

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Г. В. ХАРИТОНОВ

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕЙ НА ИХ ОКИСЛЯЕМОСТЬ,
ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук

МОСКВА 1959

170650
ЦЕНТРАЛЬНАЯ НАУЧНАЯ
БИБЛИОТЕКА
А.Н. Киргиза

ВВЕДЕНИЕ

Диссертационная работа: «Влияние отдельных структурных элементов углей на их окисляемость, химические и технологические свойства» состоит из 2-х частей, разделенных на 9 глав, 55 фигур, 96 таблиц, выводов и списка цитированной литературы, состоящего из 733 названий.

В первой части диссертации: «Влияние отдельных структурных элементов углей на их окисляемость» показано, что на физические, химические и технологические свойства ископаемых углей оказывают большое влияние кислородсодержащие функциональные группы. Блестящие петрографические ингредиенты (клареновые и витреновые) содержат в полтора—два раза больше кислородсодержащих функциональных групп по сравнению с матовыми (дюреновыми, фюзено-ксиленовыми и дюрено-клареновыми). В блестящих ингредиентах содержится больше гидроароматических элементов структуры и боковых алифатических цепей, поэтому блестящие угли по сравнению с матовыми легче окисляются, дают более высокий выход смолы, лучше спекаются, более активно сорбируют йод, пиридин и др. вещества, больше выделяют тепла при смачивании.

Нашими работами установлено, что кислородсодержащие функциональные группы оказывают большое влияние на окисляемость, термическую устойчивость, сорбционную активность, теплоту смачивания, спекаемость, коксуемость и другие свойства углей. С повышением стадии метаморфизма наблюдается уменьшение содержания метоксильных, карбоксильных, антраценовых, хиноидных, фенольных и карбонильных групп.

Фенольные, карбонильные, хиноидные, карбоксильные и азотсодержащие функциональные группы, а также гетероциклический атом азота обладают способностью образовывать комплексные и внутрикомплексные связи, последние оказывают большое влияние не только на реакционную способность

угля, но и физико-механические свойства его. Следовательно, для глубокой характеристики химико-технологических и физико-механических свойств углей, а также склонности их к самовозгоранию необходимо определять в них кислородсодержащие функциональные группы.

Вторая часть диссертации: «Влияние отдельных структурных элементов углей на их окисляемость» посвящена исследованию механизма процесса окисления органических соединений и ископаемых углей, выяснению причин их самонагревания и самовозгорания и мер борьбы с этими явлениями.

Во второй части диссертации показано также, что между склонностью углей к самовозгоранию и количеством кислородсодержащих функциональных групп в них имеется закономерность. Большое влияние на окисляемость углей оказывают также гидроароматические элементы структуры, боковые алифатические цепи в полициклических соединениях и свободные радикалы.

Количество кислородсодержащих функциональных групп характеризует степень окисленности углей, стадию их метаморфизма, петрографический состав и степень восстановленности. По этому же признаку можно распознать раннюю стадию рудничного пожара. Существующие методы распознавания рудничных пожаров позволяют обнаружить их, когда процесс окисления углей доходит до самонагревания. Применение нашего метода позволит распознать рудничные пожары на более ранней стадии. Это мероприятие поможет не только сэкономить много средств, но и предотвратить потери угля в недрах и повысить производительность труда в шахтах.

Нами разработан новый вариант метода определения степени окисленности ископаемых углей. Этот метод вошел в ГОСТ 8930—58 («Угли каменные, методы определения окисленности»). Определение степени окисленности углей имеет большое значение, так как в настоящее время экономически наиболее выгодным методом является добыча углей открытым способом. Не имея точных данных о глубине залегания окисленных углей, нельзя решать вопросы, связанные с использованием их для технологических целей. Из-за отсутствия метода, позволяющего определять степень окисленности угля, приходится затрачивать большие средства на проходку дорогостоящих выработок, чтобы выявить наиболее перспективные в качественном отношении угли.

Надежный метод определения степени окисленности необходим также для учета потери качества угля в процессе его хранения и перевозки.

ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕЙ НА ИХ СВОЙСТВА

ГЛАВА I

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Каменный уголь, как и многие другие высокомолекулярные соединения, при взаимодействии с кислотами, щелочами, органическими растворителями, даже при незначительном нагревании, претерпевает структурные превращения. Поэтому количество экстрагируемого вещества из угля зависит, как от химического состава и структуры его, так и от условий растворения и химической структуры растворителя. Так, уголь марки ПЖ Донецкого бассейна в антраценовом масле растворяется на 94,8% (Л. Л. Нестеренко). Если же из антраценового масла извлечь фенолы и амины, то растворимость угля значительно понижается (Л. Л. Нестеренко и Л. П. Сологуб, 1951; В. И. Забавин, 1955). Растворимость угля в спирте, пиридине, этиленгликоле значительно повышается в присутствии щелочи (В. И. Забавин, Л. А. Клейменова и В. Л. Суркова, 1955).

Если уголь растворять в канифольном масле ступенчато, то все полученные экстракты будут иметь почти одинаковый элементарный состав и мало отличаться по содержанию функциональных групп. Следовательно, основная масса угля состоит из одинаковых структурных элементов и является высокомолекулярным соединением.

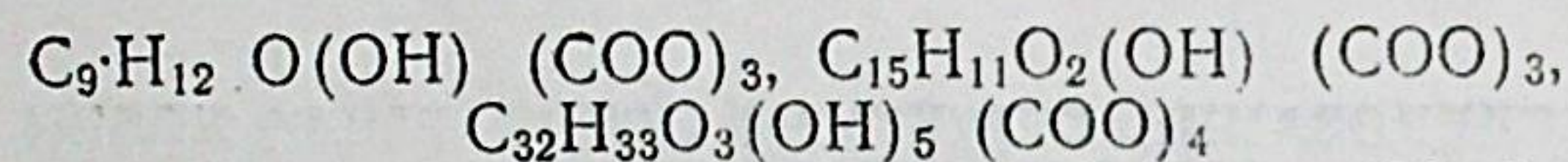
Угли гумусового происхождения имеют циклическое строение и содержат в полициклическом ядре бензольные, нафеновые, гетероциклические кольца, соединенные между собой алифатическими цепями или посредством «мостиковидного» кислорода. Полициклические ядра угольной молекулы содержат фенольные, хиноидные, карбонильные, карбоксильные, эфирные, спиртовые и др. кислородсодержащие функциональные группы.

Для исследования структуры ископаемых углей наряду с методом термического растворения широко применяются методы гидрогенизации и окисления. В качестве окислителей

обычно используют: молекулярный кислород, озон, перманганат калия в щелочной среде, азотную кислоту и хромовую смесь.

Изучение состава и структуры кислот, получающихся при окислении углей, позволяет судить об особенностях химической структуры исследуемого угля. Так, если эти кислоты имеют высокое соотношение углерода к водороду, то это свидетельствует о наличии в угле поликонденсированной ароматической структуры.

Из продуктов окисления каменных углей идентифицированы следующие кислоты:



а также кислоты: $\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_8, \text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{O}_{10}$ (Н. А. Орлов,

1934; В. Фукс и В. Стенгель, 1930; С. Г. Вард, 1956; А. Жилле, 1951; Лахири с сотрудниками, 1959; Боне, 1928; Говард с сотр., 1937).

Структура приведенных бензолкарбоновых кислот и особенно меллитовой кислоты подчеркивает то, что гумусовые угли имеют полициклическую ароматическую структуру. Причем, чем выше стадия метаморфизма угля, тем больше при окислении получается меллитовой кислоты. Это говорит о том, что с повышением стадии метаморфизма увеличивается полициклическая ароматическая структура. По данным Мазумдара, Чахрамбарти, Лахири (1959) степень ароматизации ископаемых углей составляет от 85 до 90%. По результатам физических методов исследования степень ароматизации колеблется от 55% (для угля, содержащего 80% углерода) до 92% (для угля, имеющего 94% углерода) (Кревелен, 1957). Мы считаем, что результаты физических методов исследования о степени ароматизации более правильны, чем данные Мазумдара, Чахрамбарти и Лахири.

Для изучения структуры углей удобно пользоваться азотной кислотой, как окислителем. При помощи азотной кислоты можно обнаружить наличие ароматических элементов структуры в каком бы виде они не находились, в том числе фенольные элементы, как производные. Щелочной же раствор перманганата калия превращает фенолы, как правило, в CO_2 , H_2O , щавелевую кислоту и другие алифатические кислоты. Так, при окислении гумусового угля 32%-ной азотной кислотой при 100° в автоклаве получается 10,5% бензолкарбоновых кислот, 1,8% пикриновой кислоты, 32% нафталино-фенантроновых соединений и 25,5% высокомолекулярных полициклических кислот (А. Беннинг, 1955).

Эти данные свидетельствуют о большом содержании поли-

циклических ароматических элементов структуры в гумусовых углях.

ГЛАВА II ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Физические методы исследования за последние годы все больше и больше начинают применяться для изучения структуры высокомолекулярных соединений, в том числе и твердых горючих ископаемых. В настоящее время нашли применение инфракрасная и ультрафиолетовая спектроскопия, спектры комбинационного рассеивания, а также парамагнитный и протонный или ядерный резонансы, рентгенография и электронография.

В данной главе диссертации рассмотрены результаты, полученные при изучении химической структуры ископаемых углей физическими методами исследования.

Исследование углей этими методами позволило установить многие тонкие детали химического строения, а именно: наличие третичного атома углерода в циклическом и алифатическом радикале, водородной связи и свободных радикалов, ароматических эфиров и других элементов структуры.

Методом инфракрасной спектроскопии установлено, что ископаемые угли имеют эфирные группы и полициклический ароматический скелет (С. Г. Каннон, 1945; М. Орхин, 1951; Гордон, 1953; И. К. Брови, 1955).

Различные фракции, полученные при разгонке продуктов гидрогенизации ископаемых углей, имеют одинаковый химический состав. Кроме того, в угле имеется много CH - и CH_2 -групп (алифатических и циклических, Кревелен, 1955) и очень мало концевых CH_3 -групп (В. И. Касаточкин, 1958). Все это говорит о высокомолекулярном характере основной части вещества угля.

Методом инфракрасной спектроскопии было обнаружено наличие водородной связи в ископаемых углях. Эта связь особенно характерна для углей, содержащих 78—84% углерода (Браун, Хирш, 1955). Нами было установлено наличие комплексно связанных фенольных и карбонильных групп в ископаемых углях химическими методами раньше (в 1951 г.). В диссертации приводятся данные как о количестве свободных фенольных групп, так и о количестве связанных при помощи водородной связи фенольных групп (в 256 пробах углей). Эта связь оказывает большое влияние на физические и химические свойства углей и образуется в основном за счет фенольных и

карбонильных или хиноидных групп. Кроме того, фенольные группы угля образуют водородные связи с водой.

Ароматические СН-группы в угольной молекуле в значительной степени замещены алифатическими цепями, фенольными и другими функциональными группами. Молекула угольного вещества состоит из повторяющихся полициклических ароматических ядер, соединенных между собой нафтеновыми циклами или алифатическими цепями, или посредством «мостиковидного» кислорода.

По данным инфракрасной спектроскопии (Г. Шторх, 1955) с повышением стадии метаморфизма содержание фенольных групп уменьшается и они могут совершенно отсутствовать в высокометаморфизованных углях. Эти данные находятся в полном согласии с результатами, полученными нами химическими методами (1950).

Мнение Лахири и сотр. (1959) о том, что даже в углях, имеющих 90 и более процентов углерода, содержатся свободные фенольные группы, не подтверждается нашими исследованиями.

Исследование углей методом рентгеноструктурного анализа помогло установить, что в них отсутствуют области трехмерной упорядоченности атомов углерода в виде кристаллической решетки графита (В. И. Касаточкин, 1950). С повышением стадии метаморфизма наблюдается рост плоских гексагональных атомных сеток углерода, происходит увеличение ароматических ядер, но уменьшается количество фенольных, карбонильных, хиноидных, антроидных и карбоксильных групп. Все это приводит к изменению свойств углей.

Ископаемые угли представляют собой пористую массу (В. И. Касаточкин, Э. Ю. Золотаревская, 1959). Такая структура и наличие в углях кислородсодержащих функциональных групп обуславливает их сорбционную активность.

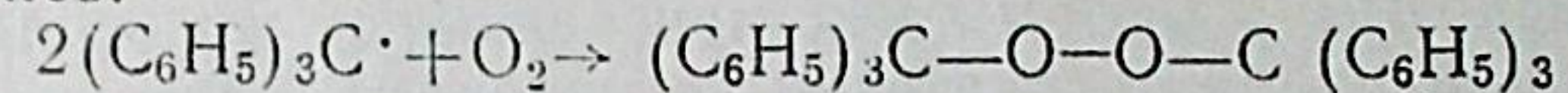
Использование парамагнитного резонанса для исследования ископаемых углей позволило установить, что они содержат в большом количестве свободные радикалы. По данным А. А. Галкина и Д. А. Кичигина в ископаемых углях находится $2 \cdot 10^{17}$ — $1,6 \cdot 10^{18}$ электронов в одном грамме угля (1959). Наибольшее содержание свободных радикалов найдено в антраците и наименьшее — в длиннопламенном угле.

ГЛАВА III

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ, ПЕРЕКИСНЫХ И КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

В ископаемых углях содержатся свободные радикалы, перекисные группы и комплексные связи (в том числе за счет

водородной связи). Поэтому мы рассмотрим реакционную способность свободных радикалов, перекисных и комплексных соединений. Свободные радикалы являются чрезвычайно реакционноспособными. Однако, имеющиеся в углях свободные радикалы отличаются от обычных меньшей реакционной способностью. Так, свободный трифенилметильный радикал активно присоединяет кислород даже при обыкновенных условиях, образуя перекись:



Бирадикалы также легко присоединяют кислород. Окисляемость же ископаемых углей находится в обратной зависимости от количества радикалов, находящихся в них. Следовательно, другие элементы структуры угля оказывают большее влияние на их окисляемость, чем свободные радикалы.

Органические перекиси и гидроперекиси легко распадаются на свободные радикалы. Такая особенность органических перекисей и гидроперекисей объясняется тем, что для разрыва перекисной связи необходимо затратить меньше энергии, чем для разрыва связи углерода с углеродом или углерода с водородом, азотом, кислородом или серой.

Образующиеся при распаде перекисей радикалы способны инициировать процесс окисления, так как они даже при температурах 50—100°C могут отрывать атом водорода от молекулы. В ископаемых углях отсутствуют перекисные радикалы. В этом особенность механизма окисления ископаемых углей.

Образующиеся в процессе окисления ископаемых углей перекисные и гидроперекисные группы очень легко изомеризуются в карбонильные, хиноидные, антроидные, фенольные и карбоксильные группы.

В ископаемых углях, наряду со свободными радикалами и перекисными группами, присутствуют в большом количестве комплексные и внутрикомплексные соединения, в частности, образованные за счёт водородных связей. Хотя энергия водородной связи сравнительно небольшая, 6—8 ккал/моль, однако в некоторых высокомолекулярных соединениях имеется очень много водородных связей, как, например, в целлюлозе, где их насчитывается 900—1500, и они по силе сцепления приобретают химические связи.

Водородные связи оказывают значительное влияние на молекулярный объем соединений (С. С. Бацанов и В. И. Пахомов, 1956), на поглощение инфракрасных спектров и спектров комбинационного рассеивания (М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, 1949), на поглощение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (А. Е. Луцкий, 1945) на дипольные моменты молекул (А. Е. Луцкий, 1949) и т. д.

Комплексные соединения оказывают значительное влияние и на окисляемость веществ. Так, комплексные соединения кобальта с салицилальдегидэтилендиаминном очень легко поглощают кислород из воздуха и при определенных условиях могут его выделить, в то время как в отдельности указанные компоненты сорбируют слабо.

Комплексное соединение пирокатехина и аскорбиновой кислоты с железом легко присоединяют молекулярный кислород, окисляя пирокатехин до хинона. В отдельности соли железа и пирокатехина или аскорбиновая кислота окисляются намного труднее.

Комплексное соединение фенолов с аминами, например, комплекс $C_6H_5NH_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ окисляются молекулярным кислородом намного легче, чем фенолы и амины в отдельности.

Комплексы, образованные между хинонами и аминами, окисляются также легче, чем каждый в отдельности.

Комплексы, полученные между фенолами и хинонами легко окисляются молекулярным кислородом (К. П. Медведев, 1948).

Комплексное соединение альдегида с гидроперекисью ацетила окисляется намного легче, чем альдегид (Н. М. Эмануэль и сотр., 1950; П. А. Цириере и А. В. Олмос, 1952). Комплексные соединения, имеющиеся в ископаемых углях, оказывают большое влияние на их окисляемость и на другие свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА IV

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП В ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Ископаемые угли имеют сложную химическую структуру. Поэтому ее изучение является более трудной проблемой, чем изучение структуры низкомолекулярных органических соединений и синтетических полимеров.

На свойства ископаемых углей оказывают большое влияние кислородсодержащие функциональные группы. Поэтому в диссертации целая глава посвящена рассмотрению методов определения кислородсодержащих функциональных групп в твердых горючих ископаемых.

1. Определение карбоксильных групп

В ископаемых углях карбоксильные группы нами определялись при помощи следующих реактивов: ацетата кальция и уранила, хинолина в присутствии Ag_2CO_3 (при $210^\circ C$), о-ни-

трофенола серебра, Na_2CO_3 и K_2CO_3 в водно-спиртовом растворе (1:1) и метанолом, насыщенным HCl . Данные, полученные различными реагентами сравнивались между собой. На основании полученных результатов мы пришли к заключению, что лучшим реагентом на карбоксильные группы ископаемых углей является абсолютно сухой метиловый спирт, насыщенный абсолютно сухим хлористым водородом.

Кальций-ацетатным методом у нас получались более низкие результаты (табл. 1), а по данным Блюма, Эдельхаузена и Кровелена (1957) более высокие по сравнению с метилированием метанолом, насыщенным хлористым водородом.

Таблица 1

Сравнительные данные определения карбоксильных групп кальций-ацетатным методом и методом метилирования CH_3OH

Методы	Содержание карбоксильных групп в мг экв на 100 г горючей массы			
	месторождения			
	Кызыл-Кийское		Сулюктинское	
	клареновый	фюзено-ксиленовый	клареновый	фюзено-ксиленовый
Кальций-ацетатный	98,8	70,4	78,4	62,4
Метилирование CH_3OH , насыщенным HCl	168,9	143,2	131,6	112,4

Определение карбоксильных групп при помощи хинолина в присутствии Ag_2CO_3 (при $210^\circ C$) дает завышенные результаты по сравнению с методом метилирования метанолом, насыщенным хлористым водородом, а о-нитрофенолом серебра, наоборот, заниженные данные.

Определение карбоксильных групп при помощи Na_2CO_3 в водно-спиртовом растворе приводит к завышенным результатам. Это обусловлено тем, что с Na_2CO_3 в реакцию вступают кроме карбоксильных групп и некоторые фенольные.

Таким образом, карбоксильные группы в углях выявляются различными методами, но наиболее точным является метод метилирования метанолом с последующим определением метоксильных групп.

2. Определение фенольных групп

Мы приводили определение фенольных групп в ископаемых углях следующими методами: ацетилированием, метили-

рованием диазومتаном и диметилсульфатом, бензоилированием, азотированием, а также с помощью спиртового раствора едкого кали.

Ацетилирование угля проводилось при 100, 125 и 135°C. При этом было найдено (табл. 2), что чем выше температура опыта, тем больше реагируют фенольные и спиртовые группы с уксусным ангидридом. Это обусловлено тем, что в углях присутствуют как свободные, так и комплексно связанные фенольные группы с хиноидными и другими функциональными группами. Чем выше температура ацетилирования, тем больше реагирует комплексно связанные фенольные группы. Так, например, при анализе 9,10-диоксинафтацена - 11,12-хинона при 100°C вступает в реакцию только 90% имеющихся фенольных групп. При 137°C ацетилирование приводит к количественному замещению фенольных групп.

Мы обнаружили наличие в ископаемых углях комплексных связей в 1951 году.

Таблица 2

Определение фенольных и спиртовых групп в витрене угля Кок-Янгакского месторождения методом ацетилирования (проба 246 Д—3)

Температура опыта	Время опыта	Растворители	Увеличение веса угля после ацетилирования (на горючую массу), в %	Количество определенных фенольных ОН на горючую массу, в %
100°C	24 часа	хинолин	13,69	5,46
100°C	24 часа	пиридин и толуол (1:3)	13,67	5,47
100°C	24 часа	пиридин и расплавленный ацетат натрия	13,65	5,51
125°C	5 часов	хинолин	15,10	5,99
135°C	5 часов	хинолин	16,11	6,40

Определение фенольных групп методом метилирования диметилсульфатом применяется широко. Мы метилирование проводили в щелочной среде при 60°C в течение 10 часов.

Таблица 3

Определение фенольных и карбоксильных групп различными методами

№№ проб	Стадия метаморфизма по И. И. Аммосову	Марка угля	Количество кислородсодержащих функциональных групп в мг·экв на 100 г горючей массы угля				
			фенольные диметилсульфатом	карбоксильные — метанолом	фенольные и карбоксильные — диметилсульфатом и метанолом	фенольные и карбоксильные диазومتаном	фенольные и карбоксильные — спиртовым раствором КОН при комнатной температуре
443	O ₃ —I	Б ₃	567,2	185,1	752,3	520,2	529,8
444	O ₃ —I	Б ₃	501,0	126,4	627,4	424,9	445,5
445	I	Д	282,6	8,6	291,2	239,8	249,1

Реакция заканчивалась после 4—5-кратного метилирования.

Метилирование диазومتаном проводилось при 0°C в эфирном растворе.

Таблица 4

Определение содержания фенольных групп в углях путем метилирования диметилсульфатом и бензоилированием хлористым бензоилом

№№ проб	Стадия метаморфизма по И. И. Аммосову	Марка углей	Количество фенольных групп в мг·экв на 100 г горючей массы угля	
			определение	
			диметилсульфатом	бензоилированием
201 Д-3	O ₃ —I	Б ₃	529,8	481,4
263	I ₃	Д	341,6	289,8

Опыт со спиртовым раствором едкого кали проводился при комнатной температуре. В таблице 3 приведены результаты определения фенольных и карбоксильных групп разными методами.

Из таблицы 3 следует, что диметилсульфат метилирует все группы, а с диазومتаном и спиртовым раствором КОН при комнатной температуре вступают только те фенольные и карбоксильные группы, которые не связаны комплексными связями.

В таблице 4 приведены данные определения фенольных групп при помощи диметилсульфата и хлористого бензоила, из которых видно, что методом бензоилирования получаются более низкие результаты по сравнению с методом метилирования диметилсульфатом.

Поэтому мы не пользовались методом бензоилирования при дальнейших исследованиях. Заниженные результаты получаются также методом азосочетания по сравнению с диметилсульфатным методом ацетилирования (табл. 5).

Таблица 5

Сравнение результатов определения фенольных групп азосочетанием с другими методами

№№ проб	Стадия метаморфизма по И.И. Аммосову	Марка угля	Количество кислородсодержащих групп в мг·экв на 100 г горючей массы угля		
			фенольные—азосочетанием	фенольные—диметилсульфатом	фенольные и спиртовые—уксусным ангидридом
446	O ₃ —I	Б ₃	391,6	546,6	584,1

Известно, что фенолы обладают более сильной кислотностью, чем спирты. Они растворяются в водных растворах щелочей. Феноляты очень слабо гидролизуются. Алкоголиз протекает еще слабее.

Для определения фенольных и карбоксильных групп в углях применяются как водные, так и спиртовые растворы щелочей.

Нашими работами доказано, что методы В. Фукса (1928), В. С. Крыма и С. И. Семенихина (1937), Г. Л. Стадникова, К. И. Сыскова и А. А. Ушаковой (1935) и А. Игнатовича (1952) не пригодны для определения суммарного содержания фенольных и карбоксильных групп в ископаемых углях. По нашим данным за 48 часов при комнатной температуре со спиртовым раствором КОН прореагировало 350,5 мг·экв фенольных карбоксильных гидроксидов угля Ташкумырского месторождения, с водным раствором Ba(OH)₂—185,2 и с водным раствором КОН—143,5. Из опробованных нами спиртов лучшим растворителем оказался этиловый. В воде реакция протекает намного медленнее, чем в спиртовых растворах. Когда в качестве растворителя брался этиловый спирт, то реакция протекала быстрее, чем в других одноатомных спиртах. После 6 часов в этиловом спирте прореагировало 559,6 мг·экв КОН на 100 г угля, в изоамиловом — 309,6, в пропиловом—270,1, в бутиловом—209,8, в метиловом—201,0 и в воде — 110,2.

3. Определение карбонильных групп

Реакция водного раствора фенилгидразина с карбонильными группами углей заканчивается в течение 6 часов, если реакцию вести при 60°C. При определении карбонильных групп в длиннопламенном угле Джергаланского месторождения (при параллельных опытах) анализ одной пробы показал следующие данные: 1,28 и 1,19%, а в буром угле Кызыл-Кийского месторождения—1,83 и 1,96% на горючую массу.

В таблице 6 приведены результаты определения карбонильных групп водным, спиртовым и пиридиновым раствором фенилгидразина. (Во всех вариантах опыты проводились в течение 6 часов при 60°C).

Таблица 6

Определение карбонильных групп фенилгидразином в буром угле Кызыл-Кийского месторождения (проба 9).

Методы определения	Растворитель	Количество карбонильных групп в мг·экв на 100 г горючей массы угля
Вариант А	вода	72,8
Вариант Б	спирт	81,8
Вариант В	пиридин	90,4

Из данных таблицы 6 видно, что при применении в качестве растворителя пиридина получаются более высокие результаты. Это обусловлено тем, что пиридин лучше воды и спирта проникает во всю массу угля.

Нами проводилось определение карбонильных групп не только фенилгидразином, но и гидроксиламином (в качестве растворителя брался пиридин). С помощью гидроксиламина найдено такое же количество карбонильных групп, как и при определении их фенилгидразином вариантом В.

4. Определение антроидных и хиноидных групп

Мы проводили определение хиноидных и антроидных групп путем восстановления (в солянокислом растворе) и в растворе уксусного ангидрида. Опыт проводился в течение 6 часов при 120°C. В таблице 7 приведены сравнительные данные определения антроидных и хиноидных групп в длиннопламенном угле Джергаланского месторождения. Наиболее высокие результаты получаются в том случае, если определение вести пу-

тем ацетилирования в восстановительной среде (TiCl_3 , при 120°C).

Таблица 7
Содержание антроидных и хиноидных групп в длиннопламенном угле Джергаланского месторождения

Методы	Количество антроидных и хиноидных групп в мг-экв на 100 г горючей массы угля
SnCl_2	26,9
TiCl_3	26,3
Ацетилирование в восстановительной среде TiCl_3 (120°C)	28,3

При этом реагируют фенольные и спиртовые группы. Хиноидные и антроидные группы нами вычислялись по разности результатов, полученных проведением ацетилирования без TiCl_3 и в присутствии его.

5. Определение перекисных и гидроперекисных групп

Перекисные и гидроперекисные группы в ископаемых углях определяются разными методами.

Мы провели сравнительную характеристику методов определения перекисных групп. Результаты приведены в таблице 8. Наиболее высокие результаты, как следует из таблицы 8, получаются станнометрическим и титанометрическим методами. Мы в своих дальнейших исследованиях пользовались преимущественно этими методами.

Таблица 8

Сравнительная характеристика определений перекисных групп в окисленном угле Кок-Янгакского месторождения

Количество перекисных групп в мг-экв на 100 г горючей массы угля					
$\text{KJ} + \text{HCl}$	по методу С. Р. Рафинова	$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	TiCl_3	по методу Белчера и Уэста	по методу Чалишазара и Спунера
0,8	3,2	23,4	23,2	3,4	3,2

6. Определение эфирных групп

В ископаемых углях имеются простые и сложные эфиры. Сложноэфирные группы нами определялись путем омыления 0,5 н. спиртовым раствором КОН. Эти группы могут быть рас-

щеплены безводным бромистым алюминием (А. Я. Аарна и Э. Т. Липмаа, 1955), безводным хлористым алюминием, металлическим натрием в жидком аммиаке (П. П. Шорыгин, 1937, Н. Н. Шорыгина, Т. Я. Кефели и А. Ф. Семечкина, 1947 и 1948, Т. А. Кухаренко, Т. Е. Введенская и В. А. Пегова, 1952), солями ароматических аминов (А. Клеменсон, 1916; Е. А. Цофин и И. А. Чхинадзе, 1932; В. П. Сумарков, С. С. Выклин и В. Н. Богоявленская, 1943).

7. Определение азотсодержащих функциональных групп

В ископаемых углях основная часть азота (около 70%) находится в виде гетероциклических соединений. Чем выше стадия метаморфизма, тем больше азота содержится в виде гетероциклических соединений и уголь содержит меньше аминок и нитрогрупп, причем нитрогруппы сосредотачиваются в гетероциклической структуре молекулы угля. Поэтому легче всего обнаружить функциональные группы азота не в естественном угле, а в продуктах его гидролиза. Шеклок и Дренлей (1927) нашли, что в виде нитро- и аминок групп азота находится в количестве от 2,64 до 78,5%. Так, в торфе на долю гетероциклического азота приходится всего 21,5%, а остальная часть идет на другие формы; в лигнитах на долю азота, образующего функциональные группы, приходится 21,5%, а в каменных углях—всего 5,41—5,80%.

ГЛАВА V

ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ И ПЕТРОГРАФИЧЕСКИМ СОСТАВОМ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИМИ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

Для выяснения зависимости между кислородсодержащими функциональными группами и физико-химическими и технологическими свойствами углей нами были изучены каменные угли разной стадии метаморфизма Донецкого, Кузнецкого, Карагандинского, Иркутского, Подмосковного, Ферганского бассейнов, а также бурые угли и лигниты Украины, Урала и Дальнего Востока. Особенно детально исследованы угли Киргизии Кызыл-Кийского, Сулюктинского, Джергаланского, Кок-Янгакского, Ташкумырского, Каргашинского и Туукского месторождения. Данные угольные месторождения изучались нами в течение 13 лет.

1. Зависимость между кислородсодержащими функциональными группами и стадией метаморфизма

Нами установлено, что с повышением стадии метаморфизма происходит уменьшение содержания метоксильных, карбо-

кисильных, фенольных, карбонильных, антроидных и хиноидных групп. Между стадией метаморфизма и содержанием указанных групп имеется зависимость. Метоксильные группы находятся в большом количестве только в лигнитах, они присутствуют и в бурых углях. Каменные угли, в том числе и длиннопламенные, не содержат этих групп. В некоторых бурых углях они отмечены в небольшом количестве (0,20%). Карбоксильные группы найдены больше всего в лигнитах и в малообуглероженных бурых углях. Каменные же угли типа длиннопламенных содержат их в небольшом количестве, если в длиннопламенном угле имеется столько же углерода, что и в буром, в нем находится в шесть раз меньше карбоксильных групп. Например, уголь Сулюктинского месторождения содержит 7,74% углерода и 3,30% карбоксильных групп, а уголь Донецкого бассейна марки Д пласта К₈ при наличии 76,01% углерода имеет всего 0,52% карбоксильных групп. Это говорит о том, что содержание углерода не всегда характеризует стадию метаморфизма угля. Газовые и более метаморфизованные угли не содержат карбоксильных групп. Карбонильные, антроидные и хиноидные группы в большом количестве находятся в лигнитах, в бурых углях, особенно малообуглероженных, и в длиннопламенных. Но с повышением стадии метаморфизма, начиная от лигнитов, содержание карбонильных, антроидных и хиноидных групп постепенно уменьшается. Особенно резкое уменьшение карбонильных групп наблюдается при переходе от лигнитов к бурым углям, а от них — длиннопламенным. В длиннопламенных углях, мало отличающихся от некоторых бурых углей содержанием кислорода, карбонильных групп присутствует примерно в полтора раза меньше; при переходе от длиннопламенных углей к газовым количество карбонильных групп уменьшается в три—четыре раза. Дальнейшее повышение стадии метаморфизма приводит к уменьшению количества карбонильных групп. Угли марки ТС Анжерского месторождения не содержат эти группы. Следовательно, мнение А. Игнатовича (1952), О. И. Гавриловой (1959), Лахири и сотр. (1959) о том, что начиная от угля, имеющего 83% углерода и до антрацита включительно, количество карбонильных групп не меняется, не подтверждается нашими исследованиями.

По нашим данным имеется количественная зависимость стадий метаморфизма от содержания в них карбонильных групп. Особенно четкая зависимость наблюдается между содержанием фенольных групп и стадией метаморфизма.

Если взять отношение кислорода, находящегося в виде фенольных, метоксильных, карбоксильных, карбонильных, антроидных и хиноидных групп, к общему содержанию кисло-

рода в угле, то следует, что лигниты, бурые и длиннопламенные угли содержат от 30,91 до 36,22% кислорода в виде фенольных групп, газовые угли — от 27,44 до 28,27%, паровично-жирные — от 18,53 до 18,99%, коксовые — от 9,02 до 9,36% и более метаморфизованные угли — от 4,16 до 4,69%.

Висс (1958) считает, что в виде фенольных и спиртовых групп находится 36% кислорода от общего кислорода, а Айенгар и Лахири — 43% независимо от стадии метаморфизма. Из вышеприведенных результатов следует, что утверждение Висса, Айенгара и Лахири не обосновано.

В виде карбоксильных групп много кислорода находится в лигнитах и бурых углях, но гораздо меньше, чем в виде фенольных. Например, в длиннопламенных углях его немного более 1,5%. В высокометаморфизованных углях карбоксильные группы совершенно отсутствуют.

В угле марки ПС содержится 1,43% кислорода в виде карбонильных, антроидных и хиноидных групп, а в лигнитах — 13,61%, в бурых же углях — от 8,14 до 10,82%. Если взять отношение кислорода, находящегося в виде фенольной, карбонильной, антроидной, карбоксильной и метоксильной групп, к общему содержанию кислорода, то с повышением стадии метаморфизма значительно понижается не только содержание кислорода в указанных функциональных группах, но и отношение кислорода, находящегося в виде этих групп, к общему содержанию кислорода. Это колебание составляет от 5,56 до 82,81% (исследовано 256 проб углей разных стадий метаморфизма). Данные Висса и Лахири с сотр. не подтверждаются нашими исследованиями.

2. Зависимость между кислородсодержащими функциональными группами и некоторыми физико-химическими свойствами углей

Теплота смачивания и кислородсодержащие функциональные группы

Большинство исследователей считают, что теплота смачивания обусловлена исключительно внутренней поверхностью углей. Однако последние данные показали, что внутренняя поверхность угля, определенная методом смачивания в метаноле, оказалась больше в несколько десятков раз, чем определенная другими более точными физическими методами. Это говорит о том, что при смачивании углей CH_3OH теплота выделяется не только от смачивания внутренней поверхности, но и потому, что между метанолом и кислородсодержащими функциональными группами образуются водородные связи (К. А. Кини и сотрудники, 1956). По этой же причине теплота смачивания толуолом примерно в полтора раза меньше,

чем от бензилового спирта. Первый растворитель не образует водородных связей, а второй — образует. Но бензиловый спирт менее активно вступает в комплексообразование, чем $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, поэтому теплота смачивания метанолом больше, чем бензиловым спиртом. За счет образования водородных связей может выделяться 6,2 ккал на моль свободных (комплексно не связанные) фенольных и карбонильных групп. Нами было произведено определение в одних и тех же пробах теплоты смачивания и кислородсодержащие функциональные группы. Исследовались лигниты, бурые и каменные угли, начиная от длиннопламенных до тощих включительно. Так, например, бурый уголь Подмосковского бассейна содержит 68,65% углерода, 5,35% водорода, 0,65% азота и 25,65% кислорода и 0,5894 г экв фенольных и карбоксильных гидроксидов на 100 г угля. Значит при смачивании метанолом может выделяться $0,5894 \times 6,2 = 3,65428$ ккал на 100 г или 36,5 ккал на 1 г. Экспериментальная величина составила 27,65 ккал на 1 г угля, т. е. меньше на 8,89 ккал, хотя можно было ожидать больше, так как часть тепла выделяется благодаря смачивания внутренней поверхности угля. Это обусловлено тем, что образование комплексных соединений между метиловым спиртом и карбоксильными и фенольными группами угля протекает намного медленнее, чем производится определение теплоты смачивания. Следовательно, определяется не всё тепло, которое может выделяться за счет образования водородных связей.

Сорбционная активность и кислородсодержащие функциональные группы

Сорбционная активность угля обусловлена не только внутренней поверхностью его, но и в большей степени количеством фенольных, карбоксильных и других кислородсодержащих функциональных групп. Нами была сопоставлена сорбционная активность с содержанием кислородсодержащих функциональных групп в лигнитах, бурых и длиннопламенных углях разной стадии метаморфизма, начиная от длиннопламенных до тощих включительно. Кроме того, определялась сорбционная активность и изменения содержания функциональных групп после их прогрева в атмосфере азота. Во всех случаях мы наблюдали параллелизм между содержанием в углях кислородсодержащих функциональных групп и сорбционной их активностью.

Зависимость между петрографическим составом и содержанием в углях функциональных групп

Исследовано 39 проб углей разной стадии метаморфизма, отобранных в Донцеком, Кузнецком, Иркутском, Карагандин-

ском бассейнах, а также 69 проб Кызыл-Кийского, 21 проба Сулюктинского, 43 пробы Кок-Янгакского, 19 проб Джергаланского, 18 проб Таш-Кумырского, 43 пробы Туякского и 40 проб Каргашинского месторождений. Изучались пробы разного петрографического состава, отобранные из одного и того же пласта. При этом было установлено, что блестящие петрографические ингредиенты (клареновые и витреновые) содержат больше фенольных, карбонильных, карбоксильных групп, как свободных, так и комплексно связанных, чем матовые петрографические ингредиенты (фюзено-ксиленовые и дюреновые). Так, в блестящих бурых углях на долю указанных групп приходится 81,76—82,81% кислорода от общего его содержания; в длиннопламенных углях—47,39—59,85%, в газовых—32,50—49,15; в паровично-жирных—21,38—22,46%. В матовых углях (фюзено-ксиленовых и дюреновых) в полтора—два раза меньше приходится кислорода на долю фенольных, карбонильных и карбоксильных групп от общего количества кислорода, чем в блестящих, поэтому блестящие петрографические ингредиенты дают больше смолы, метана, водорода при термическом разложении, чем матовые.

Таким образом, имеется взаимная зависимость между количеством в угле кислородсодержащих функциональных групп, стадией метаморфизма, физико-химическими и технологическими свойствами и петрографическим составом. Такая закономерность была подтверждена при изучении большого количества проб Кызыл-Кийского, Сулюктинского, Джергаланского, Кок-Янгакского, Таш-Кумырского, Туякского и Каргашинского месторождений, а также отдельных проб Донецкого, Кузнецкого, Иркутского, Карагандинского и других бассейнов. При изучении спекающихся углей была замечена также зависимость между содержанием в угле кислородсодержащих функциональных групп и их спекаемостью и коксующестью. (Сравнивать можно только угли одной и той же стадии метаморфизма).

Истинный удельный вес органической части угля зависит от элементарного состава, химической и физической структуры его. В диссертации приведен большой экспериментальный материал, говорящий о том, что блестящие типы угля отличаются от матовых более низким удельным весом. Блестящие петрографические ингредиенты отличаются от матовых более высоким содержанием кислорода. Следовательно, при одинаковой степени конденсированности блестящие типы должны были бы иметь более высокий удельный вес. В действительности же, наоборот, это говорит о том, что блестящие петрографические ингредиенты имеют более низкую степень конденсированности, чем матовые. Таким образом, количество феноль-

ных, карбонильных и карбоксильных групп характеризует не только стадию метаморфизма, особенности петрографического состава, но и степень конденсированности. О том, что блестящие петрографические ингредиенты менее конденсированы, чем матовые, свидетельствуют данные об отношении кислорода, находящегося в виде кислородсодержащих функциональных групп (фенольных, карбонильных, карбоксильных, хиноидных и антроидных), к общему кислороду. Известно, что, начиная от бурых и до жирных включительно, наблюдается понижение удельного веса органической части угля. Это обусловлено, в основном, понижением содержания кислорода и сорбционной активности. Сорбционная активность ископаемых углей находится в прямой зависимости от количества кислородсодержащих функциональных групп. Степень конденсированности в этом метаморфизованном ряду играет малую роль, так как меняется незначительно. При переходе от жирных углей к коксовым и далее в метаморфизованном ряду, происходит увеличение удельного веса органической массы угля. Это обусловлено тем, что возрастает степень конденсированности ароматических ядер.

В этой же главе показано, что по количеству кислородсодержащих функциональных групп можно отличить более восстановленные угли от менее восстановленных. Наконец, минеральный состав угля находится в зависимости от содержания функциональных групп в углях. Так, германий встречается преимущественно в блестящих типах угля, которые характеризуются повышенным содержанием фенольных и карбоксильных групп, а поэтому они лучше сорбируют минеральные вещества.

Изменение содержания кислородсодержащих функциональных групп при нагревании в атмосфере азота и водяного пара

Ископаемые угли, особенно низкометаморфизованные, при нагревании в присутствии воды подвергаются структурным превращениям. Так, мы подвергали разложению паровично-жирный уголь Туюкского месторождения водяным паром. При этом наблюдали значительное повышение фенольных и карбоксильных групп угля. За 4 часа обработки при 375°C содержание фенольных групп увеличилось с 58,6 до 145,2 мг · экв на 100 г горючей массы угля. Вероятно, вода не только расщепляет эфирные и комплексно связанные фенольные группы, но и вступает с углем в химическое взаимодействие.

Нами было установлено, что если после нагревания угля

происходит увеличение фенольных и карбонильных групп, то наблюдается также и повышение сорбционной активности его, повышается теплота смачивания, уголь лучше растворяется в антраценовом масле, фенолах, пиридине, хинолине, анилине. Если же после прогревания угля происходит уменьшение указанных групп, то уменьшается и сорбционная активность его, и теплота смачивания, и растворение угля в указанных растворителях. Все это говорит о роли кислородсодержащих функциональных групп в перечисленных процессах.

ЧАСТЬ ВТОРАЯ

ВЛИЯНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ УГЛЕЙ НА ИХ ОКИСЛЯЕМОСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

Данная часть диссертации посвящена рассмотрению вопросов, относящихся к явлениям автоокисления, самонагревания и самовозгорания органических веществ и ископаемых углей. Под автоокислением понимают такие процессы, при которых происходит окисление веществ молекулярным кислородом, катализируемым промежуточно образующимися перекисями или гидроперекисями. Под самовозгоранием понимается такое явление, при котором самовозгорание вещества происходит исключительно под влиянием физико-химических процессов, развивающихся самопроизвольно внутри самого вещества.

Автоокисление ископаемых углей является большим злом для народного хозяйства, так как при этом происходит уплотнение вещества угля в связи с наличием в нем ароматических и нафтеновых колец, фенольных и карбонильных групп. Это приводит к ухудшению спекаемости, коксуемости, гидрируемости, обогатимости, уменьшению выхода смолы, уменьшению теплоты сгорания, понижению содержания крупных фракций и термической стойкости. Явление автоокисления ископаемого угля может привести к его самонагреванию и самовозгоранию.

В Советском Союзе из разрабатываемых угольных бассейнов склонными к самовозгоранию являются Ферганский, Кузнецкий (Прокопьевское, Кемеровское и Киселевское месторождения), Челябинский, Черемховский, Донецкий (угольные пласты Центрального, Лисичанского и Кадиевского районов), Подмосковский и другие.

Чтобы вести радикальные методы борьбы с рудничными пожарами и разработать рациональные методы хранения угля,

необходимо знать, какие структурные элементы его при автоокислении наиболее легко подвергаются действию кислорода. Физическая адсорбция не приводит к большому тепловому эффекту. Рудничный пожар возникает преимущественно в результате хемсорбции кислорода углем, которая происходит сразу же после обнаружения угольной поверхности в шахте, так как процессы хемсорбции являются экзотермическими, а поэтому при определенных условиях выделяющееся тепло может аккумулироваться в угле, в результате чего повышается температура. При этом скорость взаимодействия угля с кислородом значительно увеличивается.

Таким образом, чтобы найти радикальные методы борьбы с явлениями автоокисления, самонагревания и самовозгорания, необходимо знать химизм процесса окисления угля. Но уголь является очень сложным веществом. Он содержит различные кислородсодержащие функциональные группы, в нем имеются пяти- и шестичленные циклы, полициклические ядра, состоящие из ароматических и нафтоновых колец, как лишенных боковых цепей, так и имеющих их; уголь имеет также серу- и азотсодержащие функциональные группы и т. д.

Поэтому, чтобы разобраться в сложном механизме окисления ископаемых углей, в диссертации вначале рассматривается химизм автоокисления органических соединений различных классов, а затем механизм окисления ископаемых углей и причины их самовозгорания.

ГЛАВА I

ХИМИЗМ ПРОЦЕССА АВТООКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ

В первой главе второй части диссертации рассмотрены теории Шейнбейна; М. Траубе; Габера; В. И. Палладина и Виланда; Боне; Пола, Дикстра и Эдгара; С. С. Наметкина, Н. М. Эмануэля, А. Н. Баха, К. Энглера, и Н. Н. Семенова и сотрудников.

В данной главе приведен большой экспериментальный материал различных исследователей и диссертанта об автоокислении парафиновых, непредельных, ароматических, нафто- и нафто-ароматических углеводородов, а также кислородсодержащих соединений: карбоновых кислот, эфиров (простых и сложных), спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, хинонов. Здесь же рассмотрены амины и серусодержащие соединения. Из приведенного экспериментального материала

следует, что наиболее трудноокисляемыми углеводородами являются ароматические, лишенные боковых алифатических цепей, затем парафиновые углеводороды нормального строения. Окисляемость углеводородов повышается с увеличением молекулярного веса углеводорода. Значительное влияние оказывает третичный атом углерода. Наличие боковых алифатических цепей значительно снижает способность цепей к окислению ароматических и нафтоновых углеводородов. А с увеличением числа и длины их происходит уменьшение стойкости к окислению. Особенно подвержена окислению алифатическая цепь, соединяющая два и три бензольных ядра (дифенилметан и трифенилметан). Склонность к окислению такого типа углеводородов возрастает по мере удлинения связующей алифатической цепочки углеродных атомов. При этом углеводороды с нечетной соединительной цепью более устойчивы к окислению, чем с четным числом углеродных атомов.

Из углеводородов наиболее легкоокисляемыми являются непредельные циклические углеводороды, имеющие в одном цикле две двойные связи. По степени возрастания стойкости к окислению углеводороды располагаются в такой последовательности: диолефины с сопряженными или близкорасположенными связями, нафтоновые, за ними нафто-ароматические.

Функциональные группы, содержащие кислород, азот и серу усиливают углеводородный радикал к окислению. Так, альдегиды намного легче окисляются по сравнению с углеводородами такого же строения. Ароматические углеводороды, лишенные боковых алифатических цепей, очень пассивно реагируют с молекулярным кислородом (бензол, нафталин, антрацен). Фенолы особенно двух- и трехатомные (пирокатехин, резорцин, пирогаллол, ализарин) реагируют с кислородом намного активнее ароматических углеводородов. Нами проведено окисление фенолов при 95°, 115°, 135°C. В этих условиях фенолы реагировали с молекулярным кислородом заметно, тогда как нафталин и антрацен при 125°C не окислялись молекулярным кислородом. Следовательно, наличие фенольных групп в углях повышает окисляемость их.

ГЛАВА II

ОСНОВНЫЕ ФАКТОРЫ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИЕ АВТООКИСЛЕНИЕ, САМОНАГРЕВАНИЕ И САМОВОЗГОРАНИЕ УГЛЕЙ

Во второй главе второй части диссертации критически рассмотрены теории, предложенные для объяснения причин самовозгорания углей: бактериальная, пиритная, тепловая (В. С.

Веселовского, 1955), фенольная (Б. В. Тронова, 1940), непредельных соединений (Ф. Фишера, 1899) и др. При этом показано, что все упомянутые теории окисления углей основываются на каком-то одном факторе процесса окисления. В действительности же причина самонагревания и самовозгорания углей зависит от многих факторов. Кроме того, в диссертации показано влияние отдельных структурных элементов углей на их окисляемость (фенольных, альдегидных, кетонных, хиноидных, комплексных соединений, нафтеновых элементов структуры, боковых алифатических цепей, третичных атомов углерода и свободных радикалов, воды, отдельных металлов, находящихся в углях в виде фенолятов).

В этой же главе рассмотрены другие факторы, влияющие на процесс окисления ископаемых углей. По нашим данным, повышение температуры на каждые 30° приводит к увеличению скорости реакции в два раза. Известно, что скорость гомогенной реакции увеличивается в 2—4 раза при повышении температуры на каждые 10°C . Но в случае гетерогенной реакции большую роль играют диффузионные процессы и скорость реакции на поверхности раздела и в объеме протекает неодинаково.

Скорость окисления углей кислородом зависит от концентрации его. Эта зависимость выражается уравнением: $x = K\sqrt{P_{O_2}}$, где x — скорость поглощения кислорода углем, K — коэффиц. пропорциональности, P_{O_2} — парциальное давление кислорода. Если в уплотненный штабель или выработанное пространство не будет поступать свежий кислород, то самонагревание и самовозгорание произойти не может.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ГЛАВА III

ВЗАИМОЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ГРУППАМИ В УГЛЯХ И ИХ ОКИСЛЯЕМОСТЬЮ

В третьей главе второй части диссертации рассмотрены применяемые лабораторные методы определения склонности углей к самовозгоранию. Здесь же приведены результаты определения склонности углей разных стадий метаморфизма к самовозгоранию. Было исследовано 64 пробы углей разных стадий метаморфизма от бурых до тощих включительно. Из проведенных исследований следует, что с повышением стадии метаморфизма уменьшается содержание фенольных, карбонильных, антроидных, хиноидных и карбоксильных групп, понижается сорбционная активность углей, повышается начальная температура самовозгорания. Такая зависимость на-

блюдается между содержанием указанных функциональных групп и окисляемостью углей перманганатом калия и двуххромовокислым калием. Нами было также установлено, что метод ИГД АН СССР не всегда правильно характеризует окисляемость углей. Так, легкоокисляющийся бурый уголь Кызыл-Кийского месторождения имеет температуру возгорания $310\text{—}319^\circ$, а более трудноокисляющийся длиннопламенный уголь Ташкумырского месторождения — 288°C . А. И. Хрисанфова с сотрудниками (1958), а также В. И. Забавин с сотр. (1959) нашли, что метод ИГД АН СССР не всегда характеризует склонность к самовозгоранию длиннопламенных, газовых и паровично-жирных углей Донецкого бассейна. Таким образом, этот метод не пригоден для определения склонности бурых и длиннопламенных углей к самовозгоранию.

При определении методом Крейлена температура газового угля Каргашинского месторождения Узгенского бассейна (Киргизия) и каменных углей Кузбасса не достигала температуры бани. Следовательно, метод Крейлена не пригоден для каменных углей. Перманганат калия и двуххромовокислый калий применимы только для определения склонности к окислению бурых углей.

Лучшие результаты дает метод, основанный на определении теплового эффекта реакции окисления углей молекулярным кислородом. Хорошие результаты этим методом получили В. И. Забавин, Л. А. Бороздина и В. Г. Немцова (1959). Проведенные исследования видоизмененной нами методикой показали, что между количеством фенольных, карбонильных, антроидных, хиноидных и комплексно связанных фенольных групп и окисляемостью углей молекулярным кислородом имеется прямая зависимость. Таким образом, основная причина легкой окисляемости ископаемых углей обусловлена наличием в них кислород-, азот- и серусодержащих функциональных групп, а также нафтеновых элементов структуры, боковых алифатических цепей, находящихся в полициклических ядрах, третичных атомов углерода и свободных радикалов.

Об окисляемости углей мы судили не только по результатам лабораторных исследований, но и поведению их в процессе добычи, перевозки и хранения.

Опыты хранения углей разных стадий метаморфизма мы проводили на угольных складах Ново-Троицкого и Кантского сахарных заводов Киргизской ССР. Наблюдение велось над 12 штабелями, из них 4 находились на Ново-Троицком сахарном заводе и 8 на Кантском. Несмотря на то, что закладка штабелей производилась в самое неблагоприятное время года — начиная со второй половины июня и до конца августа, случаев самовозгорания не наблюдалось. Так, штабель № 4

был заложен очень склонным к самовозгоранию, рядовым углем Ленгерского месторождения, но случаев самовозгорания не наблюдалось. Высота штабеля составляла 6,65 м, емкость—7315,8 м³. Вес угля в штабеле—82661,85 т. За период хранения (два года шесть месяцев) температура штабеля увеличилась всего на 1—2°C (после полутора месяцев хранения), а затем понизилась на 2°C и держалась такой в течение двух лет. Теплота сгорания уменьшилась всего на 84 ккал. Свободный объем составлял 20% . Газ состоял из СО₂ и азота. Кислорода было всего 0,2%.

На Кантском заводе был заложен уголь этого же Ленгерского месторождения. Он уплотнялся слабо. После одного месяца хранения в нем возникло много очагов пожара, а в центре штабеля выгорел купол угля объемом около 1 м³. Во многих местах температура в штабеле превышала 78°C.

Таким образом, если уголь вложен в штабель или траншею и поступление воздуха не происходит, то он не только не самовозгорается, но и мало теряет своих технологических качеств. Имеющийся кислород в свободном объеме штабеля не может вызвать процесса самонагревания и самовозгорания.

Рудничные пожары также возникают в тех случаях, когда пласт угля разрыхлен. Так, с 1936 по 1958 г. на руднике Кызыл-Кия было зарегистрировано 172 рудничных пожара, на Сулюктинском—144, на Кок-Янгакском—63 и Таш-Кумырском—74. Причем около 83% пожаров возникло в выработанном пространстве. Бывают очаги самовозгорания в целиках и забоях, хотя и реже, чем в выработанном пространстве. Но они также возникают в том случае, если имеет место разрыхление угля путем раздавливания целика или образования трещин в угле, оставленном у кровли.

На возникновение рудничных пожаров оказывают влияние также геологические факторы как мощность пласта, тектонические нарушения, вмещающие породы, угол падения пласта, а также условия разработки и вентиляция. Однако, основной причиной самовозгорания угля при добыче и хранении является особенность его химической структуры.

ГЛАВА IV

МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕЙ

Ископаемые угли являются высокомолекулярными веществами, что обуславливает наличие большого количества пор различных форм и размеров, а наличие пор и кислородсодержащих функциональных групп (карбоксильных, карбонильных, хиноидных и фенольных)—большую сорбционную актив-

ность углей. Они сорбируют кислород, азот, углекислый газ, окись углерода, метан и другие газы.

При соприкосновении угля с кислородом воздуха вначале происходит физическая сорбция воздуха углем, затем адсорбированный углем кислород превращается в уголь—кислородные комплексы. Эти комплексы являются неустойчивыми. При более глубокой стадии окисления они переходят в перекисные и гидроперекисные соединения, которые обнаруживаются при окислении всех видов твердых горючих ископаемых. Впервые они были найдены в ископаемых углях Н. М. Караваемым, И. Б. Рапопортом и В. А. Холлером (1933), а затем Товнендом и Джонсом (1945). В зависимости от условий реакции окисления и степени окисленности углей и их химической структуры количество перекисных и гидроперекисных групп может колебаться в больших пределах. Нами было обнаружено наибольшее количество перекисей в угле—29,2 мг·экв на 100 г горючей массы. По данным Н. Г. Титова, А. И. Хрисанфовой, П. И. Канавца, Р. Н. Смирнова (1956); А. И. Хрисанфовой, Г. Н. Соболевой и А. К. Шубникова (1958) содержание перекисных и гидроперекисных групп в углях колеблется от 1,20 до 39,0 мг·экв на 100 г горючей массы. В некоторых пробах углистых сланцев А. И. Хрисанфова, Г. Н. Соболева и А. К. Шубников (1958) обнаружили 170 мг·экв перекисных и гидроперекисных групп. В ископаемых углях такого большого количества этих групп не обнаруживается.

Получившиеся в результате окисления углей перекисные и гидроперекисные группы быстро распадаются и изомеризуются благодаря наличию в углях фенольных элементов структуры, образуя свободные радикалы, фенольные, хиноидные, карбоксильные группы, а также воду, углекислый газ, окись углерода, продукты полимеризации и конденсации. Свободные радикалы приводят к возникновению радикально-цепного процесса окисления, что интенсифицирует процесс окисления ископаемых углей.

Перекисные и гидроперекисные группы образуются в тех местах угольной молекулы, которые наиболее склонны к окислению. К таким элементам структуры относятся альдегидные, кетонные, третичный атом углерода, гидроароматические, свободные радикалы и фенольные. Гидроперекисные группы окисляют более трудноокисляемые элементы структуры—первичные и вторичные углеродные атомы боковых алифатических цепей. Если процесс окисления не доходит до самовозгорания, то наблюдается накопление фенольных групп. Так,

при окислении бурого угля Согутинского месторождения за 300 дней (при 25°C) содержание фенольных групп, повысилось с 410,0 до 452,5 мг·экв на 100 г горючей массы. Когда окисление этого угля проводилось при 105°C в течение 950 часов, то наибольшее содержание фенольных групп было после 104 часов, а затем количество их уменьшилось.

Окисление длиннопламенного угля Джергаланского месторождения при 25°C привело также к накоплению фенольных групп (с 321,9 до 371,25 мг·экв за 300 дней), а при 105°C наибольшее количество их было после 63 часов (343,9 мг·экв), после чего оно постепенно уменьшалось (окисление проводилось в течение 950 часов).

Окисление угля, содержащего 80,69% углерода на горючую массу, при 170°C понижает количество фенольных групп (Мазумдар, Ананд, Роу, Лахири, 1957).

Газовый уголь Донецкого бассейна за 180 часов окисления при 105°C повысил содержание фенольных групп с 167,6 до 297,5 мг·экв (окисление проводилось 210 часов). В паровично-жирном угле Кузнецкого бассейна в тех же условиях за 210 часов количество фенольных групп повысилось с 85,3 до 176,1 мг·экв.

Окисление угля, имеющего 90,31% углерода на горючую массу, при 170°C привело к накоплению фенольных групп (с 37,55 до 18,5 мг·экв на 100 г горючей массы (Мазумдар, Ананд, Роу, Лахири, 1957)).

Таким образом, при окислении каменных углей (в интервале температур 25—125°C) наблюдается увеличение фенольных групп.

Количество карбонильных групп при окислении ископаемых углей также повышается. При окислении бурого угля Согутинского месторождения за 300 дней при 25°C содержание карбонильных групп увеличилось с 81,2 до 135,6 мг·экв; при окислении длиннопламенного угля Джергаланского месторождения—соответственно с 52,5 до 94,37 мг·экв. С повышением температуры окисления происходит более интенсивное накопление этих групп. Так, за 950 часов при 105°C в буром угле Согутинского месторождения содержание их повысилось с 81,4 до 156,2 мг·экв за 750 часов в буром угле Кызыл-Кийского месторождения—с 125,0 до 187,5 мг·экв, в буром угле Согутинского месторождения—с 90,0 до 168,5, в длиннопламенном угле Кок-Янгакского месторождения—с 62,5 до 157,5 мг·экв в длиннопламенном угле Джергаланского месторождения за 950 часов—на 40,3 мг·экв в газовом угле Донецкого бассейна за 210 часов—на 56,3 мг·экв, в паровично-жирном угле Кузнецкого бассейна за 210 часов—на 45,0 мг·экв.

Окисление газового угля Каргашинского месторождения

Узгенского бассейна и паровично-жирного угля Туякского месторождения при 124°C также привело к повышению карбонильных групп. (Опыты проводились в течение 1350 часов).

Окисление угля при 170°C, содержащего 80,69% углерода, также увеличивает число карбонильных групп. После 470 часов количество карбонильных групп повысилось на 150,0 мг·экв, а в угле, имеющем 90,31% углерода, содержание их увеличилось на 212,5 мг·экв (Мазумдар, Ананд, Роу, Лахири, 1957).

При окислении ископаемых углей происходит увеличение карбоксильных групп. Так, в буром угле Согутинского месторождения содержание этих групп повысилось (за 300 дней окисления при 25°C) на 80,6 мг·экв на 100 г горючей массы в длиннопламенном угле эти группы накапливались медленнее.

При 105°C образование карбоксильных групп шло более интенсивно. Так, за 950 часов окисления бурого угля Согутинского месторождения содержание их повысилось на 261,0 мг·экв, в длиннопламенном угле—на 252,85 мг·экв, в газовом угле за 210 часов—на 38,9 мг·экв.

Мазумдар, Ананд, Рой и Лахири (1957) окисляли уголь, содержащий 80,69% углерода при 170°C. Они нашли, что за 470 часов накопилось 315,7 мг·экв карбоксильных групп.

Мукхерджи, Бховик и Лахири (1957) окисляли угли при 200°C в течение 300 часов. При этом они обнаружили, что чем продолжительнее этот процесс, тем больше образуется карбоксильных групп и тем ниже молекулярный вес карбоновых кислот.

Известно, что выветривание угля в пластах приводит к образованию гуминовых и карбоновых кислот различного молекулярного веса. Этот факт говорит о деструктивном характере процесса окисления (Т. А. Кухаренко, и З. А. Рыжова, 1956). На деструктивный характер процесса окисления указывают также В. И. Забавин, Л. А. Бороздина и В. Г. Немцова (1959).

На глубокой стадии окисления ископаемых углей происходит уменьшение гидроперекисных и фенольных групп. В этот период интенсивно накапливаются карбоксильные группы. Поэтому чем продолжительнее окисление углей, тем больше они содержат фенольных и карбоксильных гидроксидов (Г. В. Харитонов и В. П. Пурикова, 1958).

Нашими работами доказано, что увеличение суммарного количества кислородсодержащих групп согласуется с изменением показателей люминесценции битума А, понижением температуры возгорания, определяемой методом ИГД АН СССР, понижением содержания водорода и углерода и с понижением спекаемости.

Г. В. Харитонов и Н. И. Назарова окисляли газовые и паровично-жирные угли Узгенского бассейна при 105° в течение 210 часов. Кроме того, мы окисляли паровично-жирный уголь при 50, 75, 100, 125, 150, 175, 200, 300°C в течение четырех часов. В окисленных углях определялось суммарное содержание гидроперекисных, фенольных и карбоксильных групп, а также спекаемость. При этом оказалось, что понижение спекаемости углей находится в обратной зависимости от суммарного содержания кислородсодержащих функциональных групп.

Паровично-жирный уголь Карагандинского бассейна окислялся при 125° в течение 1350 часов. В окисленных пробах через определенные промежутки времени определялась теплота сгорания и суммарное содержание гидроперекисных, фенольных и карбоксильных групп. При этом оказалось, что повышение этих групп на 100 мг-экв соответствует понижению теплоты сгорания на $394,5 \text{ кал}$. Следовательно, повышение суммарного содержания указанных групп характеризует степень окисленности углей. На этом основании нами разработан метод определения этой степени. Данный метод нашел широкое применение и включен в ГОСТ 8930—58. Он основан на том, что при окислении углей основная часть кислорода расходуется на образование кислородсодержащих функциональных групп и меньшая часть—на получение воды, углекислого газа и окиси углерода.

Значительное ухудшение технологических свойств углей даже при слабом окислении, на наш взгляд, объясняется тем, что в углях присутствуют гидроароматические элементы структуры, образующие гидроперекиси, при распаде которых протекают процессы полимеризации и поликонденсации. Подтверждением факта уплотнения вещества угля при окислении является понижение выхода летучих веществ (А. И. Хрисанфова, Г. Н. Соболева, А. К. Шубников, 1958), повышение удельного веса угля, ухудшение обогатимости его и понижение йодных чисел.

Нашими работами доказано, что при окислении на образование гидроперекисных, фенольных, карбонильных и карбоксильных групп кислорода тратится намного больше, чем на получение H_2O , CO_2 и CO . Чем выше стадия метаморфизма, тем больше кислорода идет на образование вышеупомянутых кислородсодержащих функциональных групп и меньше—на H_2O , CO_2 и CO (при одинаковой температуре окисления). Повышение содержания фенольных и карбонильных групп согласуется с уменьшением йодных чисел и гидроароматических элементов структуры углей, что приводит к ухудшению технологических свойств ископаемых углей (спекаемости, обогатимости, уменьшению выхода первичной смолы).

Учитывая только что отмеченные свойства углей, мы предлагаем новый метод распознавания ранней стадии рудничных пожаров. Этот метод имеет ряд преимуществ перед газово-аналитическим (по содержанию в рудничной атмосфере CO и CO_2), с помощью которого удастся распознать не более 7—10% рудничных пожаров, так как уголь при окислении мало выделяет CO_2 и CO , которые быстро уносятся свежей струей воздуха и кроме того, хорошо поглощаются углем.

Таким образом, суммарное содержание кислородсодержащих функциональных групп, йодные числа углей, а также отношение кислорода, находящегося в виде указанных соединений ко всему кислороду, имеющемуся в угле, характеризуют стадию метаморфизма, степень окисленности его и дают возможность распознать раннюю стадию рудничного пожара.

Из наших работ вытекают еще два вывода, имеющих большое практическое значение.

Если основная часть кислорода при окислении расходуется на образование кислородсодержащих функциональных групп, а не на получение H_2O , CO_2 и CO , то зольность угля в этот период может не только увеличиваться, но даже уменьшаться. Это было установлено нами при проведении опытов по хранению углей в штабелях на Кантском и Ново-Троицком сахарных заводах Киргизской ССР, а также А. К. Шубниковым и Ф. И. Покровской (1958) и другими многими учеными. Поэтому существующие инструкции по вычислению потери теплоты сгорания угля при хранении, по повышению зольности должны быть заменены другими, основанными на увеличении суммарного содержания кислородсодержащих функциональных групп. При окислении углей выделяется углекислый газ. Кислород, находящийся в межкусковом пространстве, не может вызвать процесса самовозгорания угля (см. главу III из второй части работы). Если в штабель или в траншею, заложенную углем, не будут проникать новые порции кислорода и не будет удаляться образовавшийся углекислый газ, то процесс окисления угля в них полностью прекратится. Этот вывод был подтвержден нами при проведении опытов хранения углей в штабелях на Ново-Троицком сахарном заводе Киргизской ССР.

ВЫВОДЫ

Ископаемые угли гумусового происхождения являются высокомолекулярными соединениями. Основной структурной единицей гумусовых углей являются полициклические соединения, отдельные ядра которых связаны между собой посредством —C—O—C— связи, $\text{—CH}_2\text{—}$ алифатических цепей, гид-

роароматических и других элементов структуры. Полимерная структура углей доказана химическими и физическими методами исследования.

Основное изменение свойств угля при повышении стадии метаморфизма от лигнита до коксового угля, содержащего 87% углерода, обусловлено качеством и количеством кислород-, серу- и азотсодержащих функциональных групп, а также количеством гидроароматических элементов структуры, алифатических цепей, третичных атомов углерода, свободных радикалов и комплексных связей. Полициклические ароматические ядра оказывают меньше влияния на свойства углей, чем указанные элементы структуры. Автором было впервые начато систематическое исследование в направлении выяснения влияния кислородсодержащих функциональных групп на окисляемость, физические, химические и технологические свойства ископаемых углей. Исследование в этом направлении проводилось в период 1946—1958 гг. Были изучены угли Средней Азии, Кузнецкого, Донецкого, Иркутского, Карагандинского бассейнов и лигниты ряда месторождений.

Всего было исследовано около 500 проб. На основании экспериментального материала мы пришли к следующим выводам.

1. При изучении угольных месторождений наряду с техническим и элементарным анализом необходимо проводить определение фенольных, карбонильных, карбоксильных, метоксильных, антроидных и хиноидных групп. Без этих показателей невозможна полная характеристика физико-химических и технологических свойств ископаемых углей, а также научная их классификация.

2. Показано, что качественный состав и количественное содержание кислородсодержащих функциональных групп в углях характеризуют стадию метаморфизма, особенность химического и петрографического состава и степень окисленности их.

3. В ископаемых углях присутствуют как свободные, так и комплексно связанные фенольные группы, которые могут быть определены как методом инфракрасной спектроскопии, так и химическими методами. Кроме того, в ископаемых углях имеются комплексные и внутрикомплексные соединения, образованные солями и фенолятами с другими элементами структуры, оказывающими большое влияние на окисляемость углей.

4. Показано, что на физические, химические и технологические свойства ископаемых углей большое влияние оказывают фенольные, карбонильные, карбоксильные функциональные группы.

5. Высказана гипотеза о механизме образования фенолов при термическом разложении углей, согласно которой они получаются путем отщепления радикалов, содержащих фенольные группы, а также в результате расщепления эфирных групп типа $R-O-R_1$, где R и R_1 —арильные радикалы и путем разрыва комплексной связи.

6. Разработаны новые методы определения кислородсодержащих функциональных групп: а) фенольных и карбоксильных, б) комплексно связанных фенольных, в) карбонильных, г) антроидных и хиноидных.

7. Показано, что качественный состав и количественное содержание кислородсодержащих функциональных групп характеризуют стадию метаморфизма и петрографический состав углей.

С повышением стадии метаморфизма наблюдается уменьшение содержания метоксильных, фенольных, карбонильных, антроидных, хиноидных, и карбоксильных групп. Фенольные группы присутствуют в лигнитах, бурых и каменных углях всех стадий метаморфизма. Метоксильные и карбоксильные группы находятся в лигнитах и бурых углях. В каменных и особенно в газовых их содержится очень мало. В лигнитах, бурых и каменных углях всех стадий метаморфизма имеются также карбонильные, антроидные и хиноидные группы.

8. Доказано, что блестящие ингредиенты углей (клареновый, витреновый) отличаются от матовых типов (фюзено-ксиленовых, фюзеновых, кларено-дюреновых) повышенным содержанием фенольных, карбонильных, хиноидных и карбоксильных групп.

9. Установлено, что в блестящих петрографических ингредиентах (клареновом, витреновом) кислорода содержится больше, чем в матовых (дюреновых, фюзено-ксиленовых) одного и того же пласта. В виде фенольных групп кислорода в полтора раза больше в блестящих, чем в матовых углях. В этом особенность химической структуры микрокомпонентов группы витринита.

10. Установлена зависимость между содержанием в углях кислородсодержащих функциональных групп и их сорбционной активностью, спекаемостью, выходом летучих веществ, выходом и составом первичной смолы, коксуемостью, удельным весом, содержанием гигроскопической воды, теплотой смачивания и другими физическими, химическими и технологическими свойствами.

11. Детально изучены физико-химические и технологические свойства углей основных месторождений Киргизии и найдены зависимости между свойствами этих углей и содержанием в них фенольных, карбонильных и карбоксильных групп.

Показано, что на свойства углей Киргизии большое влияние оказывают кислородсодержащие элементы структуры.

Даны практические рекомендации о наиболее рациональном использовании некоторых угольных месторождений Киргизии.

12. Дано обобщение по вопросу кинетики и механизма окисления органических соединений различных классов. Проведены опыты окисления углеводородов молекулярным кислородом в жидкой и твердой фазах. На основании литературных материалов и собственных экспериментальных данных, мы пришли к следующему заключению:

а) из углеводородов трудноокисляемыми молекулярным кислородом являются ароматические, лишенные боковых цепей. Наиболее легко окисляются углеводороды, имеющие две или три олефиновых сопряженных связи в одном радикале и двойные связи в нафтеновом кольце. Значительное влияние на окисляемость оказывают третичный атом углерода, а также боковые цепи в ароматических и нафтеновых углеводородах;

б) окисляемость углеводорода повышается с увеличением его молекулярного веса;

в) кислород-, азот- и серусодержащие функциональные группы значительно усиливают окисляемость углеводородного радикала; особенно большое влияние при этом оказывают карбонильные (альдегидные и кетонные), фенольные группы, а также аминогруппы и комплексные соединения;

г) замещение водорода фенольной группы на катионы калия, натрия, магния, кальция, бария, меди, железа и др. значительно повышает склонность фенолов к автоокислению, так как фенолы окисляются по ионно-радикальному механизму. В ископаемых углях часть водородов фенольных групп замещена на металлы; этот фактор приводит к увеличению склонности ископаемых углей к окислению.

13. На основании анализа литературных данных и собственных экспериментальных данных мы пришли к заключению, что все органические соединения при окислении молекулярным кислородом вначале образуют перекисные или гидроперекисные соединения, последние, распадаясь и изомеризуясь, образуют альдегиды, кетоны, фенолы, спирты, карбоновые кислоты, воду, углекислый газ и окись углерода.

14. Доказано, что склонность углей к окислению зависит в основном от количественного содержания в них кислородсодержащих и гидроароматических элементов структуры, а также боковых алифатических цепей.

15. Установлено, что вода, находящаяся в угле, оказывает каталитическое влияние на его окисление.

16. Дана сравнительная характеристика лабораторных ме-

тодов определения склонности углей к самовозгоранию. При этом показано, что метод Института горного дела АН СССР не пригоден для бурых и длиннопламенных углей, а методы перманганатный и Крейлена не применимы для углей высокой стадии метаморфизма. Из всех предложенных лабораторных методов определения склонности углей к самовозгоранию лучшие результаты дают те, которые основаны на окислении углей молекулярным кислородом. На этом же принципе разработано определение склонности углей к автоокислению, самонагреванию и самовозгоранию.

17. Показано, что легкоокисляющиеся бурые угли Средней Азии можно хранить в открытых штабелях в течение продолжительного времени (до трех лет и более) без заметной потери теплоты сгорания. Показано, что основная часть кислорода расходуется на образование перекисных, гидроперекисных, фенольных, карбоксильных, карбонильных и хиноидных групп и меньшая часть—на получение H_2O , CO_2 и CO . Из этого следует, что количественное содержание кислородсодержащих функциональных групп в углях характеризует степень их окисленности.

18. Изучена кинетика образования кислородсодержащих функциональных групп, а также H_2O , CO_2 и CO при окислении углей (при 25° —в течение 300 дней, при 75° в течение 4 часов; при 105 и 125° —в течение 210,950 и 1350 часов).

19. Установлено, что по содержанию кислородсодержащих функциональных групп в углях, отобранных в старых выработках или в целиках, можно судить не только о степени их окисленности, но и предупредить рудничный пожар.

20. Показано, что по количеству в углях гидроароматических и кислородсодержащих элементов структуры можно дать полное заключение о склонности угля к автоокислению, самонагреванию и самовозгоранию.

21. Установлено, что ископаемые угли при взаимодействии с воздухом в шахте или на поверхности адсорбируют кислород, азот, углекислый газ, окись углерода, водород, метан и другие газы.

Кислород, адсорбированный углем, образует с ним уголь-кислородные комплексы за счет имеющихся у него кислород-, азот-, серусодержащих и гидроароматических элементов структуры, а также свободных радикалов. При более глубокой стадии окисления уголь-кислородные комплексы превращаются в перекисные и гидроперекисные соединения. Последние благодаря малой термической устойчивости и наличию в углях фенольных элементов структуры и катализаторов (минеральных веществ) распадаются и изомеризуются. При этом образуются свободные радикалы или ионы. Процесс окисления на

данной стадии приобретает радикально-цепной механизм. И если имеются благоприятные условия для развития этого процесса, то уголь станет самонагреваться или даже самовозгораться.

Если же процесс окисления не дойдет до стадии самовозгорания, то в результате распада перекисей и гидроперекисей и наличия в угле фенольных и карбонильных элементов структуры он уплотняется, что приводит к ухудшению его химико-технологических свойств.

Ухудшение химико-технологических свойств углей соответствует накоплению фенольных, карбонильных, карбоксильных и хиноидных групп, так как при распаде перекисей и гидроперекисей они превращаются в кислородсодержащие соединения. На этой основе нами разработан метод определения степени окисленности углей, вошедший с первого апреля 1959 г. в ГОСТ 8930—58. (Угли каменные, методы определения окисленности) и метод распознавания ранней стадии рудничного пожара, который проверялся на шахтах Кызыл-Кийского рудоуправления.

Разработанные методы определения степени окисленности углей по выходу воды и углекислого газа при нагревании углей (350°C—метод В. И. Забавина и В. Г. Немцовой и 525°C—метод Д. Т. Забрамного и А. Т. Таджиева) основаны на косвенном определении кислородсодержащих функциональных групп, что подтверждает объективность нашего метода.

22. Показано, что пользующиеся большим признанием теория уголь—кислородных комплексов, перекисная теория А. Н. Баха и К. Энглера, радикально-цепные представления Н. Н. Семенова и фенольная теория Б. В. Тронова вполне согласуются между собой, отображая только различные стадии сложного процесса окисления углей.

23. Установлено, что в лигнитах в виде фенольных, карбонильных, хиноидных, антроидных, карбоксильных, метоксильных групп кислорода находится 81,76—82,81%, а в бурых углях (блестящих)—68,62—88,11%, в длиннопламенных углях (блестящих)—47,39—59,85%; в газовых—32,50—49,15%, в паровично-жирных—21,38—22,46%; в коксовых—10,70—11,48%; в коксовых отощенных—6,35%; в паровично-спекающихся—5,92%; в тощих спекающихся—5,56% кислорода к общему его содержанию.

24. Показано, что утверждение Висса, Лахири и сотрудников о том, что количество кислорода в виде фенольных групп к общему его количеству содержится в углях независимо от стадии метаморфизма, не подтверждено нашими исследованиями.

25. Установлено, что содержание карбонильных групп находится в закономерной зависимости от стадии метаморфизма углей и с ее повышением количество этих групп уменьшается. Утверждение А. Игнатовича и О. И. Гавриловой о том, что во всех углях, начиная от газовых до тощих включительно, находится одинаковое количество карбонильных групп, не подтверждено нашими исследованиями.

Основные материалы работы, опубликованные в печати:

1. Тр. Ин-та химии Киргизского филиала АН СССР, № 1, 1947.
2. Тр. Ин-та химии Киргизского филиала АН СССР, № 4, 1951, стр. 39—66.
3. Тр. Первого Всесоюзного совещания по химии и генезису углей. Изв. АН СССР, 1953, стр. 176—184.
4. Тр. Ин-та химии Кирг. филиала АН СССР, № 5, 1953, стр. 129—140.
5. Тр. Ин-та химии Кирг. филиала АН СССР, № 5, 1953, стр. 141—147.
6. Тр. Ин-та химии Кирг. филиала АН СССР, № 5, 1953, стр. 149—158.
7. Тр. Ин-та химии Кирг. филиала АН СССР, № 5, 1953, стр. 159—166.
8. Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР, № 6, 1956, стр. 147—155.
9. Изв. АН Киргизской ССР, № 1, 1955, стр. 13—20.
10. Изв. АН Казахской ССР, № 9, серия химических наук, 1956, стр. 92—100.
11. Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР, № 7, 1956, стр. 93—101.
12. Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР, № 7, 1956, стр. 103—108.
13. Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР № 7, 1956, стр. 119—122.
14. Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР № 8, 1957, стр. 109—127.
15. Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР, № 8, 1957, стр. 129—136.
16. Тр. Ин-та химии АН Кирг. ССР № 8, 1957, стр. 143—153.
17. Сб. «Окисление и хранение твердых горючих ископаемых», 1958, стр. 130—136.
18. Юбилейная научная сессия Академии наук Киргизской ССР. Отделение технических наук, 1958, стр. 111—139.
19. Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР, т. 8, 1959, стр. 52—65.
20. Тр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР т. 8, 1959, стр. 45—50.

Сдано в набор 10/XII 1959 г. Подписано в печать 25/XII 1959 г.
Формат бумаги 60×92¹/₁₆. Объем 2,5 п. л. Зак. 2484/1
Д—04649 Тираж 150
Фрунзе, тип. АН Кирг. ССР.