

УДК 662.612

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕРМОКИНЕТИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ПОРОШКОВ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ ДЛЯ ИХ КЛАССИФИКАЦИИ ПО ВЗРЫВАЕМОСТИ

Х. Б. Дизаджи¹, Ф. Ф. Дизаджи², М. Бидабади³

¹Исламский университет Азад, Тебриз, Иран

²Университет Вермонта, 05405 Бурлингтон, США

³Иранский университет науки и технологии, 16887 Тегеран, Иран, Farzadfaraji@mecheng.iust.ac.ir

Методом термогравиметрического анализа исследована кинетика выхода летучих компонентов из таких пищевых продуктов, как белая пшеничная мука, сахарная пудра и какао-порошок, определена их скорость пиролиза. Последняя используется в качестве критерия для определения взрываемости этих материалов. Наибольшую способность к взрыву проявляет сахарная пудра. К ней близка белая пшеничная мука. Наименьшей способностью к взрыву обладает какао-порошок. Полученные в работе результаты полностью согласуются с данными Национальной ассоциации противопожарной защиты.

Ключевые слова: взрыв пыли, термогравиметрический анализ, кинетика выхода летучих компонентов, скорость пиролиза.

ВВЕДЕНИЕ

Чаще всего опасность взрыва пыли возникает в угольных шахтах, однако это явление имеет более широкое распространение. Взрыв возможен в тех случаях, когда мелкие частицы твердого горючего (как правило, среднего диаметра не больше 1 мм) оказываются диспергированными в виде облака в воздухе (обычно при плотности облака $10 \div 1\,000 \text{ г/м}^3$) в присутствии источника зажигания (нагретое тело, пламя, электрическая или механическая искра и т. п.). Тепло, выделенное источником, инициирует горение частиц вблизи него. Эти частицы действуют как источники воспламенения для прилегающих слоев смеси, так что зона горения способна распространяться через облако без дополнительного подвода энергии. Эта зона горения имеет, как правило, ограниченную толщину и называется пламенем [1].

подавляющее большинство природных и синтетических органических веществ, а также некоторые металлы способны образовывать

горючую пыль. Любой производственный процесс, в котором горючие материалы, а также некоторые негорючие в обычном состоянии материалы измельчаются до мелкодисперсного состояния, представляет потенциальную опасность в плане возникновения серьезного пожара или взрыва [2, 3]. Такая опасность существует, например, при производстве пластмасс, пестицидов, красителей; в пищевой промышленности (при изготовлении кондитерских изделий, крахмала, муки, кормов), деревообрабатывающей, металлообрабатывающей (например, при обработке алюминия, хрома, железа, магния, цинка), резиновой, мебельной, текстильной, фармацевтической, угольной промышленности, а также на электростанциях, работающих на ископаемом топливе. Взрыв также возможен при перемещении порошкообразных материалов с использованием установок пневматического транспорта, при нарушении сроков хранения материалов, при отсутствии надлежащей вентиляции.

Взрываемость взвешенной пыли чаще всего оценивают в аппаратах двух типов: в вертикальной трубе Хартмана и в сферическом сосуде объемом 20 л. Аппарат Хартмана широко применялся для проведения тестов, и существует большое количество данных, полученных на нем. При использовании для оценки сферического сосуда постоянного объема (20 л) в нем определяют максимальную сте-

© Dizaji H. Beidaghy¹, Dizaji F. Faraji², Bidabadi M.², 2014.

¹Young Researchers and Elite Club, Tabriz Branch, Islamic Azad University, Tabriz, Iran. ²School of Engineering the University of Vermont, 05405 Burlington, USA.

³School of Mechanical Engineering Department of Energy Conversion, Combustion Research Laboratory, Iran University of Science and Technology, Narmak, 16887 Tehran, Iran.

пень сжатия [4], а из нее рассчитывают значение абсолютного критерия взрываемости пыли K_{st} . Применяются и другие критерии, основанные на определении таких параметров, как скорость распространения пламени, минимальная температура воспламенения, минимальная энергия воспламенения, размер частиц и т. п.

В предыдущих наших работах [5–8] горение пыли органических материалов исследовалось теоретически. В настоящей работе это явление изучалось экспериментально.

Для идентификации материалов использовались элементный анализ (CNHSO) и сканирующая электронная микроскопия (СЭМ). Взрывные характеристики частиц определяли термогравиметрическим (ТГ) и дифференциальным термогравиметрическим (ДТГ) методами, т. е. физические и химические свойства материалов измеряли в зависимости от температуры (при постоянной скорости нагрева) или времени (при постоянной температуре и/или постоянной убыли массы).

Энергию активации и предэкспонент термического разложения сахара, какао-порошка и пшеничной муки определяли методом ТГ-анализа, что позволило сопоставить взрывные характеристики этих материалов.

КИНЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Кинетику пиролиза обычно описывают кинетическим уравнением первого порядка [9, 10]. В данной работе предполагалось, что процесс пиролиза и горения многостадийный (согласно данным ТГ- и ДТГ-анализа) и каждая стадия имеет первый порядок. Кинетика пиролиза характеризуется уравнением

$$\frac{dm}{dt} = -k(m - m_f)^n, \quad (1)$$

где

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

n — порядок реакции, m — текущая масса, m_f — масса частицы в конце эксперимента, A — предэкспоненциальный множитель, E — энергия активации, R — универсальная газовая постоянная. При достижении частицей массы m_f реакция останавливается ($dm/dt = 0$). Относительное изменение массы определяется по формуле $\alpha = (m_0 - m)/(m_0 - m_f)$ (здесь

m_0 — начальная масса частицы) и варьируется от нуля (перед началом реакции) до 1 (по окончании реакции). Тогда

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1 - \alpha)^n, \quad (2)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} H, \quad (3)$$

где H — заданная скорость нагрева. Предполагая аррениусовскую зависимость константы скорости реакции в эксперименте, имеем

$$k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \rightarrow \rightarrow \frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{H} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)(1 - \alpha)^n. \quad (4)$$

После интегрирования уравнения (4) получаем

$$\int_0^\alpha \frac{1}{(1 - \alpha)^n} d\alpha = \frac{A}{H} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT. \quad (5)$$

Замена переменной $x = E/RT$ и изменение пределов интегрирования в уравнении (5) дают выражение

$$\int_0^\alpha \frac{1}{(1 - \alpha)^n} d\alpha = \frac{AE}{HR} \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx. \quad (6)$$

Введя обозначения

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{1}{(1 - \alpha)^n} d\alpha, \quad p(x) = \int_x^\infty \frac{\exp(-x)}{x^2} dx,$$

перепишем уравнение (6) в виде

$$g(\alpha) = \frac{AE}{HR} p(x). \quad (7)$$

Интеграл $p(x)$, содержащий показательную функцию, не может быть представлен в виде аналитической функции, но может быть рассчитан приближенно [11, 12]. Путем подбора можно найти подходящую модель для описания зависимости относительного изменения массы α от температуры и одновременно определить энергию активации E и предэкспонент A . Существует несколько методов подбора неизоотермических моделей. Одним из наиболее известных является метод Коутса — Редферна [13]. В

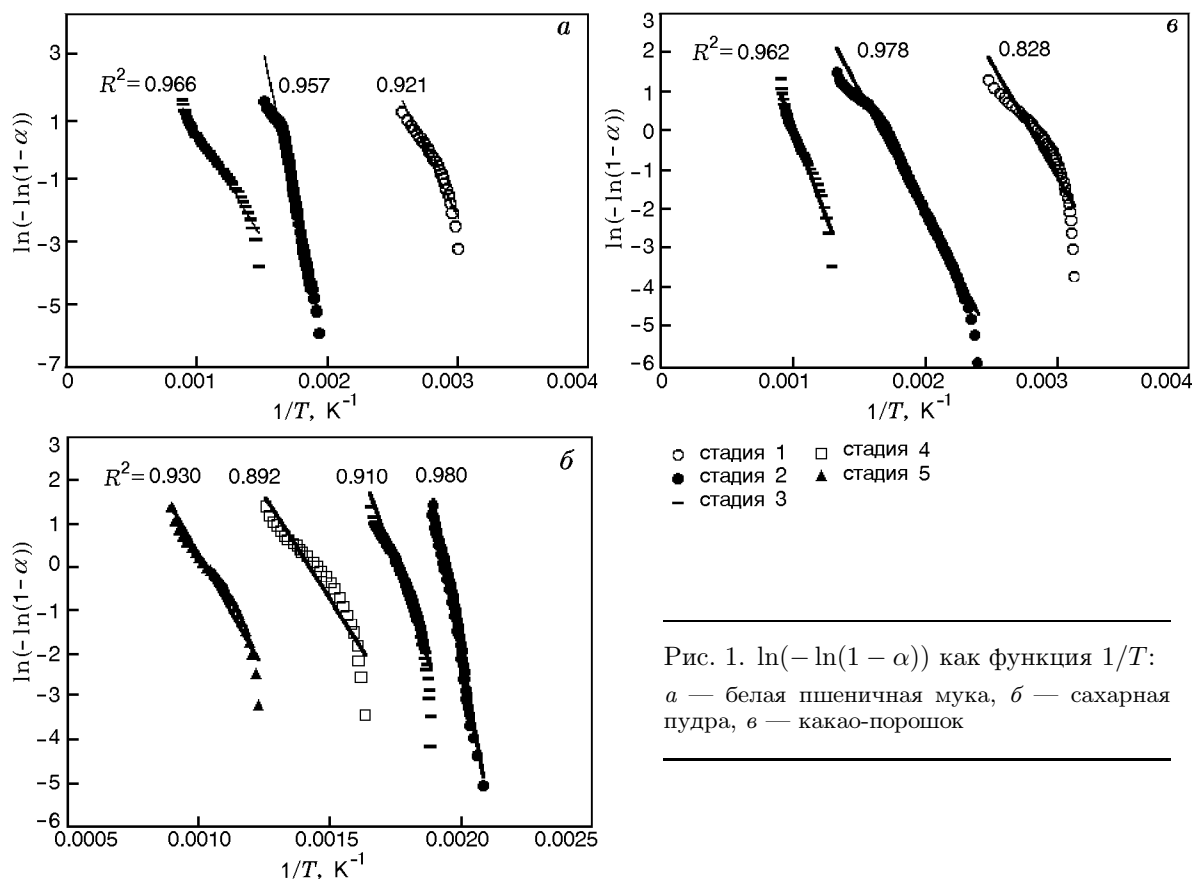


Рис. 1. $\ln(-\ln(1-\alpha))$ как функция $1/T$:
 а — белая пшеничная мука, б — сахарная пудра, в — какао-порошок

этом методе применяется асимптотическое разложение для аппроксимации интеграла показательной функции в уравнении (7), что дает

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \left[\frac{AR}{HE} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{RT}. \quad (8)$$

Учитывая, что $2RT/E \ll 1$, имеем

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{HE} - \frac{E}{RT}. \quad (9)$$

После потенцирования обеих частей получаем

$$\begin{aligned} \frac{g(\alpha)}{T^2} &= \exp \left(\ln \frac{AR}{HE} - \frac{E}{RT} \right) = \\ &= \exp \left(\ln \frac{AR}{HE} \right) / \exp \frac{E}{RT} = \frac{AR}{HE} / \exp \frac{E}{RT}, \quad (10) \end{aligned}$$

откуда следует

$$g(\alpha) = \left(T^2 \frac{AR}{HE} \right) / \exp \frac{E}{RT}. \quad (11)$$

Преобразуем (11), логарифмируя обе части:

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \left(\frac{ART^2}{HE} \right) - \ln \left(\exp \frac{E}{RT} \right), \quad (12)$$

$$\ln(g(\alpha)) = \ln \left(\frac{ART^2}{HE} \right) - \frac{E}{RT}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} g(\alpha) &= \int_0^\alpha \frac{1}{(1-\alpha)^n} d\alpha = \\ &= \begin{cases} -\ln(1-\alpha) \leftarrow n=1, \\ \frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} \leftarrow n \neq 1. \end{cases} \quad (14) \end{aligned}$$

Зависимость $\ln(g(\alpha))$ от $1/T$ представляет собой прямую линию с тангенсом угла наклона $(-E/R)$, что позволяет определить энергию активации. Предэкспонент A можно вычислить по уравнению (9), экстраполируя прямую до

Таблица 1

Химический состав материалов по результатам элементного анализа (CNHSO)

| Белая пшеничная мука | | | Сахарная пудра | | | Какао-порошок | | |
|---|-----------|------------------|---|-----------|------------------|--|-----------|------------------|
| Элемент | Масса, мг | Массовая доля, % | Элемент | Масса, мг | Массовая доля, % | Элемент | Масса, мг | Массовая доля, % |
| Азот | 0.0835 | 1.654 | Азот | 0.0004 | 0.009 | Азот | 0.1072 | 2.493 |
| Углерод | 1.9668 | 38.97 | Углерод | 2.0560 | 41.51 | Углерод | 1.7854 | 41.53 |
| Сера | 0 | 0 | Сера | 0 | 0 | Сера | 0.0792 | 1.843 |
| Водород | 0.3694 | 7.319 | Водород | 0.3302 | 6.667 | Водород | 0.2598 | 6.045 |
| Кислород* | 2.6268 | 52.05 | Кислород* | 2.5661 | 51.81 | Кислород* | 2.0669 | 48.08 |
| Молекулярная формула C _{3.24} H _{7.26} O _{3.25} N _{0.12} | | | Молекулярная формула C _{3.46} H _{6.61} O _{3.24} N _{0.0006} | | | Молекулярная формула C _{3.46} H ₆ O _{3.01} N _{0.18} S _{0.06} | | |

*Рассчитан по разности.

пересечения с осью ординат и зная энергию активации. На рис. 1 представлены результаты для белой пшеничной муки, сахарной пудры и какао-порошка. Для сравнения констант скоростей k материалов на одной и той же стадии использовалась модель обобщенной реакции первого порядка ($n = 1$).

Среднюю скорость пиролиза рассчитывали исходя из константы скорости пиролиза:

$$\overline{\left(\frac{dm}{dt}\right)} = \left\{ - \int_{t_1}^{t_2} [k(m - m_f)] dt \right\} / \Delta t, \quad (15)$$

$$\overline{\left(\frac{dm}{dt}\right)} = \left\{ - \int_{t_1}^{t_2} \left[A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (m - m_f) \right] dt \right\} / \Delta t. \quad (16)$$

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые материалы

Составы белой пшеничной муки, сахарной пудры и какао-порошка, определенные с помощью элементного анализа, представлены в табл. 1. Результаты экспресс-анализа ТГ-методом приведены в табл. 2.

Из фотографий белой пшеничной муки, сахарной пудры и какао-порошка, полученных с

Таблица 2

Экспресс-анализ ТГ-методом

| Материал | Влажность, % | Содержание летучих, % | Содержание золы, % |
|----------------------|--------------|-----------------------|--------------------|
| Белая пшеничная мука | 3.87 | 83.13 | 13 |
| Сахарная пудра | 0.23 | 85.54 | 14.23 |
| Какао-порошок | 6.27 | 72.58 | 21.15 |

использованием СЭМ (рис. 2), видно, что частицы какао-порошка наиболее мелкие, причем они примерно одного размера — менее 10 мкм. Максимальный размер частиц пшеничной муки около 30 мкм, однако частицы муки сильно различаются по размеру, поэтому трудно определить их характерный размер. Частицы сахарной пудры наиболее крупные по сравнению с другими — ≤ 50 мкм, и, как видно из рис. 2, различие их размеров также велико. Следует отметить, что содержание влаги в сахаре минимально по сравнению с другими исследуемыми материалами, однако его частицы по своей природе склонны к агломерации и кристаллизации.

ТГ- и ДТГ-анализ

Для получения информации о термическом поведении исследуемых материалов проводился термогравиметрический анализ. На рис. 3 представлены зависимости потери массы

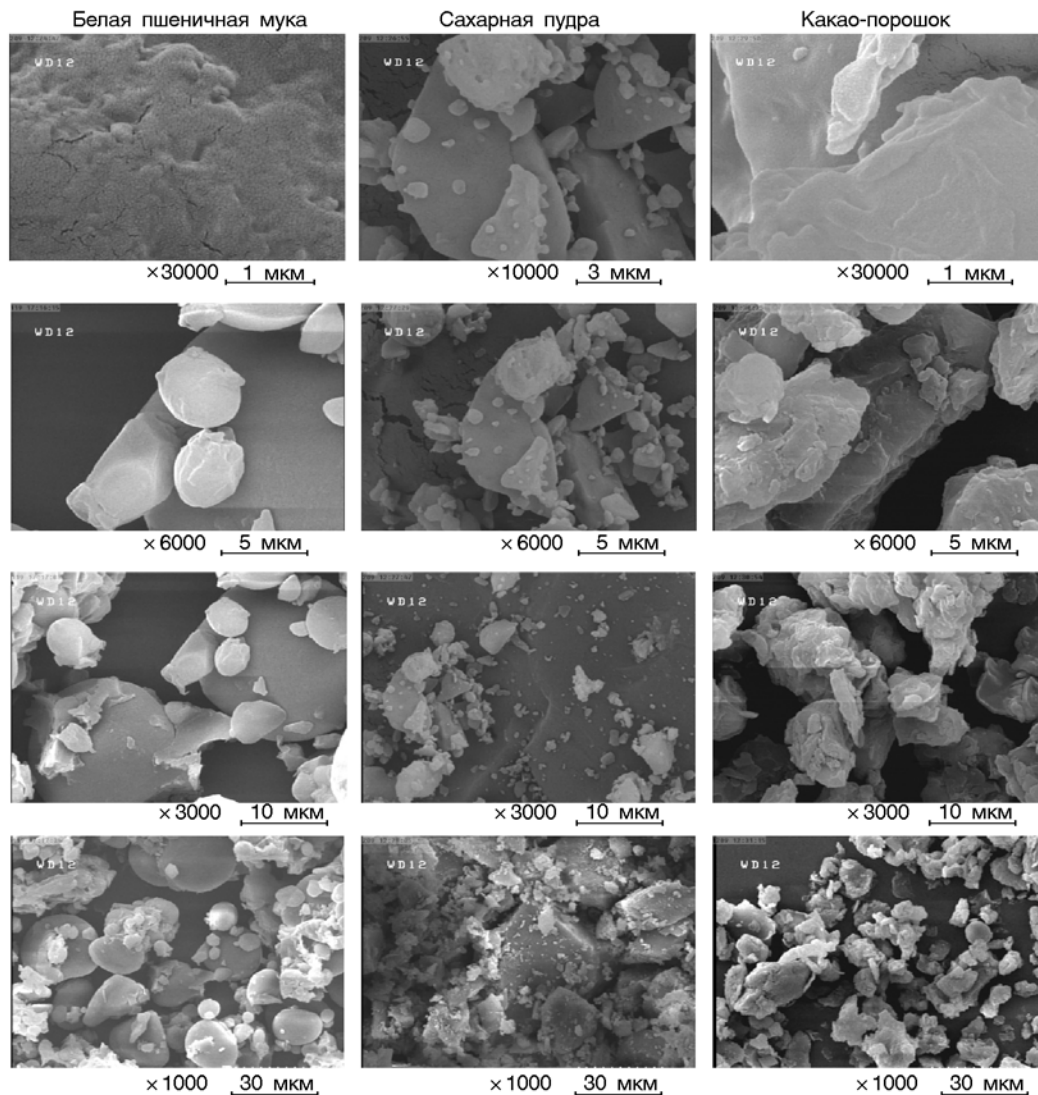


Рис. 2. Фотографии белой пшеничной муки, сахарной пудры и какао-порошка, сделанные с помощью сканирующего электронного микроскопа при различном увеличении

от температуры. Отметим, что при проведении ТГ-анализа температура сама по себе является функцией времени, что видно из уравнения (3). Следовательно, изменение температуры образца в результате экзотермических или эндотермических реакций в процессе пиролиза не учитывается.

Потеря массы образцов обусловлена процессами сушки и пиролиза. Пиролиз протекает в несколько стадий, которые можно идентифицировать по ДТГ-кривой, каждый минимум на которой соответствует определенной стадии. По ТГ- и ДТГ-кривым для каждой стадии методом наименьших квадратов определяли температуру в начале (T_i) и конце (T_f) ста-

дии, энергию активации E и предэкспоненциальный множитель A . Все эти характеристические параметры представлены в табл. 3–5. Погрешность расчетов определяли по отклонению от линии регрессии (см. в табл. 3–5 значения критерия R^2) [14, 15].

На рис. 4 приведены результаты ТГ-анализа образцов. Видно, что процесс сушки всех исследуемых материалов продолжается примерно от 50 до 190 °С. После этого начинается процесс пиролиза (рис. 4,а). По его окончании максимальную по сравнению с другими материалами массу зольного остатка имеет какао-порошок, что свидетельствует о его наименьшей склонности к пиролизу.

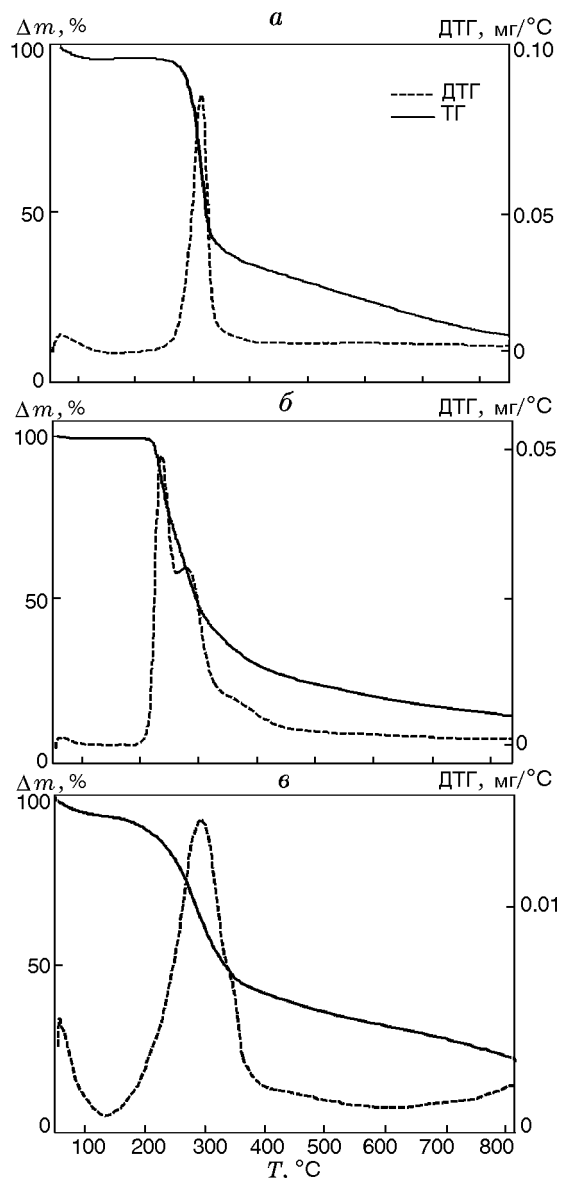


Рис. 3. Результаты ТГ- и ДТГ-анализа белой пшеничной муки (а), сахарной пудры (б), какао-порошка (в), полученные при скорости нагрева $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$

Согласно ДТГ-кривым разложение всех исследованных в работе органических материалов протекает в три стадии (не считая стадии сушки). Рис. 4, б позволяет проследить их.

(а) Белая пшеничная мука. Первая стадия соответствует выходу влаги и продолжается приблизительно до $163\text{ }^{\circ}\text{C}$. Вторая стадия в интервале температуры $163 \div 396\text{ }^{\circ}\text{C}$, сопровождающаяся крутым пиком, соответствует выходу легких летучих компонентов при разложении целлюлозы, и этот процесс доминирует над

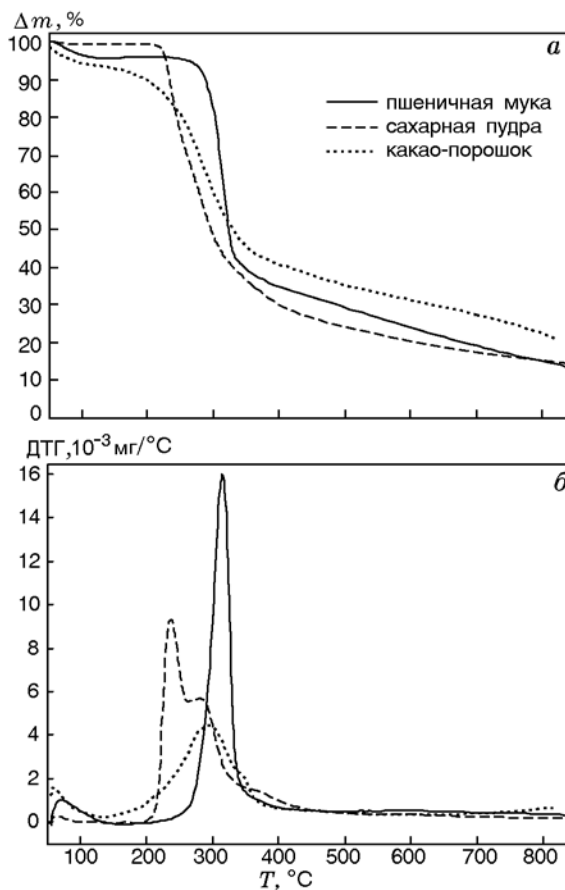


Рис. 4. Сравнение результатов ТГ- и ДТГ-анализа исследованных материалов

пиролизом гемицеллюлозы и лигнина. Третья стадия соответствует выходу тяжелых летучих компонентов. Этот процесс обусловлен, как правило, разложением лигнина, протекает медленно и в широком интервале температуры [16, 17].

(б) Сахарная пудра. Процесс сушки наблюдается в период нагрева от 50 до $186\text{ }^{\circ}\text{C}$. Выход летучих компонентов отчетливо состоит из трех стадий. В диапазоне температуры $186 \div 337\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит выход легких летучих соединений (разложение гемицеллюлозы и целлюлозы). Первый (низкотемпературный) пик вызван разложением гемицеллюлозы (он обычно присутствует при анализе образцов биомассы), второй — разложением целлюлозы. Перекрывание этих пиков обусловлено наличием неорганических соединений в образце, которые катализируют термическое разложение материала [18, 19]. Завершающая стадия соответствует разложению лигнина, которое начина-

Таблица 3
Кинетические параметры по данным ТГ-анализа для белой пшеничной муки, $H = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$

| Стадия | $T_i, \text{ }^\circ\text{C}$ | $T_f, \text{ }^\circ\text{C}$ | $m_i, \text{ мг}$ | $m_f, \text{ мг}$ | $\Delta\alpha, \%$ | $E, \text{ Дж/моль}$ | $A, \text{ с}^{-1}$ | R^2 |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------|----------------------|-------|
| 1 | 50 | 162.87 | 5.2500 | 5.0470 | 3.85 | 73 583 | $5.73 \cdot 10^8$ | 0.921 |
| 2 | 162.87 | 396.04 | 5.0470 | 1.8447 | 60.99 | 164 352 | $2.87 \cdot 10^{12}$ | 0.957 |
| 3 | 396.04 | 850 | 1.8447 | 0.6826 | 22.14 | 56 472 | 4.90 | 0.966 |

Таблица 4
Кинетические параметры по данным ТГ-анализа для сахарной пудры, $H = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$

| Стадия | $T_i, \text{ }^\circ\text{C}$ | $T_f, \text{ }^\circ\text{C}$ | $m_i, \text{ мг}$ | $m_f, \text{ мг}$ | $\Delta\alpha, \%$ | $E, \text{ Дж/моль}$ | $A, \text{ с}^{-1}$ | R^2 |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------|----------------------|-------|
| 1 | 50 | 186.08 | 5.2500 | 5.2380 | 0.22 | — | — | — |
| 2 | 186.08 | 261.13 | 5.2380 | 3.6671 | 30.08 | 278 394 | $3.79 \cdot 10^{26}$ | 0.980 |
| 3 | 261.13 | 337.01 | 3.6671 | 2.0408 | 30.14 | 142 252 | $1.03 \cdot 10^{11}$ | 0.910 |
| 4 | 337.01 | 529.17 | 2.0408 | 1.2012 | 16.05 | 78 962 | $3.40 \cdot 10^3$ | 0.892 |
| 5 | 529.17 | 850 | 1.2012 | 0.7470 | 9.04 | 88 499 | 168.96 | 0.930 |

Таблица 5
Кинетические параметры по данным ТГ-анализа для какао-порошка, $H = 10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}^{-1}$

| Стадия | $T_i, \text{ }^\circ\text{C}$ | $T_f, \text{ }^\circ\text{C}$ | $m_i, \text{ мг}$ | $m_f, \text{ мг}$ | $\Delta\alpha, \%$ | $E, \text{ Дж/моль}$ | $A, \text{ с}^{-1}$ | R^2 |
|--------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|--------------------|----------------------|---------------------|-------|
| 1 | 50 | 131.44 | 3.1100 | 2.9150 | 6.27 | 48 440 | $1.38 \cdot 10^5$ | 0.828 |
| 2 | 131.44 | 483.75 | 2.9150 | 1.1586 | 56.48 | 52 422 | 266.59 | 0.978 |
| 3 | 483.75 | 850 | 1.1586 | 0.6577 | 16.11 | 77 142 | 40.20 | 0.962 |

ется при $337 \text{ }^\circ\text{C}$ и продолжается до конца пиролиза образца.

(в) Какао-порошок. Выход влаги происходит в интервале температуры $50 \div 132 \text{ }^\circ\text{C}$. В отличие от других материалов, на ДТГ-кривой какао-порошка острых максимумов не наблюдается, поскольку процесс пиролиза какао медленный и непрерывный. Фактически, целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин пиролизуются одновременно в широком интервале температуры ($132 \div 484 \text{ }^\circ\text{C}$). Последняя стадия связана с пиролизом оставшейся части лигнина.

Условия проведения экспериментов

Поскольку целью настоящей работы являлось моделирование процесса пиролиза (а не горения), в качестве окружающего газа при проведении ТГ-анализа использовался инертный газ (азот). Тем самым в процессе пиролиза не происходило окисления. Различие между окислительной (воздух) и неокислительной средой (азот) состоит в том, что при проведении эксперимента в окислительной среде появляется до-

полнительный пик на ДТГ-кривой, связанный с процессом горения. Следовательно, по результатам экспериментов в неокислительной среде (азоте) нельзя определить условия зажигания.

Для проверки точности используемой системы ТГ-анализа были проведены эксперименты с частицами ликоподия. Полученные результаты полностью совпали с данными других авторов [20, 21] (рис. 5, а). Эксперименты с образцами белой пшеничной муки и какао-порошка повторяли по три раза, для сахарной пудры — пять раз, поскольку в последнем случае при каждом измерении наблюдалось незначительное различие данных на стадии сушки. Для всех материалов термогравиметрические данные в каждом опыте удовлетворительно согласуются между собой. В данной работе представлены осредненные по всем экспериментам результаты ТГ-анализа для каждого материала.

Для проверки точности элементного анализатора (CNHSO) использовали сульфаниловую кислоту ($\text{C}_6\text{H}_7\text{NO}_3\text{S}$). Эксперимент по

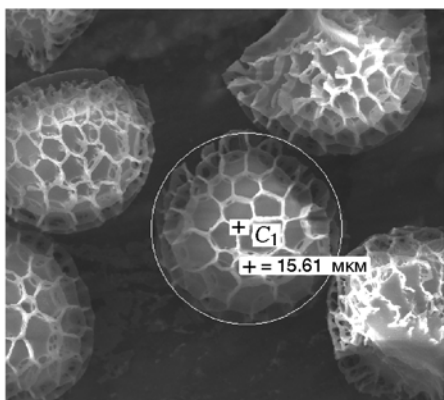
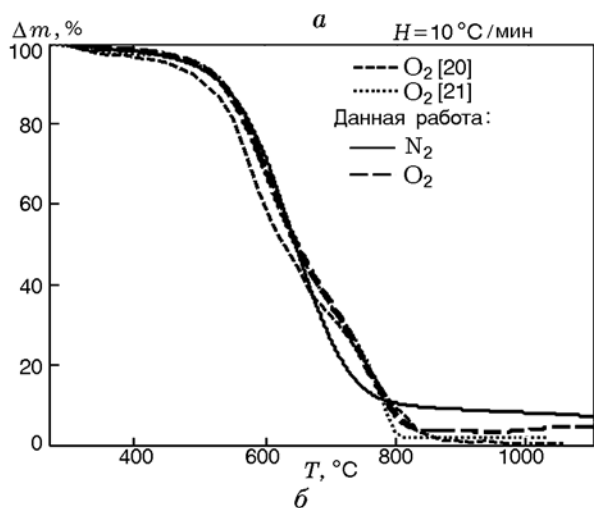


Рис. 5. Результаты ТГ-анализа ликоподия (а) и фотографии его частиц (б), полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа

определению элементного состава повторяли дважды для каждого материала, результаты обоих экспериментов хорошо согласуются между собой для всех исследованных материалов.

Для проверки точности определения размеров по фотографиям, полученным с использованием СЭМ, предварительно были сфотографированы частицы ликоподия как тестового образца (рис. 5, б). Результаты оказались в полном согласии с полученными ранее в работах [20–23].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 6 представлены зависимости $\log(k)$ от температуры на каждой стадии пиролиза для всех материалов. Видно, что одно и то же соединение независимо от того, в каком материале оно находится, имеет одну и ту же константу скорости соответствующего процесса, в

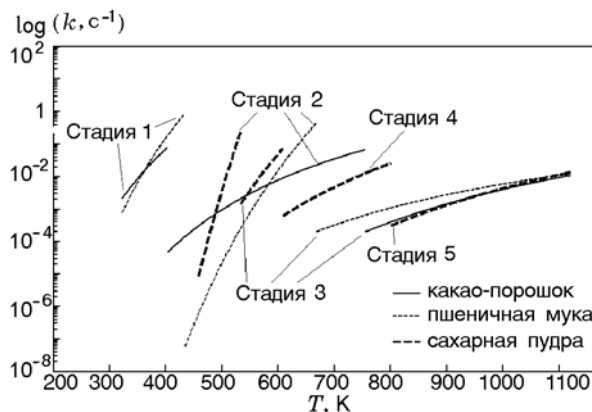


Рис. 6. Зависимость $\log(k)$ от температуры

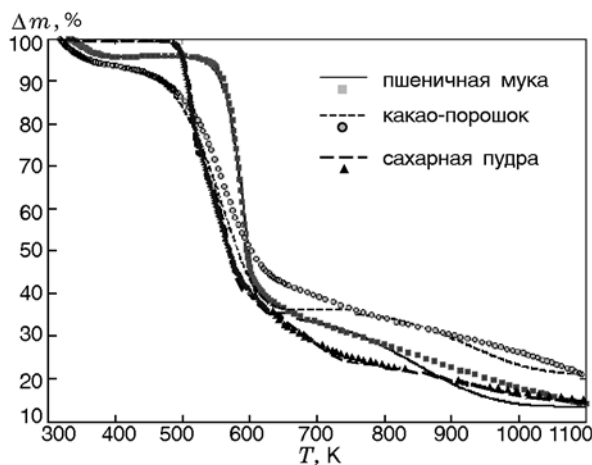


Рис. 7. Зависимость потери массы от температуры. Результаты эксперимента (точки) и расчета с использованием полученных термокинетических констант (линии)

частности, это касается выхода влаги и пиролиза лигнина.

Для оценки точности нашей модели были рассчитаны зависимости потери массы от температуры с использованием термокинетических констант. Эти зависимости удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными ТГ-анализа (рис. 7).

В данной работе в качестве критерия для сравнения взрываемости материалов использовалось среднее значение скорости пиролиза. Для расчета этой величины правую часть уравнения (16) необходимо представить в виде суммы нескольких интегралов в зависимости от физических свойств материала. Выра-

Таблица 6
Средняя скорость пиролиза и критерий взрываемости

| Материал | Скорость пиролиза, мкг/с | | K_{st} , бар·м/с [4] |
|----------------------|--------------------------|----------------|------------------------|
| | на влажную массу | на сухую массу | |
| Белая пшеничная мука | 0.933 | 0.890 | 139 |
| Сахарная пудра | 0.928 | 0.927 | 154 |
| Какао-порошок | 0.501 | 0.461 | 128 |

жения для средней скорости пиролиза порошка какао из расчета на влажную (*wet*) и сухую (*dry*) массу выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{wet} &= \\ &= -\left\{ \int_{t_{init}}^{t_{dry}} \left[A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) (m - m_f) \right] dt + \right. \\ &+ \int_{t_{dry}}^{t_{pyr1}} \left[A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (m - m_f) \right] dt + \\ &+ \left. \int_{t_{pyr1}}^{t_{fin}} \left[A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (m - m_f) \right] dt \right\} / \Delta t, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \left(\frac{dm}{dt}\right)_{dry} &= \\ &= -\left\{ \int_{t_{dry}}^{t_{pyr1}} \left[A_2 \exp\left(-\frac{E_2}{RT}\right) (m - m_f) \right] dt + \right. \\ &+ \left. \int_{t_{pyr1}}^{t_{fin}} \left[A_3 \exp\left(-\frac{E_3}{RT}\right) (m - m_f) \right] dt \right\} / \Delta t \end{aligned}$$

(пределы интегрирования: *init* — начальное, *dry* — сушка, *pyr1* — пиролиз 1, *fin* — конечное).

Если для сопоставления взрываемости рассматриваемых материалов использовать только ТГ-кривые (из расчета на влажную массу), то можно сделать ошибочный вывод о том, что наибольшей взрываемостью обладает белая пшеничная мука. Однако, как показал расчет [4] на сухую массу, наибольшую способность к взрыву проявляет сахарная пудра. Следовательно, в качестве критерия сравнения взрываемости материалов необходимо использовать среднюю скорость пиролиза из расчета на сухую массу.

Из табл. 6 видно, что при пиролизе сухих материалов наибольшую среднюю скорость имеет сахарная пудра, наименьшую — какао-порошок, скорость белой пшеничной муки близка к сахару. Это полностью согласуется с данными Национальной ассоциации противопожарной защиты [4].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В качестве критерия для сравнения взрываемости белой пшеничной муки, сахарной пудры и какао-порошка взята средняя скорость их пиролиза, являющаяся мерой летучести материалов. Установлено, что способность к взрыву уменьшается в ряду: сахарная пудра, белая пшеничная мука, какао-порошок.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Proust C.** Dust explosions in pipes: a review // J. Loss Prevent. Process Ind. — 1996. — V. 9 — P. 267–277.
2. **National Fire Protection Association (NFPA).** Industrial Fire Hazards Handbook. — 3rd ed. — NFPA Inc., 1990.
3. **Abbasi T., Abbasi S. A.** Dust explosions—Cases, causes, consequences, and control // J. Hazard. Mater. — 2007. — V. 140. — P. 7–44.
4. **National Fire Protection Association (NFPA).** NFPA 61: Standard for the Prevention of Fires and Dust Explosions in Agricultural and Food Processing Facilities. — 2013. — <http://www.nfpa.org>.
5. **Бидабади М., Рахбари А.** Моделирование горения частиц ликоподия с учетом различия температур газа и частиц // Физика горения и взрыва. — 2009. — Т. 45, № 3. — С. 49–57.
6. **Bidabadi M., Haghiri A., Rahbari A.** The effect of lewis and Damkohler numbers on the flame propagation through micro-organic dust particles // Intern. J. Therm. Sci. — 2010. — V. 49. — P. 534–542.

7. **Haghiri A., Bidabadi M.** Modeling of laminar flame propagation through organic dust cloud with thermal radiation effect // Intern. J. Therm. Sci. — 2010. — V. 49. — P. 1446–1456.
8. **Bidabadi M., Rahbari A.** Novel analytical model for predicting the combustion characteristics of premixed flame propagation in lycopodium dust particles // J. Mech. Sci. Technol. — 2009. — V. 23. — P. 2417–2423.
9. **Rath J., Staudinger G.** Cracking reactions of tar from pyrolysis of spruce wood // Fuel. — 2001. — V. 80. — P. 1379–1389.
10. **Dung Tran Q., Rai C.** A kinetic model for pyrolysis of Douglas fir bark // Fuel. — 1978. — V. 57. — P. 293–298.
11. **Doyle C. D.** Series approximations to the equation of thermogravimetric data // Nature. — 1965. — V. 207. — P. 290–291.
12. **Flynn J. H.** The «temperature integral» — its use and abuse // Thermochim. Acta. — 1997. — V. 300. — P. 83–92.
13. **Vyazovkin S., Wight C. A.** Model-free and model-fitting approaches to kinetic analysis of isothermal and nonisothermal data // Thermochim. Acta. — 1999. — V. 340. — P. 53–89.
14. **Slopiecka K., Bartocci P., Fantozzi F.** Thermogravimetric analysis and Kinetic study of poplar wood Pyrolysis // Appl. Energy. — 2012. — V. 97. — P. 491–497.
15. **Zhou L., Wang Y., Huang Q., Cai J.** Thermogravimetric characteristics and kinetic of plastic and biomass blends co-pyrolysis // Fuel Proces. Technol. — 2006. — V. 87. — P. 963–969.
16. **Kastanaki E., Vamvuka D., Grammelis P., Kakaras E.** Thermogravimetric studies of the behavior of lignite-biomass blends during devolatilization // Fuel Proces. Technol. — 2002. — V. 77–78. — P. 159–166.
17. **Evans R. J., Milne T. A.** Molecular characterization of the pyrolysis of biomass. 1. fundamentals // Energy and Fuels. — 1987. — V. 1. — P. 123–137.
18. **Várhegyi G., Antal M. J., Szekely T., Till F., Jakab E.** Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 1. Avicel cellulose in the presence and absence of catalysts // Energy and Fuels. — 1988. — V. 2. — P. 267–272.
19. **Várhegyi G., Antal M. J., Szekely T., Till F., Jakab E.** Simultaneous thermogravimetric-mass spectrometric studies of the thermal decomposition of biopolymers. 2. Sugar cane bagasse in the presence and absence of catalysts // Energy and Fuels. — 1988. — V. 2. — P. 273–277.
20. **Han O. S., Yashima M., Matsuda T., Matsui H., Miyake A., Ogawa T.** Behavior of flames propagating through lycopodium dust clouds in a vertical dust // J. Loss Prevent. Process Ind. — 2000. — V. 13. — P. 449–457.
21. **Zivcova Z., Gregorova E., Pabst W.** Porous alumina ceramics produced with Lycopodium spores as pore-forming agents // J. Mater. Sci. — 2007. — V. 42. — P. 8760–8764.
22. **Mason W. E., Wilson M. J. G.** Laminar flame of lycopodium dust in air // Combust. Flame. — 1967. — V. 11. — P. 195–200.
23. **Eckhoff R. K.** Dust explosions in the process industries. — 2nd ed. — Oxford: Butterworth Heinemann, 1997.

*Поступила в редакцию 17/IV 2013 г.,
в окончательном варианте — 21/X 2013 г.*
