

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ КАМЕННОГО УГЛЯ
И О ПРИЧИНАХ ЕГО САМОВОЗГОРАНИЯ.

Статья 9-я.

Б. В. Тронов и М. Ю. Григорьев.

Иодные числа каменных углей.

Ферд. Фишер¹⁾, действуя на каменные угли бромной водой, а также раствором KBr и $KBrO_3$ в присутствии соляной кислоты, заметил, что угли поглощают бром иногда в количестве до 30% и более. Отсюда он сделал такие выводы:

1) В каменных углях имеются ненасыщенные соединения, которые в первую очередь реагируют и с галоидами и с окислителями.

2) По количеству поглощаемого брома можно судить о склонности углей к самовозгоранию.

Мнение Фишера было поддержано Габерманом²⁾ и Дерингом³⁾, которые также действовали на угли бромом. Позднейшие исследователи стали применять иод^{4, 5)}.

Когда предложенная Ф. Фишером теория окисления углей была поставлена под сомнение⁶⁾, возник вопрос, можно ли пользоваться иодными или бромными числами для характеристики способности углей к окислению. Так как наиболее доступными действии окислителей частями сложных молекул, составляющих органическую массу каменного угля, являются, повидимому, фенольные группы, то важно было установить, способны ли фенолы реагировать с иодом.

Поставленные опыты показали⁷⁾, что фенолы очень легко реагируют с иодом и дают иногда весьма значительные иодные числа. При этом, чем легче данный фенол окисляется перманганатом, тем больше и скорость реакции с иодом.

Отсюда можно было бы ожидать, что, несмотря на иное толкование механизма окисления угля, определение иодного числа все-таки останется методом оценки восстановительной активности углей, равноценным с перманганатным методом.

Кроме того, перманганат и некоторые другие окислительные реагенты могут применяться только в водных растворах, а вода плохо смачивает угли. Рекомендуют⁸⁾ для лучшего смачивания прибавлять к раствору особое патентованное средство („перминаль“), но Френсис⁹⁾ нашел, что сам этот реагент разлагает перманганат. Иод можно применять в самых разнообразных органи-

ческих растворителях, хорошо смачивающих угли. Поэтому можно думать, что при исследовании углей он окажется не равноценным перманганату, как при фенолах, а лучшим, чем перманганат.

Имевшиеся в литературе данные уже говорили в пользу иодного числа, как довольно характерной константы, позволяющей оценивать способность углей к окислению. Е. В. Войтова⁴⁾, например, сравнивала иодные числа разнообразных углей с точками самовозгорания в токе кислорода, определенными по наиболее общепринятому методу Эрдмана. Были взяты самые разнообразные угли, от очень легко окисляющихся челябинских и подмосковных бурых (температура самовозгорания 116° — 125° и 130° — 136°) до мало активных ткварчельских бурых (темпер. самовозгор. 210° — 220°). Обнаружен в общем хороший параллелизм с иодными числами.

В работе Г. А. Зильберга, Н. Н. Сайкович и Н. Ф. Денисовой⁵⁾ проведено сравнение разных методов определения окисленности углей. Авторы пришли к довольно безотрадному заключению, что „Примененные методы, не улавливая особенностей поведения каждого угля при окислении, не могут дать верной характеристики его и потому заставляют весьма осторожно относиться к получаемым результатам“.

Однако, этот вывод сделан главным образом на основании того, что угли Кузбасса в естественных условиях ведут себя иначе, чем в лаборатории; о самих методах автор отмечает, что они дают по большей части согласующиеся между собой результаты.

Конечно, никакой лабораторный метод исследования угля сам по себе не может дать точного указания, загорится ли уголь в такой то шахте. В лаборатории мы можем получить только характеристику свойств самого вещества угля, а химическая характеристика угля является лишь одним из факторов, от которых зависит возникновение пожара. Для решения практического вопроса о возможности самовозгорания угля в определенной шахте необходимо учитывать еще местные условия залегания пластов и их разработки. Если же говорить о химической стороне вопроса, то работа Зильберга, Сайковича и Денисовой также указывает на то, что иодное число в общем хорошо характеризует активность углей по отношению к окислителям.

Уголь пласта Мощного из Хакассии, с температурой самовозгорания 135° , дал иодные числа: через 2 часа—55,1; 4 ч.—67,82; 24 ч.—91,56. Для угля Волковского пласта Кемеровского месторождения за те же промежутки времени получены числа 9,39; 13,41; 30,19. Точка самовозгорания была 160° .

Мы, занимаясь изучением процесса окисления некоторых углей Кузбасса, тоже решили включить в программу работы определение иодных чисел.

Были взяты десять образцов углей Кузбасса, для которых было проведено вместе с рядом других испытаний (см. другие работы) определение иодного числа следующим методом (по Маргошесу):

Навеска угля в 1 гр., измельченного до прохождения через сито 2500 отв. на кв. см. заливается 25 мл двудецинормального раствора иода в спирте; приливается еще 200 мл водного раствора спирта (1:1) и смесь энергично взбалтывается в течение 5 минут, после чего на 5 минут оставляется в покое. По истечении указанного времени уголь отфильтровывается на воронке Бюхнера. Осадок на фильтре тщательно промывается водным раствором спирта (1:1) до исчезновения желтой окраски. Фильтрат оттитровывается двудецинормальным раствором гипосульфита. Параллельно ставится холостой опыт.

В приводимой ниже таблице иодные числа углей сопоставлены с их температурами самовозгорания по Эрдману. Иодные числа даны в граммах прореагировавшего иода на 100 г. угля. В аппарате Эрдмана определялись и обычно определяемая точка самовозгорания (т. е. точка пересечения температурных кривых угля и бани) и температура, при которой наблюдалась заметная вспышка угля.

Иодные числа и точки самовозгорания углей.

Таблица 1

№№	У г л и	Иодные числа	Температ. самовозгор. по Эрдману	Температ. вспышки
1	Пласт Журинский	17,7	135°	154°
2	Пл. IV Внутр., шахта Коксовая	9,6	168°	—
3	Пл. IV Внутр., шх. 3, Киселевка	16,7	152°	165°
4	Рядовая проба шх. Кирова, Ленинск	15,7	147°	154°
5	Коксующийся уголь, шх. 10, Молотовуголь	15,3	157°	178°
6	Товарная проба, Ленинск	12,5	153°	155°
7	Пл. II, Куйбышевуголь	9,5	173°	—
8	Пл. Характерный, Прокопьевск	9,2	168°	—
9	Пл. Поджурицкий, Ленинск	8,9	162°	175°
10	Пл. Мощный, шх. 5/6	6,5	175°	—

Мы видим, что все угли (5 образцов) с температурой самовозгорания выше 160° дали иодные числа меньше 10. Угли с наибольшей и наименьшей температурой самовозгорания по Эрдману дали соответственно самое малое и самое большое иодные числа: 175°—иодн. число 6,5; 135°—17,7. У средних по окисляемости углей и вообще при сравнении углей, близких друг к другу, замечаются небольшие отклонения, но эти отклонения лежат почти в пределах ошибок измерений. Не исключена возможность, что при иной продолжительности опытов или при изменении других условий (концентрация иода, количество раствора на данную навеску угля) совпадение может быть сделано еще более полным.

В общем, из всех испытанных нами реагентов иод дал результаты, наиболее соответствующие тому, что получается в при-

боре Эрдмана. Между тем определение иодного числа, особенно по Маргошесу, много проще и требует меньше времени, чем испытание по Эрдману.

Поэтому можно рекомендовать определение иодного числа углей, как общий метод выявления их восстановительной способности, пока в качестве способа параллельного способу Эрдмана. Если иодное число оправдывает себя не на десятках, а на сотнях углей, то возможно, что этот метод может в будущем и заменить громоздкое по аппаратуре и требующее значительного времени испытание по Эрдману.

Работа выполнена на средства КНИУИ.

ЛИТЕРАТУРА.

1. Ferd. Fischer Zeit. angew. Chem. 1899, стр. 764—7, 787—90.
2. Journ. f. Gasbel 1906, 422.
3. Fischers Jaresber 39. 13 (1908).
4. Е. И. Войтова. — „Химия тв. топл.“ УИ, № 3, стр. 249—262 (1906).
5. Г. А. Зильберг, Н. Н. Сайкович, Н. Ф. Денисова. „Труды научно-исслед. ин-та Кузбассугля“ 1935 г. „Каменные угли Кузбасса“, стр. 157—179.
6. Б. В. Тронов. „О механизме окисления каменного угля кислородом воздуха“.
7. Б. В. Тронов и В. З. Григорьева. Работа сдана в печать.
8. H. Heathevat. Fuel XII, I, стр. 4 (1933).
9. W. Francis Fuel. XVII, № 12, стр. 363—372 (1938).