

УДК 656.073.436

DOI 10.47049/2226-1893-2024-202-211

**ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕРМІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ
ТА УМОВ САМОЗАЙМАННЯ НЕБЕЗПЕЧНОГО ВАНТАЖУ КОПРИ**

М.В. Шестакова

к.х.н., доцент кафедри «Безпека життєдіяльності, екологія і хімія»

ORCID ID: 0009-0005-9980-8038

e-mail: marshe2004@ukr.net

О.Б. Ляшенко

к.т.н., професор кафедри «Безпека життєдіяльності, екологія і хімія»

ORCID ID: 0000-0001-7164-4821

Р.Ю. Іванова

к.х.н., доцент кафедри «Безпека життєдіяльності, екологія і хімія»

ORCID ID: 0009-0003-1172-5373

О.О. Шпота

асистент кафедри «Безпека життєдіяльності, екологія і хімія»

ORCID ID: 0009-0004-9785-966X

С.М. Перетяка

к.т.н., доцент кафедри «Безпека життєдіяльності, екологія і хімія»

ORCID ID: 0000-0003-4058-4525

Одеський національний морський університет, Одеса, Україна

***Анотація.** За допомогою термогравіметричного методу аналізу вивчено термічні властивості небезпечного вантажу копри.*

Встановлено температурні інтервали основних термічних перетворень вантажу та температура його самозаймання.

Дослідження критичних умов самозаймання копри дозволило встановити основні етапи виникнення горіння в масі вантажу та температури, при яких вони відбуваються.

Зроблено висновки щодо безпечного перевезення копри морем.

***Ключові слова:** копра, небезпечний вантаж, термогравіметричний аналіз, термічна нестійкість, температура самозаймання, саморозігрів.*

UDC 656.073.436

DOI 10.47049/2226-1893-2024-2-202-211

**STUDY OF THERMAL PROPERTIES
AND SELF-IGNITION CONDITIONS OF DANGEROUS CARGO COPRA**

M. Shestakova

Ph.D, Associate Professor of the Department «Life Safety, Ecology and Chemistry»
ORCID ID: 0009-0005-9980-8038

O. Lyashenko

Ph.D, Professor of the Department «Life Safety, Ecology and Chemistry»
ORCID ID: 0000-0001-7164-4821

R. Ivanova

Ph.D, Associate Professor of the Department «Life Safety, Ecology and Chemistry»
ORCID ID: 0009-0003-1172-5373

O. Shpota

Assistant of the Department «Life Safety, Ecology and Chemistry»
ORCID ID: 0009-0004-9785-966X

S. Peretyaka

Ph.D, Associate Professor of the Department «Life Safety, Ecology and Chemistry»
ORCID ID: 0000-0003-4058-4525

Odesa National Maritime University, Odesa, Ukraine

Abstract. *Using the thermogravimetric method of analysis, the thermal properties of the dangerous cargo copra were studied.*

The temperature intervals of the main thermal transformations of the cargo and its spontaneous ignition temperature have been determined.

The study of the critical conditions of copra self-ignition made it possible to determine the main stages of the combustion occurrence in the cargo mass and the temperature at which they occur.

The conclusions were made regarding the safe transportation of copra by sea.

Keywords: *copra, dangerous cargo, thermogravimetric analysis, thermal instability, spontaneous ignition temperature, self-heating.*

Вступ. Копра – один з основних традиційних продуктів, які отримують з кокосів. Вона являє собою висушену м'якоть горіхів кокосової пальми. Копра містить у середньому 5,8 % води, 67 % жиру; 165 % вуглеводів 89 % білка [1, 2].

Як масляниста сировина копра має ряд особливостей: неоднорідність шматків за розмірами та конфігурацією, вміст маслянистого пилу (5-10 % від маси), що

утворюється внаслідок псування копри личинками комах-шкідників, велика забрудненість у результаті обробки плодів пальми.

Копра гігроскопічна, її вологість різко зростає у вологому повітрі. При підвищенні вологості в копрі сильно розвиваються процеси життєдіяльності комах, внаслідок чого можливе її біологічне самонагрівання (до 70-75 °C) [2].

У 2023 року вартість світового експорту копри становила 148-150 мільйонів доларів. Щорічно морем перевозяться десятки тисяч тонн цього вантажу. В умовах морських перевезень копра піддається самозайманню, тому згідно з Рекомендаціями ООН цей вантаж віднесено до підкласу 4,2 (№ ООН 1363) [3]. До цього підкласу відносять речовини, що самонагріваються, і вироби, що містять такі речовини: речовини, включаючи суміші і розчини, вироби, які при контакті з повітрям без підведення енергії ззовні здатні до самонагрівання. Потрібно відмітити, що ці речовини запалюються тільки у великих кількостях (кілограми) і лише через тривалі періоди часу (години або дні) [4].

Можливість виникнення пожежонебезпечної ситуації на судні диктує необхідність детального вивчення термічних властивостей копри та умов виникнення її самозаймання з метою оптимізації умов безпечного перевезення цього вантажу. До того ж, як показав аналіз літературних даних [1; 2; 5-7], відомості про термічні властивості та характеристики копри розрізнені та суперечливі. Це також вимагає більш детального вивчення та аналізу небезпечних властивостей цього вантажу.

Мета статті полягає в вивченні термічних властивостей небезпечного вантажу копри, встановленні температурних інтервалів основних термічних перетворень Вантажу та температури його самозаймання, визначенні критичних умов самозаймання копри.

Викладення основного матеріалу. Термогравіметричне дослідження проводили на дериватограф системи Paulik-Paulik-Egday, модель Q 1000 в інтервалі температур 20-500 °C. Як стандарт служив $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Зразки індонезійської копри брали не більше 200-400 мг. Швидкість нагріву становила в середньому 10 град/хв, чутливість ДТА-1/10 та ДТГ-1/5 від максимальної чутливості. Помилка у визначенні інтервалу температур спостережуваних перетворень при нагріванні зразка не перевищувала ± 5 °C. Фіксували значення температур T_0 – температура, що відповідає початку відхилення кривої ДТА від «нульового» положення, і T_m – температура, що відповідає максимальному відхиленню кривої ДТА. При віднесенні ефектів перетворення використовували значення T_m .

Результати проведеного аналізу наведено в таблиці 1 та на рис. 1, де наведено віднесення термoeфектів, що спостерігаються при термолізі, та показані термогравіграми копри з товарною вологістю 4,3 % (рис. 1 а) і з вологістю 3 % (рис. 1 б).

Таблиця 1

*Результати термічного аналізу зразків індонезійської копри
з товарною вологістю 4,3% і з вологістю 3%*

Копра	Температурний проміжок, T_0-T_m , °C	Зменшення маси, %	Віднесення термо ефектів
Зразок з товарною вологістю 4,3%	60-110	10	Втрата вологи та легколетких речовин
	230-320	58	Екзоефект початку самозаймання
	325-360	68	Екзоефект горіння зразку та окислення продуктів термолізу
	370-400	77	Топлення твердих залишків зразку
	410-465	83	Топлення твердих залишків зразку
Зразок з вологістю 3%	80-110	8	Втрата вологи та легколетких речовин
	215-305	68	Екзоефект початку самозаймання
	310-335	70	Екзоефект горіння зразку
	340-385	77	Окислення продуктів термолізу
	390-436	80	Топлення твердих залишків зразку
	450-465	89	Топлення твердих залишків зразку

Як видно з наведених результатів, процеси термічного розкладу починаються вже при 60 °C і супроводжуються втратою маси та значним ендоефектом. Це пояснюється втратою вологи та легколетких речовин, що підтверджується розрахунком масової частки втрат (у %) від маси зразка. При цьому в більш вологому зразку втрата маси починається раніше, ніж у сухому.

При температурі 110-130 °C ендотермічні процеси припиняються та починаються значні екзотермічні процеси, про що свідчить перебіг кривих на дериватограмах. У температурному інтервалі 230-360 °C для товарного зразка (рис. 1 а) та 215-335 °C для сухого зразка (рис. 1 б) протікають значні екзотермічні процеси, що супроводжується основною втратою маси (до 70 %). У центрі зразків температура досягає 600 °C та вище, що свідчить, що у зразку сталося самозаймання. Екзотермічним ефектам відповідають процеси окислення копри та продуктів її термодеструкції. Весь процес перетворень у копрі завершується до 400-450 °C. Два останні ендотермічні ефекти пояснюються топленням твердих залишків зразків.

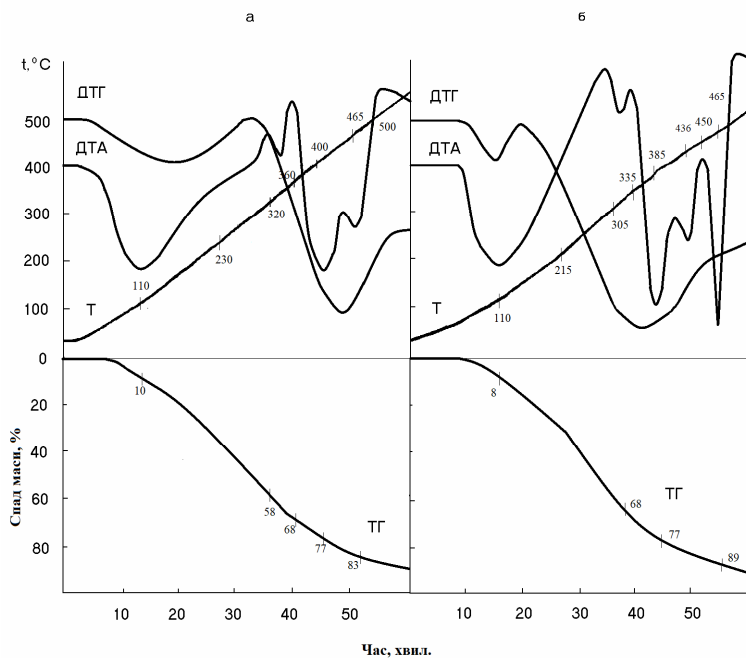


Рис. 1. Термогравіграми копри:
а – термогравіграма копри з товарною вологістю;
б – термогравіграма висушеної копри

Слід зазначити, що екзотермічні піки на термограмі сухої копри зрушені у бік нижчих температур середовища на 15-25 °С.

Таким чином, термографічний аналіз дозволив встановити, що температура самозаймання копри 200-220 °С.

Наступне завдання дослідження полягало у визначенні критичної температури самонагрівання. Температуру самонагрівання визначали за методикою [8]. Сутність методу полягає у виявленні екзотермічного ефекту в центрі зразка при нагріванні копри в термостаті при постійній температурі середовища, що незначно перевищує температуру самонагрівання.

Подрібнену копру поміщали у термостат у металевих ємностях (70x70x70 мм). У центр зразка на поверхні ємності поміщали термопари (Cr-Al). На основі термічного аналізу в термостаті встановлювали температуру 140 °С (основні екзотермічні процеси в копрі розвивалися при температурі вище 110 °С).

Нагрівання вели до моменту вирівнювання температур у центрі зразка та на поверхні. На цей момент температура в масі зразка значно перевищувала температуру середовища. Спостерігався саморозігрів зразків – температура в центрі піднімалася до 250-320 °С у різних дослідах.

Зміну температури в центрі зразка копри наведено в таблиці 2.

Таблиця 2

Зміна температури в центрі зразка копри при визначенні умов самонагрівання

τ , год	t , °С	T , К	$\ln T$
0,1	29,0	302	5,71
0,4	66,5	339,5	5,83
0,6	89,0	362,0	5,89
0,8	104,1	377,1	5,93
1,1	120,4	393,4	5,97
1,5	129,2	402,2	5,99
1,9	137,9	410,9	6,01
2,2	144,2	417,2	6,03
2,5	149,2	422,2	6,04
4,2	163,0	436,0	6,07
5,9	204,4	477,4	6,17

За результатами експерименту отримано криву зміни температури T у центрі зразка в часі (τ). Графічна залежність $\ln(T, K) = f(\tau)$ показана на рис. 2. Температура, що відповідає точці на кривій, в якій починається прогресуюче відхилення побудованої кривої від прямої лінії, проведеної через початкову ділянку кривої прогрівання, вважається температурою самонагрівання [5].

Як бачимо на рис. 2. для копри в шматках можна прийняти температуру самонагрівання 85 °С (358 К). На дериватограмі цій температурі відповідає початок ендотермічного піку. Пояснюється цей факт тим, що в початковий період виділяється незначна кількість тепла, яка витрачається на видалення води та легколетких продуктів, і лише після завершення цих процесів починається накопичення тепла у зразку, про що свідчить підвищення температури у центрі зразків.

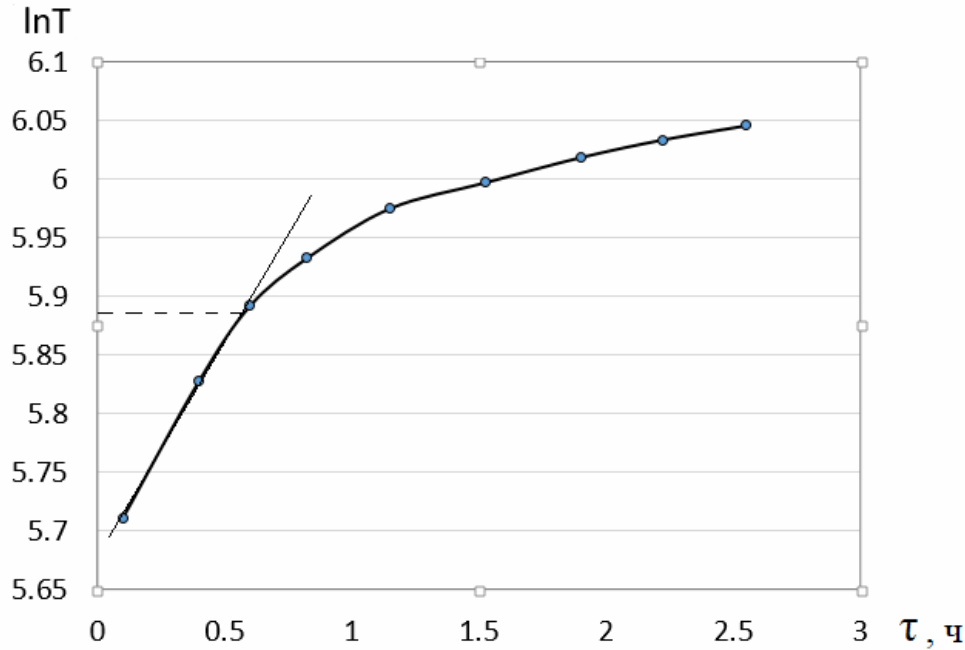


Рис. 2. Зміна температури у центрі зразка копри в часі

За такої ж температури вдалося відтворити самозаймання копри. У термостат, де була встановлена температура 85 °С, поміщалися поруч дві ємності з копрою. У центр кожної з них і між ними поміщалися термопари в тому місці, де найбільш ймовірно скупчення легколетких продуктів розкладання копри. При вказаній температурі зразки витримували кілька діб. На третю добу відбулося самозаймання копри. Як показали термограмми процесу, насамперед почалося різке підвищення температури у навколишньому середовищі поблизу зразків копри. З невеликою затримкою відбулося різке наростання температури у центрі зразків, де температура досягала 400 °С. Отже, на початку відбулося самозаймання легколетких продуктів термічного розкладу копри, та потім займання всієї маси зразка. Дослідження критичних умов самозаймання копри проводили за методикою [9]. У ізотермічне середовище термостата поміщали подрібнену копру в ємностях з мідної сітки (35x35x35 мм, 70x70x70 мм, 100x100x100 мм). У зразки поміщали три термопари; в центрі, на радіусі та біля стінки ємності. У термостаті встановлювали температуру від 150 °С до 200 °С з інтервалом в 10 градусів. У кожному досліді через ~2 години температура в центрі зразка, а потім у всій масі, ставала рівною температурі середовища.

Через 6-8 годин після цього в зразку встановлювалося температурне поле: найвища температура в центрі і найнижча біля стін ємності. У масі копри починався саморозігрів. При наростанні температури в масі спостерігалось інтенсивне окислення та розкладання з виділенням рідких маслянистих речовин, диму та запаху гару. Температура досить швидко росла, проходила через максимум 320-400 °С і починала дуже повільно знижуватися.

Залежно від рівня температури у термостаті в центрі зразка і відповідно у двох інших точках температура змінювалася, висота піку була різною. Якщо температура навколишнього середовища була близько 230 °С, то в результаті самозаймання в зразку температура розвивалася до 500 °С і вище.

Значною мірою від зовнішньої температури залежить період індукції. Чим вище температура середовища, тим менший період індукції та інтенсивніше протікає процес. Після завершення процесу, навіть якщо температура в центрі зразка була близько 300 °С, в кошику залишався залишок, що був сумішшю сильно обуглених шматочків і золи, співвідношення яких по масі змінювалося в залежності від умов досліду.

Однак в жодному експерименті не мало місце полум'яне горіння. У всіх випадках спостерігалось інтенсивне тління. Тільки в відкритому полум'ї копра давала стійке полум'яне горіння. Самозаймання твердих волокнистих матеріалів, що виникає в результаті самонагрівання в тепловому центрі зразка рідко супроводжується появою полум'я. Зазвичай самозаймання проявляється у формі тління, що є безполум'яним горінням твердої речовини при нестачі кисню в зоні горіння [10]. Саме таке явище мало місце у всіх дослідах з дослідження термічної нестійкості копри.

При температурі тління в осередку самозаймання сумарна концентрована теплова енергія реакції окислення копри досягала такого рівня, при якому передається необхідна енергія активації новим шарам молекул по фронту горіння. Таким чином, створювався процес стійкого горіння копри в осередку самозаймання.

Висновки. При дослідженні термічних властивостей копри було визначено температуру самонагрівання 85 °С, яка може розглядатися як критична температура, при якій може починатися саморозігрів вантажу, що призведе до самозаймання копри в транспортних умовах. Тобто це мінімальна температура, при якій можливе теплове самозаймання копри та виникнення горіння. При цьому самозаймання копри зазвичай проявляється у формі тління.

У цілому проведені експерименти дозволяють зробити висновки про те, що при морському перевезенні копри слід дотримуватись обмежень по вологості вантажу, забезпечити достатню вентиляцію в період перевезення, а також обов'язкове витримування вантажу перед завантаженням з метою зниження вологості вантажу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Grimwood B.E., Ashman F., Dendy D., Jarman C.G., Little E., Timmins W.H. *Coconut Palm Products* – Rome.: Food & Agriculture Org. 1975. 261 p.
2. *Recommendations on the transport of dangerous goods.* – United Nations, New York and Geneva, 2019. 470 p.
3. Gabrielova T., Lytvynenko S., Ivannikova V., Lytvynenko L., Borets I. *Cargo Science and Logistics.* Kyiv: Publishing House «Condor», 2020. 268 p.
4. Guarte R.C., Muhlbauer W., Kellert M. *Drying characteristics of copra and quality of copra and coconut oil // Postharvest Biology and Technology.* 1996. V. 9, № 3. P. 361-372. DOI:10.1016/S0925-5214(96)00032-4
5. Kumar P.G., Lakshmi N., Deena C., Bhavani B., Kumar R. *Copra oil: chemistry, production. An extensive review on Indian specifications and functional aspects // Ukrainian Journal of Food Science.* 2018. V. 6, № 1. P. 32-45. DOI: 10.24263/2310-1008-2018-6-1-6
6. Thiruchelvam, T., Nimal D.A.D., Upali S. *Comparison of quality and yield of copra produced processed in CRI improved kiln drying and sun drying // Journal of Food Engineering.* 2007. V. 78, № 4. P. 1446-1451. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.01.016
7. Трегубов Д.Г., Тарахно О.В. *Термографические исследования склонности твердых веществ к самонагреванию // Проблемы пожарной безопасности.* 2003. № 14. С. 195-200.
8. Тарахно О.В., Жернокльов К.В., Трегубов Д.Г., Остапенко В.С. *Теорія розвитку та припинення горіння.* – Харків: Вид-во ун-ту цивільного захисту України, 2007. 252 с.
9. Prasoorn Singh S. *An Investigation into Spontaneous Heating Characteristics of Coal and its Correlation with Intrinsic Properties.* National Institute of Technology, Rourkela, 2014. 56 p.

REFERENCES

1. Grimwood B.E., Ashman F., Dendy D., Jarman C.G., Little E., Timmins W.H. *Coconut Palm Products* – Rome.: Food & Agriculture Org. 1975. 261 p.
2. *Recommendations on the transport of dangerous goods.* – United Nations, New York and Geneva, 2019. 470 p.
3. Gabrielova T., Lytvynenko S., Ivannikova V., Lytvynenko L., Borets I. *Cargo Science and Logistics.* Kyiv: Publishing House «Condor», 2020. 268 p.
4. Guarte R.C., Muhlbauer W., Kellert M. *Drying characteristics of copra and quality of copra and coconut oil // Postharvest Biology and Technology.* 1996. V. 9, № 3. P. 361-372. DOI:10.1016/S0925-5214(96)00032-4

5. Kumar P.G., Lakshmi N., Deena C., Bhavani B., Kumar R. Copra oil: chemistry, production. An extensive review on Indian specifications and functional aspects // *Ukrainian Journal of Food Science*. 2018. V. 6. № 1. P. 32-45. DOI: 10.24263/2310-1008-2018-6-1-6.
6. Thiruchelvam, T., Nimal D.A.D., Upali S. Comparison of quality and yield of copra produced processed in CRI improved kiln drying and sun drying // *Journal of Food Engineering*. 2007. V. 78. № 4. P. 1446-1451. DOI:10.1016/j.jfoodeng.2006.01.016.
7. Tregubov D.G., Tarachno O.V. Termographicheskyye issledovaniya sklonnosti tverdych veshstv k samonagrevaniyu // *Problemy pogarnoy bezopasnosti*. 2003, № 14. P. 195-200.
8. Tarachno O.V., Gernoklev K.V., Tregubov D.G., Ostapenko V.E. Toeriya rozvutku ta prupunennya gorinnya. – Charkiv: Vud-vo universitetu zivilnogo zachystu Ukrainu, 2007. 252 p.
9. Prasoon Singh S. An Investigation into Spontaneous Heating Characteristics of Coal and its Correlation with Intrinsic Properties. – National Institute of Technology, Rourkela, 2014. 56 p.

Стаття надійшла до редакції 24.05.2024

Посилання на статтю: Шестакова М.В., Ляшенко О.Б., Іванова Р.Ю., Шпота О.О., Перетяка С.М. Дослідження термічних властивостей та умов самозаймання небезпечного вантажу копри // *Вісник Одеського національного морського університету: Зб. наук. праць*, 2024. № 2 (73). С. 202-211. DOI 10.47049/2226-1893-2024-2-202-211.

Article received 24.05.2024

Reference a journal artic: Shestakova M., Lyashenko O., Ivanova R., Shpota O., Peretyaka S. Study of thermal properties and self-ignition conditions of dangerous cargo copra // *Herald of the Odessa national maritime university: Coll. scient. works*, 2024. № 2 (73). P. 202-211. DOI 10.47049/2226-1893-2024-2-202-211.