

О МЕХАНИЗМЕ САМОВОЗГОРАНИЯ ПРИ ХРАНЕНИИ МИНЕРАЛОВАТНЫХ ИЗДЕЛИЙ

Ф. Е. Спокойный, К. К. Эйдукявичус

(Вильнюс)

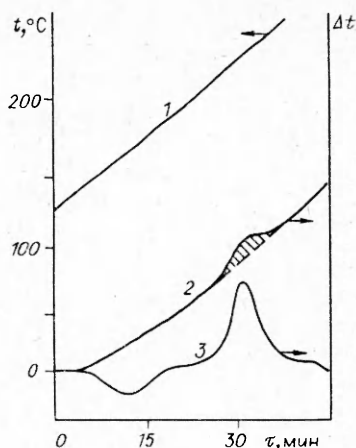
Одна из проблем технологии производства эффективной теплоизоляции из минеральной ваты с синтетическим связующим связана с возгоранием изделий (в частности — плит) при хранении. Складываются плиты обычно упаковками с характерным размером более 1 м. В ряде случаев при хранении происходит внутренний саморазогрев и даже самовозгорание центральных зон упаковок, что приводит к ощутимой потере готовой продукции [1].

Источником тепла в этом случае являются экзотермические реакции, протекающие в связующем (фенолформальдегидные смолы, массовая концентрация в изделиях $\beta = 3 \div 7\%$). Из-за практически идеальной изоляции температура в глубине массива и, следовательно, интенсивность тепловыделений химической природы начинают ускоренно расти, и может возникнуть критическая ситуация, когда стационарное распределение температур в упаковке окажется уже невозможным. Физическая природа этого процесса полностью соответствует классической теории «теплового взрыва» [2], хотя внешняя картина взрыва безусловно отсутствует. Поскольку в минераловатном массиве основное термическое сопротивление связано с кондукцией, для анализа процесса могут быть использованы результаты стационарной теории теплового взрыва [3]. Ввиду теплоизоляционных свойств минеральной ваты ($\lambda \leq 0,06$ Вт/(м·К)) критические условия, соответствующие условиям возгорания, могут создаваться и при невысоких интенсивностях тепловыделения.

Источником тепловыделения в минераловатных изделиях традиционно считается третья (экзотермическая) стадия реакции поликонденсации фенолоспиртов. Анализ литературных данных позволил для нейтрализованных фенолоспиртов марки «Б» принять следующие значения: $E_1/R = 40,9 \cdot 10^3$ К — энергия активации; $m_1 = 1,78$ — порядок реакции; $k_1^0 = e^{76}$ с⁻¹, $Q_1 = 176$ кДж/кг — предэкспоненциальный множитель и тепловой эффект. Типичная термограмма, получаемая при дифференциальном термическом анализе этого процесса, представлена на рис. 1, 3. Если в соответствии с рекомендациями [3] оценить для этой реакции поправку на убыль реагента за время «предвзрывного» разогрева, легко установить, что реакция поликонденсации не может приводить к самовозгоранию изделий, так как реагент убывает столь быстро, что не позволяет достичь критической (в тепловом смысле) ситуации.

В реальных условиях связующее нанесено на минераловатную основу (например, методом пульверизации) и имеет очень развитую поверхность (удельная поверхность $S \approx 10^5$ м⁻¹). Поэтому можно предположить, что определенное влияние на процесс оказывает частичное термоокисление фенолоспиртов в воздушной среде. Следует отметить, что вата легко проницаема для воздуха, так как ее порозность превышает 93%. На термограмме, полученной на дериватографе фирмы МОМ (ВНР) для этих условий (рис. 1, 2), наблюдается существенный рост линии ДТА, соответствующей разности температур эталонного и исследуемого образцов и характеризующей интенсивность тепловыделения. Представление о соотношении тепловых эффектов реакций термоокисления и поликонденсации фенолоспиртов можно получить, сравнивая площадь под кривой 2 рис. 1 с заштрихованной областью. Последняя соответствует (с учетом разницы в количестве фенолоспиртов в образце) площади под кривой 3, полученной в условиях, когда взаимодействие фенолоспиртов с воздухом практически исключалось

Рис. 1. Данные термического анализа.
 1 — динамика роста температуры; 2 — линия ДТА для образца из минеральной ваты с нанесенным связующим;
 3 — линия ДТА для раствора фенолоспиртов.



($S < 10^3 \text{ м}^{-1}$). Таким образом, данные термического анализа убедительно показывают, что тепловыделение, связанное с протеканием начальной стадии термоокислительных реакций, значительно более мощное, чем вызываемое реакцией поликонденсации.

В связи с высокой степенью диспергирования связующего в минераловатном массиве, эту систему целесообразно рассматривать как микрогетерогенную и вводить эффективные параметры: константу скорости псевдогомогенной реакции $k_2 = \tilde{k}_2 S$, с^{-1} ; тепловой эффект, отнесенный к единице объема $Q_v - Q_{2\text{фр}}$, где ρ — плотность минераловатных изделий, и т. д. Полученные данные дифференциального термического анализа обрабатывались на ЭВМ СМ1403.04. Разработанная методика позволила на основе выделения характерных зон на кривой ДТА и минимизации отклонений раздельно анализировать тепловыделение за счет параллельно протекающих реакций поликонденсации и термоокисления. Сопоставление температурных зависимостей скорости окислительных процессов и коэффициента диффузии ($D \sim T^{3/2}$) позволяет считать, что при $t \leq 235^\circ \text{C}$ окисление в непродуваемом массиве протекает во внутренней кинетической области. Предложенная методика позволила также оценить кинетические параметры начальной стадии окислительного процесса: $E_2/R \approx 6,8 \cdot 10^3 \text{ К}$, $Q_2 k_2^0 \approx 2,3 \cdot 10^9 \text{ Вт/кг}$. Используя эти эффективные параметры, можно, в соответствии с теорией теплового взрыва [2, 3], прогнозировать процессы саморазогрева и самовозгорания.

Характер протекания саморазогрева определяется [2, 3] параметром

$$\delta \equiv \frac{Q_v E}{\lambda R T_n^2} r^2 k^0 \exp\left(-\frac{E}{RT_n}\right),$$

где T_n — начальная температура хранения минераловатных изделий; r — характерный размер изделий или упаковок, принимаемый обычно равным половине меньшего размера. Если $\delta > \delta_{\text{кр}}$, характер изменения температур резко меняется и наблюдается «неограниченный» рост температуры с прогрессирующим увеличением скорости тепловыделения, т. е. «тепловой взрыв». Следовательно, самовозгорание складываемой минераловатной продукции становится возможным при $\delta > \delta_{\text{кр}}$, где безразмерная величина $\delta_{\text{кр}}$ зависит от ряда факторов — формы тела, условий теплообмена на его границах, убыли массы реагентов при протекании реакции. Для начальной стадии реакции окисления оценка показывает, что убыль (выгорание) реагента практически не влияет на $\delta_{\text{кр}}$ и не препятствует достижению критических условий. Таким образом, в отличие от реакции поликонденсации, окислительные реакции могут приводить к самовозгоранию минераловатных изделий с синтетическим связующим. Свободноконвективный теплообмен на их поверхности слабо влияет на тепловой режим центральной зоны: для типичных условий хранения критерий Био $Bi \approx 10^2$ и, следовательно, минераловатная упаковка представляет собой заведомо «толстое» в тепловом отношении тело. В этом случае для тел правильной формы могут быть использованы полученные в [3] значения для плиты $\delta_{\text{кр}} = 0,88$, для куба $\delta_{\text{кр}} = 2,52$. Кроме того, для прикладных целей необходимо определить величину $\delta_{\text{кр}}$ для тела в форме полукуба ($4r \times 4r \times 2r$): $\delta_{\text{кр}} \approx (n_1^2 +$

$$+ n_2^2 + n_3^2) r^2 / 1,08e = 1,26, \text{ так как первые собственные значения } n_1^2 = n_2^2 = \frac{1}{4} n_3^2 = \pi^2 / 16r^2.$$

Критическое условие удобно представить в виде

$$\kappa_{кр} = \delta_{кр} / \omega(T_H),$$

где $\omega(T_H) \equiv \frac{Q_2 E_2 k_2^0}{RT_H^2} \exp\left(-\frac{E_2}{RT_H}\right)$; $\kappa \equiv \frac{r^2 \rho \beta}{\lambda}$, а величина $\delta_{кр}$ зависит

только от формы изделия. Комплекс $\kappa_{кр}$ позволяет определять критические габариты упаковок, и его можно рассчитать для различных начальных температур (рис. 2). Полученная зависимость $\kappa_{кр}(t_H)$ позволяет решать и обратную задачу: по известным характеристикам минераловатной продукции ρ , β , λ , r (узкие диапазоны изменения которых для каждого вида изделий регламентированы ГОСТом) можно определить критическое значение начальной температуры хранения $t_{н.кр}$. При $t_H < t_{н.кр}$ изделия могут храниться неограниченно долго. Если условие $t_H < t_{н.кр}$ не удается обеспечить, время хранения и транспортировки упаковок должно быть существенно меньше адиабатического периода индукции, характеризующего время саморазогрева (см. рис. 2):

$$\tau_{ад} = \frac{cRT_H^2}{Q_2 k_2^0 \beta E_2} \exp\left(\frac{E_2}{RT_H}\right) \approx 5,9 \cdot 10^{-11} \beta^{-1} T_H^2 \exp\left(\frac{6800}{T_H}\right).$$

Например, в случае хранения минераловатных полукубов размером $1,0 \times 1,0 \times 0,5$ м при производстве теплоизоляционных плит марки 175 с вертикально ориентированным волокном ($\rho = 175$ кг/м³, $\beta = 5\%$, $\lambda = 0,06$ Вт/(м·К), $r = 0,25$ м) в соответствии с (2) $\kappa = 9,1$ кг·К/Вт и, согласно рис. 2, для полукуба $t_{н.кр} \approx 53$ °С и $\tau_{ад} = 38$ ч. Если охлаждение не завершено и $t_H = 70$ °С, $\tau_{ад}$ уже менее 15 ч. Проведенные оценки находятся в хорошем согласии с опытом, накопленным в производственных условиях.

В частности, при эксплуатации установки СМТ-212 на Колпинском комбинате строительных материалов установлено, что полукубовые заготовки могут безопасно оставаться на следующий день для дальнейшей резки на плиты (время хранения 16—18 ч), только если их температура для указанных параметров не превышает 60—63 °С. В противном случае в центральной части массива температура за счет саморазогрева существенно растет, происходит деструкция связующего, а также кристаллизация и разрушение минеральных волокон. На следующий день сердцевина полукуба уже представляла порошкообразную массу, что приводило к значительным материальным потерям на производстве.

Таким образом, проведенный дифференциальный термический анализ минераловатных изделий с синтетическим связующим позволил установить, что действительная причина саморазогрева складываемой продукции состоит в протекании

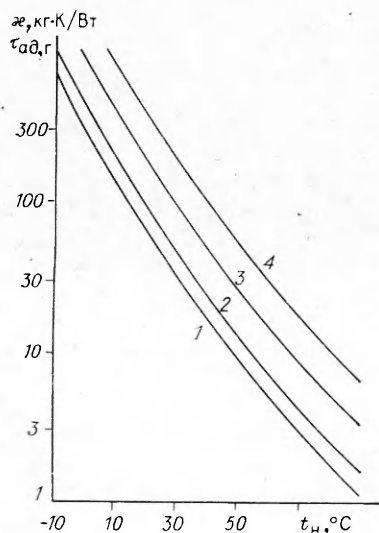


Рис. 2. Зависимость критических значений комплекса κ (1—3) и адиабатического периода индукции (4) от начальной температуры хранения изделий из минеральной ваты с фенолформальдегидным связующим марки «Б».

1 — плиты; 2 — полукубы; 3 — кубы; 4 — $t_H \geq t_{н.кр}$ при $\beta = 0,05$.

реакций окисления, а не в поликонденсации связующего. Использование полученных данных о кинетике начальной стадии окислительных реакций в рамках стационарной теории теплового взрыва дает возможность оценивать безопасные условия хранения минераловатных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Окорков А. М., Жуков Д. В. Пром-сть строит. материалов. Экспресс-информация, 1984, 6, 5, 4.
2. Зельдович Я. Б., Баренблатт Г. И., Либрович В. Б. и др. Математическая теория горения и взрыва.— М.: Наука, 1980.
3. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике.— М.: Наука, 1967.

Поступила в редакцию 20/II 1987,
после доработки — 14/IX 1987

ТУРБУЛЕНТНАЯ МОДЕЛЬ ГОРЕНИЯ СТТ

В. Я. Зырянов, В. М. Болваненко, О. Г. Глогов, Ю. М. Гуренко
(Новосибирск)

Моделирование процессов горения смесевых твердых топлив (СТТ) имеет большое значение в связи с необходимостью обеспечения требуемых баллистических свойств разрабатываемых систем. Одна из основных задач — расчет скорости горения СТТ в зависимости от состава (химического и гранулометрического) и условий горения (начальной температуры и давления). В отсутствие детальной информации о высокотемпературной кинетике и теплофизике типичных компонентов СТТ и продуктах их распада неоправданно ожидать от математических моделей точности, удовлетворяющей баллистиков. Такие данные, по-видимому, еще длительное время будут добываться из эксперимента. С другой стороны, требуется достаточно универсальная модель горения, позволяющая априори оценивать скорости горения неких гипотетических СТТ и количественно рассчитывать изменение скорости горения реальных топлив при небольших вариациях состава и условий горения. В последнем случае в модели допустимо наличие одного или нескольких коэффициентов согласования для конкретного топлива.

Обширный экспериментальный материал для топлив различного состава позволяет выявить некоторые общие закономерности горения, которые делают возможным формулировку достаточно универсальной модели горения СТТ. В настоящей работе делается попытка конструирования такой модели.

Взаимосвязь между линейной скоростью горения связующего и массовой скоростью горения топлива

В большинстве современных моделей горения принято [1, 2], что горение СТТ определяется в основном скоростью выгорания окислителя. Связке при этом отводится второстепенная роль. По-видимому, единственным основанием к этому служит типично высокое содержание окислителя в топливе. Но и при предельно высоком содержании с тезисом об определяющей роли выгорания окислителя можно согласиться с некоторыми оговорками лишь в случае, если речь идет об интенсивности газификации, а не о скорости горения топлива. Действительно, скорость горения СТТ определяется движением границы раздела между непрерывной конденсированной и газовой (дымогазовой) фазами. Интенсивность этого движения может зависеть не столько от скорости газифика-