

УДК 614.841

Р. Ш. Еналеев, Ю. С. Чистов, А. М. Закиров,
Э. Ш. Теляков

ЗАЖИГАНИЕ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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, theory of ignition, critical condition, prediction.

The analysis of key positions of the elementary thermal theory of ignition is lead. A model is constructed taking into account phase transformations, the impact of burnout and volume absorption of radiant energy. The critical condition of ignition for superficial differential volume is proposed. Applicability of model for definition of characteristics of ignition of materials based on cellulose is shown.

Введение

В техногенных авариях, аномальных природных явлениях, локальных военных конфликтах, террористических актах наибольшую опасность для объектов различной физико-химической и биологической природы представляет тепловое излучение. При его воздействии на горючие материалы может произойти их возгорание и образование новых очагов пожара. Наибольшую опасность для человека представляет зажигание покровного слоя одежды постоянного ношения, изготовленного из тканого целлюлозного материала и его композитов, и, как следствие, возникновение вторичных ожогов кожного покрова.

В настоящее время в соответствии с федеральным законом №123-РФ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» оценка последствий воздействия опасных факторов пожара на человека проводится по пробит-функции только для летального исхода от поражения открытых участков кожного покрова и постоянной плотности теплового потока падающего излучения. Оценка опасности возгорания горючих материалов представляется в виде экспериментальной зависимости времени воспламенения от плотности теплового потока облучения.

В нормативных документах отсутствуют расчетные методы оценки времени и температуры зажигания материалов на основе целлюлозы.

В классической теории теплового зажигания конденсированных систем, созданной Н.Н. Семеновым, Я.Б. Зельдовичем, Д.А. Франк-Каменецким, А.Г. Мержановым, В.Н. Вилуновым, рассматриваются простейшие модели зажигания твердых ракетных топлив без учета физико-химических превращений при различных механизмах нагрева.

В теории теплового взрыва еще не получило должного развития направление по зажиганию

гетерогенных пористых систем с конденсированными продуктами реакций.

Состояние анализируемой проблемы вызывает необходимость поиска новых подходов в прогнозировании характеристик зажигания горючих материалов. Построение инженерных моделей зажигания тепловым излучением материалов с физико-химическими превращениями мотивировало выбор цели и задачи исследования.

Целью работы является идентификация характеристик гетерогенного зажигания пористых плоских материалов.

Тепловая теория зажигания

В математической постановке гетерогенного зажигания горючих материалов за основу принята твердофазная тепловая модель [1]. Элементарная модель построена для полуограниченного тела при следующих допущениях: объемные источники тепла, кроме химической реакции отсутствуют; вещество в зоне нагрева неподвижно и не претерпевает каких-либо фазовых превращений (испарение, пиролиз, плавление); зажигание протекает при малых глубинах превращений вещества; кинетические закономерности при зажигании можно описать реакцией нулевого порядка.

Для расчета характеристик зажигания и анализа их зависимости от исходных параметров в тепловой теории зажигания рассматривается система 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.

В качестве такого условия может служить уравнение баланса тепла в зоне химической реакции. Впервые такую тепловую модель предложил Н. Н. Семенов. Она заключается в том, что в точке зажигания количество тепла, выделяемого вследствие химических реакций, начинает превышать теплоотвод:

$$Q_+ \geq Q_-, \quad (3)$$

где Q_+ – количество тепла, выделяемого в результате химических реакций в твердой фазе; Q_- – теплоотвод вглубь конденсированного вещества.

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. В методе Ковальского с сотрудниками [2] критическое условие находится из балансового уравнения Н.Н. Семенова, записанного для тонкого слоя x_3 , в котором скорость реакции уменьшается в e раз.

$$Q\rho k \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) \cdot X_3 = -\lambda \frac{\partial T_3}{\partial X} \Big|_{X=X_3} \quad (4)$$

Градиент температуры, X_3 и время зажигания находятся из решения инертной задачи. По мнению авторов к недостаткам метода следует отнести неопределенность выбора ширины зоны X_3 , а, следовательно, и характеристик зажигания.

Согласно методу Аверсона, Барзыкина, Мержанова [3] зажигание наступает тогда, когда скорость теплоприхода от внешнего источника и химической реакции становятся равными.

$$\left(2\lambda\rho QK_0 \int_T^{T_s} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) dT \right)^{1/2} \geq -\lambda \left(\frac{\partial T}{\partial X} \right)_{X=X_R}, \quad (5)$$

где X_R – характерная ширина зоны реакции, на которой скорость тепловыделения уменьшается в e раз по сравнению с максимальной.

В методе разбиения на стадии «сшиваются» решения инертного прогрева и адиабатического саморазогрева от химической реакции. В теории Вилунова [4] отмечается, что на пределе зажигания в окрестности точки $x=0$ кривизна температурного профиля по x меняет знак, поэтому здесь возможна «сшивка» решений.

При этом отмечается, что тепловое равновесие на границе к-вещества и нагревателя наступает при условии, когда градиент температуры на поверхности обращается в нуль. В теории Зельдовича [5] это условие служит критерием зажигания. Время установления теплового равновесия обозначается τ_0 , а наименьшее время из всех возможных, при котором реализуется критерий зажигания τ_* .

Обобщенный анализ приближенных методов определения характеристик зажигания показывает, что значения τ_* и τ_0 соответствуют условиям под и над пределом зажигания. Однако однозначные критерии определения этих пределов в литературе не представлены.

Новый критерий зажигания

В данной работе предлагаются два новых подхода в обосновании этих критериев. Идея обоих подходов основывается на предложении рассматривать в качестве реакционного объема дифференциальный объем, непосредственно прилегающий к нагреваемой поверхности.

Так как система уравнений Фурье и химической кинетики в полной постановке решаются только численными методами, то разностным аналогом дифференциального объема может быть пространственный слой в методе конечных разностей.

Для определения времени установления теплового равновесия τ_* предлагается два новых критерия, условно названных кинетическими. Первый из них равен отношению скорости роста температуры в уравнении Фурье с химическим источником энергии к скорости роста температуры химически инертного тела. Второй – равен отношению скорости химической реакции, вычисляемой по уравнению химической кинетики, к скорости превращения химически инертного тела, которая по принципу теории вероятностей о невозможности маловероятных событий принимается равной 0,0013 («правило трех сигм»).

Кинетические критерии

$$KN = \frac{T'_{хим}(\tau)}{T'_{ин}(\tau)} = \varphi(\tau); \quad W = \frac{\eta'_{хим}(\tau)}{\eta'_{ин}(\tau)} = \psi(\tau); \quad (6)$$

$$\eta_{ин} \approx 0,0013$$

Следует отметить, что аналогичный подход по определению времени зажигания с помощью скорости нарастания средней температуры частицы магния приводится в работе [5].

Как видно из рис. 1 на перегибе температурной кривой скорость роста температуры магния в момент зажигания увеличивается на два порядка.

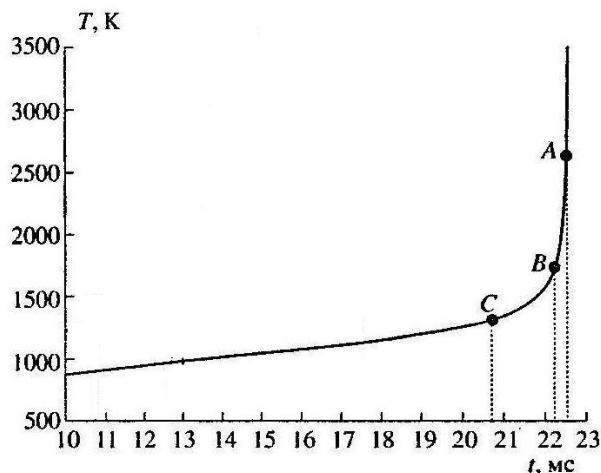


Рис. 1 - Расчетные зависимости средней температуры частицы от времени при $R=22$ мкм, $T_{\text{вз}}=1323$ К: $A - d\bar{T}/dt \approx 10^7$ К/с, $B - d\bar{T}/dt \approx 10^6$ К/с, $C - d\bar{T}/dt \approx 10^5$ К/с

Численно наиболее эффективно реализуется критерий Зельдовича по значениям разности поверхностных сеточных температур. Так как в вычислительной математике программное выполнение условия равенства нулю дискретных переменных величин труднодостижимо, то ставится условие «больше или равно нулю» и критерий Зельдовича вычисляется по условию превышения сеточной температуры первого слоя по сравнению с нулевым поверхностным слоем. Физически это условие означает прекращение воздействия теплового источника над пределом воспламенения. Время достижения этого условия, очевидно можно принять за время зажигания.

В отличие от метода разбиения на стадии в предлагаемом подходе обе стадии алгоритмически объединены и названы методом совмещения стадий.

Важно отметить аналогию в методе совмещения стадий и методе дифференциального термического анализа. В обоих методах скорость тепловыделения за счет физико-химических превращений определяется за счет сравнения изменения температур в инертном образце вещества или материала и с учетом кинетики тепловыделения. При этом теплофизические и оптико-геометрические свойства инертного эталона и химически реагирующего образца идентичны.

Первая постановка о зажигании принадлежит Зельдовичу [6]. Он обобщил стационарную теорию теплового взрыва [7] на случай плоскопараллельного сосуда с различными температурами стенок и нашел критическое условие воспламенения в такой системе

$$\left| \lambda \frac{\partial T}{\partial X} \right| = \sqrt{2\lambda \frac{RT_s^2}{E} Q \cdot k} \quad (7)$$

где $\frac{\partial T}{\partial X}$ – градиент температуры на холодной стенке, T_s – абсолютная температура горячей стенки, Q – тепловой эффект химической реакции на единицу объема, $Q \cdot k$ – скорость тепловыделения при T_s .

Физически условие (7) означает, что если скорость теплоотвода через холодную стенку больше величины, определяемой выражением (7), то в системе устанавливается стационарное распределение температуры, в противном случае происходит воспламенение.

Для обоснования кинетических критериев в вычислительном эксперименте проводится их сопоставление с другими методами определения времени зажигания. Сопоставление проводится для нитроцеллюлозы при нагреве постоянным тепловым потоком в диапазоне $0.5 - 50$ кал./см²/сек (табл. 1).

Таблица 1 - Сопоставление методов зажигания

Метод решения	Источник данных	$q_s = const$			
		Значение $T_{ign} (^{\circ}K)$ при $q \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}} \right)$		Значение $t_{ign} (\text{сек})$ при $q \left(\frac{\text{кал}}{\text{см}^2 \cdot \text{сек}} \right)$	
		2	20	2	20
Метод «критического условия»	Зельдович	552,5	614	1,72	$2,70 \cdot 10^{-2}$
	Аверсон, Барзыкин, Мержанов, Эниг	560,5	624	1,85	$2,87 \cdot 10^{-2}$
Метод разбиения на стадии	Вилунов, Фридман	532	589	1,47	$2,29 \cdot 10^{-2}$
Метод интегрирования на ЭВМ	Аверсон, Барзыкин, Мержанов	532	605	1,64	$2,54 \cdot 10^{-2}$
Метод совмещения стадий	Авторы	553	614	1,77	$2,69 \cdot 10^{-2}$

Как видно из табл. 1, время зажигания, определенное по кинетическому критерию, наиболее близко соответствует методу критического условия Зельдовича, Аверсона, Барзыкина, Мержанова, Энига.

Экспериментальная и расчетная проверка применимости кинетического критерия при различных механизмах нагрева конденсированных веществ представлена на рис. 2.

На рис. 2 показана хорошая сходимость между прогнозированием характеристик зажигания к веществам тепловым излучением с использованием кинетического критерия и экспериментальными и модельными расчетами. Практическая важность полученных результатов заключается в том, что при объемном источнике энергии заранее неизвестна масштаб температур для перехода к безразмерным переменным. Идентификация времени и температуры зажигания позволяет рассчитывать разностные

критерии и сравнивать их значения с литературными данными.

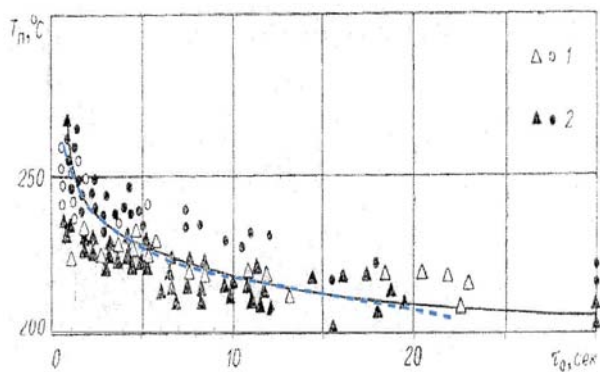


Рис. 2 - Зажигание излучением. Эксперимент: 1 – Воздух; 2 – Азот: — Аппроксимация Михеева, Ковальского, Хлевного [2]; - - - Кинетический критерий KN

Сравнение с экспериментальными результатами [8] по зажиганию порохов постоянным тепловым потоком также подтвердило правомерность применения кинетического критерия.

Модель зажигания целлюлозы

Зажигание полимерных целлюлозных материалов (ЦМ) представляет собой сложный нестационарный физико-химический процесс [9]. 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.

Физическая модель зажигания ЦМ может быть представлена следующим образом (рис. 3). При нагревании лучистым потоком наблюдается три стадии термического разложения материала: испарение влаги, пиролиз сухого остатка, реакция окисления коксового остатка пиролиза кислородом воздуха. Согласно термографическим данным заметное испарение воды у растительных материалов начинается при температуре 50–60 °C [10] и заканчивается при температуре порядка 110 или 150 °C [11]. Для тканых материалов удаление сорбционной влаги происходит в диапазоне температур от 30 до 160(260) °C [12].

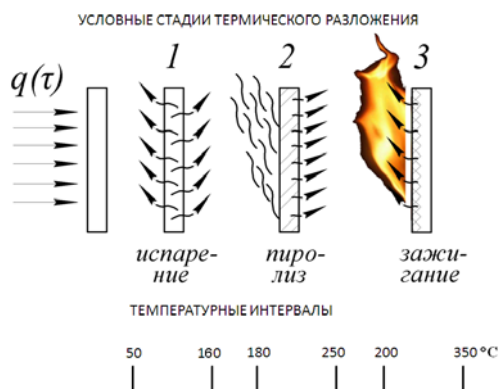


Рис. 3 - Физическая модель зажигания

Для ЦМ, в объеме которых горючее и окислитель исходно разделены и соединяются лишь в процессе быстрого нагрева, применение твердофазной модели не представляется возможным.

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, необходимо учитывать объемный нагрев материала за счет излучения. Тогда уравнение закона сохранения энергии можно представить в виде:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial X^2} - Q_1 - Q_2 + Q_3 + Q_4 \quad (8)$$

$$Q_1 = Q_{исп} \frac{\partial \eta_{исп}}{\partial \tau}, \frac{\partial \eta_{исп}}{\partial \tau} = k_{исп} (1 - \eta_{исп}) \exp\left(-\frac{L_{эф}}{RT_{исп}}\right) \quad (9)$$

$$Q_2 = Q_{пир} \frac{\partial \eta_{пир}}{\partial \tau}, \frac{\partial \eta_{пир}}{\partial \tau} = k_{пир} (1 - \eta_{пир}) \exp\left(-\frac{E_{пир}}{RT_{пир}}\right) \quad (10)$$

$$Q_3 = Q_{хим} \frac{\partial \eta_{хим}}{\partial \tau}, \frac{\partial \eta_{хим}}{\partial \tau} = k_{хим} (1 - \eta_{хим}) \exp\left(-\frac{E_{хим}}{RT_{хим}}\right) \quad (11)$$

$$Q_4 = \varepsilon \mu q_0 e^{-\mu X} \quad (12)$$

$$\eta_{\Sigma}^0 = \rho_0 (1 - \omega_{исп} \eta_{исп} - \omega_{пир} \eta_{пир} - \omega_{хим} \eta_{хим}) \quad (13)$$

$$\eta_{\Sigma}^{\lambda} = \lambda_0 (1 - \omega_{исп} \eta_{исп} - \omega_{пир} \eta_{пир} - \omega_{хим} \eta_{хим}) \quad (14)$$

$$\omega_{исп} = \frac{m_{вл} - m_{сух}}{m_{сух}} \quad (15)$$

где $\omega_{исп}$, $\omega_{пир}$, $\omega_{хим}$ – массовая доля влаги, массовая доля материала образца, подвергнутого пиролизу, массовая доля углеродистого остатка; Q_i – тепловой эффект, Дж/кг; $i = \overline{1,4}$; $\eta_{исп}$, $\eta_{пир}$, $\eta_{хим}$ – степень превращения на стадии соответственно испарения, пиролиза, химической реакции; $k_{исп}$, $k_{пир}$, $k_{хим}$ – скорости реакции на стадии испарения, пиролиза, химической реакции; $L_{эф}$ – эффективная теплота испарения, Дж/моль; $T_{исп}$, $T_{пир}$, $T_{хим}$ – температуры соответственно испарения, пиролиза, химической реакции; $E_{исп}$, $E_{пир}$, $E_{хим}$ – кинетический параметр на стадии испарения, пиролиза, химической реакции; ε – степень черноты. Индексы соответствуют: 1 – стадии испарения, 2 – стадии пиролиза, 3 – стадии химической реакции в коксовом остатке с выделением тепла, 4 – стадии поглощения лучистой энергии.

В данной работе в качестве объекта исследования выбрана ткань из смеси хлопковых и

полиэфирных волокон [13]. Результаты вычислительного эксперимента по зажиганию текстильных материалов хорошо согласуются с опытными данными ВНИИПО [14]. Хорошая сходимость расчетных и экспериментальных результатов 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. В качестве примера на рис. 3 представлены расчетные данные по прогнозированию опасных расстояний человека от источника пламени, образованного при гильотинном разрушении трубопровода.

Таблица 2 - Опасные зоны зажигания

Диаметр трубы, м	Тепловой поток, кДж/м ²					
	71	42	31	25	21	19
	Время зажигания, сек					
	5	10	15	20	25	30
	Критические расстояния в метрах					
0,1	4,2	6,1	7,6	8,8	9,9	10,5
0,2	8,4	12,3	15,3	17,7	19,8	21,1
0,3	12,6	18,5	22,9	26,5	29,6	31,5
0,4	16,8	24,7	30,6	35,3	39,4	42,0
0,5	21,1	30,9	38,2	44,0	49,2	52,3

Расчёты проводились для различных расстояний от источника излучения, диаметров

трубопровода и массы аварийного выброса топлива [15].

Работа выполнена при частичной поддержке Федеральной целевой программы "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 годы (соглашение 8175).

Литература

1. A.J. Merzhanov, Combustion and Flame, Vol. 16, 89–124 (1971).
2. А.А. Ковальский, С.С. Хлевой, В.Ф. Михеев, ФГВ, т.3, №4, 547-554 (1967).
3. А.Э. Аверсон, В.В. Барзыкин, А.Г. Мержанов, ДАН СССР, т.178, №1, 131-134 (1968).
4. В.И. Вилунов Теория зажигания конденсированных веществ. Новосибирск. Наука, Москва, 1984. 189 с.
5. К.А. Авдеев, Ф.С. Фролов, А.А. Борисов, С.М. Фролов, Химическая физика, 2008, т.27, №6, С. 47-53.
6. Зельдович Я.Б. ДАН СССР, т.9, Вып. 12, 1530-1534 (2008).
7. Д.А. Франк-Каменецкий, Диффузия и теплопередача в химической кинетике. Наука, Москва, 1966. 491 с.
8. В.И. Земских, О.И. Лейпунский, ФГВ, №3, 3-8 (1987).
9. Р.Ш. Еналеев, Э.Ш. Теляков, Ю.С. Чистов, В.С. Гасилов, Вестник Казанского технологического университета. Т.15, №11. 38-44 (2012).
10. В.Ф. Казанский, Р.В. Луцык, В.М. Казанский, ИФЖ, Т. 11, № 5, 587–594 (1963).
11. Э.В. Конев, В кн.: Вопросы лесной пирологии. Институт леса и древесины СО АН СССР, Красноярск, 103–118 (1972).
12. А.Н. Баратов, Н.И. Константинова, И.С. Молчадский, ФГУ ВНИИПО МЧС России, Москва, 2006. 273 с.
13. Н.Н. Бахмен, А.А. Беляев, И.Н. Лобанов и др. ФГВ, №2, 63-66 (1991).
14. А.В. Самоаев, В кн.: Пожарно-техническая тактика и автоматические установки пожаротушения, Москва, 137–147 (1989).
15. Р.Ш. Еналеев, Э.Ш. Теляков, Г.М. Закиров, Ю. С. Чистов, А.Ф. Габидуллин, Вестник Казанского технологического университета, №21, 185-193 (2011).

© 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. М. Закиров – канд. техн. наук, ст. препод. Нижнекамского химико-технологического института (филиал) КНИТУ, zakirovma50@mail.ru; Э. Ш. Теляков – д-р техн. наук, проф. каф. машин и аппаратов химических производств КНИТУ, tesh1939@mail.ru.