

УДК 541.124: 552.123:539.26

НАПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРОДУКТОВ ОЗОНИРОВАНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ

DIRECTIONS FOR USE OF PRODUCTS OF OZONIZATION OF BROWN COALS

Семенова Светлана Александровна,
кандидат хим. наук, доцент, e-mail: semlight@mail.ru
Semenova Svetlana A., C. Sc., Associate Professor

Федеральный исследовательский центр угля и углехимии Сибирского отделения Российской академии наук (Институт угля СО РАН), 650056, г. Кемерово, пр. Ленинградский, 10. Россия
Federal research center of coal and coal chemistry, Siberian branch of the Russian Academy of Sciences (Institute of coal SB RAS), 650056, Kemerovo, Leningradskiy Ave., 10. Russia

***Аннотация.** Проведен сравнительный анализ состава продуктов озонолитической деструкции бурых углей различных месторождений России, Казахстана и Монголии. Показано, что продукты озонирования бурых углей могут быть использованы в качестве сырья для получения органических кислородсодержащих соединений, полиэфирных смол, флотационных реагентов и ионообменных материалов.*

***Abstract.** The article presents a comparative analysis of the products of ozonolytic destruction of the brown coals of different deposits of Russia, Kazakhstan and Mongolia. It is shown that the products of ozonization of brown coal can be used as raw material for producing organic oxygen-containing compounds, polyester resins, flotation agents and ion exchange materials.*

***Ключевые слова:** бурый уголь, озонирование, полиэфирные смолы, флотореагенты.*

***Keywords:** brown coal, ozonization, polyester resin, flotation agent.*

Актуальность работы. Ужесточение требований по выбросам в атмосферу CO₂ (Киотский протокол 1997 г.) диктует сокращение добычи ископаемых углей и использования их в качестве энергетического сырья. Вместе с тем, разнообразие вещественного состава органического вещества (ОВ) бурых углей (БУ) обуславливает возможность их использования в качестве сырья для производства продукции нетопливного назначения. Например, помимо основного энергетического направления альтернативными методами использования природного потенциала БУ является получение гуминовых удобрений, горного воска, компонентов моторного топлива, концентратов органических кислот, адсорбентов, ионообменников, полимерных композиций и др. [1-6]. При этом ценность получаемых продуктов во

многим превосходит стоимость самого угля в случае использования его в качестве твердого топлива.

Вскрышные пласты буроугольных месторождений состоят из выветрившихся сажистых углей, имеющих низкие энерготехнологические характеристики (низкая теплотворная способность, повышенные зольность, влажность, размолоспособность, категория обогатимости и т.д.). Вместе с вскрышными породами верхние угольные отложения как правило сбрасываются в отвалы, в результате чего загрязняется окружающая среда, а также безвозвратно теряется ценная органическая составляющая, которая имеет сырьевое значение. В этой связи представляется целесообразным поиск альтернативных и экологически безопасных способов переработки бурых углей, а также во-

влечения в переработку естественноокисленных углей вскрышных пластов.

Цель работы - обобщение результатов жидкофазного озонирования бурых углей различных месторождений России, Казахстана и Монголии с целью оценки возможности получения на их основе альтернативных химических продуктов.

Методы исследования. В качестве объектов исследования использовали образцы рядовых и естественноокисленных бурых углей Барандатского (марка Б2) [7] и Балахтинского (Б3) [8] месторождений России (Канско-Ачинский бассейн), Майкубенского (Б3) месторождения Казахстана (Центральный Казахстан) и месторождения Тэвшийн-Говь (Б1) [9] Монголии (Среднегобийский аймак Центральной Монголии).

Характеристика исходных угольных проб приведена в табл. 1.

Озонирование образцов БУ (фракция <0,063 мм) осуществляли в токе озono-кислородной смеси (1.0-1.5 об. % озона) в хлороформе. Продолжительность одного цикла озонирования - 5 ч. Нерастворимые в хлороформе соединения экстрагировали из окисленного образца ацетоном. Растворимые в растворителях вещества делили на водорастворимые (ВР) и водонерастворимые (ВНР).

Для нивелирования каталитического или ингибирующего влияния минеральных компонентов на процесс озонирования, образцы БУ деминерализовали разбавленной HCl. Зольность деминерализованных проб составила 1-3 %.

Таблица 1. Техническая характеристика исходных угольных проб

Table 1. Technical characteristics of the starting coal samples

Образец	Технический анализ, %				Теплота сгорания, МДж/кг		Выход гуминовых кислот, масс.%	Элементный состав, % на daf		
	W ^a	A ^d	V ^{daf}	S _t ^d	высшая, Q _s ^{daf}	низшая, Q _i ^r		C	H	O+N + S
Тэвшийн-Говь Б1	16,3	5,8	46,1	0,29	25,9	19,2	42,5	66,3	4,9	28,8
Барандатский Б2	7,4	7,2	45,6	0,30	26,8	21,9	48,8	69,1	4,7	26,2
Балахтинский Б3	8,0	5,3	45,0	0,40	29,5	24,6	20,5	74,8	4,8	20,4
Барандатский окисленный	12,0	26,7	51,0	0,32	21,6	13,2	45,3	62,0	3,2	34,8
Майкубенский окисленный	9,6	21,7	40,7	0,46	27,99	19,1	38,5	72,7	2,8	24,5

Таблица 2. Выход продуктов озонирования из деминерализованных бурых углей

Table 2. The yield of the products of ozonization of demineralized coals

Образец	Выход продуктов, масс. %			
	ВР	ВНР	Оксидат	Итого
Тэвшийн-Говь Б1	38,1	9,9	44,9	92,9
Барандатский Б2	33,7	53,2	5,4	92,3
Балахтинский Б3	38,9	49,6	22,6	111,1
Барандатский окисленный	65,8	23,7	11,5	101,0
Майкубенский окисленный	61,1	36,1	14,3	111,5

Элементный анализ масел проводили на CHNOS-анализаторе «ThermoFlash2000».

ИК-спектры регистрировали на Фурье-спектрометре «Инфралюм-ФТ-801» в области 400-4000 см⁻¹.

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на приборе 19091S-433 фирмы «Agilent» в области 15-500 а.е.м.; газ носитель – гелий. Хроматографируемые кислородсодержащие продукты предварительно этерифицировали

метанольным раствором хлористого водорода.

Кислородсодержащие группы анализировали: карбонильные – по реакции с гидроксиламином солянокислым, карбоксильные – ацетатным методом, суммарную кислотность – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Полиэфирные смолы (ПЭС) получали путем термической (160-180 °С) поликонденсации продуктов озонирования БУ в присутствии избытка этиленгликоля и глицерина [10].

Таблица 3. Химический состав продуктов озонирования
Table 3. The chemical composition of the products of ozonization

Образец	Элементный состав, % на daf			Атомное от- ношение		Функциональный состав, мг-экв/г		
	С	Н	O+N+S	H/C	O/C	COOH	ОН	C=O
Тэвшийн-Говь Б1								
Исходный уголь	66.4	4.8	28,8	0,87	0,29	0.95	3.53	2.53
ВР-продукты	48.6	4.2	47,2	1,04	0,69	7.66	4.38	9.36
ВНР-продукты	57.6	4.6	37,8	0,96	0,46	4.38	5.13	9.36
Оксидат	63.1	4.8	32,1	0,91	0,35	0.89	6.23	3.31
Барандатский Б2								
Исходный уголь	69.4	4.6	26.0	0.79	0.25	1.19	3.83	1.52
ВР-продукты	52.0	3.7	44.3	0.85	0.64	8.06	-	7.31
ВНР-продукты	57.4	4.0	38.6	0.83	0.50	5.04	-	4.95
Оксидат	62.7	3.4	33.9	0.65	0.38	2.64	0.66	4.32
Балахтинский Б3								
Исходный уголь	74.8	4.8	20.4	0.77	0,18	0.63	2.58	1.53
ВР-продукты	48.1	4.2	47.7	1.05	0,74	8.44	2.64	8.85
ВНР-продукты	58.4	4.6	37.0	0.94	0,47	4.72	6.39	7.24
Оксидат	67.9	3.7	28.4	0.65	0,29	1.48	5.72	6.33
Барандатский окисленный								
Исходный уголь	64.4	2.8	32.8	0.52	0.35	4.44	1.52	3.28
ВР-продукты	52.1	2.3	45.7	0.53	0.66	7.32	1.47	5.05
ВНР-продукты	60.5	3.2	36.3	0.63	0.45	4.54	1.60	4.79
Оксидат	64.4	2.6	33.0	0.48	0.36	3.78	2.55	5.32
Майкубенский окисленный								
Исходный уголь	73,1	2,8	24,1	0,46	0,22	3,12	1,33	1,84
ВР-продукты	53,9	3,0	43,1	0,67	0,60	7,71	1,65	5,61
ВНР-продукты	67,4	5,0	27,6	0,89	0,31	5,42	1,57	4,21
Оксидат	67,0	2,4	30,6	0,43	0,32	4,46	2,94	3,80

Флотореагенты-вспениватели получали путем растворения продуктов озонирования в полярном органическом растворителе (10 %-й раствор) и испытывали при флотационном обогащении коксующегося угля марки КО (зольность $A_{и}^d=12\%$). Результаты опытов оценивались по выходу концентрата γ_k и отходов γ_o , зольности концентрата A_k^d и отходов A_o^d , извлечению горючей массы в концентрат E_k и селективности процесса $K_{сел}$, равной: $K_{сел} = (A_o^d - A_k^d)/(100 - A_{и}^d)$.

Сорбцию озонированными углями ионов меди проводили из растворов $CuSO_4$ при соотношении твердое к жидкому, равному 1:50; концентрация 0,02-0,10 моль/л.

Обсуждение результатов. Исследование образцов БУ различных месторождений в условиях озонирования показало, что наименьший выход растворимых продуктов (48 масс. %) соответствует наименее углефицированному образцу Б1 Монгольского месторождения (табл. 2) с самым высоким атомарным отношением Н/С (табл. 3). Суммарный выход растворимых продуктов из других образцов БУ составил 87-97 масс. % с последовательным увеличением выхода по мере снижения Н/С. Это может быть связано с относительным увеличением в буроугольном ОБ по мере его углефицированности или в результате естественного окисления потенциально активных к взаимодействию с озоном и стерически доступных структурных фрагментов и химических связей (н-р, С=С-связей в слабоконденсированных ароматических структурах [11]).

В составе продуктов озонирования неокисленных бурых углей Барандатского и Балахтинского месторождений преобладают более высокомолекулярные ВНР-продукты, а для наименее углефицированного монгольского и выветрившихся углей - ВР-вещества. Высокая доля ВР-соединений в продуктах озонирования указанных образцов БУ может быть связана с высвобождением из угольной матрицы низкомолекулярных продуктов биохимического разложения растительного материала и окислитель-

но-гидролитических процессов выветривания, а также за счет наличия в составе угольного ОБ фрагментов небольшой молекулярной массы, которые при озонолитической деструкции являются источниками образования ВР-соединений.

Общим признаком ВР-продуктов озонирования БУ является высокое содержание кислорода - 43-47 %, большая доля которого приходится на карбоксильные и карбонильные группы (табл. 3), что указывает на присутствие в составе продуктов кислот и оксосоединений. Низкое содержание фенольных групп свидетельствует об их высокой реакционной способности в реакциях озонлиза [11]. Состав хроматографируемых соединений представлен алифатическими моно- (C_8-C_{26}) и дикарбоновыми (C_4-C_{10}) кислотами, непредельными кислотами (C_{16}, C_{18}), ароматическими ди- и трикарбоновыми кислотами, оксо-, окси-, гидрокси- и азотсодержащими углеводородами, длинноцепными алканами ($C_{16}-C_{26}$), а также небольшими количествами непредельных (C_6-C_{12}) и ароматических углеводородов.

ВР-продукты озонирования естественноокисленных углей, наряду с самими углями-предшественниками, отличаются низким содержанием водорода (2,3-3 %) и атомным отношением Н/С (0,5-0,7), что указывает на большую степень ароматичности составляющих их веществ. При этом доля бензолкарбоновых кислот в ВР-продуктах выветрившихся углей несколько выше, чем в продуктах озонирования неокисленных БУ.

ВНР-вещества, представленные более высокомолекулярными соединениями, имеют существенно меньшие значения отношения О/С (0,3-0,5) по сравнению с ВР-продуктами (0,6-0,7). Состав ВНР-продуктов исследуемых образцов БУ отличается более широким распределением классов органических соединений, чем в ВР-фракции, а также меньшим количеством соединений с кислородной группой. Это может быть связано с экстракцией нативных соединений растворителями из молекулярных пор и не обусловлено озо-

нолитической деструкцией угольного ОВ.

Характерно, что особых закономерностей в распределении углеводов различных классов в составе продуктов в зависимости от степени углефицированности БУ не обнаружено. Например, в составе продуктов озонирования углей Барандатского месторождения преобладают ароматические дикарбоновые кислоты, а для углей Балахтинского месторождений и Тэвшийн-Говь характерны алифатические моно- и дикарбоновые кислоты. Можно полагать, что доминирование в продуктах того или иного класса органических соединений, отражающих особенности строения буроугольного ОВ, определяется не степенью их химической зрелости, а геолого-генетическими условиями угленакопления конкретного месторождения: кислотно-щелочным составом торфяника, особенностями биоматериала растений-предшественников, влиянием минерального состава кровли и др. факторами.

Поскольку продукты озонирования бурых углей являются концентратами ценных органических кислот, имеет определенный интерес рассматривать их в качестве сырья для получения полиэфирных смол, которые в свою очередь применяются при производстве лако-красочных материалов, полиуретанов, электроизоляционных покрытий.

Кислородсодержащие продукты (КСП) озонирования БУ Балахтинского месторождения были испытаны для получения полиэфирных смол (ПЭС) с применением этиленгликоля $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (ПЭСЭ) и глицерина

$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{OH}$ (ПЭСГ) в качестве мономеров. В результате реакции были получены ПЭС темно-коричневого цвета с различным числом гидроксильных групп и степенью сшитости полимера (табл. 4). Если кислотность КСП составляла 271 мг/г, то ПЭС на их основе – 21-22 мг/г, что свидетельствует о высокой степени сшитости полимеров посредством образования эфирных и/или сложноэфирных групп.

ПЭС на основе этиленгликоля представляет собой вязкую смолу, обладающую клеящими свойствами, эластичностью и повышенной адгезией к металлу. ПЭСЭ практически нерастворима в нейтральных и слабополярных растворителях – бензоле, гексане, ацетоне, устойчива к действию минеральных кислот; ее растворимость повышается в спиртобензоле и уксусной кислоте вплоть до полного растворения в растворе щелочи.

ПЭС на основе глицерина имеет вид каучукоподобного полимера с низкими адгезионными свойствами и эластичностью, что указывает на более разветвленный характер и сшитость его звеньев. Растворимость ПЭСГ в органических растворителях несколько ниже, чем в случае ПЭСЭ, а устойчивость к действию кислот и щелочей - выше.

Для характеристики полиэфирных смол использовали метод ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах полученных продуктов (рисунок) наиболее интенсивными являются полосы поглощения кислородсодержащих групп. В спектре исходных КСП область $3100-3550 \text{ см}^{-1}$ представлена широким гало, на котором выделены не-

Таблица 4. Характеристики полиэфирных смол на основе этиленгликоля и глицерина

Table 4. Characteristics of polyester resins based on ethylene glycol and glycerin

Образец	КЧ, мг/г	ЭЧ, мг/г	Плотность, г/см ³	Растворимость в растворителях*						
				бензол	гексан	ацетон	уксусная кислота	спирто-бензол	0,1 н H ₂ SO ₄	0,1 н NaOH
КСП	271	218	-	н	н	р	р	р	м	р
ПЭСЭ	21,5	260	1,17	н	н	м	р	р	н	р
ПЭСГ	22,8	231	1,22	н	н	н	м	р	н	м

- р - растворим, м - малорастворим, н - не растворим

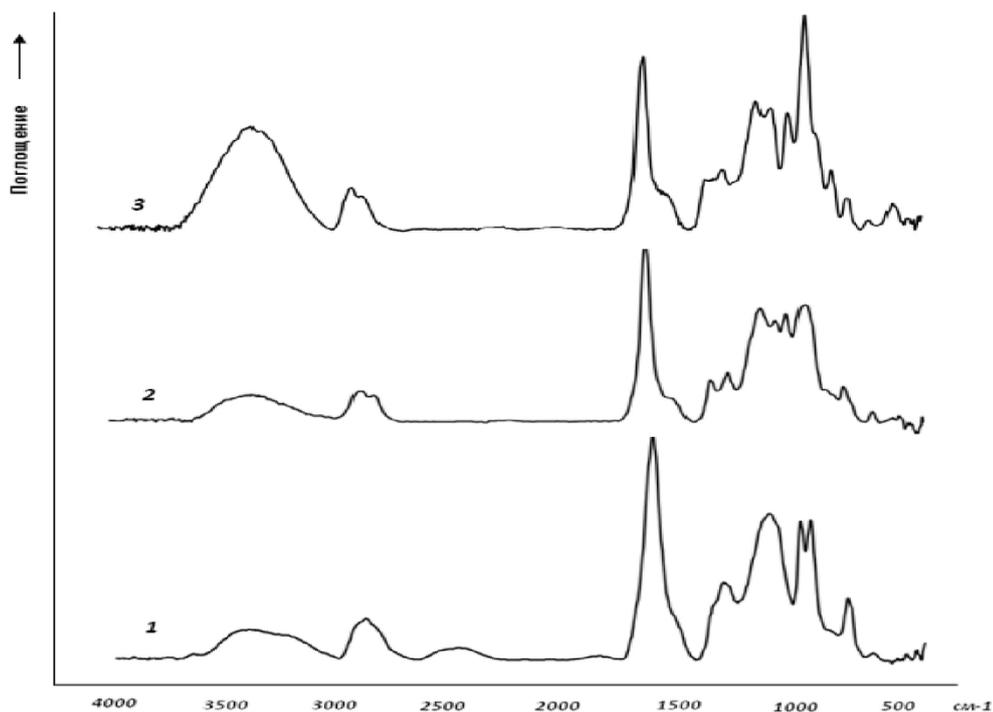


Рис. ИК-спектры исходных карбоксилсодержащих продуктов (1), полиэфирных смол на основе этиленгликоля (2) и глицерина (3)

Fig. IR spectra of the original carboxy-containing products (1), polyester resin based on ethylene glycol (2) and glycerin (3)

сколько полос поглощения - 3550 см^{-1} (свободные OH-группы карбоновых кислот), 3400 см^{-1} (спиртовые гидроксилы) и 3250 см^{-1} (связанные водородной связью OH-группы карбоновых кислот). КСП также отличаются от полиэфиров наличием поглощения в области $2500\text{-}2700\text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям OH-групп димеров кислот, связанных более сильными внутримолекулярными связями. В спектре ПЭСЭ максимум поглощения приходится на 3400 см^{-1} , у ПЭСГ – сдвинут к 3340 см^{-1} , что указывает на различную принадлежность и положение OH-групп. Интенсивный узкий пик в области $1650\text{-}1780\text{ см}^{-1}$ соответствует поглощению C=O-групп ароматических, алифатических кислот, сложных эфиров и кетонов. Для КСП этот пик имеет максимум при 1705 см^{-1} (алифатические кислоты), для ПЭСГ – при 1710 см^{-1} , а для ПЭСЭ – при 1720 см^{-1} (сложные эфиры). В интервале $1100\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ – серия полос различной интенсивности, характеризую-

щая валентные колебания C-O-групп: для КСП – арилалкильных простых эфиров (1208 см^{-1}), алифатических спиртов (1076 см^{-1}), циклических эфиров ($1037, 950\text{ см}^{-1}$); для ПЭС на основе этиленгликоля – алифатических сложных эфиров ($1240, 1170\text{ см}^{-1}$), простых алкильных эфиров, спиртов (1125 см^{-1}), циклических эфиров ($1040, 950\text{ см}^{-1}$); для ПЭС на основе глицерина – алифатических сложных эфиров, лактонов ($1230, 1175\text{ см}^{-1}$), спиртов (1106 см^{-1}), простых циклических эфиров ($1037, 980\text{ см}^{-1}$).

Полосы при $2920, 2850, 1440, 1380\text{ см}^{-1}$ отвечают поглощению CH_x -алифатических структур, раздвоенная полоса в области $2820\text{-}2920$ в спектре ПЭС на основе этиленгликоля и глицерина указывает на присутствие в структуре полиэфиров CH_2 и CH_3 -групп. Полосы при $3040, 1600, 690\text{-}870\text{ см}^{-1}$ характеризуют наличие C=C- и C-H-ароматических групп. Группа полос при $930\text{-}950$ и $850\text{-}880\text{ см}^{-1}$ в спектрах ПЭС свиде-

Таблица 5. Результаты флотации каменного угля марки КО

Table 4. Results of flotation of coal of grade КО

Реагенты		Концентрат			Отходы		$K_{сеп}$
Тип	Расход, кг/т	$\gamma_k, \%$	$A^d_k, \%$	$E_k, \%$	$\gamma_o, \%$	$A^d_o, \%$	
КСУ	0,53	66,9	6,9	70,8	33,1	22,4	0,18
ПО БУ	0,53	65,9	6,7	69,9	34,1	22,2	0,18
КСУ	1,15	87,3	7,2	92,1	12,7	45,1	0,43
ПО БУ	1,15	86,1	6,9	91,1	13,9	43,3	0,41

Таблица 5. Сорбционные свойства оксидата озонированного бурого угля по ионам меди

Table 5. Sorption properties of the remainder of the ozonization of brown coal in the copper ions

Концентрация $[Cu^{2+}]$, моль/л	Сорбция, мг-экв/г	Сорбция Cu^{2+} , %
0,02	0,48	95,4
0,04	0,80	80,2
0,06	0,88	59,3
0,08	1,15	57,5
0,10	1,20	48,0

тельствует о присутствии неопределенных кислородсодержащих соединений, характер полос и низкая интенсивность поглощения в области $700-800\text{ см}^{-1}$ - о наличии ароматических циклов с дизамещением (возможно, эфиров дикарбоновых кислот).

Высокая интенсивность полос поглощения алифатических фрагментов при 2920, 2850, 1440, 1380 см^{-1} , а также простых циклических эфиров при 1037, 980 см^{-1} в ИК-спектрах ПЭСГ указывает на большую сшитость и циклизованность его структурных фрагментов. Структура ПЭС на основе этиленгликоля, по-видимому, имеет преимущественно линейное строение со сложноэфирными сшивками фрагментов. Отсутствие в спектрах ПЭС в отличие от КСП широкой полосы при 2500-2700 см^{-1} указывает на исчезновение или низкое содержание в ПЭС групп, участвующих в образовании водородных связей (ОН-группы фенолов и карбоновых кислот) и полноту реакций поликонденсации.

Продукты озонирования выветрившегося БУ Барандатского месторождения были испытаны в качестве флотореагентов при флотации шлама

каменного угля марки КО. Для сравнения представлены результаты флотации с использованием реагента комплексного действия марки КСУ, который применяется на многих углеобогатительных фабриках Кузбасса.

Полученные результаты (табл. 5) свидетельствуют, что продукты озонирования БУ (ПО БУ) практически не уступают по флотоактивности и селективности действия реагенту, применяемому в практике обогащения каменноугольных шламов.

Остаточные после извлечения продуктов озонирования угли ввиду высоких содержаний кислорода (28-34 %) и кислородсодержащих групп кислого характера (3-7 мг-экв/г) наряду с естественноокисленными углями и гуминовыми кислотами [12] также могут найти квалифицированное применение в качестве ионообменников при адсорбции тяжелых металлов из сточных вод и почвы.

На примере Майкубенского бурого угля показана возможность использования оксидатов озонирования в качестве сорбентов для очистки сточных вод от ионов меди (табл. 6). По эффек-

тивности сорбции остаточные озонированные угли проявили себя как среднеактивные сорбенты.

Заключение. В результате обобщения материалов по озонированию бурых углей различных месторождений [7-9] установлено, что в результате жидкофазного озонирования органическое вещество бурых углей более чем на 90 % может быть переведено в растворимые в полярных растворителях продукты. По составу продуктов озонирования можно судить, что исследованные бурые угли месторождений России, Казахстана и Монголии имеют алифатико-ароматическую природу с большей долей ароматических фрагментов в структуре естественноокисленных углей.

Высокая степень конверсии ОВ в жидкие продукты в совокупности с высоким содержанием кислородсодержащих групп дают основание для рекомендации использования продуктов озонирования бурых углей в качестве сырья для получения органических кислот, полиэфирных смол, флотореагентов и ионообменных материалов.

Автор выражает благодарность за помощь в организации работы и выполнении методов анализа: д.х.н. Ю.Ф. Патракову, В.Ю. Малышевой, Л.М. Хицовой, Т.Г. Вычиковой, Н.А. Король (ФИЦ УУХ СО РАН), д.т.н. М.С. Клейну (КузГТУ), д.х.н. З.Г. Аккуловой (ИОС и УХ РК, г. Караганда).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Саранчук В.И., Тамко В.А. Комплексная переработка бурых углей // Химия и переработка углей. - Киев: Наукова думка, 1987. С. 62-69.
2. Кухаренко Т.А. Окисленные в пластах бурые и каменные угли. - М.: Недра, 1972. - 215 с.
3. Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. Интенсификация процесса термического растворения кангаласского бурого угля в тетралине // Химия твердого топлива, 2004. № 1. С. 50-55.
4. Амирханова А.К., Аккулова З.Г. Синтез и ионообменные свойства аминокислотных окисленных углей // Химия в интересах устойчивого развития, 2006. Т.14. С. 231-235.
5. Коссов И.И., Александров И.В., Камнева А.И. Бурые угли как природные электронообменники // Химия твердого топлива, 1984. № 4. С. 41-43.
6. Мандров Г.А., Счастливцев Е.Л., Шилиев А.В. Бурый уголь - перспективное сырье для получения полиуретановых композиций. // Кокс и химия, 2009. № 1. С. 31-33.
7. Семенова С.А., Патраков Ю.Ф., Батина М.В. Состав продуктов озонирования в хлороформе низкометаморфизованных углей различного генетического типа // Химия в интересах устойчивого развития. 2008. Т. 16. С. 433-439.
8. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А. Особенности химического состава различных петрографических компонентов бурого угля Балахтинского месторождения // Химия твердого топлива, 2012. № 1. С. 3-8.
9. Патраков Ю.Ф., Семенова С.А., Авид Б. Отличительные особенности литотипов бурых углей месторождения Тэвшийн-Говь Монголии // Химия твердого топлива, 2012. № 2. С. 3-9.
10. Практикум по химии и физике полимеров. По ред. В.Ф. Куренкова. - М.: Химия, 1990. - 304 с.
11. Разумовский С. Д., Заиков Г. Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука, 1974. 322 с.
12. Рябова И.Н., Аккулова З.Г., Жубанов Б.А. Ионообменные свойства модифицированных гуминовых кислот // Вестник НАН РК, серия хим., 2003. № 2. С. 40-44.

REFERENCES

1. Saranchuk V. I., Tamko V. A. Complex processing of brown coals // Chemistry and processing of coal. - Kiev: Naukova Dumka, 1987. P. 62-69.
2. Kukhareno T. A. In the layers of the Oxidized brown coals. - M.: Nedra, 1972. - 215 p
3. Patrakov Y. F., Fedorova N. I. The intensification of the process of thermal dissolution of brown coal Kangalassky in the two isomers are possible for // Solid Fuel Chemistry, 2004. No. 1. P. 50-55.
4. Amirkhanova A. K., Akkulova Z. G. Synthesis and ion exchange properties of amine-derivatives of oxidized coals // Chemistry for sustainable development, 2006. T. 14. P. 231-235.
5. Kossov I. I., Alexandrov I. V., Kamneva A. I. Brown coals as a natural electronicdocument // Solid Fuel Chemistry, 1984. No. 4. P. 41-43.
6. Mandrov G. A., Schastlivtsev E. L., Shilyaev A.V. Brown coal - a promising raw material for polyurethane compositions. // Coke and chemistry, 2009. No. 1. P. 31-33.
7. Semenova S. A., Patrakov Y. F., Batina, M. V. Structure of products of ozonization in chloroform niz-komolekulyarnykh coals of different genetic types // Chemistry for sustainable development. 2008. T. 16. P. 433-439.
8. Patrakov Y. F., Semenov S. A. The chemical composition of various petrographic components of brown coal Balahtinskoj field // Solid Fuel Chemistry, 2012. No. 1. P. 3-8.
9. Patrakov Y. F., Semenova S. A., Avid B. Distinctive features of lithotypes in brown coal deposits Tamsin-Govi Mongolia // Solid Fuel Chemistry, 2012. No. 2. P. 3-9.
10. Workshop on chemistry and physics of polymers. Ed. by V. F. Kurenkov. - M.: Chemistry, 1990. - 304 p.
11. Razumovskiy S. D., Zaikov, G. E. Ozone and its reactions with organic compounds. M.: Nauka, 1974. 322 p.
12. Ryabova I. N., Akkulova Z. G., Zhubanov B. A. Ion exchange properties of modified humic acids // Vestnik NAN RK, Series of chem., 2003. No. 2. P. 40-44.

Поступило в редакцию 7.03.2017

Received 7.03.2017