

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

В. Ф. ОРЕШКО

**ОКИСЛЕНИЕ ПЕТРОГРАФИЧЕСКИХ ИНГРЕДИЕНТОВ
КАМЕННЫХ УГЛЕЙ**

(Представлено академиком Н. П. Чижевским 10 X 1951)

Большинство ископаемых углей представлено неоднородными полосчатыми углями. При дроблении и измельчении угля, происходящих при зарубежке его в пласте, транспортировке и штабелировании при хранении на поверхности, происходит избирательное измельчение различных компонентов угля, причем наименее прочные петрографические ингредиенты — фюзен и витрен — концентрируются в мелочи.

Поскольку практика хранения углей устанавливает, что самонагревание и самовозгорание угля в штабеле обычно возникает сначала в мелких фракциях и лишь при дальнейшем развитии очага самовозгораются крупные куски, представляло интерес изучить поведение фюзена и витрена при окислении. Дюрен, как механически прочный ингредиент, концентрируется в крупных кусках и не может быть причиной самонагревания угля, потому что, как показывают исследования, скорость окисления крупнокускового угля пропорциональна его внешней поверхности, тогда как окисление мелких фракций происходит по всему объему частиц.

В связи с этим мы провели изучение витрена и фюзена каменных углей разной степени углефикации методом, опубликованным ранее (2). По кривым изменения веса угля при его окислении при непрерывно повышающейся температуре печи определялись: уменьшение веса угля в минимуме кривой (a в мг/г), характеризующее концентрацию низкотемпературных комплексов; увеличение веса от минимума до максимума, определяющее интенсивность образования высокотемпературных комплексов (x в мг/г); температура минимума кривой ($T_{\text{мин}}$) — начало интенсивного образования высокотемпературных комплексов и температура возгорания ($T_{\text{в}}$), определяемая по максимуму кривой изменения веса угля в процессе окисления. Одновременно производились определения температуры взрыва (T_{N}) смеси измельченного угля с твердым окислителем (нитритом натрия) по несколько измененному методу В. С. Веселовского и Е. А. Терпигосовой (3) (отношение угля и нитрита натрия было 1 : 1).

Был исследован ряд витренов из углей разной степени углефикации — от длиннопламенного до тощего, взятых из одного пласта (пробы №№ 411, 409, 407, 408 и 410); пробы фюзена и витрена, взятые из одних и тех же пластов (пробы №№ 412 и 411, 415 и 416, 418 и 417) и концентрат (74,8%) фюзена.

Результаты исследований, технический и элементарный состав проб приведены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, концентрация низкотемпературных комплексов a в ряду витренов возрастает от высокоуглефицированных углей

Исследование петрографических ингредиентов

№№ проб	Наименование	Истин. уд. вес	Состав					Специальность по ИГИ			Температура		
			W ^l %	A ^c %	V ^r %	C ^r %	H ^r %	С ^r	a ^r мг/г	x ^r мг/г	T _{MIN} в°	T _B в°	T _N в°
410	Витрен угля Т	1,3305	0,56	1,73	8,88	90,24	3,94	0,0	2,5	30,2	140	380	394
408	Витрен угля ПС	1,3178	0,58	2,19	12,13	90,03	4,14	0,0	5,1	29,8	142	373	375
407	Витрен угля Г-ПЖ	1,2889	1,97	0,26	32,67	83,27	5,15	19,7	5,0	12,0	142	330	337
409	Витрен угля Г	1,2559	4,04	0,57	34,21	80,03	5,41	20,8	22,0	1,5	168	290	326
411	Витрен угля Д	1,2336	7,39	1,86	37,52	76,47	4,97	10,8	14,0	1,0	156	240	286
412	Витрен угля Д	1,4355	1,12	4,56	13,69	96,78	2,85	0,0	21,2	12,6	156	323	356
416	Фюзен угля К	1,3541	1,02	2,67	22,05	88,62	4,76	18,7	4,1	15,9	144	376	382
415	Фюзен угля К	1,4812	1,10	3,70	11,84	92,18	3,63	0,0	14,6	16,7	204	342	382
417	Витрен угля К	1,3378	1,08	0,87	18,56	88,19	4,17	9,0	6,5	15,5	144	376	369
418	Фюзен угля К	1,4638	0,82	2,40	11,71	91,02	3,56	0,0	12,8	13,3	195	340	383
413	Концентрат (74,8%) фюзена	1,4— 1,55	0,48	5,45	11,88	93,43	3,27	0,0	6,4	18,5	—	345	376

к более молодым, а интенсивность образования высокотемпературных комплексов x , наоборот, увеличивается с ростом степени углефикации.

Молодые угли, более богатые периферийными реакционноспособными углеводородными группировками, образуют больше пероксидов, а более углефицированные угли — больше высокотемпературных комплексов, образование которых связывается с более устойчивой частью мицеллы угольного вещества, представленной в значительной степени упорядоченными циклическими соединениями.

Характерно изменение величины температуры возгорания с ростом степени углефикации (см. рис. 1) с перегибом кривой при 26—27% выхода летучих веществ.

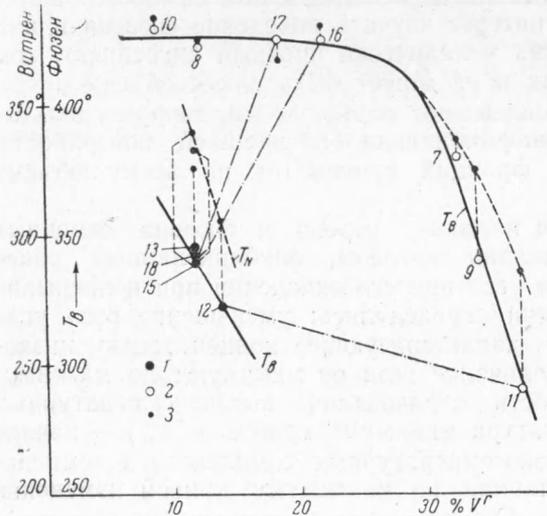


Рис 1. 1 — фюзен, 2 — витрен, 3 — T_N

температуры взрыва с нитритом натрия (T_N)¹ следует аналогичной закономерности, но дает более высокие значения температур для витренов молодых углей (пробы №№ 411, 409 и 407) и практически одинаковые с температурой возгорания для более углефицированных углей (пробы №№ 416, 417, 408 и 410), но с большим разбросом экспериментальных точек. Витрены из других пластов угля (пробы №№ 416 и 417) хорошо следуют общей закономерности, установленной для витренов одного пласта (пробы №№ 407—411).

Фюзены также обнаруживают уменьшение концентрации пероксидов с ростом степени углефикации (см. значения a в табл. 1), но в менее широких пределах, нежели у витренов. Интенсивность образования

высокотемпературных комплексов у фюзенов была значительно выше, нежели у соответствующих витренов; при этом, в силу их большой активности, возгорание происходило сначала в поверхностном слое загрузки (высота загрузки 10 мм), после чего происходило падение веса, затем, по мере прогрева загрузки угля, снова наблюдалось увеличение веса и после достижения второго максимума, характеризующего возгорание всего объема угля, наступало уже непрерывное падение веса образца. Типичная кривая нагревания (проба № 418) изображена на рис. 2. Характерно, что температура обоих максимумов во всех случаях была одинакова*.

Температура возгорания образцов фюзенов мало изменяется с ростом степени углефикации исходных углей (для длиннопламенного угля $T_v = 323^\circ$, а для коксового $T_v = 340-342^\circ$). Аналогичную зависимость обнаруживает и температура взрыва с нитритом натрия ($356-382^\circ$).

Особый интерес представляет сопоставление величины температур возгорания витренов и фюзенов, взятых из одного и того же пласта. Фюзен

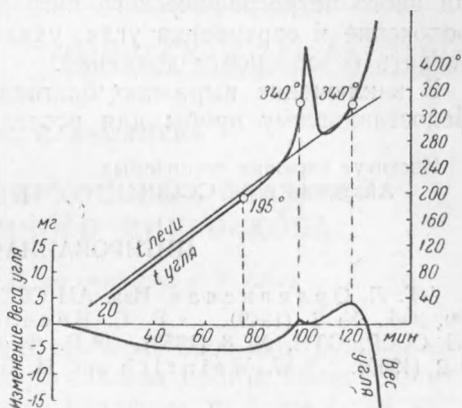


Рис. 2

длиннопламенного угля (проба № 412) дает значительно более высокую температуру возгорания (323°), нежели витрен того же угля (240°), тогда как фюзены коксовых углей (пробы №№ 415 и 418) дают более низкую температуру возгорания ($340-342^\circ$), нежели витрены этих же углей (376°). Концентрат фюзена (проба № 413) имел температуру возгорания такую же, что и у коксовых углей (345°). Величины температур взрыва с твердым окислителем фюзена и витрена длиннопламенного угля также обнаруживают значительные различия (286 и 356° , соответственно), тогда как у коксовых углей температуры взрыва фюзенов и витренов практически одинаковы. Таким образом, по величине температуры взрыва с твердым окислителем нельзя различить витрен от фюзена уже в углях средней степени углефикации, чем и объясняются наблюдения В. С. Веселовского и Г. Л. Орлеанской⁽¹⁾ об отсутствии влияния петрографического состава углей на температуру взрыва. Измерения же температур возгорания углей, определяемых по кривым изменения веса угля в процессе окисления, позволяют обнаружить значительные различия для витрена и фюзена.

Обнаруженный в настоящей работе характер этих различий имеет важное практическое значение. Поскольку величина температуры возгорания определяет склонность угля к окислению, а последняя пропорциональна скорости выделения тепла⁽⁵⁾, то в применении к практическим целям следует полагать, что избирательное дробление в процессе добычи угля, перевозки и штабелирования, в случае длиннопламенного угля сопровождающееся переходом фюзена в мелкие фракции, будет способствовать повышению устойчивости угля при хранении, так как температура возгорания фюзена выше, нежели у витрена, и наоборот, при концентрации в мелочи витрена устойчивость угля в практических условиях будет понижаться.

* В табл. 1 в графе значений x в числителе приведено увеличение веса в миллиграммах в первом максимуме, а в знаменателе — сумма повышения веса угля с учетом вторичного подъема кривой в мг/г, так как мы считали, что именно эту величину правильнее отнести к весу всего испытуемого образца.

Для более углефицированных углей, типа коксового, концентрация в мелких фракциях фюзена более опасна, нежели витрена, так как фюзен этих углей имеет более низкую температуру возгорания и устойчивость угля при хранении должна понижаться.

Несомненно, что эти выводы применимы при наличии в штабеле мелких фракций и характеризуют относительное повышение или понижение свойственной данному углю склонности к самовозгоранию, под влиянием избирательного дробления и концентрации в различных фракциях того или иного петрографического ингредиента. Во всех случаях, конечно, грохочение и сортировка угля, удаление пыли и мелочи будут способствовать безопасности хранения.

В заключение выражаю благодарность Л. Л. Нестеренко, любезно предоставившему пробы для исследования.

Институт горючих ископаемых
Академии наук СССР

Поступило
17 V 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Г. Л. Орлеанская, Изв. АН СССР, ОТН, № 7 (1950). ² В. Ф. Орешко, Зав. лаб., № 3 (1949). ³ В. С. Веселовский и Е. А. Терпогосова, Изв. АН СССР, ОТН, № 8 (1950). ⁴ В. Ф. Орешко, Уголь, № 2 (1949); ДАН, 71, № 2 (1950). ⁵ W. Weinrich and H. Gaspary, Ind. Eng. Chem., 8, 307 (1936).