

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

Статья 11-я.

М. Ю. Григорьев и А. И. Плеханова.

К вопросу о возможности применения хлорного и сернокислого железа для определения восстановительной и адсорбционной способности углей.

Основным признаком, служащим для разграничения буроугольной и каменноугольной стадий образования ископаемых углей, является наличие в бурых углях гуминовых кислот, которые могут быть выделены путем экстракции слабым раствором едкой щелочи. Однако известно, что окисленные каменные угли также содержат легко извлекаемые щелочью гуминовые кислоты и, следовательно, этим методом их трудно отличить от бурых. В частности до сих пор не решен вопрос о том, куда отнести многие пласты Черемховского и Подмосковского бассейнов: к бурым или окисленным каменным углям. Если принять во внимание, что в настоящее время в значительной степени разработаны методы рационального использования как бурых, так и окисленных каменных углей, то понятно, что отнесение угля того или иного месторождения к бурым или окисленным каменным имеет громадное народно-хозяйственное значение. В последнее время в печати предложен ряд методов определения окисленности каменных углей, основанных главным образом на адсорбционной способности угля^{1, 2, 3}). Сюда же надо отнести и метод, предложенный Вологдиным и Комендровской⁴). Сущность этого метода заключается в следующем: навеска угля в 1 гр, проходящая через сито с 900 отв. на 1 см², обливается 75 см³ раствора хлорного железа (0,1%), энергично взбалтывается в течение 5 минут и затем оставляется в покое в течение 1 ч. 25 мин. После этого фильтруется, первые 10—15 гр фильтрата отбрасываются, а из остальной части пипеткой отбираются две пробы по 25 см³ каждая. В первой пробе титрованием санинормальным раствором перманганата калия определяется количество восстановленного железа, которое в пересчете на 1 гр органической массы угля дает „число В“ в миллиграммах железа. Во второй порции фильтрата Fe⁺⁺⁺ восстанавливается при нагревании двуххлористым оловом до Fe⁺⁺, избыток двуххлорного олова переводится в четыреххлористое добавлением соответствующего количества (до

появления слабой мути) HgCl_2 и, затем, Fe^{++} оттитровывается тем же санинормальным раствором перманганата калия. Разность между вторым и первым определением, умноженная на 3 и выраженная в миллиграммах железа на 1 гр органической массы угля, дает „число А“, характеризующее адсорбционную способность угля.

Авторы, предложившие этот метод, на основании своих работ приходят к выводу, что „числом В“ можно характеризовать активность угля по отношению к кислороду воздуха. Кроме того, так как бурые угли дают обычно большие „числа В“ и малые „числа А“, а угли каменные окисленные, наоборот, малые „числа В“ и большие „числа А“, то по мнению авторов этот метод может быть предложен для определения окисленности угля.

Кузнецким научно-исследовательским угольным институтом нам предложено было испытать действие хлорного железа на уголь для выяснения 1) возможности применения хлорного железа для определения склонности угля к окислению и 2) возможности применения хлорного железа для определения степени окисленности каменного угля. В качестве объектов работы нами были взяты десять различных образцов каменных углей Кузбасса, один бурый уголь Ачинского месторождения и один бурый уголь Ярского м-ния (г. Томск). Для всех взятых образцов (за исключением бурых углей) были определены температуры начала их энергичного окисления в приборе Эрдмана. Определение „чисел В“ и „чисел А“ велось по описанному выше методу. Полученные данные сведены в таблицу.

Таблица 1

Числа „В“ и „А“ для некоторых углей Кузбасса

У г о л ь	Число В	Число А	t°самовозгорания по Эрдману
1. Пл. Журинский	3,5	2,8	135°
2. Пл. IV Внутренний ш. Коксовая . .	2,1	2,5	168°
3. Пл. IV Внутренний ш. 3 Киселевка	3,3	2,4	152°
4. Пл. Кемеровский ш. Централ. . . .	0,83	12,8	155°
5. Ленинск ш. А	2,5	6	153°
6. „ ш. Кирова	3,3	8,6	147°
7. Молотовуголь ш. 10	2,9	0,9	157°
8. Пл. Горелый ш. 5—6	2,7	3,5	170°
9. Пл. Характерный	3,6	0	168°
10. Пл. II Куйбышевуголь	3,5	0	173°
11. Бурый уголь (Ачинск)	2,3	15,7	
12. „ „ (с. Ярское)	6,5	3,4	

„Числа В“ и „числа А“ были определены для некоторых углей также и после их окисления кислородом воздуха. Окисление проводилось следующим образом: уголь, измельченный под сито в 900 отв. на 1 см², рассыпался тонким слоем на часовом стекле и выдерживался в термостате при 75° в течение

45 дней. Другие две пробы этого же угля окислялись в металлической реторте подводимым снизу током воздуха при температурах в 150° и 250°. Полученные данные сведены в таблицу.

Таблица 2

Числа „В“ и „А“ для исходных и окисленных углей

У г о л ь	Число В	Число А
1. Пл. Журинский исходные	3,5	2,8
2. Он же окисл. при 75° в течение 45 дн.	0,15	0
3. Он же окисл. при 150°	0,15	0
4. „ „ при 250°	0,1	0
5. Пл. Характерный	3,6	0
6. Окисл. при 75° в течение 45 дней	0,1	0
7. Окисленный при 150°	0,15	0
8. „ „ при 250°	0,1	0

Из приведенных данных можно сделать следующие выводы:

1. „Числа В“, характеризующие склонность углей к окислению, очень малы. Для их определения идет незначительное количество перманганата калия (от 0,2 до 1 см³), что не может не повлечь за собой крупных ошибок в их определении.

2. Для разных углей „числа В“ близки друг к другу и, очевидно, мало отражают склонность углей к окислению кислородом воздуха. Если сопоставить „числа В“, полученные нами для некоторых углей, с их температурами начала энергичного окисления по Эрдману, то полного параллелизма здесь не наблюдается. Так, уголь Куйбышевского м-ния, температура начала энергичного окисления которого лежит около 173°, имеет „число „В“ большее, чем уголь Кемеровского пласта, имеющий температуру начала энергичного окисления около 155°. То же самое можно сказать относительно пласта Горелого и угля шх. А Ленинского месторождения, пл. Характерного и того же Ленинского угля и т. д.

3. „Числа А“ в наших опытах у окисленных углей (искусственно окисленных) равны 0. Из двух взятых нами бурых углей один (Ачинского м-ния) дал „число А“ большее, чем каменные угли и „число В“, наоборот, меньшее.

4. Хлорное железо обладает слабыми окислительными свойствами и поэтому вряд ли может быть использовано для определения склонности каменного угля к окислению.

5. Применение хлорного железа для измерения адсорбционной способности угля также встречает возражения, так как раствор хлорного железа имеет кислую реакцию и, следовательно, возможно химическое взаимодействие угля и хлорного железа. В наших опытах некоторые угли (в частности бурые и ленинские) после их обработки хлорным железом давали бурый фильтрат.

6. Ряд определений чисел „В“ и „А“, поставленных нами с изменением условий опыта (изменение навески угля, температуры, концентрации хлорного железа в р-ре, степени измельчения угля) не дал положительных результатов.

Одновременно с хлорным железом в качестве реагента было испробовано сернокислое (окисное) железо. Методика работы та же, что и с хлорным железом. Восстановление в проводилось по Фольгарду. Полученные результаты, как это видно из таблицы, аналогичны результатам при окислении угля хлорным железом.

Таблица 3

У г о л ь	Число В	Число А
1. Пл. Журинский	4,2	3,4
2. Пл. Горелый	2,9	3,1
3. Ленинский ш. А	2,7	3,5
4. Пл. Характерный	3,5	2,1
5. Пл. IV Внутренний Киселевка	3,1	4,2
6. Пл. II Куйбышевуголь	2,9	1,5

Все выводы, сделанные нами в отношении окисления угля хлорным железом, сохраняют свою силу и в отношении сернокислого железа.

ЛИТЕРАТУРА,

1. Пентегов Б. П. и Нянтковская Р. И. Адсорбционная характеристика ископаемых углей. Труды Дальневост. Гос. Ун-та, Владивосток, 1927 г.
2. Пентегов Б. П. Адсорбция как общая характеристика ископаемого угля и торфа.
3. Сысков К. И. и Ушакова А. А. Адсорбционная способность углей как характеристика степени их окисленности и как их классификационный признак. ХТТ, том VIII, вып. 8.
4. Вологдин М. В. и Комендровская Е. А. ХТТ, 1936 г., № 1.