

УДК 552.573 / 577.08

Ульбаев Т.С., Базаева М.Г., Мансуров Г.Н., Юнусов Х.Б.

(г. Москва)

О ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИНАХ САМОВОЗГОРАНИЯ ТОРФА

Аннотация. Исходя из данных о составе торфа, специфических физико-химических условий на дне болот и учитывая деятельность микроорганизмов, высказано предположение, что на торфяниках постоянно образуются и выделяются летучие газы, такие, как метан (болотный газ, биогаз), силаны, фосфины, бороводороды, водород и т. д., что и является причиной самовозгорания торфа в природных условиях. Сопоставление энтальпий и удельных теплот сгорания болотных газов и некоторых видов топлива позволило высказать обоснованное предположение об одной из причин самовозгорания торфа.

Ключевые слова: самовозгорание торфа, клетчатка, лигнин, метан, температура воспламенения, силаны, бораны, фосфины.

T. Ulbaev, M. Bazayeva, G. Mansurov, H. Junusov

(Moscow)

ON THE POSSIBLE CAUSES OF SPONTANEOUS
COMBUSTION OF PEAT

Abstract. Having analyzed the data on peat composition, specific physical and chemical conditions on the bottom of swamps and taking into consideration the microorganisms activity the authors propose a hypothesis that peat swamps constantly produce and emit flying gases, such as: methane (marsh gas, biogas), silanes, phosphines, boron hydrides, hydrogen and etc., which cause spontaneous combustion of peat in natural conditions. Comparison of the enthalpy and specific heats of marsh gases combustion, as well as some other kinds of fuel enabled the authors to propose a grounded hypothesis about one of the causes of spontaneous combustion of peat.

Key words: spontaneous combustion of peat, cellulose, lignin, methane, ignition temperature, silanes, boranes, phosphines.

Торф – твердое горючее ископаемое, образующееся на дне болот в результате неполного разложения остатков отмерших растений при участии микроорганизмов в условиях повышенной влажности и затрудненного доступа воздуха. Это сложная полидисперсная, многокомпонентная система, включающая следующие составные части:

– горючую органическую массу с массовыми долями гуминовых кислот (40-50%), битумов (1,1-17%), водорастворимых и легко гидро-

лизуемых веществ (10-60%), целлюлозы (2–10%), негидролизуемого остатка, лигнина (3-20%). Массовая доля элементов (в %): углерода – 48-65, кислорода – 2,5-5, водорода – 4,7-7, азота – 0,6-3,8, серы – 1,2-2,5; – влагу (~86-95%);

– минеральные примеси (в сухом виде не более 50%), образующие при сжигании золу следующего элементного состава: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Ce, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn, Si, B, Cs, Ba, Hf, Pb, Bi, Th и U [1; 9].

Выход летучих веществ (образуются при нагревании без доступа воздуха) ~ 70% на горючую массу.

Зольность – 2-18%.

Удельная теплота сгорания – 10-24 МДж/кг [2].

Основными компонентами растений (деревья, травы, мхи и т. д.) являются клетчатка (целлюлоза) $[(C_6H_{10}O_5)_2]$ и лигнин. Химическое строение лигнина еще не установлено; лигнин богаче углеродом, чем клетчатка. При разложении отмерших организмов без доступа воздуха (на дне болот, под слоями горных пород) из них выделяются летучие продукты распада, остаток обогащается углеродом [5].

Исходя из данных о составе торфа, специфических физико-химических условиях на дне болот и учитывая деятельность микроорганизмов, можно предположить, что на торфяниках постоянно образуются и выделяются летучие газы, такие, как метан (болотный газ, биогаз), силаны, фосфины, бороводороды, водород и т. д. [9]. Все эти газы легко окисляются, горят с выделением большого количества тепла. Некоторые из них (силаны, фосфины, бороводороды) самовоспламеняются при соприкосновении с воздухом. Рассмотрим энтальпии и удельные теплоты сгорания этих газов и, прежде всего, метана.

Метан (болотный газ) в природе образуется в результате метанового анаэробного брожения целлюлозы, производимого некоторыми видами бактерий на дне стоячих вод, на болотах. Наряду с метаном получается углекислый газ и жирные кислоты [3; 5; 6; 8]. При нормальных условиях метан с кислородом не реагирует, но при поджигании сгорает с выделением большого количества тепла по реакции: $CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$; $\Delta H^0 = 803$ кДж/моль, что в пересчете на удельную теплоту сгорания составляет 50,18 МДж/кг [5]. При нормальном давлении смесь метана с воздухом воспламеняется в интервале температур $650 \div 750^\circ C$, а при соотношении (1:10) – взрывается. Известно, однако, что способные к химическому взаимодействию составные части газовой смеси могут реагировать друг с другом с выделением тепла и света и при более низких температурах. Если же в химической реакции будут участво-

вать только отдельные, достаточно активные молекулы, то выделится сравнительно небольшое количество тепла, которое быстро рассеется вследствие теплопроводности, лучеиспускания и т. п.

Как известно, вещества не имеют определенной температуры воспламенения – она зависит не только от природы реагирующих газов, процентного состава смеси, давления и энергии активации реакции, но и от многих других условий (влажность торфа, его состав, степень дисперсности и др.) и может колебаться в достаточно широких пределах [4].

По мере повышения температуры число активных молекул в месте нагрева растет и выделение тепла в результате их взаимодействия, соответственно, увеличивается. При достижении температуры воспламенения вблизи места нагрева создаются такие условия, когда за единицу времени тепла выделяется больше, чем рассеивается. Это приводит к нагреванию до температуры воспламенения соседних участков системы, где подобным же образом развивается массовая активация молекул. В результате скорость процесса во всем реакционном пространстве резко увеличивается, что внешне проявляется появлением пламени [3; 6].

В состав всех растений – от злаков и осок до пальм и бамбука – входит кремний, и чем жестче стебель растения, тем больше в его золе находят кремния [10]. Много содержится кремния именно в болотных растениях (хвощи, папоротники, мхи). Поэтому можно предположить, что при разложении растительных остатков микроорганизмами наряду с метаном образуются и силаны.

Силаны (кремневодороды) $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$, где $n = 1\div 8$. Первые представители моносилан (SiH_4) и дисилан (Si_2H_6) – бесцветные газы; их характерное свойство – чрезвычайно легкое окисление. Силаны – пирофорны; дисилан, например, взрывается при контакте с воздухом. Моносилан в присутствии кислорода окисляется со вспышкой даже при температуре жидкого воздуха [8]. При горении образуется оксид кремния (IV) и выделяется большое количество тепла:



Таким образом, $\Delta H^0_{\text{сгорания}}(\text{SiH}_4) = -1397,9 \text{ кДж/моль}$, а удельная теплота сгорания равна $43,684 \text{ МДж/кг}$.

Поскольку фосфор является одним из важнейших макроэлементов, входящих в состав всех живых организмов, то при их разложении образуются фосфин (PH_3) и дифосфин (P_2H_4), которые самовоспламеняются на воздухе:



Следовательно, $\Delta\text{H}_{\text{сгорания}}^0(\text{PH}_3) = -1220 \text{ кДж/моль}$, а удельная теплота сгорания, соответственно, $35,88 \text{ МДж/кг}$ [7; 8].

Известны и органические фосфины – соединения общей формулы $\text{R}_n\text{PH}_{3-n}$, где R – органический радикал, а $n=1\div 3$. Органические фосфины, за исключением нескольких низших представителей – CH_3PH_2 , $(\text{C}\Gamma_3)_{\text{PH}_{3-n}}$ – жидкости или кристаллические вещества. Здесь Γ – галоген. Органические фосфины легко окисляются на воздухе, а наиболее летучие – самовоспламеняются [8].

Для многих живых организмов бор – жизненно важный элемент. Вместе с марганцем, медью, молибденом и цинком он входит в число пяти важнейших микроэлементов. При недостатке бора в почве заметно снижается урожай культур, причем особенно нехватка бора сказывается на урожае семян. Установлено, что бор влияет на углеводный и белковый обмен, играет важную роль в кальциевом цикле растений [2; 11]. При разложении отмерших растений возможно образование бороводородов (боранов, гидридов бора) B_nH_m , где $n=2\div 20$, а m обычно равно $n+4$ или $n+6$ [8].

B_2H_6 и B_4H_{10} – газы, с $n=5\div 9$ – жидкости, с $n\geq 10$ – кристаллические вещества; при $n=2\div 6$ – самовоспламеняются. Энтальпия сгорания бороводородов значительно превышает энтальпию сгорания многих органических соединений:

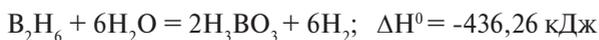


Таким образом, $\Delta\text{H}_{\text{сгор.}}^0(\text{B}_2\text{H}_6) = -2083 \text{ кДж/моль}$, а удельная теплота сгорания равна, соответственно, $74,303 \text{ МДж/кг}$.

Силаны бораны легко гидролизуются с выделением водорода:

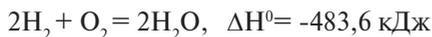


Следовательно, $\Delta\text{H}_{\text{гидр.}}^0(\text{SiH}_4) = -254,62 \text{ кДж/моль}$, а удельная теплота гидролиза, соответственно, $7,96 \text{ МДж/кг}$; в щелочной среде процесс значительно ускоряется.



Следовательно, $\Delta\text{H}_{\text{гидр.}}^0(\text{B}_2\text{H}_6) = -436,26 \text{ кДж/моль}$, а удельная теплота сгорания, соответственно, $15,58 \text{ МДж/кг}$.

Обе эти реакции также идут с выделением тепла и вносят свой вклад в разогревание системы. Кроме того, в смеси газов будет находиться выделившийся водород, который тоже может загореться:



Следовательно, $\Delta H^0_{\text{сгор}}(\text{H}_2) = -241,8 \text{ кДж/моль}$, а удельная теплота сгорания, соответственно $-120,9 \text{ МДж/кг}$.

Сравним энтальпии сгорания всех приведенных выше веществ, удельные теплоты их сгорания, а также некоторых видов топлива и, прежде всего, торфа (табл. 1).

Таблица 1

Энтальпии и удельные теплоты сгорания болотных газов
и некоторых видов топлива

| Вещество или вид топлива | $\Delta H^0_{\text{сгорания}}$, кДж/моль | Удельная теплота сгорания | |
|----------------------------|---|---------------------------|--------------------|
| | | МДж/кг | МДж/м ³ |
| Болотные газы | | | |
| Метан | -803,00 | 50,19 | 35,84 |
| Силан | -1397,90 | 43,68 | 62,40 |
| Фосфин | -1220,00 | 35,88 | 54,46 |
| Диборан | -2083,00 | 74,39 | 92,99 |
| Водород | -241,80 | 120,90 | 10,75 |
| Гидролиз силана | -254,62 | 7,96 | 11,37 |
| Гидролиз диборана | -436,26 | 15,58 | 19,47 |
| Σ удельная теплота | | 348,59 | 287,28 |
| Виды топлива | | | |
| Сухая древесина всех пород | - | 19,6÷21,4 | |
| Горючие сланцы | - | 14,1 – 16,6 | |
| Торф | - | 10 - 24 | |
| Углерод (графит) | -393,50 | 32,79 | |
| Бурый уголь | - | 25,5 – 31,2 | |
| Каменный уголь | - | 33,28 – 36,0 | |
| Антрацит | - | 33,8 – 35,2 | |
| Каменноугольный кокс | - | 29 - 30 | |
| Коксовый газ | - | | 18,0 – 18,5 |
| Природные горючие газы | - | | 34,3 |

Приведенные данные свидетельствуют, что суммарная удельная теплота сгорания и гидролиза всех веществ, образующихся и выделяющихся на болоте, значительно превышает удельную теплоту сгорания торфа, и это может рассматриваться в качестве одной из причин его самовозгорания на отдельных участках и, как следствие, происходит неконтролируемое распространение пожара на торфяниках.

Литература:

1. *Ахметьева Н.П., Подколзин И.В., Михайлова А.В.* Определение тяжелых металлов в золе торфа методом МС-ИСП / Болота и биосфера: материалы VIII Всероссийской с международным участием научной школы, Томск, 10–15 сентября 2012. – Томск: Издательство Томского государственного педагогического университета, 2012.
2. *Ахметов Н.С.* Неорганическая химия. – М.: Высшая школа, 1975.
3. *Глинка Н.Л.* Общая химия. – Л.: «Химия», 1983.
4. *Карапетьянц М.Х., Дракин С.И.* Общая и неорганическая химия. – М.: «Химия», 1981.
5. *Некрасов Б.В.* Учебник общей химии. – М.: «Химия», 1981.
6. *Павлов Б.А., Терентьев А.П.* Курс органической химии. – М.: «Химия», 1972.
7. Популярная библиотека химических элементов. Кн. 1 и 2. – М.: «Наука», 1981.
8. *Степин Б.Д., Цветков А.А.* Неорганическая химия. – М.: «Высшая школа», 1994.
9. *Ульбаев Т.С.* Болотные газы, как одна из естественных причин самовозгорания в заболоченных районах / Т.С. Лукьянова, Г.Н. Мансуров, Т.С. Ульбаев // Геоэкологическое состояние Подмосковной Мещеры (методологический сборник работ). – М.: Изд-во МГОУ, 2012.
10. *Устюгова Д.В.* Исследование химических свойств разных видов торфа Томской области / Сибирский государственный медицинский университет, Кафедра фармакогнозии с курсами ботаники и экологии. – Томск, 2009.
11. *Фримантл М.* Химия в действии. В 2 частях. – М.: «Мир», 1991.