

УДК 662.332:621.792.3

DOI: 10.15372/KhUR2022415

EDN: RZLGIA

Влияние условий механохимической обработки бурых углей на состав водорастворимых гуминовых веществ

Н. В. ЮДИНА, А. В. САВЕЛЬЕВА

*Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)**E-mail: natal@ipc.tsc.ru*

Аннотация

Показано, что в процессе механообработки углей с комплексом окислительно-щелочных реагентов выход гуминовых кислот повышается на 20–30 %. При механохимическом окислении органического вещества бурых углей снижается молекулярная масса гуминовых кислот, в их структуре уменьшается доля алифатических фрагментов и возрастает содержание фенольных и карбоксильных групп. Ионнообменные процессы при механообработке углей с минеральными солями сопровождаются снижением в составе водорастворимых гуминовых веществ содержания катионов Na^+ и повышением – катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} . В образцах гуминовых веществ, выделенных из углей после механообработки с сульфатом аммония, увеличивается концентрация ионов SO_4^{2-} .

Ключевые слова: бурые угли, механообработка, окислительно-щелочные реагенты, минеральные соли, гуминовые вещества, гуминовые кислоты

ВВЕДЕНИЕ

Устойчивость биосферы к интенсивному антропогенному воздействию и ее способность к восстановлению в огромной степени обусловлены наличием в почве гуминовых веществ (ГВ). По своему генезису ГВ представляют особую предельную стадию физических, химических и микробиологических процессов трансформации органического вещества в природе. Уникальность их свойств и строения определяют почвообразовательные процессы и плодородие почв, защитное действие в условиях неблагоприятных температур, водного дефицита, химического стресса [1–5]. Существует общепринятая классификация ГВ, основанная на растворимости в растворителях различной природы [6]. Гуминовые кислоты (ГК) являются основной щелочнорастворимой фракцией ГВ и представляют собой нерегулярные сополимеры ароматических оксиполикарбоновых кислот с включениями азотсодержащих и углеводных фрагментов. Пробле-

мы выделения ГК из углей заключаются в образовании органоминеральных комплексов, полностью разрушаемых только в щелочных средах при pH 12–13.

Процедура экстракции существенно влияет на свойства и состав ГК [7, 8]. Авторы [7] показали, что экстракция щелочными растворителями с применением интенсивных методов перемешивания приводит к значительному увеличению выхода ГК и сопровождается изменениями их структуры, главным образом, разрушением углеводородов на периферии молекул.

Гидролиз и окисление – эффективные методы химической деструкции гуминсодержащего сырья [9, 10]. Окисление торфа в водно-щелочной среде в присутствии катализатора приводит к повышению степени окисленности и увеличению количества карбоксильных групп (на 48–57 %) в ГК [11].

Альтернативным способом целенаправленного выделения ГК может служить механохимическая обработка гуминсодержащего сырья.

В процессе механической активации наряду с измельчением и получением максимальной поверхности вещества при минимальных затратах энергии происходит накопление энергии в виде дефектов или других изменений в твердом веществе, позволяющих снизить энергию активации последующего химического превращения [12, 13]. Механохимические подходы к обработке гуминсодержащего природного сырья позволяют химически изменять их структуру, получать комплексы с уникальными свойствами, отличными от исходных веществ и обычных смесей [14, 15].

В результате твердофазных механохимических реакций каустобиолитов с щелочными металлами повышается выход ГК, растворимость и их сорбционная способность [16–18]. Количество щелочного реагента при механообработке угля, как показано в работе [19], существенно влияет на извлечение ГК.

Механохимические способы обработки углей в присутствии окислительно-щелочных реагентов сопровождаются окислительной деструкцией, приводящей к существенному изменению состава ГК, повышению содержания фенольных и карбоксильных групп [20–24].

Растворимые соли ГК с одновалентными металлами, полученные щелочным гидролизом, хорошо усваиваются растениями, обладают определенным физиологическим эффектом. Обогащение ГК макро- и микроэлементами повышает их физиологическую активность, обеспечивая поступление в растения в виде катионов и анионов через корневую систему [10, 25].

Цель работы – исследование влияния условий механохимической обработки углей для получения водорастворимых гуминовых веществ, обогащенных минеральными элементами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования – бурый уголь (БУ) и окисленный уголь (ОУ), характеристика которых приведена в табл. 1. Бурый уголь характеризуется большей зольностью и меньшим со-

держанием влаги. Окисленный уголь извлечен из зоны коры выветривания, подвергшейся воздействию кислорода воздуха и воды.

Механохимическую обработку углей проводили в планетарной мельнице АГО-2 при следующем режиме: время механообработки – 2 мин, частота вращения барабанов – 1820 об/мин, центробежное ускорение – 600 м/с^2 ; с добавками щелочных реагентов различной концентрации (табл. 2), мас. % на уголь: 6 % NaOH (образец 2), 8 % NaOH (образец 3), а также с комплексом окислительно-щелочных реагентов (ОЩР) при механообработке ОУ (5 % NaOH, 2 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) и БУ (8 % NaOH, 2 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}_2$) – образец 4. К комплексу ОЩР при механообработке добавляли минеральные соли: 1 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (образец 5), 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (образец 6), 0.5 % CaCl_2 (образец 7), 0.5 % MgSO_4 (образец 8).

Гуминовые вещества выделяли из необработанного угля раствором 0.1 М NaOH при температуре 90 °С в течение 1 ч. Гуминовые вещества экстрагировали из углей после механообработки дистиллированной водой при комнатной температуре. Экстракции повторяли трижды в соотношении уголь/раствор = 1 : 3 по объему в течение 1 ч. Щелочной экстракт (рН 11.5) и водные растворы ГВ (рН 8) центрифугировали, фильтровали и высушивали для определения выхода гуматов. Содержание ГК в гуматах определяли осаждением HCl (4 мас. %).

Значение водородного показателя экстрактов ГК измеряли с помощью иономера “Анион 4100” (НПП “Инфраспек-Аналит”, Россия).

Средневесовые молекулярные массы рассчитывались по кривым молекулярно-массового распределения ГК, полученным методом гель-хроматографического разделения на Sephadex G-75. Оптическую плотность регистрировали с помощью спектрофотометра UNICO 2800 UV/VIS (United Products & Instruments, Inc., США) при длине волны 465 нм, при которой не проявляются примеси неспецифических соединений.

Регистрацию ИК-спектров ГК осуществляли с использованием ИК-Фурье спектрометра

ТАБЛИЦА 1

Техническая характеристика углей

Месторождение	Уголь	Зольность, мас. %	Влажность, мас. %	Содержание гуминовых кислот, мас. %
Чуй-Кэнул (Китай)	Окисленный	16.7	16.8	53.7
Чинг-Чай (Китай)	Бурый	29.9	6.7	35.3

ТАБЛИЦА 2

Влияние условий механообработки окисленного и бурого угля на выход гуминовых веществ и гуминовых кислот

Образец	Условия МО	Условия экстракции	Выход, мас. %			
			ОУ		БУ	
			ГВ	ГК	ГВ	ГК
1	Без МО	90 °С 0.1 М NaOH	59.1	55.3	41.3	36.5
2	МО с 6 % NaOH	20 °С, вода	48.4	44.1	19.3	13.7
3	МО с 8 % NaOH	20 °С, вода	71.6	68.3	47.2	43.5
4	МО с ОЩР	20 °С, вода	79.5	76.6	61.3	58.3
5	МО с ОЩР + 1 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	20 °С, вода	80.2	77.5	72.2	62.2
6	МО с ОЩР + 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	20 °С, вода	77.2	74.3	69.0	62.7
7	МО с ОЩР + 0.5 % CaCl_2	20 °С, вода	69.8	70.0	60.1	54.2
8	МО с ОЩР + 0.5 % MgSO_4	20 °С, вода	65.0	52.1	57.4	45.1

Примечания. 1. Здесь и табл. 3, 4: МО – механообработка; ОУ и БУ – окисленный и бурый угли соответственно; ГВ – гуминовые вещества; ГК – гуминовые кислоты; ОЩР – окисленно-щелочные реагенты. 2. ОЩР: ОУ – 5 % NaOH, 2 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$; БУ – 8 % NaOH, 2 % $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, 3 % $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$.

Nicolet 5700 (ThermoElectron, США) в таблетках KBr в соотношении 1 : 300.

Методом потенциометрического титрования определяли содержание кислых ионогенных групп в ГК, поддерживая ионную силу раствора на постоянном уровне насыщенным раствором хлорида натрия. На полученных кривых титрования выделялись три четких перегиба в области pH 10–11 (фенольные гидроксилы Ar–OH), pH 6.5–9.5 (карбоксильные группы при ароматическом кольце Ar–COOH), pH 2.5–6.5 (карбоксильные группы при углеводородных цепочках Alk–COOH). Расчет точки эквивалентности проводили с помощью численной интерполяции.

Анионный и катионный состав гумата натрия и водорастворимых ГВ определяли методом капиллярного электрофореза, основанного на разделении заряженных компонентов сложной смеси в кварцевом капилляре под действием приложенного электрического поля. На электрофореграмме, полученной с помощью фотометрического детектора, по времени миграции идентифицировали катионы и анионы, а их содержание рассчитывали по площади соответствующего пика.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 2 приведены выходы ГВ и ГК в зависимости от условий механообработки углей. Количество ГВ, извлекаемых водой при температуре 20 °С из ОУ и БУ после механообработки с 8 % NaOH на 20 и 14 % соответственно выше по сравнению с экстракцией ГВ без механообработки [18]. Отличием жидкофазного гид-

ролиза от механохимического способа получения водорастворимых ГВ является не только увеличение их выхода, но и снижение времени и температуры экстракции с 90 до 20 °С. В результате твердофазного щелочного гидролиза в присутствии влаги в углях происходит образование водорастворимых ГВ за счет замещения водорода в COOH-группах на неорганический катион. Подтверждением прохождения твердофазной реакции в результате механической активации углей с реагентами служит изменение кислотно-щелочных свойств смесей до и после обработки: pH водного экстракта угля до и после механообработки с 8 % NaOH снижается с 11.7 до 8.2. Очевидно, в результате механообработки щелочные реагенты расходуются, что отражается в более низком значении показателя кислотности.

Авторы [24], рассматривая механизм протекающих процессов при механообработке угля с перкарбонатом натрия, представляющим щелочную составляющую и окислитель, установили влияние влажности угля на количество извлекаемых водорастворимых ГВ. При обработке угля с щелочными реагентами увеличение влажности приводит к повышению выхода ГВ, а с перкарбонатом натрия – к его снижению. Возможно, по этой причине в БУ с более низкой влажностью (9 %) по сравнению с ОУ механообработка в присутствии перкарбоната натрия повышает выход ГВ и ГК на 48 и 59 % соответственно (см. табл. 2).

Количество ГВ и ГК незначительно растёт при механическом воздействии на ОУ с комплексом ОЩР и добавками 1 мас. % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и

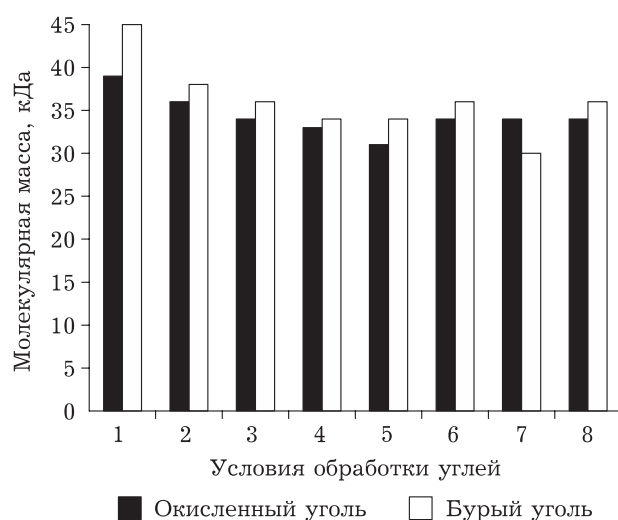


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы куминовых кислот от условий обработки окисленного (ОУ) и бурого углей (БУ). Условия обработки и состав окислительно-щелочных реагентов приведены в табл. 2.

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Из БУ количество извлекаемых ГВ при механообработке с ОЩР и добавках дигидроортофосфата аммония (образец 5) и сульфата аммония (образец 6) возрастает на 18 и 13 % соответственно по сравнению с выходом ГВ при механообработке с ОЩР без добавок (образец 4). Добавки хлорида кальция и сульфата магния к комплексу ОЩР (образцы 7 и 8 соответственно) снижают выход ГВ и ГК при механообработке ОУ и БУ. Изменение выходов ГВ и ГК при механообработке углей с добавками минеральных солей может быть связано с перераспределением в системе ионов и изменением кислотно-щелочного баланса.

Особенностью ГК являются нестехиометричность состава, нерегулярность строения и поли-

дисперсность молекул. По этой причине молекулярная масса ГК – величина относительная. Молекулярная масса ГК, выделенных щелочным гидролизом из БУ, выше молекулярной массы ГК из ОУ (рис. 1). Обнаружено, что в большей степени снижается молекулярная масса ГК, полученных из БУ после их механообработки с 6 и 8 % твердым NaOH и комплексным ОЩР, что может быть связано с меньшей прочностью формируемых в них ассоциатов. Добавки минеральных солей к ОЩР не оказывают существенного влияния на величину молекулярной массы.

По результатам ИК-спектроскопии в строении ГК, включающем ароматический углеродный скелет, замещенный алкильными и функциональными группами с преобладанием карбоксильных, гидроксильных и метоксильных, после механообработки произошли только количественные изменения, что свидетельствует о сохранении молекулярного ансамбля. Карбоксильные группы проявляются при полосе поглощения 1710 см^{-1} , ароматические $\text{C}=\text{C}$ -связи – при 1610 см^{-1} , алифатические $\text{C}-\text{H}$ -связи – при 1465 см^{-1} . Содержание карбоксильных групп, степень ароматичности и степень алифатичности в ГК определяли по спектральным коэффициентам, представляющим соотношение оптических плотностей полос поглощения – D_{1710}/D_{1465} , D_{1610}/D_{1465} , $D_{1380+720}/D_{1610}$ соответственно. После механообработки углей с реагентами разной природы в структуре ГК, согласно значениям спектральных коэффициентов, увеличивается содержание карбоксильных групп (табл. 3). Параллельно с этим изменением незначительно снижается степень ароматичности ГК, выделенных из углей после механообработки с NaOH и

ТАБЛИЦА 3

Спектральные коэффициенты для гуминовых кислот из окисленного и бурого углей

Образец	Условия МО	Спектральные коэффициенты					
		ОУ			БУ		
		D_{1710}/D_{1465}	D_{1620}/D_{1465}	$D_{1380+720}/D_{1610}$	D_{1710}/D_{1465}	D_{1620}/D_{1465}	$D_{1380+720}/D_{1610}$
1	Без МО	1.13	1.45	1.62	1.05	1.45	1.65
2	МО с 6 % NaOH	1.25	1.43	1.51	1.11	1.41	1.45
3	МО с 8 % NaOH	1.30	1.39	1.43	1.25	1.40	1.41
4	МО с ОЩР	1.42	1.45	1.41	1.37	1.44	1.41
5	МО с ОЩР + 1 % $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	1.42	1.57	1.52	1.42	1.48	1.45
6	МО с ОЩР + 1 % $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.52	1.64	1.50	1.47	1.55	1.52
7	МО с ОЩР + 0.5 % CaCl_2	1.46	1.61	1.47	1.46	1.57	1.51
8	МО с ОЩР + 0.5 % MgSO_4	1.48	1.75	1.49	1.48	1.55	1.57

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

ТАБЛИЦА 4

Влияние механообработки и реагентов на содержание функциональных групп в гуминовых кислотах углей, мг-экв/г

Образец	Условия МО	ОУ			БУ		
		ArOH	ArCOOH	C _n COOH	ArOH	ArCOOH	C _n COOH
1	Без МО	9.1±0.3	6.3±0.3	1.6±0.1	9.3±0.4	4.8±0.3	1.1±0.1
2	МО с 6 % NaOH	9.5±0.3	6.8±0.3	1.9±0.3	9.7±0.2	5.5±0.2	1.8±0.1
3	МО с 8 % NaOH	11.8±0.4	7.4±0.2	2.4±0.2	11.7±0.2	7.7±0.2	2.5±0.2
4	МО с ОЩР	10.0±0.2	7.3±0.2	2.1±0.2	11.0±0.3	7.0±0.2	2.6±0.4
5	МО с ОЩР + 1 % NH ₄ H ₂ PO ₄	9.2±0.3	5.4±0.4	1.9±0.3	11.8±0.4	6.8±0.3	1.9±0.1
6	МО с ОЩР + 1 % (NH ₄) ₂ SO ₄	10.5±0.4	6.0±0.2	1.9±0.1	12.9±0.2	6.8±0.2	2.0±0.3
7	МО с ОЩР + 0.5 % CaCl ₂	12.7±0.2	7.6±0.3	2.9±0.2	10.6±0.2	7.6±0.3	2.9±0.1

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

ОЩР. Механообработка углей с добавками минеральных солей (образцы 5–7) приводит к возрастанию в ГК доли ароматических фрагментов. Степень алифатичности ГК снижается после механообработки углей.

Условия механообработки углей оказывают влияние на функциональный состав выделенных ГК (табл. 4). Содержание фенольных и карбоксильных групп в ГК, выделенных из углей после механообработки, повышается за счет реализации механизма радикального окисления в присутствии перкарбоната натрия (образец 4).

Кислотно-щелочное равновесие в системе реагентов изменяется при добавлении минеральных солей, что оказывает влияние на функциональный состав ГК. Дигидроортофосфат аммония и сульфат аммония проявляют кислотные свойства и снижают величину pH, что, очевидно, приводит к уменьшению в составе ГК из ОУ фенольных и карбоксильных групп при ароматическом кольце [26].

В ГК из БУ наблюдается значительный рост содержания фенольных и карбоксильных групп после механообработки с комплексом ОЩР и минеральными солями, что может быть связано с более интенсивными окислительными процессами.

Методом капиллярного электрофореза в водорастворимых ГВ определяли содержание катионов и анионов (рис. 2). В ГВ, выделенном 0.1 М NaOH из ОУ и БУ, обнаружено высокое содержание Na⁺, в меньшем количестве присутствуют ионы Mg²⁺ и Ca²⁺ (см. рис. 2, а, б).

При механообработке углей с комплексом ОЩР, содержащих помимо гидроксида натрия пирофосфат натрия и перкарбонат натрия, содержание ионов Na⁺ в ГВ из ОУ увеличивается в 5.7 раз, в ГВ из БУ – в 3.5 раза по сравнению с ГВ, полученными без механообработки

(образец 1).

Добавки хлорида кальция и сульфата магния в процессе механообработки углей приводят к перераспределению катионов в выделенных ГВ [17]. Концентрация ионов Na⁺ при этом снижается за счет замещения их в структуре ГК на ионы Ca²⁺ и Mg²⁺. Содержание ионов Ca²⁺ в образце 7 возрастает в 6 раз по сравнению с ГВ, полученным без механообработки (образец 1). Значения концентрационных констант обмена Na–Ca и Na–Mg в ГВ свидетельствует о преимущественной сорбции ионов кальция и значительной подвижности ионов натрия. Механообработка углей с сульфатом магния приводит к снижению в составе ГВ содержания ионов Ca²⁺, что объясняется реакциями ионного обмена.

Концентрация ионов SO₄^{2–} повысилась в образцах ГВ, выделенных из углей после механообработки с сульфатами аммония (см. рис. 2, в). Наибольший рост концентрации ионов SO₄^{2–} наблюдалось в ГВ из ОУ. При механообработке углей с добавкой сульфата магния концентрация ионов SO₄^{2–} в ГВ (образец 6) остается на уровне концентрации в ГВ, полученном без механообработки (образец 1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате механохимической обработки БУ повышается выход водорастворимых ГВ и ГК, снижается молекулярная масса ГК, в их структуре уменьшается доля алифатических фрагментов и увеличивается содержание карбоксильных и фенольных групп.

При механообработке углей с комплексом ОЩР и добавками дигидроортофосфата аммо-

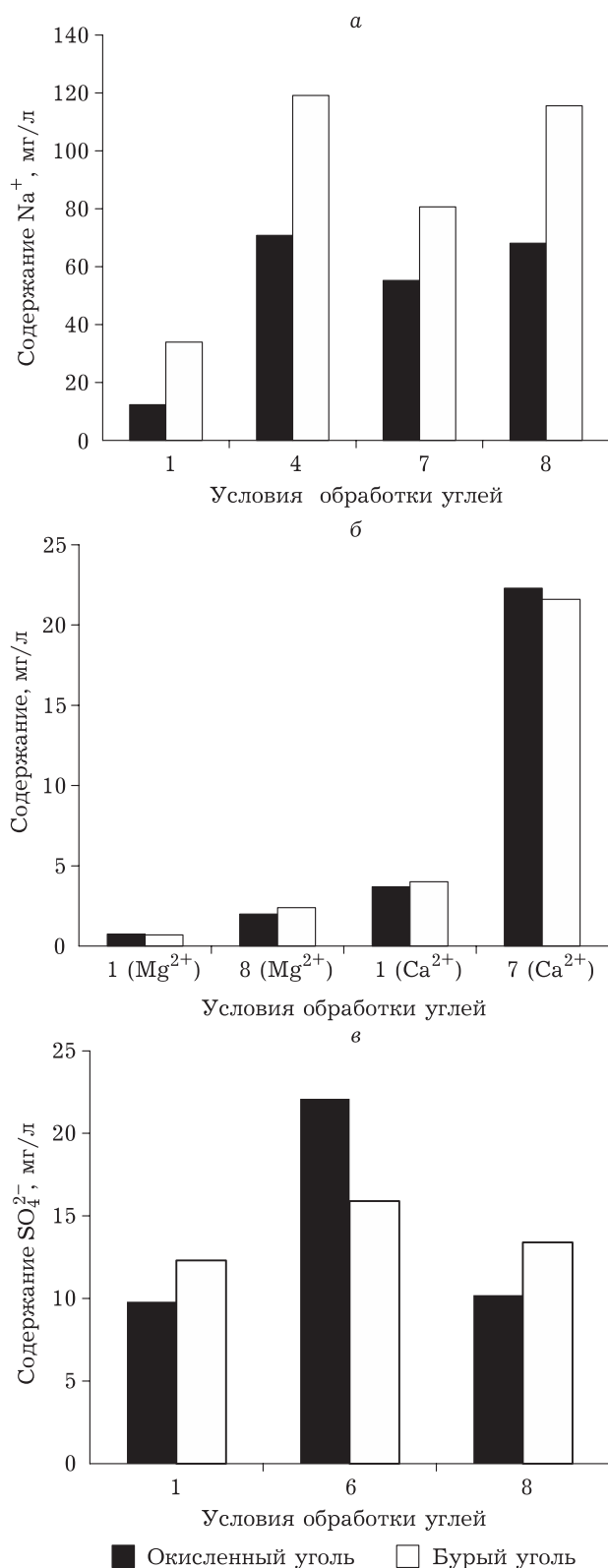


Рис. 2. Содержание ионов натрия (а), магния и кальция (б), SO_4^{2-} (в) в гуминовых веществах, полученных без механообработки и выделенных из углей после механообработки с комплексом окислительно-щелочных реагентов и $CaCl_2$ и $MgSO_4$. Условия обработки приведены в табл. 2.

ния и сульфата аммония в системе изменяется кислотно-щелочное равновесие, что приводит к уменьшению в составе ГК карбоксильных групп при ароматическом кольце и углеводородных фрагментах.

Механообработка углей с комплексом ОЦР и добавками минеральных солей сопровождается ионообменными процессами. В составе водорастворимых ГВ снижается содержание катионов Na^+ и повышается концентрация катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} . В образцах ГВ, выделенных из углей после механообработки с сульфатом аммония увеличивается концентрация ионов SO_4^{2-} .

Работа выполнена в рамках Государственного задания Институту химии нефти СО РАН при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Urazova T. S., Bychkov A. L., Lomovskii O. I. Sorption capacity of lignocellulosic materials toward humic acids // Russ. Chem. Bull. 2015. Vol. 64, No. 5. P. 1183–1188.
- 2 Куликова Н. А., Филиппова О. И., Перминова И. В. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к проросткам пшеницы в условиях водного дефицита // Вестн. Московского ун-та. Серия 17: Почвоведение. 2018. № 2. С. 35–39.
- 3 Куликова Н. А., Филиппова О. И. Защитное действие гуминовых веществ по отношению к проросткам пшеницы в условиях неблагоприятных температур // Агрохим. вестн. 2018. № 2. С. 33–36.
- 4 Куликова Н. А., Перминова И. В., Лебедева Г. Ф. Связывание атразина гумусовыми кислотами некоторых почв // Почвоведение. 2003. № 10. С. 1207–1212.
- 5 Аброськин Д. П., Фуентес М., Гарсиа-Мина Х. М., Кляйн О. И., Сеник С. В., Волков Д. С., Перминова И. В., Куликова Н. А. Влияние гуминовых кислот и их комплексов с железом на функциональное состояние растений, выращенных в условиях дефицита железа // Почвоведение. 2016. № 10. С. 1167–1177.
- 6 Schnitzer M. Humic substances: Chemistry and reactions / Soil Organic Matter. Schnitzer M., Khan S. U. (Eds.). In: Development of Soil Science. 1978. Vol. 8. P. 1–64.
- 7 Sire J., Klavins M., Kreismanis J., Jansone S. Impact of the process of isolating humic acids from peat on their properties // Can. J. Civil Eng. 2009. Vol. 36, No. 2. P. 345–355.
- 8 Song G., Hayes M., Novotny E., Simpson A. Isolation and fractionation of soil humin using alkaline urea and dimethylsulphoxide plus sulphuric acid // Naturwissenschaften. 2011. Vol. 98. P. 7–13.
- 9 Филиппова О. И., Куликова Н. А., Бычкова Я. С., Воликов А. Б., Перминова И. В. Замедленное высвобождение азота из гуминовых веществ, модифицированных аминоканосиланами // Проблемы агрохимии и экологии. 2015. № 1. С. 42–47.
- 10 Томсон А. Э., Наумова Г. В., Жмакова Н. А. Развитие исследований в области окислительно-гидролитической деструкции торфа // Химия твердого топлива. 2017. № 5. С. 53–59.

- 11 Yan S., Zhang N., Li J., Wang Y., Liu Y., Cao M., Yan Q.-J. Characterization of humic acids from original coal and its oxidization production // *Scientific Reports*. 2021. No. 11. Art. 15381.
- 12 Болдырев В. В. Механохимия и механическая активация твердых веществ // *Успехи химии*. 2006. Т. 75, № 3. С. 203–216.
- 13 Skybová M., Turčániová L., Čuvarová S., Zubrik A., Hredzák S., Hudymáčová L. Mechanochemical activation of humic acids in the brown coal // *J. Alloys Compd.* 2007. Vol. 434–435. P. 842–845.
- 14 Turčániová L., Baláž P. Reactivity of coal activated by mechanochemical treatment // *Journal of Materials Synthesis and Processing*. 2000. Vol. 8, No. 5. P. 365–367.
- 15 Boldireva E. V. Mechanochemistry of inorganic and organic systems: What is similar, what is different? // *Chem. Soc. Rev.* 2013. Vol. 42. P. 7719–7738.
- 16 Скрипкина Т. С., Бычков А. Л., Тихова В. Д., Ломовский О. И. Твердофазные механохимические реакции гуминовых кислот бурого угля с перкарбонатом натрия // *Химия твердого топлива*. 2018. № 6. P. 16–21.
- 17 Савельева А. В., Иванов А. А., Юдина Н. В. Влияние структурных характеристик гуминовых кислот на эффективность взаимодействия с поливалентными металлами // *Химия раст. сырья*. 2013. Т. 86, № 4. С. 592–597.
- 18 Юдина Н. В., Савельева А. В., Линкевич Е. В. Изменение состава гуминовых кислот при механохимическом воздействии на торф и уголь // *Химия твердого топлива*. 2019. № 1. С. 34–40.
- 19 Юдина Н. В., Савельева А. В., Мальцева Е. В., Ломовский О. И. Твердофазные механохимические реакции гуминовых кислот // *Химия уст. разв.* 2016. Т. 24, № 2. С. 263–268.
- 20 Юдина Н. В., Савельева А. В., Ломовский О. И. Поверхностно-активные свойства и биологическая активность механоактивированных гуминовых кислот, выделенных из торфа // *Химия уст. разв.* 2019. Т. 27, № 4. С. 437–442.
- 21 Пройдаков А. Г. Гуминовые кислоты из механообработанных углей (обзор) // *Химия твердого топлива*. 2009. № 1. С. 13–19.
- 22 Пройдаков А. Г., Калабин Г. А. Окисление углей в процессе механообработки // *Химия твердого топлива*. 2009. № 2. С. 28–36.
- 23 Пройдаков А. Г., Полубенцев А. В., Кузнецова Л. А. Гуминовые кислоты из бурых углей, механически обработанных в присутствии воздуха // *Химия уст. разв.* 2005. Т. 13, № 4. С. 641–647.
- 24 Skripkina T. S., Bychkov A. L., Tikhova V. D., Smolyakov B. S., Lomovsky O. I. Mechanochemically oxidized brown coal and the effect of its application in polluted water // *Environ. Technol. Innov.* 2018. Vol. 11, No. 8. P. 74–82.
- 25 Юдина Н. В., Мальцева Е. В., Смирнова А. С., Березина Е. М. Коллоидно-химические свойства и физиологическая активность водорастворимых гуминовых препаратов // *Журнал прикладной химии*. 2016. Т. 89, № 6. С. 812–818.
- 26 Жеребцов С. И., Вотолин К. С., Малышенко Н. В., Смотрина О. В., Дугаржан Ж., Исмагилов З. Р. Оптимальные параметры получения гуминовых кислот из бурых углей с определенным структурно-групповым составом // *Химия твердого топлива*. 2019. № 5. С. 3–11.