

**ОЦЕНКА МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ
ВОСПЛАМЕНЕНИЯ СЛОЯ ЧАСТИЦ МЕТАЛЛА
МГНОВЕННЫМ ИСТОЧНИКОМ**

*В. И. Розенбанд, В. А. Елизарова, В. А. Олишевец, В. М. Селиванова
(Черноголовка)*

В данной работе предлагается приближенный метод расчета одной из наиболее распространенных в инженерной практике техники безопасности характеристик пожаро- и взрывоопасности: минимальной энергии воспламенения (МЭВ) слоя или газозвеси частиц металла [1]. С определением МЭВ связана также оценка критической весовой концентрации частиц, выше которой при заданной величине поджигающего импульса произойдет воспламенение совокупности частиц. Надо отметить, что правильно говорить о существовании трех видов концентрационных пределов воспламенения, связанных с самовоспламенением совокупности, распространением по ней пламени и очаговым ее зажиганием. Если в первых двух случаях концентрационные пределы связаны с балансом теплоприхода за счет экзотермической реакции окисления и внешним теплоотводом, то в последнем случае величина концентрационного предела зависит также от мощности поджигающего импульса.

Обычно в задачах очагового воспламенения рассматривался внутренний или поверхностный, размерный, химически реагирующий или инертный очаг [2—4], начальная температура которого выше температуры окружающей среды. Такая ситуация относится, например, к случаю воспламенения химически реагирующей среды накаливаемыми частицами и разогретыми газовыми включениями [5]. При рассмотрении таких очагов обычно устанавливают связь между температурой очага, его размером и кинетическими параметрами в критических условиях. Однако, как правило, в практически встречающихся технологических ситуациях приходится говорить о воспламенении вещества вследствие мгновенного выделения конечной энергии в бесконечно малом объеме (электрический разряд, искры электрического и механического происхождения и т. д.). В этом случае важна оценка минимальной энергии такого источника (точечного или линейного), при которой уже возможно воспламенение вещества.

Как и в [2—4], рассматриваем случай реакции нулевого порядка и исключаем зависимость скорости реакции от обусловленного диффузией или фильтрацией массопереноса, считая, что процесс протекает в кинетической области. При сделанных выше предположениях уравнение распространения тепла имеет вид

$$\rho c \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} = Q_k(r, t) + W(r, t), \quad (1)$$

где $W(r, t) = Q_x k_0 \exp[-E/RT(r, t)]$ — скорость тепловыделения химической реакции; $Q_k = \text{div}[\lambda \text{grad } T(r, t)]$ — скорость кондуктивного теплопереноса; ρ, c — плотность и теплоемкость; Q_x — тепловой эффект реакции; k_0 — предэкспонент; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

В данной работе в качестве критического условия воспламенения берется условие касания при некотором r кривых $W(r, t)$ и $|Q_k(r, t)|$ (при

$Q_k < 0$), физический смысл которого очевиден из (1) и подразумевает предельно возможное равенство в данной точке теплоприхода за счет химической реакции и теплоотвода кондукцией. Это условие по своей сути аналогично условию теплового воспламенения Семенова [6]. При этом величина $T(r, t)$ берется из решения задачи для химически инертного тела. Для иллюстрации применимости такого подхода рассмотрим воспламенение бесконечной химически реагирующей среды с начальной температурой T_c сферической частицей радиуса a с начальной температурой $T_0 > T_c$. Теплофизические характеристики частицы и среды предполагаются одинаковыми. В этом случае $T(r, t)$ имеет вид [7]

$$T(r, t) = T_c + \frac{(T_0 - T_c)}{2} \left\{ \left[\Phi \frac{r+a}{2(\kappa t)^{1/2}} - \Phi \frac{r-a}{2(\kappa t)^{1/2}} \right] - \frac{2(\kappa t)^{1/2}}{r^2 \kappa^{1/2}} \left\{ \exp \left[-\frac{(r-a)^2}{4\kappa t} \right] - \exp \left[-\frac{(r+a)^2}{4\kappa t} \right] \right\} \right\}, \quad (2)$$

где κ — коэффициент температуропроводности; Φ — функция ошибок.

Критические условия воспламенения необходимо рассматривать при $r = a$, где температура максимальна. Перейдя к автономной переменной $z = a^2/\kappa t$, после промежуточных выкладок получим условие касания кривых $W(z)$ и $|Q_k(z)|$ ($Q_k(z) < 0$ при всех значениях z , так как при $r = a$ всегда существует унос тепла кондукцией)

$$\begin{aligned} Q_x k_0 \exp[-E/RT(z)] &= \lambda(T_0 - T_c) z^{1/2} / 2\pi^{1/2} a^2 \cdot f_1(z), \\ Q_x k_0 \exp[-E/RT(z)] \cdot E/RT(z)^2 \cdot f_1(z) &= \lambda z / 2a^2 \cdot f_2(z), \\ T(z) &= T_c + (T_0 - T_c) / 2 \cdot f_3(z). \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $f_1(z) = 1 - (1+z) \exp(-z)$; $f_2(z) = 1 + (2z^2 - z - 1) \exp(-z)$; $f_3(z) = \Phi(z^{1/2}) - \frac{2}{(\pi z)^{1/2}} [1 - \exp(-z)]$. Поделив второе из уравнений (3) на

первое и обозначив $f_4(z) = \frac{z^{1/2} - f_3(z)}{f_1(z)^2}$, $f_5(z) = 1 + (T_0 - T_c) / 2T_c \cdot f_3(z)$, получим условия касания в виде

$$\begin{aligned} \frac{E}{RT_c} &= \frac{\pi^{1/2} T_c}{(T_0 - T_c)} f_4(z) \cdot f_5^2(z), \\ Q_x k_0 a^2 &= \frac{\lambda(T_0 - T_c)}{2\pi^{1/2}} f_1(z) z^{1/2} \exp[E/RT_c f_5(z)]. \end{aligned} \quad (4)$$

Поскольку обычно $E/RT_c \gg 1$, то видно, что решение первого уравнения (4) возможно при малых z либо при больших z , когда $f_4(z)$ велика. Первый случай не представляет физического интереса, так как соответствует касанию кривых W и $|Q_k|$ при $t \rightarrow \infty$ в низкотемпературной области, когда $T \approx T_c$. Во втором случае критические условия существуют при малых временах в высокотемпературной области. Из вида $f(z)$ следует, что при больших z : $f_1(z) \approx f_2(z) \approx 1$, $f_3(z) \approx 1 - 2/(\pi z)^{1/2}$, $f_4(z) = z^{1/2}$. В этом случае возможно приближенное аналитическое решение (4), и связь между параметрами задачи, соответствующими критическим условиям воспламенения, имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{Q_x k_0 a^2}{\lambda T_c b} &= \frac{z_*^{1/2}}{4\pi^{1/2}} \exp \left\{ E/RT_c \left[1 + \frac{b}{2} \left(1 - \frac{2}{(\pi z_*)^{1/2}} \right) \right] \right\}, \\ z_*^{1/2} &= \frac{2b}{\pi^{1/2} (2+b)^2} \left\{ \left[\frac{E}{RT_c} + 2 + b \right] + \sqrt{\left(\frac{E}{RT_c} + 2 + b \right)^2 - (2+b)^2} \right\}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь λ — коэффициент теплопроводности; $b = (T_{c*} - T_c) / T_c$ — безразмерный начальный температурный напор.

В таблице приведено сравнение при различных a рассчитанных по (5) значений T_{0*} , соответствующих критическим условиям, с данным численного счета [4]; остальные параметры: $E = 2 \cdot 10^5$ Дж/моль,

$Q_x k_0 = 2,09 \cdot 10^{29}$ Дж/(м³ · с), $c = 1,25 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К), $\rho = 1,5 \cdot 10^3$ кг/м³, $\lambda = 1,67 \cdot 10^{-1}$ Дж/(м · с · К), $T_c = 300$ К. Как видно, относительная ошибка лежит в пределах 10%.

Полученное хорошее совпадение величин T_{0*} свидетельствует о применимости предложенного выше критического условия воспламенения. В дальнейшем оно будет использовано для расчета МЭВ порошка металла мгновенным точечным или линейным очагом, соответствующим случаю воспламенения порошка электрическим разрядом и искрами электрического или механического происхождения.

В случае линейного мгновенного источника с интенсивностью выделения энергии на единицу длины Q (Дж/м) профиль температур, получаемый из решения задачи для инертной бесконечной среды, имеет вид [8]

$$T(r, t) = T_c + Q/4\pi\lambda c r t \cdot \exp[-r^2/4\lambda t]. \quad (6)$$

Такой же профиль создается в тонкой пластинке толщиной h при действии линейного источника интенсивностью $Q = Q_1/h$, где Q_1 — суммарная энергия источника. Скорость кондуктивного теплопереноса в единичном объеме Q_k (Дж/(м³ · с)) находится из выражения

$$Q_k = Q/4\pi\lambda t^2 \cdot \exp[-r^2/4\lambda t] \cdot (r^2/4\lambda t - 1). \quad (7)$$

Из (7) видно, что скорость кондуктивного теплопереноса через поверхность цилиндра радиуса r сначала положительна (вещество нагревается), а затем при $t > r^2/4\lambda$ становится отрицательной (вещество охлаждается). При данном r критическому условию воспламенения соответствует касание кривых W и $|Q_k|$ в интервале времен, где $Q_k < 0$. Проведя расчеты аналогично тому, как это сделано выше для мгновенного размерного источника, получим критические условия

$$\frac{Q_x k_0 r^4 b^2}{\rho c d} = (1 - z) z^2 \exp(-z) \exp\left[E/RT_c \left(1 + \frac{dz}{T_c r^2 b} \exp(-z)\right)\right],$$

$$\frac{E}{T_c R \left[1 + \frac{dz}{T_c b r^2} \exp(-z)\right]^2} = \frac{(z^2 - 4z + 2) T_c r^2 b \exp(z)}{(1 - z)^2 dz}, \quad (8)$$

где $z = r^2/4\lambda t$; $d = Q/4\pi\lambda r c$; $b = 1/4\lambda$. Положим $x = dz/T_c r^2 b \exp(z)$, тогда второе уравнение принимает вид

$$\frac{x}{(1+x)^2} = \frac{T_c R (z^2 - 4z + 2)}{E (1-z)^2} = l \quad (9)$$

и его корни $x_{1,2} = [(1-2l) \pm \sqrt{1-4l}]/2l$, а первое уравнение (8) —

$$\frac{Q_x k_0 d}{\rho c T_c^2} = (1 - z) \exp(z) \exp[E/RT_c (1 + x_{1,2})] x_{1,2}^2. \quad (10)$$

Поскольку $x/(1+x)^2 > 0$, то $l > 0$, и критические условия воспламенения могут выполняться в области значений z , при которых $z^2 - 4z + 2 > 0$, т. е. при $z \leq 0,59$ или $z \geq 3,41$. Вторая область значений z не реализуется, так как из (7) следует, что $Q_k < 0$ при $z < 1$. В области $0 \leq z \leq 0,59$ $(z^2 - 4z + 2)/(1 - z)^2 \leq 2$, т. е. $l \leq 2RT_c/E$ и мало (для реальных значений $T_c \approx 300$ К, $E \approx 1,67 \cdot 10^5$ Дж/моль, $l \leq 0,03$). Из двух корней $x_{1,2}$ физический смысл имеет лишь корень $x_1 = [(1-2l) + \sqrt{1-4l}]/2l \approx 1/l$, соответствующий условию касания кривых W и $|Q_k|$ в высокотемпературной области, где влияние начальной температуры T_c мало. Второму корню x_2 соответствуют малые значения z ($t \rightarrow \infty$) и касание кривых W и $|Q_k|$ в низкотемпературной области при $T \approx T_c$. Тогда (10)

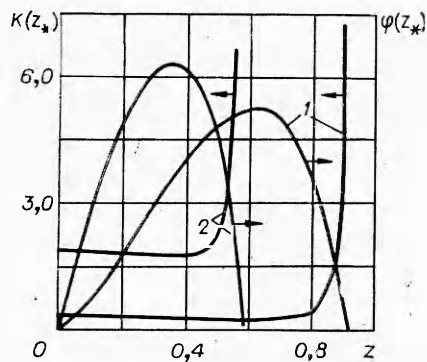


Рис. 1. Вид функций $K(z_*)$ и $\varphi(z_*)$ для линейного (1) и точечного (2) мгновенного очага.

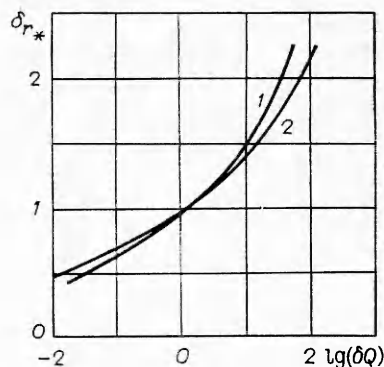
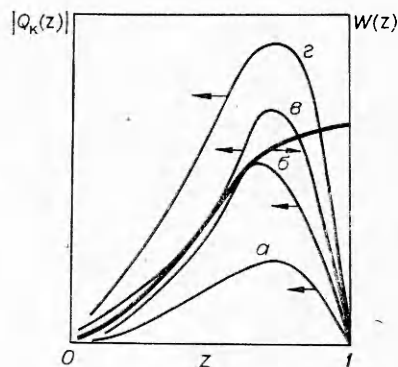


Рис. 2. Зависимость δr_* от $\lg(\delta Q)$ для линейного (1) и точечного (2) очага.

Рис. 3. Возможное взаимное положение кривых $|Q_K(z)|$ и $W(z)$.

а) воспламенение; б, в) критические условия; г) отсутствие воспламенения.



принимает вид

$$K = \frac{Q_x k_0 d R^2}{\rho c E^{3/2}} = \frac{(1 - z_*)^5 \exp(z_*)}{(z_*^2 - 4z_* + 2)^{3/2}} \times \exp\left[\frac{z_*^2 - 4z_* + 2}{(1 - z_*)^2}\right]. \quad (11)$$

Зная K , из (11) можно найти z_* , а из условия $x \approx 1/l$ — то значение r_* , при котором реализуются критические условия воспламенения

$$r_*^2 = \frac{QR}{E \rho c} \frac{z_* (z_*^2 - 4z_* + 2)}{\exp(z_*) (1 - z_*)^2} = \frac{QR}{E \rho c} \varphi(z_*). \quad (12)$$

По известным z_* и r_* можно определить момент времени t_* , соответствующий касанию кривых W и $|Q_K|$. Зависимости $K(z_*)$, $\varphi(z_*)$ приведены на рис. 1. Из (11), (12) можно установить связь координаты r_* , в которой реализуются критические условия воспламенения, с интенсивностью источника Q . На рис. 2 приведена зависимость относительного изменения r_* (δr_*) от логарифма относительного изменения Q (δQ). Видно, что эта зависимость достаточно слабая; так, при увеличении интенсивности источника Q в 100 раз r_* увеличивается всего в 2,3 раза.

Из рис. 1 следует, что при $K > 1,85$ существует единственное значение z_* , удовлетворяющее критическим условиям, при $1,74 < K \leq 1,85$ — два. На рис. 3 для некоторого r качественно показано возможное взаимное положение кривых $W(z)$ и $|Q_K(z)|$ в области $z < 1$ при различных K . Критические условия двух типов (см. рис. 3, б, в) возможны при выполнении условия касания (8) и $1,74 < K \leq 1,85$. Физически же это означает, что условия касания выполняются при двух значениях r_* , причем при меньшем r_* касание типа рис. 3, б, а при большем — типа рис. 3, в. При $K \leq 1,74$, как видно из рис. 1, невозможно существование критических условий ни при каких значениях r . Отсюда можно установить связь минимальной, приводящей к воспламенению энергии очага с кинетическими и теплофизическими характеристиками окружающей среды

$$Q_{\min} = \frac{21,84 E^2 \lambda \rho c}{Q_x k_0 R^2}. \quad (13)$$

В свою очередь, если задать связь k_0 , λ , ρ , c с объемной концентрацией частиц порошка металла, из (13) можно определить область безопасных концентраций порошка, в которой не произойдет воспламенения при появлении мгновенного линейного источника с интенсивностью Q (Дж/м).

В случае внутреннего мгновенного точечного источника, когда в бесконечно малом элементе объема выделяется количество тепла Q (Дж), температурный профиль в инертном теле имеет вид [8]

$$T(r, t) = T_c + Q/c\rho(4\pi\kappa t)^{3/2} \cdot \exp[-r^2/4\kappa t]. \quad (14)$$

Проведя аналогичные случаю линейного источника расчеты, можно получить для высокотемпературной области критические условия

$$Q_x k_0 \exp \left[-\frac{Er^3 b^{3/2} \exp(z)}{Rd} \frac{1}{z^{3/2}} \right] = \frac{d\rho c \exp(-z) \left(\frac{3}{2} - z\right) z^{5/2}}{r^5 b^{5/2}}, \quad (15)$$

$$\frac{Er^3 b^{3/2}}{Rd} = \frac{(4z^2 + 15 - 20z) z^{3/2}}{4 \left(\frac{3}{2} - z\right)^2 \exp(z)},$$

где $d = c\rho(4\pi\kappa)^{3/2}$, а существование критических условий возможно при $z \leq 3/2$. Подставляя второе уравнение в первое, получим зависимость, аналогичную (11)

$$K = \left(\frac{R}{4Ec\rho}\right)^{5/3} \frac{Q_x k_0 Q^{2/3}}{4\pi\kappa} =$$

$$\frac{\left(\frac{3}{2} - z_*\right)^4 \left(\frac{3}{2} - z_*\right)^{1/3} \exp \left[\left(\frac{2}{3} - z_*\right) + \frac{4z_*^2 + 15 - 20z_*}{4 \left(\frac{3}{2} - z_*\right)} \right]}{(4z_*^2 + 15 - 20z_*)^{5/3}}. \quad (16)$$

На рис. 1 приведена зависимость $K(z_*)$ и $\varphi(z_*) = Er^3 b^{3/2}/Rd = \frac{(4z_*^2 + 15 - 20z_*) z_*^{3/2}}{4 \left(\frac{3}{2} - z_*\right)^2 \exp(z_*)}$ для точечного источника, а на рис. 2 зави-

симость δr_* от δQ . Видно, что для точечного источника имеет место более слабая зависимость r_* от Q , чем для линейного. Аналогичное (13) соотношение для определения минимальной, приводящей к воспламенению энергии очага имеет вид

$$Q_{\min} = 2,46 \cdot 10^2 (E\rho c/R)^{5/2} (\kappa/Q_x k_0)^{3/2}. \quad (17)$$

Для точечного мгновенного поверхностного источника с мощностью Q , находящегося на теплоизолированной поверхности полубесконечного тела профиль температур $T(r, t)$ такой же, как (14), но с $d_1 = 2Q/c\rho(4\pi\kappa)^{3/2}$. При этом величина $Q_{1\min} = 0,5Q_{\min}$, где Q_{\min} определяется (17). Надо отметить, что поверхностный точечный очаг наиболее вероятен на практике в качестве возможного источника воспламенения при сушке, хранении и транспортировке порошка металла. В этом случае диффузионные или фильтрационные затруднения сведены к минимуму, что делает ситуацию, близкой к рассмотренной в данной постановке.

Экспериментальная проверка полученных выше соотношений (1)–(17) проводилась на порошках магнийтермического титана марки ТУ 10-0, 7-77 с размером частиц менее $1,8 \cdot 10^{-4}$ м насыпной плотностью $3,2 \cdot 10^3$ кг/м³ (№ 1) и размером частиц более $1,8 \cdot 10^{-4}$ м насыпной плотностью $3,1 \cdot 10^3$ кг/м³ (№ 2). Минимальную энергию воспламенения определяли по энергии разряда конденсатора переменной емкости через слой порошка определенной толщины [9]. Расстояние между электродами составляло $0,5 \cdot 10^{-2}$ м. Получено значение МЭВ для титана № 1 $1,4 \cdot 10^{-4}$ Дж, что соответствует $Q_{\min} = 2,8 \cdot 10^{-2}$ Дж/м, и для титана № 2 МЭВ равна $1,9 \cdot 10^{-3}$ Дж и $Q_{\min} = 3,8 \cdot 10^{-1}$ Дж/м. Для линейного

источника величина МЭВ равна произведению интенсивности источника Q_{\min} на его длину, а для точечного источника величины Q_{\min} и МЭВ совпадают. Значения эффективных кинетических параметров определяли неизотермическим термографическим методом [10]. Получены значения $E = 2,07 \cdot 10^5$ Дж/моль; $(Q_x k_0)_1 = 4,18 \cdot 10^{15}$ Дж/(кг · с) и $E_2 = 1,61 \times 10^5$ Дж/моль; $(Q_x k_0)_2 = 2,1 \cdot 10^{13}$ Дж/(кг · с) (в пересчете на начальную толщину окисной пленки). Для порошков титана измерены методом неограниченного цилиндрического слоя [11] величины $\lambda_1 = 1,13 \cdot 10^{-1}$ Дж/(м · с · К), $\lambda_2 = 5,43 \cdot 10^{-1}$ Дж/(м · с · К). Тогда, согласно (13), $Q_{\min} = 1,5 \cdot 10^{-2}$ и $1,76 \cdot 10^{-1}$ Дж/м для титана № 1 и 2 соответственно. Полученные расчетные значения Q_{\min} ввиду принятых допущений (отсутствие фильтрационных или диффузионных затруднений и торможения реакции слоем окисной пленки) ниже определенных экспериментально, тем не менее (13) дает возможность оценить величину МЭВ.

Не исключено, что соотношения (13), (17) применимы и для определения МЭВ газовзвесей, когда массоперенос окислителя к поверхности частиц не затруднен, а время воспламенения столь мало, что движением частиц газовзвеси можно пренебречь. Так, определенная экспериментально величина МЭВ стехиометрической газовзвеси порошка титана № 1 равна $4 \cdot 10^{-7}$ Дж. При расстоянии между электродами порядка 10^{-3} м это соответствует интенсивности линейного источника $4 \cdot 10^{-4}$ Дж/м. Расчет по (13) при $\lambda \approx 1,25 \cdot 10^{-1}$ Дж/(м · с · К), $c = 0,84 \cdot 10^3$ Дж/(кг · К) дает $Q_{\min} \approx 3,39 \cdot 10^{-4}$ Дж/м.

Поступила в редакцию 5/IV 1982

ЛИТЕРАТУРА

1. Предупреждение внезапных воспламенений порошков и взрывов газодисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1975.
2. А. Г. Мержанов, В. В. Барзыкин, В. Т. Гонтковская. Докл. АН СССР, 1963, 148, 1.
3. У. И. Гольдшлегер, В. В. Барзыкин, Т. П. Ивлева. ФГВ, 1973, 9, 5.
4. У. И. Гольдшлегер, К. В. Прибыткова, В. В. Барзыкин. ФГВ, 1973, 9, 1.
5. Ф. Боуден, А. Поффе. Возбуждение и развитие взрыва в твердых и жидких веществах. М.: ИЛ, 1955.
6. Теория горения и взрыва. М.: Наука, 1981.
7. Г. Карслоу, Д. Егер. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
8. И. И. Рыкалин. Расчеты тепловых процессов при сварке. М.: Машгиз, 1951.
9. В. Т. Монахов. Методы исследования пожарной опасности веществ. М.: Химия, 1979.
10. В. А. Грива, В. И. Розенбанд. ЖФХ, 1980, 54, 10.
11. В. А. Осипова. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия, 1969.

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ГОРЕНИЯ ПЛЕНОК ПОЛИМЕРОВ В ЗАЗОРЕ

Н. Н. Бахман, Б. Н. Кондриков, С. О. Раубель

(Москва)

В [1—3] изучено горение на открытом воздухе пленок полиметилметакрилата (ПММА) и полиэтилена, нанесенных на медные проволоки и стеклянные нити. При заданных условиях опыта всегда имеется некоторая толщина пленки $\Delta = \Delta_{кр}$, такая, что при $\Delta < \Delta_{кр}$ пламя вдоль пленки не распространяется. Изучена зависимость $\Delta_{кр}$ и критической скорости распространения пламени $w_{кр}$ от природы полимера, теплофизических свойств и диаметра подложки, направления горения и начальной температуры образца и окружающего воздуха.

В данной работе определены $\Delta_{кр}$ и $w_{кр}$ для полимерных пленок на медных проволоках, натянутых по оси стеклянных трубок различного диаметра, заполненных атмосферным воздухом (оба конца трубки открыты). Такая задача моделирует горение полимерных пленок в зазорах.