

Е.В. Тарахно, канд.техн.наук, доцент, АЦЗУ, Д.Г. Трезубов, канд.техн.наук., викладач, АЦЗУ, Є.О. Рибка, курсант, АЦЗУ

ПОПЕРЕДЖЕННЯ САМОЗАЙМАННЯ ВУГІЛЛЯ МЕТОДОМ ХІМІЧНОЇ МОДИФІКАЦІЇ

(представлено д-ром фіз.-мат. наук С.В. Яковлевим)

В роботі розглянуто попередження самозаймання вугілля методом хімічної модифікації шляхом нанесення на вугілля плівок антипірогенів, що інгібірують процес окислення.

Постановка проблеми. При зберіганні вугілля відбувається його окиснення, що погіршує якість вугілля та для деяких типів вугілля призводить до його самонагрівання та самозаймання [1].

Внаслідок великої різноманітності вугілля по схильності його до самонагрівання і відсутності надійної і простої методики визначення цієї схильності, ті норми, що встановлюють розміри штабелів [1], не завжди гарантують вугілля від самозаймання. Крім того, на багатьох підприємствах немає можливості розмістити масу споживаного вугілля в штабелі необхідної висоти (часто не вище за 1 м).

Більш перспективним представляється зниження хімічної активності вугілля за рахунок створення на ньому захисних плівок, що припиняють доступ повітря до поверхні вугілля, або застосування речовин, які активно інгібірують процеси окислення вугілля, – антипірогенів [2].

Практикою встановлено, що при впливі тих самих реагентів на різні види вугілля може спостерігатися як зниження, так і підвищення їхньої активності. У зв'язку з цим актуальним є дослідження відмінних рис і закономірностей взаємодії хімічно модифікованих зразків вугілля різних стадій метаморфізму з киснем повітря в низькотемпературній області. Знання цих особливостей дозволить цілеспрямовано здійснювати пошук ефективних антиоксидантів для профілактики самозаймання вугілля.

Аналіз останніх досягнень та публікацій. Для запобігання окисленню використовують захисні плівки із твердих, рідких і газоподібних речовин [3, 4].

При обробці вугілля топковими газами відбувається сорбція і міцне зчепленням вуглекислого газу з молекулами вугілля, що призводить до гальмування реакції окислення. Впродовж 50 годин такий ефект створюють й інші компоненти газу, які нейтралізують дію перекисів, що утворюються на початковій стадії окислення вугілля, вступаючи з ними у взаємодію. При подальшому окисленні інгібіруюча дія газів зменшується внаслідок десорбції газу, а також взаємодії кисню з речовиною вугілля.

Як ізолюючі покриття, що перешкоджають фільтрації повітря, можуть застосовуватися різні еластичні покриття: штукатурні покриття, обмазка глиною з хлоридом кальцію, глинистою пульпою (суміш глини з піском і шлаком). Однак ізолюючі покриття згодом при висиханні розтріскуються, руйнуються при деформації об'єму і перестають виконувати свою функцію [5].

Більш зручним для попередження самонагрівання вугілля в штабелях і виникнення пожеж є застосування розчинів речовин-плівкоутворювачів: бензиновий розчин гумового клею, мазут, антраценове масло, розчин бакеліту, бітумна мастика, полімеризовані ненасичені вуглеводні (каучук, їх галоїдпохідні, поліхлорвініл), складні ефіри ненасичених кислот (висихаючі олії), полімеризовані альдегіди і кетони (смоли). Багато які плівкові матеріали є відходами хімічних виробництв. Ці речовини утворюють міцні водо- і повітронепроникні плівки. Найбільш придатними для запобігання окисленню і збільшенню стійкості вугілля до самозаймання є нафтові та кам'яновугільні масла або їх суміші з полімерами. Так, при обробці вугілля антраценовим маслом допустимий термін зберігання цього вугілля склав 120 діб замість 70 без обмаслювання, але масло слід обирати залежно від властивостей вугілля.

Міцні еластичні плівки, що добре захищають вугілля в штабелях від окислювання, дають суміші латексу з рідким склом у співвідношенні 1:1 і 1:2, 20%-ий латекс, а також водяний розчин малярського клею. Проте слід зазначити, що через такі плівки дифундує кисень повітря, тобто відбувається лише частковий захист вугілля.

Останнім часом для попередження самозаймання вугілля більш широке поширення одержали методи з використанням різних антипірогенів – речовин, які активно гальмують процеси окислення і самозаймання вугілля [6].

Постановка задачі та її розв'язання. Оскільки окислення вугілля є гетерогенним процесом, в якому молекули вугілля не можуть вільно пересуватися, а здійснюють лише коливальні рухи біля свого рівноважного положення, то механізм інгібування такого процесу повинен бути схожим з інгібуванням гетерогенних каталітичних реакцій, тобто за рахунок блокування активних центрів. Гальмуюча дія в ланцюгових реакціях обумовлена тим, що інгібітор блокує активні центри поверхні, реагує з активними частками (радикалами) з утворенням малоактивних радикалів, не здатних продовжувати ланцюги реакції.

При окисленні вугілля молекула кисню повинна адсорбуватися на відповідній ділянці поверхні, після чого вона може вступити в хімічну взаємодію. Цей процес складається з наступних стадій:

- дифузія кисню з потоку через прикордонний шар повітря до

зовнішньої поверхні вугілля;

- дифузія окислювача всередину частки вугілля крізь пори, діаметр яких порівняний з діаметром молекул кисню;
- адсорбція кисню на активних центрах поверхні;
- хімічна взаємодія кисню з активним центром поверхні.

Для того, щоб відбувся акт інгібування, інгібітор повинен пройти такий же шлях до активного центру, як і кисень. Це можливо тільки для молекул відносно малого розміру.

Досліджено, що при обробці вугілля антипірогенми можуть спостерігатися такі явища:

- хімічна взаємодія антиоксиданту з кисневмісними групами (пероксидні радикали RO_2), що утворюються в процесі окислювання, внаслідок чого молекули реагуючих речовин переходять в неактивний стан;
- припинення процесу окислювання вугілля в результаті більш легкої здатності окислюватися антиоксиданту;
- блокування поверхні пір у вугіллі, через що шлях дифузії кисню подовжується і відповідно зменшується швидкість окислення вугілля;
- часткова адсорбція антиоксиданту на активних ділянках поверхні, що перешкоджає проникненню кисню до реагуючої поверхні вугілля і ускладнює процес окислення.

Коли ці процеси відбуваються одночасно, антиокислювачі роблять значну дію.

Досліджені антиоксиданти можна розділити на дві групи: неорганічні й органічні антипірогени.

До неорганічних антипірогенів процесу окислення вугілля відносять водні розчини солей амонію (NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, NH_4Cl), хлоридів натрію NaCl калію KCl і кальцію CaCl_2 , карбонатів і бікарбонатів (Na_2CO_3 , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, гашене вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$, перманганат калію KMnO_4 , рідке скло Na_2SiO_3 та ін.

Встановлено, що 1–1,5%-ий розчин CaCl_2 , інгібує низькотемпературне окиснення вугілля при вмісті від 10 до 35% за рахунок протікання реакцій:

- іонів кальцію з перекісними та карбоксильними групами з утворенням солей, води і соляної кислоти;
- соляної кислоти з поверхневими оксидами, мінеральними складовими вугілля, що усуває їх каталітичну дію на процес окислення.

Обробка вугілля 2%-им розчином рідкого скла за 50 діб припинило процес самонагрівання.

Гарні результати були отримані при обробці вугілля суспензіями CaCO_3 у воді.

Обробка штабелю кам'яного вугілля, розчином $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ збільшує час зберігання в 6–10 разів. Так, обробка схильного до samozаймання вугілля марки **К** відходами содового виробництва, які

містять 7,5% хлориду кальцію, дозволила знизити кількість поглиненого кисню на 70%, вугілля марки ОС і Т – на 25%.

Останнім часом почалися пошуки органічних антиоксидантів процесу окислювання вугілля.

Відомо, що реакція окислювання вугілля протікає по виродженому радикально-ланцюговому механізму. Початковий етап окислення починається з розриву найбільш слабких зв'язків в молекулі, що призводить до утворення активних радикалів, які беруть участь в подальшому розвитку ланцюгових реакцій. У вугіллі найменш міцним є зв'язок вуглецю із сіркою і киснем, які рвуться в першу чергу з утворенням пероксидного радикалу RO_2 і сульфорадикалів. Виходячи з цього, для запобігання процесу самозаймання вугілля необхідно використовувати речовини, що активно взаємодіють у присутності кисню з сульфідними і дисульфідними групами у вугіллі. Гальмуюча дія інгібіторів залежить від швидкості реакцій молекул інгібітору з пероксидами, після чого радикали стають малоактивними і не здатними до продовження ланцюга. Такими антиокислювачами можуть бути різні азотовмісні сполуки, нафтенова кислота, а також інгібітори фенольного типу. Гальмуюча дія цих речовин пояснюється тим, що вони легко віддають атом водню, утворюючи при цьому малоактивний радикал. Однак дія цих інгібіторів досить слабка, вони можуть лише злегка сповільнити реакцію окислювання вугілля в результаті утворення нестабільних радикалів.

Ефективність дії антипірогенів залежить від кількості добавки, фізико-хімічних властивостей вугілля і умов застосування. Чим менше метаморфізоване і більш схильне до самозаймання вугілля, тим більша повинна бути ця добавка. Один і той же антипіроген може дати різне відносне зменшення ступеня схильності до самозаймання вугілля різного по фізико-хімічних властивостях, тому питання підбору складу ефективного розчину антипірогену для кожного випадку повинно вирішуватися індивідуально. Так, застосування 10%-ого розчину хлористого кальцію доцільно для профілактики самозаймання вугілля середньої стадії метаморфізму, що відрізняється низькими величинами питомої поверхні, малою пористістю і підвищеним вмістом простих і складних ефірних груп. Його дія полягає, очевидно, у хімічній взаємодії з продуктами гідролітичної деструкції складних ефірних угруповань і в механічному блокуванні мікропор, що затримує доступ кисню.

Більшість антипірогенів на практиці застосовуються у вигляді їх водних розчинів. Але як відомо, переважна більшість неокисленого вугілля погано змочується водою, тому рівномірна об'ємна обробка скупчення вугілля не досягається. Після такої обробки можливість самозаймання зберігається. Отже, ефективність застосування сучасних антипірогенів на практиці дуже низька. Тому, для кращого змочування неокисленого вугілля необхідно додати спеціальні речовини.

Уникнути труднощі профілактики пожеж шляхом застосування антипірогенів можна використовуючи в якості останніх піни. При цьому поверхнево-активні речовини (ПАР), використовувані як піноутворювач, при попаданні на вугілля самі виступають в якості антипірогенів. Крім того піни можна використовувати також як носії антипірогенів для об'ємної обробки ними місць можливого виникнення осередку самонагріву.

Проте в науково-технічних інформаційних джерелах по боротьбі з ендегенними пожежами відсутні дані по систематичному вивченню ПАР з метою застосування їх як антипірогенів для боротьби з самозайманням вугілля. У зв'язку з цим, необхідно було провести дослідження зразків ПАР з метою використання їх для боротьби з ендегенними пожежами.

Дослідження впливу ПАР, що можуть інгібувати процес окислення вугілля, проводили шляхом зіставлення вимірних на лабораторній установці констант швидкості окислення обробленого і необробленого антипірогеном вугілля. Для випробувань використовували вугілля марок Ж та Д. Вивчали дію антипірогенів Pr1, Pr2, Pr3, Pr4.

Повітря із балона через регулятор витрати поступає в змішувач, звідки, нагрівшись до температури термостата, надходить в реакційну посудину, заповнений досліджуваним зразком вугілля. Після сушки зразок просоченого вугілля завантажували в реакційну посудину і подавали повітря зі швидкістю $5 \text{ см}^3/\text{хв}$, а на виході вимірювали хроматографом концентрацію кисню. Приблизно через 120-150 хв. на виході встановлювалася постійна концентрація кисню, яку вимірювали не менше 5 разів, результати усереднювали і використовували для розрахунку константи швидкості хімічної реакції кисню з вугіллям.

Експерименти з окисленням вугілля проводили за різних температур: 25, 50, 75 і 100°C .

Визначення ефективності антипірогенів проводили шляхом порівняння констант швидкості окислення обробленого і необробленого вугілля при однакових температурах.

Одержані данні показують, що енергія активації при застосуванні інгібіторів зростає, а, отже, швидкість хімічної реакції окислення зменшується. Інгібіруючі властивості антипірогенів на вугіллі марки Ж виявляються найбільш значно, особливо за невисоких температур вугілля. Так, за температури 25°C досягнуто зниження швидкості окислення в 2,9 рази, за температури 50°C зниження помітно менше – 2 рази, а за температури 100°C всі типи антипірогенів мають невисоку інгібіруючу здатність, знижуючи константу швидкості окислення вугілля приблизно на 20%.

Константа швидкості окислення необробленого зразка вугілля за температури 25°C склала $1,3755 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг} \cdot \text{с}$, а оброблених зменшилася

відповідно в 3,17; 2,5; 2,2 і 2,1 разу для антипірогенів Pr1, Pr2, Pr3, Pr4. Аналогічно зниження інігбіруючої ефективності антипірогену при підвищенні температури вугілля. Так, при 50°C константа швидкості необробленого зразка вугілля склала $1,99 \cdot 10^{-7} \text{ м}^3/\text{кг}\cdot\text{с}$, а оброблених зразків зменшилася відповідно в 1,8; 1,6; 1,58 і 1,44 рази для тих же типів речовин антипірогенів. За температури 100°C зменшення константи швидкості окислення обробленого вугілля ще менш суттєве і коливається в межах від 1,3 до 1,18 рази.

Таблиця 1 - Енергія активації $E_{\text{акт}}$ необробленого і обробленого антипірогеном вугілля марок Ж та Д за температури 25°C

Тип речовини	Марка вугілля	Необроблене вугілля	Pr1	Pr2	Pr3	Pr4
Енергія активації, кДж/моль	Ж	23,439	35,062	31,472	28,165	27,211
	Д	9,98	14,97	12,97	11,98	11,58
Кратність збільшення $E_{\text{акт}}$ обробленого вугілля в порівнянні з необробленим	Ж	-	2,9	2,3	1,83	1,59
	Д	-	1,5	1,3	1,2	1,16

Висновок. Антипірогени можуть бути широко використані для попередження самозаймання вугілля в найрізноманітніших умовах, різними способами із застосуванням широкого арсеналу технічних засобів. Найбільш ефективною представляється поверхнева обробка скупчення вугілля, шляхом набризкування антипірогену за допомогою різних переносних обприскувачів, працюючих від джерела стислого повітря.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хрисанфова А. И., Литвинов В. Л. Технология хранения углей и мероприятия по сокращению потерь топлива. - М.: Недра, 1970.
2. Саранчук В.И., Русчев Д., Семенов В.К. и др. Окисление и самовозгорание твердого топлива. – К.: Наукова думка. 1994.
3. Портол В.А., Патрушева С.Л. Спосіб профілактики і локалізації ендогенних пожеж. - Авт. свід. СРСР № 1620650. Бюл. № 2 (1991).
4. Канєва А.І., Александров І. В., Бурков П. А. Способи боротьби з ендогенними пожежами і шляхи їх удосконалення// Хімія твердого палива. – 1978. - № 6. – С. 73-78.
5. Скочинський А.А., Макаров С.З. Випробування по застосуванню антипірогенів при боротьбі з пожежами – М.: Вид. АН СРСР, 1961.
6. Тарахно Е.В., Михайлюк А.П., Трегубов Д.Г., Вегнер В.В. Предупреждение самовозгорания углей с помощью антипирогенов. VI научно-практическая конференция «Пожарная безопасность – 2003» м. Харків, АПБУ, С. 163 – 164.

Стаття надійшла до редакції 24.10.2005