

DOI: 10.26730/1999-4125-2019-5-28-36

УДК 665.73

**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ЭКСТРАКЦИИ БУРОГО УГЛЯ ТЮЛЬГАНСКОГО
МЕСТОРОЖДЕНИЯ НА ФРАГМЕНТНО-ГРУППОВУЮ СОСТАВ
ИЗВЛЕКАЕМЫХ СМОЛ****INFLUENCE OF CONDITIONS OF TYULGAN BROWN COAL EXTRACTION ON
MONTAN RESINS FRAGMENT-GROUP COMPOSITION****Моисеев Анатолий Иванович²,**

канд. хим. наук, старший научный сотрудник, e-mail: mo001@yandex.ru

Anatolii I. Moiseev², C. Sc. in Chemistry, senior researcher,**Лыршиков Сергей Юрьевич²,**

кандидат хим. наук, научный сотрудник (КемЦКП), e-mail: serstud@mail.ru

Sergey Yu. Lyrshchikov², C. Sc. in Chemistry, researcher,**Смотрина Ольга Васильевна²,**

ведущий технолог, e-mail: smotrina.olg@yandex.ru

Olga V. Smotrina², leading technologist,**Жеребцов Сергей Игоревич²,**

доктор химических наук, зав. лабораторией, e-mail: sizh@yandex.ru

Sergej I. Zherebtsov, Dr. Sc. in Chemistry, head of laboratory**Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},**

член-корреспондент РАН, заведующий кафедрой, e-mail: Zinfer1@mail.ru

Zinfer R. Ismagilov^{1,2},

Corresponding member of the Russian Academy of Sciences, Head of Department

¹ Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

¹ T. F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28, Vesennyaya St., Kemerovo, 650000, Russian Federation

² Федеральное исследовательское учреждение «Центр углей и углехимии СО РАН», 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр., 18.

² Federal Research Center of Coal and Coal Chemistry SB RAS, 18, av. Soviet, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация:

Работа посвящена исследованию относительно малоизученного объекта — экстракционным смолам. На примере продуктов экстракции Тюльганского бурого угля исследовано влияние условий проведения процесса на фрагментно-групповой состав экстракционных смол. Полученные в разных условиях экстракции смолы фракционированы последовательной обработкой растворами соды и щелочи. Методом ¹³C ЯМР-спектроскопии в твердом теле исследован фрагментно-групповой состав полученных образцов. Найдено, что при проведении экстракции в более жестких условиях происходит сильная деструкция алифатической части смол с образованием короткоцепочечных фрагментов. Кроме того, в результате взаимодействия кетонов и альдегидов смолы со спиртом экстрагирующей смеси образуются ацетальные группы, количество которых отражает равновесие между их синтезом и гидролизом.

Отмечено сходство фрагментно-структурного состава смол и гуминовых веществ и на этой основе сделано предположение о возможности проявления смолами и смоляными фракциями фитостимулирующей активности.

Ключевые слова: бурый уголь, экстракционные смолы, ЯМР-спектроскопия, структурные параметры, гуминовые вещества.

Abstract:

This paper is devoted to the study of resins as relatively poorly studied object. The influence of the process conditions on the fragment-group composition of the resins is investigated using the example of extraction products of Tulgansky brown coal. Resins obtained under different conditions are fractionated by sequential treatment with sodium bicarbonate and alkali solutions. The fragment-group composition of the obtained samples are investigated by ^{13}C NMR spectroscopy in a solid. When extraction was carried out under more hard conditions, it was found to lead to strong destruction of the aliphatic part of the resins with the formation of short-chain fragments. In addition, as a result of the interaction of ketones and aldehydes of the resin with the alcohol of the extracting mixture, acetal groups are formed, the quantity of which reflects the balance between their synthesis and hydrolysis.

The similarity of the fragment-structural composition of resins and humic substances is noted, and on this basis an assumption is made about the possibility of resins and resin fractions to show the phytostimulating activity.

Key words: brown coal, montan resins, NMR-spectroscopy, structural parameters, humic substances.

Южно-Уральские бурые угли привлекательны для использования своими запасами (более 1700 млн т) [1] и битуминозностью, значения которой колеблются в интервале 5...7 % [2]. Состав восковой части битумоидов Южно-Уральских бурых углей исследован достаточно подробно, в то время как смолы изучены менее полно, несмотря на ряд исследований, касающихся их состава и применения. В смолах сырого воска Южно-Уральских бурых углей найден ряд ценных продуктов, в частности, в работе [3] сообщается о нахождении карбонилсодержащих соединений, неопределенных соединений изоэстроения, сложных эфиров бензолдикарбоновых кислот, а в исследованиях [4-6] - фриделан-3 α -ола, фриделина, стероидных производных. В то же время в литературе отсутствуют данные о влиянии условий извлечения битумоидов на фрагментно-групповой состав смол.

В литературных источниках сообщается о применении бурых углей в качестве фитостимулирующих средств как в целом [7], так и в виде отдельных фракций. Одной из таких фракций, извлекаемой растворами щелочей – гуминовым веществам – посвящено большое количество публикаций, среди которых особый интерес представляют работы, касающиеся изучения связи биологической активности и фрагментно-группового состава гуминовых веществ по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

В работе [8] отмечается, что проведение экстракции в более жестких условиях приводит к повышению выхода восков и смол, но сопровождается снижением выхода гуминовых кислот. Очевидно, что часть материала гуминовых кислот переходит в извлекаемый битумоид, а при выделении из него воска остается в смоле. В связи с этим вполне логично предположить проявления экстракционными смолами фитостимулирующих свойств, аналогичных гуминовым кислотам. Однако исследованиям биологической активности экстракционных смол бурых углей посвящены только единичные публикации [9].

Цель настоящей работы состояла в исследовании методом ^{13}C ЯМР влияния условий экстракции

на фрагментно-групповой состав смол битумоида Тюльганского бурого угля и на основе сравнения данных об этом составе с таковыми для гуминовых кислот – в оценке потенциала фитостимулирующей активности смол и полученных из них фракций.

Воздушно-сухой бурый уголь Тюльганского месторождения размалывали под сито 0,200 мм, после помола хранили в атмосфере аргона. Данные технического анализа угля, %: $\text{W}^a = 8,27$; $\text{A}^d = 22,62$; $\text{V}^{\text{daf}} = 70,44$; $\text{C}^{\text{daf}} = 68,46$; $\text{H}^{\text{daf}} = 7,26$. Битумоид извлекали двумя способами: 1) по методу Грефе азеотропной смесью 1-бутанола и толуола (т. кип. 105,5 $^{\circ}\text{C}$); 2) кипячением навески угля в системе: азеотропная смесь бутанола-1 и толуола – ортофосфорная кислота (ОФК) с удалением содержащейся в исходных компонентах и образующейся в ходе реакции воды [10]. Соотношение уголь (г): азеотропная смесь (мл): ОФК (мл, плотность 1,675 г/мл) = 40 : 1500 : 30. Процесс прекращали по достижении температуры паров отгона 105,5 $^{\circ}\text{C}$. Затем реакционную массу охлаждали, фильтровали от угля, уголь промывали на фильтре горячей (70 $^{\circ}\text{C}$) азеотропной смесью, водой, затем азеотропной смесью до обесцвечивания получающегося фильтрата. Фильтрат на делительной воронке отмывали от кислоты и после отгона растворителей получали битумоид. Исчерпывающей экстракцией гептаном из каждого вида битумоида извлекали восковую часть. В результате получали два вида смол: из битумоида, извлеченного по методу Грефе – смолу 1 и из битумоида, извлеченного по методу [10] – смолу 2. Обработкой бутанольных растворов смол 1 и 2 водным раствором $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ получали смолы, свободные от металлов, которые далее обрабатывали раствором соды. Полученную смесь разделяли на органическую и водную фазы, водную нейтрализовали соляной кислотой, реэкстрагировали бутанолом и после отмывки от избытка кислоты, отгонки растворителя получали фракцию относительно сильных кислот. Оставшуюся органическую часть обрабатывали 5% раствором гидроксида натрия, проводили те же операции, что и для раствора соды, и получали фракцию слабых

Таблица 1. Выходы компонентов битумоида в зависимости от способа извлечения.

Table 1. The yields of the bitumoid components depending on the extraction method.

Способ извлечения	Выход, % daf			Время, час
	Битумоид, всего	Воск	Смола	
По методу Грефе	21,33	17,29	4,04	23,4
По методу [10]	82,2	20,61	61,59	5,4

Таблица 2. Интегральные интенсивности характеристических спектральных областей и структурные параметры полученных смол и смоляных фракций по данным ^{13}C ЯМР-спектроскопииTable 2. Integral intensities of characteristic spectral regions and structural parameters of the obtained resins and resin fractions according to ^{13}C NMR spectroscopy data

Образец	Выход, % daf	Интегральные интенсивности, % в спектральной области, ppm						Структурные параметры				
		220-187	187-165	165-145	145-108	108-90	90-48	48-5	НВ/НИ	C_{Ar}	C_{Ar}/C_{Alk}	Φ_1
		$C_{C=O}$	C_{COOH}, C_{COOR}	C_{ArO}	C_{ArH}, C_{ArC}	$C_{O-Alk-O}$	C_{CH_2OH}, C_{OCH_3}	C_{Alk}				
Извлечение азеотропным раствором 1-бутанол: толуол по методу Грефе												
Смола 1	4,04	1,09	0,58	0,23	3,84	0	7,75	86,51	10,55	4,07	0,05	2,23
1.1	0,66	3,93	4,97	3,12	14,81	0	14,59	58,53	3,23	17,93	0,25	1,53
1.2	2,42	3,33	4,12	3,22	10,94	0	17,90	60,49	2,83	14,16	0,18	2,31
1.3	1,02	3,28	2,91	2,49	9,07	0	17,30	64,95	3,26	11,56	0,14	2,50
Извлечение в системе ОФК- азеотропная смесь 1-бутанол: толуол [24]												
Смола 2	61,59	5,39	8,95	3,48	17,99	0	19,52	44,66	1,96	21,47	0,33	1,78
2.1	40,17	5,59	9,67	0	21,28	3,88	16,41	43,17	2,15	21,28	0,36	1,41
2.2	12,81	3,95	7,09	3,29	14,71	0	19,33	51,63	2,33	18,00	0,25	2,02
2.3	2,42	2,77	2,76	2,13	7,66	0,98	17,32	66,38	3,19	9,79	0,12	3,03

Описание образцов: 1.1, 2.1- кислотные фракции, полученные после обработки исходных смол раствором бикарбоната натрия;

1.2, 2.2 - кислотные фракции, полученные после обработки остатков смолы раствором гидроксида натрия;

1.3, 2.3 - нейтральные части смол, полученные после последовательной обработки исходных смол растворами бикарбоната и гидроксида натрия.

$C_{Ar} = (C_{CAr-C} + C_{CAr-H})$; $\Phi_1 = (C_{COOH} + C_{CAr-O} + C_{Calk-O}) / (C_{CAr-C} + C_{CAr-H})$; НВ = $C_{Alk} + C_{Ar-C} + C_{Ar-H}$; НИ = $C_{COOH,R} + C_{ArO} + C_{O-Alk-O} + C_{C=O}$

кислот. Из оставшейся органической части извлекали нейтральную в кислотно-основном отношении часть. В результате для каждого вида смолы получали по две фракции кислот и нейтральные в кислотно-основном отношении части. Для смолы 1

– фракции 1.1-3, для смолы 2 – фракции 2.1-1.3.

Изменения фрагментно-группового состава смол и фракций контролировали методом ^{13}C ЯМР спектроскопии. ^{13}C ЯМР спектры высокого разрешения в твердом теле регистрировали на приборе

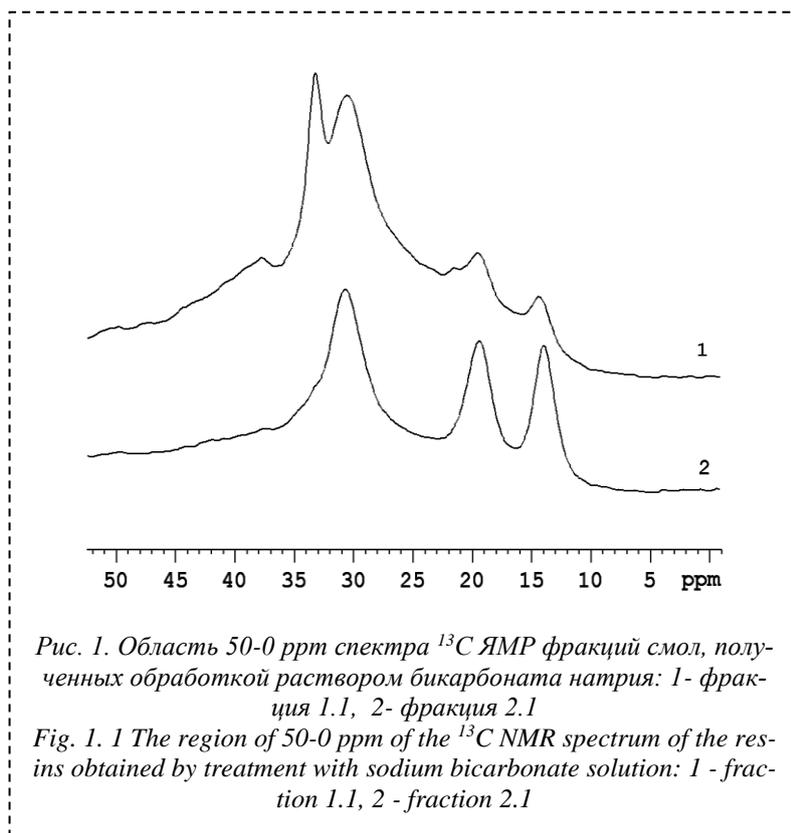


Рис. 1. Область 50-0 ppm спектра ^{13}C ЯМР фракций смол, полученных обработкой раствором бикарбоната натрия: 1- фракция 1.1, 2- фракция 2.1

Fig. 1. 1 The region of 50-0 ppm of the ^{13}C NMR spectrum of the resins obtained by treatment with sodium bicarbonate solution: 1 - fraction 1.1, 2 - fraction 2.1

Bruker Avance III 300 WB с использованием стандартной методики кросс-поляризации с вращением под магическим углом и развязкой от протонов (CPMAS) при частоте 75 МГц. Время контакта – 1000 мксек, накопление – 4096 сканов, задержка между сканами – 2 с, частота вращения образца – 5 КГц. Образцы помещали в 7 мм ротор из оксида циркония и закрывали Kel-F крышкой. Измерение спектров проводили при комнатной температуре. Химические сдвиги указаны относительно тетраметилсилана. Для обработки спектров использовали программное обеспечение Bruker Topspin 3.5 р1 7. Суммируя относительные интенсивности областей алкильных (48-5 ppm) и ароматических (165-108 ppm) компонентов, получали долю гидрофобных атомов углерода (НВ). Суммируя относительные интенсивности областей, связанных с полярными группами (187-165, 108-48 ppm), получали долю гидрофильного углерода (НІ). Затем вычисляли гидрофобный индекс НВ/НІ [11]. Аromaticность вычисляли, суммируя относительные интенсивности областей ароматических компонентов. Из отношения суммы интенсивностей областей, соответствующих активным группам (187-165, 108-48 ppm) и суммы областей, соответствующих ароматической составляющей (165-108 ppm), вычисляли значение структурного параметра Φ_1 [12].

Как хорошо известно, выход битумоида зависит от природы экстрагента. Применение для экстракции смесей органических растворителей, разных по природе и полярности, позволяет повысить

выход битумоида. В этом плане очень эффективно включение спиртов в состав смеси органических растворителей. Например, по данным [2], Тюльганский бурый уголь относится к среднебитуминозным углям с битуминозностью по толуолу 5...7% d. По спиртобензолу его битуминозность составляет 22,7% daf, [13] что заметно выше, чем в случае экстракции бензолом - 8,9% d или бензином - 5,9% d [14]. Добавление к спиртосодержащему экстрагенту минеральной или сильной органической кислоты еще более увеличивает выход битумоида [8]. При этом экстракция сопровождается разрушением органоминеральных комплексов, а преобладающими процессами, протекающими в массе угля, становятся реакции этерификации карбоксильных и переэтерификации сложноэфирных групп нативных сложных эфиров [15]. Сравнение данных по выходам продуктов экстракции, проводимой в разных условиях

(табл. 1) показывает, что при заметном сокращении времени на экстракцию повышение выхода битумоида в опыте с применением кислоты происходит в основном за счет увеличения выхода смоляной его части.

Повышение выхода битумоида при экстракции органическими растворителями в присутствии сильных кислот сопровождается изменениями и во фрагментно-групповом составе смолы. По данным ^{13}C ЯМР-спектроскопии присутствие в экстрагенте кислоты приводит к возрастанию относительного содержания хиноидных, карбоксильных/сложноэфирных, фенольных, ароматических, карбогидратных групп. В то же время содержание алкильных групп понижается. Эти и другие изменения фрагментно-группового состава представлены в табл. 2

В случае опыта с применением кислоты наблюдается закономерное повышение как общего выхода смолы, так и всех отдельных ее фракций, причем наибольший вклад вносят кислотные фракции. Если при фракционировании смолы 1 большая часть кислот переходит в раствор при обработке щелочью, то в случае смолы 2 ситуация имеет противоположный характер и большая часть относительно сильных кислот извлекается содовым раствором. Рост доли относительно сильных кислотных групп, сопряженных с короткими алифатическими радикалами, свидетельствует о сильной деструкции органической массы угля и находит свое

Таблица 3. Зависимость физиологической активности (ФА) гуминовых препаратов различного происхождения от фрагментно-группового состава
Table 3. Dependence of the physiological activity (FA) of humic preparations of various origin on the fragment-group composition

Образец *)	Корреляционное уравнение
D5 [11]	Кукуруза, обработка семян ФА = 1375,93НВ/НІ - 1373.31; R = 0.845
ГК ГумК ТЛ [16]	Пшеница, внесение с поливом ФА = 6,9413C _{Ar} /C _{Alk} - 1.2817; R ² = 0.9541 ФА = 14,9191f _{h/h} - 5.3945; R ² = 0.9886 Овес, внесение с поливом ФА = 0,0079C _{Ar} /C _{Alk} + 0.3071; R ² = 0.7635 ФА = 0,501f _{h/h} + 0.2683; R ² = 0.6987
X [17]	Кукуруза, обработка семян ФА = - 2C _{Ar} + 64; R = 0.82 ФА = 3Φ ₃ - 51; R = 0.80 ФА = 0,5Φ ₂ + 36; R = 0.83 ФА = 104Φ ₁ + 34; R = 0.85
ГК серые [18]	Пшеница, обработка семян ФА = 3,6C _{C=O} + 4.2C _{COOH} + 32.2C _{Ar-O} - 5,6C _{Ar,H} - 8.5C _{Alk-O} - 2,3C _{Alk} ; R = 1

отражение в характере спектров ¹³C ЯМР. Уменьшается интегральная интенсивность сигналов метиленовых групп алкильных цепей (33 ppm) и возрастает доля сигналов метильных групп R-CH₃ (19 и 14 ppm) (рис. 1).

Подобный характер изменений алифатической части, хотя и в меньшей мере, наблюдается в кислотных фракциях 1.2 и 2.2. Доля алифатических фрагментов остается достаточно высокой при небольшом снижении за счет роста относительного содержания карбонильных групп карбоновых кислот и сложных эфиров. Нейтральные части обоих видов смол практически идентичны. Во фракциях смолы 2 - 2.1 и 2.3 (опыт с применением кислоты) обнаружены ацетальные группы. Образование этих групп возможно при взаимодействии спирта экстрагирующей смеси с карбонилем альдегидов и кетонов, простыми виниловыми эфирами. Реакция с каждым из перечисленных типов соединений равновесна и протекает в условиях кислотного катализа. По мере отвода посредством азетропной отгонки образующейся воды равновесие процесса сдвигается в сторону образования ацеталей. Заведомый избыток спирта также способствует образованию ацетальных групп.

Смолы 1 и 2 характеризуются наличием всех типов фрагментов и функциональных групп, присутствующих в гуминовых кислотах. То же относится и к фракциям обоих видов смол. Это обстоятельство дает основание использовать подход, применяемый в оценке фитостимулирующих свойств гуминовых соединений, к смолам и смоляным фракциям. В литературе сообщается о связи фитостимулирующей активности гуминовых кислот с наличием в их составе определенных функционально-

групповых фрагментов. Для математического отображения этих корреляций используются различные структурные параметры: ароматичность (содержание ароматических фрагментов), соотношение гидрофильных и гидрофобных свойств макромолекул гуминовых веществ, которое отображается структурными параметрами НВ/НІ [11], F_{h/h} [16], Φ₁ [12, 16-18]. В табл. 3 для сравнения представлены корреляционные уравнения, отражающие зависимость физиологической активности гуминовых препаратов различного происхождения от фрагментно-группового состава.

*) Обозначения образцов даны как в литературном источнике

Описание образцов

D5 – гуминовые субстанции, экстрагированные из вермикомпоста 0,5М NaOH с последующей очисткой и выделением фракции с молекулярной массой до 14 КДа и подвергнутые гидролизу с 2М H₂SO₄

ГК ГумК ТЛ – гуминовые кислоты, полученные из гумата калия Тисульского лигнита

ГК ГумNa ЕОТЛ – гуминовые кислоты, полученные из гумата натрия естественно-окисленной формы Тисульского лигнита

X – гуминовые кислоты, полученные экстракцией 0,1М NaOH угля Хандинского месторождения

ГК серые – гуминовые вещества, полученные последовательной экстракцией угля Хольболджинского разреза Гусиноозерского месторождения 0,2М КОН и этанолом.

Корреляционные уравнения (табл. 3) получены при оптимальных концентрациях гуминовых

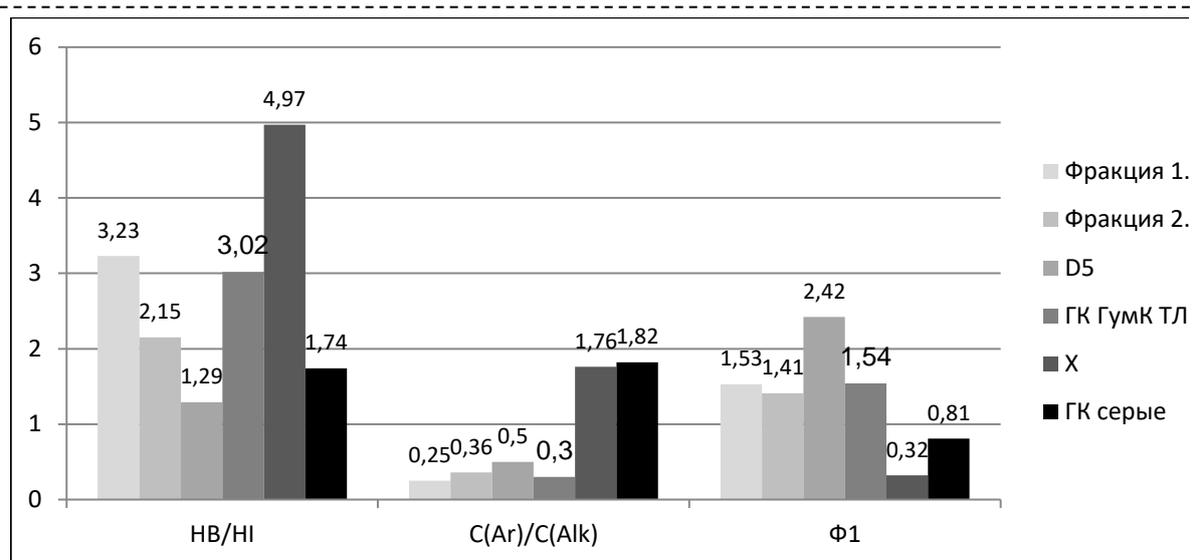


Рис. 2 Сравнительные характеристики фракций смол, полученных обработкой раствором бикарбоната натрия и гуминовых препаратов различного происхождения.

Fig. 2 Comparative characteristics of the resin fractions obtained by treatment with a solution of sodium bicarbonate and humic preparations of various origin.

веществ. Оказывается, несмотря на различие испытываемых культур и способов обработки, физиологическая активность в основном зависит от соотношения гидрофильных и гидрофобных свойств макромолекул гуминовых веществ. Вклад ароматичности в активность менее значим. Входящие в состав корреляционных уравнений параметры представляют собой различные способы отображения связи с соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств:

$$f_{h/h} = (C_{C=O} + C_{COOH(R)} + C_{ArOH} + C_{O-Alk-O} + C_{Alk-O}) / (C_{Ar} + C_{Alk}) = (C_{C=O} + NI) / HV$$

$$\Phi_3 = C_{COOH} + C_{ArOH} + C_{Alk-O} = NI$$

$$\Phi_2 = (C_{COOH} + C_{ArOH} + C_{Alk-O}) / (C_{Ar} + C_{Alk}) = NI / HV$$

$$\Phi_1 = (C_{COOH} + C_{ArOH} + C_{Alk-O}) / C_{ArC,H} = NI / C_{Ar}$$

Параметр Φ_3 равен сумме гидрофильного углерода, параметры Φ_2 и Φ_1 учитывают влияние алкильных и ароматических углеродных фрагментов. Параметр $f_{h/h}$, кроме того, учитывает влияние карбонильной группы, не связанной с кислотами и сложными эфирами. При близких и достаточно высоких значениях коэффициента корреляции структурный параметр Φ_1 показывает лучший отклик физиологической активности при линейной аппроксимации зависимости ФА от фрагментно-группового состава. В работе [18] предложено корреляционное уравнение, учитывающее влияние всех видов групп по данным ^{13}C ЯМР. Превалирующее влияние на физиологическую активность оказывают в первую очередь фенольные, затем кислотные и несколько менее заметное – карбонильные группы, т.е. все группы, имеющие отношение к реакциям ионного обмена или окисления/восстановления. Влияние спиртовых, ароматических и алкильных фрагментов на

фитостимулирующую активность сказывается отрицательно.

На основе анализа корреляционных уравнений для сравнения характеристик образцов выбраны три параметра: HV/NI, C_{Ar}/C_{Alk} , Φ_1 . Сравнение значений структурных параметров смол и гуминовых препаратов (рис. 2) показывает, что в целом смолы и смоляные фракции более гидрофобны и менее ароматичны, чем гуминовые препараты, при сопоставимых значениях соотношения C_{Ar}/C_{Alk} фракций смолы 2. Значение структурного фактора Φ_1 фракций 1.2 и 1.3 близко к значениям этого фактора у образцов D5, ГК ГумК ТЛ и ГК ГумНа ЕОТЛ. Параметры фракций 1.1 и 2.1 практически совпадают с параметрами образца ГК ГумК ТЛ. Исходя из сравнения совокупности структурных параметров гуминовых препаратов и полученных образцов смол и смоляных фракций, можно предположить наличие у них фитостимулирующей активности как минимум на уровне таковой у образцов гуминовых препаратов ГК ГумК ТЛ и ГК ГумНа ЕОТЛ.

Таким образом, проведение экстракции в более жестких условиях сокращает время проведения процесса и приводит к повышению выхода битумоида. При этом в процесс деструкции органического материала угля вовлекается алифатическая часть с образованием короткоцепочечных фрагментов. Повышается ароматичность образцов, а в результате взаимодействия карбонила кетонов и альдегидов со спиртом экстрагирующей смеси образуются ацетальные группы. Совокупность значений структурных параметров, полученных анализом спектров ^{13}C ЯМР образцов, позволяет предположить наличие у смол и смоляных фракций

фитостимулирующих свойств, аналогичных свойствам гуминовых препаратов.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект V.46.3.3.).

Работа выполнена с использованием оборудования научно-аналитического центра исследования химического состава и структуры углеродистых веществ (КемЦКП) ФИЦ УУХ СО РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ресурсная база и нетрадиционные способы использования бурых углей Южно-Уральского бассейна /Ковалев С.Г., Николаева С.В., Хабибуллин Р.Р., Юнусова Э. Ф. //Башкир. хим. ж., 2008.- Т.15. - № 3.- С. 148-150.
2. Хрусталева Г.К./Отечественная концепция условий образования, закономерностей распространения и оценки воскодержущих углей//Разведка и охрана недр, 2008, №11, С. 31-35.
3. Зубко С.В., Жуков В.К., Юркевич Е.А./Исследование химического состава смолистой части буроугольного воска//Химия тверд. топлива, 1981.- № 6.- С. 67-71.
4. Исследование состава спирторастворимой части смолы битумов из углей Южно- Уральского месторождения/Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Клочай Т.Д., Юркевич Е.А., Прохоров Г.М.//Весці АН БССР, Сер. хім. н., 1979.- № 6.- С. 114-116.
5. Идентификация соединений, содержащихся в смолистой части восков Южно-Уральского месторождения /Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Юркевич Е.А., Прохоров Г.М.//Весці АН БССР, Сер. хім. н., 1982.- № 1.- С. 83-85.
6. Смолы торфяных и буроугольных битумов /Белькевич П.И., Долидович Е.Ф., Каганович Ф.П., Юркевич Е.А., Прохоров Г.М.//Химия тверд. топлива, 1982.- № 3.- С. 57-61.
7. Просянкин В.И./Эффективность применения окисленных углей в качестве удобрений сельскохозяйственных культур в лесостепной зоне Кемеровской области//дисс. канд. с.-х. наук, Барнаул, 2007, 125 с.
8. Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот /Сивакова Л.Г., Жеребцов С.И., Смотрина О.В.//Химия тверд. топлива, 2005.- № 5.- С. 24-30.
9. Assessment of montan resin on germination and growth of wheat seed/Juxiang Liu, Mi Zhang, Baocai Li, Yi Qin, Cheng Xiang, Jing He//Agric. Res., 2016.- Vol.5.- No.1.- P. 98-103, DOI 10.1007/s40003-015-0187-1.
10. Патент РФ на изобретение № 2339681, МПК C10G 73/10 Способ переработки твердых горючих ископаемых/Институт угля и углехимии СО РАН; Жеребцов С. И. и [др.]- Опубликовано 27.11.2008. в Б. И., № 33.
11. Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicompost on plant root growth /Dobbss L. B., Canellas L. P., Olivares F. P., Agular N. O., Peres L. E. P., Azeredo M., Spaccini R., Piccolo A., Facanda A. R.//J. Agric Food Chem., 2010.- Vol.58.- P. 3681-3688, DOI:10.1021/jf904385c.
12. Калабин Г.А. Количественная спектроскопия ЯМР природного органического сырья и продуктов его переработки/Каницкая Л.В., Кушнарв Д.Ф. - М.: Химия, 2000.- 408 с.
13. Левин И.С., Барнякова Т.А./Исследование состава и возможных путей использования экстрактов третичных бурых углей Южно-Уральского бассейна//Химия тверд. топлива, 1976.- № 1.- С. 57-61.
14. Битуминозность некоторых углей Южного Урала, Сибири и Дальнего Востока/Жарова М.Н., Покровская Л.С., Лукичева В.П., Дуброва С.Н., Карниева А.В.//Химия тверд. топлива, 1977.- № 4.- С.33.
15. Жеребцов С.И., Моисеев А.И./Состав восковой части битумоидов метилированных бурых углей// Химия тверд. топлива, 2009.- № 2.- С. 12-21.
16. Структурно-групповой состав гуминовых кислот бурых углей и их физиологическая активность /Жеребцов С.И., Малышенко Н.В., Смотрина О.В., Лырщиков С.Ю., Брюховецкая Л.В., Исмагилов З.Р.//Химия в интересах устойчив. развития, 2015.- Т. 23.- № 4.- С. 439-444.
17. Взаимосвязь фрагментного состава гуминовых кислот с их физиологической активностью /Бямбагар Б., Кушнарв Д.Ф., Федорова Т.Е., Новикова Л.Н., Яковлева Ю.Н., Островская Р. М., Пройдаков А.Г., Калабин Г.А.// Химия тверд. топлива, 2003.- № 1.- С.83-90.

18. Окисленные угли Гусиноозерского месторождения — сырье для производства безбалластных гудронов /Дашицыренова А.Д., Пройдаков А.Г., Рохин А.В., Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф.// Химия твердого топлива, 2006.- № 1.- С. 40-48.

REFERENCES

1. Kovalev S.G., Nikolaeva S.V., Khabibulin R.R., Yunusova E.F. Resursnaya baza i netraditsionnye sposoby ispol'zovaniya burykh ugley Yuzhno- Ural'skogo basseyna. [Resource base and non-traditional ways of using brown coal of the South Ural basin] Bashkir Khim. zh.[Bashkir Chemical Journal], 2008, Vol. 15, No. 3, P.148-150.
2. Khrustaleva G.K. Otechestvennaya kontseptsiya usloviy obrazovaniya, zakonomernostey rasprostraneniya i otsenki voskosoderzhashchikh ugley [Domestic concept of educational conditions, patterns of distribution and evaluation of wax-containing coals] Razvedka i okhrana neдр [Exploration and protection of mineral resources.], 2008, No. 11, P. 31-35.
3. Zubko S.V., Zhukov V.K., Yurkevich E.A. Issledovanie khimicheskogo sostava smolistoy chasti burougol'nogo voska [The study of the chemical composition of the resinous part of brown coal wax] Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry], 1981.- No. 6.- P. 67-71.
4. Bel'kevich P.I., Dolidovich E.F., Klochay T.D., Yurkevich E.A., Prokhorov G.M. Issledovanie sostava spirtorastvorimoy chasti smoly bitumov iz ugley Yuzhno-Ural'skogo mestorozhdeniya [Investigation of the composition of the alcohol-soluble part of bitumen resin from coals of the South-Ural deposit] Vesci AN BSSR, Ser. Him. n. [News of BSSR AS, ser. Chem. Sci.], 1979.- No. 6.- P. 114-116.
5. Bel'kevich P.I., Dolidovich E.F., Yurkevich E. A., Prokhorov G.M. Identifikatsiya soedineniy, sodержashchikhsya v smolistoy chasti voskov Yuzhno-Ural'skogo mestorozhdeniya [Identification of compounds contained in the resinous part of the waxes of the South Ural field] Vesci AN BSSR, Ser. Him. n. [News of BSSR AS, ser. Chem. Sci.], 1982.- No. 1.- P. 83-85.
6. Bel'kevich P.I., Dolidovich E.F., Kaganovich F.P., Yurkevich E.A., Prokhorov G.M. Smoly torfyanykh i burougol'nykh bitumov [Resins of peat and brown coal bitumens] Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry], 1982.- No. 3.- P. 57-61.
7. Prosyannikov V.I. Effektivnost' primeneniya oksislennykh ugley v kachestve udobreniy sel'skokhozyaystvennykh kul'tur v lesostepnoy zone Kemerovskoy oblasti [Efficiency of using oxidized coals as a fertilizers for agricultural crops in the forest-steppe zone of the Kemerovo Region] diss. kand. s.-kh. Nauk [diss. PhD (Agricultural)], Barnaul, 2007.
8. Sivakova L.G., Zherebtsov S.I., Smotrina O.V. Vliyanie alkilirovaniya torfa i burogo uglya na sostav kisl'ykh grupp guminovykh kislot [Effect of peat and brown coal alkylation on the composition of acidic humic acid groups] Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry], 2005.- No. 5.- P. 24-30.
9. Juxiang Liu, Mi Zhang, Baocai Li, Yi Qin, Cheng Xiang, Jing He Assessment of montan resin on germination and growth of wheat seed. Agric. Res., 2016.- Vol.5.- No.1.- P. 98-103, DOI 10.1007/s40003-015-0187-1.
10. RU2339681 C10G 73/10 Sposob pererabotki tverdyykh goryuchikh iskopaemykh [A method of processing solid fuels] Institut uglya i uglekhimii SO RAN [Institute of Coal and Coal Chemistry SB RAS]; Zherebtsov S. I. et al.; Published 11/27/2008. in B.I., No. 33
11. Dobbss L.B., Canellas L.P., Olivares F.P., Agular N.O., Peres L.E.P., Azeredo M., Spaccini R., Piccolo A., Facanda A. R. Bioactivity of chemically transformed humic matter from vermicompost on plant root growth. J. Agric Food Chem., 2010.– Vol.58.– P. 3681-3688, DOI:10.1021/jf904385c.
12. Kalabin G.A. Kolichesktvennaya spektroskopiya YaMR prirodnogo organicheskogo syr'ya i produktov ego pererabotki [Quantitative NMR spastoscopia of natural organic raw materials and products of its processing] Kanitskaya L.V., Kushnarev D. - M.: Khimiya, 2000.- 408 p.
13. Levin I.S., Barnyakova T.A. Issledovanie sostava i vozmozhnykh putey ispol'zovaniya ekstraktov tretichnykh burykh ugley Yuzhno-Ural'skogo basseyna [Study of the composition and possible ways to use extracts of tertiary brown coal of the South Ural basin] Khimiya tverdogo topliva [Solid fuel chemistry], 1976.- No. 1.- P. 57-61.

14. Zharova M.N., Pokrovskaya L.S., Lukicheva V.P., Dubrova S.N., Karnieva A.V. Bituminoznost' nekotorykh ugley Yuzhnogo Urala, Sibiri i Dal'nego Vostoka [Bituminousness of some coals of the Southern Urals, Siberia and the Far East] *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], 1977.- No. 4.- P.33.
15. Zherebtsov S.I., Moiseev A.I. Sostav voskovoy chasti bitumoidov metilirovannykh burykh ugley [The composition of the wax of the bitumoids methylated brown coals] *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], 2009.- No. 2.- P. 12-21.
16. Zherebtsov S.I., Malysenko N.V., Smotrina O.V., Lyrshchikov S.Yu., Bryukhovetskaya L.V., Ismagilov Z.R. Strukturno- gruppovoy sostav guminovykh kislot burykh ugley i ikh fiziologicheskaya aktivnost' [Structural group composition of humic acids of brown coal and their physiological activity] *Khimiya v interesakh ustoychiv. razvitiya* [Chemistry for Sustainable Development], 2015.- Vol.23.- No 4.- P. 439-444.
17. Byambagar B., Kushnarev D.F., Fedorova T.E., Novikova L.N., Yakovleva Yu.N., Ostrovskaya R.M., Proydakov A.G., Kalabin G.A. Vzaimosvyaz' fragmentnogo sostava guminovykh kislot s ikh fiziologicheskoy aktivnost'yu [The relationship of the fragmented composition of humic acids with their physiological activity] *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], 2003.- No. 1.- P. 83-90.
18. Dashitsyrenova A.D., Proydakov A.G., Rokhin A.V., Kalabin GA., Kushnarev D.F. Okislennye ugli Gusinoozerskogo mestorozhdeniya — syr'e dlya proizvodstva bezballastnykh gumatov [Oxidized coals of the Gusinoozersky deposit are raw materials for the production of ballast-free humates] *Khimiya tverdogo topliva* [Solid fuel chemistry], 2006.- No. 1.- P. 40-48.

Поступило в редакцию 25.09.2019

Received 25 September 2019