

Р. Ш. Еналеев, Ю. С. Чистов, А. Ф. Габидуллин,
Э. Ш. Теляков

МОДЕЛИРОВАНИЕ КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ЗАЖИГАНИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ

Ключевые слова: чрезвычайная ситуация, теория зажигания, критические условия, прогнозирование.

Проведен анализ ключевых положений элементарной тепловой теории зажигания. Построена модель с учетом фазовых превращений, влияния выгорания и объемного поглощения лучистой энергии. Предложено критическое условие зажигания для поверхностного дифференциального объема. Показана применимость модели для определения характеристик зажигания материалов на основе целлюлозы.

Keywords: emergency, ignition theory, critical conditions, predicting.

The analysis of the key points of the thermal ignition fundamental theory was conducted. The model was constructed considering phase transformations, burnout influence and volume absorption of radiant energy. The critical condition of ignition was proposed for surface differential volume. The applicability of the model was shown to determine the ignition characteristics of cellulose based materials.

Введение

В фундаментальной теории теплового зажигания конденсированных систем (КС), созданной Н.Н. Семеновым, Я.Б. Зельдовичем, Д.А. Франк-Каменецким, А.Г. Мержановым, В.Н. Вилюновым, рассматриваются простейшие модели зажигания твердых ракетных топлив без учета фазовых превращений при различных механизмах нагрева.

В настоящее время базовые модели зажигания КС получила дальнейшее развитие применительно к идентификации и прогнозированию свойств теплозащитных материалов, применяемых в аэрокосмических системах.

Однако в отечественных и зарубежных нормативных документах критерии и методы определения критических условий зажигания материалов одежды не представлены.

В последнее время особое внимание уделяется технологии математического моделирования в теории горения. В [1] под руководством академика А.Г. Мержанова предлагается планирование вычислительного эксперимента с целью достижения математической адекватности рассматриваемой теоретической модели и уровнем физико-химического понимания объекта исследования.

Авторами в вычислительном эксперименте установлены зависимости характеристик зажигания от плотности теплового потока для текстильных материалов на основе целлюлозы [2, 3].

Целью данной работы является обоснование инвариантного критерия зажигания и идентификация кинетических параметров основных стадий термического разложения полимерных целлюлозных материалов.

Базовые модели и критерии

Для расчета характеристик зажигания и анализа их зависимости от исходных параметров в тепловой теории зажигания Мержанова и Аверсона [4] рассматривается базовая модель из системы уравнений нестационарной теплопроводности (1) и

гомогенной экзотермической реакции (2) без учета возможных физических и химических факторов. Уравнение распространения тепла для твердофазной тепловой модели зажигания имеет следующий вид:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \nabla^2 T + Qk(T, \eta) + f(x, \tau) \quad (1)$$

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = k(T, \eta) = k_0(1 - \eta)^n \exp(-E/RT) \quad (2)$$

где T – температура; Q – тепловой эффект реакции на ед. объема; k_0 – предэкспонент; η – глубина превращения; n – порядок реакции; c, ρ – теплоемкость и плотность соответственно; λ – коэффициент теплопроводности; $f(x, \tau)$ – мощность объемных источников нехимической природы.

Нелинейное уравнение теплопроводности (1) с химическими источниками тепла аналитического решения не имеет. Все разновидности приближенных методов связаны с различными выражениями для критического условия зажигания, которое получается в результате или физических соображений, или численного решения конкретной задачи.

Согласно методу Аверсона, Барзыкина, Мержанова [5] зажигание наступает тогда, когда скорость теплоприхода от внешнего источника и тепловыделения от химической реакции становятся сравнимыми:

$$q(\tau_3) = Qk_0 \int_0^\infty \exp(-E/RT(x, \tau_3)) dx, \quad (3)$$

где $q(\tau_3)$ – значение потока тепла в момент зажигания; X_R – характерная ширина зоны реакции, на которой скорость тепловыделения уменьшается в e раз по сравнению с максимальной.

Принципиальное значение имеет определение момента зажигания τ_3 , т.е. момента перехода от кинетики начальной стадии термического разложения к кинетике глубокого разложения в волне горения. В экспериментах момент зажигания обычно связывают с характерным изломом на кривой записи температуры поверхности,

либо с появлением пламени и началом перемещения волны горения.

В расчетных методах, например в методе [5], за τ_3 принимается момент времени, когда скорость начальной стадии разложения становится настолько большой, что возможен саморазогрев системы даже после отключения внешнего импульсного нагрева. При этом температура поверхности теоретически стремится к бесконечности.

Все приближенные методы базируются на том, что стадия прогрева, в которой химическая реакция либо не протекает, либо не существенна, составляет основную часть времени задержки зажигания. Поэтому в стадии прогрева решается нестационарное уравнение теплопроводности для химически инертного тела и дополнительно записывается условие зажигания.

При этом отмечается, что тепловое равновесие на границе к-вещества и нагревателя наступает при условии, когда градиент температуры на поверхности обращается в ноль. В теории Зельдовича [6] это условие служит критерием зажигания. Время установления теплового равновесия обозначается τ_0 , а наименьшее время из всех возможных, при котором реализуется критерий зажигания τ^* .

Инвариантный критерий зажигания

Известно, что температура поверхности топлива в период от начала выполнения одного из критических условий зажигания до теплового взрыва в результате химических реакций асимптотически возрастает в течение относительно короткого промежутка времени. В теоретических работах отсутствуют математические методы однозначного определения времени и соответствующей ему температуры поверхности на перегибе температурной кривой в индукционный период.

В данной работе предлагаются новый подход и критерий для критического условия зажигания. Идея подхода основывается на анализе техники эксперимента и обработки результатов дифференциального термического анализа (ДТА) в изотермических условиях и зажигании к-веществ с неравномерным распределением температуры в образце [7]. В обоих методах сравнивается разность температур инертного эталона и образца с физико-химическими превращениями. При этом теплофизические и оптико-геометрические свойства инертного эталона и химически реагирующего образца идентичны. В первом методе такое сравнение позволяет оценивать тепловые эффекты физико-химических превращений, во втором – фиксировать время зажигания по качественной картине перехода саморазогрева в тепловой взрыв.

В [8] предлагается количественно определять упомянутой переход по «критическому» значению производной температуры по времени. Например, для частиц магния это значение равно 10^7 К/с. При уменьшении «критического» значения на порядок время задержки воспламенения изменяется на 2 %.

Сущность авторского предлагаемого подхода заключается в предложении рассматривать в качестве реакционного объема дифференциальные объемы прогретого слоя. Для этих объемов критерий зажигания представляется в виде отношения скорости роста температуры в уравнении Фурье с химическим источником энергии к скорости роста температуры химически инертного тела. При численной реализации алгоритма расчета отношения скоростей роста температуры на каждом шаге интегрирования параллельно решаются уравнение энергии для химически инертных веществ (материалов) и уравнение с объемными источниками физико-химических превращений. Тем самым полностью исключается влияние на определение критерия зажигания и его критического значения свойств материала и ошибок приближенных методов численного интегрирования. Поэтому предлагаемый подход в отличие от метода разделения стадий можно назвать методом совмещения стадий.

Следовательно, метод совмещения стадий позволяет аналогично методам сравнения динамики изменения температур инертного и химически реагирующего образцов выделить и количественно оценить тепловой эффект экзотермических химических реакций и фиксировать критические условия воспламенения при нестационарном зажигании топлив. Как показали результаты дальнейших исследований, критическое значение критерия зажигания оказалось инвариантным к воздействию поверхностных или объемных механизмов нагрева, видам топлива, плотности поверхностного теплового потока или температуры. Поэтому предлагаемый критерий зажигания условно называется «инвариантным» (IC – Invariant Criterion). В вычислительном эксперименте кроме расчета изменения динамики инвариантного критерия одновременно рассчитывается отношение скорости химической реакции, вычисляемой по уравнению химической кинетики (2), к бесконечно малой скорости превращения химически инертного тела, которая по принципу теории вероятностей о невозможности маловероятных событий принимается равной 0.0013 («правило трех сигм»). Условно это отношение можно назвать относительной скоростью химической реакции (далее безразмерная скорость) и обозначить символом W . Выражение для разностных аналогов инвариантного критерия и безразмерной скорости химической реакции можно представить в виде:

$$IC = \frac{T'_{хим}(\tau)}{T'_{ин}(\tau)} = \varphi(\tau) \approx \frac{\Delta T'_{хим}(\tau)}{\Delta T'_{ин}(\tau)}; \quad (4)$$

$$W = \frac{\eta'_{хим}(\tau)}{\eta'_{ин}(\tau)} = \psi(\tau) \approx \frac{\Delta \eta'_{хим}(\tau)}{\Delta \eta'_{ин}(\tau)}; \eta_{ин} \approx 0,0013 \quad (5)$$

Сопоставление критериев

В качестве механизмов нагрева выбраны известные из литературных источников расчетные и экспериментальные данные по нагреву модельных топлив – поверхностный тепловой поток, объемный

нагрев излучением, конвективный нагрев, нагрев накаливаем блоком.

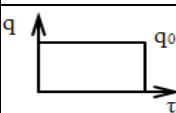
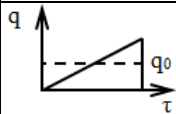
В качестве примера в табл. 1. представлены характеристики зажигания вещества Н при достижении критических условий.

Критические условия – это условия достижения критического времени до момента резкого ускорения химической реакции. В вычислительном эксперименте (ВЭ) оно фиксируется после достижения критического значения универсального критерия, равного 4, и достижения критического условия методом [5].

Анализ результатов ВЭ, представленного в табл. 1 позволяет утверждать, что:

- относительное различие в определении времени воспламенения инвариантным критерием и критическим условием зажигания Аверсона, Барзыкина, Мержанова [5] составляет не более 2%; по температуре – не более 4%;

Таблица 1 - Критические условия зажигания вещества Н

Динамика нагрева	$q_0 \frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{с}}$	Критические условия			
		IC		[5]	
		τ_*	t_*	τ_c	t_c
	2	2,517	236	2,613	244
	20	0,1054	294	0,102	277
	2	2,328	255	2,33	255
	20	0,1014	315	0,0988	284
	2	1,431	215	2,07	237
	20	0,0748	262	0,0858	274

- в динамических режимах (линейно возрастающая и линейно убывающая функции) изменение вышеупомянутых соотношений практически сохраняется;

- температура поверхности при зажигании, зафиксированная в ВЭ для инвариантного критерия и критерия метода АБМ также практически одинакова, как для статического, так и для динамического режимов нагрева;

Конвективный нагрев. Для сравнения данных по определению характеристик зажигания топлива инвариантным критерием и критерием, предложенного Ассовским [9], выбран конвективный механизм нагрева в потоке горячего газа. Плотность поверхностного теплового потока рассчитывается по закону Ньютона при переменной температуре поверхности, определяемой из численного решения уравнения Фурье с химическим источником. Представляло также практический интерес прогнозирование характеристик зажигания при различной начальной температуре топлива в диапазоне изменения, соответствующего климатическим условиям континентального климата. Результаты сравнения с модельными расчетами Ассовского приведены на рис. 1.

Результаты сравнительных расчетов по обоим критериям практически совпадают, кроме данных при коэффициенте теплоотдачи 0,01.

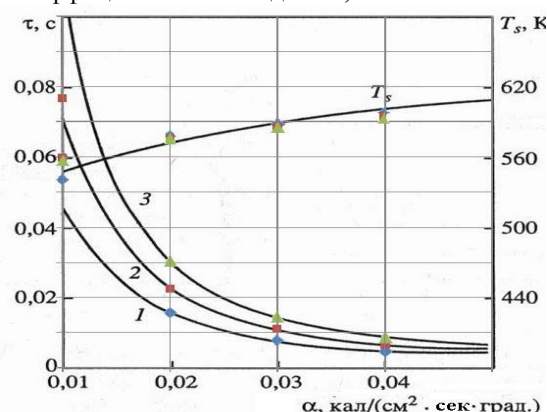


Рис. 1 - Зависимость времени задержки зажигания и температуры поверхности в момент зажигания от коэффициента теплообмена при различных начальных температурах топлива: — модельные расчеты Ассовского. Инвариантный критерий: T_0 : ■ — 0 °C ▲ — +50 °C ◆ — -50 °C

Сравнение расчетных данных по различным критериям зажигания и эксперимента Розенбанда с соавторами [7] по зажиганию пироксилина продуктами горения воспламенителя представлено на рис. 2. и таблице 2.

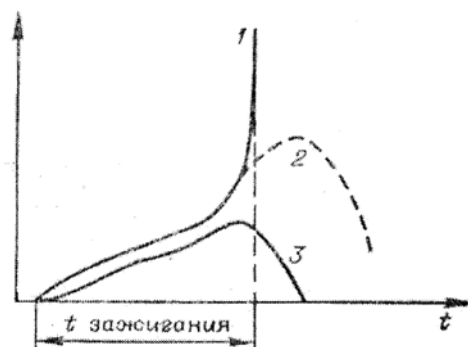


Рис. 2 - Временные зависимости параметров, регистрируемых в эксперименте: 1 – температура поверхности воспламеняемого образца; 2 – температура поверхности топлива, рассматриваемого как инертное тело; 3 – тепловой поток к образцу

Таблица 2 - Сопоставление данных по зажиганию пироксилина конвективным динамическим потоком

Параметр	$t_{s2}, ^\circ\text{C}$						Метод
	230	η	280	η	320	η	
$t_*, \text{сек}$	11,7	—	0,646	—	0,09	—	Виллонов
	12,22	0,66	0,656	0,845	0,0892	0,98	IC
	12,20	0,662	0,656	0,844	0,0896	0,99	Zd
$\tau_0, \text{сек}$	12,6	—	0,692	—	0,096	—	Виллонов
	13,277	0,73	0,707	0,707	0,0953	1	Se
γ	0,0187	—	0,0226	—	0,026	—	Виллонов
$ \theta_n $	14,04	—	14,48	—	14,59	—	

Как видно из данных табл. 2, экспериментальное значение температуры

воспламенения близко к расчетному по критериям IC и Zd.

Таким образом, всесторонняя проверка применимости универсального критерия с теоретическими и экспериментальными результатами тепловой теории загорания показывает, что предлагаемый критерий позволяет получить адекватные данные по определению характеристик загорания конденсированных систем при различных механизмах нагрева полупрозрачных тел – тепловым излучением, тепловым поверхностным потоком непрозрачных систем, конвективного нагрева, нагрева горячим блоком.

В реальных пожарах объекты различной физико-химической природы подвергаются нагреву упомянутыми механизмами. Поэтому для определения характеристик загорания целлюлозных материалов и их композитов предлагается использовать универсальный критерий загорания.

Моделирование загорания текстильного материала

Загорание полимерных целлюлозных материалов (ЦМ) представляет собой сложный нестационарный физико-химический процесс [10]. Наиболее важными и наименее изученными процессами интенсивного термического разложения являются объемное испарение, пиролиз и воспламенение продуктов разложения как в газовой, так и в конденсированной фазах.

В математической постановке загорания таких гетерогенных систем с физико-химическими превращениями предлагаются для каждой стадии свои кинетические и термические характеристики. Для полупрозрачных тел, какими являются ЦМ.

Математическая модель гетерогенного загорания полупрозрачных капиллярно-пористых материалов тепловым излучением в постановке [3, 10] в литературе не представлена. Поэтому верификация модели проводилась в два этапа. На первом этапе правомерность предлагаемой постановки устанавливалась методом многопараметрической идентификации кинетических и термических параметров стадий пиролиза и химической реакции. Адекватность модели экспериментальным данным ВНИИПО МЧС подтвердила достоверность предлагаемого подхода.

На втором этапе для теоретического прогнозирования характеристик загорания материалов на основе целлюлозы проводился специальный эксперимент. Цель эксперимента – определение энергии активации и термических характеристик стадий пиролиза и химической реакции.

Реализация эксперимента осуществлялась путем подбора такой плотности теплового потока излучения в диапазоне опытных данных ВНИИПО ($1-5 \text{ кал}/(\text{см}^2\text{с})$), при которой для заданного импульса облучения $3 \text{ кал}/\text{см}^2$ проходила только стадия испарения или стадии испарения и пиролиза. На стадии испарения контроль отсутствия термического

разложения осуществлялся качественно по микроскопическому анализу отсутствия опаления поверхности образца, и количественно – по измерению температуры поверхности бесконтактным методом. На этой стадии кинетические параметры пиролиза и химической реакции поочередно вариировались до такого минимального значения, при котором температура поверхности изменялась не более, чем на два процента.

Пороговое значение температуры поверхности принималось равным $t_f=193^\circ\text{C}$, при которой, согласно литературным данным, термическое разложение целлюлозных материалов отсутствует.

Таблица 3 - Сравнение результатов вычислительного эксперимента с опытными данными на стадиях испарения и пиролиза

Стадии	$q, \frac{\text{кал}}{\text{см}^2\text{с}}$	$\tau, \text{сек}$	$Q, \frac{\text{кал}}{\text{см}^2}$	$t_f, ^\circ\text{C}$	$t_m, ^\circ\text{C}$	Результаты
Испарение	1,676	1,79	3	193	155	Э
		1,65	3	193	157	ВЭ
Испарение и пиролиз	5	0,6	3	237	157	Э
		0,54	3	237	180	ВЭ

Э – эксперимент; ВЭ – вычислительный эксперимент;
 $t_f, ^\circ\text{C}$ – температура фронтальной поверхности материала;
 $t_m, ^\circ\text{C}$ – температура середины образца.

Пороговое значение для стадий испарения и пиролиза принималось по опытным данным $t_f=237^\circ\text{C}$. При этой температуре начинается опаление поверхностного слоя. При идентификации начальные значения кинетических и термических параметров во всех стадиях физико-химических превращений, в том числе и в стадии пиролиза, принимались по данным дифференциального термического анализа (ДТА) [12].

Как видно из данных табл. 4, расхождение между результатами эксперимента и расчета по критерию длительности стадии испарения составляет менее 8 %, стадий испарения и пиролиза – порядка 10%.

Таблица 4 - Сравнение результатов вычислительного эксперимента с опытными данными на стадиях испарения и пиролиза

Стадия	q	$\tau, \text{с}$	U	Температура		Результаты
				t_f	t_{mid}	
Испарение	5	0,6	3	237	158	Опыт
			3	237	185	ВЭ
Испарение и пиролиз	1,8	1,7	3	193	150	Опыт
			3	193	155	ВЭ

Э – эксперимент; ВЭ – вычислительный эксперимент;
 $t_f, ^\circ\text{C}$ – температура фронтальной поверхности материала;
 $t_m, ^\circ\text{C}$ – температура середины образца.

Идентификация энергии активации химической реакции проводилась по экспериментальным данным ДТА [11].

После идентификации кинетических и термических параметров во всех стадиях

термического разложения текстильных материалов на основе целлюлозы осуществлялось прогнозирование характеристик зажигания тканого материала и сравнение с опытными данными ВНИИПО МЧС [12].

Результаты вычислительного эксперимента показали хорошая сходимость расчетных и экспериментальных результатов и позволяет использовать разработанную модель для оценки влияния начальных условий (температура, влажность), теплофизических и термических свойств ЦМ на характеристики зажигания.

Расчетная методика определения характеристик зажигания может найти практическое применение в оценке последствий техногенных аварий с разрушением трубопроводов для транспортировки углеводородных газов.

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, соглашение № 14.В37.21.2099.

Литература

1. В.И. Быков. *Химическая физика*, **31**, 3, 46 – 50 (2012).

2. Р.Ш. Еналеев, Э.Ш. Теляков, Ю.С. Чистов, А.Ф. Габидуллин. *Пожаровзрывобезопасность*, **21**, 8, 36 – 41 (2012).
3. Р.Ш. Еналеев, Э.Ш. Теляков, Ю.С. Чистов, В.С. Гасилов. *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 11, 38 – 44 (2012).
4. A.J. Merzhanov. *Combustion and Flame*, 16, 89 – 124 (1971).
5. А.Э. Аверсон, В.В. Барзыкин, А.Г. Мержанов. *ДАН СССР*, **178**, 1, 131 – 134 (1968).
6. Я.Б. Зельдович. *ДАН СССР*, **9**, 12, 1530 – 1534 (1939).
7. В.И. Розенбанд, В.В. Барзыкин, А.Г. Мержанов. *ФГВ*, 2, 171 – 175 (1968).
8. К.А. Авдеев, Ф.С. Фролов, А.А. Борисов, С.М. Фролов. *Химическая физика*, **27**, 6, 47 – 53 (2008).
9. И.Г. Ассовский *Физика горения и внутренняя баллистика*. Наука, Москва, 2005. 367 с.
10. Р.Ш. Еналеев, Ю.С. Чистов, А.М. Закиров, Э.Ш. Теляков. *Вестник Казанского технологического университета*, **15**, 17, 45 – 49 (2012).
11. Р.М. Асеева, Б.Б. Серков, А.Б. Сивенков. *Пожаровзрывобезопасность*, **23**, 1, 19 – 32 (2012).
12. А.Н. Баратов, Н.И. Константинова, И.С. Молчадский. *Пожарная опасность текстильных материалов*. ФГУ ВНИИПО МЧС России, Москва, 2006. 273 с.

© **Р. Ш. Еналеев** – канд. техн. наук, доц. каф. химической кибернетики КНИТУ, firepredict@yandex.ru; **Ю. С. Чистов** – асп. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ, yura-chistov@yandex.ru; **А. Ф. Габидуллин** – гл.конструктор завод «Промстальконструкция» ОАО «КамаГлавСтрой», г. Нижнекамск, gaf@yandex.ru; **Э. Ш. Теляков** – д-р техн. наук, проф. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ, tesh1939@mail.ru.