

Р. Ш. Еналеев, Э. Ш. Теляков, Ю. С. Чистов

КРИТЕРИЙ ЗАЖИГАНИЯ ЭНЕРГОЕМКИХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ*Ключевые слова: теория зажигания, критические условия, критерий зажигания, адекватность критерия.**Обоснован новый критерий зажигания. Установлена адекватность критерия критическим условиям зажигания и экспериментальным данным. Показана применимость критерия для определения характеристик зажигания энергоемких конденсированных систем.**Keywords: thermal theory, critical conditions, ignition criterion, adequacy of the criterion.**A new ignition criterion is justified. Adequacy of the ignition criterion to experimental data is established. Applicability of the criterion is shown to determine the ignition characteristics of the energy-rich condensed systems.***1. Введение**

В техногенных авариях при воздействии теплового излучения на горючие строительные [1] и текстильные [2] материалы может произойти их зажигание и образование новых очагов пожара. Оценка последствий воздействия опасных факторов пожара на горючие материалы в соответствии с федеральным законом №123-РФ «Технический регламент о требованиях пожарной безопасности» проводится путем сравнения с экспериментальными зависимостями времени воспламенения от плотности теплового потока облучения. В отечественных и зарубежных нормативных документах отсутствуют расчетные модели и критерии прогнозирования времени и температуры зажигания горючих материалов.

В теории теплового зажигания энергоемких конденсированных систем (ЭКС) [3] обоснованы математические модели и критические условия для определения характеристик зажигания. Для многих ЭКС выявлена линейная зависимость между характеристиками зажигания в координатах логарифм времени воспламенения – обратная температура. Теоретически и экспериментально установлено, что для поверхностных механизмов нагрева при граничных условиях I, II, III рода коэффициенты линейных функций между характеристиками зажигания незначительно отличаются друг от друга.

Однако для объемных источников нехимической природы линейная зависимость логарифма времени зажигания от обратной температуры поверхности не установлена. Кроме того, метод критического условия используется для гомогенного механизма зажигания без учета фазовых превращений в топливе. В горючих материалах и их композитах окислитель и горючее находятся в разных фазах. В литературе имеются ограниченные сведения по математическим моделям и критериям гетерогенного зажигания материалов при импульсном нагреве тепловым излучением.

В области пожарной безопасности тепловое излучение является основным поражающим фактором пожаров в нефтехимической технологии, специальной химии, аэрокосмической техники, атомной энергетики и т.д. Поэтому поиск новых подходов в обосновании критериев зажигания,

адекватных реальным характеристикам зажигания, является важной прикладной задачей при прогнозировании воспламенения как энергоемких материалов, так и горючих полимерных материалов.

2. Критерий зажигания

ЭКС – обобщенное понятие, которое объединяет большой класс жидких и твердых веществ (ракетные топлива, пороха, пиротехнические составы) способных к экзотермическому реагированию. ЭКС представляют смесь горючего и окислителя.

Явление зажигания ЭКС возникает в системе в результате нарушения теплового равновесия между теплоприходом за счет экзотермических реакций и теплоотводом в окружающую среду. Условия, при которых в точке зажигания количество тепла, выделяемого вследствие химических реакций, начинает превышать теплоотвод, называются критическими. Н.Н. Семенов наступление критического условия предложил назвать тепловым взрывом.

Оно заключается в том, что в точке зажигания количество тепла, выделяемого вследствие химических реакций, начинает превышать теплоотвод [4]:

$$Q_+ \geq Q_- , \quad (1)$$

где Q_+ – количество тепла, выделяемого в результате химических реакций в твердой фазе, Вт/м³; Q_- – теплоотвод в глубь конденсированного вещества, Вт/м³.

Для расчета характеристик зажигания и анализа их зависимости от исходных параметров в тепловой теории зажигания рассматривается базовая модель из системы уравнений нестационарной теплопроводности (2) и гомогенной экзотермической реакции (3) без учета возможных физических и химических факторов:

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

$$\frac{\partial \eta}{\partial \tau} = k(T, \eta) = k_0 \cdot (1 - \eta)^n \exp(-E/RT) \quad (3)$$

Нелинейное уравнение теплопроводности (2) с химическими источниками тепла в общем виде 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 А.Э., Барзыкина В.В., Мержанова А.Г. [5] зажигание наступает тогда, когда скорость теплоприхода от внешнего источника и тепловыделения от химической реакции становятся сравнимыми:

$$q(\tau_*) = Qk_0 \int_0^{\infty} \exp(-E/RT(x, \tau_*)) dx, \quad (4)$$

где $q(\tau_*)$ – значение плотности теплового потока в момент зажигания, Дж/(м²·с).

Ассовским И.Г. [6] предлагается другое выражение для критического условия зажигания:

$$\left(2\lambda_p Qk_0 \int_T^{T_s} \exp(-E/RT) dT \right)^{1/2} \geq -\lambda (\partial T / \partial x)_{x=x_R}, \quad (5)$$

где x_R , – характерная ширина зоны реакции, определяемая расстоянием, на котором скорость тепловыделения уменьшается в e раз по сравнению с максимальной на поверхности. Условие (5) означает, что суммарное тепловыделение в зоне реакции в момент τ_* превышает теплоотвод из зоны реакции вглубь топлива.

Приближенное вычисление интеграла в (5) позволяет представить критерий зажигания в следующем виде:

$$\left(2\lambda_p Qk_0 \exp(E_1/RT_s) RT_s^2 E_1^{-1} \right)^{1/2} \geq -k\lambda (\partial T / \partial x)_{x=x_R}, \quad (6)$$

где $k = 1, 2$.

В методе Ковальского А.А. [7] критическое условие находится из балансового уравнения Семенова Н.Н. (1), записанного для тонкого слоя x_3 , в котором скорость реакции уменьшается в e раз.

$$Qpk \exp\left(-\frac{E}{RT_*}\right) \cdot x_3 = -\lambda \left. \frac{\partial T_3}{\partial x} \right|_{x=x_3} \quad (7)$$

Градиент температуры, x_3 и время зажигания находятся из решения задачи нагрева инертного тела. По мнению авторов [7] к недостаткам метода следует отнести неопределенность выбора ширины зоны x_3 , а, следовательно, и характеристик зажигания.

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 критическое условие зажигания. После выполнения критического условия фиксируется время и температура зажигания по результатам решения (2) без объемного источника экзотермической химической реакции.

В тепловой теории зажигания элементарная модель по гомогенному зажиганию энергоемких материалов обоснована в сравнении с огромным объемом экспериментальных данных в широком

диапазоне изменения интенсивности нагрева и различных механизмов его воздействия. Предложенные модель и критические условия зажигания позволяют прогнозировать реальные ситуации с зажиганием и горением ракетных топлив, порохов, пиротехнических составов, взрывчатых веществ и других ЭКС. Очевидно, это одна из лучших иллюстраций в теории горения по нахождению компромисса между сложностью модели и возможностью ее практического применения.

Однако для горючих полимерных материалов, воспламенение которых обусловлено сложными взаимосвязанными процессами испарения, пиролиза, термоокислительных реакций, диффузии окислителя и т.д., математическая модель зажигания в постановке (2), (3) должна быть модифицирована. При этом и в уравнении (2) и в критических условиях (4) и (5) должны быть учтены все объемные источники физико-химической природы. Формализация этих источников является трудно разрешимой задачей.

При модификации модели авторы исходили из того, что именно на поверхности или в бесконечно тонком поверхностном слое скорость химических реакций максимальна. Поэтому авторами предлагается подход, в котором ключевая роль отводится определению характеристик зажигания при нестационарном нагреве материалов – времени воспламенения и температуре поверхности.

Известно, что температура поверхности топлива в период от начала выполнения одного из критических условий зажигания (5) – (7) 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 соответствующего ему температуры поверхности на перегибе температурной кривой в индукционный период.

В экспериментальных методах сравнивается изменение температуры поверхности топлива и инертного образца. Так, в экспериментах Розенбанда В.И. с соавторами [8] по зажиганию пироксилина продуктами горения воспламенителя время воспламенения образца топлива определяется по сравнению показаний термпар, измеряющих температуру поверхности топлива и инертного образца. Момент воспламенения находится в интервале от заметного начала реакции до резкого возрастания температуры теплового взрыва. Количественные критерии фиксации этого момента не предлагаются.

В методе дифференциального термического анализа оценка эндо- и экзотермических эффектов также проводится по записи дифференциальной температуры инертного эталона и термически разлагающегося материала. Но зажигание образцов искусственно путем снижения концентрации окислителя.

В [9] предлагается количественно оценивать момент воспламенения по «критическому» значению

производной температуры по времени. Например, для частиц магния это значение равно 10^7 K/c. При уменьшении «критического» значения на порядок время задержки воспламенения изменяется на 2 %.

В экспериментальных методах окончание стадии зажигания, условно обозначаемое τ_3 , фиксируется или по появлению пламени в газовой фазе, или по резкому подъему показаний термопары толщиной не более 3 – 5 микрон, вмонтированной в поверхность к-фазы. Время зажигания зависит от теплофизических свойств топлив, механизмов нагрева и кинетических параметров экзотермических реакций.

Таким образом, во всех экспериментальных методах резкое увеличение поверхностной температуры наблюдается в интервале, когда начинает заметно проявляться аррениусовская (степенная) зависимость скорости химической реакции от температуры.

Для количественной оценки перехода от практически инертного нагрева к тепловому взрыву предлагается использовать метод численного решения уравнений математической физики, в котором сложный процесс и само уравнение «расщепляются» по отдельным физико-химическим объемным источникам. Далее уже решается система уравнений и на каждом дробном шаге по времени оценивается и последовательно суммируется вклад каждого источника на скорость роста температуры в уравнении Фурье.

Чтобы выявить влияние теплового эффекта химической реакции на динамику изменения скорости нагрева предлагается модифицировать «расщепление». Модификация заключается в относительном сравнении скорости роста температуры для инертного нагрева и нагрева с источниками различной физико-химической природы.

В предлагаемом авторе подходе рассматривается поверхностный реакционный дифференциальный объем прогретого слоя. Для этого объема критерий зажигания представляется в виде отношения скорости роста температуры в уравнении Фурье с физико-химическими источниками энергии к скорости роста температуры химически инертного тела. В численном алгоритме параллельно решаются уравнение энергии для химически инертных веществ (материалов) и уравнение с объемными источниками физико-химических превращений. Тем самым становится незначимым влияние исходных свойств материала на значение критерия зажигания и ошибок приближенных методов численного интегрирования.

Учитывая, что скорость изменения температуры пропорциональна скорости нагрева, отношение этих скоростей оказалось инвариантным к динамике нагрева, воздействию поверхностных или объемных механизмов нагрева, видам топлива, плотности поверхностного теплового потока или температуры, оптико-геометрическим свойствам материала. Его критическое значение оказалось равным 4. И сам критерий условно можно назвать «инвариантным». Сравнение инвариантного критерия с критическими условиями Аверсона-Барзыкина-

Мержанова и Ассовского по зажиганию порохов при поверхностном механизме нагрева подтвердило его правомерность. Выражение для разностного аналога инвариантного критерия можно представить в виде:

$$IC = \frac{T'_{хим}(\tau)}{T'_{ин}(\tau)} = \varphi(\tau) \approx \frac{\Delta T_{хим}(\tau)}{\Delta T_{ин}(\tau)}; \quad (8)$$

Результаты вычислительного эксперимента (ВЭ) по зажиганию модельных топлив вещества «Н» и нитроцеллюлозы поверхностным тепловым потоком представлены на рис. 1.

Как видно из графической зависимости безразмерного инвариантного критерия от безразмерного времени, можно количественно разделить продолжительность общепринятой стадии инертного нагрева на две стадии: собственно инертного нагрева ($\Delta\tau / \tau_* = 0,87$) и стадию начала термического разложения ($\Delta\tau / \tau_* = 0,13$). Окончание второй стадии определяется одним из приближенных методов (4)-(6) или критическим значением инвариантного критерия. Длительность первой и второй стадий условно обозначается τ_* и ее безразмерное значение принимается за единицу.

Период зажигания, длительность которой примерно составляет $\tau_3 / \tau_* = 0,01$, – это время от начала интенсивного термического разложения до момента времени неограниченного возрастания температуры. Окончание стадии зажигания условно называется тепловым взрывом.

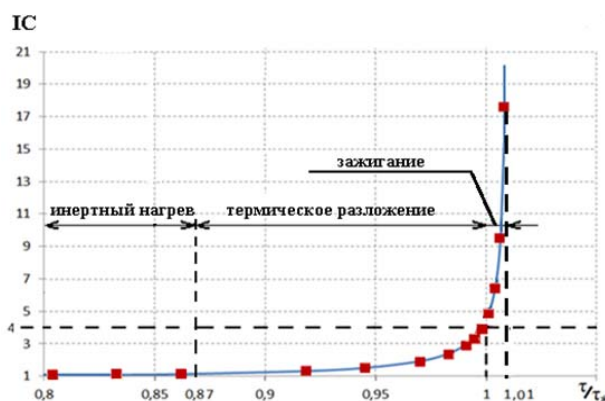


Рис. 1 – Зависимость инвариантного критерия от безразмерного времени

После достижения критического значения критерия зажигания наблюдается резкое, почти скачкообразное возрастание температуры и возникновение явления теплового взрыва.

3. Адекватность критерия

Проверка правомерности применения инвариантного критерия при различных условиях нагрева модельных образцов ЭКС – нитроглицеринового пороха Н и нитроцеллюлозы (нитроклетчатка НКЛ) проводится в сопоставлении характеристик зажигания, определенных с применением инвариантного критерия и критическими условиями зажигания (4), (5).

Во избежание ошибочных выводов сравнение, как рекомендуется в [3], целесообразно проводить в размерных величинах.

В качестве механизмов нагрева выбраны известные из литературных источников расчетные и экспериментальные данные по нагреву ЭКС – поверхностный тепловой поток, объемный нагрев излучением, конвективный нагрев, нагрев нагретым блоком.

3.1 Поверхностный тепловой поток

В табл. 1 представлены данные из [3] по определению характеристик зажигания нитроцеллюлозы различными приближенными методами и инвариантным критерием.

Сравнение методов определения характеристик зажигания (табл. 1) показывает хорошее совпадение результатов авторов и других методов по температуре и времени зажигания (различие не более 7% по времени воспламенения, не более 4% – по температуре). По методу критического условия Зельдовича (различие не более 2% по времени воспламенения, не более 2% – по температуре).

Сравнение характеристик зажигания и степени превращения, рассчитанными численным интегрированием уравнений (2) и (3) для реакции 1-го порядка с использованием приближенных методов и инвариантного критерия, в более широком диапазоне плотности поверхностного теплового потока представлены на рис.2. Критическое условие Аверсона, Барзыкина, Мержанова [5] условно обозначено АБМ, тепловой взрыв – ТВ.

Таблица 1 – Сравнение методов определения характеристик зажигания

Метод решения	Источник данных	$q_s = \text{const}$			
		Значение T_{ign} при q_0		Значение τ_{ign} при q_0	
		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	$2,87 \cdot 10^{-2}$
	Аверсон, Барзыкин, Мержанов	532	605	1,64	$2,54 \cdot 10^{-2}$
Метод интегрирования на ЭВМ	Авторы	554	615	1,78	$2,74 \cdot 10^{-2}$

Сравнение различных критических условий и инвариантного критерия показывает, что характеристики зажигания нитроцеллюлозы группируются вблизи области данных, определенных в теории зажигания [3].

Сравнение с экспериментальными данными Зарко, Хлевногo [10] и Ассовского, Земских, Лейпунского [11] по зажиганию вещества «Н» постоянным поверхностным потоком от нагрева проволоки диаметром 0,2 мм. и нихромовой фольгой толщиной 5 мкм электрическим током управляемой мощности, также демонстрирует хорошую сходимость экспериментальных данных и ВЭ с применением инвариантного критерия.

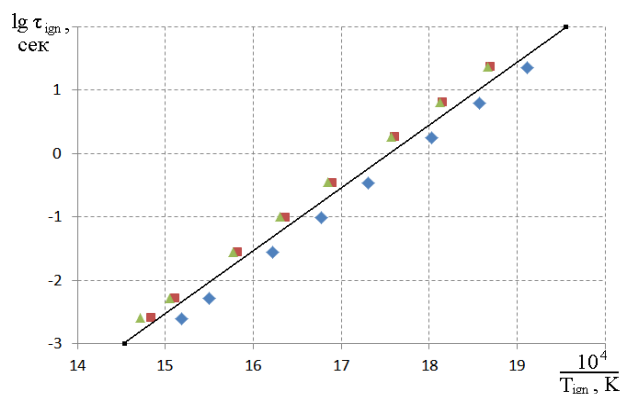


Рис. 2 – Сравнение характеристик зажигания нитроцеллюлозы при воздействии поверхностного теплового потока: — – тепловая теория зажигания [3]; критические условия: ▲ – Аверсона, Барзыкина, Мержанова, ■ – Ассовского; ◆ – инвариантный критерий

3.2 Нагрев тепловым излучением

На рис. 3 обобщены результаты ВЭ по сравнению характеристик зажигания нитроцеллюлозы при воздействии теплового потока излучения в широком диапазоне изменения плотности теплового потока.

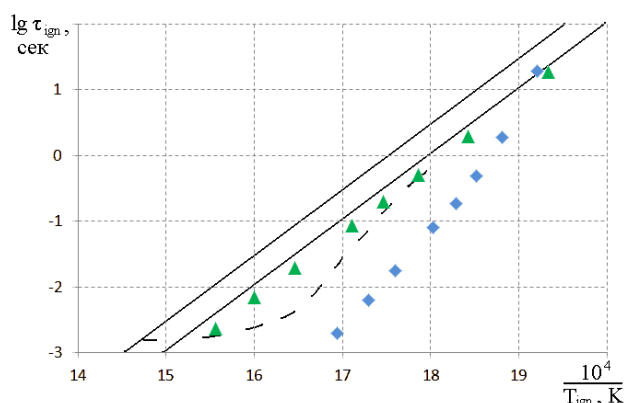


Рис. 3 – Сравнение характеристик зажигания нитроцеллюлозы при воздействии теплового потока излучения: —, - - - зависимости тепловой теории зажигания [3]; ▲ – инвариантный критерий; ◆ – критическое условие Ассовского

Адекватность инвариантного критерия для механизма нагрева тепловым излучением, проведенная по экспериментальным данным Михеева, Ковальского, Хлевногo [10] также установлена для вещества Н в диапазоне изменения плотности теплового потока излучения 0,5-50 кал/(см²•сек).

3.3 Конвективный нагрев

Для сравнения данных по определению характеристик зажигания топлива инвариантным критерием и критическим условием (5), предложенного Ассовским, 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. 4.

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

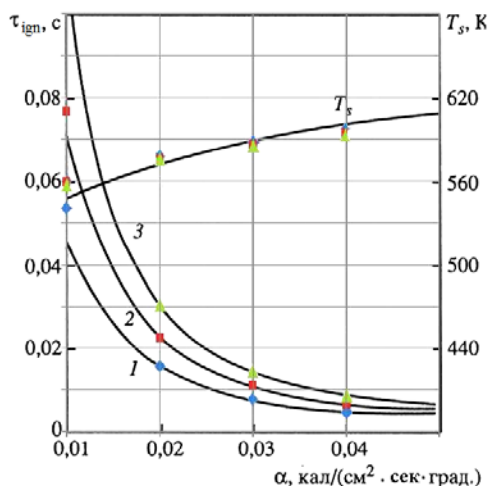


Рис. 4 – Зависимость времени задержки зажигания и температуры поверхности в момент зажигания от коэффициента теплообмена при различных начальных температурах топлива: — модельные расчеты Ассовского. Инвариантный критерий: ■ – $T_0 = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$; ▲ – $+50\text{ }^{\circ}\text{C}$; ◆ – $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Выводы

1. Предложен новый критерий зажигания энергоемких конденсированных систем (ЭКС).

2. Инвариантный критерий позволяет получить линейную зависимость характеристик зажигания в координатах $\lg \tau_{\text{ign}} - 1/T_{\text{ign}}$ для различных механизмов нагрева ЭКС – тепловым излучением, тепловым поверхностным потоком непрозрачных систем, конвективного нагрева, нагрева горячим блоком.
3. Установлена адекватность критерия экспериментальным данным по времени воспламенения и температуре поверхности при зажигании модельных образцов ЭКС.

Литература

1. Р.Ш. Еналеев, И.В. Красина, В.С. Гасилов, Ю. С. Чистов, О.А. Тучкова. *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 10, 99 – 107 (2013).
2. Р.Ш. Еналеев, Э.Ш. Теляков, Ю.С. Чистов, Ф.М. Гимранов, И.В. Красина, В.С. Гасилов. *Вестник Казанского технологического университета*, **16**, 21, 232 – 238 (2013).
3. A.J. Merzhanov, A.E. Averson. *Combustion and Flame*, **16**, 89 – 124 (1971).
4. Семенов Н.Н. *Журнал русского физического общества. Физика*, **60**, 3, 241 – 250 (1928).
5. Аверсон А.Э., Барзыкин В.В., Мержанов А.Г. *ДАН СССР*, **178**, 1, 131 – 134 (1968).
6. Ассовский И.Г. *Физика горения и внутренняя баллистика*. Наука, Москва, 2005. 367 с.
7. Ковальский А.А., Хлевной С.С., Михеев В.Ф. *Физика горения и взрыва*, **4**, 527 – 541 (1967).
8. Розенбанд В.И., Барзыкин В.В., Мержанов А.Г. *Физика горения и взрыва*, **2**, 171 – 175 (1968).
9. Авдеев К.А., Фролов Ф.С., Борисов А.А., Фролов С.М. *Химическая физика*, **27**, 6, 47 – 53 (2008).
10. Зарко В.Е., Хлевной С.С. *Физика горения и взрыва*, **2**, 158 – 170 (1968).
11. Ассовский И.Г., Земских В.И., Лейпунский О.И. и др. *Отчет ИФХАН СССР*, **75066377** (1981).
12. Михеев В.Ф., Ковальский А.А., Хлевной С.С. *Физика горения и взрыва*, **1**, 3 (1968).

© Р. Ш. Еналеев – к.т.н., старший научный сотрудник кафедры плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов КНИТУ, firepredict@yandex.ru; Э. Ш. Теляков – д.т.н., профессор кафедры машин и аппаратов химических производств механического факультета КНИТУ, tesh1939@mail.ru; Ю. С. Чистов – ассистент кафедры машин и аппаратов химических производств механического факультета КНИТУ, yura-chistov@yandex.ru.