6. S. 111-116.

2. Effektivnost' ispol'zovaniya okislennykh uglej Kanskogo-Achinskogo bassejna. Knyazev, A. A., avtoref. dissert. kand. ehkonomich. nauk. Leningrad. 1990 s.16

3. Geologicheskij slovar': v 2-h tomah/ H. A. Arslanova, M. N. Golubchina, A. D. Iskanderova i dr.; pod red. K. N. Paffengol'ca. — 2-e izd., ispr. — M.: Nedra, 1978.

4. Metody i sredstva povysheniya ehffektivnosti ehnergeticheskogo ispol'zovaniya uglej Kanskogo-Achinskogo bassejna. Dissertaciya doktor tekhnicheskikh nauk. Dubrovskij, Vitalij Alekseevich. Krasnoyarsk. 2008 s.319

5. Amosov, I. I. Okislenie i vyvetrivanie iskopaemykh uglej / I. I. Amosov, I. V. Eremin. M., 1960. - 87 s.

6. Kuharenko, T. A. Vyvetrivanie kamennykh uglej razlichnykh stadij metamorfizma / T. A. Kuharenko, Z. A. Ryzhkova // Okislenie i vyvetrivanie iskopaemykh uglej. M.: Izd-vo AN SSSR, 1960. - S. 18-31.

7. Kuharenko T.A. Okislennye v plastah burye i kamennye ugli. -M.: «Nedra», 1972.-216 s

8. Prosyannikov, Vasilij Ivanovich. Avtoref. dissert. kand. sel'skohozyajstvennykh nauk po teme "EHffektivnost' primeneniya okislennykh uglej v kachestve udobreniya sel'skohozyajstvennykh kul'tur v lesostepnoj zone Kemerovskoj oblasti". Barnaul – 2007. 15 s.

9. Serova, N. B. Syr'evaya baza okislennykh uglej, prigodnykh dlya ispol'zovaniya v sel'skom hozyajstve / N. B. Serova // Geologiya, metody poiskov i razvedka mestorozhdenij nemetallicheskih poleznykh iskopaemykh. 1976. -№ 1.- 17 s.

10. Ocenka resursov okislennykh uglej Kanskogo-Achinskogo bassejna s cel'yu ispol'zovaniya ih v kachestve udobrenij v sel'skom hozyajstve YUzhno-Sibirskogo regiona: otchet o NIR/ VNIIGRIugol'; ruk. P. L. Timofeev, N. N. Ulanov. Krasnoyarsk, 1982. - 90 s.

11. Iskhakov H.A. Buryj ugol' kak kompleksnoe udobrenie / H.A. Iskhakov, G.S Mihajlov, V.D. SHimotyuk // Vestnik / Kuz GTU. Kemerovo, 1998. - № 5. - S. 69-71.

12. Vliyanie alkilirovaniya na sostav i vyhod bitumoidov torfa. Zherebtsov S.I., Musin YU.V., Moiseev A.I. Himiya rastitel'nogo syr'ya. 2009. № 2. S. 125-130.

13. Guminovye veshchestva burykh uglej i perspektivy ih primeneniya v rekul'tivacii

Zherebtsov S.I., Ismagilov Z.R., Sokolov D.A., Korniyasova N.A., Neverova O.A. V sbornike: Razrabotka kompleksa tekhnologij rekul'tivacii tekhnogenno narushennykh zemel' Materialy Vserossijskoj nauchnoj konferencii. 2011. S. 20-23.

14. Sostav i biologicheskaya aktivnost' gumatov burogo uglya kak stimulyatorov rosta sel'skohozyajstvennykh kul'tur. Zherebtsov S.I., Malyshechenko N.V., Lyrshchikov S.YU., Ismagilov Z.R., Neverova O.A., Sokolov D.A., Bykova S.L., Isachkova O.A., Pakul' V.N., Lapshinov N.A. Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2014. № 5 (105). S. 102-106.

15. GOST 9517-94 Tопливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот.

16. Karamysheva, F. N. Metodicheskie rekomendacii po planirovaniyu ehksperimenta v tekhnologii strojmaterialov. (Plany II poryadka na "kube" razmernosti 2 i 3) / F. N. Karamysheva, A. N. Zhuchkova. – CHelyabinsk: UralNIИstromprоekt, 1973. - 41 s.

Поступило в редакцию 26.05.2016

Received 26 May 2016