

УДК 665.7.032.56

МОДИФИЦИРОВАНИЕ СПИРТАМИ ОРГАНИЧЕСКОЙ МАССЫ
БУРЫХ УГЛЕЙ

MODIFICATION OF BROWN COAL ORGANIC MASS BY ALCOHOLS

Жеребцов Сергей Игоревич¹,

кандидат хим. наук, зав. лабораторией, e-mail: sizh@eandex.ru

Zherebtsov Sergey I.¹, C.Sc., Head of Laboratory**Малышенко Наталья Васильевна¹,**

кандидат хим. наук, научный сотрудник, e-mail: profkems@yandex.ru

Malyshenko Natalia V.¹, C.Sc., Researcher**Исмагилов Зинфер Ришатович^{1,2},**чл.-корр. РАН, профессор, директор института¹, зав. каф.²,

e-mail: IsmagilovZR@iccms.sbras.ru

Ismagilov Zinfer R.^{1,2}, Corresponding member of RAS, Professor,Director of Institute¹, Head of the Department²

¹Институт углехимии и химического материаловедения ФИЦ УУХ СО РАН, 650000, Россия, г. Кемерово, Советский пр. 18

¹Institute of coal chemistry and materials science FRC CCC SB RAS, 650000, Russia, Kemerovo, Soviet PR. 18

²Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева, 650000, Россия, г. Кемерово, ул. Весенняя, 28

²T.F. Gorbachev Kuzbass State Technical University, 28 street Vesennaya, Kemerovo, 650000, Russian Federation

Аннотация. Разработан способ получения буроугольного и торфяного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающийся в предварительной обработке бурого угля или торфа алифатическими спиртами при температуре кипения спиртов в присутствии протонных кислот и последующем экстрагировании органическими растворителями. Предложенный способ низкотемпературной переработки твердых горючих ископаемых (ТГИ) позволяет получать из алкилированных ТГИ до 75% битумоидов и гуминовых кислот в единой малостадийной последовательной схеме. Определен состав фракций битумоидов исходных и алкилированных углей и торфа. Найдено, что фракции воска и экстрактивных смол из алкилированных ТГИ содержат, кроме нативных сложных эфиров, также эфиры, образованные в результате алкилирующей обработки. Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность.

Abstract. A method for producing lignite and peat wax in a high yield and improved quality was developed comprising the pretreatment of lignite or peat by aliphatic alcohols at the boiling alcohol temperature in the presence of protonic acid and subsequent extraction with organic solvents. The proposed method of low-temperature processing of solid fuels (SF) allows you to receive up to 75% of bitumen and humic acids from alkylated SF in a single small-step sequential scheme. The composition of the fractions of the original bitumen and alkylated coal and peat was determined. It was found that the fraction of wax and resins from the extractive alkylated SF contained, besides the native esters, esters formed by the alkylation treatment. It was shown that sequential alkylation and removal of bitumen in humic lignite led to an increase in the content of aromatic structures obtained from humic acids of modified sources. These humic acids are similar in composition to highly active natural humic substances of naturally-oxidized brown coal at maturity stage and exhibit enhanced biological activity.

Ключевые слова: бурый уголь, торф, битумоиды, гуминовые кислоты

Keywords: lignite, brown coal, peat, bitumen, humic acids.

Рациональное использование твердых горючих ископаемых (ТГИ) является составной частью

задачи увеличения глубины переработки сырьевых ресурсов. С другой стороны, ТГИ низкой ста-

дии углефикации – торфы и бурые угли содержат экстракционные битумы и гуминовые вещества, которые возможно использовать в различных отраслях промышленности. Одним из основных технологических приемов для получения этих веществ из ТГИ является экстракция.

В настоящее время основным продуктом экстракционной переработки ТГИ является горный воск и соли гуминовых кислот (гуматы). С целью повышения извлечения восков из торфов и бурых углей применяют различные растворители и добавки к ним. Существующие методы ориентированы на традиционный вид сырья – высокобитуминозные бурые угли и торфы. Низкобитуминозные бурые и каменные угли малопригодны для этих целей из-за сравнительно высокой плотности сшивания органической массы угля (ОМУ). Частичная деполимеризация ОМУ путем химического модифицирования функциональных групп позволяет увеличить растворимость и вовлечь в экстракционную переработку низкобитуминозные формы ТГИ, либо кардинально улучшить существующие технологии.

Исходя из концепции о надмолекулярном строении ОМУ как самоассоциированного мультимера, химическое воздействие с целью разрушения структуры угля должно быть направлено на систему водородных связей, на «мостиковые» функциональные кислородсодержащие группы и полисопряженные ненасыщенные связи [Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Одним из способов, позволяющим химически модифицировать ОМУ, является алкилирование угля. Алкилирование позволяет значительно повысить растворимость ОМУ и выделить из угля продукты с повышенным содержанием водорода. Наиболее реакционноспособные объекты для такого вида модифицирования – торфы, бурые угли, каменные угли низких стадий углефикации и их окисленные формы, которые могут послужить основой для получения горного воска, алифатических карбоновых кислот, гуминовых веществ и других ценных продуктов. Отказ от применения высоких температур в процессах переработки такого рода позволяет сохранить набор ценных соединений, присутствующих в продуктах экстракции модифицированных ТГИ. Практическое решение проблемы лежит в поисках крупнотоннажных, легкодоступных и активных реагентов и катализаторов, и способов химического воздействия на угольное вещество при минимальных энергетических затратах.

Алкилирование спиртами кислородсодержащих функциональных групп является одним из наиболее эффективных способов разрушения межмолекулярных взаимодействий в органической массе углей и увеличения их растворимости в мягких условиях.

Ранее нами был предложен способ увеличения

выхода растворимых фракций из бурых углей и торфов путем их алкилирования спиртами C_1 - C_5 при кислотном катализе в мягких условиях и показана высокая эффективность данного подхода [Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Из алкилированных бурых углей различных месторождений получены воски повышенного качества с выходом в 2-3 раза превосходящим выход восков при обычной экстракции растворителями. Алкилирование ТГИ спиртами при кислотном катализе приводит к значительному увеличению выхода суммы экстрагируемых веществ (до 75% на даф [Ошибка! Источник ссылки не найден.]). Получен ряд регрессионных уравнений, адекватно отражающих влияние условий алкилирования на выход экстрагируемых веществ из углей и торфа, используя которые можно управлять технологическим процессом [Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Гуминовые вещества алкилированных ТГИ обладают повышенной биологической активностью [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]. Алкилирование каменного угля низкой стадии углефикации приводит к улучшению его спекающих свойств [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.]. При алкилировании ТГИ спиртами вместе с компонентами битумоидов из вещества угля происходит селективный выход некоторых микроэлементов [Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Универсальность данного подхода к предварительному химическому модифицированию вещества бурых углей с целью увеличения выхода растворимых продуктов подтвердилась рядом экспериментов независимых исследователей на буром угле Сергеевского месторождения [Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.].

Алкилирование ТГИ спиртами характеризуется превалированием в превращениях компонентов органической массы углей и битумоидов реакций этерификации и переэтерификации, приводящим к описанным эффектам [Ошибка! Источник ссылки не найден.-Ошибка! Источник ссылки не найден., Ошибка! Источник ссылки не найден.-25].

На основании результатов исследований с привлечением аналитических методов – ИК-, ЯМР спектроскопии, хромато-масс-спектрометрии и

экспериментов с применением метанола, меченого изотопом ^{14}C , сделан ряд выводов, приведенных ниже.

ВЫВОДЫ:

Разработан способ получения буроугольного и торфяного воска с высоким выходом и улучшенным качеством, заключающийся в предварительной обработке бурого угля или торфа алифатическими спиртами при температуре кипения спиртов в присутствии протонных кислот и последующем экстрагировании органическими растворителями. Получены регрессионные модели, описывающие влияние условий алкилирования на выход компонентов битумоидов и состав кислых групп гуминовых кислот. Разработаны модели, связывающие реакционную способность ТГИ при алкилировании спиртами со структурно-групповыми параметрами органической массы. Предложенный способ низкотемпературной переработки ТГИ позволяет получать из алкилированных ТГИ до 75% битумоидов и гуминовых кислот в единой малостадийной последовательной схеме.

Определен состав фракций битумоидов исходных и алкилированных углей и торфа. Найдено, что фракции воска и экстрактивных смол из алкилированных ТГИ содержат, кроме нативных сложных эфиров, также эфиры, образованные в результате алкилирующей обработки. Показано, что превалирующими реакциями в превращениях компонентов битумоидов и деполимеризации органической массы ТГИ являются этерификация и переэтерификация, приводящие к разрушению сложноэфирных связей, а также нарушению системы водородных связей внутри и между отдельными ассоциатами вещества ТГИ.

Исследована динамика изменения группового состава спиртового экстракта в процессе алкили-

рования бурого угля. В ходе алкилирования угля за счет протекания реакций этерификации и переэтерификации в экстракте образуются нехарактерные для буроугольных битумов соединения – метиловые эфиры карбоновых кислот и компоненты битумоидов спиртового характера.

Впервые по результатам радиометрических исследований с применением метанола, меченого изотопом ^{14}C , количественно установлено распределение присоединенного углерода спирта в растворимых и нерастворимых продуктах низкотемпературного алкилирования бурого угля. По данным распределения найдено, что в результате алкилирования во фракции битумоидов в расчете на 100 атомов углерода введено: в спиртовом экстракте – 1,49 атом углерода, в воске – 1,34, в спиртобензольном экстракте – 1,31, в остаточном угле – 1,6. Показано что к 1г ОМУ в результате алкилирования присоединяется 32,7 мг CH_3OH .

Показано, что последовательное алкилирование и дебитуминирование гумусовых бурых углей приводит к увеличению содержания ароматических структур в получаемых из модифицированных источников гуминовых кислотах. Данные гуминовые кислоты близки по составу к высокоактивным природным гуминовым веществам естественно-окисленных углей буроугольной стадии зрелости и проявляют повышенную биологическую активность.

В результате алкилирования спиртами термостойкость остаточного угля снижается, увеличивается выход летучих веществ и улучшаются спекающие свойства, что отражается в увеличении индекса Рога с 10 до 18.

Аналитические данные получены на оборудовании ЦКП ФИЦ УУХ СО РАН

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Русьянова Н.Д. Представления о химическом строении каменных углей // Химия твердого топлива. – 1978. – № 6. – С. 3-15.
2. Кричко, А.А. Мультимерная теория строения высокомолекулярного органического топлива / А.А. Кричко, С.Г. Гагарин, С.С. Макарьев // Химия твердого топлива. – 1993. – № 6. – С. 27-41.
3. Гюльмалиев, А.М. Структурные параметры и свойства углей / А.М. Гюльмалиев, Т.Г. Гладун, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. – 1999. – №5. – С.3-17.
4. Гюльмалиев, А.М., Теоретические основы химии угля / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. – М.: Изд-во Московского государственного горного университета, 2003. – 556 с.
5. А.с. СССР № 1675321. Способ получения буроугольного воска / В.И. Лозбин, В.Г.Липович, С.И.Жеребцов, П.В. Ткаченко – Оpubл. в Б.И., 1991. – № 33. – С. 95.
6. Патент РФ на изобретение № 2339681. Способ переработки твердых горючих ископаемых / Патентообладатель: Ин-т угля и углехимии СО РАН; С.И. Жеребцов, Ю.В. Мусин, А.И. Моисеев – Оpubл. в Б.И., 2008. – № 33.
7. Патент РФ на изобретение № 2468067. Способ получения обессмоленного воска / Патентообладатели: Институт углехимии и химического материаловедения СО РАН, Институт катализа СО РАН; Жеребцов С.И., Исмагилов З.Р, Мусин, Ю.В., Моисеев А.И. – Оpubл. в Б.И., 2012. – № 33.
8. Лозбин, В.И. Исследование динамики алкилирования угля метанолом / В.И. Лозбин, С.И. Жеребцов // Материалы всесоюзной научно-практической конференции "Создание высокоэффективных процессов переработки и использования твердых горючих ископаемых, получение альтернативных моторных топлив и нефтехимических продуктов из угля". Донецк. – 1989. – С. 153.

9. Жеребцов, И.П. Исследование процесса алкилирования угля метанолом / И.П. Жеребцов, В.И. Лозбин, С.И. Жеребцов, Н.И. Федорова // Деп. рукопись в ВИНТИ № 1523-B90. – 22.03.1990.
10. Жеребцов, С.И. Исследование влияния кислотности катализатора и активности алкилирующего реагента на процесс модификации Александрийского бурого угля алкилированием / С.И. Жеребцов, Н.В. Бодоев, В.В.Павлов // Материалы III Международного симпозиума "Катализ в превращениях угля". Новосибирск. – 1997. – С. 208.
11. Жеребцов С.И. Модифицирование бурого угля метанолом. // Химия твердого топлива. – 1997. – № 4. – С. 32-34.
12. Жеребцов, С.И. Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом: дис... канд. хим. наук. Кемерово. 2002. – 171с.
13. Жеребцов, С.И., Взаимодействие бурого угля Александрийского месторождения с метанолом / С.И. Жеребцов, В.И. Лозбин, М.Ф. Полубенцева // Химия твердого топлива. – 2003. – № 2. – С. 8-13.
14. Жеребцов, С.И. Влияние алкилирования угля метанолом на спекаемость/ С.И. Жеребцов, В.И. Лозбин // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2004. – № 5. – С. 66-69.
15. Жеребцов, С.И., Повышение спекаемости газового угля / С.И. Жеребцов, А.Н. Заостровский // Кокс и химия. – 2008. – № 6. – С. 25-28.
16. Сивакова, Л.Г. Влияние алкилирования торфа и бурого угля на состав кислых групп гуминовых кислот / Л.Г. Сивакова, С.И. Жеребцов, О.В. Смотрина // Химия твердого топлива. – 2005. – №5. – С. 24-30.
17. Жеребцов, С.И. Взаимодействие углей низких стадий метаморфизма с метанолом // Химия твердого топлива. – 2007. – №3. – С. 60-70.
18. Жеребцов, С.И. Экстракционные технологии и продукты переработки бурых и некондиционных углей // УГОЛЬ. – 2007. – № 9 (977). – С. 30-32.
19. Жеребцов, С.И., Состав восков в битумоидах алкилированного торфа / С.И. Жеребцов, Ю.В. Мусин, А.И. Моисеев // Химия твердого топлива. – 2009. – №1. – С 20-21.
20. Жеребцов, С.И., Состав восковой фракции битумоидов метилированных бурых углей / С.И. Жеребцов, А.И. Моисеев // Химия твердого топлива. – 2009. – №2. – С. 12-21.
21. Жеребцов, С.И., Влияние алкилирования на состав и выход битумоидов торфа / С.И. Жеребцов, Ю.В. Мусин, А.И. Моисеев // Химия растительного сырья. – 2009. – №2. – С. 125-130.
22. Жеребцов, С.И., Состав битумов алкилированного торфа / С.И. Жеребцов, Ю.В. Мусин, А.И. Моисеев // Химия твердого топлива. – 2009. – №4. – С. 12-14.
23. Zhrebtsov S. I. and Ismagilov Z.R. Alkylation of brown coals and peat by alcohols // 28th Annual International Pittsburgh Coal Conference, PCC 2011. – 2011. – V. 3. – P.1545-1560.
24. Zhrebtsov, S.I., Catalytic Alkylation of Brown Coal and Peat / S.I. Zhrebtsov, Z.R. Ismagilov // The Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – V.14. – № 1. – P. 45-53.
25. Жеребцов, С.И. Алкилирование углей и торфа спиртами / С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 4. – С. 39-52.
26. Жеребцов, С.И., Влияние алкилирования бурого угля и торфа на состав извлекаемых из них гуминовых кислот / С.И. Жеребцов, З.Р. Исмагилов // Химия твердого топлива. – 2012. – № 6. – С. 7-19.
27. Жеребцов, С.И. Зависимость физиологической активности нативных и модифицированных гуминовых кислот бурых углей от структурно-группового состава / С.И. Жеребцов, Н.В. Малышенко, Д.А. Соколов, З.Р. Исмагилов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. – 2016. – № 4. – С. 108-114.
28. Жеребцов, С.И. Распределение некоторых токсичных элементов в продуктах экстракции битумов из углей и торфа / С.И. Жеребцов, М. Ю. Климович, А.И. Моисеев // Химия твердого топлива. – 2008. – № 3. – С.56-62.
29. Носкова, Л.П. Модификация угля Сергеевского месторождения методом жидкофазного каталитического алкилирования изопропиловым спиртом / Л.П. Носкова, И.Ф. Савченко // Химия в интересах устойчивого развития. – 2012. – Т. 20. – № 5. – С. 581-587.
30. Носкова, Л.П., Метилирование – метод углубления экстракционной переработки угля / Л.П.Носкова, А.П. Сорокин // Химия твердого топлива. – 2014. – № 5. – С. 3-8.

REFERENCES

31. Rus'yanova N.D. Predstavleniya o himicheskom stroenii kamennyh uglej // Himiya tverdogo topliva. – 1978. – № 6. – С. 3-15.
32. Krichko, A.A. Mul'timernaya teoriya stroeniya vysokomolekulyarnogo organicheskogo topliva / A.A. Krichko, S.G. Gagarin, S.S. Makar'ev // Himiya tverdogo topliva. – 1993. – № 6. – С. 27-41.
33. Gyul'maliev, A.M. Strukturnye parametry i svoystva uglej / A/M/ Gyul'maliev, T.G. Gladun, G.S. Golovin // Himiya tverdogo topliva. – 1999. – № 5. – С. 3-17.

34. Gyul'maliev, A.M., Teoreticheskie osnovy himii uglya / A.M. Gyul'maliev, G.S. Golovin, T.G. Gladun – M.: Izd-vo Moskovskogo gosudarstvennogo gornogo universiteta. – 2003. – 556 s.
35. A.s. SSSR № 1675321 Sposob polucheniya burougol'nogo voska / V.I. Lozbin, V.G. Lipovich, S.I. Zherebtsov, P.V. Tkachenko // Opubl. v B.I., 1991. – № 33. – S. 95.
36. Patent RF na izobretenie № 2339681. Sposob pererabotki tverdyh goryuchih iskopaemyh / Patentoobladatel': Institut uglya i uglekhimii SO RAN; S.I. Zherebtsov, YU.V. Musin, A.I. Moiseev – Opubl. v B.I., 2008. – № 33.
37. Patent RF na izobretenie № 2468067. Sposob polucheniya obessmolennogo voska // Patentoobladateli: Institut uglekhimii i himicheskogo materialovedeniya SO RAN, Institut kataliza SO RAN; S.I. Zherebtsov, Z.R. Ismagilov, YU.V. Musin, A.I. Moiseev – Opubl. v B.I., 2012. – № 33.
38. Lozbin, V.I. Issledovanie dinamiki alkilirovaniya uglya metanolom / V.I. Lozbin, S.I. Zherebtsov // Materialy vsesoyuznoj nauchno-prakticheskoy konferencii "Sozdanie vysokoehffektivnyh processov pererabotki i ispol'zovaniya tverdyh goryuchih iskopaemyh, poluchenie al'ternativnyh motornyh topliv i neftekhimicheskikh produktov iz uglya". Doneck. – 1989. – S. 153.
39. Zherebtsov, I.P., Issledovanie processa alkilirovaniya uglya metanolom./ I.P. Zherebtsov, V.I. Lozbin, S.I. Zherebtsov, N.I. Fedorova Kemerovo. 1989. S. 26. Dep. rukopis' v VINITI № 1523-V90. –23.03.1990.
40. Zherebtsov, S.I. Issledovanie vliyaniya kislotnosti katalizatora i aktivnosti alkiliruyushchego reagenta na process modifikacii Aleksandrijskogo burogo uglya alkilirovaniem / S.I. Zherebtsov, N.V. Bodoev, V.V. Pavlov // Materialy III Mezhdunarodnogo simpoziuma "Kataliz v prevrashcheniyah uglya". Novosibirsk. – 1997. – S. 208.
41. Zherebtsov, S.I. Modificirovanie burogo uglya metanolom. // Himiya tverdogo topliva. – 1997. – № 4. – S. 32-34.
42. Zherebtsov S.I. Modifikaciya uglej nizkih stadij metamorfizma alkilirovaniem metanolom: dis... kand. him. nauk. Kemerovo. – 2002. – 171s.
43. Zherebtsov, S.I. Vzaimodejstvie burogo uglya Aleksandrijskogo mestorozhdeniya s metanolom / S.I. Zherebtsov, V.I. Lozbin, M.F. Polubenceva // Himiya tverdogo topliva. – 2003. – № 2. – S. 8-13.
44. Zherebtsov, S.I. Vliyanie alkilirovaniya uglya metanolom na spekaemost' / S.I. Zherebtsov, V.I. Lozbin // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2004. – № 5. – S. 66-69.
45. Zherebtsov, S.I. Povyshenie spekaemosti gazovogo uglya / S.I. Zherebtsov, A.N. Zaostrovskij // Koks i himiya. – 2008. – № 6. – S. 25-28.
46. Sivakova, L.G., Vliyanie alkilirovaniya torfa i burogo uglya na sostav kislyh grupp guminovyh kislot / L.G. Sivakova, S.I. Zherebtsov, O.V. Smotrina // Himiya tverdogo topliva. – 2005. – № 5. – S. 24-30.
47. Zherebtsov, S.I. Vzaimodejstvie uglej nizkih stadij metamorfizma s metanolom // Himiya tverdogo topliva. – 2007. – №3. – S. 60-70.
48. Zherebtsov, S.I. Ekstrakcionnye tekhnologii i produkty pererabotki buryh i nekondicionnyh uglej // UGOL'. – 2007. – № 9. – S. 30-32.
49. Zherebtsov, S.I. Sostav voskov v bitumoidah alkilirovannogo torfa / S.I. Zherebtsov, YU.V. Musin, A.I. Moiseev // Himiya tverdogo topliva. – 2009. – № 1. – S. 20-21.
50. Zherebtsov, S.I. Sostav voskovej frakcii bitumoidov metilirovannyh buryh uglej / S.I. Zherebtsov, A.I. Moiseev // Himiya tverdogo topliva. – 2009. – № 2. – S. 12-21.
51. Zherebtsov, S.I. Vliyanie alkilirovaniya na sostav i vyhod bitumoidov torfa / S.I. Zherebtsov, YU.V. Musin, A.I. Moiseev // Himiya rastitel'nogo syr'ya. – 2009. – № 2. – S. 125-130.
52. Zherebtsov, S.I. Sostav bitumov alkilirovannogo torfa / S.I. Zherebtsov, YU.V. Musin, A.I. Moiseev // Himiya tverdogo topliva. – 2009. – № 4. – S. 12-14.
53. Zherebtsov S.I. and Ismagilov Z.R. Alkylation of brown coals and peat by alcohols // 28th Annual International Pittsburgh Coal Conference, PCC 2011. – 2011. – V. 3. – P.1545-1560.
54. Zherebtsov, S.I., Catalytic Alkylation of Brown Coal and Peat / S.I. Zherebtsov, Z.R. Ismagilov // The Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2012. – V.14. – № 1. – P. 45-53.
55. Zherebtsov Zherebtsov, S.I. Alkilirovanie uglej i torfa spirtami / S.I. Zherebtsov, Z.R. Ismagilov // Himiya tverdogo topliva. – 2012. – № 4. – S. 39-52.
56. Zherebtsov, S.I., Vliyanie alkilirovaniya burogo uglya i torfa na sostav izvlekaemyh iz nih guminovyh kislot / S.I. Zherebtsov, Z.R. Ismagilov // Himiya tverdogo topliva. – 2012. – № 6. – S. 7-19.
57. Zherebtsov, S.I., Zavisimost' fiziologicheskoy aktivnosti nativnyh i modificirovannyh guminovyh kislot buryh uglej ot strukturno-gruppovogo sostava / S.I. Zherebtsov, N.V. Malysenko, D.A. Sokolov, Z.R. Ismagilov // Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. – 2016. – № 4. – S. 103-109.
58. Zherebtsov, S.I., Raspredelenie nekotoryh toksichnyh ehlementov v produktah ehkstrakcii bitumov iz uglej i torfa / S.I. Zherebtsov, M.YU. Klimovich, A.I. Moiseev // Himiya tverdogo topliva. – 2008. – № 3. – S.56.
59. Noskova, L.P. Modifikaciya uglya Sergeevskogo mestorozhdeniya metodom zhidkofaznogo katalitich-

eskogo alkilirovaniya izopropilovym spirtom / L.P. Noskova, I.F. Savchenko // Himiya v interesah ustojchivogo razvitiya. – 2012. – T. 20. – № 5. – S. 581-587.

60. Noskova, L.P. Metilirovanie – metod uglubljeniya ehkstrakcionnoj pererabotki uglya / Noskova L.P., A.P. Sorokin // Himiya tverdogo topliva. – 2014. – № 5. – S. 3.

Поступило в редакцию 27.12.2016

Received 27.12.2016