

- 3 Кацнельсон М. Ю., Балаев Г. А. Пластические массы. Свойства и применение: Справочник.—Л.: Химия, 1978.
 4 Зельдович Я. Б. Докл. АН СССР, 1963, 150, 2, 283.
 5 Калинин Э. А., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов.—Л.: Химия, 1983.

г. Томск

Поступила в редакцию 2/XII 1988,
 после доработки — 20/I 1989

УДК 536.46

И. Г. Дик

ЗАЖИГАНИЕ КОНДЕНСИРОВАННОГО ВЕЩЕСТВА С РАЗЛОЖИВШИМСЯ ПРИПОВЕРХНОСТНЫМ СЛОЕМ

Приповерхностный слой конденсированного вещества, погашенного в ходе неудачного воспламенения или горения при резкой смене внешних параметров (спад давления, отсечка внешнего теплоподвода и т. д.), в той или иной степени разлагается. Разложение или падение теплотворной способности может происходить также из-за длительного соприкосновения с атмосферой (окисление, воздействие влаги и др.). Естественно, характеристики зажигания конденсированного вещества с разложившимся приповерхностным слоем будут отличаться от характеристик зажигания образца с исходной поверхностью.

В рамках твердофазной модели зажигания, формулируемой в виде уравнений теплопроводности с источником

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \kappa \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{Q}{c} f(\eta) z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) + \varphi(x) \quad (1)$$

($\varphi(x)$ — возможный источник нехимического типа, остальные обозначения общеприняты) и кинетики

$$\frac{d\eta}{dt} = f(\eta) z \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

наличие приповерхностного разложения может быть учтено заданием некоторого распределения глубины выгорания $\eta(x, 0)$ в начальный момент времени (начальное значение температуры считаем равным T_H).

Например, если можно ввести толщину h слоя, неспособного к химическому тепловыделению и экранирующего исходное реакционноспособное вещество от теплового воздействия с поверхности, то начальное распределение концентрации будет ступенчатой функцией: $\eta(x, 0) = 1$ при $x \leq h$ и равно нулю при $x > h$. Зажигание при этом определяется динамикой температуры при $x = h$.

Можно считать, схематизируя процесс прогрева вещества, что слой $x = h$ начнет прогреваться через время $t \approx h^2/\kappa$ после начала воздействия внешнего источника. Дальнейший рост температуры в слое $x \leq h$ можно оценить из соотношения

$$T(h, t) = T_s(t) + h \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} + \frac{h^2}{2} \left. \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right|_{x=0}.$$

Температура поверхности $T_s(t)$, а также соответствующие производные от температуры на поверхности зависят от характера поджигающего источника. Так при зажигании накаленной поверхностью

$$T_s = \text{const}, \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = -\frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{T_s - T_H}{\sqrt{\kappa t}},$$

$$\left. \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right|_{x=0} = 0.$$

Следовательно, с точностью до членов $\sim h$

$$T(h, t) \approx T_s - \frac{2h(T_s - T_H)}{\sqrt{\pi \kappa t}}$$

Отношение скоростей реакции при $T(h, t)$ и T_s есть

$$\exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T(h, t)} - \frac{1}{T_s}\right)\right] \approx \exp\left[\frac{-2h(T_s - T_H)E}{\sqrt{\pi \kappa t} RT_s^2}\right]. \quad (3)$$

Поскольку, если учесть только экспоненциальную зависимость времени зажигания от температуры поджигаемой поверхности

$$t_i(h) \sim \exp[E/RT(h, t)],$$

то с учетом (3)

$$\frac{t_i(h)}{t_i(0)} \approx \exp\left[\frac{2h}{\sqrt{\pi \kappa t_i(0)}} \frac{E(T_s - T_H)}{RT_s^2}\right].$$

При $hE(T_s - T_H) \ll RT_s^2 \sqrt{\pi \kappa t_i(0)}$

$$t_i(h) = t_i(0) \left[1 + \frac{2h}{\pi} \frac{\Theta_H}{\sqrt{\pi \kappa t_i(0)}}\right],$$

где $\Theta_H = E(T_s - T_H)/RT_s^2$.

Таким образом, определяющим параметром затягивания периода зажигания с разложившимся приповерхностным слоем будет $\Theta_H h / \sqrt{\pi \kappa t_i(0)}$. Если зажигание производится потоком интенсивности q ,

$$T_s = T_H + \frac{2q\sqrt{\kappa t}}{\lambda\sqrt{\pi}}, \quad \frac{\partial T}{\partial x}\Big|_{x=0} = -\frac{q}{\lambda}, \quad \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}\Big|_{x=0} = \frac{1}{\kappa} \frac{\partial T_s}{\partial t}.$$

Тогда

$$T(h, t) = T_s(t) - \frac{qh}{\lambda} + \frac{h^2}{2} \frac{q}{\lambda\sqrt{\pi \kappa t}}.$$

Значит, с точностью до h

$$T(h, t) = T_s - \frac{qh}{\lambda},$$

$$\frac{dT(h, t)}{dt} = \frac{dT_s}{dt} = \frac{2\kappa q^2}{\lambda\sqrt{\pi}(T_s - T_H)}.$$

Применение адиабатического метода [4] основано на приравнении в момент окончания индукционного периода скорости нагрева химическому тепловыделению $Qzc^{-1} \exp(-E/RT_s)$. Следовательно, температура зажигания может находиться из уравнения

$$\frac{2\kappa q^2}{\lambda\sqrt{\pi}(T_s - T_H)} = \frac{Q}{c} z \exp\left(-\frac{E}{RT(h, t)}\right)$$

или, если определять ее через T_{s0} — температуру зажигания тем же потоком q при $h = 0$, из выражения

$$\frac{T_{s0} - T_H}{T_s - T_H} = \exp\left[-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T(h, t)} - \frac{1}{T_{s0}}\right)\right] \approx \exp\left[\frac{E}{RT_{s0}^2}(T(h, t) - T_{s0})\right].$$

Считая $(T(h, t) - T_{s0})E/RT_{s0}^2$ малой величиной, найдем

$$T(h, t) - T_{s0} \approx -\frac{qh}{\lambda(\Theta_0 + 1)}$$

(где $\Theta_0 = E(T_{s0} - T_H)/RT_{s0}^2 \gg 1$) и

$$T_s - T_{s0} = \frac{qh}{\lambda} \frac{\Theta_0}{1 + \Theta_0}.$$

Время зажигания (время достижения температуры T_s) находится из формулы

$$t_i = \frac{(T_s - T_H)^2 \lambda^2}{4q^2 \kappa},$$

а его отношение к $t_i(0)$ при $h = 0$ определяется выражением

$$\frac{t_i}{t_i(0)} \approx \left(\frac{T_s - T_H}{T_{s0} - T_H} \right)^2 = \left(1 + \frac{T_s - T_{s0}}{T_{s0} - T_H} \right)^2 \approx 1 + \frac{2qh}{\lambda(T_{s0} - T_H)} \approx 1 + \frac{h\sqrt{\pi}}{\sqrt{\kappa t_i(0)}}.$$

Отброшенный член $h^2 q / (2\lambda \sqrt{\kappa t_i(0)})$ мал по сравнению с qh/λ , если $h/\sqrt{\kappa t_i(0)}$ мало.

Нетрудно видеть, что и в случае зажигания накаливаемой пластиной и при зажигании потоком время начала прогрева конденсированного вещества h^2/κ по отношению к вычисленной задержке индукционного периода порядка $h/\sqrt{\kappa t_i(0)}$ и может в первом приближении не учитываться. Оценка для h будет зависеть от того, в какой стадии прерван процесс зажигания или горения.

Если образование выгоревшего приповерхностного слоя обязано прервавшемуся индукционному периоду зажигания, то оценку для h можно сделать из уравнения кинетики (считая для простоты реакцию идущей по нулевому порядку)

$$\eta \approx \int_0^t z \exp\left(-\frac{E}{RT(x, \tau)}\right) d\tau, \quad (4)$$

где x — расстояние от поверхности, является параметром. Определяя $h \approx \eta_s |(\partial\eta/\partial x)_s|^{-1}$ и вычисляя из (4)

$$\left. \frac{\partial\eta}{\partial x} \right|_s = \int_0^t z \frac{E}{RT_s^2(\tau)} \exp\left(-\frac{E}{RT_s(\tau)}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s d\tau,$$

получим

$$h = \frac{R}{E} \frac{\int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT_s(\tau)}\right) d\tau}{\int_0^t T_s^{-2}(\tau) \exp\left(-\frac{E}{RT_s(\tau)}\right) \left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)_s d\tau}.$$

При зажигании пластиной это дает

$$h = \frac{RT_s^2}{E} \frac{\sqrt{\kappa \pi t}}{T_s - T_H} = \frac{\sqrt{\kappa \pi t}}{\Theta_{it}}.$$

При $t = t_i(0)$ получим оценку $h/\sqrt{\kappa t_i(0)} \approx \sqrt{\pi} \Theta_{it}^{-1} \ll 1$, так что существенной задержки периода индукции при повторном зажигании (если при первом импульсе конденсированное вещество не загорелось) не будет. Это тем более верно, что η_s за период индукции в невырожденных режимах не достигает единицы.

При зажигании потоком получим

$$h = \frac{R\lambda \int_0^t \exp\left(-\frac{E}{RT_s(\tau)}\right) d\tau}{E q \int_0^t T_s^{-2}(\tau) \exp\left(-\frac{E}{RT_s(\tau)}\right) d\tau}, \quad (5)$$

$$d\tau = \frac{\lambda^2 \pi}{2q^2 \kappa} (T_s - T_H) dT_s. \quad (6)$$

Принтегрировав в (5) с учетом (6), получим при $t = t_i(0)$

$$h = \frac{2\sqrt{\kappa t_i(0)}}{\sqrt{\pi} \Theta_n}.$$

Результат аналогичен случаю зажигания пластиной.

Если выгоревший слой образовался в результате обрыва процесса горения, то h есть толщина зоны химической реакции, которую можно оценить как отношение характерного температурного интервала RT_c^2/E (T_c — температура поверхности горящего образца) к характерному градиенту температуры $\kappa/v(T_c - T_n)$, (v скорость горения). Это дает

$$\frac{h}{\sqrt{\kappa t_i(0)}} = \frac{RT_c^2}{E(T_c - T_n)} \sqrt{\frac{\kappa}{v^2 t_i(0)}}.$$

При медленном горении $h/\sqrt{\kappa t_i(0)}$ может быть достаточно большим. Кроме того, $t_i(0)$ зависит от интенсивности нагрева при зажигании, так что с увеличением теплоподвода $h/\sqrt{\kappa t_i(0)}$ растет.

Для полупрозрачного вещества имеется еще один масштаб — обратное значение коэффициента прозрачности m^{-1} . При малом m значение h может быть велико. Более полную информацию об особенностях зажигания конденсированного вещества можно получить в ходе численного анализа.

Пусть на поверхность вещества с границей $x_s(t)$ действует радиационный поток. Источник радиационного нагрева в (1) запишем как $\varphi(x) = mq(t) \exp[-m(x - x_s)]$, а кинетическую функцию в виде $f(\eta) = 1 - \eta$. Выберем граничными условиями для температуры при $x = x_s$ и $x = \infty$ — условие адиабатичности $\partial T/\partial x = 0$. Начальное условие — полное остывание вещества, $T(x, 0) = T_n$.

Начальное условие для концентрации задавалось в двух формах: если зажигается исходное вещество, то $\eta(x, 0) = 0$; если зажигается вещество, погашенное в результате отсечки внешнего источника, то поле концентрации будет таким, каким оно сформировалось в ходе остывания погашенного образца.

Как и в [2], граница образца x_s есть координата, где η достигает $\eta_* = 0,99$. В импульсной постановке $q(t) = q$, если время экспозиции $t < t_e$, и $q = 0$, если $t > t_e$.

Числовые значения теплофизических и кинетических параметров задачи те же, что и в [2]: $\rho = 1,6$ г/см³, $c = 0,35$ кал/(г · К), $\lambda = 5,6 \cdot 10^{-4}$ кал/(см · с · К), $Q = 87,5$ кал/г, $T_n = 293$ К, $E = 21 \times 10^3$ кал/моль, $z = 8 \cdot 10^9$ с⁻¹, $m = 115$ /см. Результаты численных расчетов представлены в безразмерных координатах $\tau = t/t_e$, $\xi = x/\sqrt{\kappa t_e}$, $\Theta_s = (T_s - T_c)E/RT_c$, $G = qE\sqrt{\kappa t_e}/(\lambda RT_c^2)$, $T_c = T_n + Q/c$, $t_e = cRT_c^2/(EQz) \exp(E/RT_c)$.

На рис. 1 изображен результат воздействия импульса излучения на исходное вещество. Кривая 1 означает индукционный период зажигания в зависимости от интенсивности потока, кривая 2 — критическую длительность импульса [2, 3]. При временах экспозиции τ_e выше, чем точки кривой, отсечка кривой ведет к погасанию. К такому же результату приведет и отсечка потока при временах экспозиции, лежащих ниже кривой 1. Прекращение внешнего нагрева между кривыми 1 и 2 к погасанию не приводит. В экспериментах [3, 4] при этом наблюдается полное сгорание вещества. Изучение повторного зажигания при этих длительностях импульса невозможно.

В области ниже кривой 1, т. е. там, где индукционный период не закончился, вещество практически не выгорает и повторное (после полного остывания) зажигание дает кривые зажигания и устойчивого зажигания, не отличающиеся от 1 и 2 на рис. 1.

На рис. 2, а показан пример динамики температуры поверхности при непрерывном воздействии внешнего источника (для $G = 0,3$). Моменты

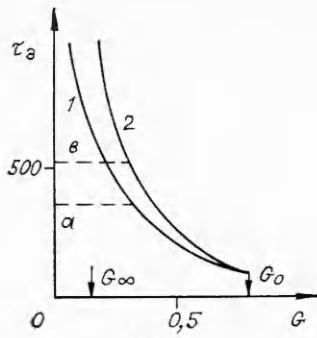


Рис. 1.

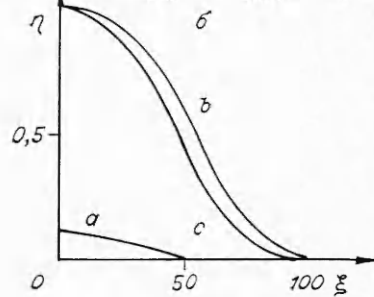
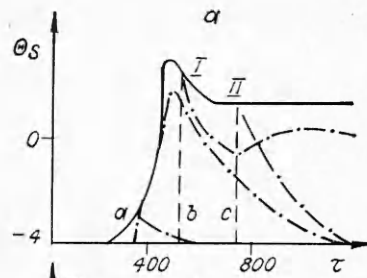


Рис. 2.

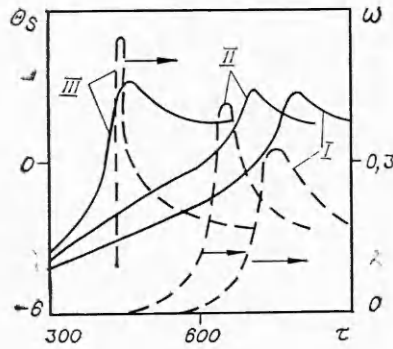


Рис. 3.

времени, обозначенные a , b и c , соответствуют индукционному периоду (см. рис. 1), критической длительности импульса, достаточной для устойчивости зажигания (см. рис. 1, 2) и установлению стационарного режима горения. Поля концентрации в моменты a , b , c (вернее, после остужения образца при обрыве экспозиции) показаны соответствующими кривыми на рис. 2, б. Незначительность выгорания в момент a объясняет неразличимость характерных времен процесса зажигания исходного вещества и остуженного. Из рис. 2, б видно, что толщина выгоревшего слоя в установившемся режиме горения уже, чем на границе неустойчивости зажигания при отсечке потока в ходе первичного зажигания. Прекращение излучения вблизи $\tau \geq b$ (обозначим состояние в момент обрыва излучения состоянием I) и вблизи $\tau \approx c$ (состояние II) ведет к остыванию образца (птрихпунктирные кривые на рис. 2, а).

На рис. 3 показана динамика температуры поверхности θ_s и скорости движения поверхности $\omega = (dx_s/dt) \sqrt{t_a/\chi}$ при действии потока на исходный образец (III) и на остуженный в состояниях I и II . На стационарный режим горения вещество выходит тем плавнее, чем толще разложившийся поверхностный слой. В частности, к стационарной скорости горения переход происходит через максимум ω , но для исходного вещества этот максимум острый и высокий, а для состояний I , II менее выраженный.

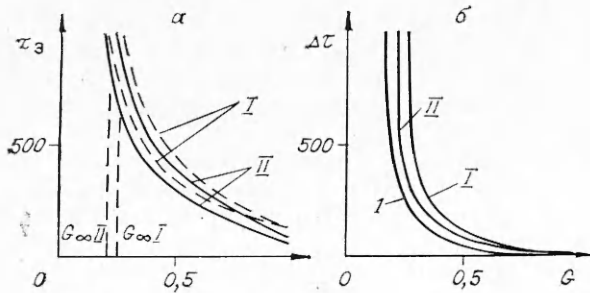


Рис. 4.

Расчеты характеристик повторного зажигания, соответствующих состояниям I и II , проведенные при различных интенсивностях потока, даны на рис. 4, а. Положение кривых I на рис. 4, а слабо зависит от варьиро-

вания τ , порядка ± 10 вблизи точки b . К смещению от точки c кривые II чувствительны еще меньше. Кривые повторного зажигания в плоскости G, τ лежат правее и выше соответствующих кривых на рис. 1.

При повторном зажигании расширяется область устойчивости зажигания, что иллюстрируется на рис. 4, б, где отложены кривые $\Delta\tau(G)$ разности времен устойчивости зажигания и индукционного периода для случаев зажигания исходного вещества I (по данным рис. 1), для времен окончания экспозиции в состояниях I и II на рис. 2. Это связано с более широкой прогретой зоной, которая должна образоваться при зажигании вещества через слой продукта его разложения. Отметим, что варьирование прозрачности m не меняет качественной картины, но количественно расширение области устойчивого зажигания тем меньше, чем менее прозрачно вещество.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виллюнов В. Н. Теория зажигания конденсированных веществ.— Новосибирск: Наука, 1984.
2. Баклан С. И., Виллюнов В. И., Дик И. Г. ФГВ, 1986, 22, 6, 88.
3. Михеев В. Ф., Левашов Ю. В. ФГВ, 1973, 9, 4, 506.
4. Дик И. Г., Зурер А. Б., Кузнецов В. Т. ФГВ, 1979, 15, 3, 77.

г. Томск

Поступила в редакцию 2/VIII 1988

УДК 622.33 + 662.6

Ю. С. Степанов, В. А. Андрущенко

О МЕХАНИЗМЕ САМОВОЗГОРАНИЯ УГЛЯ

Гипотеза самовозгорания угля

По многочисленным литературным источникам основные причины самовозгорания углей связаны с доступом внешнего окислителя. Их можно перечислить в следующем порядке: взаимодействие с кислородом воздуха, причем за показатель самовозгорания принимается средняя константа сорбции O_2 углем, а само самовозгорание пропорционально крутизне, мощности пласта и площади его контакта с атмосферой [1]; критическая мощность скопления угля и понижение влажности [2, 3]; наличие пирофорного железа [4]; автоокисление в хорошо аэрируемых слоях скопления угля [5]; увеличение размера внутренних микропор (поверхности угля, подверженной окислению); рост скорости инжекции воздуха и повышенное содержание компонентов группы фюзинита; определенное остаточное содержание метана; трибохимическая, бактериальная и фенольные причины, а также ряд других (например, текстура и метаморфизм угля).

Предлагается принципиально иная гипотеза — самовозгорание за счет использования связанного O_2 в макромолекуле угля. По некоторым данным, его содержание может достигать 32% [6, 7], при этом только освобождение активного O_2 , связанного с азотом, может за счет экзотермии поддержать горение. Вскрытие угольных пластов при тушении эндогенных пожаров показало наличие очагов самовоспламенения на значительном удалении (более 10 м) от фронта горения, куда доступ внешнего окислителя был полностью исключен [8]. Ниже рассматривается альтернативное объяснение этому явлению.

Известно, что термическое разложение угля от начала выхода летучих до начала шлакования определяется критической температурой