

Чурсина Н.А.

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ УГЛЕЙ

N.A. Chursina

### OXIDATIVE DEGRADATION OF COAL

УДК:622.33:542.943

*В данной статье представлен краткий обзор методов окислительной деструкции углей. Рассмотрены способы окисления перманганатом калия, озонолитическая деструкция, окислительная механо-деструкция и другие методы окислительной деструкции, а также окисление как метод предварительной модификации углей перед процессом получения углеродных сорбентов.*

*This article provides a brief overview of the analytical methods of oxidative degradation of coals. We considered the methods of oxidation by potassium permanganate, ozon degradation, oxidation mechanical destruction and other methods of oxidative degradation, as well as oxidation as the method of preliminary modification of coals before the process of producing carbon adsorbents.*

Глубокая переработка твердых горючих ископаемых - важнейшая научная проблема, так как ископаемые угли представляют собой не только топливо, используемое для получения тепловой и электрической энергии, но являются источником органического сырья, необходимого для производства различных химических продуктов и материалов. Это особенно важно в наше время, когда запасы нефти и природного газа продолжают сокращаться.

Состав ископаемых углей довольно сложен и представляет совокупность органических и минеральных веществ, поэтому перед учеными стоят задачи изучения строения органической и минеральной составляющей массы углей и выделения из них чистых индивидуальных соединений. Для решения этих задач используют различные методы деструкции углей.

В данной статье рассматривается окисление, как один из наиболее изученных методов деструкции углей. Окисление - перспективное направление глубокой переработки углей, которое позволяет реализовать химический потенциал углей, не требует высоких давлений и температур и ориентировано в первую очередь на использование некачественных с точки зрения энергетики выветрившихся бурых углей и угольных отходов.

Окисление углей используется в следующих направлениях:

- с целью установления химического строения ископаемых углей;
- для разработки перспективных технологических процессов получения ценных кислородсодержащих соединений, таких как поликарбоновые, бензолкарбоновые кислоты и др.
- в качестве метода воздействия на органическую массу углей (ОМУ) с целью повышения их растворимости;
- для повышения реакционной способности углей в различных процессах переработки;

- для повышения выхода гуминовых кислот;
- в качестве метода предварительной модификации структуры ОМУ для улучшения процесса получения углеродных сорбентов и др.

Из ряда используемых окислителей наиболее часто при окислении углей применяются следующие: кислород воздуха, озон, перекись водорода, азотная кислота, олеум, перманганат калия, хлорная кислота, оксид меди, уксусный ангидрид в смеси с азотной кислотой и др.

Окислительная деструкция (ОД) относится к жестким методам химического воздействия. В зависимости от условий происходит деструкция, как надмолекулярной структуры угля так и угольного каркаса в целом.

**Окисление перманганатом калия в щелочной среде** является одним из наиболее общепринятых методов и широко применялся в лабораторных исследованиях в 60-80-х годах XX века [1]. По этому методу первичные спирты и альдегиды окисляются в соответствующие кислоты, алифатические боковые цепи в ароматических и гетероциклических соединениях окисляются до карбоксильной группы (образуются калиевые соли соответствующих кислот). При окислении металльных групп в ароматических метил-кетонах образуются ароматические  $\alpha$ -кетокислоты [2].

Окисление углей различной степени метаморфизма перманганатом калия в щелочной среде было широко исследовано в работах [3-9].

Было установлено [3], что при окислении перманганатом калия в щелочной среде выветрившегося гумусового бурого угля месторождения Кара-Кече при температуре 75°C и времени окисления 4 часа выход водорастворимых поликарбоновых кислот составил 82,4%, в том числе щавелевой кислоты 43% на органическую массу угля.

Авторами [4] была выделена сумма бензолкарбоновых кислот из смеси водорастворимых поликарбоновых кислот в количестве 41,5 % от исходной смеси. Выделено и идентифицировано шесть бензолкарбоновых кислот, %: фталевая - 5,7; терефталевая - 0,5; тримеллитовая - 5,0; гемимеллитовая - 5,0; тримезиновая - 7,8; прениновая - 5,8%. В виде меллитата аммония из исходной смеси водорастворимых кислот выделена и идентифицирована меллитовая кислота с выходом 4,9%, которая используется для получения термо- и радиационно-стойких полимерных материалов [5]. В пересчете на сумму бензолкарбоновых кислот ее выход составил 11,8%. Этот метод пригоден для получения щавелевой и меллитовой кислот [6].

В работах [7,8] исследовали состав и выход продуктов окисления перманганатом калия в щелочной среде неокисленного и окисленного в природных условиях (выветривавшегося) образцов бурого угля. Авторами [8] идентифицированы в продуктах окисления неокисленной и окисленной проб бурого угля бензолкарбоновые кислоты и двухосновные алифатические кислоты до СЮ. Суммарный выход алифатических кислот, в том числе щавелевой кислоты, был более высокий из окисленной в природных условиях пробы угля.

В результате проведенных исследований [7] из продуктов окисления выветрившегося гумусового бурого угля месторождения Кара-Кече идентифицировано 11 алифатических и бензолкарбоновых кислот. Разделение водорастворимых поликарбоновых кислот через бариевые соли и на катионите КУ-2 [9] позволило выделить щавелевую кислоту в чистом виде.

Метод окисления перманганатом калия применяется при исследовании структуры гуминовых кислот (ГК). Этот метод хорошо разработан, не требует применения высоких температур. Окисление проводится при температуре не выше 30°C, в течение времени до 72 часов. Окончание реакции определяется по установлению стабильного бурокоричневого цвета реакционной массы [10].

В результате окисления ГК перманганатом калия образуются в основном различного вида кислоты. Основную часть идентифицированных кислот составляют бензолтри- и бензолтетракарбоновые кислоты. В пересчете на общий выход поликарбоновых кислот выход бензолкарбоновых кислот колеблется от 27,6 до 57,8%. Суммарный их выход увеличивается у гуминовых кислот окисленных каменных углей с повышением стадии метаморфизма и у окисленного бурого угля по сравнению с неокисленным. Выход меллитовой кислоты 3,2-11,5%, причем для окисленных каменных углей он повышается со стадией метаморфизма [6,10]. Авторы [11] особо отмечают, что выход меллитовой кислоты из образца торфа, где нет высокого содержания конденсированных ароматических систем, одинаков с выходом из ГК окисленного тощего угля, где большое содержание и конденсированность ароматических систем. Такое отсутствие закономерностей авторы объясняют влиянием кислородных функциональных групп и их различным пространственным положением, обуславливающим различный характер продуктов окислительной деструкции гумино-вых кислот.

В продуктах окислительной деструкции ГК идентифицированы три основные группы органических кислот: алифатические дикарбоновые кислоты нормального строения, ароматические моно-, ди- и поликарбоновые кислоты и ароматические оксикарбоновые кислоты. Алифатические дикарбоновые кислоты представлены в основном щавелевой и молочной кислотой. Причем компонентный состав выделенных кислот и их соотношение различен у бурых углей различных месторождений [10].

Учитывая, что образование бензолкарбоновых кислот возможно за счет окисления ароматических

и хиноидных структур, авторы [10] сделали вывод о структурных особенностях ГК. Они предположили наличие в ГК малоконденсированных или частично замещенных бензолных ядер с боковыми цепями и группами, а также участков с ослабленными связями. К последним относятся простые или циклические кислородные мостики, алифатические цепи, соединяющие ароматические кольца, а также гетероатомы и нафтеновые циклы.

**Окисление углей азотной кислотой.** Метод окисления углей азотной кислотой широко применялся 60-80-х годах прошлого столетия при изучении строения твердых горючих ископаемых различной природы [12]. В настоящее время этот метод почти не применяется, т.к. продукты окислительной деструкции гидролизуются в кислой среде и могут вступать во взаимодействие друг с другом и с побочными продуктами окисления, искажая нативную картину и давая неоднозначные результаты. Окисление бурого угля азотной кислотой осложняется такими нежелательными явлениями, как выделение в результате реакции окислов азота.

При двухстадийном окислении газового угля Донецкого бассейна азотной кислотой на первой стадии и перманганатом калия на второй получено до 47% ароматических поликарбоновых кислот [13]. Показано, что из бурого угля месторождения Агулак Кавакского бурогоугольного бассейна после предварительной термokatалитической обработки при 650°C в присутствии  $AlCl_3$  и последующей двухступенчатой окислительной деструкции можно получить меллитовую кислоту с выходом до 32,2% на ОМУ термopодукта [14].

**Окисление углей перекисью водорода** используется с целью перевода органической массы углей в водорастворимые продукты. В работе [15] разработан эффективный способ перевода в водорастворимые продукты до 99% ОМУ. Процесс окисления завершается в течение 10 минут при концентрации перекиси водорода 2,5-8,4%, ОМУ окисляется полностью до отделения минеральной части. Содержание карбоксильных групп в высушенном водорастворимом продукте увеличивается в 1,2 раза, карбонильных - в 1,4 раза. Содержание фенольных групп уменьшается в 1,4 раза. Авторы отмечают бурное выделение газа в первые минуты после начала реакции.

Предложена совмещенная технология процессов окислительной отбелки восков и получения окисленных гуматных реагентов путем однократной обработки ископаемого бурого угля перекисью водорода [16].

Были проведены эксперименты по щелочному гидролизу раствором едкого натра образцов бурого угля и их окислению в щелочной среде в присутствии перекиси водорода. При обработке бурых углей раствором гидроксида натрия удалось перевести в растворимое состояние 60% их ОМУ, а в результате окисления около 82%. При этом оксидаты наряду с гуминовыми кислотами включали также в свой состав биологически активные водорастворимые поликарбоновые кислоты (17,2%). Об уровне

биологической активности полученных образцов судили по результатам микровегетационного опыта. Результаты эксперимента показали, что оксидат угля активнее его щелочного гидролизата. Так, прирост надземной части кукурузы в сравнении с контролем для оксидата составил 28%, а для гидролизата 21%, прирост корней проростков кукурузы – соответственно 45 и 36%. Разработан способ и технология получения нового гуминового препарата "Бурогумин", основанный на окислении бурого угля [17].

Озонолитическая **деструкция** ОМУ - этому методу в настоящее время посвящено большинство работ по окислению углей. Процесс озонирования проводится в мягких условиях, поскольку озон отличается высокой химической активностью по отношению к углеводородам различных классов, в частности, озон является специфическим реагентом по кратным связям в непредельных соединениях [18]. В работе [19] сделан вывод, что ископаемые, органическое вещество которых имеет более высокий показатель Н/С, обладают

большой реакционной способностью по отношению к озону. У таких углей, очевидно, обеспечивается большая стерическая доступность молекул озона к наиболее реакционноспособным центрам, которыми являются С = С - связи в непредельных и ароматических фрагментах, вследствие низкой степени их экранирования периферийными кислородсодержащими группами.

Известно, что ведущая роль в структуре бурого угля отводится водородным связям и донорно-акцепторным взаимодействиям [20], поэтому можно полагать, что озонирование приводит к частичной деструкции ОМУ на фрагменты меньшей молекулярной массы с формированием новых межмолекулярных и межфрагментарных невалентных взаимодействий [21,22].

Механизм окисления озоном разных классов углеводородов различен. ОМУ углей представляет конгломерат различных углеводородов, связанных между собой водородными, донорно-акцепторными и другими связями. В состав ОМУ входят алкил-, нафтено- и полиароматические фрагменты. Поэтому предполагают два направления процесса озонлиза углей: электрофильное присоединение к конденсированным ароматическим структурам с последующим раскрытием цикла и радикально-цепное окисление ароматических и насыщенных структур ОМУ. Происходящая при этом мягкая окислительная деструкция макро-молекулярного каркаса ОМУ должна способствовать повышению растворимости углей. Это предположение было подтверждено при исследовании реакционной способности бурого угля Канско-Ачинского бассейна (КАБ) и липтобиолитового угля Барзасского месторождения при их озонировании в процессах терморастворения в тетралине [23]. В данной работе было изучено влияние предварительного озонирования угля на процесс его термического растворения в тетралине. Предварительный озонлиз сопровождался существенным преобразованием ОМУ, что способствовало повышению растворимости угля в тетралине в области 350-375°C. В составе образующихся жид-

ких продуктов снижалась доля высоко-молекулярных компонентов, при этом жидкие продукты обогащались легкими фракциями.

Обработка углей озono-кислородными и озono-воздушными смесями приводит к изменению состава, структуры и реакционной способности ОМУ.

Метод предварительного озонирования бурого угля КАБ исследовали в процессах гидрогенизации и пиролизе в смеси с полиэтиленом [24]. Бурый уголь подвергался обработке озono-кислородной смесью в интервале 25-100°C в течение 1-8 ч. При озонировании бурого угля образуются карбоксильные функциональные группы. Этот вывод подтверждает данные [25], где было показано, что озонирование бурого угля КАБ при 25°C в течение 1,5 ч сопровождалось существенным увеличением содержания в нем карбоксильных групп, обладающих сравнительно невысокой термической стабильностью.

Авторы работы [24] делают вывод, что использование в процессе совместного пиролиза с полиэтиленом (температура 3 80-43 0°C) предварительно озонированных образцов бурого угля КАБ приводит к увеличению степени конверсии ОМУ. Сделан вывод, что предварительное озонирование угля увеличивает его способность инициировать образование реакционноспособных центров, интенсифицировать реакции деполимеризации макромолекул синтетических полимеров при совместных термических превращениях. Более высокую реакционную способность проявляют образцы, подвергнутые длительному озонированию при 100°C, в которых повышается общее содержание кислорода и кислородсодержащих функциональных групп, обладающих невысокой термической стабильностью. Газообразные продукты термического разложения исходных и озонированных образцов угля состоят в основном из оксидов углерода, воды, метана и водорода. Показано, что наиболее заметное влияние предварительное озонирование бурого угля КАБ оказывает на процесс образования диоксида углерода и практически не оказывает влияние на образование метана [24].

Функциональный состав озонированного бурого угля отличается снижением содержания фенольных и приростом карбоксильных групп. Эти превращения возможны за счет следующих реакций [18]:

- окисление фенольных групп в хиноидные без раскрытия ароматического цикла, либо в альдегиды и кислоты с его раскрытием;

деструкция бензольных колец через стадию образования озонидов;

радикальное окисление атомарным и молекулярным кислородом (продукты частичного разложения озона) алкильных и нафтеновых заместителей в положении к ароматическому ядру.

Авторы работы [26] сделали вывод, что проведенное ими газофазное озонирование озono-кислородной смесью бурого угля при 25°C в течение 2 часов сопровождалось его мягкой окислительной деструкцией с образованием дополнительного количества экстрагируемого щелочью и полярными растворителями продуктов.

Соединения некоторых переходных металлов, в частности, молибдена, влияют на процесс окислительной деструкции углей. Оставаясь в модифицированном углеродном материале, эти соединения влияют на процессы его дальнейшего превращения. В статье [27] показано, что присутствие оксидов молибдена снижает эффективность взаимодействия углеродноволокнистых материалов с озоном. Уменьшается рост содержания кислородсодержащих, в частности, кислотных групп и снижается сорбционная активность по бензолу. Авторы предположили, что в присутствии оксидов молибдена наряду с реакциями электрофильного присоединения озона к ароматическим ядрам с образованием озонидов возрастает роль реакций радикального окисления без затрагивания ароматических колец.

**Окисление нитробензолом в щелочной среде** - один из наиболее мягких методов окислительной деструкции. Специфическое действие нитробензола как окислителя связано с расщеплением арил-алкильных-эфирных связей, что сопровождается образованием ароматических альдегидов фенольного характера [28].

Авторы данной работы показали, что самой значительной фракцией из продуктов окисления сапропелитов нитробензолом в щелочной среде являются полифункциональные кислоты, причем в этих условиях они представляют фрагменты структуры сапропелита, не претерпевшие значительных изменений в процессе окисления. В низкомолекулярных продуктах деструкции сапропелита установлено присутствие ароматических кислот и альдегидов, дикарбоновых кислот алифатического ряда. Обработка сапропелита нитробензолом в щелочной среде позволила перевести в растворимое состояние значительное количество органической массы угля.

**Окисление бурых углей оксидом меди в щелочной среде** применялось для исследования структуры углей. Оксид меди, как окислитель, является аналогом нитробензола [29]. Окисление вели при температуре 180°C в автоклаве в течение 2-х часов. Были выделены и идентифицированы алифатические ди-карбоновые, бензолкарбоновые и бензолоксикарбоновые кислоты. Из бензолкарбоновых кислот наибольшее содержание имеют бензолтри- и бензол-тетра-карбоновые кислоты. Применение оксида меди для окислительной деструкции ископаемых углей позволило перевести в растворимые продукты реакции (карбоновые кислоты) от 34 до 52% исходного углерода [30,31].

**Окисление угля на медном аноде** - это сложный процесс, проходящий несколько стадий [32]. На первой стадии из ОМУ образуются "регенерируемые гуминовые кислоты", не растворимые в воде и в кислотах. На второй стадии происходит дальнейшее окисление ГК до растворимых поликарбоновых кислот. На 3-ей стадии окисляются поликарбоновые кислоты в двуокись углерода. Причем CO<sub>2</sub> выделяется также при превращении ОМУ в ГК и в поликарбоновые кислоты, то есть на всех трех стадиях процесса окисления. Все три стадии окисления не разграничены во времени и

протекают одновременно, но с различной скоростью [33]. Этими авторами показано, что при окислении майкобинского угля на медном аноде в 3н. растворе едкого натра при плотности тока 6,8 а/дм<sup>2</sup> и температуре 80°C, все три продукта реакции - гуминовые кислоты, поликарбоновые кислоты и CO<sub>2</sub> образуются сразу же после начала электролиза. На соотношение продуктов окисления влияет состав электролита. Так, при весовом отношении №ОН : №<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> =1:0 образующиеся ГК полностью в течение 15 часов окисляются до поликарбоновых кислот (43%) и СО<sub>2</sub> (48%), при соотношении КаОН : №<sub>2</sub>СО<sub>3</sub>=1:6 содержание ГК составило 20% и ПК - 20%, СО<sub>2</sub> -48%.

Окислительная механодеструкция применяется для повышения выхода гуминовых кислот из ОМУ. Известно, что главными источниками получения ГК, широко применяемых в различных областях сельского хозяйства и промышленности, являются бурые и окисленные каменные угли. Лучшее сырье - это угли с зольностью менее 10% и выходом ГК более 85% от ОМУ. Повышение выхода ГК из органической массы углей можно достигнуть путем окисления. Мягкое окисление углей приводит к значительному увеличению кислородсодержащих функциональных групп, что повышает растворимость ОМУ в растворах щелочей, то есть ведет к повышению содержания ГК [1]. В большинстве технологических процессов используются измельченные угли.

Показано, что при интенсивном механическом воздействии на угольное вещество в диспергирующих аппаратах происходит энергетическое воздействие, в результате чего уменьшаются угольные частицы, увеличивается их удельная поверхность и происходит активация ОМУ, приводящая к существенному изменению их физико-химических свойств [34]. Это приводит к повышению реакционной способности механоактивированных углей при их последующей переработке [35]. Основной фактор механоактивации ОМУ - это его деструкция, протекающая через стадию образования свободных радикалов, способных инициировать различные химические реакции. Свободные радикалы образуются за счет разрыва отдельных химических связей [36]. Качественный состав ГК из механообработанных углей отличается от ГК из исходных углей [37]. Выход ГК в зависимости от типа диспергатора увеличивается от 10 до 40%. Кроме того, изменяется состав ГК и их физиологическая активность. Автор предполагает, что это связано с увеличением количества функциональных кислородсодержащих групп, определяющих такую активность ГК.

**Окисление бурых углей молекулярным кислородом и кислородом воздуха** исследовано в работе [38]. Было проведено окисление бурых углей Бабаевского и Александрийского месторождений и выветрившихся бурых углей месторождения Кызыл-Кия. Показано, что воздействие гидродинамических усилий при проведении окисления молекулярным кислородом и кислородом воздуха в гидродинамическом роторно-пульсационном аппарате усиливает процесс окисления углей до ГК. Так, выход ГК

из Кызыл-Кийских углей достигает 99,2% на органическую массу угля. Остаточные угли после извлечения ГК легче окисляются, чем без предварительного их извлечения. При диспергировании и окислении углей наблюдается увеличение количества спиртовых и метиленовых групп с одновременным уменьшением эфирных и метальных групп.

В работах [39,40] были исследованы водорастворимые продукты окисления молекулярным кислородом в водно-щелочной среде бурых углей и их гуминовых кислот. Установлено сходство в качественном и количественном составе одноосновных жирных и бензолкарбоновых кислот, полученных при окислении бурых витринитовых углей различного происхождения и отличие этих кислот, полученных из фюзенитозого угля. Гуминовые кислоты, выделенные из различных витринитовых бурых углей, при окислении дают одинаковый выход водорастворимых поликарбоновых кислот.

Окисление молекулярным кислородом гумусовых углей разной степени метаморфизма (бурый, длинно-пламенный, газовый, жирный, тощий, антрацит) при  $-5^{\circ}\text{C}$  в присутствии гидроксида натрия в диметилсульфиде было проведено в [41]. Установлено, что начальная скорость реакции зависит от марки угля, причем наибольшая скорость окисления наблюдается в начале реакции, а со временем она уменьшается. Угли марок Д и Г окисляются с гораздо большими скоростями, нежели угли марок Т и А. Показано, что количество карбоксильных групп в окисленных образцах увеличилось в 9 раз.

В работе [42] установлено, что процесс окисления начинается на поверхности и потом распространяется вглубь угольной частички. В температурном интервале  $20-100^{\circ}\text{C}$  образуются С-О- группы. При более высоких температурах,  $100-120^{\circ}\text{C}$ , образуются группы О=C-О-. Образование карбонильных групп С= наблюдается лишь в начале процесса окисления [41]. Алифатические структуры более подвержены окислению, чем ароматические до температуры  $150^{\circ}\text{C}$  [43,4].

**При получении адсорбентов** окислительная деструкция применяется как один из методов предварительной модификации углей [45]. Чем ниже степень метаморфизма перерабатываемого угля, тем шире спектр действия сорбционных материалов. Используются угли различных марок: от бурых до антрацита, процессах получения адсорбентов из углей в качестве окислителей-модификаторов используют кислород (воздух) [46], хлорную кислоту [47], азотную кислоту в парах и в водных растворах [48], в смесях с перхлоратной кислотой [49].

Для улучшения процесса получения углеродных сорбентов испытан ряд окислителей:  $\text{O}_2$  (до  $300^{\circ}\text{C}$ ), [50,51], водные растворы  $\text{HNO}_3$  ( $20-100^{\circ}\text{C}$ ) [48], паровые смеси:  $\text{HNO}_3$ ,  $-\text{H}_2\text{O}$  ( $140^{\circ}\text{C}$ ) и  $\text{HClO}_4$ ,  $-\text{H}_2\text{O}$  ( $12-170^{\circ}\text{C}$ ) [52]. Все испытанные окислители увеличивают содержание кислородных функциональных групп (КФГ), изменениям подвергается также пространственная структура угольного каркаса. Роль

активирующего агента играют молекулы диоксида углерода, образующиеся в объеме угля при окислении.

Предварительная ОД существенно реорганизуется ОМУ, создает в ней дополнительное количество реактивных центров. Так, при окислении угля параформальной смесью ПНО<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O ( $140^{\circ}\text{C}$ ) преобладает окислительная оксидеструкция ОМУ до кислородсодержащих функциональных групп [50]. При окислительной деструкции угля ацетилнитратом основным процессом является нитрование угольных ароматов, а образование КФГ происходит вследствие вторичных реакций:

Наибольшую эффективность в плане последующего развития удельной поверхности проявляют окислители, действующие при комнатной температуре, длительное время. Уголь становится более реакционноспособным по отношению к активирующим агентам (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, KOH, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 2пС<sub>p</sub>), улучшается сам процесс активации. Уменьшаются время и температура активационного процесса, растет выход и величина удельной поверхности активированных углей (АУ) изменяется распределение пор по размерам и адсорбционные свойства АУ. Предварительная ОД особенно эффективна при переработке высокометаморфизованных углей и антрацитов [46,47,55].

Антрациты являются перспективными материалами для получения АУ. Антрациты относятся к ископаемым углям высокой степени метаморфизма и содержат в своем составе 85-96% углерода и обладают при родной микропористостью. Для получения сорбентов с заданными свойствами (удельная поверхность, распределение пор по размерам, механическая прочность антрациты подвергают предварительной химической модификации азотной кислотой в виде паров [55] и в виде водных растворов [48]. Наиболее изучены процессы окисления антрацита водными растворами азотной кислоты в пределах концентраций от 1,25% до 98%, в температурном интервале от 20 до  $100^{\circ}\text{C}$ . При этих условиях возможно протекание реакций окисления поверхности углей с образованием различных функциональных групп, а также реакций внедрения нитрат-ионов в межплоскостные пространства органической массы антрацита.

Изучение оксидеструкции как первой стадии процесса получения АУ из ископаемых углей находится на этапе накопления экспериментальных данных и исследования новых технологически приемлемых и эффективных окислительных систем, так как ряд вопросов исследован до конца. Малоизученным остается влияние природы окислителя, влияние конкретных кислородсодержащих функциональных групп на активацию, сочетаемость условий ОД с режимами проведения следующей активации [43].

Таким образом, анализ рассмотренных методов получения углей позволяет сделать вывод, что, используя определенный метод окислительной деструкции, можно проводить окисление в нужном направлении: для определения структуры образующихся фрагментов, для получения различных органических кислот,

для повышения выхода гуминовых кислот, в процессе получения углеродных адсорбентов и др. Механизм окислительной деструкции ископаемых ей, представляющих собой природные высокомолекулярные соединения, является очень сложным многогадийным процессом и может обсуждаться пока пока на качественном уровне.

**Литература:**

1. Русьянова Н.Д. Углехимия. М.: Наука. 2003. 316с.
2. Химический каталог » Препаративная органическая химия, с. 163 [http:// ximicat.com/ebook.я](http://ximicat.com/ebook.я).
3. Сарымсаков Ш.С., Назарова Н.И., Мирзапо-язова // Известия АН Кирг.ССР. 1967. №3. С.55-60.
4. Сарымсаков Ш.С., Назарова Н.И., Фомина А.С., хпянская Е.И.// ХТТ. 1968. №2. С.86-90.
5. Сарымсаков Ш., Королева Р.П., Колганова Н.И., Замай А.А., Сартова К.А. Авт. свидетельство №734189.
6. Сарымсаков Ш.С., Королева Р.П. Химия мели-товой кислоты и ее производных. Фрунзе: Илим. 1984.105с.
7. Сарымсаков Ш.С., Назарова Н.И. Получение полионовых и щавелевой кислот из выветрившихся углей. //Труды Фрунзенского политехнического института (Материалы первой научно-технической конференции по использованию углей Киргизии). Фрунзе. 1971. С.271 -282.
8. Кухаренко Т.А., Беликова В.И.//ХТТ.1968.№1. С.13-21.
9. Сарымсаков Ш., Давлеткельдиева К.А., Джун-дубаев Назарова Н.И.//ХТТ. 1976. С.84-87.
10. Шишков В.Ф., Верходанова Н.Н., Середкова С.В. и ХТТ. 1986. №1.С.40-44.
11. Кухаренко Т.А., Екатеринина Л.Н., Беликова В.И. и ХТТ. 1969. №4. С. 119-122.
12. Вески Р.Э., Бондарь Е.В.//ХТТ. 1981. №4. С.47-56.
13. Победоносцева О.Н., Забрамный Д.Т.//ХТТ. 1968. №5. С.83-88.
14. Сартова К. А., Сарымсаков Ш.С., Королева Р.П. и др. Т. 1985. №5. С. 28-33.
15. Милошенко Т.П., Щипко М.Л. //Химия и природотоящие технологии использования угля. Сб. трудов ународной научной конференции. 15-17 февраля 1999. Звенигород. С.26-27.
16. Ткаченко П.В., Шнапер Б.И., Злобин В.П.// ХТТ. №4. С. 102-106.
17. Лиштван И.И., Наумова Г.В., Томсон А.Э. и др.// 2011. №4. С.Л. 13-19.
18. Разумовская С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с ическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322с.
19. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф.// ХТ Т. 2009. №5. С.3-5.
20. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Гладун Т.Г., Головин Г.С.//ХТТ. 2000. №6. С.3-7.
21. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федяева О.Н., Кухаренко О.А. //ХТТ.2002.№6. С.43-48.
22. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Федорова Н.И.//ХТТ. №2. С32.
23. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И., Камьянов В.Ф., Горбунова Л.В.// ХТТ. 2001. №5. С.43-48.
24. Шарыпов В.И., Береговцова Н.Г., Барышников С.В., Кузнецов Б.Н.//ХТТ. 2008. №3. С.24-29.
25. Кузнецов Б.Н., Шарыпов В.И., Барышников С.В. и др.// Химия в интересах устойчивого развития. 1999. №7. С.687.
26. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Батина М.В. // ХТТ. 2006. №6. С.20-25.
27. ХохловаГ.П, Семенова. С.А.//ХТТ. 2008. №1. С.64-70.
28. МанскаяС.М., Кодина Л.А., Генералова В.Н.//ХТТ. 1967. №3. С.3-7.
29. Hedges J.J., Mann D.C.//Geochim. Cosmochim. Acta. 1979. v.43. №11. P. 1803-1807.
30. Шишков В.Ф., Рандин О.И., Тутурина В.В.// ХТТ. 1987. №3. С.44-48.
31. Hayatsu R., Botto R.E., Seott R.G. et al // Fuel. 1986. v.65. P.821.
32. Габерман Б.Г., Шпаковская И.А., Юшкова Л.Н. // ХТТ. 1967. №2. С.31-39.
33. Габерман Б.Г., Юшкова Л.Н. Реакции окисления на медном аноде./Синтезы на основе ацетилена и продуктов углехимии. Алма-Ата: Наука. 1969. С.3-7.
34. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. М.: Недра. 1993.176с.
35. Чурсина Н.А., Сарымсаков Ш.С.//Наука и новые технологии. 2009. №5. С.90-95.
36. Пройдаков А.Г.// ХТТ. 2009. № 1. С. 13-19.
37. Мотовилова Т.В., Хренкова Т.М., Аляутдинова Р.Х. и др.// ХТТ. 1988. №2. С.36.
38. Умаров Т.Ж., Победоносцева О.И., Победоносцева Н.И.// ХТТ. 1981. №4. С.42-46.
39. Гарцман Б.Б., Румянцева З.А., Гришин Н.Н.// ХТТ. 1981, №6. С.37-43.
40. Сасина В.Н., Румянцева З.А., Певзнер З.И.//ХТТ. 1985. №3. С.30-36.
41. Опейда Л.И.// ХТТ. 2010. №2. С.41-46.
42. Gong B., Pigram P.J., Lamb R.N.//Fuel.1988.V.77.№ 9/10. P. 1085.
43. Lopez D., Sanada Y., Mondragon F.// Fuel. 1998. V.77. №14. P.117.
44. Yurum Y/, Altuntas N. // Fuel. 1998. V. 77. № 15. P.1812.
45. Хабарова Т.И., Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В. А.//ХТТ. 2000. №1. С 45-52.
46. Serrano-Talavera B., Munoz-Guillena M.J., Linares-Solano A. et al. //Energy & Fuel. 1997. V.11. № 4. P. 467.
47. Daulan C., Lyubchik S.B., Rouzand J.-N.,Beguín F.// Fuel. 1998. V.77. №6. P.495.
48. Verheyen V., Rathbone R., Jagtoyen M., Derbyshire F. Et al.// Carbon. 1995. V. 33. № 6. P.763.
49. Albiniaк A., Furdin G., Begin D. et al.// Carbon. 1996. V 34. №11. P. 1329.
50. Sun I., Hippo E.J., Marsh H. et al.// Catbon. 1997. V. 35, N35. P. 341.
51. Pis J.J., Parra J.B., De la Puente G. et.al// Fuel.1998. V. 77. № 6. P.625.
52. Сапунов В.А., Рудаков Е.С., Кучеренко В.А., Гагаринова С.И. // ХТТ. 1989. №2. С.62.
53. Кучеренко В.А., Чотий К.Ю., Зубова Т.И. и др. // ЖОХ. 1996. Т.66. Вып.6. С.888.
54. Тамаркина Ю.В., Шендрик Т.Г., Кучеренко В.А.//ХТТ. 2001. №4. С.38-44.
55. Любчик С.Б., Кладова А.В., Галушко О.Л., Третьяков В.Ф.//ХТТ. 2006. №5. С. 11-20.