

УДК 547.992: 66.081

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СОРБЦИЮ МЕТАЛЛОВ (Co^{2+} , Ni^{2+}) МОДИФИЦИРОВАННЫМ ГУМАТОМ НАТРИЯ

© 2020 г. У. Ж. Джусипбеков^{1,*}, Г. О. Нурғалиева^{1,*}, А. К. Шакирова^{1,**}, З. К. Баяхметова^{1,*}, А. С. Таубаева^{1,*}

¹АО «Институт химических наук имени А.Б. Бектурова», 050010 Алматы, Казахстан

*e-mail: ics_rk@mail.ru

**e-mail: Sh_ainura1029@mail.ru

Поступила в редакцию 14.10.2019 г.

После доработки 15.11.2019 г.

Принята к публикации 30.03.2020 г.

Рассмотрены сорбционные свойства модифицированного сорбента этилендиамин гумата (ЭДА-Г) по отношению к ионам металлов Co^{2+} и Ni^{2+} . Представлены результаты влияния нормы сорбента (0.05–2.0 г), времени процесса (15–120 мин) и концентрации металлов (0.005, 0.05, 0.5 г/л). Выявлено опережающее извлечение кобальта(II) в растворах с низкой и средней концентрацией металлов (0.005–0.05 г/л), а никеля(II) – в растворах с высокой концентрацией катионов (0.5 г/л). На основании данных физико-химических методов анализа можно предположить, что при сорбции металлов $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Ni}(\text{II})$ сорбентом происходит процесс комплексообразования с сорбентом.

Ключевые слова: гуминовые вещества, сорбция, модифицированный сорбент, ионы кобальта и никеля

DOI: 10.31857/S0023117720040040

Гуминовые вещества (ГВ) – природные органические соединения, в состав которых входит от 50 до 90% органического вещества торфа, углей, являются смесью высокомолекулярных веществ сложного строения, замещенных различными функциональными группами, и относятся к экологически чистым, не токсичным, дешевым органическим соединениям природного происхождения с сорбционными свойствами [1, 2]. Благодаря своему химическому строению гуминовые вещества могут подвергаться химической модификации, обеспечивать способность образовывать стабильные комплексы с катионами тяжелых металлов [3]. Одним из эффективных путей создания новых сорбентов на основе гуминовых соединений (ГС) является проведение химической модификации таким способом, после которого усиливаются уже имеющиеся свойства и появляются новые.

В литературе представлены методы метилирования ГВ. Модификацию проводили с использованием метилирующих агентов: диазометана [4, 5], метилиодида в присутствии окиси серебра, метанола в присутствии HCl или BF_3 [6] и диметилсульфата [7]. При помощи диазометана в эфирном растворе происходило метилирование как фенольных гидроксидов, так и карбоксильных групп. Варьируя методы метилирования и последующей обработки производного, определяли со-

держание карбоксильных, фенольных и спиртовых групп в структуре ГВ. В работах [8, 9] проводили опыты метилирования с помощью диметилсульфата, что приводило к модификации фенольных и спиртовых групп в ГВ. При метилировании метанолом протекает реакция по их карбоксильным группам.

Модификацию ГВ проводили триметилсилилированием с последующей регистрацией и обработкой ²⁹Si-ЯМР-спектров [10]. Согласно экспериментальным данным, реакция триметилсилилирования ГВ протекает с замещением силильной группы протонов в различных функциональных группах ($-\text{OH}$, $=\text{NH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$). Это приводит к дезинтегрированию ГВ. Модификация ГВ путем силилирования позволяет регистрировать ЯМР-спектры с более высоким разрешением пиков [11].

В работе [12] поглощающий композит получали полимеризацией в водном растворе акриловой кислоты и акриламида с использованием $\text{N,N}'$ -метил-бисакриламида в качестве агента попеременной сшивки и персульфата аммония в качестве инициатора в присутствии гумата натрия и каолина. Исследовали скорость набухания и влияние различных солевых растворов и pH внешних растворов на абсорбцию воды сверхпоглощающими композитами. Результаты показали, что композиты, содержащие 20% гумата натрия, а

также 30% каолина, проявляют максимальную абсорбцию воды – 450 и 39 г/л в 0.9%-ном растворе NaCl.

Многочисленными исследованиями была проведена модификация ГК синтетическими полимерами. Реакции привитой сополимеризации и сополиконденсации являются основными методами введения синтетических полимеров в состав природных полимеров [13, 14]. Были проведены работы по прививке виниловых мономеров, таких как акрилонитрил, метилметакрилат акриловой кислоты, акриламид, простые виниловые эфиры, на гуминовую кислоту (ГК). Прививку осуществляли путем сополимеризации в водно-органической и водной среде при разных pH, в присутствии перекисных или окислительно-восстановительных инициаторов, тем самым создавая на ГК активные центры, на которых происходит полимеризация мономеров. Полученные привитые сополимеры ГК – эффективные структурообразователи почв, оказывают высокий ростостимулирующий и удобряющий эффект [15]. В работе [16] изучена сополиконденсация ГК с малеиновым ангидридом в различных диполярных апротонных растворителях в присутствии минеральных кислот. Сополимеры малеинового ангидрида могут вступать в различные химические реакции благодаря высокой реакционной способности ангидридных групп.

В настоящее время наибольший интерес вызывают модифицированные формы гуминовых соединений, которые могут эффективно связывать тяжелые металлы, образуя нерастворимые комплексные соединения [17]. В связи с этим исследования комплексообразования и сорбционных свойств гуминовых соединений с тяжелыми металлами весьма актуальны.

Соединение кобальта и никеля относится к растворимым солям, а ионы Co^{2+} , Ni^{2+} токсичны и способны к концентрированию и накоплению в живых организмах. В связи с этим необходима очистка воды, в том числе сточных вод, от указанных катионов.

МЕТОДЫ АНАЛИЗА

В исследовании были использованы известные методы определения физико-химических свойств сорбентов: инфракрасная спектроскопия (ИКС), атомно-абсорбционная спектрофотометрия (ААС), сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрофотометре “Perkin Elmer Spectrum 100” и на двухлучевом спектрофотометре “Specord M-80” в спектральной области 225–4000 cm^{-1} . Образцы для исследования готовили по стандартной методике запрессовки с KBr. Перед снятием ИК-спек-

тров исследуемое вещество в количестве 0.4–1.0 мг вводилось в навеску бромистого калия и прессовалось в таблетку.

Электронные микроскопические снимки образцов были выполнены на СЭМ фирмы JEOL (Япония) марки “JXA-8230” и на модели FEI “QUANTA 250 FEG” (Нидерланды), в котором одновременно работает EDAX-устройство (рентгеноспектральный микроанализатор). EDAX-устройство может работать одновременно на СЭМ, который сочетает в себе элементный и структурный анализы.

Выход гуминовых кислот в исследуемых образцах определяли по ГОСТу 9517-94 [18], зольность – ГОСТу 11022-95 [19], влагу – ГОСТу 11014-2001 [20].

Определение содержания металлов в растворах проводили на ААС фирмы “Perkin Elmer Analyst 400” (США) и марки “ICE 3000 Series” (США).

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для работы использовали гумат натрия, полученный экстракцией из бурого угля Шубаркульского месторождения (Республика Казахстан, Алматинская обл.) со следующими характеристиками: выход гуминовых кислот (HA^{daf}) – 55.3%; влажность (W^a) – 18.9%; зольность (A^a) – 25.8%; средний показатель отражения витринита ($R_{o,s}$) составляет 1.12%, (σ_R) – 0.04%; высшая теплота сгорания на влажное беззольное состояние (Q_s^{daf}) – 22.9 МДж/кг; выход летучих веществ на сухое беззольное состояние (V^{daf}) – 46%.

Модификацию гумата натрия проводили с применением этилендиамина при температуре 30°C и продолжительности процесса 48 ч. Получен модифицированный этилендиамином гумат (ЭДА-Г) со следующими характеристиками, мас. %: выход гуминовых кислот (HA^{daf}) 54.0; влажность (W^a) 18.0; зольность (A^a) 28.0. По классификации IUPAC, модифицированный сорбент имеет пористую структуру с удельной поверхностью, равной 450 m^2/g ; общим объемом пор 0.23 cm^3/g ; диаметром пор 25.1 нм, что указывает на наличие в пористой структуре образца достаточного количества микропор. Механическая прочность модифицированного сорбента ЭДА-Г (D) равна 89%. Полученный сорбент выдерживает три цикла регенерации без потери физико-химических и сорбционных свойств.

Для изучения сорбционных свойств полученного сорбента были выбраны соли металлов $Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ и $NiSO_4 \cdot 6H_2O$. К определенному объему раствора соли с определенной концентрацией металлов, которая варьировалась

от 0.005 до 0.5 г/л, прибавляли навески сорбента (0.05; 0.10; 0.25; 0.50; 1.0; 1.5; 2.0 г), соотношение Т : Ж = 1 : 50, и встряхивали в водяном встряхивателе при комнатной температуре 25°C в течение 15–120 мин. Далее содержимое флаконов центрифугировали в течение 30 мин при 6000 об/мин и затем фильтровали. Остаточную концентрацию металлов в фильтрате определяли на атомно-абсорбционном спектрографе (ААС).

Степень сорбции (R , %) находили по разности исходной и равновесной концентрации растворов металлов, которую определяли на ААС и рассчитывали по формуле

$$R = \frac{C_o - C_p}{C_o} \cdot 100\%,$$

где C_o – начальная концентрация ионов металла в растворе, мг/л; C_p – концентрация ионов металла в растворе после взаимодействия с сорбентом, мг/л.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представлены результаты по изучению процесса сорбции катионов Co²⁺ и Ni²⁺ гуматом натрия, модифицированным этилендиамином, в водной среде.

Исследовано влияние нормы сорбента (0.05–2.0 г), времени процесса (15–120 мин) и концентрации металлов (0.005; 0.05; 0.5 г/л) на сорбционную способность модифицированного сорбента ЭДА-Г по отношению к ионам двухвалентных металлов.

В табл. 1 и на рис. 1 представлены результаты по влиянию нормы сорбента и времени на степень сорбции катионов Co(II) и Ni(II) в растворе с их содержанием 0.005 г/л. Согласно полученным результатам, повышение нормы сорбента и времени процесса способствует возрастанию сорбционной способности модифицированного гумата по отношению к сорбируемому катиону. Так, при сорбции ионов Co²⁺ из раствора с концентрацией 0.005 г/л Co²⁺ и норме сорбента 0.05 г на 100 г очищаемого раствора в течение 15 мин процесса сорбируется 70.0% катионов (табл. 1). Резкое увеличение степени сорбции до 96% наблюдается при норме сорбента 0.5 г уже при 15 мин процесса. Наибольшее значение степени сорбции в растворе (97.3%) достигается также при норме сорбента 2 г за 15 мин процесса.

Из рис. 1 видно, что при сорбции ионов Ni²⁺ из раствора с их концентрацией 0.005 г/л Ni²⁺ за 15 мин и норме сорбента 0.05 г на 100 г очищаемого раствора степень сорбции составляет 33.5%, при норме сорбента 0.5 г – 76.5%, а при 2 г – 83.9%.

Из полученных данных следует, что в исследуемых условиях сорбент ЭДА-Г проявляет предпо-

Таблица 1. Влияние нормы сорбента и времени на степень сорбции ионов Co(II) при концентрации кобальта 0.005 г/л

Норма сорбента, г	Степень сорбции, %			
	15 мин	30 мин	60 мин	120 мин
0.05	70.0	74.0	79.0	80.0
0.10	98.6	98.7	98.8	98.8
0.25	96.0	97.0	98.5	98.8
0.50	96.0	97.5	98.6	98.9
1.0	97.0	97.8	98.5	99.0
1.5	97.0	98.0	99.0	99.1
2.0	97.3	98.4	99.1	99.4

чтительную сорбционную способность по отношению к катионам Co²⁺.

Влияние нормы сорбента и времени на сорбционную способность ЭДА-Г в растворе с более высокой концентрацией ионов Co²⁺ и Ni²⁺ (0.05 г/л) представлено на рис. 2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что с повышением нормы сорбента и времени степень сорбции катионов кобальт (II) увеличивается (рис. 2,а). Например, в течение 15 мин при норме сорбента 0.05 г на 100 г очищаемого раствора степень сорбции катионов Co²⁺ составляет 44.0%, а через 30, 60 и 120 мин соответственно достигает 46.0, 53.0, 62.0% (рис. 2,а). При дальнейшем повышении нормы сорбента до 0.5 г и времени от 15 до 30 мин степень сорбции увеличивается и составляет соответственно 82.0 и 84.0%, а при 60–120 мин достигает 87.6–91.0%. Степень сорбции кобальта значительно повышается при норме сорбента 2 г на 100 г раствора и за 15 мин процесса составляет 97.3%, за 30–60 мин – 98.4–99.1%, а за 120 мин увеличивается до 99.4%.

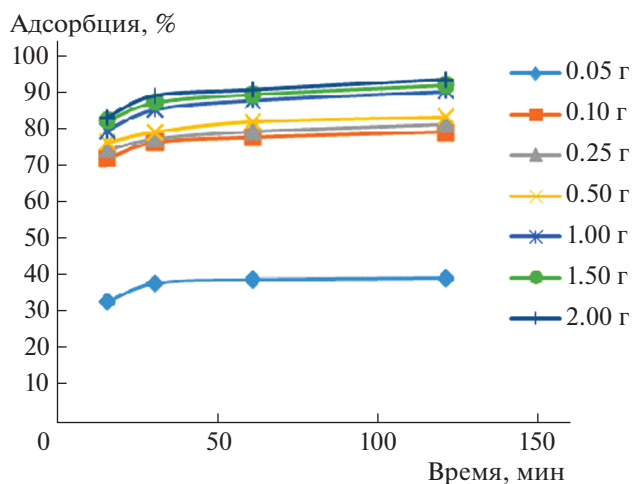


Рис. 1. Влияние нормы сорбента и времени на степень сорбции ионов Ni(II) при концентрации никеля 0.005 г/л.

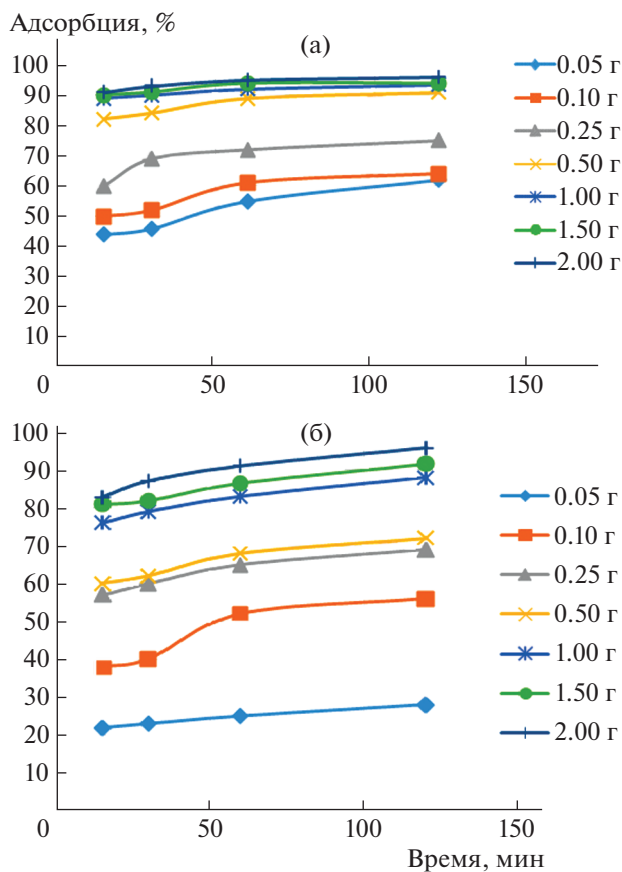


Рис. 2. Влияние нормы сорбента и времени на степень сорбции ионов Co(II) и Ni(II) при концентрации 0.05 г/л: Co(II) – (а), Ni(II) – (б).

Как видно из рис. 2,б, кривые сорбции ионов никеля (II) в исследуемом растворе ($C_{Ni} = 0.05$ г/л) с повышением времени возрастают. Одновременное повышение нормы сорбента и времени процесса увеличивает степень сорбции ионов Ni^{2+} . Так, при повышении нормы сорбента от 0.1 до 2 г и времени от 15 до 120 мин степень сорбции увеличивается с 22.6 до 94.2%. Причем высокая степень извлечения Ni^{2+} наблюдается уже при 15–30 мин процесса. Например, за 15 мин и норме сорбента 0.05 г степень сорбции составляет 22.0%, а за 30, 60 и 120 мин достигает соответственно 23.0; 25.0; 28.5%. При повышении нормы сорбента до 0.5 г и времени от 15 до 30 мин степень сорбции увеличивается и составляет соответственно 61.5 и 63.5%, а при 60–120 мин достигает 68.5–71.5%. Степень сорбции значительно повышается при норме сорбента 2 г и в течение 15 мин процесса и достигает 83.9%, при 30–60 мин – 89.8–92.5%, а при 120 мин степень сорбции увеличивается до 94.2%. Проведенные исследования также показали опережающее извлечение новым сорбентом ионов Co(II) по сравнению с ионами Ni(II).

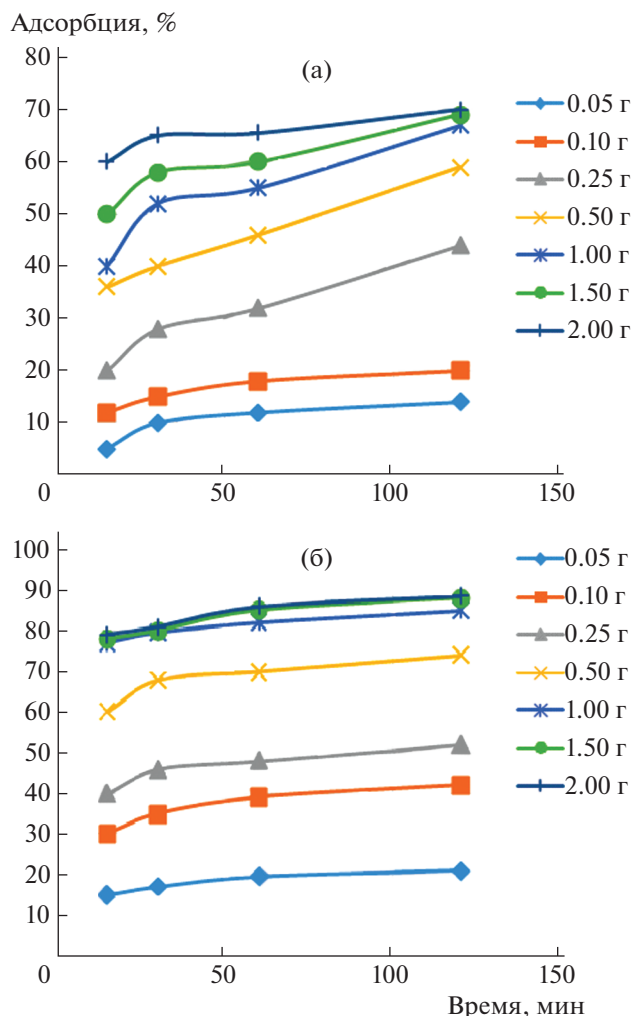


Рис. 3. Влияние нормы сорбента и времени на степень сорбции ионов Co(II) и Ni(II) при концентрации 0.5 г/л: Co(II) – (а), Ni(II) – (б).

Влияние нормы сорбента и времени на сорбционную способность ЭДА-Г в растворе с еще более высокой концентрацией ионов Co^{2+} и Ni^{2+} (0.5 г/л) представлено на рис. 3. Исследование процесса сорбции катионов Co(II) и Ni(II) из раствора с более высокой концентрацией Co^{2+} (0.5 г/л) выявило, что с увеличением расхода сорбента и времени процесса степень извлечения катионов сорбентом повышается. Так, при 15 мин процесса степень сорбции модифицированным сорбентом равна 5.0% и при 120 мин – 14.0% (рис. 3,а), а в случае использования нормы сорбента 2.0 г в течение 15 мин степень сорбции составляет 60.0% и при 120 мин процесса степень сорбции достигает 70.0%. Что же касается сорбции катионов Ni^{2+} , то при 15 мин процесса степень сорбции модифицированным сорбентом равна 15.0%, а при 120 мин – 21.0% (рис. 3,б), а в случае использования нормы сорбента 2.0 г в течение 15 мин степень сорбции

составляет 79.0%, далее при 120 мин процесса степень сорбции достигает 88.6%.

За 15 мин процесса при расходе модифицированного сорбента 0.5 г на 100 г раствора степень сорбции ионов Ni^{2+} на 10% больше, чем катионов в Co , а при норме сорбента 2 г на 100 г раствора — на 19%. Данная закономерность сохраняется во всем исследуемом интервале времени и соотношении Т : Ж.

Исходя из полученных результатов следует, что в концентрированном по содержанию катионов растворе (0.5 г/л) модифицированный сорбент проявляет предпочтительную сорбционную способность по отношению к катионам Ni^{2+} .

Анализ полученных результатов показал, что наибольшая степень сорбции кобальта и никеля проявляется в металлсодержащих растворах низких и средних концентраций. Например, при норме сорбента 2 г на 100 г очищаемого раствора за 15 мин степень сорбций из растворов с $C_{\text{Co}} = 0.005$ и 0.05 г/л равна 97.3%, а из раствора с $C_{\text{Co}} = 0.5$ г/л — 60%. Данная закономерность сохраняется и при очистке никельсодержащих растворов.

Таким образом, сорбционная способность модифицированного сорбента в значительной мере зависит от концентрации сорбируемых катионов. Причем в низкоконтрированных растворах (0.005 и 0.05 г/л) сорбент ЭДА-Г оказывает предпочтительную сорбционную способность по отношению к катионам Co^{2+} , а в концентрированных растворах (0.5 г/л) — по отношению к катионам Ni^{2+} .

Анализ ИК-спектров образцов, выделенных из кобальт- и никельсодержащих растворов, показал присутствие на всех спектрах интенсивных полос поглощения в области 3414–3418 cm^{-1} (рис. 4) и 3102–3225 cm^{-1} в спектрах гумата никеля (рис. 4,б), характерных для колебаний NH- и OH-групп. При этом с ростом концентрации металлов в растворе происходит перераспределение интенсивности этих частот, что обусловлено усилением водородных связей. Кроме того, в спектрах исследуемых образцов со стороны низких частот прописываются новые полосы поглощения: 3111.5 cm^{-1} для гумата кобальта и 2944 cm^{-1} для гумата никеля, характерные для валентных колебаний алифатических CH_2 -групп (кривые 3).

На ИК-спектрах кобальтсодержащего гумата полосы поглощения с частотами 2940 cm^{-1} (рис. 4,а, кривая 2) и 2920 и 2939 cm^{-1} (кривая 3) соответствуют валентным колебаниям атомов водорода, связанных с углеродом в метиленовых группах. Слабовыраженная частота 1704 cm^{-1} , относящаяся к колебаниям карбоксильной группы, смещается в область низких частот 1611, 1613, 1618 и 1384 cm^{-1} с усилением интенсивности. Эти поло-

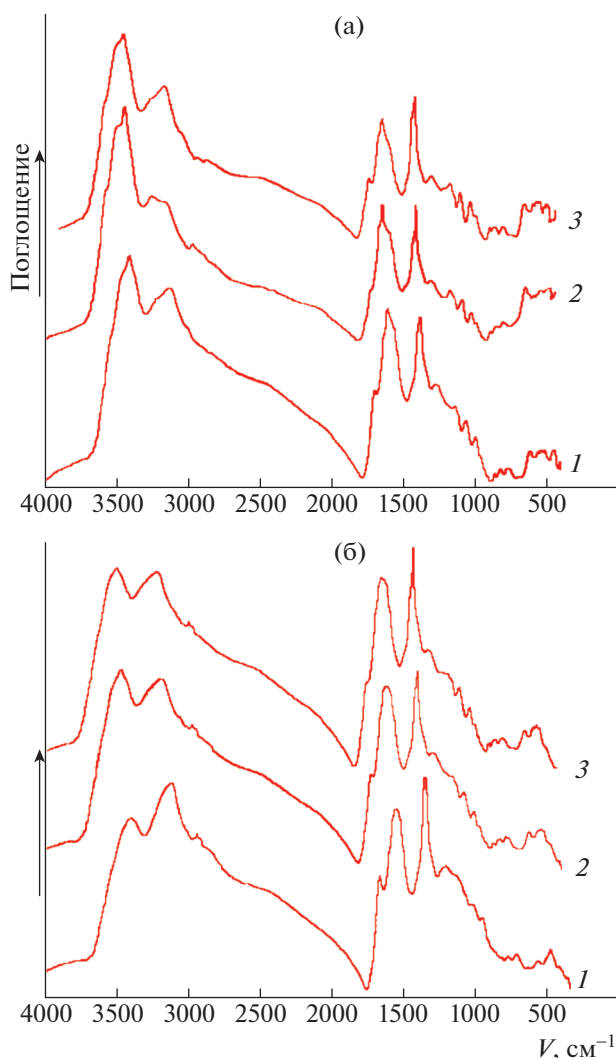


Рис. 4. ИК-спектры образцов, г/л: 1 — 0.005; 2 — 0.05; 3 — 0.5; ЭДА-Г- Co (а), ЭДА-Г- Ni (б).

сы поглощения характеризуют асимметричные и симметричные колебания карбоксилат-аниона. Кроме того, в ИК-спектрах образцов имеется ряд характеристических полос валентных колебаний $\nu\text{C}-\text{O}$ (1258, 1271 cm^{-1}) и $\nu\text{C}-\text{N}$ (1085, 1087, 1088, 1142 cm^{-1}). Появление в спектре кобальтсодержащего гумата частот 411, 412, 416 cm^{-1} , характерных валентным колебаниям связи $\nu\text{Me}-\text{O}$, а также полос поглощения 512, 517 и 525 cm^{-1} , соответствующих колебаниям связи $\nu\text{Me}-\text{N}$, указывает на сорбцию ионов кобальта ЭДА-Г-сорбентом и подтверждает образование связи $\nu\text{Co}-\text{O}$ в образовавшихся комплексах.

На ИК-спектрах никельсодержащих образцов, выделенных при разных концентрациях никеля(II), характеристическая полоса поглощения при 1705 cm^{-1} относится к карбоксильной группе (рис. 4,б, кривая 1), которая с ростом concentra-

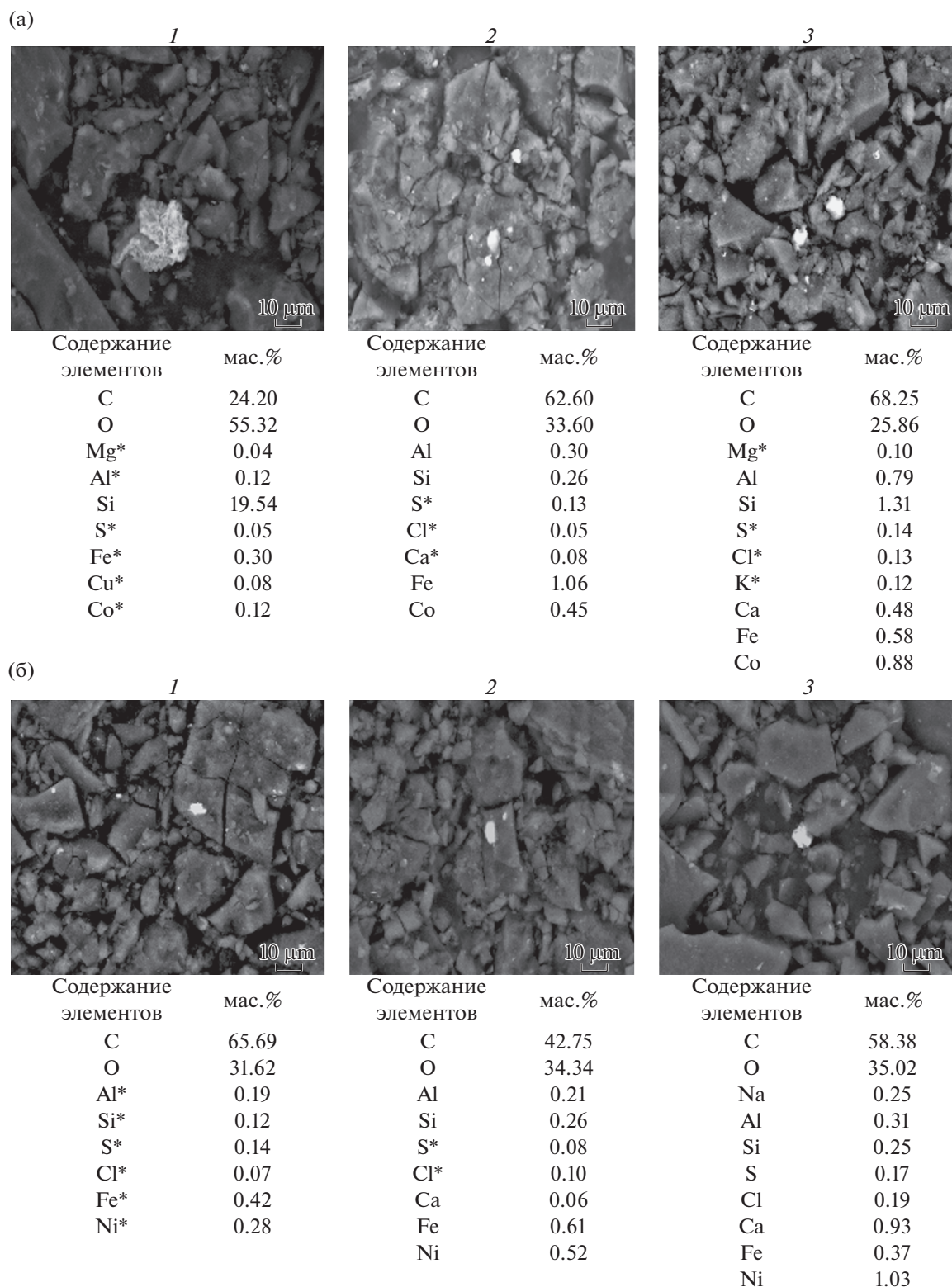


Рис. 5. Микроструктура образцов, г/л: 1 – 0.005; 2 – 0.05; 3 – 0.5; ЭДА-Г-Со (а), ЭДА-Г-Ni (б).

ции катионов Ni^{2+} исчезает (кривые 2, 3), но при этом в спектре образцов появляются новые частоты 1593, 1598 и 1384 см^{-1} , относящиеся к иони-

зированной форме карбоксильной группы, т.е. к карбоксилат-аниону. Не исключено, что две полосы поглощения 1593 и 1598 см^{-1} могут относиться-

ся и к деформационным колебаниям N–H-групп. Наличие интенсивных полос поглощений 1088, 1252, 1276 см⁻¹ связано с колебаниями C–N-связи алифатических аминов, обеспечивающее убедительные доказательства присутствия аминогрупп в исследуемых образцах. Кроме того, в ИК-спектрах образцов ЭДА-Г-сорбента, выделенного после сорбции катионов Ni²⁺, фиксируются новые частоты 536, 537, 538, 619, 620 см⁻¹, характерные колебаниям связей νMe–N и νMe–O, интенсивность которых усиливается с ростом концентрации никеля в растворе (кривые 2, 3). Анализ ИК-спектров подтверждает образование никельсодержащего комплекса.

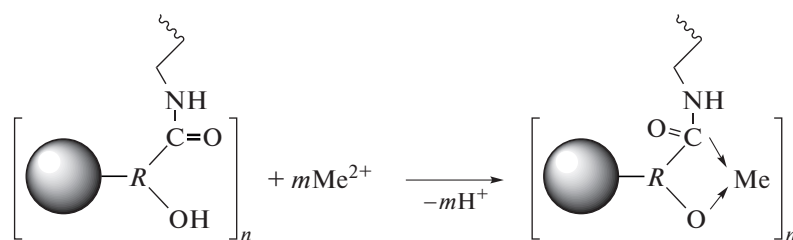
Электронно-микроскопические снимки образцов, выделенных после сорбции при норме сорбента 2.0 г и времени 120 мин процесса при разных концентрациях катионов (Co²⁺, Ni²⁺), представлены на рис. 5.

На микрофотографии образца ЭДА-Г-Со с ростом концентрации катиона Co²⁺ происходит увеличение щелевидных пор и изменение формы поверхности сорбента, возрастает зернистость

сорбента (рис. 5,а). Морфология поверхности представляет собой укрупненные и мелкие частицы темного цвета. Элементный состав ЭДА-Г-Со-образцов показывает, что содержание кобальта составляет 0.12; 0.45; 0.88 вес. %.

На электронно-микроскопическом снимке образца ЭДА-Г-Ni с увеличением концентрации никеля(II) на поверхности возрастает доля крупных кристаллов. На поверхности увеличиваются щели и трещины (рис. 5,б). Данные элементного состава показали, что в исследуемых образцах содержание никеля составило 0.28; 0.52; 1.03 вес. %.

На основании литературных и экспериментальных данных и привлечением методов сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопического анализа выявлено, что связывание модифицированных гуматов с ионами тяжелых металлов (комплексообразование) происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия атома азота аминной группы и атома кислорода гидроксильной OH-группы по следующей схеме:



Таким образом, выявлено, что процесс сорбции ионов Co²⁺ и Ni²⁺ модифицированным этилендиамин гуматом (ЭДА-Г) зависит от нормы сорбента, времени процесса и концентрации катионов. Установлены закономерности сорбции катионов от исследуемых факторов. Показано, что степень сорбции ионов тяжелых металлов модифицированным сорбентом увеличивается: Co²⁺ > Ni²⁺. Методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-спектроскопического анализа установлено комплексообразование модифицированным сорбентом с ионами тяжелых металлов и представлен механизм процесса. Выявлено, что связывание ЭДА-Г-сорбента с катионами происходит за счет донорно-акцепторного взаимодействия атома азота аминной группы и атома кислорода гидроксильной OH-группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Будаева А.Д., Золтоев Е.В., Хантургаева Г.И., Жамбалова Б.С. // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. № 2. С. 251.
2. Erdogan S.A., Baysal A.K., Akba O.R., Hamamci C.T. // Polish of Environ. Stud. 2007. № 5. P. 706.
3. Novak J.P., Kozler J.S., Janus P.J., Cezikova J.S., Tokarova V.S., Madronova L.A. // React. Funct. Polym. 2001. V. 47. P. 213.
4. Arsenie I.S., Boren H.T., Allard B.A. // Sci. Total Environ. 1992. V. 116. P. 275.
5. Almendros G.S., Dorado J.E. // European Journal of Soil Science. 1999. V. 50. P. 294.
6. Noyes T.I., Leenheer J.A. // Geological survey water-supply paper. 1994. P. 208.
7. Stevenson F.J., Goh K.M. // Soil Sci. 1972. V. 113. № 5. P. 397.
8. Arsenie I.S., Boren H.D., Allard B.B. // Sci. Total Environ. 1992. V. 116. P. 286.
9. Briggs G.C., Lawson G.J. // Fuel. 1970. V. 49. P. 101.
10. Herzog H.D., Burba P.S., Buddrus J.V. // Anal.Chem. 1996. V. 354. № 3. P. 402.
11. Dec J.F., Haider K.G., Shaffer A.A. // Environ. Sci. Technol. 1997. V. 31. P. 3134.
12. Hua Shui-bo, Zheng Yi-an, Wang Ai-qin // Polym. Mater. Sci. Technol. 2008. № 7. P. 204.

13. Аккулова З.Г., Утегенова А.С., Жубанов Б.А., Амирханова А.К., Карабаев К.У. // Изв. НАН РК. Сер. хим. 2004. № 5. С. 231.
14. Утегенова А.С., Аккулова З.Г., Амирханова А.К., Жакина А.Х., Сулейменова А.А. // Материалы международной науч. конф. "Взаимодействие гуминовых кислот с простыми виниловыми эфирами". Караганда: Изд-е КарГУ, 2005. С. 326.
15. Сафонов С.А., Ахмедов К.С. Гуминовые удобрения, теория и практика их применения. М.: Наука, 1967. 125 с.
16. Касаточкин В.И., Нефедова Л.Н., Ларина Н.К. // ХТТ. 1971. № 5. С. 97.
17. Жернакова З.М., Деева Н.Н., Печерских Е.Г., Поляков Е.В. // Вода: химия и экология. 2011. № 6. С. 91.
18. Межгосударственный стандарт ГОСТ 9517-94 (ИСО 5073-85). Топливо твердое. Методы определения выхода гуминовых кислот. М.: Изд-во стандартов, 1996. 9 с.
19. Межгосударственный стандарт ГОСТ 11022-95 (ИСО 1170-97). Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности. М.: Изд-во стандартов, 2007. 6 с.
20. Межгосударственный стандарт ГОСТ 27314-91 (ИСО 589-81). Топливо твердое минеральное. Методы определения влаги. М.: Изд-во стандартов, 2007. 10 с.