

ЛИТЕРАТУРА

1. Мальцева А. С., Фролов Ю. Е., Розловский А. И. Об установлении равновесия дикона в пламени // ФГВ.— 1983.— 19, № 5.— С. 80—83.
2. Башкирова С. Г., Савчук А. М., Соловьева Т. А. и др. Причина образования хлора при термическом обезвреживании жидких хлорорганических отходов // Хим. промышленность.— 1989.— № 3.— С. 178—192.
3. Башкирова С. Г., Савчук А. М., Соловьева Т. А. и др. Технологические приемы снижения концентрации свободного хлора при термическом обезвреживании жидких хлорорганических отходов // Там же.— 1990.— № 2.— С. 81—86.
4. Мальцева А. С., Фролов Ю. Е., Розловский А. И. Окисление хлоралканов в нестационарном пламени // Хим. физика.— 1983.— № 7.— С. 999—1000.
5. Гурвич Л. В., Вейц И. В., Медведев и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ.— М.: Наука, 1979.

г. Москва

Поступила в редакцию 15/V 1991,
после доработки — 26/III 1992

УДК 536.46

Н. Н. Бахман

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ТЛЕНИЯ.

I. КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ТЛЕНИЯ

Анализируются условия, при которых стационарное тление становится невозможным. Рассмотрены соответствующие экспериментальные данные по минимальной концентрации кислорода в атмосфере, минимальной толщине слоя горючего, нижнему и верхнему пределам по скорости потока газообразного окислителя. Отмечены существенные различия в номенклатуре катализаторов и ингибиторов при тлении и при горении. Подчеркнуто, что для возбуждения тления нужен существенно более низкотемпературный инициатор, чем для возбуждения горения. Рассмотрены условия самопроизвольного перехода тления в горение.

Тление часто бывает причиной пожаров и человеческих жертв (по оценке [1] ~75 и ~50 %). Столь высокому уровню потерь способствует то обстоятельство, что для иницирования тления нужен гораздо более слабый источник тепла, чем для иницирования горения (см. ниже). Кроме того, тление может длительное время протекать скрытно.

Закономерности тления изучены в гораздо меньшей степени, чем горения. Так, среди нескольких тысяч работ, опубликованных в сборниках V—XXII Международных симпозиумов по горению (1955—1988 гг.), лишь 5 работ посвящены тлению.

Тление представляет собой низкотемпературное диффузионное горение пористого слоя твердых горючих (или жидких горючих на твердых носителях), не сопровождаемое появлением факела. Теплота сгорания горючих в этом режиме реализуется не полностью, и продукты реакции способны дореагировать с окислителем с выделением тепла.

При заданных внешних условиях (концентрации кислорода c_{O_2} , начальной температуре T_0 и др.) и структуре слоя¹ существуют несколько видов горючего: способные как к тлению, так и к горению, тлеющие, но не способные к устойчивому горению, горящие, но не способные устойчиво тлеть.

Для первой группы возможен самопроизвольный переход тления к горению и наоборот. При изменении внешних условий или структуры слоя (например, при уменьшении пористости) данное горючее может переходить из одной группы в другую или вообще терять способность к устойчивому тлению и горению.

Круг веществ, способных к тлению, весьма широк: торф, угольная пыль, древесные опилки, сено, травяная мука, отруби, мучная пыль

¹ Для порошкообразных горючих — дисперсность и пористость слоя.

и др., многие ткани и другие текстильные изделия (ленты, шнуры и т. д.), бумага, табак и табачные изделия, ряд теплоизоляционных и прокладочных материалов (например, пенополиуретан).

Закономерности распространения волны тления (или горения) зависят от конфигурации слоя горючего. Типичные системы:

- 1) плоский слой, обе плоскости которого граничат с газом (например, ткань или бумага);
- 2) плоский слой на инертной подложке (вторая сторона граничит с газом);
- 3) плоский слой, зажатым между инертными слоями (например, пласт торфа между слоями песка);
- 4) цилиндрический слой, боковая поверхность которого граничит с газом;
- 5) цилиндрический слой, боковая поверхность граничит с инертной оболочкой.

В случаях 3 и 5 подвод газообразного окислителя и распространение зоны реакции осуществляется с торцов. Условно назовем системы 1 и 4 открытыми, 2 — полукрытой, 3 и 5 — закрытыми. Подавляющее большинство экспериментальных данных относится к полукрытым и открытым системам.

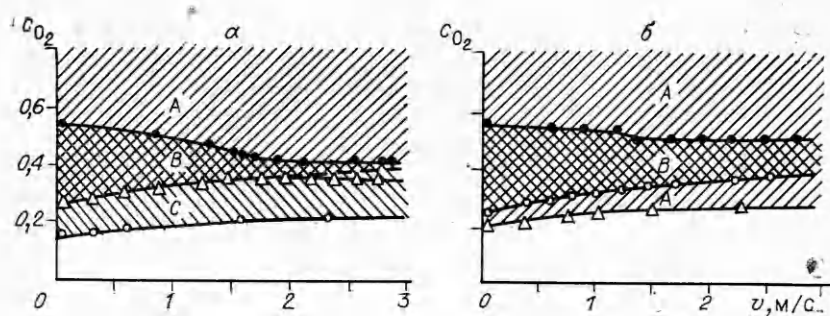
Перейдем к критическим условиям тления. Для устойчивости любых режимов диффузионного горения должны быть выполнены, как минимум, два условия: достаточно высокая скорость подвода окислителя из окружающей атмосферы к зоне реакции и не слишком большие теплотери из зоны реакции. Первое из них может быть определяющим для закрытых систем, а второе — для любых тонкослойных систем. Действительно, для закрытых систем подвод кислорода лимитируется скоростью фильтрации через рыхлый слой горючего (в случае встречного потока воздуха) или через слой золы, остающейся за волной тления (в случае спутного потока воздуха). Роль теплотери может быть относительно малой для толстослойных систем, однако она быстро возрастает по мере уменьшения толщины слоя горючего.

Отсюда следует, что для рассматриваемых режимов должны существовать нижние пределы по концентрации окислителя $c_{*н}$ и толщине образца $\Delta_{*н}$, а также верхний предел по пористости слоя горючего $P_{*в}$, т. е. процесс устойчив лишь при $c > c_{*н}$, $\Delta > \Delta_{*н}$ и $P < P_{*в}$. Кроме того, имеются верхний и нижний пределы по скорости окислителя v , т. е. тление или горение будет устойчиво лишь при $v_n < v < v_v$. Очевидно также, что температура в зоне реакции не должна быть слишком низкой. Таким образом, для любых систем существует нижний предел по начальной температуре образца и воздуха $T_{*н}$. Аналогичный смысл имеет верхний предел по скорости потока воздуха: при чрезмерной скорости обдува температура в зоне реакции падает до критического уровня.

Очень важно подчеркнуть, что критические условия тления взаимосвязаны (см. ниже). Разумеется, это относится и к критическим условиям горения (значение $c_{*н}$ может существенно падать с ростом температуры T_0 и давления p). Кроме того, для ряда горючих отмечаются переходы тление \rightleftharpoons горение. Тем самым возникает связь между критическими условиями тления и горения.

Рассмотрим экспериментальные данные, относящиеся к критическим условиям тления.

Тление или горение. Для возбуждения тления достаточен существенно более слабый инициатор, чем для возбуждения горения. В [2] навеска порошков (ликоподий, угольная пыль, крахмал и др.) помещалась в предварительно разогретую печь и определялась минимальная температура T_b , при которой возбуждалось устойчивое тление или горение порошков. Значения T_b для тления были значительно ниже, чем для горения (например, для ликоподия при навеске 2 г — соответственно 185 и ~ 450 °C).



Области устойчивости тления и горения для цилиндрических образцов [6].
 а — картон диаметром 5,4 мм; б — фильтровальная бумага диаметром 4,8 мм. А — горение;
 В — тление или горение; С — тление (зона горения или тления распространяется вертикально
 вниз).

Как для тления, так и для горения значения T_b в работе [2] уменьшались при увеличении навески образца (что очевидно с точки зрения теории теплового взрыва). Аналогичный по смыслу результат получен в [3]. Здесь при увеличении толщины слоя бумажной изоляции на металлической подложке температура инициирования волны тления существенно падала с ростом Δ (от 320°C при $\Delta = 30$ мм до 220°C при $\Delta = 300$ мм).

Одно из условий перехода тления в горение — накопление достаточно большого запаса тепла в реагирующем слое. В [4] отмечается, что для листов теплоизоляции из фибры переход наблюдается в тех случаях, когда образец долго тлел при $v = 0$, а после накопления достаточно большого конденсированного остатка был включен обдув. В [5] для слоя мучной пыли переход тления в горение наблюдался лишь в случаях, если источник инициирования был в достаточной мере заглублен в слой горючего, так что в этом слое при тлении образовывалась достаточно глубокая выемка.

Из числа более детальных результатов отметим, что в [4] тление слоя опилок переходило в горение лишь для грубодисперсных опилок и они не горели при $d \leq 1$ мм. Смысл этого результата в [4] не объясняется.

Достаточно сложную картину переходов тление \rightleftharpoons горение при $c_{\text{O}_2} = \text{var}$ и $v = \text{var}$ (встречный поток) для цилиндрических образцов из фильтровальной бумаги или картона иллюстрирует рисунок [6]. Случай а представляется более естественным: по мере роста концентрации кислорода при $v = \text{const}$ сначала образуется область тления С, затем В, где в зависимости от условий инициирования² возможно как тление, так и горение, и наконец зона А, где возможно только горение.

Напротив, ситуация б выглядит парадоксально, так как здесь область С вообще отсутствует, и возбудить горение можно при меньших значениях c_{O_2} , чем для тления. Однако следует иметь в виду, что в [6] во всех опытах применялся один и тот же инициатор — небольшое газовое пламя. Не исключено, что при более низкотемпературном инициаторе (например, не слишком сильно нагретой пластине) положение характерных областей стало таким же, как и в случае а.

Критическая концентрация кислорода. Из рисунка а видно, что тление возникает при $c_{\text{O}_2} \geq c_{\text{O}_2^*}$, где $c_{\text{O}_2^*}$ увеличивается с ростом v . Аналогично ведет себя и нижний предел для горения. По данным рисунка а $c_{\text{O}_2^*} = 0,15$ (0,26), 0,18 (0,32) и 0,21 (0,35) при $v = 0, 1$ и 2 м/с (с скобками — результаты для горения). Отметим, что отношение критических концентраций кислорода в рассматриваемых случаях почти не меняется

² В зоне В тление возникает либо при «мягком» поджигании (если c_{O_2} относительно мало), либо после сдува пламени (если c_{O_2} относительно велико).

с ростом v и равно 1,73, 1,78, 1,67 при $v = 0, 1,0$ и $2,0$ м/с соответственно.

Критическая толщина слоя горючего Δ_* . Величина Δ_* зависит от скоростей тления (или горения) и отвода тепла из зоны реакции в подложку и окружающий воздух. Теплотери из зоны реакции зависят от теплопроводности слоя горючего λ_r и подложки λ_n . Этот вопрос относительно подробно изучен при горении полимеров. В [7] для горения слоев порошкообразного ($\Pi = \text{var}$) и листового ПММА на подложках с различной теплопроводностью показано, что при малой λ_r теплопроводности подложки сравнительно слабо влияет на величину Δ_* (так как теплотери лимитируются теплопередачей через слой горючего). В противоположном случае величина Δ_* начинает значительно сильнее зависеть от λ_n .

С учетом сказанного представляется достаточно понятным описанный в [4] результат: при тлении слоя пробковой пыли (величина λ такого слоя заведомо очень мала) на подложке из асбеста или алюминия критическая толщина горючего слоя практически одинакова. Значение Δ_* должно уменьшаться с ростом скорости волны тления или горения, так как снижается количество тепла бесполезно теряющегося в глубине слоя горючего и в подложке. В [4] при тлении слоя сосновых опилок $\Delta_* = 27,8$ и $2,7$ мм при $v \approx 0$ и 2 м/с соответственно.

В работе [4] при тлении пористых слоев горючих в полуоткрытых системах величина Δ_* не превышает нескольких сантиметров. Совсем другие результаты получены при изучении низкотемпературного внутрипластового горения нефти (закрытая система). Согласно [8], минимальная толщина пласта, при которой процесс устойчив, составляет для так называемого «сухого горения» (когда в пласт закачивается только воздух) $2 \div 3$ м, а для «влажного горения» (когда в пласт закачивается воздух и вода) $\Delta_* = 1 \div 2$ м. Столь высокие значения Δ_* в [8] могут быть связаны как с низкой калорийностью нефтесодержащей породы³, так и с большими теплотериями в окружающие инертные пласты.

Критическая скорость потока воздуха. Существование нижнего предела тления по скорости потока воздуха (т. е. минимальной скорости обдува образца, при которой тление становится устойчивым) отмечено лишь в работе [10] для хлопкового шнура ШХБ4-3,5 диаметром 2 мм (при $c_{O_2} = 0,25$ $v_{*н} = 0,3$ см/с). Верхний предел по скорости встречного потока воздуха описан в [4] при тлении листов теплоизоляции из фибры (для двух образцов $v_{*в} \approx 14,5$ м/с, для третьего ≈ 9 м/с).

Катализаторы и ингибиторы тления. Рассмотренные выше экспериментальные данные показывают, что критические условия тления относительно близки к таковым для горения (однако здесь следует учитывать, что соответствующие данные для тления весьма скудны).

Напротив, действие катализаторов и ингибиторов при тлении и при горении существенно различается. Так, достаточно чистая целлюлоза вообще не тлеет, но приобретает эту способность при введении небольших (1,5—2 %) добавок NaCl или KCl [11]. Между тем при горении эти соли в ряде случаев являются ингибиторами. С другой стороны, добавки серы снижают скорость тления (или предотвращают его) целлюлозных материалов [11], хотя при горении некоторых систем сера увеличивает скорость горения.

Согласно [12], одна и та же добавка⁴ может существенно повышать кислородный индекс при горении хлопковой ткани, но понижать c_{O_2*} при ее тлении, другими словами, эта добавка препятствует горению, но способствует тлению.

³ В [9] в модельной установке исследовалась меловая порода, содержащая всего 4,2 % нефти и 4,5 % воды.

⁴ Состав добавки: Fobos M-2 (основные компоненты: фосфаты аммония и мочевины) + Na (жидкое стекло).

В [13] из 185 испытанных добавок примерно половина ингибирует тление хлопковой ткани (это добавки, анионы которых содержат бор, фосфор, серу или галоген). Горение этой ткани ингибируют более половины изученных добавок, а более 80 ингибируют как тление, так и горение. Однако эти результаты чисто качественные, так как метод введения добавок (припудривание), принятый в [13], очень далек от практики и не позволяет равномерно нанести на ткань заданный процент добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cullis C. F., Hirschler M. M. The combustion of organic polymers.— Oxford: Clarendon Press, 1981.
2. Mintz K. J. // Fire and Materials.— 1991.— 15, № 2.— P. 93.
3. Ohlemiller T. J., Rogers F. E. // Combust. Sci. Technol.— 1980.— 24, N 3—4.— P. 139.
4. Palmer K. N. // Combust. Flame.— 1957.— 1, N 2.— P. 129.
5. Leisch S. O., Kauffman C. W., Sichel M. // 20th Symp. (Int.) on Combust., The Combust. Ints., 1984.— P. 1601.
6. Sato K., Sega S. // Combust. Flame.— 1991.— 83, N 1—2.— P. 146.
7. Бахман Н. Н., Кондриков Б. Н., Раубель С. О. и др. Критические условия горения плоских слоев ПММА на подложках различной толщины и теплопроводности // ФГВ.— 1983.— 19, № 4.— С. 7.
8. Материалы семинара по внутривспластовому горению нефти.— М.: ИПМ АН СССР, 1983.
9. Мурзагалиев А., Антипов Ю. В., Сагиндыков А. А. и др. // Горение конденсированных систем.— Черноголовка, 1986.— С. 40.
10. Мелихов А. С., Никитенко И. Н., Штепа А. В. // Горение конденсированных систем.— Черноголовка, 1989.— С. 110.
11. Gann R. G., Earl W. L., Manka M. J. et al. // 18th Symp. (Int.) on Combust., The Combust. Inst., 1981— P. 571.
12. Bulewicz E. M., Piechocinska I. // Arch. Combust.— 1984.— 4, N 2.— P. 131.
13. McCarter R. J. // Fire and Materials.— 1981.— 5, N 2.— P. 66.

г. Москва

Поступила в редакцию 21/VII 1992

УДК 536.46

Н. Н. Бахман

ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ВОЛНЫ ТЛЕНИЯ. II. СКОРОСТЬ ТЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРА В ЗОНЕ ТЛЕНИЯ

Анализируются данные по зависимости скорости тления и температуры от основных определяющих параметров.

В [1] рассмотрены критические условия тления. Рассмотрим теперь данные, относящиеся к скорости тления. Нужно сразу подчеркнуть, что закономерности распространения волны тления вдоль свободной (граничащей с газом) поверхности горючего могут существенно отличаться от таковых при тлении с торца плоского слоя горючего, зажато с обеих сторон инертными слоями (или цилиндрического слоя горючего в инертной оболочке). Системы первого типа будем условно называть открытыми или полукрытыми (если с одной стороны слой горючего контактирует с инертной подложкой), а системы второго типа — закрытыми. Соответственно, скорость тления в первом случае обозначим w , а во втором — u .

Как w , так и u зависят от природы горючего, его дисперсности, характеристик слоя горючего (толщины Δ , пористости Π , теплопроводности, теплоемкости, ориентации относительно горизонтали), концентрации кислорода, начальной температуры, скорости обдува поверхности горючего газообразным окислителем (для открытых и полукрытых систем)

© Н. Н. Бахман, 1993.