

*Д.Г. Трегубов, к.т.н., викладач, УЦЗУ,
М.Г. Бондарчук, студент, УЦЗУ*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ТЕПЛООВОГО САМОВОЗГОРАНИЯ

(представлено д-ром техн. наук В.И. Кривцовой)

Проведены исследования тепловых эффектов, наблюдающихся в твердых материалах при взаимодействии с кислородом воздуха в процессе нагрева до температуры возникновения самостоятельного горения пробы в условиях опыта.

Постановка проблемы. Возникновение и развитие горения при самовозгорании твердых материалов происходит в результате экзотермических процессов в скоплении твердого пористого материала. При наличии условий для накопления тепла происходит самонагревание материала, что приводит к интенсификации процессов его низкотемпературного окисления вплоть до возникновения горения. Прогнозирование возможности самовозгорания представляет собой важную проблему. Она может быть решена двумя путями: экспериментальным – получение показателя относительной опасности данного материала, расчетным – создание расчетной модели развития самонагревания.

Анализ последних достижений и публикаций. Основным процессом при самонагревании является взаимодействие кислорода с материалом твердого вещества, а также с газообразными продуктами его разложения. Поэтому большинство разработанных методов оценки склонности твердых материалов к самовозгоранию определяют активность вещества по отношению к кислороду с определением калориметрических, гравиметрических, термических или волюмометрических показателей [1, 2]. Большинство из этих методов конструктивно сложны и дорогостоящи. В ряде методик определяют степень поглощения и превращения кислорода [1]. Однако одинаковое количество прореагировавшего кислорода не означает равноценности тепловых эффектов, что делает оценку склонности материала к самовозгоранию неточной.

Постановка задачи и ее решение. Исходя из вышесказанного, идеальный метод определения склонности материала к самонагреванию должен отражать не столько химическую активность материала, сколько количество тепла, генерируемого процессом низкотемпературного взаимодействия с активным агентом. В то же время необходимо отметить, что самовозгорание по исходному механизму накопления тепла подразделяют на химическое, физическое, микробиологическое и тепловое. Это усложняет процесс прогноза. Можно отчас-

ти унифицировать модель самовозгорания, если принять, что все виды самонагрева на определенном этапе процесса можно свести к модели теплового самовозгорания. Таким образом, метод экспериментальной оценки склонности материалов к самонагреванию должен создавать как активную окислительную среду, так и гибкие тепловые условия проведения опыта, которые позволяют переводить процесс в самостоятельное самонагревание.

В настоящей работе предлагается метод оценки тепловых эффектов процесса окисления твердых углеродосодержащих веществ в условиях постоянной скорости нагрева. Появление тепловых эффектов в материале приводит к уменьшению потребления электроэнергии на процесс нагрева материала и к самонагреванию при критической температуре в условиях проведения опыта с заданной скоростью нагрева. По разности между эталонной зависимостью и фактической величиной потребляемой электрической мощности можно судить о тепловом эффекте процесса окисления в заданном интервале температур.

В ходе опыта нагрев заполненной реакционной камеры объемом $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ ведется со скоростью $0,17 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ при подаче воздуха с расходом $0,1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ до момента регистрации самонагрева испытуемого материала. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1.

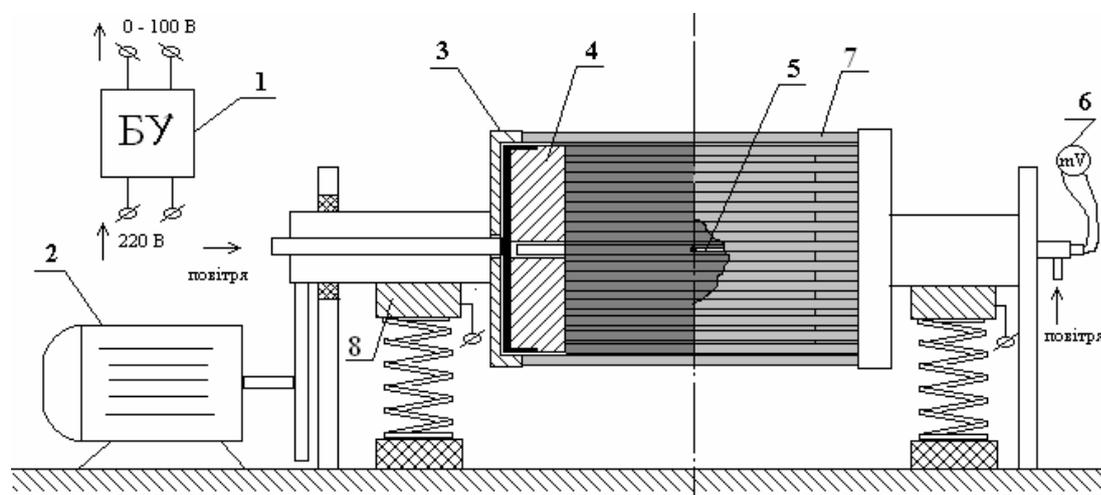


Рисунок 1 – Схема установки для оценки склонности твердых веществ к самовозгоранию: 1 – блок управления; 2 – электродвигатель для вращения реактора; 3 – реактор барабанного типа; 4 – электрод для подвода электропитания в объем реактора; 5 – термопара; 6 – милливольтметр; 7 – керамический цилиндр; 8 – графитовый электрод скользящего токоподвода

В качестве активных агентов могут выступать газы CO_2 , H_2O и O_2 . Оценка их применимости для определения реакционной способности материалов показывает, что использование кислорода позволяет проводить эту оценку при меньших температурах, соответственно в бо-

лее простых технологических условиях при сохранении адекватности определения [3]. Основой процессов теплового самовозгорания является начало разложения твердого материала и последующее окисление продуктов разложения. Процесс осложняется взаимной диффузией окислителя, продуктов разложения и продуктов окисления в зоне протекания реакции. С ростом температуры этот процесс вырождается и реакции взаимодействия с кислородом сосредотачиваются в узкой зоне газовой фазы, прилегающей к углеродной поверхности твердого углеродистого остатка. Температура начала выделения летучих компонентов и их состав индивидуальны для каждого материала, см. табл.1. Соответственно индивидуальны возможность окисления летучих продуктов разложения (ЛПР) и условия вторичного накопления тепла.

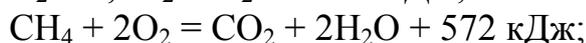
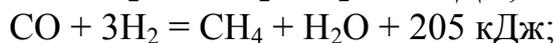
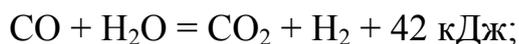
Таблица 1 – Температура начала выделения и самовоспламенения летучих продуктов разложения

Летучие продукты разложения	Температура начала выделения ЛПР, °С [4]	Температура самовоспламенения, °С [5]
СО	80 - 300	610
СН ₄	100 - 400	537
Н ₂	400 - 600	510

В общем случае при пиролизе сперва начинают выделяться негорючие газы СО₂ и Н₂О, затем выделяются горючие летучие продукты разложения: сперва СО при температурах Т = (353 – 573) К, затем СН₄ при Т = (373 – 673) К и Н₂ при Т = (673 – 873) К. Первоначальные продукты низкотемпературного пиролиза (СО₂, Н₂О, СО) являются результатом разложения кислородосодержащих групп. Склонные к самовозгоранию малометаморфизированные угли начинают выделять СО₂, Н₂О, СО, СОS начиная с 373 К [4]. Экзотермические реакции в процессе пиролиза с наибольшим тепловым эффектом (в порядке снижения экзoeffекта): выделение СО₂, алканов, Н₂О. Выделение Н₂ – эндотермично, поэтому происходит при повышенных температурах.

При решении практических задач все многообразие возможных реакций сводят к следующим:

– окисление летучих продуктов пиролиза органического вещества:



– окисление твердых продуктов пиролиза органического вещества:

– первичная экзотермическая реакция окисления углерода:



– вторичная реакция эндотермического восстановления CO_2 (реакция газификации):



– вторичная реакция доокисления окиси углерода:



Ускорение процессов окисления летучих продуктов пиролиза может произойти при каталитическом воздействии минеральной части вещества. Так, имеет место доокисление пиролизного СО на железе минеральной части угля.

По результатам опыта на экспериментальной установке (рис.1.) определяют температуру начала тепловыделения (температуру начала самонагревания), температуру возгорания (температуру самостоятельного самонагревания) в условиях опыта, удельный расход энергии на поддержание процесса нагрева с заданной скоростью [6]. Удельный расход энергии показывает, что из проанализированных веществ (угли разных марок, полукокс, кокс, антрацит, древесина) наиболее склонны к самонагреванию угли марок Ж и К, а наименее склонен - образец промышленного кокса.

На величину суммарного теплового эффекта взаимодействия вещества с кислородом влияет полнота протекания приведенных реакций. Поскольку энергетический режим испытания образца сравнивается с эталонной кривой, мы в результате опыта получаем тепловой эффект процесса нагрева. С учетом прореагировавшей массы образца можно установить теплотворную способность испытываемого материала в условиях опыта (нижняя рабочая массовая теплота сгорания). Анализируя результаты определения теплотворной способности в условиях опыта можно отметить, что полученные значения близки к справочным данным. Так, для промышленного кокса определено $Q'_n = 33480 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$, по справочнику [5] $Q'_n = 34000 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$. Существующие отклонения полученных значений объясняются отличием температуры начала газификации материала от температуры начала активного окисления летучих продуктов его разложения. Чем меньше эта разница, тем большая часть летучих продуктов разложения успевает доокислиться с выделением полной теплоты сгорания. Наличие эффекта неполного окисления характерно и для процессов самонагревания. Поэтому результаты определения склонности материалов к самонагреванию по описанному методу адекватно отражают тепловые

процессы, которые происходят в реальных условиях.

Так, лабораторный кокс начинает взаимодействовать с кислородом воздуха при 733 К, в то время как активное доокисление СО происходит только начиная с 883 К. Поэтому лабораторный кокс имеет наибольшую разницу между теоретической и определенной в опыте теплотой сгорания (по эксперименту $Q'_n = 21168 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$, по справочнику [5] $Q'_n = 37000 \text{ кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$), а промышленный – наименьшую.

Выводы.

1. Все виды самовозгорания на определенном этапе самонагревания независимо от природы первичного теплового импульса дальнейшие процессы самонагревания аналогичны процессам теплового самовозгорания. Поэтому тепловые условия можно использовать как общий принцип построения модели развития или прогнозирования самовозгорания.

2. Метод компенсации электрической мощности [6] можно принять, как такой, который соответствует модели теплового самовозгорания.

3. В процессе испытания образца происходит неполное окисление продуктов разложения, что соответствует условиям, которые имеют место при самовозгорании.

4. Поскольку полнота окисления определяет величину возможного теплонакопления, показатель рабочей теплоты сгорания в опыте является связанным со склонностью веществ к самонагреванию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Саранчук В.И., Русчев Д., Семененко В.К. и др. Окисление и самовозгорание твердого топлива. – К.: Наукова думка. 1994. – 264 с.

2. Саранчук В.И., Ошовский В.В., Горюшин В.Ф., Никитенко Ю.В. Тепловые эффекты процесса пиролиза углей // Углекимический журнал. – 2002. - № 5-6. – С. 15-19.

3. Скляр М.Г., Солдатенко Е.М., Данг В.Х., Каширская Л.П. Сопоставительная оценка активности коксов по отношению к CO_2 и O_2 воздуха // Кокс и химия. 1983. - № 4. - С. 22 - 24.

4. Саранчук В.И., Бутузова Л.Ф., Минкова В.Н. Термохимическая деструкция бурых углей. – К.: Наукова думка. 1993. – 224 с.

5. Трегубов Д.Г., Тарахно Е.В. Термографические исследования склонности твердых веществ к самонагреванию // Проблемы пожарной безопасности. Сб. науч. тр. - Харьков: АПБУ. - Вып. 14. - 2003. - С. 27 - 31.

6. Перельман В.И. Краткий справ. хим. - М.: ГНТИХЛ. - 1955. - 660 с.

nuczu.edu.ua

Статья поступила в редакцию 18.03.2009 г.