

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: (1) (2) где  $T$  – температура;  $Q$  – тепловой эффект реакции на ед. объема;  $\alpha$  – предэкспонент;  $\delta$  – глубина превращения;  $n$  – порядок реакции;  $c$  – теплоемкость и плотность соответственно;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $\dot{Q}_0$  – 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: , (3) где  $\dot{Q}_0$  – значение потока тепла в момент зажигания;  $\delta$  – характерная ширина зоны реакции, на которой скорость тепловыделения уменьшается в раз по сравнению с максимальной. Принципиальное значение имеет определение момента зажигания  $t_3$ , 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  $t_3$  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  $t_0$ , а наименьшее время из всех возможных, при котором реализуется критерий зажигания  $t^*$ . 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 зажигания 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 107 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: (4) (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 накаливаемым 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 Критические условия IC [5]

t*	tC	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: ■ -- 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	tS?	0C	Метод	230 h	280 h	320 h	t*, сек	11,7	- 0,646	- 0,09
Вилюнов	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	t0, сек	12,6	- 0,692	- 0,096	- Вилюнов	13,277
	0,73	0,707	0,707	0,0953	1	Se	g	0,0187	- 0,0226	- 0,026
	- Вилюнов	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 зажигания показывает, что					

предлагаемый критерий позволяет получить адекватные данные по определению характеристик зажигания 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 зажигания целлюлозных материалов и их композитов предлагается использовать универсальный критерий зажигания. Моделирование зажигания текстильного материала

Зажигание 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 зажигания 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 зажигания 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 зажигания 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), при которой для заданного импульса облучения 3 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  $T_{\text{порог}} = 193$ , 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 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; .- температура фронтальной поверхности материала; – температура середины образца. Пороговое значение для стадий испарения и пиролиза принималось по опытными данным =237. 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	τ	с	U	Температура	Результаты	t <sub>f</sub>	t <sub>mid</sub>
Испарение	5	0,6	3	3	237	237	158	185
Опыт ВЭ	Испарение и пиролиз	1,8	1,7	3	3	193	193	150 155
Опыт ВЭ Э	– эксперимент; ВЭ – вычислительный эксперимент; – температура фронтальной поверхности материала; – 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.