

Автореф.
В19

ОДЕССКИЙ ИНСТИТУТ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ТЕХНИКИ И ЭНЕРГЕТИКИ

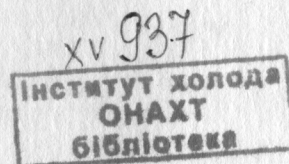
На правах рукописи

БАССЕРМАН Владимир Александрович

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СОСТОЯНИЯ
САМОНАГРЕВАЮЩИХСЯ ГРУЗОВ ПРИ МОРСКОЙ ПЕРЕВОЗКЕ

Специальности 05.14.05 - теоретические основы теплотехники,
01.04.14 - теплофизика и молекулярная физика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук



Одесса - 1991

Работа выполнена в Южном научно-исследовательском проектно-конструкторском институте морского флота.

Научный руководитель: доктор химических наук,
профессор А.Л.Цыкало

Официальные оппоненты: доктор технических наук,
профессор В.А.Календерьян;
кандидат физико-математических
наук, доцент Л.Р.Ленский

Ведущая организация: Физико-химический институт
им. А.В.Богатского АН УССР

Защита диссертации состоится "_____" 1991 г.
в _____ часов на заседании специализированного совета
К.068.27.01 в Одесском институте низкотемпературной техники
и энергетики по адресу: 270100, г.Одесса, ул.Петра Великого,
1/3.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке института.

Автореферат разослан "_____" 1991 г.

Ученый секретарь
специализированного совета

Р.К.Никульшин

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Возрастание объема и расширение номенклатуры грузов, перевозимых морским транспортом, усложняет проблему обеспечения безопасности и сохранности перевозки веществ, в частности, самонагревающихся грузов (СГ). Предотвращение инцидентов с СГ невозможно без данных об их тепловом состоянии при перевозке.

Теоретические методы изучения процесса самонагрева фактически не применяются для опасных грузов, так как требуют знания многих свойств вещества и характеристик процесса, получение которых - весьма трудоемкая задача. Существующие стандартные методы исследования СГ, используемые при разработке документов на перевозку, не позволяют предсказать возможное состояние груза в ходе транспортировки. В результате возникают разнообразные инциденты, приводящие к порче груза, пожарам и даже гибели судов, а также к ущербу окружающей среде. С самовозгоранием СГ связано 16% пожаров и 4,5% случаев гибели судов.

В связи с этим целью работы являлось развитие методов получения комплекса данных, необходимых для прогнозирования теплового состояния СГ, а также самих методов прогнозирования этого состояния (определения критического размера груза $\Gamma_{кр}$, периода индукции процесса самонагрева τ_a и, при необходимости, температурного поля груза).

Для достижения указанной цели решены следующие задачи:

- проанализированы методы изучения процессов самонагрева грузов и получения данных, необходимых для описания этих процессов;
- разработана схема оперативного изучения СГ, включающая методики получения данных для прогнозирования теплового состояния СГ; оценена точность определения этих данных и критических характеристик грузов ($\Gamma_{кр}$ и τ_a) и рассчитан соответствующий коэффициент безопасности;
- по предложенной схеме проведены исследования ряда веществ, относящихся к основным группам СГ, и выполнено прогнозирование их теплового состояния.

Научная новизна. Предложена и реализована методика комплексного термического анализа веществ в среде с различным содержанием кислорода. На основании полученных экспериментальных данных найдены значения энергии активации E , предэкспоненциального множи-

тели A , теплоты реакции Q , температур воспламенения и самовоспламенения для 13 веществ, представляющих основные группы СГ. Получены аналитические зависимости эффективных значений E и A от концентрации кислорода φ для волокнистых веществ и металлизированных окатышей. Рассчитаны значения критических характеристик для этих грузов в широком диапазоне изменения φ и температуры окружающей среды $t_{ср}$, а для угля - в зависимости от $t_{ср}$. Новыми являются также данные по нестационарным полям температуры и концентрации кислорода в массиве окатышей при различных условиях хранения и морской перевозки.

Практическая ценность. По предложенной в диссертации схеме может быть получена информация о новых самонагревающихся грузах, необходимая для обеспечения их безопасной и сохранной перевозки различными видами транспорта. Данные о тепловом состоянии грузов в процессе перевозки полезны при проектировании судовых конструкций. Разработанная программа расчета температурного поля СГ может быть использована непосредственно в судовых персональных компьютерах.

Анализ результатов выполненных исследований позволил сформулировать научные положения, которые выносятся на защиту:

- сложный комплекс реакций, протекающих в процессе термического разложения либо окисления самонагревающихся грузов, может быть описан как последовательность нескольких реакций первого порядка с соответствующими значениями эффективных кинетических параметров E и A ;

- значения кинетических параметров, найденные обработкой экспериментальных термогравиметрических данных по разложению либо окислению образцов СГ, пригодны для расчетов процессов самонагревания этих грузов, включая расчет температурного поля.

Автор защищает также комплексную схему исследования груза, обеспечивающую оперативное прогнозирование теплового состояния СГ, и результаты экспериментальных и расчетно-теоретических исследований ряда опасных грузов по этой схеме.

Реализация результатов исследований. Результаты работы внедрены при составлении нормативно-технической документации - Карт технологического режима безопасности морской перевозки грузов, а также при разработке условий хранения СГ в портах. Предложенные методики классификационных исследований пожароопасных грузов включены в ГОСТ 19433-88 "Грузы опасные. Классификация и маркировка".

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены и обсуждены на IX Всесоюзной научно-практической конференции "Проблемы обеспечения пожарной безопасности объектов народного хозяйства" (Москва, 1988 г.), на научно-техническом семинаре "Обеспечение пожарной безопасности на транспорте" (Ленинград, 1989 г.), на ежегодных научных конференциях ЧФ ЦНИИМФ (1985 - 1987 гг.) и КЖНИИМФ (1988 - 1990 гг.).

Публикации. По теме диссертации опубликовано восемь печатных работ.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, содержащих 146 страниц основного текста, 28 рисунков и 32 таблицы, списка литературы из III наименований и приложений. Приложения включают таблицы критических характеристик исследованных веществ, графики полей температуры и концентрации кислорода в массивах окатышей и документы о внедрении полученных результатов.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, защищаемые научные положения и дана общая характеристика содержания диссертации.

В первой главе проведен анализ современных представлений о процессах самонагревания в трех основных группах СГ - грузах растительного и животного происхождения, ископаемых веществах и металлургическом сырье. Отмечено, что общие черты всех СГ - развитая поверхность и склонность к низкотемпературному окислению либо к адсорбции газов при низких температурах. Дана характеристика существующих отечественных и международных методик исследования склонности веществ к самовозгоранию. На материале экспериментов с рядом СГ сопоставлены различные методики и показано, что возможно получение противоречивых результатов при классификации одного и того же вещества. В связи с этим предложена методика проверки вещества на самовозгорание наиболее строгим с точки зрения безопасности способом.

Подчеркнуто, что стандартные методы в принципе не дают информации о поведении самонагревающихся веществ. В связи с этим необходимо разработать схему оперативного исследования СГ, пригодную не только для их классификации, но и для прогнозирования поведения в условиях перевозки и базирующуюся на теоретически

обоснованных подходах. Анализ позволил выделить в качестве пригодных для изучения СГ теорию Д.А.Франк-Каменецкого (стационарную и нестационарную) и модель Я.С.Киселева.

Во второй главе рассмотрен комплекс вопросов, связанных с рациональным подходом к прогнозированию теплового состояния СГ и с получением данных, необходимых для прогнозирования.

Предлагаемый нами подход основан на следующем. Существующие методы исследований процессов самонагрева и самовозгорания грузов можно разделить на теоретически обоснованные и эмпирические. Последние представляют собой стандартные испытания, в которых значения параметров опыта (температуры термостатирования, времени выдержки образцов груза и т.п.) физического обоснования не имеют, то есть неправильная классификация груза не исключена. В связи с этим предлагается дополнить стандартные исследования дифференциальным термическим анализом для выявления возможных экзотермических реакций в веществе. Только их отсутствие позволяет исключить дальнейшее изучение груза с точки зрения опасности его самовозгорания.

На втором этапе исследований целесообразно определить критические характеристики СГ, используя модели Д.А.Франк-Каменецкого либо Я.С.Киселева. Полученные значения $\Gamma_{кр}$ и τ_a необходимо сравнить с планируемым размером грузовой единицы $\Gamma_{гр}$ и временем рейса τ_p . При соблюдении неравенств

$$\Gamma_{гр} < \frac{\Gamma_{кр}}{k}, \quad \tau_p < \frac{\tau_a}{k}, \quad (I)$$

где k — коэффициент безопасности, можно ограничиться только расчетом зависимостей $\Gamma_{кр}(t_{ср})$ и $\tau_a(t_{ср})$. Поскольку в схеме исследования груза предлагается рассчитывать $\Gamma_{кр}$ и τ_a при граничных условиях, облегчающих процесс самонагрева, величина k определяется только погрешностью значений $\Gamma_{кр}$ и τ_a . Если неравенства (I) не выполняются, необходимо получить более подробную информацию, которую дает расчет нестационарного температурного поля в массиве груза.

В соответствии с теорией Д.А.Франк-Каменецкого критический размер кубического образца $\Gamma_{кр}$ и адиабатический период индукции τ_a могут быть рассчитаны по формулам:

$$\Gamma_{кр} = 3,21 \sqrt{\frac{RT_{ср}^2 \lambda}{EQA \exp(-E/RT_{ср})}}, \quad (2)$$

$$\tau_a = \frac{c_p R}{QA} \cdot \frac{RT_{ср}^2}{E} \exp(E/RT_{ср}). \quad (3)$$

Анализ формул (2) и (3) показал, что относительная погрешность определения критических характеристик равна либо сумме относительных погрешностей всех входящих в выражение переменных, либо половине этой суммы (для $\Gamma_{кр}$). Исключение составляет величина E . Относительные погрешности величин $\Gamma_{кр}$ и τ_a , связанные с погрешностью определения E , можно вычислить по следующему приближенному выражению, полученному с использованием характерного для процесса горения условия $RT_{ср} \ll E$:

$$\delta \Gamma_{кр} \approx \delta \tau_a \approx \frac{E}{RT_{ср}} \delta E. \quad (4)$$

С учетом выражения (4) предлагаемый коэффициент безопасности должен рассчитываться как

$$k = 1 + 1,1 \frac{E}{RT_{ср}} \delta E, \quad (5)$$

где коэффициент 1,1 учитывает вклад в величину $\delta \Gamma_{кр}$ или $\delta \tau_a$ погрешностей остальных переменных, входящих в (2) и (3). Поскольку погрешность значений $\Gamma_{кр}$ и τ_a обусловлена преимущественно погрешностью величины E , для надежного ее определения был использован термический анализ, что обусловлено наличием точной экспериментальной аппаратуры и развитием математических методов обработки результатов такого анализа.

В качестве основной экспериментальной установки использована установка "Дериватограф", в которой с аналитической точностью определяется изменение массы при нагревании образца по заданной программе и одновременно проводится дифференциальный термический анализ. Представлены технические данные установки и обоснована необходимость ее усовершенствования. С этой целью создан узел, обеспечивающий исследование в среде с заданным содержанием кислорода. Описана также конструкция термостата Я.С.Киселева, который использовался для получения сравнительных данных по кинетике

процесса окисления окатышей.

Во второй главе проанализированы методы определения кинетических параметров на основании результатов термического анализа и обоснован выбор метода Коутса-Редферна. Предложена процедура получения величин E и A , которая учитывает, что при анализе СГ исследуется комплекс термических превращений и, следовательно, определяется эффективная энергия активации. Приведены формулы для расчета значений E и A и их погрешностей.

В третьей главе в соответствии с методикой, разработанной в диссертации, проведены экспериментальные исследования и определены кинетические параметры процесса разложения джута, хлопка, кенафа, льна, бурых и каменных углей различных марок, а также процесса окисления окатышей. Для волокнистых веществ и окатышей исследования проведены при варьируемой концентрации кислорода φ (с учетом возможности перевозки этих веществ в инертизируемом грузовом помещении).

Установлено, что разложение волокнистых грузов и углей может быть описано как последовательность трех эффективных стадий - реакций первого порядка, а процесс окисления окатышей - как аналогичный двухстадийный процесс. Особое внимание уделено расчету E и A для первой стадии процесса, определяющей сохранную перевозку грузов. Установлено, что погрешности δE и δA для всех изученных веществ составляют 2-4% и 7-16% соответственно, в связи с чем величина k лежит в пределах 1,5-2.

Для волокнистых грузов зависимости $E(\varphi)$ и $a(\varphi)$ могут быть представлены как линейные (с максимальными погрешностями 4,2 и 8,4% соответственно). Здесь a - свободный член уравнения Коутса-Редферна, связанный с предэкспоненциальным множителем A зависимостью:

$$A = \frac{C^2}{R} \cdot \frac{10^a}{E - 2RT}, \quad (6)$$

где C - скорость нагрева.

В силу близости состава и структуры изученных волокнистых грузов зависимости $E(\varphi)$ и $a(\varphi)$ для них подобны, то есть отношения коэффициентов этих зависимостей к одноименным коэффициентам базисного вещества близки. Переход от аппроксимации опытных данных к расчету на основании подобия практически не изменяет величин отклонений. Поэтому можно существенно сократить объем

экспериментов, проводя их для новых грузов при одной концентрации кислорода (21% об.). Результаты аппроксимации зависимостей $E(\varphi)$ и $a(\varphi)$ представлены в таблице (E в кДж/моль, φ в % об.). Характер зависимостей соответствует физическому смыслу кинетических параметров - с ростом концентрации кислорода облегчается протекание реакций.

Коэффициенты уравнений $E = d + f\varphi$ и $a = g + l\varphi$, полученные аппроксимацией опытных данных и на основании подобия (f' и l')

Вещество	d	f	$f' = f_{\text{хл}} d / d_{\text{хл}}$	g	l	$l' = l_{\text{хл}} g / g_{\text{хл}}$
Хлопок	117,14	-0,36	-0,36	3,97	0,037	0,037
Лен	98,24	-0,29	-0,30	3,08	0,031	0,029
Кенаф	102,07	-0,33	-0,31	3,25	0,027	0,030
Джут	110,32	-0,35	-0,34	3,59	0,030	0,033
Окатыши	89,09	-0,14	-	1,83	0,0088	-

Результаты экспериментов на дериватографе позволили определить значения температур воспламенения t_b и самовоспламенения t_c по данным дифференциального термического анализа для волокнистых веществ и углей, причем знание величины E дало возможность считать t_b и t_c точнее, чем это делалось ранее.

В исследованиях использована возможность определения в рамках единого эксперимента теплоты реакции Q , необходимой для расчета $\Gamma_{кр}$ и T_a . Величины Q определены в работе методом Л.Г.Берга при различных значениях φ . Зависимости $Q(\varphi)$ близки для всех волокнистых грузов и свидетельствуют о том, что уменьшение содержания кислорода до 8% и менее резко снижает теплоту реакции и повышает безопасность перевозки. При φ менее 2% процесс разложения эндотермичен, то есть возможна даже перевозка волокнистого СГ с очагом тления. Для окатышей обнаружено протекание экзотермических реакций при отсутствии кислорода в реакционной ячейке дериватографа, что объясняется наличием в порах окатышей кислорода, достаточного для протекания такой реакции.

На основании найденных зависимостей $E(\varphi)$, $A(\varphi)$, $Q(\varphi)$ и данных по C_p и λ для волокнистых грузов и окатышей по выражениям (2) и (3) были рассчитаны критические характеристики $\Gamma_{кр}$ и T_a в диапазоне температур и концентраций кислорода 0 - 200°C; 3 - 21% об. и 0 - 260°C; 0 - 21% об. соответственно. В случае окатышей значение $\lambda_{эфф}$ штабеля было определено экспериментально и составило 0,38 Вт/(м·К), что соответствует данным наблюдений

за очаговым характером процесса самонагрева окатышей.

Для окатышей дополнительно проведены эксперименты в соответствии с моделью Я.С.Киселева. Показано, что результаты опытов и расчетов согласуются с результатами классификационных испытаний, однако эта модель не дает информации об изменении величин $\Gamma_{кр}$ и τ_a при изменении φ , которая важна для разработки систем инертизации грузовых помещений судов.

Для двух бурых и шести каменных углей были определены величины E , A , t_b и t_c , рассчитаны значения Q_n^p , c_p и λ , а затем определены зависимости $\Gamma_{кр}(t_{cr})$ и $\tau_a(t_{cr})$ в диапазоне температур 0–200°C. Дополнительно установлено, что с погрешностью 3% для расчета величины Q_n^p можно использовать линейное уравнение относительно E . Проведены также классификационные испытания углей. Сопоставление значений E для углей и результатов их классификации позволяет заключить, что уголь можно рассматривать как опасный груз подкласса 4.2 при E менее 100 кДж/моль и относить к категории 913 по ГОСТ 19433–88 при E более 120 кДж/моль. Если же E находится в интервале от 100 до 120 кДж/моль, требуются специальные исследования по указанному стандарту. Полученный результат позволяет оперативно классифицировать угли и использовать рекомендации по технологии перевозки, соответствующие реальной склонности угля к самонагреванию.

Рассчитанные значения $\Gamma_{кр}$ и τ_a для всех исследованных СГ согласуются с результатами их классификационных испытаний. В третьей главе даны примеры использования полученных зависимостей $\Gamma_{кр}(t_{cr})$, $\Gamma_{кр}(\varphi)$ и $\tau_a(t_{cr})$, $\tau_a(\varphi)$ для выработки рекомендаций по безопасной и сохранной перевозке СГ.

В четвертой главе выполнен расчет нестационарных полей температуры и концентрации кислорода в грузе на примере окатышей, для которых имелись результаты наблюдений процесса самонагревания. Этот процесс описан системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} c_p(T) \rho \frac{\partial T}{\partial t} &= \text{div}[\lambda(T) \text{grad } T] + Q(\varphi) A(\varphi) \exp[-E(\varphi)/RT], \\ \frac{\partial \bar{C}}{\partial t} &= D \nabla^2 \bar{C} - \nu_{эфф} A(\varphi) \exp[-E(\varphi)/RT], \end{aligned} \quad (7)$$

где $\bar{C}$ – безразмерная концентрация кислорода, D – коэффициент диффузии кислорода в массиве груза, $\nu_{эфф}$ – эффективный стехиометрический коэффициент.

Первое уравнение – дифференциальное уравнение теплопроводности, в котором плотность внутренних источников теплоты представлена в форме, следующей из закона Аррениуса. Второе уравнение учитывает расход кислорода в процессе самонагревания и включено в систему в связи с наблюдавшимся уменьшением количества кислорода в трюме при перевозке окатышей. Величина $\nu_{эфф}$ представляет собой отношение изменения объемов кислорода и окатышей в ходе окисления; для нее в работе получено выражение

$$\nu_{эфф} = \frac{V_{O_2}}{V_{ок}} \cdot \frac{\rho_{ок}}{\rho_{O_2}} \cdot \frac{M_{O_2}}{M_{ок}} \cdot \frac{\varphi}{\varphi}, \quad (8)$$

где индекс "ок" относится к окатышам.

Таким образом, $\nu_{эфф}$ учитывает стехиометрию реакций окисления окатышей ($V_{O_2}/V_{ок}$), отношение молярных объемов компонентов (M_i/ρ_i), находящихся в различных агрегатных состояниях, и долю окатышей φ , участвующую в реакции. Анализ дериватограмм дает значение $\varphi = 2,9\%$; с учетом среднего значения отношения $V_{O_2}/V_{ок}$ получаем, что для процесса окисления окатышей $\nu_{эфф} \approx 65$.

Решение системы (7) проводилось итерационным методом с использованием неявной разностной схемы. В граничных условиях для общности предусматривался учет конвективного потока теплоты и теплового потока на поверхности. Расчеты проводились по моделям неограниченной пластины и сферической. Первая модель выбрана как наиболее простая в реализации, дающая самые надежные результаты с точки зрения безопасности и позволяющая определить влияние различных факторов на характер температурного поля. К тому же модель пластины реалистично описывает состояние штабеля груза в порту, когда высота штабеля существенно меньше его длины и ширины.

Показано, что для окатышей при расчете величины, определяющей безопасность перевозок СГ – максимальной температуры массива груза t_{max} – можно не учитывать зависимость c_p и λ от температуры. Оценен диапазон изменения коэффициента теплоотдачи α , возможный при перевозке (10 – 70 Вт/(м²·К)), и установлено, что величина t_{max} также практически не зависит от значений α при высоте штабеля более 4 м. Соответственно, динамика развития высокотемпературного очага при его "перемещении" во время вычислительного эксперимента к поверхности массива не меняется. Поэтому рекомендации об использовании вентиляции для отвода теплоты в процессе самонагревания представляются необоснованными.

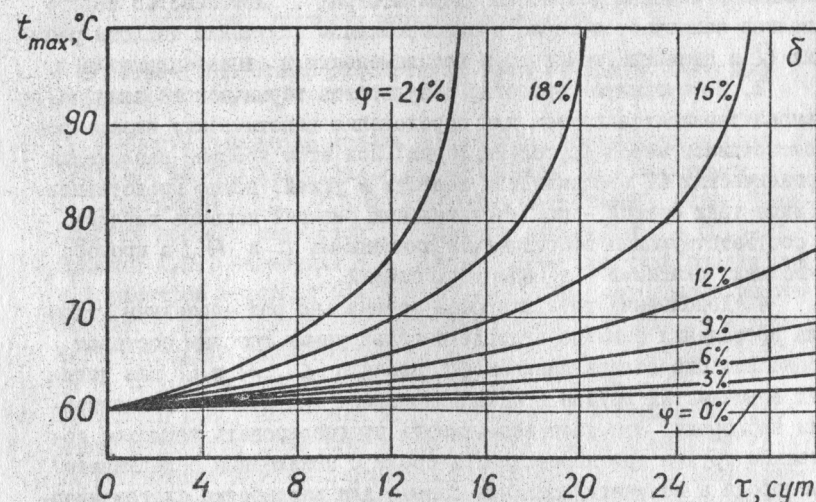
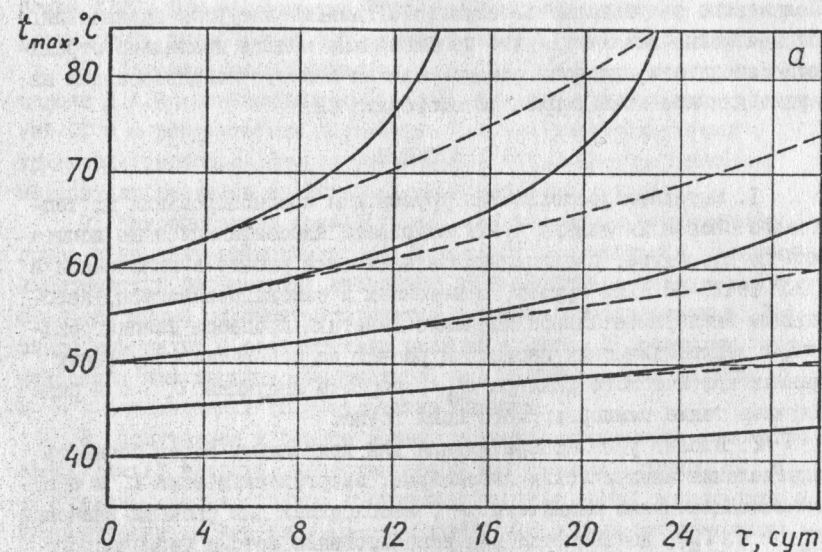
Для очагов самонагрева различных размеров Γ определены значения критической температуры, то есть наибольшей начальной температуры, при которой процесс самонагрева остается обратимым (зависимость $t_{\max}(\tau)$ имеет максимум). Сопоставление полученной зависимости $r(t)$ с кривой, рассчитанной ранее по модели Д.А.Франк-Каменецкого, показывает весьма хорошее согласование величин (максимальное расхождение - 3°C или 4 см). Это подтверждает пригодность модели Д.А.Франк-Каменецкого для определения $\Gamma_{\text{кр}}$ при использовании для исследованных СТ величин E , A и Q , полученных предложенными в работе методами.

При моделировании температурного поля штабеля окатышей расчеты проводились как без учета, так и с учетом расхода кислорода. Также рассматривалось температурное поле при различных начальных значениях φ , что моделирует инертзацию грузового помещения. Зависимость $t_{\max}(\tau)$ показана на рисунке. Учет влияния расхода кислорода на реакцию (штриховые линии) показывает, что уменьшение φ в трюме приводит к возможности перевозки при больших значениях начальной температуры и времени рейса τ_p . Расчет зависимости $t_{\max}(\tau)$ позволил оценить величины τ_p , которые, как и величины $\Gamma_{\text{кр}}$, согласуются со значениями, полученными в гл. 3 по модели Д.А.Франк-Каменецкого.

Расчеты по сферической модели проводились для учета объемного характера задачи и с целью сопоставления результатов, полученных на основе объемной и плоской моделей. Использование сферической модели определялось трудностью непосредственного решения трехмерной задачи при возможностях современных судовых компьютеров (на которых целесообразно проводить моделирование в ходе перевозки).

Сопоставление результатов расчетов по модели неограниченной пластины и по сферической модели свидетельствует о целесообразности использования последней для изучения поведения скопления груза с определяющим размером менее 10 м. При размерах свыше 10 м получаются практически тождественные значения $t_{\max}$, что определяется большим термическим сопротивлением массива.

Разработанная программа позволяет моделировать нестационарные поля температуры и концентрации кислорода в массиве окатышей при различных реальных условиях перевозки. В гл. 4 представлены результаты для ряда случаев: наличия высокотемпературных очагов в массиве, нагрева груза со стороны смежного помещения и других.



Изменение максимальной температуры штабеля окатышей высотой 12 м при различных значениях начальной температуры (а) и концентрации кислорода (б):

— — — — — без учета расхода кислорода на реакцию;
 — — — — — с учетом расхода кислорода.

Полученные результаты согласуются с данными натурных наблюдений. Отсюда можно заключить, что предложенные модели правильно отражают особенности процесса самонагрева и могут использоваться на судне для прогноза теплового состояния СГ.

ВЫВОДЫ

1. Методика исследования грузов для прогнозирования их теплового состояния должна предусматривать классификационные испытания по процедуре, предложенной в настоящей работе и включенной в ГОСТ 19433-88. Для грузов, отнесенных к самонагревающимся, необходимы экспериментальное изучение кинетики процесса самонагрева и теплофизических свойств и расчет на основании полученных данных критического размера $\Gamma_{кр}$, периода индукции τ_a , а в ряде случаев также температурного поля груза.

2. Вполне удовлетворительная для прикладных задач точность определения кинетических параметров: энергии активации E и предэкспоненциального множителя A , необходимых для расчета значений $\Gamma_{кр}$ и τ_a , достигается при использовании метода термического анализа с помощью установки "Дериватограф". Достоинство такого анализа заключается также в одновременном получении теплоты реакции Q и значений температур воспламенения и самовоспламенения.

3. Эффективную обработку результатов термического анализа самонагревающихся грузов для определения кинетических параметров обеспечивает метод Коутса-Редферна. При этом процесс разложения органических СГ (волокнистых веществ и углей) можно представить в виде трех стадий - последовательных реакций первого порядка с соответствующими эффективными значениями E и A , а процесс окисления окатышей - в виде двух стадий.

4. Дополнение дериватографа специально разработанным узлом для проведения анализа в среде с варьируемым газовым составом позволило определить зависимость величин E , A и Q для четырех волокнистых грузов и металлизированных окатышей от концентрации кислорода. Это дает возможность прогнозировать тепловое состояние грузов при перевозках в среде с пониженным содержанием кислорода и получать исходные данные для разработки систем инертизации грузовых помещений судов.

5. Зависимости параметра E первой стадии процесса самонагрева волокнистых грузов и окатышей от концентрации кислорода можно аппроксимировать линейными уравнениями с погрешностью не

более 4,2%. Для волокнистых грузов наблюдается подобие этих зависимостей, позволяющее существенно уменьшить объем эксперимента.

6. Хорошее согласование значений $\Gamma_{кр}$ и τ_a , полученных по модели Д.А.Франк-Каменецкого, с данными классификационных испытаний СГ и с результатами численного решения дифференциального уравнения теплопроводности подтверждает пригодность указанной модели для расчетов критических характеристик грузов.

7. Разработанные модели нестационарных полей температуры груза и концентрации кислорода, в которых используются значения кинетических параметров, найденные по результатам термического анализа, верно отражают протекание процесса самонагрева. Это свидетельствует о соответствии реакций в массе СГ реакциям, происходящим при термическом анализе, и о достоверности величин E и A , определенных по результатам анализа.

8. Полученные в работе данные о кинетике процесса самонагрева для 13 веществ, представляющих три основные группы СГ, в сочетании с разработанной программой расчета полей температуры и концентрации кислорода в массиве груза могут быть использованы на судах для оперативного прогнозирования теплового состояния грузов в конкретных условиях морской перевозки.

Основное содержание диссертации опубликовано в следующих работах:

1. Особенности перевозки железа прямого восстановления в виде окатышей на морских судах / А.В.Братышкин, В.А.Вассерман, Л.Г.Брыганова и др. // В/О "Мортехинформреклама". Серия "Технология морских перевозок". - 1987. - Вып.6(158). - С. 3-10.
2. Буценко А.Е., Вассерман В.А. Исследование кинетики разложения и параметров пожарной опасности волокнистых материалов растительного происхождения методом термогравиметрического и дифференциального термического анализа / ОНМФ. - Одесса, 1987. - 14 с. - Деп. в ЦНИИТЭИЛегпром 09.10.87, № 2172 - ЛП.
3. Братышкин А.В., Вассерман В.А. Обеспечение пожарной безопасности судов при перевозке железа прямого восстановления // IX Всесоюзная научно-практическая конференция "Проблемы обеспечения пожарной безопасности объектов народного хозяйства": Тез. докл. - М.: ВНИПО, 1988. - С. 22-23.
4. Угли ископаемые. Комплексное исследование транспортной опасности и особенности перевозок на морских судах / А.В.Братышкин,

В.А.Букин, В.А.Вассерман и др. // В/О "Мортехинформреклама".
Серия "Технология морских перевозок". - 1988. - Вып.9(171). -
19 с.

5. Грузы опасные. Классификация и маркировка. ГОСТ 19433-88 /
Б.В.Комарницкий, В.А.Букин, А.М.Островский, С.К.Казарская,
В.А.Вассерман и др. // М.: Изд-во стандартов, 1988. - 39 с.
6. Буценко А.Е., Вассерман В.А. Оценка пожароопасных свойств во-
локнистых органических грузов методами термического анализа
// Обеспечение пожарной безопасности на транспорте: Сб. мате-
риалов научно-технического семинара. - Л.: ЛДНТИ, 1989. -
С. 12-15.
7. Комплексное исследование транспортной опасности полиметалличе-
ских руд и концентратов / А.В.Братышкин, В.А.Букин, В.А.Вас-
серман и др. // В/О "Мортехинформреклама". Серия "Технология
морских перевозок". - 1989. - Вып. 2(176). - С. I-II.
8. Буценко А.Е., Вассерман В.А., Цыкало А.Л. Исследование процес-
са самовозгорания в инертной среде // В/О "Мортехинформрекла-
ма". Серия "Технология морских перевозок". - 1990. - Вып. I
(187). - С. I-10.

ВВВ

