

1. Введение Наиболее опасным фактором пожаров в техногенных авариях, природных пожарах, террористических актах является тепловое излучение. При его воздействии на горючие материалы может произойти их возгорание и образование новых очагов пожара. Наибольшую опасность для человека представляет зажигание текстильного материала (ТМ) покровного слоя одежды. В настоящее время отечественные и зарубежные методы оценки теплового поражения человека в чрезвычайных ситуациях ориентированы на расчет поражающего действия теплового излучения только на открытые участки кожного покрова. Количественная оценка поражения участков кожи, защищенной одеждой, ограничивается экспериментальной оценкой опасности возгорания горючих материалов [1]. Теоретической основой прогнозирования последствий воздействия опасных факторов природных пожаров на полимерные горючие материалы является тепловая теория зажигания конденсированных систем. Тепловая теория создана отечественными и зарубежными учеными – Н.Н. Семеновым, Б.Л. Хиксом, Р. Сигером, Я.Б. Зельдовичем, Д.А. Франк-Каменецким, А.Г. Мержановым, В.Н. Вилюновым, А.Е. Аверсоном. В тепловой теории рассматриваются простейшие модели гомогенного зажигания твердых ракетных топлив без учета физико-химических превращений и источников нехимической природы при различных механизмах нагрева. В тепловой теории еще не получило должного развития направление по зажиганию гетерогенных пористых систем с газообразными и конденсированными продуктами реакций. Результаты подобных исследований необходимы для построения математических моделей и прогнозирования опасных зон массового поражения, а также целенаправленного обоснования замедлителей горения и создания негорючих ТМ. Состояние анализируемой проблемы вызывает необходимость поиска новых подходов в прогнозировании характеристик зажигания горючих материалов. Таким образом, разработка теоретических основ и экспериментальных методов оценки и прогнозирования поражения людей от поражающих факторов техногенных и природных пожаров является актуальной социально-экономической проблемой.

2. Простейшая модель зажигания Для математического описания явления зажигания в общем случае необходимо рассматривать систему уравнений, включающую в себя уравнения теплопроводности и диффузии с химическими источниками, объемными источниками нехимической природы, гидродинамические уравнения, кинетическое уравнение или их систему. Очевидно, решение уравнений в полной математической постановке представляет непреодолимые математические трудности. Поэтому в тепловой теории зажигания делается ряд следующих упрощений. Передача тепла по веществу происходит только за счет теплопроводности. При нагреве в веществе не берутся в расчет фазовые превращения (испарение, пиролиз, абляция и т.д.) и диффузионный перенос продуктов реакции. В системе имеется единственный источник тепла –

одностадийная необратимая химическая реакция. При этих допущениях система уравнений, описывающих процесс теплового взрыва, имеет вид: уравнение теплопроводности в веществе (1) уравнение кинетики химической реакции (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. Изложенная простейшая физико-химическая модель процесса отражает лишь самые основные, принципиальные положения теплового взрыва (ТВ). В реальных условиях на неё могут накладываться дополнительные факторы, усложняющие характер процесса. Применительно к этим случаям теория ТВ требует своего дальнейшего развития. Нелинейное уравнение теплопроводности (1) с химическими источниками тепла аналитического решения не имеет. В качестве критического условия зажигания может служить уравнение баланса тепла в зоне химической реакции. Впервые такую тепловую модель предложил Н.Н. Семенов [2]. Она заключается в том, что в точке зажигания количество тепла, выделяемого вследствие химических реакций, начинает превышать теплоотвод. Все методы определения критического условия являются приближенными. Математические выражения определения критического условия 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. Согласно приближенному методу [3] 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. Результаты обработки экспериментальных данных и модельные расчеты по тепловой модели (1-3) основных характеристик зажигания – времени зажигания и температуры поверхности в тепловой теории [4] представляются в полулогарифмических координатах - $1/T$. Для постоянного теплового потока и постоянной температуры поверхности получена линейная зависимость между характеристиками зажигания. Однако для наиболее важного с точки зрения пожарной безопасности механизма объемного нагрева излучением и динамических условий нагрева такие линейные зависимости в тепловой теории зажигания не установлены. В данной работе на основе системного подхода [5] получила дальнейшее развитие математическая модель для зажигания древесины [6], в которой предложен новый подход в идентификации параметров. 3. Моделирование процесса зажигания ТМ В области пожарной безопасности тепловое излучение является основным поражающим фактором не только в природных пожарах, но и в техногенных пожарах в нефтехимической

технологии, аэрокосмической техники, атомной энергетики и т.д. Поэтому поиск новых подходов и критериев воспламенения, адекватных реальным характеристикам зажигания, является важной прикладной задачей при прогнозировании воспламенения как энергетических веществ и материалов, так и горючих полимерных материалов. В отличие от элементарной модели тепловой теории зажигания, моделирование зажигания горючих полимерных материалов с физико-химическими превращениями вызывает непреодолимые математические трудности. Сложность заключается не столько в физико-математической постановке, сколько в идентификации многочисленных переменных коэффициентов и кинетических параметров. Эти неизвестные переменные входят в правую часть уравнения Фурье, в котором появляется множество объемных источников химической и нехимической природы.

3.1. Математическая модель

Зажигание полимерных текстильных материалов представляет собой сложный нестационарный физико-химический процесс [7]. 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 ТМ может быть представлена следующим образом (рис. 1). 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 °С и заканчивается при температуре порядка 110 или 150 °С [8]. Для тканых материалов удаление сорбционной влаги происходит в диапазоне температур от 30 до 160(260) °С [7]. Для ТМ, в объеме которых горючее и окислитель исходно разделены и соединяются лишь в процессе быстрого нагрева, применение гомогенной модели не представляется возможным. По имеющимся данным в литературе отсутствуют сообщения по адекватным моделям и критериям зажигания горючих материалов в широком диапазоне изменения интенсивностей нагрева и граничным условиям теплообмена с окружающей средой.

Рис. 1 - Физическая модель зажигания 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 ТМ, необходимо учитывать объемный нагрев материала за счет излучения. Тогда уравнение закона сохранения энергии можно представить в виде:

$$\rho \frac{dT}{dt} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_i - Q_r - Q_c$$

(4) (5) (6) (7) (8) (9) (10) Начальные условия: (11) Граничные условия: (12)

где $\omega_{ис}$, $\omega_{пир}$, $\omega_{хим}$ – массовая доля влаги, массовая доля материала образца, подвергнутого пиролизу, массовая доля углеродистого остатка; Q_i – тепловой эффект, Дж/кг; $\eta_{ис}$, $\eta_{пир}$, $\eta_{хим}$ – степень превращения на стадии соответственно испарения, пиролиза, химической реакции; $k_{ис}$, $k_{пир}$, $k_{хим}$ –

скорости реакции на стадии испарения, пиролиза, химической реакции; $L_{эф}$ – эффективная теплота испарения, Дж/моль; T_0 , $T_{ис}$, $T_{пир}$, $T_{хим}$ – начальная температура, температуры испарения, пиролиза, химической реакции соответственно; $E_{ис}$, $E_{пир}$, $E_{хим}$ – кинетический параметр на стадии испарения, пиролиза, химической реакции; ϵ – степень черноты; h – коэффициент теплоотдачи; α – коэффициент излучения. Индексы соответствуют: 1 – стадии испарения, 2 – стадии пиролиза, 3 – стадии химической реакции в коксовом остатке с выделением тепла, 4 – источнику поглощенной лучистой энергии. Таким образом, в предлагаемой модели имеются: шесть физико-химических объемных источников: эндотермические – испарение и пиролиз; экзотермические – в газовой фазе окисление газообразных продуктов пиролиза между собой, кислородом воздуха и углеродистым остатком; в твердой фазе окисление углеродистого остатка после пиролиза кислородом воздуха; один источник нехимической природы – объемное поглощение теплового излучения. В сумме во всех выражениях для источников присутствует около 30 переменных коэффициентов и кинетических параметров. Для определения некоторых из них имеются стандартные методики, для других – литературные данные. При высокоинтенсивном нагреве полимерных материалов подавляющее большинство коэффициентов изменяются в результате их зависимостей от температуры. Данные по этим зависимостям практически отсутствуют. Поэтому в модели приняты интегральные значения характеристик. Но и по интегральным значениям сведения также крайне ограничены. Для определения интегральных значений коэффициентов и кинетических параметров остается только метод идентификации переменных в вычислительном эксперименте. Таким образом, задача сводится к задаче управления. А более конкретно к обратной задаче уравнения теплопроводности с источниками. Постановка таких задач относится к некорректно поставленным задачам уравнений математической физики. Следовательно, даже для приближенных решений задач управления необходимо обосновать функционал качества управления, критерии оптимизации, управляющие функции, параметры управления и их ограничения и т.д. В литературе отсутствуют алгоритмы идентификации подобных многокритериальных многопараметрических задач управления. В данной работе предлагается упрощенный алгоритм идентификации, основанный на новом выражении для критерия зажигания.

3.2 Критерий зажигания

Во многих работах отмечается, что качественный переход от относительно медленной скорости термического разложения к тепловому взрыву происходит при резком возрастании скорости роста поверхностной температуры за счет химической реакции, независимо от механизма и скорости нагрева от внешних источников. Но количественная оценка критического значения увеличения скорости роста температуры при зажигании в литературе отсутствует. При обосновании критерия было учтено три аспекта. Характеристики зажигания при

нестационарном нагреве определяются по температуре поверхности. Именно на поверхности или в бесконечно тонком поверхностном слое скорость химических реакций максимальна. Значит, критерий зажигания нужно записать для поверхностного дифференциального объема в виде уравнения Фурье с источниками. Те же источники химической и нехимической природы распределены в объеме и будут влиять на пространственное распределение температуры, в том числе и на ее поверхностное значение. В методе дифференциального термического анализа (ДТА) оценка тепловых эффектов проводится по дифференциальной записи температур инертного эталона и термически разлагающегося материала. При этом в эксперименте стараются сохранить подобие теплофизических, оптических и геометрических свойств эталона и образца и фиксируется разность их температур. Динамика изменения этой разницы зависит от тепловых эффектов термического разложения – испарения, пиролиза, термоокислительной реакции. При исследовании зажигания конденсированных систем в подавляющем большинстве экспериментальных работ характеристики зажигания определяются по измерению температуры поверхности и появлению пламени в газовой фазе. Но можно выделить единичные работы, например, Розенбанда с соавторами [7], в которых измеряется изменения температуры инертного образца и образца с физико-химическими превращениями. Момент воспламенения образца топлива определяется по показанию термопары, измеряющей температуру поверхности. В теоритическом и прикладном аспектах важно отметить, что измеряемые в эксперименте температуры поверхности воспламеняемого и инертного образцов до момента близкого к тепловому взрыву полностью совпадают. Следовательно, и отношение скоростей роста температуры при незначительном тепловыделении химической реакции и его отсутствии равно единице. Экспериментальные данные получены при динамическом конвективном нагреве от воспламенителя в виде линейно возрастающей функции. После анализа всех аспектов пришла идея, в которой учтены результаты известных экспериментально-расчетных методов и предложен новый подход. Концепция подхода заключается в математическом моделировании процессов нагрева инертного и реагирующего образцов. Чтобы реализовать полную идентичность эталона и образца в вычислительном эксперименте одновременно интегрируются два уравнения теплопроводности для двух образцов с одинаковыми свойствами. Одно для инертного тела без физико-химических превращений, другое – для уравнения с физическими превращениями (испарение, пиролиз, диспергирование и т.д.) и химическими термоокислительными реакциями в твердой и газовой фазах. При этом рассчитываются не только температуры образцов и их разность как в ДТА, но и скорость изменения температуры образцов. Отношение этих скоростей условно можно назвать критерием зажигания. Теоретически на величину этого

отношения влияние оказывают эндотермические (испарение и пиролиз) и экзотермические эффекты (химические реакции). В вычислительном эксперименте (ВЭ) установлено, что тепловые эффекты каждой стадии термического разложения проявляются в соответствующих диапазонах температуры. Поэтому наблюдается четыре периода изменения критерия. В первом периоде, при температурах ниже температуры физико-химических превращений, значение критерия равно единице. В втором периоде, при относительно низких температурах по сравнению с температурой зажигания, в результате эндотермических фазовых превращений критерий принимает значения меньше единицы и уменьшается. В третьем периоде, с ростом температуры поверхности начинается влияние термоокислительной экзотермической реакции и значение критерия начинает увеличиваться до единицы. При значении равном единице эндо- и экзотермические эффекты становятся равными. В четвертом периоде наблюдается резкое увеличение температуры в результате ее экспоненциальной зависимости от скорости химической реакции. В конце периода возникает явление теплового взрыва. Длительность четвертого периода составляет приблизительно 1% от времени воспламенения. Учитывая, что скорость изменения температуры пропорциональна скорости нагрева, критическое значение критерия оказалось инвариантным к скорости нагрева от теплового источника, механизмам нагрева и видам топлива. И сам критерий получил название «инвариантного». Таким образом, новый критерий зажигания определяется как отношение скорости роста температуры приповерхностного объема образца, в котором протекает все стадии физико-химических превращений, к скорости роста температуры поверхности химически инертного тела: (13) где – разностный аналог отношения скоростей. Сравнение предлагаемого критерия проведено с известными критериями тепловой теории зажигания для поверхностных механизмов нагрева (нагрев нагретым блоком и поверхностным тепловым потоком). Наиболее близкие сравнительные значения получились с критерием критического условия Зельдовича [10] (разница составляет не более 2%) и [3]. Однако для объемного механизма нагрева излучением разница в характеристиках зажигания, определенных по сравниваемым критериям, получилась существенной. Затем этот критерий был использован для определения характеристик зажигания горючих материалов при статическом и динамическом режимах нагрева и также было установлена его адекватность реальным данным.

4. Идентификация параметров модели

Алгоритм идентификации модели для текстильных материалов основан на минимизации функционала качества в какой-либо одной точке, для которой известны достоверные экспериментальные данные по характеристикам зажигания. В данной работе в качестве такой точки выбрана плотность теплового потока облучения 50 кВт/м². Такая плотность облучения фиксируется как в природных пожарах, так и при горении углеводородных

топлив. В литературе приводятся данные только по одной характеристике зажигания ТМ – времени воспламенения. Специфической особенностью процессов зажигания и распространения пламени искусственных и натуральных топлив является экзотермическая реакция между топливом и окислителем – кислородом воздуха. Пожарная опасность этой реакции обусловлена высокой скоростью превращения топлива в энтальпию высокотемпературных продуктов. Кинетика этой реакции и скорость тепловыделения при достаточных концентрациях горючего экспоненциально зависят от температуры по закону Аррениуса. Такая положительная обратная связь приводит к резкому тепловыделению при достижении критического значения температуры поверхности в относительно узком интервале. Количественно данное обстоятельство подтверждается резким изменением значения инвариантного критерия. При идентификации начальные значения кинетических и термических параметров во всех стадиях физико-химических превращений принимаются по данным дифференциального термического анализа (ДТА). Дополнительно для стадии испарения используются данные кинетических экспериментов Исакова Г.Н с соавторами [11], стадии пиролиза – Кислицина А.Н. с соавторами [12], Асеевой с соавторами [13], стадии испарения и пиролиза – Гришина А.Н. с соавторами [14]. Для текстильных материалов – Баратова А.Н. с соавторами [7]. При определении коэффициента поглощения в законе Бугера проведено сравнение данных по зажиганию ТМ тепловым излучением с экспериментальными данными Гришина А.Н. с соавторами [15] по зажиганию прессованных образцов лесных горючих материалов (рис. 2, 3) и определению коэффициента поглощения. Как видно из графиков Рис. 2 и 3, по параметрам зажигания ТМ близки к таковым же лишайника и мха. В соответствии с данными Гришина А.Н. с соавторами коэффициента поглощения ТМ выбрано из диапазона 2000-3000 1/м. Рис. 2 - Влияние плотности лучистого потока на время зажигания прессованных образцов ЛГМ: 1 – хвоя кедр; 2 – листья березы; 3 – мох; 4 – лишайник; 5 – ТМ Рис. 3 - Влияние плотности лучистого потока на энергию зажигания слоя опада ЛГМ: 1 – свежесорванная хвоя кедр с влагосодержанием 140%; 2 – хвоя кедр; 3 – листья березы; 4 – лишайник; 5 – мох; 6 - ТМ В данной работе в качестве объекта исследования выбраны ткани из смеси хлопковых или шерстяных и полиэфирных волокон. Поставленная задача решается в постановке управления источниками в нестационарной задаче теплопроводности [16]. В качестве управления могут выступать распределенные источники тепла. Для реализации такого алгоритма искусственно упрощается математическая модель (4 ÷ 13) за счет последовательного исключения из уравнений объемных источников на химическую реакцию, пиролиз и испарение. Результаты ВЭ по характеристикам зажигания ТМ с использованием модели (4 ÷ 12) и критического значения критерия зажигания (13) представлены в таблице 1. Экспериментальные данные по воспламенению выполнены авторами по ГОСТ

30402-96 и представлены в таблице 1. В таблице выделена ключевая экспериментальная точка для плотности 50 кВт/м². Для этой точки получено хорошее совпадение расчетных и экспериментальных данных по времени воспламенения при стандартных испытаниях и температурам поверхности и середины образца в момент воспламенения на исследовательской установке [17]. Для остальных уровней плотности теплового потока расчеты проводились только по модели и сравнивались с опытными данными. Хорошее совпадение опытных данных и результатов ВЭ говорит об адекватности модели результатам реальных испытаний и правомерности алгоритма идентификации интегральных значений коэффициентов и кинетических параметров всех стадий термического разложения. Как отмечалось выше, момент зажигания зависит от кинетических параметров химической реакции окисления углеродистого остатка. Алгоритм идентификации этих параметров основан на численных методах итераций и покоординатного спуска и включает два цикла – внешний и внутренний. Во внешнем цикле задаются предэкспонент и энергия активации из диапазона значений, известных из литературных данных. По вычислительной модели проводится ВЭ в широком диапазоне изменения плотности теплового потока излучения (от 20 до 4000 кВт/м²). Определяются характеристики зажигания и строится их зависимость в полулогарифмических координатах $\ln t \sim 1/T$ (рис. 4). Из литературных данных известно, что линейная зависимость свидетельствует о правомерности закона Аррениуса. Например, Шленский с соавт. [18] приводит экспериментальные данные для двух групп термостойких полимеров: разлагающихся полностью (или с небольшим остатком) и проявляющих склонность к образованию нелетучих карбонизированных продуктов. Для обеих групп полимеров зависимость скорости термоллиза от обратной температуры в определенном диапазоне температур носит линейный характер. Результаты ВЭ по идентификации кинетических параметров термоокислительной реакции образцов ТМ представлены на рис. 4. Обработка полученных данных по характеристикам зажигания методом наименьших квадратов позволило рассчитать значение предэкспонента $k = 1 \cdot 10^{15}$, эффективную энергию активации $E = 173$ кДж/моль. Полученное значение лежит в диапазоне изменения энергии активации, определенной для древесины [19] и текстильных материалов [7].

Таблица 1 - Сравнение экспериментальных и расчетных данных по характеристикам зажигания ТМ

Плотность теплового потока излучения, кВт/м ²	Эксперимент по ГОСТ 30402-96	Твёрдофазная тепловая модель
зажигания	самовоспламенение, сек	вынужденное воспламенение, сек
лабор.	натурн. время, сек	τ , сек
t_s , 0С	текстильный материал	20 не восп. не восп. 81 не воспл. 225 30 не воспл 25-30 – 28 240 40 не воспл 14-16 – 15 247 50 не воспл 9-11 10,5 11 250 100 2,9 2,5 268 150 1,5 1,5 274 200 0,92 0,9 283 418,7 – 0,38 297 837 – 0,16 311 1884 – 0,061 326 2721 – 0,04 333 4186 – 0,025 341

Рис. 4 - Результаты ВЭ по идентификации кинетических параметров термоокислительной реакции ТМ

Хорошая сходимость расчетных и экспериментальных результатов позволяет использовать разработанную модель для оценки влияния начальных условий (температура, влажность), теплофизических и термических свойств ТМ на характеристики зажигания.