

Д.Г. Трегубов, к.т.н., Е.В. Тарахно, к.т.н., доцент, АПБУ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СКЛОННОСТИ ТВЕРДЫХ ВЕЩЕСТВ К САМОНАГРЕВАНИЮ

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

Представлен метод оценки склонности твердых материалов к тепловому и физическому самонагреванию по величине компенсированной мощности электрического нагрева. Анализ результатов оценки подается в виде интегральных и дифференциальных зависимостей.

Постановка проблемы. Как известно, одной из причин возникновения пожаров является тепловое и физическое самовозгорание твердых пористых материалов. По статистике, каждый третий пожар в угольной промышленности происходит в результате самовозгорания, что приводит к большим потерям топлива и ухудшению качественных показателей угля. Самовозгорание возникает в результате протекания сложных физических и химических процессов, сопровождающихся низкотемпературным окислением вещества с выделением и накоплением тепла. Необходимым условием прогрессирующего самонагревания является сочетание химической активности твердого материала по отношению к кислороду воздуха и внешних условий, обуславливающих возможность накопления тепла. Необходимо отметить, что для разных веществ внешние условия, благоприятствующие самовозгоранию, различны и не могут быть адекватно учтены при сравнении степени пожарной опасности.

Анализ последних достижений и публикаций. В процессах самовозгорания многих веществ, в том числе и для углей, отмечается высокая роль воды [1]. Присутствие воды способствует также и внезапным выбросам газа из угля, которые могут наблюдаться при подготовительных процессах в материале перед самовозгоранием [2]. В то же время, основным процессом самонагревания является взаимодействие кислорода с веществом. Поэтому большинство разработанных методов оценки склонности твердых материалов к самовозгоранию определяют активность вещества по отношению к кислороду [3]. Выходными параметрами такой оценки могут быть калориметрические, гравиметрические, термические, волюмометрические показатели. Большими возможностями обладает дериватографический анализ, позволяющий определять тепловые эффекты процессов, протекающих в веществе при нагреве [4]. Сравнивая кривые тепловых эффектов, зарегистрированных при нагреве пробы в инертной среде и при доступе кислорода, можно выделить

процессы предшествующие самовозгоранию. В ряде методик принято анализировать количество поглощенного (адсорбируемого и химически связанного) кислорода и степень его превращения по количеству выделившегося диоксида углерода [3]. Однако сравнение по данному методу широкого класса веществ нам представляется мало возможным, поскольку одинаковое количество прореагировавшего кислорода не означает равноценность тепловых эффектов.

Постановка задачи и ее решение. Проведенный анализ причин и условий самовозгорания твердых пористых материалов позволяет сделать вывод, что идеальный метод определения склонности к самонагреванию должен отражать не столько химическую активность материала по отношению к кислороду, сколько количество тепла, генерируемого процессом низкотемпературного окисления.

В настоящей работе предлагается относительно простой метод оценки тепловых эффектов процесса окисления, который заключается в регистрации величины компенсации электрической мощности нагрева тепловыделением химической реакции. Известно, что изменение температуры химически инертной системы при пропускании электрического тока пропорционально потребляемой электрической мощности. Такую зависимость энергопотребления от температуры принимают в качестве эталонной. В качестве эталонного образца необходимо применять материал с физическими характеристиками близкими к характеристикам испытуемых веществ. Таким углеродистым материалом с высоким уровнем организации углерода является графит. Если же в системе под воздействием нагрева возможно протекание экзотермической химической реакции, ее тепловыделение снизит потребляемую электрическую мощность. По разности между эталонной и фактической величиной потребляемой мощности можно судить о тепловом эффекте процесса окисления в заданном интервале температур. То есть, суммарная электрическая мощность, потребляемая процессом равномерного нагрева, для веществ с различной реакционной способностью и величиной удельной поверхности будет различна. В суммарной величине компенсированной электрической мощности учитываются все эндо- и экзотермические эффекты, сопровождающие процесс равномерного нагрева в воздушной среде, причем, принятые условия эксперимента позволяют получить результат, который учитывает как физические, так и химические свойства материала.

В ходе опыта нагрев ведется со скоростью $0,17 \text{ K}\cdot\text{c}^{-1}$ при подаче воздуха с расходом $0,1 \text{ дм}^3\cdot\text{c}^{-1}$. Реакционная камера объемом $0,5\cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ полностью заполняется испытуемым материалом.

На рис. 1 представлены снятые интегральные термографические кривые для древесины (осина), углей различной стадии метаморфизма и коксов с высокой и низкой реакционной способностью.

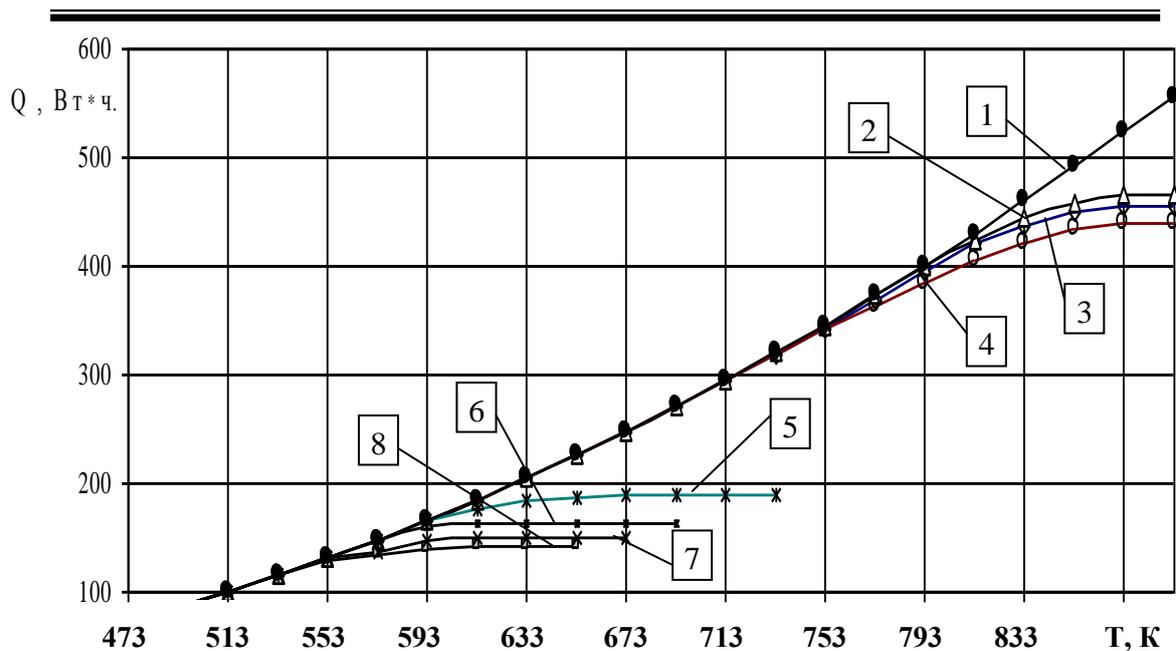


Рис. 1 - Зависимость потребляемой энергии от температуры для различных веществ: 1 – графит; 2 – окисленный антрацит; 3 – полукок; 4 – антрацит; 5 – древесина; 6 – уголь СС; 7 – уголь Ж; 8 – уголь К.

Момент возникновения самонагрева в условиях опыта можно определять по отсутствию дальнейшего потребления электрической мощности после достижения определенной температуры, характерной для различных веществ. За температуру самонагрева принимается температура, при которой в опыте начинает уменьшаться энергопотребление относительно эталонной кривой.

Метод позволяет учесть влияние начальной температуры образца на склонность его к самонагреванию. Так, известно, что самовозгорание полукоксов в практике наблюдается чаще, чем для углей средней и высокой степени метаморфизма. Это объясняется повышенной начальной температурой их складирования. Поэтому, если исходная температура вещества больше температуры окружающей среды, то для анализа склонности к самонагреванию показатель интенсивности энергопотребления отсчитывается на кривой нагрева от реальной начальной температуры вещества.

Однако прямое использование показателя мощности для оценки склонности материала к самовозгоранию некорректно, поскольку суммарное выделение тепла зависит не только от теплового эффекта процессов адсорбции и окисления, но и от площади реакционной поверхности, которая, в свою очередь, связана с величиной кажущейся плотности испытываемого материала. Так, по полученным данным древесина имеет более низкий показатель потребленной мощности, чем уголь или антрацит, что говорит о повышенной склонности к

самовозгоранию, однако это не соответствует действительности. Поэтому представляется обоснованным введение показателя удельного расхода электроэнергии, учитывающего плотность материала (табл. 1).

Таблица 1 – Физические и энергетические показатели исследуемых образцов

Материал	Кажущаяся плотность, ρ , кг·м ⁻³	Температура начала тепловыделения, T_n , К	Температура возгорания, T_v , К	Энергопотребление, Q , Вт·ч	Удельный расход энергии, $Q_{уд}$, Вт·ч·кг ⁻¹
Древесина (осина)	430	533	653	189	0,440
Уголь К	1300	553	583	141	0,108
Уголь Ж,	1300	553	583	146	0,112
Уголь СС	1300	573	613	164	0,126
Антрацит	1460	793	853	458	0,314
Антрацит окисленный	1460	788	848	467	0,320
Полукокс	600	603	713	258	0,430
Кокс лаб.	839	733	973	463	0,552
Кокс пром.	1042	873	1093	740	0,710

Удельный расход энергии показывает, что наиболее склонны к самовозгоранию угли марок Ж и К, а наименее склонен - образец промышленного кокса.

Полученные термографические кривые можно представить в дифференциальном виде (рис. 2, 3). Если первая производная дает представление о динамике энергопотребления в ходе опыта (рис. 2), то вторая позволяет привести графическую зависимость к виду кривых ДТА дериватографического анализа и сравнивать наличие и величину тепловых эффектов относительно эталонной кривой (рис. 3).

Нарастание энергопотребления на дифференциальной зависимости (рис. 2) показывает увеличение энергозатрат на процесс нагрева с постоянной скоростью, что соответствует увеличению теплоотвода при повышении температуры. Пик каждой кривой соответствует температуре при которой интенсивность прироста тепловыделения экзотермического процесса становится больше интенсивности увеличения теплоотвода при повышении температуры.

Эндотермический эффект (рис. 3) соответствует превышению кривой изменения прироста энергопотребления над нулевой линией, экзотермический – падению кривой ниже нулевой линии. По резкому падению кривой можно судить о температуре самонагрева материала и величине экзотермического эффекта процесса окисления. Наличие пиков, соответствующих эндотермическим эффектам, говорит о

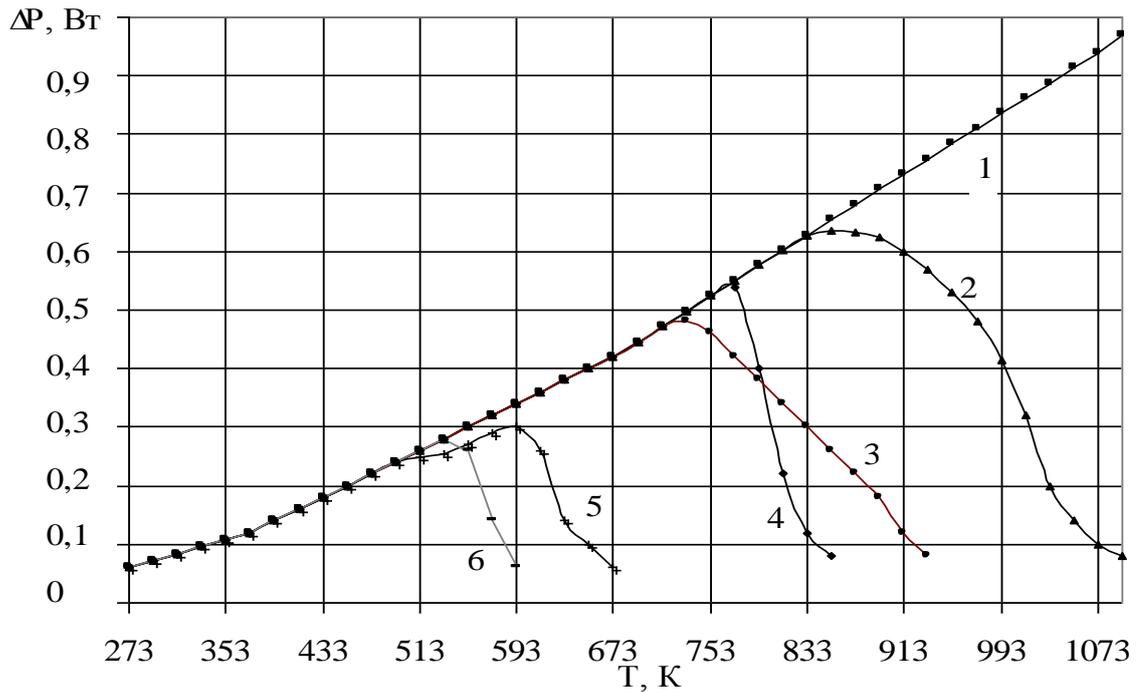


Рис. 2 - Зависимость прироста потребляемой энергии от температуры для различных веществ: 1 – графит; 2 – промышленный кокс; 3 – лабораторный кокс; 4 – антрацит; 5 – древесина; 6 – уголь СС

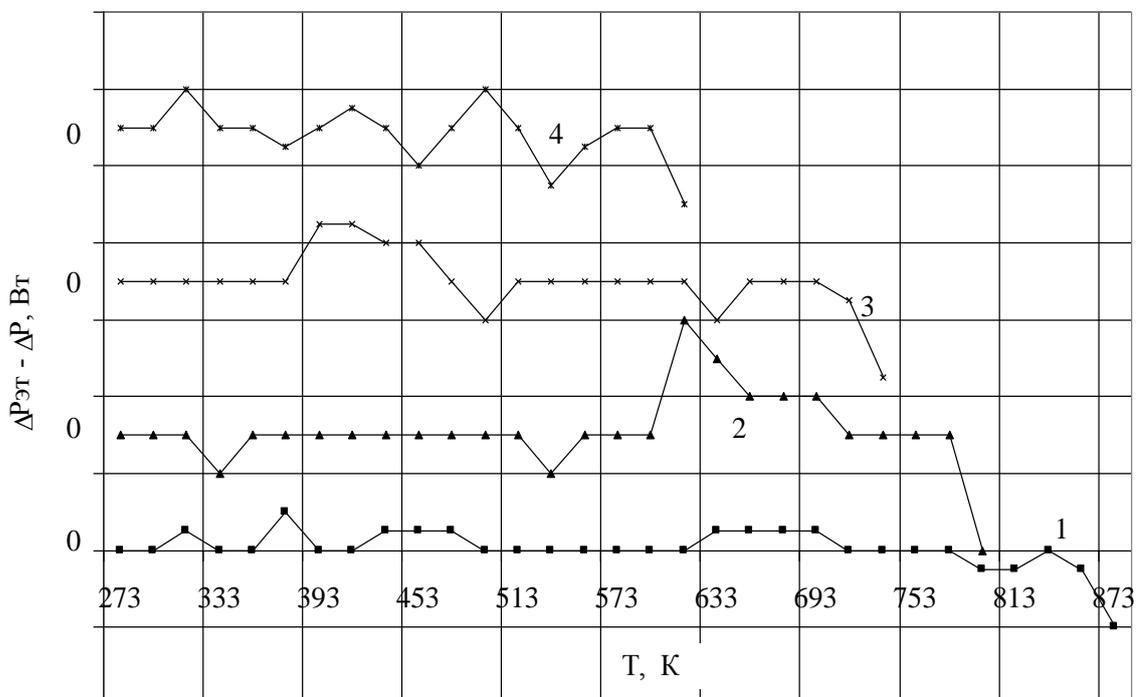


Рис. 3 - Отличия динамики прироста потребляемой энергии от эталонной зависимости (обрыв кривых соответствует началу самонагрева): 1 – промышленный кокс; 2 – антрацит; 3 – лабораторный кокс; 4 – полукокс.

протекании структурных изменений в исследуемом материале.

Однако, необходимо отметить, что выбранная скорость нагрева для термографического анализа в дифференциальной форме оказалась велика, что снизило разрешающую способность измерений. Поэтому регистрации поддавались только интенсивные экзо- и эндотермические эффекты. Повышение чувствительности метода в дифференциальном виде может быть достигнуто использованием регистрирующих приборов более высокого класса точности и за счет снижения скорости нагрева.

Выводы.

1. Метод оценки склонности к самонагреванию твердых веществ по величине компенсированной электрической мощности процесса нагрева является технологически простым и может быть использован для оценки пожароопасных свойств материалов.

2. Метод регистрации тепловых эффектов по величине компенсированной электрической мощности процесса нагрева позволяет получать дифференциальные зависимости аналогичные дериватографическому анализу (кривые ДТА).

3. Наиболее информативным показателем процесса самонагревания является удельный расход потребляемой энергии и температура, при которой происходит отклонение потребляемой мощности от эталонной кривой.

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

4. 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.

Статья поступила в редакцию 23.10 2003 г.