

1. Качурин О. И., Дереза Н. А. Эффекты среды в реакциях электрофильного ароматического замещения. I. Алкилирование толуола изопропилметилатом в системе нитробензол — метансульфокислота. — Реакцион. способность орган. соединений, 1976, 13, вып. 3, с. 309—317.
2. Качурин О. И., Дереза Н. А. Изопропилирование трет-бутилбензола в системе $i\text{-PrOSO}_2\text{CH}_3\text{—CH}_3\text{SO}_3\text{H—PhNO}_2$. — Укр. хим. журн., 1981, 47, № 7, с. 732—734.
3. Olah G. A., Olah J. A. Stannic and aluminium chloride catalyzed Friedel—Crafts alkylation of naphthalene with alkyl halides. Differentiation of kinetically and thermodynamically controlled product compositions and the isomerization of alkyl naphthalenes. — J. Amer. Chem. Soc., 1976, 98, N 7, p. 1839—1842.
4. Kuhn S. J., Olah G. A. Aromatic substitution. VII. Friedel—Crafts type nitration of aromatics. — J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83, N 20, p. 4564—4580.
5. Вороненков В. В., Юлина В. И., Лазурин Е. А. Влияние стерического фактора на синтез алкилпроизводных бензола и нафталина. — Нефтехимия, 1971, 11, № 6, с. 857—861.
6. Фарберов М. И. и др. Пространственные факторы при получении изопропилнафталина и его окислении. — Докл. АН СССР, 1968, 79, № 6, с. 1359—1361.

Институт физико-органической химии и углехимии
АН УССР

Поступила
3 мая 1982 г.

УДК 552.57:662.62

ПРИМЕНЕНИЕ ОЗОНИРОВАНИЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ УГЛЕЙ

Е. С. Рудаков, В. В. Замашиков, О. Н. Прядко, Л. А. Синькова, М. Я. Шпирт

Минеральные вещества, входящие в состав углей — каолинит, кварц, гипс, пирит и другие, могут заметно влиять на процессы переработки твердого топлива, в частности на его гидрогенизацию. От их состава зависит и выбор путей использования высокоминерализованных углеродсодержащих пород и отходов переработки углей [1]. Учитывая это, а также возможность широко варьировать состав минеральных веществ в зависимости от места их добычи, необходимо усовершенствовать методы определения минеральных компонентов. Поскольку органическая составляющая мешает проведению химического анализа и применению физических методов исследования, прежде всего следует концентрировать содержащиеся в угле минеральные вещества. Принятая в настоящее время методика выделения минеральных компонентов плазменно-химическим окислением углей [2, 3] при 100—150° основана на использовании довольно сложного оборудования и требует для обработки 1 г угля около 100 ч.

Цель данной работы — выяснить возможность применения озонирования как метода концентрирования минеральных компонентов углей. Такая возможность вытекает из известных данных по окислению углей озоном [4, 5]. Однако условия озонирования в выполненных ранее работах подбирали таким образом, чтобы обеспечить возможно более селективное окисление органической массы углей до индивидуальных химических соединений.

Мы установили, что наиболее подходящие условия для быстрого концентрирования минеральных компонентов при наименьшем расходе O_3 — озонирование суспензии угля или углеродсодержащих пород в среде ледяной уксусной кислоты. Этот растворитель уже использовали при окислении озоном керогена горючих сланцев и сапропелей до высокомолекулярных кислот и других органических продуктов [6, 7].

В типичном опыте в проточный реактор типа «каталитической утки» помещали 10 г измельченного образца и 100 мл CH_3COOH . Через реактор, интенсивно встряхивая, при комнатной температуре пропускали озонкислородную смесь со скоростью 60—100 мл/мин и содержанием O_3 3—4 об. %. После прекращения озонирования твердый остаток отделяли центрифугированием и промывали избытком ледяной уксусной

кислоты. Содержание углерода до и после озонирования ($C_{нач}$ и $C_{кон}$) определяли сжиганием навески образца в токе кислорода по ГОСТу 6389-71. В таблице приведены результаты для нескольких исходных образцов. Озонирование суспензии угля в уксусной кислоте в течение 15 час позволяет снизить содержание углерода по сравнению с исходным в 2—4 раза.

Влияние озонирования на остаточное содержание углерода в углях и углеродсодержащих породах

Номер опыта	Исходный образец	т, ч	Растворитель	Вес сухо-го остатка, г	$C_{нач}$, вес. %	$C_{кон}$, вес. %
1	Уголь шахты Северной (Кузбасс)	5,5	CH_3COOH	8,0	42	26,7
2	То же	15	CH_3COOH	6,65	42	15,9
3	Углеотходы обогащательной Нсво-Колбинской фабрики	15	CH_3COOH	6,70	50	6,0
4	Бурый уголь Ирша-Бородинского месторождения	15	CH_3COOH	2,16	79	27,0
5	Экибастуская высококачественная порода	15	CH_3COOH	—	16,2	4,4
6	То же	15	CCl_4	8,72	16,2	14,0
7	» »	30	CCl_4	9,0	16,2	14,3
8	» »	100	Без растворителя	9,8	16,2	14,5

Замена уксусной кислоты на четыреххлористый углерод или озонирование сухих образцов (опыты 6—8) резко снижает эффективность окисления углерода. Последнее можно объяснить увеличением расхода озона на глубокое деструктивное окисление органических веществ, которое при использовании уксусной кислоты заторможено из-за ее ингибирующего действия в радикально-цепном озонировании ароматических соединений [8].

Таким образом, озонирование в уксусной кислоте может стать основой нового метода выделения минеральных компонентов углей для аналитических целей. Для дальнейшей разработки метода необходимо провести исследование химической устойчивости различных минеральных веществ в условиях озонирования и сопоставить состав компонентов, полученных путем озонирования и другими методами.

1. Шпирт М. Я. Минеральные компоненты углей. — Химия тверд. топлива, 1982, № 3, с. 35—43.
2. Gleit C. E., Holland W. D. Use of electrically excited oxygen for the low temperature decomposition of organic substances. — Analytical Chemistry, 1962, vol. 34, p. 1454—1457.
3. Analytical methods for coal and coal products. Vol. 11. Academ. Press., 1978.—669 p.
4. Активирующее действие озона на окисление углей до меллитовой кислоты / В. В. Замащиков, Е. С. Рудаков, О. Н. Прядко, Р. И. Рудакова. — Химия тверд. топлива, 1982, № 3, с. 96—97.
5. Gonzalez Sanches Felipe. La oxidacion del carbon a productos solubles en agua en relation con la constitucion del mismo. — Combustibles, 1954, 14, N 71, p. 3—39.
6. Исследование процесса озонирования керогена горючего сланца кукуерсита / Р. Х. Кутуев, О. Г. Егудина, В. И. Яковлев, В. А. Проскураков. — Химия тверд. топлива, 1976, № 2, с. 108—113.
7. Мякина И. А. Исследование и применение продуктов деструкции сапропелита: Органическая химия: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. — Таллин, 1982.—17 с.
8. Якови В. А. Кинетика и механизм окисления ароматических соединений в водных растворах озона. — Докл. АН УССР. Сер. Б, 1979, № 9, с. 746—749.

Институт физико-органической химии и углеймин
АН УССР, Донецк

Поступила
26.11.82