

УДК 622.822.22:536.244:011.103

С.П. Греков, д-р техн. наук, П.С. Пашковский, д-р техн. наук, В.П. Орликова

РЕАКЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПОЖАРООПАСНОСТЬ

Рассмотрены кинетические параметры, характеризующие процесс окисления разнообразных органических материалов. Предложено определять время инкубационного периода самовозгорания пожароопасных органических материалов с использованием параметров, характеризующих их реакционную активность.

Ключевые слова: самовозгорание, скорость реакции, энергия активации, инкубационный период, скорость тепловыделения.

S. Hrekov, Doc. of Sc. (Eng), P. Pashkovskiy, Doc. of Sc. (Eng), V. Orlykova

REACTIVITY OF ORGANIC MATERIALS AND THEIR FLAMMABILITY

Kinetic parameters characterizing the process of oxidation of various organic materials. Proposed to determine the incubation period of self-ignition of flammable organic materials using parameters characterizing their reactivity.

Keywords: self-ignition, reaction speed, activation energy, incubation period, heat release rate.

Состояние вопроса. Некоторые вещества органического происхождения обладают способностью самовозгораться без наличия внешнего источника зажигания. Самовозгорание происходит, когда тепловыделение в ходе реакций окисления больше теплоотдачи в окружающую среду. Тепловыделение – результат окислительных процессов в материале под действием кислорода воздуха. Основным параметром, характеризующим скорость реакции окисления, является энергия активации: чем она больше, тем медленнее при данной температуре идет реакция. В органических материалах энергия активации колеблется в широких пределах: от 15 000 Дж/моль у угля до 180000 Дж/моль у сена. Энергия активации однозначно связана с другими параметрами – температурой и скоростью реакции.

В НИИГД значения энергии активации и предэкспоненциального множителя определяют в результате исследований температурной зависимости скорости окисления материалов в интервале температур от начальной T_0 , К, до критической $T_{кр}$, К, по известному из физической химии выражению:

$$E = R(\ln k_{кр} - \ln k_n)/(1/T_0 - 1/T_{кр}), \quad (1)$$

где R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

$k_{кр}$ – константа скорости окисления материала при критической температуре, 1/с;

k_n – константа скорости окисления материала при начальной температуре, 1/с.

При достижении критической температуры происходит изменение процесса взаимодействия кислорода с органическим материалом, что по данным В.Ф. Орешко характеризует период начала разложения адсорбционных комплексов перекисного типа и приводит к резкому возрастанию скорости реакции. Физическая сущность критической температуры самовозгорания угля раскрыта в работе [1]. Значительный экспериментальный материал по определению константы скорости химической реакции для различных углей шахт Донбасса, критической температуры и числу эндогенных пожаров представлен в работе [2]. Для десяти различных органических материалов автором в работе [3]

систематизирован материал по кинетическим параметрам реакций окисления, и на примере костной муки рассчитано время индукции при хранении в вагоне или штабеле.

Цель настоящей статьи – определить время инкубационного периода самовозгорания некоторых наиболее пожароопасных органических материалов с использованием параметров, характеризующих их реакционную активность, и на этой основе показать возможность прогнозирования пожароопасности других материалов по химической активности.

Основная часть. Воспользуемся экспериментальными данными по кинетике окисления некоторых органических материалов [3] с целью обобщения их параметров и использования результатов для других материалов (таблица 1).

Учитывая наличие компенсационного эффекта при исследовании угля в работе [4], обобщим полученные результаты и найдем зависимость энергии активации E от предэкспоненциального множителя k_0 для других органических материалов, представленных в таблице 1. Результаты даны в виде графика на рис. 1.

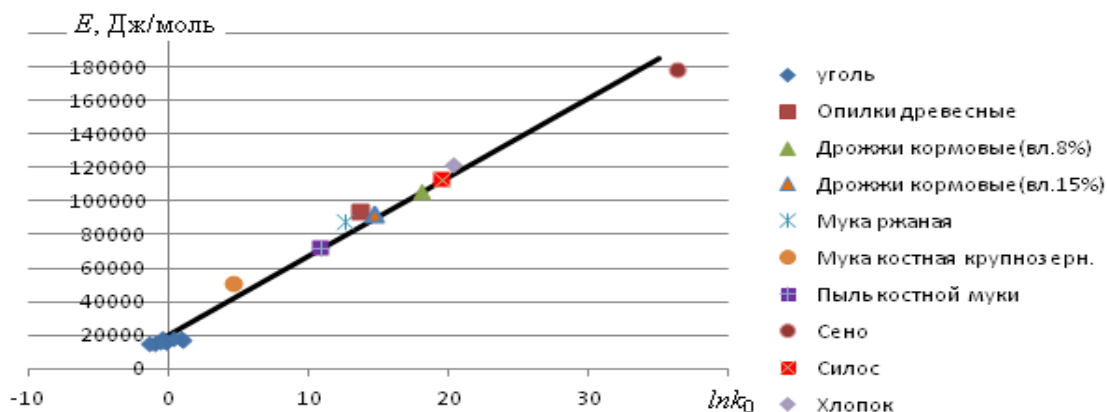


Рисунок 1 – Зависимость энергии активации E от предэкспоненциального множителя k_0 для различных органических материалов

Из представленных данных следует, что, как и в случае с углем, мы наблюдаем прямую зависимость между E и k_0 , которая может быть описана видом

$$E = 20074 + 4716 \ln k_0, \quad (2)$$

где k_0 выражено в с^{-1} .

Зависимость между E от $k_{кр}$ представлена на рис. 2 и может быть аппроксимирована формулой:

$$E = 230,5 k_{кр}^{-0,78}, \quad (3)$$

где $k_{кр}$ выражено в с^{-1} .

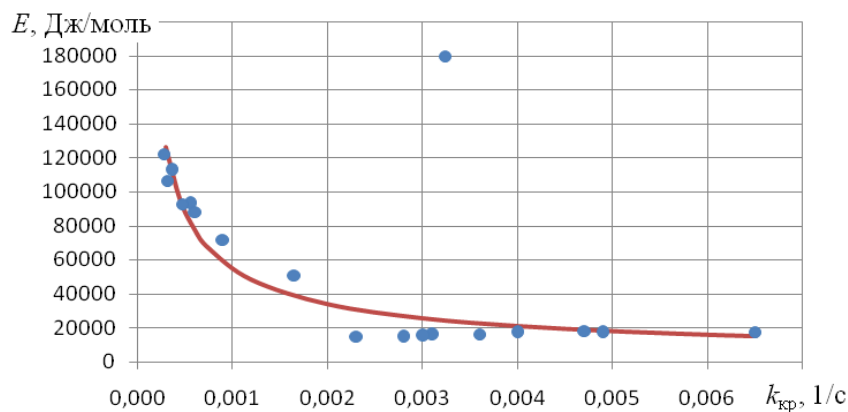


Рисунок 2 – Связь между энергией активации и константой скорости окисления при критической температуре

Таблиця 1 – Параметри різних органічних матеріалів і інкубационний період їх самовозгорання

Матеріал	Енергія активації E , Дж/моль	Критична температура $T_{кр}$, К	Щільність ρ , кг/м ³	Теплота реакції окислення $q \cdot 10^{-5}$, Дж/моль	Константа швидкості окислення $k_{окс} \cdot 10^3$, 1/с	Предіксальний множитель k_0 , 1/с	Доля реакційної поверхності ξ	Швидкість тепловиділення w , Дж/(с·м ³)	Коефіцієнт теплоотдачі α , Вт/(м ² ·К)	Коефіцієнт теплопровідності λ_m , Вт/(м·К)	Критерій теплообміну Bi^*	Інкубаційний період $t_{глюк}$, сут
Уголь марки: Г	17379	360	1315	4,338	6,50	2,62	0,006	26391	0,160	0,125	0,218	49
СС	15787	375	1312	8,653	2,80	0,38	0,008	22679	0,161	0,125	0,218	47
ГЖ	16378	366	1364	7,960	3,10	0,79	0,005	23098	0,160	0,125	0,218	68
Ж	18185	357	1323	5,659	4,70	2,47	0,004	24895	0,160	0,125	0,218	66
Д	16084	368	1300	7,042	3,60	0,80	0,007	23728	0,161	0,125	0,218	52
КЖ	17536	358	1331	5,469	4,90	0,67	0,004	25082	0,160	0,125	0,218	71
К	18061	358	1342	6,459	4,0	1,51	0,004	24183	0,160	0,125	0,218	82
Т	16688	370	1381	8,177	3,0	0,59	0,001	22962	0,161	0,125	0,218	299
А	14846	380	1374	1,017	2,30	0,26	0,004	21890	0,161	0,125	0,218	123
Опилки сосновые	93450	530	190	0,421	0,55	$9,0 \cdot 10^5$	1	219	0,220	0,054	0,265	19
Дрожжи товарные влагність: 8 %	106144	488	220	0,112	0,32	$7,29 \cdot 10^7$	1	33	0,185	0,043	0,280	134
15 %	92285	495	250	0,112	0,47	$2,58 \cdot 10^6$	1	49	0,217	0,054	0,261	96
Мука: ржаная костная	88054	530	655	0,112	0,60	$2,85 \cdot 10^5$	1	63	0,496	0,152	0,212	174
крупнозернистая	50740	538	660	0,112	1,16	98,3	1	122	0,463	0,140	0,215	94
Пыль костной муки	71623	483	660	0,112	0,89	$4,97 \cdot 10^4$	1	93	0,627	0,200	0,204	94
Сено	178050	512	70	0,112	3,24	$6,0 \cdot 10^{15}$	1	340	0,134	0,024	0,364	7
Силос	112896	494	227	0,112	0,37	$3,17 \cdot 10^8$	1	38	0,200	0,048	0,271	118
Хлопок	121825	515	80	5,600	0,28	$6,38 \cdot 10^8$	1	1472	0,137	0,025	0,356	2

При вычислении критерия Bi^ в качестве характерного размера для углей использовали величину минимального пожароопасного скопления $R=0,17$ м, а для других материалов – размер хранения в мешках $R=0,065$ м

Анализ данных показывает, что для изученных образцов разнообразных органических материалов существуют четкие связи между кинетическими параметрами, характеризующими их окисление. Это позволяет предположить, что при изучении окислительной способности других органических материалов можно использовать полученные зависимости, определяя для них в лабораторных условиях по методикам для угля параметры $T_{кр}$ и $k_{кр}$.

Говоря об эндогенной пожароопасности органических материалов имеют в виду внешние факторы, такие как условия образования скопления материалов и теплоотдачи их в окружающую среду, и природные, характеризующие свойства материалов – химическая активность, влажность, энергия активации. Внешние факторы поддаются управлению, если относятся к веществам, находящимся на поверхности. Природные факторы устанавливают в лабораторных условиях и по их результатам (совместно с данными о характере хранения материалов) определяют инкубационный период самовозгорания.

Воспользуемся методикой определения инкубационного периода самовозгорания угля, приведенной в работе [5], с целью определения этого параметра для других органических материалов. Согласно предложенной математической модели неизотермического окисления материалов [4] и ее линеаризации [6] время достижения критической температуры самовозгорания материалов t , с, в работе [5] предложено определять по зависимости:

$$t = \ln \left(\frac{T_{кр}}{T_0} \right) \frac{\rho c_V T_0}{q \xi C_{O_2} a_C^* k_{кр}} \exp(4,9 \text{Bi}^{0,65}), \text{ с}, \quad (4)$$

где T_0 и $T_{кр}$ – начальная и критическая температуры материала, К;

ρ – плотность материала, кг/м³;

c_V – удельная теплоемкость материала, Дж/(кг·К);

q – теплота реакции окисления, Дж/моль;

ξ – доля реакционной поверхности материала, связанная с поверхностным комплексом;

C_{O_2} и a_C^* – концентрации кислорода и материала, моль/м³;

$k_{кр}$ – константа скорости окисления материала при критической температуре, м³/(моль·с);

Bi – критерий теплообмена Био:

$$\text{Bi} = \frac{\alpha R}{\lambda}, \quad (5)$$

α – коэффициент теплоотдачи, Дж/(с·м²·К);

R – величина скопления материала, м;

λ – коэффициент теплопроводности, Дж/(с·м·К).

В работе [7] предложен новый показатель, характеризующий эндогенную пожароопасность – скорость тепловыделения w , Дж/(с·м³), которую для рассматриваемого нами случая окисления различных материалов запишем в виде:

$$w = q \xi C_{O_2} k_{кр} a_C^*. \quad (6)$$

Для большинства органических материалов, у которых микробиологический характер выступает инициатором самонагрева, скорость тепловыделения является функцией энергии активации, что видно на рис. 3.

Исключение составляет хлопок, что вызвано, предположительно, большой его зависимостью от влажности, которая способствует активизации жизнедеятельности микроорганизмов. Это вызывает первичное самонагревание материала, которое в свою очередь ускоряет химические реакции, протекающие с выделением тепла.

Аналитическое выражение для кривой, представленной на рис. 3, получено в виде

$$w = \xi 27936 (E/E_0)^{-2,54}, \quad (7)$$

где 27936 – значение w при $E/E_0=1$;

E_0 – минимальная энергия активации, принята равной 15000 Дж/моль.

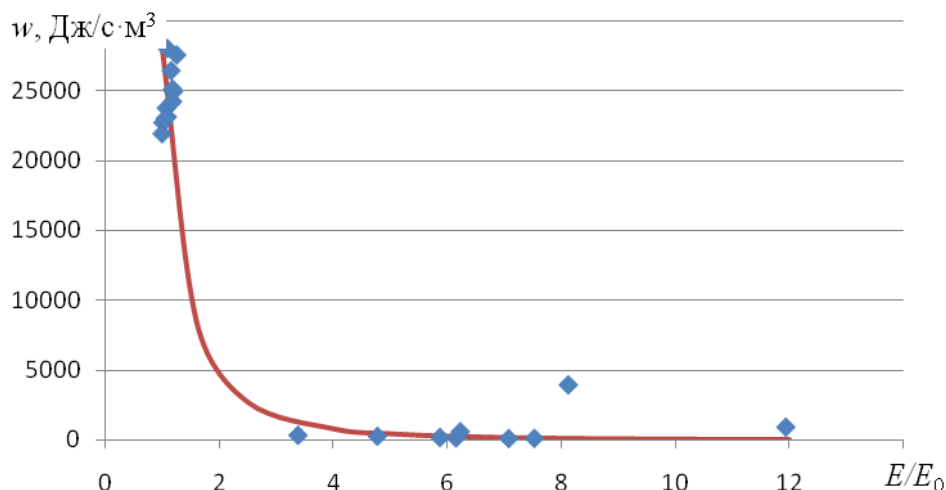


Рисунок 3 – Зависимость скорости тепловыделения органических материалов от энергии активации.

С учетом сказанного из (4) – (6) следует, что время инкубационного периода самовозгорания органических материалов прямо пропорционально некоторой константе $B = \rho c_V T_0$, Дж/м³, характеризующей материал, и обратно пропорционально скорости тепловыделения w , зависящей от основной характеристики окислительного процесса – энергии активации и доли реакционной поверхности, связанной с поверхностным комплексом. Оно определяется также теплопроводностью веществ, их размерами и условиями хранения, что отражено в критерии Vi , входящем в формулу (4).

Подставляя выражение (7) в (4), получим:

$$t = \ln \left(\frac{T_{кр}}{T_0} \right) \frac{3,6 \cdot 10^{-5} B}{\xi (E/E_0)^{-2,54}} \exp(4,9 Vi^{0,65}), \text{ с}, \quad (8)$$

Величина ξ для различных углей определена по методике, изложенной в работе [9], а для других органических материалов принята равной 1.

Примем во внимание, что любое скопление материала, подверженного самовозгоранию, находится в условиях, когда повышение его температуры приводит к теплоотдаче. В работе [8] нами исследовались коэффициенты теплоотдачи, найденные по различным методикам. Рекомендовано применять их средние величины между теплоотдачей к воздуху и такому же материалу, который контактирует с окисляющимся веществом. Найденные величины теплоотдачи соответствуют значениям от 0,2 до 0,6 Вт/(м²·К), а значения Vi от 0,2 до 0,4. При таких величинах теплоотдачи, найденные по (4) значения инкубационного периода самовозгорания изученных органических материалов составили от 2 до 300 суток.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что принятые нами минимальные размеры органических материалов (скопления угля в шахтах и стандартные мешки в соответствии с ГОСТ 2226-88 для перевозки и хранения других материалов на поверхности) могут представлять пожароопасность за указанными пределами их

инкубационного периода самовозгорания. При других размерах веществ их пожароопасность может быть рассчитана по приведенным выше зависимостям.

Выводы. На основании литературных данных о реакционной способности некоторых органических материалов и исследовании НИИГД окисляемости различных углей, а также теплоотдачи от их скоплений в окружающую среду предложены зависимости для расчета их инкубационного периода самовозгорания. Установлена возможность расчета самовозгорания других органических материалов по предложенным зависимостям их химической активности от энергии активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кошовский Б.И. Природа критической температуры при самовозгорании угля / Б.И. Кошовский, А.Н. Заборская, В.П. Липницкий, Е.П. Лысенко // Горноспасательное дело: Сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк, – 1994. – С. 104 - 108.
2. Пашковский П.С. Эндогенные пожары в угольных шахтах. – Изд-во «Ноулидж», Донецк, 2013. – 791 с.
3. Горшков В.И. Самовозгорание веществ и материалов. – М.: ВНИИПО, 2003. – 446 с.
4. Греков С.П. Неизотермическая кинетика гетерогенного окисления ископаемых углей кислородом воздуха и их самонагревание / С.П. Греков, Б.И. Кошовский, А.А. Березовский, Я. Цыганкевич // Химия твердого топлива. – 2001. – № 1. – С.27 - 37.
5. Греков С.П. Определение склонности углей к самовозгоранию / С.П. Греков, В.П. Орликова, А.А. Всякий // Горноспасательное дело: Сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк. – 2014. – Вып. 51. – С. 88 - 99.
6. Пашковский П.С. Определение склонности углей к самовозгоранию / П.С. Пашковский, С.П. Греков, Я. Цыганкевич, И.А. Шайтан // Горноспасательное дело: Сб. науч. тр. / НИИГД «Респиратор». – Донецк. – 2000. – С. 10-16.
7. Греков С.П. Тепловой эффект окисления угля и эндогенная пожароопасность / С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2014. – № 10. – С. 46 - 50.
8. Греков С.П. Особенности теплоотдачи при очаговом самонагревании органических материалов / С.П. Греков, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2015. – № 6. – С. 40 - 43.
9. Греков С.П. Контроль за признаками самонагревания угля / С.П. Греков, П.С. Пашковский, В.П. Орликова // Уголь Украины. – 2015. – № 5. – С. 44 - 47.

