

УДК 622.822

Результаты исследования кинетических параметров самовозгорания каменноугольной пыли

В.А.РОДИОНОВ¹✉, С.А.ТУРСЕНЕВ², И.Л.СКРИПНИК², Ю.Г.КСЕНОФОНТОВ²

¹Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия

²Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, Санкт-Петербург, Россия

Как цитировать эту статью: Результаты исследования кинетических параметров самовозгорания каменноугольной пыли / В.А.Родионов, С.А.Турсенев, И.Л.Скрипник, Ю.Г.Ксенофонтов // Записки Горного института. 2020. Т. 246. С. 617-622. DOI: 10.31897/PMI.2020.6.3

Аннотация. Статья посвящена исследованию проблеме самовозгорания энергетических марок каменных углей не только при складировании, но и в процессе транспортировки.

В качестве основных образцов для исследования были отобраны энергетические марки каменных углей СС и Ж. Основной задачей научного исследования являлось изучение скорости охлаждения и нагревания каменных углей в зависимости от их теплофизических параметров и параметров окружающей среды.

Для решения поставленной задачи авторы применяли как авторские установки, предназначенные для исследования теплофизических параметров процесса самовозгорания (метод Я.С.Киселева), так и прибор синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, программный пакет NETZSCH Proteus Thermal Analysis.

На основании комплексного исследования процесса самовозгорания авторами статьи получены кинетические характеристики процесса самонагревания (энергия активации и предэкспоненциальный множитель). Представлены номограммы допустимого размера сопротивления углей разных типов и форм скопления в зависимости от температуры окружающей среды, даны практические рекомендации по профилактике (недопущению) самовозгорания каменноугольного топлива.

Ключевые слова: топливо; уголь; пожарная опасность; кинетические характеристики; испытания; тип; форма; скопление; самовозгорание

Введение. Несмотря на развитие атомной и гидро-ветроэнергетики угольная промышленность продолжает обеспечивать значительную часть потребности мировой энергетики. Россия является одним из лидеров как по добыче угля, так и по его экспорту. Вследствие того, что большинство угольных бассейнов находится на значительном расстоянии от потребителя, возрастает значение способов его транспортировки. В настоящее время самым востребованным способом транспортировки каменноугольного топлива являются международные морские перевозки.

Основным преимуществом углей является низкая стоимость, при этом они обладают большим недостатком – повышенной пожаро- и взрывоопасностью вследствие их высокой способности к самовозгоранию. Поэтому обеспечить безопасность на судне, занимающемся навалочными перевозками, можно только при учете погодных условий, свойств судна и перевозимого груза [1, 2, 17].

Последствия пожара на угольных терминалах из-за самовозгорания каменного угля бывают катастрофическими, в том числе для экологии. В последнее десятилетие в результате самовозгорания произошли крупные пожары на балкерных угольных терминалах, сухогрузах и теплоэлектростанциях: на контейнеровозах «MSC Katrina» (2015) и «Ludwigshafen Express» (2016); балкере «MV Golden Ocean» (2018); Хабаровской ТЭЦ-1 (2015), Северодвинской ТЭЦ-2 (2017) и Красноярской ТЭЦ-1 (2019) [4, 9, 21].

Это позволяет предположить, что проблема самовозгорания каменных углей в процессе их складирования и транспортировки имеет комплексный характер и актуальна не только для нашей страны. Основной проблемой пожаров, причиной которых стало самовозгорание каменного угля, является недостаточная изученность его физико-химических (теплофизических) и пожаро-взрывоопасных свойств.

Постановка проблемы. Свойства груза определяются его характеристиками и загрузкой в рейсе (удельной пожарной нагрузкой). Перевозка опасных грузов – это особый вид трансфера, который требует от компании-перевозчика повышенного уровня ответственности. Поэтому угли должны быть перед отправкой подвергнуты термообработке и охлаждению. Перевозимые россыпью угли относятся к опасным грузам, склонным к самовозгоранию [5, 15].

Процесс подготовки к транспортировке углей связан с формированием большого объема пыли, представляющей повышенную пожарную опасность. В мелкодисперсном состоянии горючая пыль может длительное время находиться в воздухе во взвешенном состоянии и при этом способна образовать с ним взрывчатые смеси. Осевшая на стенках, потолке, поверхностях оборудования пыль пожароопасна [6, 7, 9]. Наличие горючей пыли требует специальных мер по предупреждению ее образования.

Оценка взрыво- и пожароопасности твердых горючих веществ, в частности угольных пылей, определяется целым рядом пожаротехнических показателей, из которых основным является нижний концентрационный предел распространения пламени (НКПРП) аэровзвеси [3, 13, 14].

Для большинства твердых веществ концентрации пыли, соответствующие НКПРП, достаточно велики и обычно возможны только внутри технологического оборудования или непосредственно около него [7-9]. В помещениях трюмов, как правило, концентрации пылей значительно ниже. Что касается верхнего концентрационного предела распространения пламени (ВКПРП), то он настолько велик, что его значения не достижимы [8, 10, 18].

При добыче и транспортировке углей также может выделяться метан, представляющий собой воспламеняющийся газ. Поскольку метан легче воздуха, он сосредотачивается в верхних частях грузового отсека или в помещениях, где не выполняются требования к работе систем вентиляции. При наличии проемов в ограждающих конструкциях газ проникает в другие помещения.

Некоторые марки углей склонны к самонагреванию, что служит причиной их самовозгорания в грузовых помещениях. При определенной концентрации метана с кислородом и наличии источников зажигания (искры, спички, сигареты) может произойти взрыв.

Исследования показывают, что для качественной взрывозащиты от образующихся смесей угольной пыли с метаном и кислородом необходимо осуществлять комплекс организационно-технических мероприятий по оценке соответствующих опасностей взрыва (НКПРП, масса, наличие аварийной системы вентиляции с требуемой кратностью воздухообмена) [5, 9, 21]. Однако вопросам пожарной безопасности при транспортировке угля уделяется недостаточное внимание.

Анализ литературных источников [11, 20, 23] демонстрирует следующие недоработки:

- показатели взрывоопасности пыли во многих странах различные, так как в качестве базового образца выбирают уголь, имеющийся в достаточном количестве на данной территории (в США – это питсбургский уголь, в РФ – каменный уголь), они обладают разными теплофизическими свойствами и пожароопасными характеристиками;
- отсутствуют качественные аналитические процедуры определения степени пожаро- и взрывоопасности угольной пыли (критерии оценки, методики).

Вследствие этого проблема обеспечения безопасных условий производств, связанных с обращением каменного угля (пыли), имеет актуальное значение. Необходимо проводить дальнейшие исследования для разработки теории протекания тепловых процессов при саморазогреве каменного угля и его пыли, способствующих возникновению самовозгорания и взрыва, применяя как научное оборудование, так и различные авторские методы.

Методология. В качестве топлива на ТЭЦ, согласно статистическим данным, наиболее широко применяются каменные угли марок СС (слабоспекающийся) и Ж (жирный), так как они имеют более высокую теплоту сгорания. Однако к настоящему времени характеристики пожаро- и взрывоопасности каменных углей данных марок полностью не изучены. Поэтому этим вопросам давно уделяется большое внимание [10, 12, 16].

Академик Н.Н.Семенов разработал теорию теплового воспламенения, согласно которой источники тепла характеризуются уравнением Аррениуса, а отвод тепла – формулой Ньютона. Позднее появились работы, более точно описывающие процесс самовозгорания угля. Ряд исследователей считают, что прогнозирование пожаров при транспортировке каменного угля можно проводить по кинетическим характеристикам самонагревания [2, 6]: энергии активации E) и предэкспоненциальному множителю C .

Для термического анализа и определения кинетических параметров авторы статьи применили методику экспериментального исследования, в основе которой лежит метод Я.С.Киселева [5, 6], а также использовали методы синхронного термического анализа, реализованные с помощью NETZSCH STA 449 F3 Jupiter и программного пакета NETZSCH Proteus Termal Analysis. Установки

для определения кинетических параметров и синхронного термического анализа представлены на рис.1.

Установка для определения кинетических показателей самовозгорания (рис.1, а) позволяет регистрировать темпы охлаждения и разогрева материала. Преимущество данной установки в том, что она позволяет одновременно исследовать до 15 образцов (в зависимости от выбранного типоразмера корзинки для пробы). Масса образца в зависимости от поставленных задач варьируется в широких пределах – от 1 до 250 г.

Для входного контроля (определения выхода летучих веществ, зольности и др.) и изучения процессов термической деструкции исследуемых образцов каменного угля исследовали установку STA 449 F3 Jupiter (рис.1, б) [3, 12, 16].

Результаты исследований. Экспериментальные исследования проводились для угольной пыли, полученной в результате диспергирования угля марки СС Бачатского каменноугольного месторождения и марки Ж Печорского угольного бассейна.

В результате входного контроля стандартными методами и методом термогравиметрии пробы имели технологические характеристики, приведенные в таблице.

Технологические характеристики проб угля

Марка угля	Массовая доля		Выход летучих веществ*, %	Удельная теплоемкость, кДж/(кг·К)	Удельная теплота сгорания, МДж/кг
	влаги Wr, %	золы Ad, %			
Жирный (Ж)	10,1	8	34	1,21	35,38
Слабоспекающийся (СС)	8	7	21,5	1,11	30,00

* В расчете на горючую массу.

Для проведения опытов использовали корзинки (реакционные сосуды) из тонкой стальной сетки в виде цилиндров с диаметром, равным высоте ($d = h$): 15; 30; 50 мм. В ходе опытов при помощи хромель-копелевых термопар регистрировали температуру в двух точках – в термостате и в центре реакционного сосуда.

Суть методики состояла в определении параметров самовозгорания каменного угля с помощью регистрации скорости охлаждения $V_{\text{охл}}$ и самонагревания $V_{\text{сам}}$ испытываемых образцов [9, 21].

На следующем этапе для навесок различных размеров были получены термограммы охлаждений, наиболее характерные представлены на рис.2. Сглаживание кривых по результатам экспериментов осуществлялось методом наименьших квадратов. Количество измерений и обработка результатов соответствовали доверительной вероятности, равной 0,95.

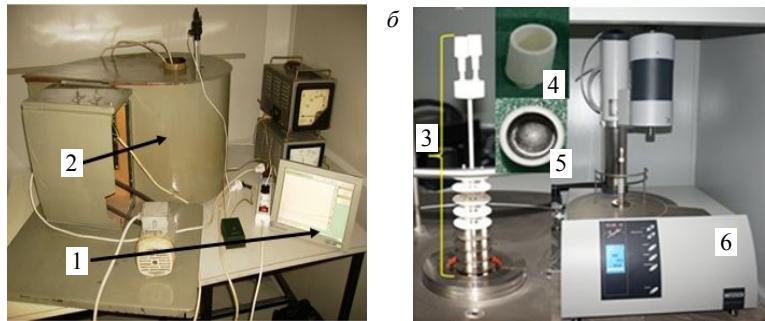


Рис.1. Общий вид основных частей экспериментальных установок:
 а – установки по определению теплофизических параметров,
 б – STA 449 F3 Jupiter

1 – регистраф; 2 – суховоздушный термостат; 3 – рабочий модуль с тиглями;
 4, 5 – увеличенный внешний вид корундовых тиглей; 6 – основной блок

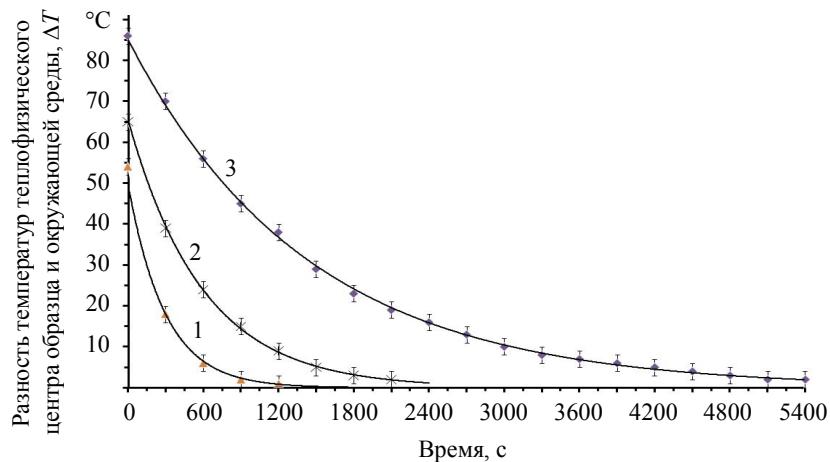


Рис.2. Кривые охлаждения центра ($\Delta T_{\text{ц}}$) навески каменного угля вида Ж
 1 – К-15 ($y = 137,75e^{-1,018x}$; $R^2 = 0,9937$); 2 – К-30 ($y = 102,93e^{-1,491x}$; $R^2 = 0,9929$);
 3 – К-50 ($y = 104,84e^{-1,21x}$; $R^2 = 0,9972$)

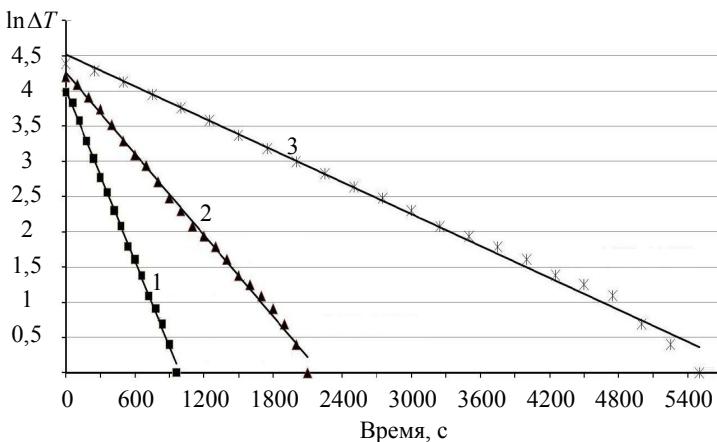


Рис.3.Прямые охлаждения центра ($\Delta T_{\text{ц}}$) навесок каменного угля в логарифмических координатах (по оси ΔT)

1 – К-15 ($y = -0,0041x + 4,026$); 2 – К-30 ($y = -0,0019x + 4,2657$);
3 – К-50 ($y = -0,0008x + 4,5177$)

$V_{\text{сам}} = Ce^{\frac{-E}{RT}}$ (здесь R – универсальная газовая постоянная $8,314 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}$ и Ньютона

$V_{\text{охл}} = m\Delta T$ путем их приравнивания $Ce^{\frac{-E}{RT}} = m\Delta T$ и логарифмирования уравнения Аррениуса

$$\ln V_{\text{сам}} = \ln C - \frac{E}{R} \frac{1}{T}$$

вычислили значения энергии активации E и предэкспоненциального множителя C .

Если обозначить $y = \ln V_{\text{сам}}$; $a_0 = \ln C$; $a_1 = E/R$; $\chi = 1/T$, логарифмированное уравнение Аррениуса примет вид: $y = a_0 - a_1\chi$.

Решение данного выражения дает возможность определить кинетические характеристики самовозгорания углей (на примере марки Ж): $E = 65,93 \text{ кДж/моль}$; $C = 7,1 \text{ К/с}$. Аналогичные расчеты можно провести для каменного угля типа СС.

Расчетное прогнозирование теплового самовозгорания проводили для цилиндрической, плоскопараллельной и кубической форм скопления груза.

С использованием методики, разработанной Я.С.Киселевым, проведен прогнозный расчет для температур окружающей среды в диапазоне $0\text{--}100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (с интервалом $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$), формы и критического размера скопления по критерию самовозгорания каменного угля типов СС (рис.4, а) и Ж (рис.4, б) с точки зрения его хранения и транспортирования [15].

Полученные авторами статьи результаты исследования взрывопожароопасных свойств каменных углей (в том числе самовозгорания) и прежде всего кинетических параметров хорошо согласуются с результатами других исследователей, описанных в работах [19, 22, 24].

Выполненные по полученным исходным данным инженерно-технические расчеты, прежде всего расчет-прогноз критических условий процесса самовозгорания, наглядно показали (рис.4), что лучшей формой для обеспечения пожаробезопасности является кубическая. При таком способе складирования наблюдается больший период индукции до самовозгорания и возможность складирования каменноугольной массы в значительном интервале температур.

Заключение. В результате проведенных экспериментов и полученных результатов расчета можно сделать следующие выводы.

На основе полученных результатов необходимо разработать рекомендации по снижению риска возникновения пожаров каменных углей из-за процессов самовозгорания.

Установлено, что при температуре окружающей среды, значительно отличающейся от температуры самовозгорания ($T_{\text{сам}}$), решающее значение на самовозгорание углей оказывает энергия активации E . Чем меньше энергия активации углей, тем выше склонность к самовозгоранию. При одинаковых значениях E возможность самовозгорания углей будет выше в том случае, если меньше $T_{\text{сам}}$. При приближении температуры окружающей среды к $T_{\text{сам}}$ процесс самовозгорания определяется только этой температурой ($T_{\text{сам}}$), а не параметром E .

Прямые охлаждения в натуральных логарифмических координатах (по оси ΔT , для удобства представления, наглядности и использования в дальнейшем в аналитических выражениях) представлены на рис.3.

По вертикальной оси откладывался натуральный логарифм разности температур теплофизического центра образца и температуры термостатирования ΔT , а по горизонтальной – время T .

Результаты определения темпа охлаждения m для каменного угля типа Ж следующие: К-15 = $4,15 \cdot 10^{-3}$; К-30 = $1,89 \cdot 10^{-3}$; К-50 = $0,79 \cdot 10^{-3}$.

По экспериментальным значениям с помощью формул Аррениуса

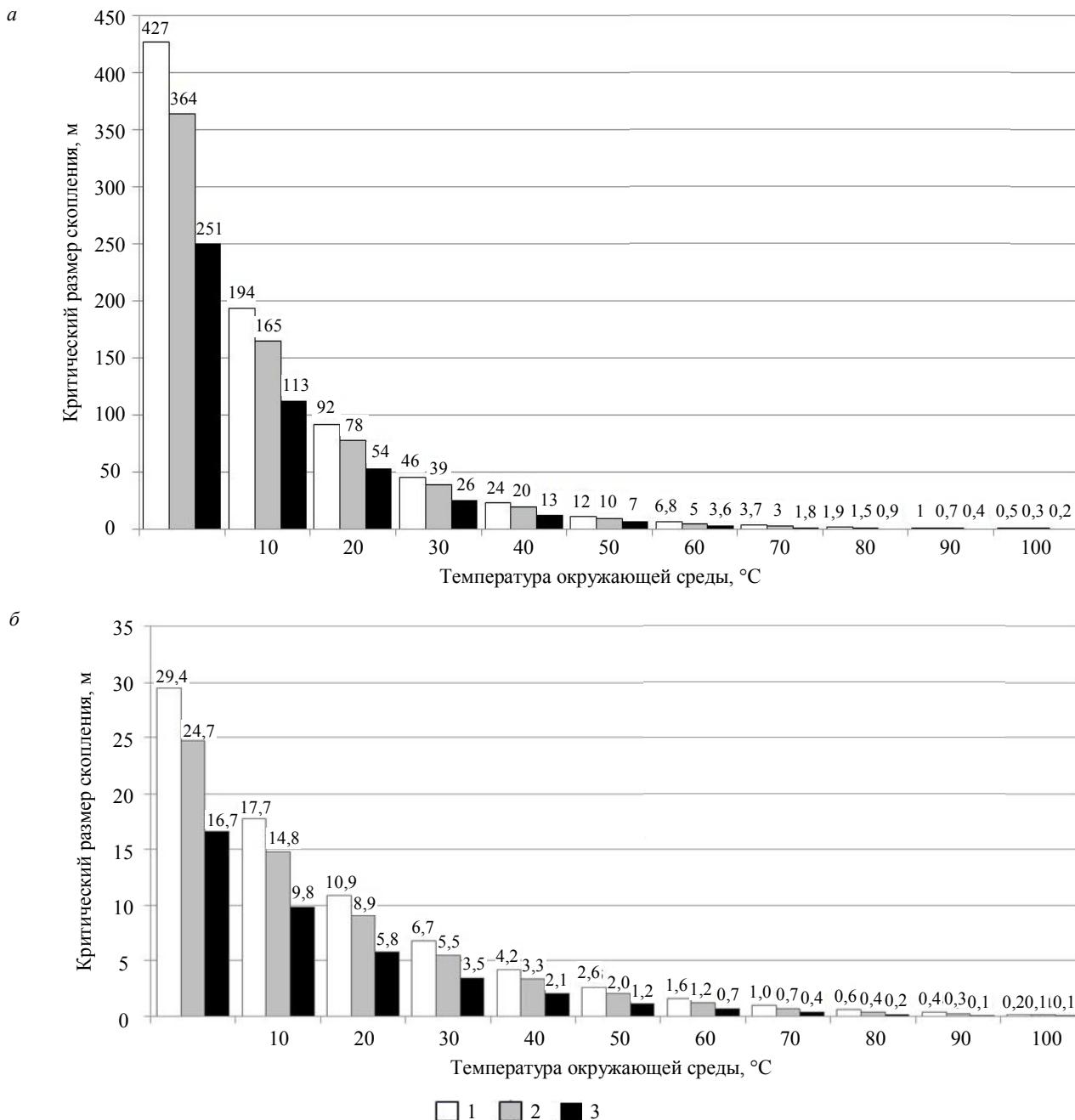


Рис.4. Гистограммы для каменного угля типов СС (а) и Ж (б)
 1 – кубическая форма; 2 – цилиндрическая форма; 3 – плоскопараллельный слой

Кинетические параметры, определенные для марок СС и Ж, позволяют количественно характеризовать интенсивность процессов образования и последующего самовозгорания горючих отложений угольной пыли каменного угля и, как следствие, разработать профилактические мероприятия, направленные на предотвращение пожаров по причине самовозгорания.

На основе графического материала сделан вывод, что главной характеристикой, влияющей на показатели обращения (складирование, хранение, транспортировку) углей, выступает энергия активации процесса самовозгорания. Чем она меньше, тем уголь более пожароопасен.

Угли, больше поглощающие кислород, т.е. обладающие пористой структурой, сильнее склонны к самовозгоранию (марки Ж). Угли вида СС более устойчивы к самовозгоранию вследствие более плотной структуры.

Установлено, что наиболее пожаробезопасной формой складирования каменных углей является кубическая форма. При складировании угля таким образом транспортируется больший объем каменного угля при одной и той же температуре окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабкин В.А. Развитие угольной промышленности Российской Федерации на примере инновационного кластера Кемеровской области «Комплексная переработка угля и техногенных отходов» // Уголь. 2016. № 3 (1080). С. 50-52. DOI: 10.18796/0041-5790-2016-3-50-52
2. Горшков В.И. Самовозгорание веществ и материалов. М.: ВНИИПО, 2003. 444 с.
3. Жихарев С.Я. Исследование технологических свойств и показателей взрывопожароопасности каменноугольной пыли инновационными методами / С.Я.Жихарев, В.А.Родионов, Л.В.Пихконен // Горный журнал. 2018. № 6. С. 45-49. DOI: 10.17580/gzh.2018.06.09
4. Информационный бюллетень Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору. Управление по надзору в угольной промышленности. Угольная промышленность. 2016. № 4 (85). С. 1-7.
5. Киселев Я.С. Стандартный и научный подходы к определению условий возникновения горения / Я.С.Киселев, О.А.Хорошилов // Пожаровзрывобезопасность. 2004. Т. 13. № 6. С. 45-52.
6. Киселев Я.С. Физические модели горения в системе пожарной безопасности / Я.С.Киселев, О.А.Хорошилов, Ф.В.Демехин. СПб: Изд-во Политехнического ун-та, 2009. 339 с.
7. Маринин М.А. Моделирование режима протекания процесса сварки плоских листовых деталей взрывом / М.А.Маринин, С.В.Хохлов, В.А.Ишнейский // Записки Горного института. 2019. Т. 237. С. 275-280. DOI: 10.31897/PMI.2019.3.275
8. Москаленко А.Д. Пожарные ситуации при перевозке каменных углей / А.Д.Москаленко, Т.В.Плют // Транспортное дело России. 2015. № 6. С. 145-148.
9. Некоторые проблемы пожарной безопасности складов угля / В.С.Клубань, В.В.Воробьев, С.А.Горячев, С.В.Молчанов // Технологии техносферной безопасности. 2011. № 5 (39). 11 с.
10. Портола В.А. Развитие процесса самовозгорания в скоплении предварительно охлажденного угля / В.А.Портола, Н.Л.Галсанов, Н.Ю.Луговцева // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2013. № 1 (95). С. 49-52.
11. Предотвращение распространения взрывов метана и пыли в угольных шахтах / Л.М.Пейч, Х.Г.Торрент, Н.Ф.Аньез, Х.-М.М.Эскобар // Записки Горного института. 2017. Т. 225. С. 307-312. DOI: 10.18454/PMI.2017.3.307
12. Родионов В.А. Анализ применения методов термического анализа для оценки взрывопожароопасных свойств каменного угля Соколовского угольного месторождения / В.А.Родионов, Л.В.Пихконен, С.Я. Жихарев // Известия Тульского государственного университета. Науки о земле. 2017. Вып. 3. С. 84-93.
13. Совершенствование требований к показателям углей для пылевидного сжигания на ТЭС и методов их опробования / Н.В.Чернявский, А.В.Косячков, Ю.Н.Филиппенко, Е.В.Рудавина, А.Н.Воронов // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. 2013. Вып. 5. С. 137-149.
14. Теория горения и взрыва метана и угольной пыли / И.Е.Колесниченко, В.Б.Артемьев, Е.А.Колесниченко, В.Г.Черечукин, Е.И.Любомищенко // Уголь. 2016. № 6 (1083). С. 30-35. DOI: 10.18796/0041-5790-2016-6-30-35
15. Турсенев С.А. Пожарная опасность самовозгорания при транспортировке углей морским транспортом // Морской вестник. 2010. № 3 (35). С. 70-73.
16. Aleksandrova T.N. Microwave Treatment to Reduce Refractoriness of Carbonic Concentrates / T.N.Aleksandrova, A.V.Afanasova, A.V.Aleksandrova // Journal of Mining Science. 2020. № 1. P. 136-141. DOI: 10.1134/S1062739120016576
17. Analytical prediction of coal spontaneous combustion tendency: Velocity range with possibility of self-ignition / Q.Lin, S.Wang, Y.Liang, S.Song, T.Ren // Fuel Processing Technology. 2017. Vol. 159. P. 38-47. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.09.027
18. Fomin S.I. Determining Length of Mining Front in Non-Blast Open Mining of Complex Structure Carbonate Deposits / S.I.Fomin, I.P.Vinogradov, N.S.Lapshin // Journal of Engineering and Applied Sciences. 2020. Vol. 15. P. 94-98. DOI: 10.36478/jeasci.2020.94.98
19. High production indexes and the key factors in coalbed methane production: A case in the Hancheng block, southeastern Ordos Basin, China / J.Zhao, D.Thang, H.Xu, Y.Lu, S.Tao // Journal of Petroleum Science and Engineering. 2015. Vol. 130. P. 55-67. DOI: 10.1016/j.petrol.2015.03.005
20. Magomet R.D. Methodological approach to issue of researching dust-explosion protection of mine workings of coal mines / R.D.Magomet, V.A.Rodionov, V.B.Solovev // International Journal of Civil Engineering & Technology. 2019. Vol. 10. Iss. 2. P. 1154-1161.
21. Melody S.M. Coal mine fires and human health: What do we now? / S.M.Melody, F.H.Johnston // International Journal of Coal Geology. 2015. Vol. 152. Part B. P. 1-14. DOI: 10.1016/j.coal.2015.11.001
22. Research on characteristic parameters of coal dust explosion / Weiguo Cao, Sen Xu, Liyuana Huang, Jianxin Zang, Shanshana Qiu, Feng Pan // Procedia Engineering. 2012. Vol. 45. P. 442-447. DOI: 10.1016/j.proeng.2012.08.183
23. Thermal behavior and micro characterization analysis of second-oxidized coal / J.Deng, J.U.Zhao, Y.N.Zhang, C.P.Wang, A.C.Huang, C.M.Shu // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2017. Vol. 127. Iss. 1. P. 439-448. DOI: 10.1007/s10973-016-5493-8
24. Zhang L. Rheological characteristics of foamed gel for mine fire control / L.Zhang, B.Qin // Fire and Materials. 2016. Vol. 40. Iss. 2. P. 246-260. DOI: 10.1002/fam.2283

Авторы: В.А.Родионов, канд. техн. наук, доцент, 79213258397@mail.ru (Санкт-Петербургский горный университет, Санкт-Петербург, Россия), С.А.Турсенев, канд. техн. наук, доцент, stursenev@yandex.ru (Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, Санкт-Петербург, Россия), И.Л.Скрипник, канд. техн. наук, доцент (Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, Санкт-Петербург, Россия), Ю.Г.Ксенофонтов, канд. техн. наук, доцент (Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, Санкт-Петербург, Россия).

Статья поступила в редакцию 16.02.2020.

Статья принята к публикации 15.06.2020.