

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

Статья 12-я.

М. Ю. Григорьев.

О влиянии четыреххлористого углерода на окисляемость углей

Примеси, влияние которых на скорость окисления каменного угля изучалось различными авторами, можно разбить на три группы: 1) влага, 2) зольная часть самого угля и искусственно примешиваемые к нему различные минеральные вещества и 3) газообразные или парообразные вещества, которыми обрабатывался уголь перед определением его окисляемости, или которые вводились в атмосферу в момент определения окисляемости угля.

Влага, повидимому, не оказывает заметного химического влияния на окисляемость угля. Есть указания (Грей), что содержащаяся в угле влага препятствует самовозгоранию его, так как прежде чем она вся не будет испарена, температура не может подняться выше 100° . Эрдман²⁾, Дэвис и Бирнс³⁾ нашли, что влажные угли не нагреваются в сухом кислороде. В. М. Пальвелов⁴⁾ отмечает, что при пропускании через уголь в аппарате Эрдмана влажного кислорода критические температуры для ряда углей Кузбасса показали заметное повышение (от 120 до 135° ; от 159 до 172° ; от 154 до 168° и т. д.). Однако, кривые окисления при постоянной температуре бани (125° , 150° , 175°) дали почти полное совпадение для сухого кислорода и для кислорода, насыщенного парами воды при 50° . Автор объясняет это также тем, что вода действует только механически, отнимая тепло.

О влиянии золы данные, приводимые различными авторами, несколько расходятся. У В. М. Пальвелова⁴⁾ после обработки углей соляной кислотой (причем извлекается часть минеральных веществ) критические температуры некоторых прокопьевских и кемеровских углей сильно (в некоторых случаях на 30°) снизились, но для ряда других углей остались почти неизменными. В то же время Зустман и Ленерт⁵⁾ нашли, что обеззоленные соляной кислотой угли окислялись заметно труднее. Так, для ряда углей они наблюдали повышение критической температуры с 176° до 187° , с 185° до 206° , с 186° до 198° и с $168,5^{\circ}$ до 197° .

Может быть такое противоречие объясняется различием в составе зольных веществ. Некоторые из них могут облегчать

процесс окисления, другие его, наоборот затрудняют. Кроме того не исключена возможность химического взаимодействия соляной кислоты и органической массы угля, которое тоже может повлиять на окисляемость. Н. Ф. Денисова⁶⁾, смачивая уголь растворами Na_2CO_3 , KMnO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и после сушки в вакууме определяла адсорбционную способность угля по отношению к кислороду. В результате обработки обнаружено некоторое понижение поглотительной способности.

С. М. Петров и Л. Г. Майдановская⁷⁾, напротив, нашли, что сульфаты алюминия и железа при 50° и 100° несколько ускоряют окисление угля. После просушки при данных температурах, смоченных указанными сульфатами углей, дальнейшее поглощение углем кислорода шло медленнее.

Крейлен⁸⁾ определял начальную температуру углей, к которым были прибавлены стеариновая и олеиновая кислоты. Обе они, особенно последняя, ускоряли окисление. В том же направлении действовало предварительное хлорирование, бромирование и иодирование угля. Частичное гидрирование угля повышало его стойкость по отношению к кислороду. Крейлен изучил также влияние газов и паров CO_2 , CO , H_2S , SO_2 , NO_2 , CCl_4 .

Оказалось, что сероводород и четыреххлористый углерод несколько понижают начальную температуру.

Нас интересовал четыреххлористый углерод, как вещество уже применяемое при тушении пожаров. Интересно было выяснить, является ли CCl_4 антикатализатором, замедляющим окисление, или он действует просто механически, как летучая и совершенно неспособная к горению жидкость, пары которой прекращают доступ воздуха к горящему телу.

Поставленная с этой целью серия опытов состояла в том, что через аппарат Эрдмана, снаряженный обычным образом, пропусклся из газометра кислород, но между осушающей его промывалкой Дрекслея и аппаратом ставился гусек с четыреххлористым углеродом. При помощи водяной бани определенной температуры мы регулировали расход CCl_4 и, следовательно, содержание его паров в кислороде. Перед опытом и после его окончания гусек взвешивался, что давало возможность определить содержание CCl_4 в 1 литре газа. Полученные данные приведены ниже.

Как видно из таблицы, в присутствии CCl_4 для некоторых углей (пл. Журинский и пл. IV Внутренний Киселевка) было замечено повышение температуры начала энергичного окисления и температуры самовозгорания. Для двух других углей этого не было. Почти во всех случаях вместо обычной вспышки наблюдалось появление дыма с резким скачком температуры в течение 2—3 секунд. При разгрузке аппарата Эрдмана замечался запах хлора.

Очевидно, в наших опытах CCl_4 играл роль инертной добавки к кислороду, слабо влияя на скорость окисления угля при температурах до 150 — 160° и несколько меняя характер процесса

Содержание CCl_4 в литре газа

У г о л ь	Содержание в граммах на 1 л.	Критиче- ская темпе- ратура	Температура вспышки
1. Пл. IV Внутрен. Киселевка ш. 3	0	152°	165°
Тоже	0,5	154°	185°
Тоже	0,9	162°	175° (дым)
2. Пл. Журинский (Ленинск) . . .	0	135°	155°
	0,45	140°	180° (дым)
	0,66	145°	230° (дым)
	1,25	145°	280° (дым)
	3,5	144°	285° (дым)
3. Пл. Характерный (Прокопьевск) .	0	168°	
Тоже	0,6	169°	
Тоже	1,2	167°	
4. Пл. IV Внутрен. шх. Коксовая .	0	168°	
Тоже	0,75	169°	

при более высоких температурах. Во всяком случае четыреххлористый углерод не может быть признан антикатализатором, небольшого количества которого было бы достаточно для предупреждения самовозгорания каменного угля.

Настоящая работа выполнена по заданию Кузнецкого Научно-Исследовательского Угольного института.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Крым., Химия твердого топлива, изд. 2-е, стр. 277.
2. E. Erdmann Brennst.—Chem. III, стр. 257, 278, 293 [1922]
3. I. D. Davis, I. F. Birnc.—Br. Ch. IV, 166 [1925]
4. В. Т. Гальвелов.—Х. Т. Т. VIII, стр. 791 [1937].
5. Sustmann, R. Lchuert—Br. Ch. 19, 21—27 [1938].
6. Денисова Н. Ф.—Установление условий приведения угля в стабильное состояние по отношению к кислороду воздуха (не опубликован.).
7. Петров С. М. и Майдановская Л. Г.—Труды Сиб. Физ. Тех. Ин-та 4, № 3, стр. 102—111 [1936]
8. I. J. W. Kreilen.—Chem. Weckbil 29,534—8, 559—61, 566—7.