
Термогравиметрическая оценка тепловых эффектов при самонагревании твердых материалов
Трегубов Д.Г.

УДК 614.8:521.633

Д.Г. Трегубов, канд. техн. наук, АГЗУ
Е.В. Тарахно, канд. техн. наук, доцент, АГЗУ

**ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕПЛОВЫХ
ЭФФЕКТОВ ПРИ САМОНАГРЕВАНИИ ТВЕРДЫХ
МАТЕРИАЛОВ**

(представлено д-ром техн. наук О.П. Алексеевым)

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 на основе физических

и химических гетерогенных процессов. Последовательно могут протекать такие процессы как адсорбция, хемосорбция, взаимная диффузия воздуха и летучих продуктов разложения, предварительное окисление летучих продуктов, что приводит к накоплению тепла и интенсификации процессов низкотемпературного окисления материала вплоть до возникновения горения.

Анализ последних достижений и публикаций. В гетерогенных процессах самовозгорания многих веществ отмечается высокая роль влаги [1], что подтверждается внезапным выбросом газа из увлажненного угля при подготовительных процессах в материале перед самовозгоранием [2]. Так, активация углеродистых материалов (развитие пористой структуры) может протекать как в кислородной среде, так и в среде паров воды [3]. В то же время, основным процессом самонагревания 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 [4, 5]. Большинство из этих методов конструктивно сложны и дорогостоящи. В ряде методик определяют степень поглощения и превращения кислорода [4]. 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 качестве активных агентов могут выступать газы CO_2 , H_2O и O_2 . Различия между ними как активными агентами, состоят в энергиях активации и скоростях химического взаимодействия этих газов с веществом, а также в различии размеров молекул перечисленных газов. Последнее определяет размеры пор, в которые активный агент может проникать и поглощаться, и, соответственно, эффективную поверхность взаимодействия, что также влияет на скорость химической реакции. Оценка применимости различных активных агентов для определения реакционной способности материалов показывает, что использование кислорода позволяет проводить эту оценку при меньших температурах, соответственно в более простых технологических условиях при сохранении адекватности определения [6].

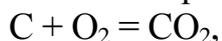
Первичным импульсом, который приводит к появлению

самонагревания угля, есть тепловыделение при адсорбции паров и газов на поверхности угля при низких температурах за счет межмолекулярного взаимодействия на поверхности.

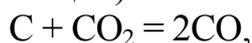
При проникновении за счет диффузии активных газов (CO , O_2 , CO_2) внутрь твердого горючего вещества происходит внутреннее реагирование. Процесс взаимодействия состоит из следующих последовательных стадий: перенос реагирующего газа к поверхности, адсорбция газа, химическая реакция на поверхности, десорбция продуктов реакции и их отвод от реакционной поверхности. С ростом температуры этот процесс вырождается и реакции взаимодействия с кислородом сосредотачиваются в узкой зоне газовой фазы, прилегающей к углеродной поверхности. У большинства твердых углеродистых материалов после выделения летучих продуктов разложения формируется пористый углеродистый остаток, реагирующий гетерогенно при близких режимах. В то же время температура начала выделения летучих компонентов и их состав индивидуальны для каждого материала. Соответственно индивидуальны возможность окисления летучих продуктов разложения и условия вторичного накопления тепла.

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

первичная экзотермическая реакция окисления углерода:



вторичная реакция эндотермического восстановления CO_2 (реакция газификации):



вторичная реакция доокисления окиси углерода:



На величину суммарного теплового эффекта взаимодействия вещества с кислородом влияет полнота протекания приведенных реакций.

В настоящей работе рассматривается относительно простой метод оценки тепловых эффектов процесса окисления твердых углеродосодержащих веществ, который заключается в регистрации величины компенсации электрической мощности нагрева тепловыделением химической реакции. По разности между эталонной зависимостью и фактической величиной потребляемой 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 самовозгорания испытуемого материала.

Таблица 1 – Физические и энергетические показатели исследуемых образцов, определенные в опыте

Материал	Потеря массы в опыте, кг	Температура начала тепловыделения, $T_{н}, ^\circ\text{C}$	Температура возгорания, $T_{в}, ^\circ\text{C}$	Удельный расход энергии, $Q_y, \text{Вт}\cdot\text{ч}\cdot\text{кг}^{-1}$	Выделенная теплота в опыте, Вт·ч	Теплота сгорания, определенная экспериментально, $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$	Теоретическая теплота сгорания [8], $\text{кДж}\cdot\text{кг}^{-1}$
Древесина (осина)	0,02	533	653	0,440	82	14760	19000
Уголь К	0,03	553	583	0,108	228	27360	35300
Уголь Ж, окисл.	0,025	553	583	0,112	178	25632	36000
Уголь СС	0,025	573	613	0,126	147	21168	37000
Полукокс	0,02	603	713	0,43	103	18540	34500
Кокс лаб.	0,0646	733	973	0,552	310	17276	34500
Антрацит окисл.	0,028	788	848	0,320	201	25842	33000
Антрацит	0,022	793	853	0,314	179	29291	34500
Кокс	0,043	873	1093	0,710	400	33488	34000

По результатам опыта (табл. 1) определяют температуру начала тепловыделения (температуру самонагрева), температуру возгорания в условиях опыта, удельный расход энергии на поддержание процесса нагрева с заданной скоростью [7]. Удельный расход энергии показывает, что наиболее склонны к самовозгоранию угли марок **Ж** и **К**, а наименее склонен - образец промышленного кокса.

Величина энергопотребления в опыте включает тепловые потери, обусловленные тепловым потоком через корпус камеры и отводимые с отработанным воздухом. Однако эти потери являются постоянными и при расчете теплового эффекта компенсируются (при одинаковых условиях опыта). Более существенно на результатах измерений сказываются различная теплоемкость и плотность испытываемых материалов. Для учета влияния этих факторов на тепловой эффект процессов, протекающих в пробе при нагреве, предварительно просушенная проба испытывается в инертной атмосфере. Полученная зависимость сравнивается с результатами аналогичного опыта для эталонной пробы и испытаниями данного материала в активной атмосфере.

Анализируя результаты определения теплотворной способности в условиях опыта можно отметить, что полученные значения близки к справочным данным. Существующие отклонение 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.

Так, лабораторный кокс начинает взаимодействовать с

кислородом воздуха при 733 К, в то время как активное доокисление СО про исходит только начиная с 883 К. Поэтому лабораторный кокс имеет наибольшую разницу между теоретической и определенной в опыте теплотой сгорания, а промышленный – наименьшую.

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).

Выводы.

1. Наиболее информативным показателем метода с точки зрения оценки склонности твердых веществ к самонагреванию является удельный расход энергии на поддержание режима нагрева.

2. Метод позволяет определять рабочую теплоту сгорания в условиях опыта, которая тем ближе к теоретической, чем меньше разница между температурой начала выделения летучих и температурой начала активного окисления. Поскольку полнота окисления определяет величину возможного теплонакопления, показатель рабочей теплоты сгорания в опыте является связанным со склонностью веществ к самонагреванию.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Симонова В.В., Шендрик Т.Г., Сапунов В.А. и др. Изменение структуры и свойств углей в результате длительного взаимодействия с водой // Углекимический журнал. – 2003. - № 3-4. – с. 16-28.

2. Лисуренко А.В., Гагарин С.Г., Еремин Е.В. О природе метастабильного состояния выбросоопасных пластов // Химия твердого топлива. – 1997. - № 5. – с. 34-43.

3. Махорин К.Е., Глухоманюк А.М. Получение углеродных адсорбентов в кипящем слое. - К.: Наукова думка. - 1983. - 160 с.

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

5. 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.

6. Скляр М.Г., Солдатенко Е.М., Данг В.Х., Каширская Л.П. Сопоставительная оценка активности коксов по отношению к СО₂ и О₂ воздуха // Кокс и химия. 1983. - № 4. - с. 22 - 24.

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

8. Перельман В.И. Краткий справочник химика. - М.: ГНТИХЛ. - 1955. - 660 с.