

Об изменяемости осинового угля при окислении.

1.

Изменение всякого ископаемого угля при его окислении, вообще говоря, выражается в следующих явлениях: 1) изменяется элементарный состав угля; 2) изменяется выход летучих веществ; 3) увеличивается количество гуминовых кислот, извлекаемых разбавленными растворами щелочей, или же в углях, в которых первоначально отсутствуют гуминовые кислоты, таковые обнаруживаются после окисления; 4) понижается теплотворная способность и 5) уменьшается спекающая способность угля, понимая последнюю, как выражение качества угольного расплава в пластическом состоянии в смысле вязкости и однородности.

Что касается коксующих свойств угля, определяющих качество получаемого из него кускового кокса, то в этом отношении угли после окисления в известной мере могут доставлять или лучший, или худший кокс сравнительно с первоначальным, в зависимости от типа угля. А именно, жирные угли с высокою спекаемостью, большою толщиной пластического слоя и с значительным давлением расприрания при соответствующем подъеме трейб-кривой за нулевую линию, дающие в этом состоянии трещиноватый некрепкий кокс и притом представляющие затруднения при коксовании в смысле опасности для печей, — после умеренного окисления показывают улучшение коксующей способности. Для углей противоположного типа, тощих спекающихся, с низкою спекающей способностью и с пластическим слоем малой толщины, по мере окисления коксующие свойства будут снижаться. На основе этого, умеренное окисление известных компонентов шихты может приводить к перерождению углей в желательном направлении, и в последнее время выдвигается, как фактор, который может быть использован для регулирования процесса коксования¹⁾.

В общем, те явления, которыми сопровождается окислительный процесс, испытываемый углями, не могут, очевидно, протекать однообразно. Для различных углей, в связи с их неодинаковой природой в отношении петрографического и химического состава и физических свойств, одни изменения против других могут быть больше или меньше. Поэтому более или менее полная картина изменения угля может быть получена путем наблюдения всех возможных явлений, протекающих при окислении угля, при чем это окисление должно проводиться в условиях, близких к тем, которые имеют место при хранении угля на складах, т. е. при заложении опытных штабелей с постоянным температурным и аналитическим контролем и при наблюдении метеорологического режима²⁾.

Опыты, проводимые в таких условиях, возможны при специальном исследовании углей и характеризуются громоздкостью, длительностью и дорого стоят, не всегда давая возможность для исчерпывающих выводов общего характера, имея в виду течение процесса лишь в определенных условиях. В связи с этим, прибегают к методам лабораторного окисления,

1) „Кокс и химия“ 1934 г., № 8, с. 50.

2) „Химия твердого топлива“ 1931 г., № 5; 1933 г., вып. 5.

подвергая уголь действию воздуха или кислорода и наблюдая те изменения, которые уголь испытывает при этом.

Кроме того, для характеристики углей с точки зрения их способности к окислению, что в конце концов может приводить к самовозгоранию углей,—существует ряд методов, коими устанавливаются для углей некоторые характеристические числа, которые должны косвенно указывать на склонность углей к окислению и самовозгоранию. К таким методам относятся следующие:

1) Метод критической температуры, заключающийся в нахождении температурной точки, при которой температура угля начинает возрастать быстрее температуры внешней среды при пропускании через уголь кислорода или воздуха (точка пересечения кривых температуры угля и температуры внешней среды);

2) Наблюдение возрастания температуры угля при постоянной температуре внешней среды;

3) Измерение количества кислорода, адсорбированного углем в определенных условиях;

4) Определение адсорбирующей способности угля по отношению к некоторым веществам из водных растворов (соли, красители);

5) Собственно химические методы, заключающиеся в определении:

а) галоидных чисел, устанавливающих относительную степень ненасыщенности некоторых веществ, входящих в состав угля, с чем связывают реакционную способность его;

б) окисление углей мокрым путем при помощи марганцевокислого калия или иногда двуххромовокалиевой соли, при чем количество потребленного кислорода дает относительную характеристику наклонности угля к окислению.

Среди всех этих методов, строго говоря, нет ни одного бесспорного и твердо установленного, и все они дают лишь условные, сравнительные характеристики, при чем часто наблюдается, что результаты, полученные по какому-либо одному из методов, оказываются несовпадающими с теми, которые получаются по другим методам.

Весьма затруднительной представляется увязка результатов, полученных этими методами, с характером изменений угля, которые он может испытывать при хранении на воздухе, и в частности изменений его коксующих свойств, в смысле поведения угля в коксовой печи и качества доставляемого им кокса. В этом направлении наиболее отчетливые и ценные показания, как свидетельствуют об этом исследования последнего времени, получаются при непосредственном определении, по отношению к лежалым и окисленным углям, тех характерных величин, которыми определяются коксующие свойства угля. Сюда относятся: спекающая способность, определяемая теми или другими способами, и пластометрические параметры, т. е. толщина пластического слоя и величина конечного снижения кривой давления расpirationя.

2.

Уголь Осиновского месторождения с точки зрения окисляемости исследовался И. Лаптевой в лаборатории Сталинского коксо-химического завода ¹⁾. В этой работе были применены методы наблюдения возрастания температуры угля при постоянной температуре внешней среды и метод критических температур. Осиновские угли исследовались для сравнения с некоторыми углями Прокопьевского месторождения, для которых имеются данные аналогичного исследования других авторов.

¹⁾ Отчет И. Лаптевой, 1934 г.

Угли из рядовых проб характеризовались следующими данными:

Таблица I.

№№ п/п.	Наименование пробы	Марка	Wл %	Ac %	Vг %	Спека- емость ¹⁾
1.	ОСИНОВСКОЕ М-НИЕ. Центральная штольня	ПЖ	1,88	11,72	28,77	2
2.	Т о ж е	ПЖ	0,98	11,39	29,75	2
3.	6-я штольня	ПЖ	1,40	11,84	27,35	2
4.	Т о ж е	ПЖ	1,10	10,13	28,17	4
5.	ПРОКОПЬЕВСКОЕ М-НИЕ 25/26 шахта	К	1,08	10,46	22,29	6
6 ²⁾	6-я шахта	К	0,42	9,42	28,05	3
7.	5-я шахта	ПС	1,32	5,20	22,09	8

Окисление углей при постоянной температуре бани (150° и 180°) производилось кислородом в приборе Эрдмана в течение 1 часа. Цифры таблиц II—III и кривые (фиг. 1, и 2) характеризуют поведение углей при этих условиях.

Таблица II.

Т-ра бани: 150°

№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		№ 5		№ 6		№ 7	
Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля
0	148,0	0	149,0	0	149,5	0	149,0	0	149,0	0	148,0	0	150,0
5	154,0	5	153,0	5	153,0	5	155,0	5	153,0	5	153,5	5	155,0
10	157,0	10	157,0	10	156,0	10	159,0	10	156,5	10	156,0	10	158,0
15	160,0	15	159,0	15	159,5	15	160,0	15	159,5	15	156,5	15	158,0
20	161,0	20	160,0	20	161,0	20	160,0	20	159,5	20	156,0	20	158,0
25	161,5	25	159,5	25	163,0	25	159,0	25	159,5	25	155,5	25	156,5
30	160,0	30	159,0	30	160,0	30	158,0	30	159,0	30	155,0	30	156,0
35	158,0	35	158,0	35	160,0	35	157,6	35	158,0	35	155,0	35	156,0
40	157,0	40	157,0	40	160,0	40	157,5	40	157,5	40	154,5	40	155,0
45	156,0	45	156,5	45	160,0	45	157,25	45	156,5	45	154,0	45	155,0
50	156,0	50	156,5	50	160,0	50	157,0	50	156,0	50	154,0	50	154,5
55	155,0	55	156,5	55	160,0	55	156,5	55	155,5	55	154,0	55	154,0
60	155,0	60	156,0	60	160,0	60	156,0	60	155,5	60	154,0	60	154,0

Для Прокопьевских углей усматривается несколько меньший подъем температурной кривой в случае окисления при 150°, что может указывать на их большую устойчивость; однако различие это проявляется в данном случае недостаточно резко. Результаты опыта при 180° не совпадают с предыдущими; часть Осиновских углей дала меньший подъем температурной кривой. Вообще же все угли при 180° дали резкий скачок температуры и при этом наблюдалось озолоение углей. Очевидно, температура в 180° является слишком высокой при окислении кислородом, при этом происходит воспламенение угля, что искажает ход температурных кривых.

1) Спекаемость дана по шкале, принятой в Кузбассе.

2) Образец № 6 вызывает сомнение в правильности маркировки.

Таблица III.

Т-ра бани: 180°

№ 1		№ 2		№ 3		№ 4		№ 5		№ 6		№ 7	
Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля	Время	Т-ра угля
0	180,0	0	179,0	0	179,5	0	177,0	0	177,0	0	176,0	0	177,0
5	230,0	5	205,0	5	190,0	5	200,0	5	195,0	5	188,0	5	195,0
10	326,0	6	205,0	10	280,0	10	260,0	10	343,0	10	216,0	10	330,0
15	358,0	6 ^{1/2}	310	15	295,0	15	294,0	15	368,0	15	329,0	15	338,0
16	362,0	7	350	20	338,0	20	335,0	20	375,0	20	343,3	20	343,0
				25	333,0	25	358,0	25	375,0	25	358,0	25	349,0
				30	325,0	30	374,0	30	372,5	30	371,0	30	357,0
				35	337,0	35	386,0	35	355,0	35	381,0	35	368,0
				40	345,0	40	397,0	40	349,0	40	390,0	40	371,0
				45	342	45	397,0	45	342,0	45	402,0	45	378,0
				50	347	50	398,0	50	349	50	410,0	50	389,0
				55	350	55	399,0	55	350,0	55	413,0	55	400
				60	355	60	402,0	60	354,0	60	416,0	60	410

Определение критических температур производилось также в приборе Эрдмана; результаты опытов приведены на фиг. 3. Средние критические температуры для исследованных углей оказываются следующими:

Угли №№	Критическая температура	Угли №№	Критическая температура
№ 1	159,6°	№ 5	167,7°
№ 2	159,5°	№ 6	159,8°
№ 3	159,5°	№ 7	167,5°
№ 4	159,8°		

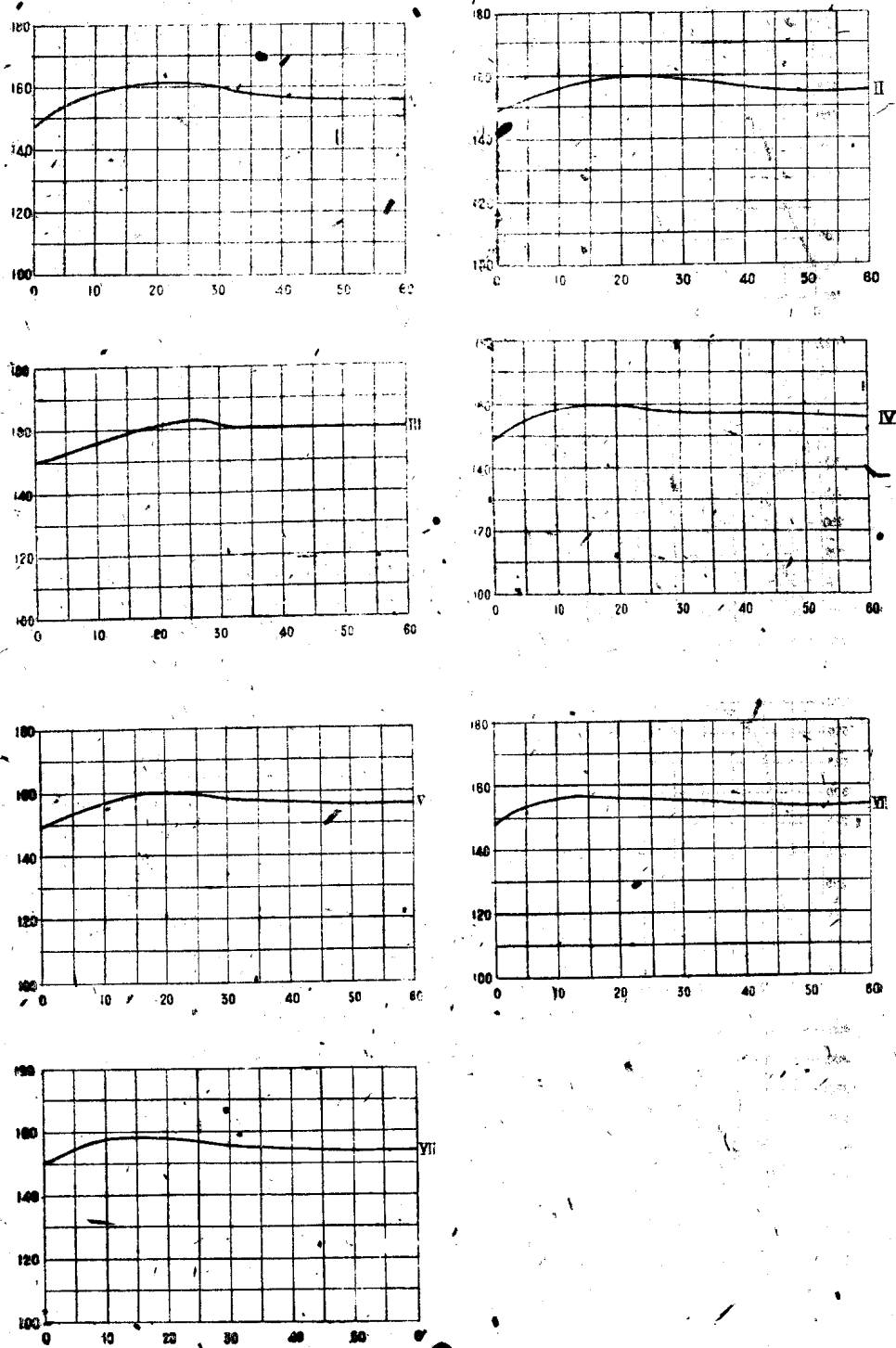
Как видно, температуры, соответствующие точкам пересечения кривых для всех углей колеблются в очень узких пределах 159,5—167,5°.

При исследовании некоторых Кузнецких углей методом „точки пересечения“ в аналогичных условиях ¹⁾, для Прокопьевских коксовых углей (пласты: Внутр. III и Внутр. IV) получены критические температуры 180° и 170°; для Прокопьевских паровично-спекающихся (пласты: Характерный и Лутугинский)—167° и 165°; в среднем для углей Прокопьевского месторождения 169°. Эта цифра близко совпадает с теми, которые получены для Прокопьевских углей № 5 (К) и № 7 (ПС); уголь № 6 показывает небольшое отклонение, давая цифру одинаковую со всеми Осиновскими углями, к которым он также приближается по содержанию летучих и по спекаемости.

Для углей других месторождений приводятся следующие средние критические температуры:

Кемеровское м-ние	166°
Ленинское	164°
Анжеро-Судженское м-ние	169°
Хакасское	145°

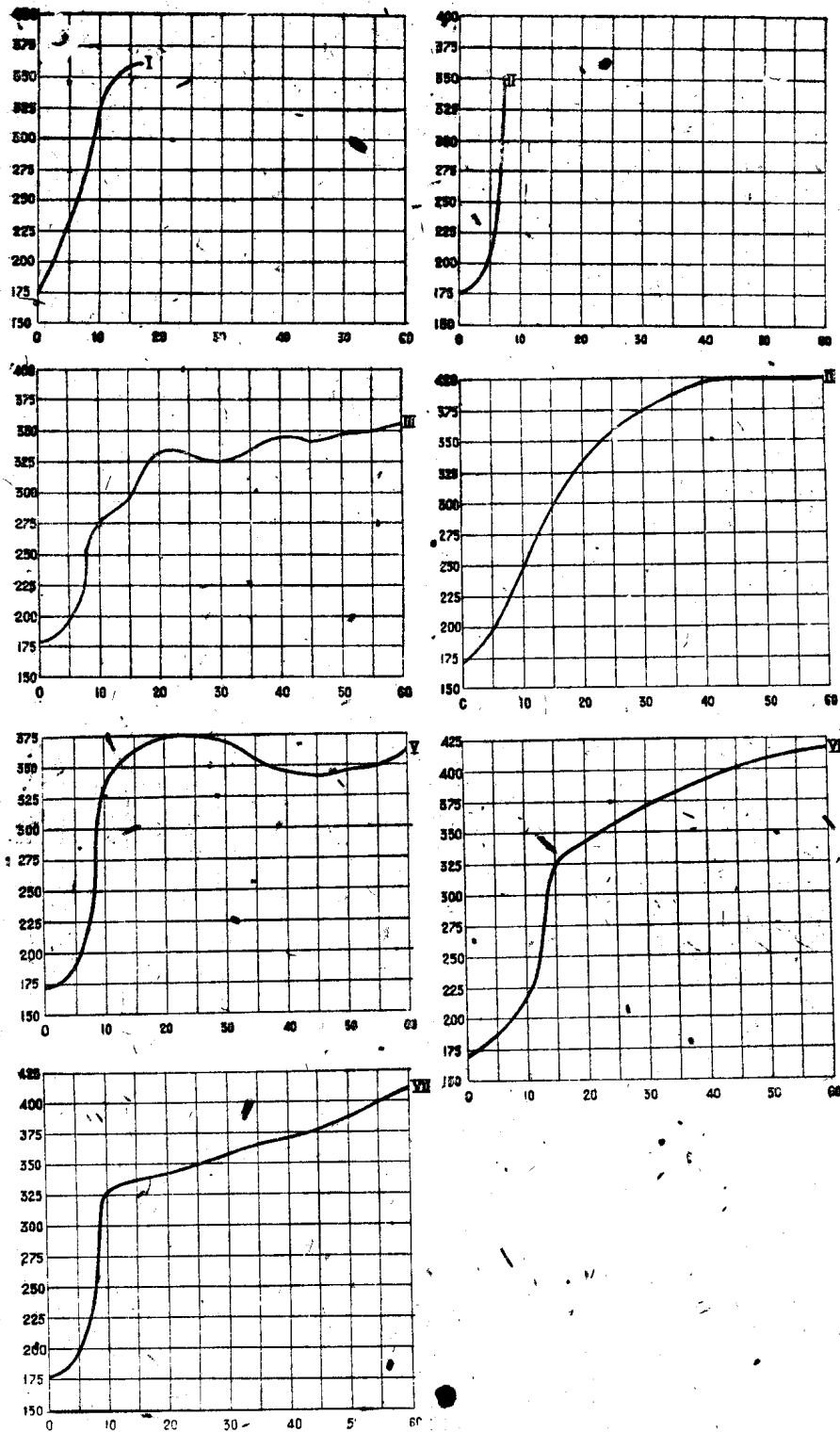
¹⁾ Химия тверд. топлива. 1932 г., вып. 2—3.



Фиг. 1.

Угли Прокопьевского месторождения по различным данным считаются наиболее устойчивыми при хранении на воздухе ¹⁾. Для них (вместе с Анжеро-Судженскими) получено наиболее высокое значение критической температуры. Если считать, что устойчивость углей в отношении склонности к самовозгоранию тем меньше, чем ниже температура, соответст-

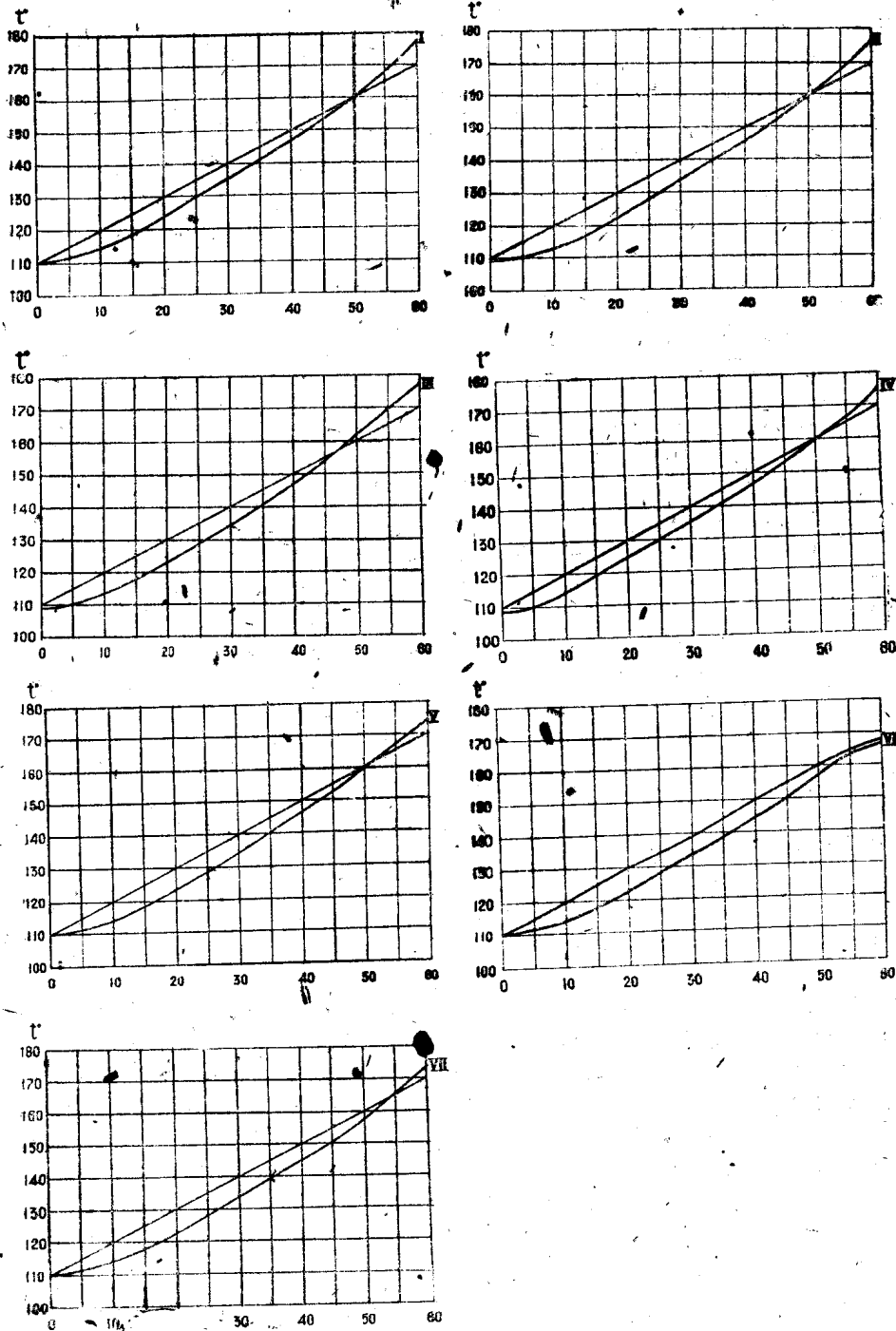
¹⁾ Химия твердого топлива. 1932, вып. 2—3; Геблер И. В. и Зильберг Г. А. К вопросу об изменении некоторых Кузнецких углей при их окислении. Изв. Сиб. Т. И., т. 51, вып. 1. (1929 г.). Материалы к вопросу о снабжении цеховой доковывающей установкой Урала и Сибири. Гипрококс, 1931 г.



Фиг. 2.

вующая точке пересечения кривых, то наиболее склонными к самовозгоранию из приведенных углей будут Хакасские. Осиновские же угли, с критической температурой 159° , займут следующее положение, т. е. окажутся более легко окисляющимися по сравнению со всеми другими углями кроме Хакасских, если только можно сравнивать результаты подобных исследований в различных лабораториях.

Однако разница между температурами для различных углей оказывается слишком незначительной, что указывает на недостаточную чувстви-



Фиг. 3.

ность метода, а потому соответствующие выводы могут быть сделаны с большой осторожностью и лишь в первом приближении.

Сопоставляя значения критических температур с содержанием летучих веществ для различных углей по данным разных лиц, а также рассматривая цифры проф. Караваева, который исследовал Кузнецкие угли тем же методом, но в несколько иных условиях, с пропуском через уголь не кислорода, а воздуха¹⁾, можно заметить существование некоторой связи между критическими температурами и выходом летучих

1) Известия Теплотехнического института, 1930 г, № 8 (51).

веществ, при чем большему количеству летучих веществ соответствует более низкая температура.

В таблице IV приведены средние цифры по работе 1932 г.; табл. V составлена по данным проф. Караваева.

Таблица № 4.

У г л и	V _г средн. 0/0	Критиче- ская тем- пература средн.
Анжеро - Судженское м-ние	15,08	169°
Прокопьевское м-ние	18,67	169°
Кемеровское м-ние	25,78	166°
Ленинское м-ние	42,46	164°
Хакасское м-ние	44,02	145°

Таблица № 5.

У г л и	V _г средн. 0/0	Критиче- ская тем- пература средн.
Анжеро - Судженское м-ние	15,63	203°
Прокопьевское м-ние	16,21	192°
Кемеровское м-ние	28,17	183°
Ленинское м-ние	43,03	172°

Более отчетливое различие в температурах для различных углей выступает при окислении воздухом, и здесь же наблюдается большая правильность их снижения с увеличением выхода летучих веществ.

Для Осиновского угля, по данным работы И. Лаптевой, при попытке поместить его в таблицу IV получилось бы отклонение (V_г средн. 28,60%; т-ра крит. средн. = 159,6) быть может лишь вследствие не вполне одинаковых условий определений в различных лабораториях; в частности в работе И. Лаптевой не указана степень измельчения углей при окислении их кислородом, между тем степень измельчения и связанное с этим относительное содержание мелких зерен и их суммарная поверхность должны влиять на протекание процесса окисления при прочих одинаковых условиях.

По отношению к некоторым из тех же углей Осиновского и Прокопьевского месторождения И. Лаптевой было сделано определение гуминовых кислот, образующихся при окислении углей азотной кислотой по методу Долгова ¹⁾. Для этих опытов угли были взяты в измельчении, соответствующем прохождению через сито 000 отв./см². Исходные угли не содержали гуминовых кислот. После окисления азотной кислотой получены следующие результаты:

Таблица № 6.

Угли №№	Количество гуминовых кислот 0/0
№ 1	1,96
№ 3	2,00
№ 4	1,72
№ 6	1,84
№ 7	1,61

Как видно, цифры эти являются, вообще говоря, мало отличающимися и недостаточно характерными. Для углей одного типа (№ 3 и № 4) разница в содержании гуминовых кислот после химического окисления оказывается большей, нежели для углей различных типов (№ 4, марка ПЖ, V_г: 28,17% и № 7, марка ПС, V_г: 22,09%), составляя в первом случае 7,5%, а во втором 3,3% по отношению к среднему значению. В связи с этим на основании результатов окисления углей азотной кислотой, трудно сделать какой-либо определенный вывод.

¹⁾ „На угольном фронте“. 1930 г., № 8.

Для испытания в отношении окисляемости в нашу лабораторию был доставлен уголь Осиновского месторождения со следующим паспортом: Осиновский рудник, 1-ый район, центральная штольня, северное крыло, 3-й пласт. Проба отобрана 1.IX 1933 года.

Этот уголь был подвергнут техническому и элементарному анализу и кроме того были определены теплотворная способность в бомбе Крекера, число спекаемости по методу И. В. Геблер ¹⁾, толщина пластического слоя, выход первичного дегтя в реторте Фишера и гуминовые кислоты.

Для определения гуминовых кислот, 3 г угля обрабатывались 1% раствором едкого натра в продолжении 2-х часов на кипящей водяной бане, и в фильтрате по отделении угля определялось количество кислорода, необходимое для окисления извлеченных гуминовых кислот, по расходу 1/100 N раствора $KMnO_4$. При отсутствии в лаборатории "стандартной гуминовой кислоты" Мерск'а для типического раствора, количество гуминовых кислот характеризовалось условно числом миллиграммов кислорода на 100 г угля.

В нижеследующей таблице даны результаты всех этих определений:

Таблица 7.

Wл %	Ac %	Vr %	Sc об. %	Cr %	Hr %	Or %	Nr %	Qr кал.	Число спекаемости	Пластический слой (мм)	Первичный деготь на сухой уголь (%)	Гуминовые кислоты мг кислорода на 100 г угля
1,05	5,09	27,00	0,55	87,09	5,25	4,80	2,86	8573	60	26	8,5	69,3

Известно, что некоторые угли способны поглощать кислород уже при обыкновенной температуре ²⁾. Поскольку окисляемость угля связана с поглощением кислорода, который, будучи вначале физически абсорбированным, в дальнейшем находясь в тесном соприкосновении с веществом угля, вступает с ним в химическое взаимодействие, можно ожидать окисления угля, хотя бы и очень медленно протекающего, уже при обыкновенной температуре. Имея в виду это обстоятельство, исследуемый уголь был оставлен в соприкосновении с воздухом на длительное время при температуре лаборатории, колеблющейся в пределах 15—22°C. Уголь был взят в количестве 12 кг и рассыпан на деревянной доске слоем в 5 см, при чем были приняты меры для защиты угля от пыли путем установки экранов из марли. Уголь предварительно был пропущен через лабораторную дробилку, при чем гранулометрический состав его оказался следующим ³⁾:

> 3 мм	2,55%	0,5 — 0,25 мм	6,25%
3 — 1 "	60,10%	< 0,25 "	11,10%
1 — 0,5 "	19,00%		

Через 5 месяцев была отобрана средняя проба и произведен анализ, при чем были сделаны все те определения, которые указаны для свежего угля. Оказалось, что изменения чисел против тех, которые приведены в табл. VII, не превышали допустимых ошибок опыта.

После этого уголь был оставлен еще на 7 месяцев. Анализ угля после

1) "Кокс и химия" 1935 г. № 1.

2) Fuchs, W. Die Chemie der Kohle. 1931.

3) Потери при ситовом анализе: 1,00%.

пребывания на воздухе в указанных условиях в продолжение одного года дал следующие результаты:

Таблица 8.

Wл %	Ac %	Vг %	Sc об. %	Cr %	Hг %	Oг %	Nг %	Qг кал.	Число спекае- мости	Пластичес- кий слой (мм)	Гуминовые кисло- ты мг кислорода на 100 г угля
1,01	5,04	27,10	0,52	87,16	5,15	4,92	2,77	8575	58	26	84,8

Изменения большинства показателей в этом случае не наблюдается. Только число, характеризующее содержание гуминовых кислот, увеличилось на 22,3%, что находится в связи с незначительным увеличением содержания кислорода (на 2,4%). Технологические и энергетические свойства угля, определяемые соответствующими показателями (теплотворная способность, летучие, спекаемость и пластический слой), очевидно не изменились.

Таким образом, при обыкновенной температуре данный уголь является весьма устойчивым по отношению к окисляющему действию воздуха.

Следующий опыт был проведен при температуре 35°—37°. При этом уголь в том же измельчении помещался в эксикатор на сетку слоем в 3 см; через уголь медленно просасывался воздух, который увлажнялся проведением его через воду, помещенную в нижней части эксикатора. Эти условия были выбраны, как более или менее близкие к тем, которые могут иметь место при хранении угля в штабелях в летнее время, имея в виду возможность нагревания угля только за счет внешней теплоты и инсоляции примерно до 35° и повышенную влажность воздуха и угля в ненастные периоды. Эксикатор с углем помещался в электрический термостат, в котором постоянно поддерживалась температура в указанных пределах—35—37°.

Контрольные опыты показали весьма медленную изменяемость угля. Опыт продолжался 1700 часов (≈ 70 суток), что превосходит общее количество наиболее теплых дней в Сибири. Испытание угля через 1700 часов дало следующие цифры:

Таблица 9.

Wл %	Vг %	Число спекаемости	Пластический слой мм	Гуминовые кислоты мг кислорода на 100 г угля
1,66	26,85	54	25	86,0

Изменения угля, как видно, незначительные, но несколько большие, чем при первом опыте, и это наиболее отражено в снижении числа спекаемости, которое является, как оказалось, особенно чувствительным показателем при окислении угля, и в дальнейшем принято в качестве главного критерия при оценке деградации технологических свойств угля в процессе окисления.

Дальнейшие опыты по окислению угля воздухом проводились при более высоких температурах. Уголь для этих опытов брался в измельчении под сито с 325 отв/см, что представлялось более целесообразным при взятии проб для окисления в не больших количествах. Состав измельченного угля по ситовому анализу:

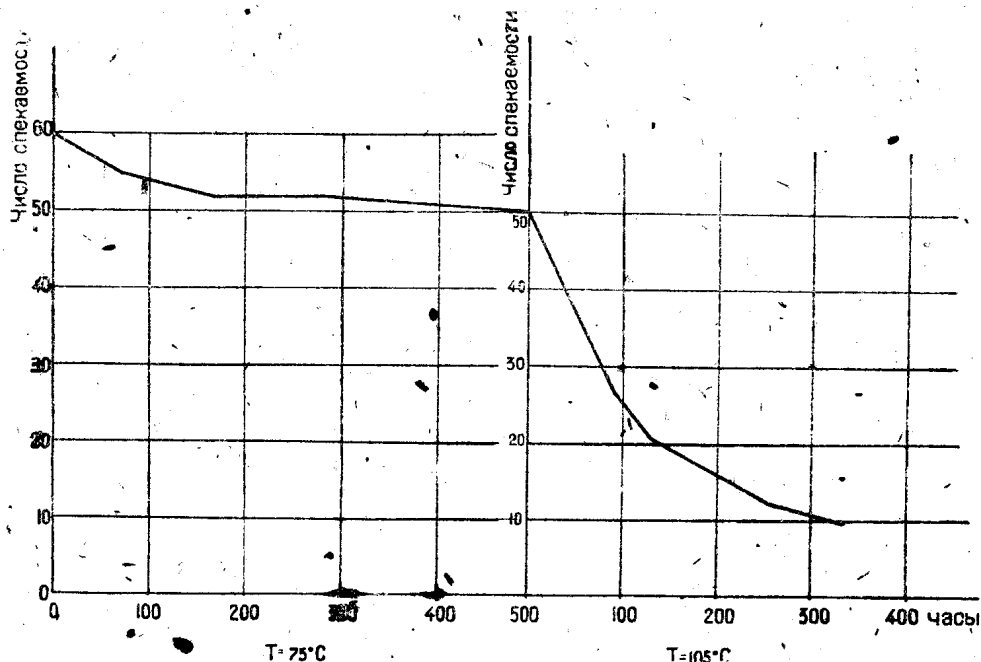
—325/+900 отв.	39,0%	—4900 отв.	31,2%
—900/+4900 отв.	28,6%	Потери	1,2%

Уголь насыпался в кристаллизаторы, которые помещались в электрические термостаты с температурой 75° — 78° и 105° — 108° ¹⁾. Через известные промежутки времени определялось число спекаемости, при чем получены такие результаты:

	Числа спекаемости		Числа спекаемости
Исходный уголь	60	При т-ре 105° — 108°	
При т-ре: 75° — 78°		через 17 часов	50
через 72 часа	55	" 40 "	45
" 168 "	52	" 70 "	35
" 264 "	52	" 112 "	25
" 500 "	50	" 168 "	19
		" 240 "	14
		" 338 "	11
		" 410 "	5

Как видно, зависимость скорости изменения спекаемости от температуры выражена очень резко, в особенности при переходе к температуре в 105° — 108° . В то время как снижение спекаемости при температуре 35° — 37° до 54 достигается через 1700 часов, при температуре 75° — 78° почти тоже происходит через 72 часа, однако дальнейшее снижение спекаемости в этом случае чрезвычайно замедляется; при температуре 105° — 108° снижение спекаемости происходит с еще большей скоростью и мало ослабевает на всем протяжении процесса окисления, так что уголь в сравнительно короткий промежуток времени почти лишается спекаемости.

Ход изменения спекаемости при указанных температурах весьма отчетливо усматривается на графике (фиг 4) для одной и той же пробы угля, которая сначала была помещена в термостат с температурой 75° , а по прошествии 500 часов температура была поднята до 105° . Первая кривая снижается очень мало и в конце концов имеет тенденцию перейти в пря-



Фиг. 4.

¹⁾ В этих же условиях опыт был проведен также и при температуре 35° — 37° ; результат оказался таким же, как и в предыдущем опыте (при температуре 35° — 37°) с более крупным углем и при увлажнении воздуха.

ную; с повышением температуры снижение второй кривой тотчас становится резким и довольно равномерным.

Температура в 105° может считаться той температурой, при которой деградация спекаемости данного угля происходит полно в сравнительно короткий промежуток времени. При дальнейшем повышении температуры, скорость изменения спекаемости продолжает увеличиваться, и при 150° уголь полностью утратил спекаемость через 24 часа.

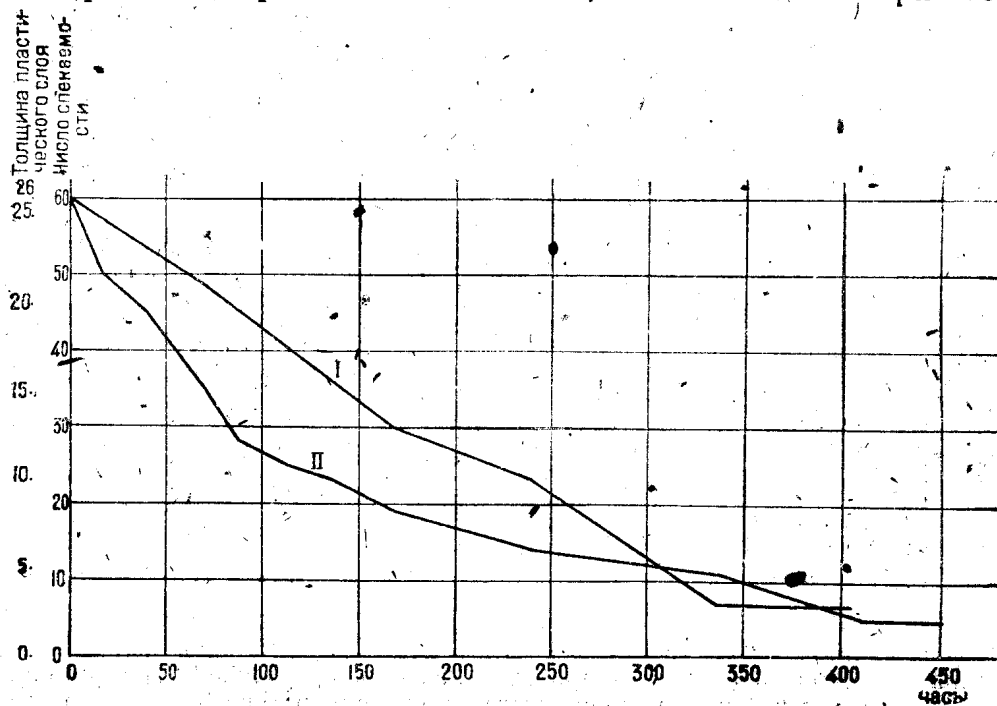
Для угля, подвергнутого окислению при температуре $105-108^{\circ}$, в отдельные моменты были взяты пробы и сделано определение летучих и пластического слоя. Результаты приведены в табл. X.

Таблица X

Время окисления (часы)	V _г %	Число спекаемости	Толщина пластического слоя (мм)
0 (исходный уголь)	27,00	60	26
70	26,06	35	21
168	26,04	19	13
240	26,18	14	10
338	26,10	11	3
410	25,70	5	2,9

Изменение летучих веществ незначительное. Уменьшение спекаемости приблизительно соответствует уменьшению толщины пластического слоя; то и другое выражено очень резко (фиг. 5; I—толщина пластического слоя, II—число спекаемости).

Изменение спекаемости и толщины пластического слоя свидетельствует о том, что процессы, происходящие достаточно интенсивно при темпера-



Фиг. 5.

турах свыше 100° , затрагивают битуминозную часть угля, при чем остается неизвестным—являются ли эти процессы только окислительными или же здесь имеет место отчасти и термическое воздействие, при котором можно допустить возможность перерождения битумов за счет явлений, происходящих внутри их молекул с изменением величины последних под влиянием постоянного воздействия повышенной температуры. Для выяснения этого вопроса был поставлен опыт продолжительного нагревания угля в атмосфере азота.

Уголь в количестве 20 г помещался в U — образную трубку, которая устанавливалась в термостате с температурой $105-108^{\circ}$. Через трубку пропускался ток азота со скоростью 1 пузырек в секунду в продолжение всего опыта; при начале же опыта, для вытеснения воздуха, пропускался быстрый ток азота в продолжении $\frac{1}{2}$ часа. Для контроля, в том же термостате помещалась аналогичная трубка с углем, через которую пропускался ток воздуха. По прошествии 168 часов, для углей из обеих трубок было сделано определение спекаемости, которая оказалась:

Для угля в токе воздуха	32
„ „ „ „ азота	45

Следовательно в токе азота при прочих равных условиях уголь испытывает меньшее изменение в отношении спекаемости, но все же уменьшение спекаемости имеет место, что, очевидно, должно зависеть от окисления угля первоначально содержащимся в угле воздухом, который не был полностью удален при пропускании азота.

Для уточнения этого вопроса был поставлен следующий опыт. Уголь в количестве 15 г помещался в толстостенную колбочку емкостью 50 куб. см. Колбочка с углем ставилась на кипящую водяную баню и соединялась с вакууметром и ртутным насосом, при помощи которого из колбочки и угля эвакуировался воздух до установления в колбочке предельного вакуума, после чего в колбочку засасывался азот и она ставилась в термостат, закрытая пробкой с отводной трубкой, конец которой погружался в воду при последующем открытии зажима. В термостате устанавливалась та же температура в $105-108^{\circ}$. На протяжении того же периода нагревания—никакого изменения в спекаемости угля не произошло.

Таким образом, при нагревании в атмосфере азота с предварительным удалением воздуха уголь не претерпевает изменений, откуда следует заключить, что изменения, испытываемые углем при нагревании в присутствии воздуха обуславливаются только окислительными процессами; нагревание угля в отсутствие кислорода до 105° само по себе не вызывает изменений в продолжение того времени, которого достаточно для значительного перерождения угля в случае нагревания при доступе кислорода.

Для более полной характеристики угля претерпевшего изменения при окислении, был сделан более подробный анализ угля, окисленного при температуре $105-108^{\circ}$ в продолжение 168 часов. Результаты даны в табл. XI совместно с данными для исходного угля.

Таким образом в окисленном угле мы видим, наряду с резким снижением спекающей способности и уменьшением толщины пластического слоя, большой прирост кислорода и увеличение числа, характеризующего содержание гуминовых кислот. Изменение этих четырех показателей является наиболее характерным.

Коксующая способность угля, поскольку она зависит от спекаемости и толщины пластического слоя, должна также измениться. Для непосредственного определения коксующих свойств исходный и окисленный уголь были подвергнуты лабораторному коксованию и получаемый кокс испытан

Таблица XI.

	V _г %	C _г %	H _г %/о	O _г %	N _г %	Q _г %	Число спекаемо- сти	Толщина пластиче- ского слоя мм	Выход первичн. дег. на су- хой уголь %/о	„Гумино- вые кис- лоты, мг кислоро- да на 100 г угля
Исходный уголь	27,00	87,09	5,25	4,80	2,86	8573	60	26	8,5	69,3
Окисленный уголь	26,16	85,33	4,89	7,01	2,77	8367	19	13	7,8	120,4
Увеличение (+), умень- шение (-) в процентах к исходному углю	-3,11	-2,02	-6,08	+46,04	-3,14	-2,40	-68,33	-50	-8,2	+73,75

на крепость в лабораторной дробилке с последующим отсевом мелочи на сите в 3 мм. Остаток на этом сите характеризует крепость кокса. Он оказался:

для исходного угля 40%
„ окисленного „ 65%

Таким образом, коксующая способность для окисленного угля сильно возросла, а на промежуточной стадии окисления она может быть оказалась бы еще больше.

Исследование зависимости коксующей способности от степени окисленности угля может служить темой особой работы. Однако, принимая во внимание, что указанные изменения для Осиновского угля протекают с достаточной скоростью при температурах выше 100°, практическое использование процесса окисления для улучшения коксующих свойств угля представляется затруднительным, если только при низкой внешней температуре не будет иметь место значительное нагревание внутренних масс угля в штабелях за счет весьма слабо протекающих процессов окисления вначале при более низких температурах (около 35°).

4.

Для изучения способности углей к окислению иногда прибегают к действию некоторых окислителей, из которых чаще всего применяется марганцевокислый калий. Полученные при этом „перманганатные числа“, выраженные в куб. см. нормального раствора марганцевокислого калия, израсходованного при окислении угля в определенных условиях, по отношению к определенному количеству угля, или числа, показывающие расход кислорода в мг, соответственно количеству затраченного перманганата,—являются характеристикой способности угля к самоокислению.

Обработку угля раствором марганцевокалиевой соли производят или в кислом растворе (J. Kreulen¹⁾, или в щелочном растворе (H. Heathcoat²⁾ всегда в строго определенных условиях.

По отношению к исследуемому Осиновскому углю были сделаны некоторые опыты окисления марганцевокалиевой солью. Уголь для окисления

1) Br.—Chemie. 1920, S. 397.

2) Fuel XII, 1933, I.

брался в измельчении, соответствующем прохождению через сито с 900 отв/см². Навеска угля в 0,5 г обрабатывалась 1/10 N раствором KMnO₄ при обыкновенной температуре (≈ 20°C) в продолжение 1 часа. Содержание колбы во время опыта перемешивалось при помощи мешалки.

При окислении в щелочной среде на 1 г сухого угля расход кислорода составил 16,3 мг; при окислении в кислой среде—35,0 мг.

В упомянутой выше работе приводятся¹⁾ большие цифры, а именно:

Рудоуправление	мг кислорода на 1 г сухого угля	
	Min	Max
Кемеровское	139,6 (пл. Лутугинский)	176,1 (пл. Алыкаевский)
Ленинское	122,8 (пл. Серебряниковский)	192,4 (пл. Журинский)
Прокопьевское	51,8 (пл. Безымянный)	142,8 (пл. Горелый)
Анжеро-Судженское	106,8 (пл. Петровский, шт. № 5)	145,8 (пл. Коксовый, шт. № 5)

Соответственно этому можно было бы сделать заключение о меньшей способности к окислению Осиновского угля. Однако при этом нужно иметь в виду то обстоятельство, что перманганатные числа в сильной степени зависят от гранулометрического состава угля, что было замечено нами при работе с перманганатом и доказано в специальном опыте.

Для этого исследуемый уголь был взят в трех степенях измельчения, соответственно прохождению через сита с количеством отверстий на см² 400, 900 и 4900 и каждая из таких проб подвергнута окислению перманганатом в щелочной среде при температуре ≈ 20° совершенно в одинаковых условиях для большей выразительности в продолжении 3-х часов. При этом получено:

Таблица XII

Измельчение под сито	Число мг O ₂ на 1 г сухого угля
400 отв/см ²	14,4
900 " "	23,1
4900 " "	38,4

т. е. числа, характеризующие способность к окислению одного и того же угля в зависимости от степени измельчения, чрезвычайно различны между собой.

В упомянутой работе не указывается степень измельчения углей, а говорится лишь, что окислению подвергалась тонко измельченная проба. Этим создается неопределенность условий опыта и соответствующие числа теряют свою отчетливость.

Необходимо отметить, что, при измельчении углей обыкновенными приемами, различные угли, при неодинаковой твердости их, дают продукты с неодинаковым гранулометрическим составом. Так, при измельчении в совершенно одинаковых условиях двух проб углей: Осиновского „ПЖ“

¹⁾ Химия тверд. топлива. 1932 г. вып. 2 -3.

и Прокопьевского коксового, до прохождения через сито с 400 отв/см² ситовой состав их оказался следующим:

Таблица 13.

У г л и	Выход фракций в процентах		
	— 400 / + 900 отв. / см ²	— 900 / + 4900 отв. / см ²	— 4900 отв. / см ²
Осиновский ПЖ	34,8	26,2	37,6
Прокопьевский К :	41,2	28,5	27,5

Количество самой мелкой фракции у Осиновского менее твердого угля на 10% больше.

В иных случаях ситовой состав может оказаться еще более различным. Это обстоятельство следует иметь в виду при испытании углей на окисляемость при помощи перманганата.

ВЫВОДЫ:

1. Исследованный уголь Осиновского месторождения в отношении способности к самоокислению должен быть отнесен к устойчивым углям, в соответствии с довольно высокой критической температурой и низкими перманганатными числами.

2. При обыкновенной температуре уголь в соприкосновении с воздухом практически не изменяется в продолжении одного года.

3. При температуре 35—37°, каковую уголь может воспринять в летнее время за счет внешнего тепла, замечается некоторое изменение угля, которое практически выражается в незначительном снижении числа спекаемости, что констатировано в промежутке времени около 70 суток.

4. Весьма энергично и быстро окисление угля протекает при температуре немного выше 100°; при этом в продолжение уже 400 часов происходит резкое изменение свойств угля.

5. Окисление угля при температуре выше 100° (≈ 105°) сопровождается изменением главным образом технологических свойств угля, что выражается в уменьшении спекаемости, толщины пластического слоя и выхода первичного дегтя.

6. Коксующая способность угля при окислении повышается, так как уголь, будучи первоначально жирным с высокой спекаемостью и дающий некрепкий кокс, в процессе окисления становится более тощим.

7. Предложенный автором метод для определения спекаемости углей является весьма чувствительным для контролирования изменяемости угля при окислении, будучи в то же время весьма простым и быстрым в исполнении.