

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Ф. ОРЕШКО

О «ТЕМПЕРАТУРЕ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ» ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 12 I 1950)

Определение «температуры воспламенения» ископаемых углей производится различными методами как при постоянной температуре среды, так и при переменной, непрерывно повышающейся температуре. Обычно в качестве «температуры воспламенения угля» принимают температуру точки пересечения температурных кривых угля и среды.

Эти методы основываются на определении Вант-Гоффа, согласно которому «температура воспламенения» есть такая температура, при которой начальная потеря тепла, обусловленная теплопроводностью и т. п., равна теплоте, которую за то же время образует превращение.

Это определение «температуры воспламенения» применяется для всех экзотермических процессов и предполагает, что механизм экзотермической реакции в изучаемом температурном интервале сохраняется одинаковым.

Однако для ископаемых углей нами установлено существование закономерной периодичности процесса взаимодействия кислорода с углем в зависимости от температуры (¹). В каждом из периодов на суммарный процесс взаимодействия кислорода с углем оказывают доминирующее влияние определенные, различные для разных периодов процессы. Характер кривой изменения веса угля при непрерывном нагревании позволяет весьма точно определить границы каждого периода. Температура максимума кривой веса угля характеризует переход из периода, контролируемого окислением угля с образованием твердых уголь-кислородных комплексов (вес угля возрастает), в период, отвечающий низкотемпературному горению, где вес угля сильно падает, происходит дымообразование и озоление вещества угля (¹, ²).

Горение угля с характерными для него явлениями: интенсивной потерей веса, дымообразованием, озолением угольного вещества и быстрым ростом температуры угля, всегда происходило в наших опытах только после достижения температуры максимума кривой веса угля. Возгорание угля принципиально может быть установлено по одному или нескольким из этих четырех характерных признаков. Однако определение начала дымообразования, озоления угля или быстрого роста температуры представляет значительные экспериментальные трудности.

Широкое распространение, как уже отмечалось, получили методы, основанные на измерении интенсивного подъема температуры, но подъем температуры зависит от соотношения скоростей выделения тепла (в результате превращения) и рассеивания тепла, происходящих как в процессе окисления, так и в отличном от него процессе горения; поэтому, как и следовало ожидать, было установлено, что «воспламенение угля», точнее, интенсивный подъем температуры, происходит при

весьма различных температурах. Теоретически интенсивный подъем температуры может быть получен (например, в отсутствие теплотерь) (3) при весьма небольших температурах, при которых другие признаки горения угля совершенно отсутствуют, и наоборот, усиленным теплоотводом можно предупредить повышение температуры угля, находящегося даже в раскаленном состоянии, когда горение его не вызывает никаких сомнений*.

Таким образом, «температура воспламенения», определяемая по интенсивному подъему температуры угля, не характеризует возникновение горения угля и ее величина, как неоднократно было экспериментально доказано (5), изменяется в широких пределах в зависимости от целого ряда переменных факторов: скорости нагревания, крупности угля,

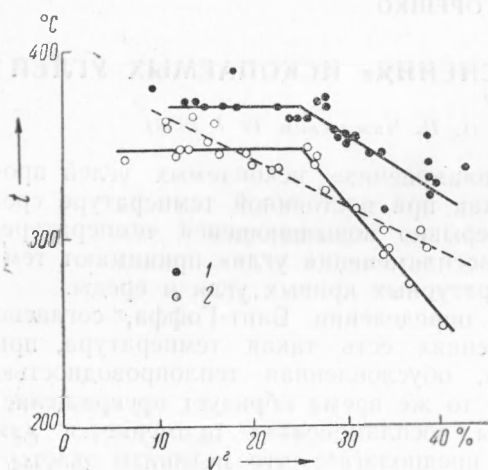


Рис. 1. Температуры возгорания каменных углей различной степени метаморфизма. 1 — по данным Е. А. Терпосовой (7), 2 — по данным автора

Следовательно, именно температура максимума веса угля является наиболее объективным критерием, характеризующим возгорание угля. Выше температуры максимума веса угля процесс взаимодействия угля с кислородом сопровождается всеми характерными для горения явлениями, перечисленными выше.

Учитывая, что представления о «температуре воспламенения» угля в толковании Вант-Гоффа широко распространены среди исследователей, а также, что возгорание угля нередко (в зависимости от содержания летучих в твердом топливе) не сопровождается видимым воспламенением угля, температуру максимума веса угля, в отличие от «температуры воспламенения» по Вант-Гоффу, целесообразно называть «температурой возгорания» угля, поскольку она характеризует переход из стадии окисления в стадию горения угля, механизмы которых неидентичны.

Процесс горения угля сопровождается большим выделением тепла, нежели процесс окисления, хотя бы потому, что распад уголь-кислородных комплексов до CO и CO₂, интенсивно происходящий при горении, сопровождается выделением 2/3 всего количества тепла, образующегося при взаимодействии кислорода с углем (6). Так как скорость процесса горения значительно выше скоростей окисления, в специфических усло-

скорости кислорода или воздуха, конструкции прибора, теплопроводности материалов и т. п.

Переход из стадии окисления угля в стадию горения угля, как уже было показано (1), в действительности происходит в максимуме веса угля при его нагревании в струе кислорода или воздуха.

Согласно нашим исследованиям, температура максимума веса угля не изменяется в зависимости от переменных факторов: скорости нагревания, крупности угля, скорости кислорода или воздуха (4), конструкции прибора, условий теплоотвода и т. п., в отличие от «температуры воспламенения» в определении Вант-Гоффа (5), и определяется только концентрацией кислорода и природой угля (2).

* Стабилизация температуры имеет место, например, также в диффузионной области реакции горения.

виях горение угля может приобретать взрывообразный характер, и, по-видимому, таким образом также можно установить «возгорание угля». Е. А. Терпогосова (7) показала, например, что при нагревании угля с твердыми окислителями (NaNO_2) реакция горения обнаруживает взрывной характер.

На рис. 1 приведены результаты измерений «температуры возгорания», полученные нами как температуры максимума веса, и измерения Е. А. Терпогосовой с нитритом натрия. Как следует на кривых рис. 1, имеет место хорошее согласие между результатами, полученными обоими методами. Температуры возгорания углей, определенные Е. А. Терпогосовой, располагаются несколько выше температур максимума изменений веса угля ($t_{\text{макс}}$). Характер зависимости от выхода летучих веществ в углях в обоих случаях выдерживается довольно точно и обнаруживает наличие, по-видимому, двух отличных закономерностей: линейное возрастание величины «температуры возгорания» с уменьшением выхода летучих (пунктирная линия) и ступенчатое изменение (сплошная линия), ранее уже установленное нами (2).

Таким образом, реакция между углем и нитритом натрия приобретает взрывообразный характер уже в области горения угля, в непосредственной близости к температурам максимума веса угля.

Большой интерес представляет работа А. Б. Чернышева и Д. М. Любинской (8), производивших определение подъема температуры угольной поверхности при обдувании ее воздухом. Авторы установили, что для каждого угля имеется узкая область температур, при которых происходит резкий изгиб кривой температуры угля, характеризующий спонтанный рост скорости реакции. По приведенным в табл. 1 данным А. Б. Чернышева и Д. М. Любинской, быстрый рост температуры угля происходит всегда в области горения угля выше температур максимума веса угля.

Таблица 1

| V^2 в % | Температура возгорания | | Марка угля | Пределы воспламенения по (4) в °С |
|-----------|------------------------|-------------------------------|------------|-----------------------------------|
| | $t_{\text{макс}}$ в °С | с NaNO_2 в °С по (7) | | |
| 40—43 | 254 | 325—340 | Д | 260—280 |
| 35—40 | 275—305 | 325—355 | Г | 290—310 |
| 26—35 | 290—340 | 345—375 | ПЖ | 350—370 |
| 18—26 | 335—350 | 360—390 | К | 410—430 |
| 12—18 | 340—365 | 360—390 | ПС | 460—480 |

Все эти данные указывают на то, что у ископаемых углей переход из области окисления в область горения угля происходит при температуре максимума веса угля, характеризующей начало возгорания угля и, следовательно, являющейся действительной «температурой возгорания угля», величина которой определяется только концентрацией кислорода и природой угля и не зависит от других переменных факторов.

Поступило
9 I 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Ф. Орешко, Изв. АН СССР, ОТН, № 5 (1949). ² В. Ф. Орешко, Уголь, № 2 (1949). ³ В. Ф. Орешко, Изв. АН СССР, ОТН, № 7—8 (1944). ⁴ В. Ф. Орешко, Зав. лаб., № 3 (1948). ⁵ Н. Nelson, O. Brusck and J. Lutz, Fuel, 18, 85 (1939). ⁶ J. Davis and J. Вугне, Ind. Eng. Chem., 17, 125 (1925); 18, 233 (1926). ⁷ Е. А. Терпогосова, Диссертация, 1949. ⁸ А. Б. Чернышев и Д. М. Любинская, ДАН, 67, № 4 (1945).