

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ И ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПРИ ГОРЕНИИ ВСПУЧИВАЮЩИХСЯ ОГНЕЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

В. Л. Страхов, А. Н. Гаращенко, Г. В. Кузнецов*, В. П. Рудзинский*

Научно-производственная фирма «Теплоогнезащита», 141300 Сергиев Посад, Московской обл.

* НИИ прикладной математики и механики при Томском государственном университете,
634050 Томск

Представлена математическая модель горения вспучивающихся огнезащитных материалов, учитывающая основные физико-химические процессы, протекающие при горении таких материалов. В модели используется минимальное количество эмпирических постоянных, определяемых в условиях, близких к моделируемому. Результаты численного анализа хорошо соответствуют экспериментальным значениям температур на границе «вспучивающийся материал — защищаемая конструкция».

Интерес к исследованию физико-химических и механических процессов, протекающих при горении вспучивающихся огнезащитных покрытий [1–7], обусловлен не только перспективами их практического применения для защиты объектов различного назначения от пожаров. Более важным, возможно, является то обстоятельство, что на примере вспучивающихся покрытий (ВП) можно установить связи между параметрами термомеханических процессов в зоне физико-химических превращений и характеристиками горения ВП. Установление таких связей даже для достаточно ограниченной группы материалов на полимерной основе может существенно расширить возможности моделирования горения конденсированных систем, в том числе и твердых топлив, с учетом комплекса термомеханических процессов, протекающих на поверхности и в тонком размягченном приповерхностном слое горящего материала [8]. Кроме того, вспучивающиеся покрытия могут служить также хорошими моделями для многих конденсированных систем.

Особенностью многих исследований (см. обзор [5]) является тенденция к упрощению модели горения вспучивающегося материала. Исключение из моделей некоторых уравнений и соотношений приводит к адекватному исключению определенных объективных связей между параметрами внешней среды и характеристиками материала. Соответственно, возрастает роль эмпирической базы в описании горения ВП, поскольку вводятся обобщенные эмпи-

рические параметры, заменяющие многие составляющие реальной физической модели. Такие подходы, обусловленные ориентацией на быстрое практическое применение определенных ВП, опираются, в сущности, на полуэмпирические модели и имеют узкую область применения.

Цель данной работы — уточнить и дополнить описание физической модели горения ВП, сформулированной в [1].

При разработке физической модели [1] и дальнейшем ее уточнении использовались экспериментальные установки с различными источниками нагрева ВП (факел кислород-ацетиленового пламени, поток продуктов сгорания твердого топлива, низкотемпературная плазма, лампы накаливания, радиационная панель). Эксперименты показали, что наиболее стабильные характеристики ВП с наименьшими доверительными интервалами при определении геометрических и теплофизических параметров ВП получаются при использовании установки лучистого нагрева (рис. 1).

Эта установка позволяет одновременно регистрировать температуру на границе «защищаемая конструкция — ВП» и координату поверхности вспучивающегося материала. Основным элементом установки — излучатель, состоящий из пакета трубчатых кварцевых галогенных ламп, клеммы которых расположены на водоохлаждаемом плоском отражателе из нержавеющей стали. Использовались лампы типа КГТО номинальной мощностью 1500

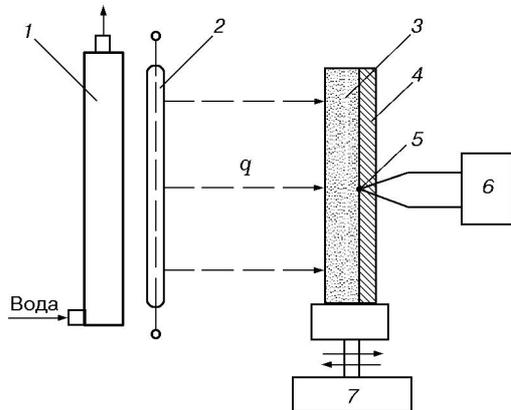


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки:

1 — отражатель, 2 — излучатель, 3 — образец, 4 — подложка, 5 — термопара, 6 — регистрирующая аппаратура, 7 — подвижный сушпорт с датчиком перемещений

или 2500 Вт каждая. Излучатель питался трехфазным переменным током с частотой 50 Гц. Для плавного регулирования напряжения применялся тиристорный регулятор. В зависимости от типа ламп и, следовательно, зоны обогрева размер образцов составлял 200×200 или 150×100 мм. Покрытия наносились на стальные пластины толщиной $2 \div 4$ мм. При испытаниях образцы располагались вертикально. Для снижения погрешности измерения температуры, вызванной изменением условий теплообмена, образец с необогреваемой стороны был защищен базальтоволокнистой плитой толщиной 30 мм, теплофизические характеристики которой определялись заранее.

На данной установке исследован целый ряд вспучивающихся огнезащитных материалов различной природы: ВПМ-2, СГК-1, Эндотерм ХТ-1500, МПВО, ОСП-1, Хенсотерм 4КС, Барриер 87, Файерфлекс и др.

При проведении экспериментов особое внимание уделялось регистрации с помощью кино съемки внешних характерных признаков процесса горения ВП. На рис. 2 приведена качественная зависимость текущей толщины типичного ВП (h) от времени при температуре внешней среды, соответствующей условиям пожара в помещениях. Характерные особенности этой зависимости — быстрый рост на начальном участке и медленное приближение к асимптотическому значению температуры. После испытаний анализировалась структура пеп-

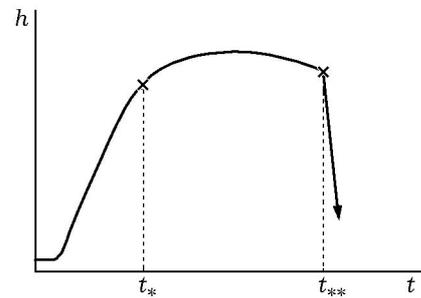


Рис. 2. Изменение во времени типичного вспучивающегося материала при нагреве его поверхности по «стандартному» температурному режиму:

t_* — начало химического уноса массы ВП, t_{**} — момент отрыва слоя пенококка

нококка. На рис. 3 приведена фотография поперечного сечения образца одного из ВП после эксперимента. В состав этого материала входят фенолформальдегидная смола (14,5%), бутадиенитрильный каучук (57,6%), диатомит (17,3%), технологические добавки (10,4%).

Обработкой результатов экспериментальных исследований большой группы ВП в широком диапазоне изменения тепловых потоков к нагреваемой поверхности и в большом интервале времени воздействия [3, 4] выделены три характерных режима горения ВП (см. рис. 2).

— Вспучивание без гетерогенных реакций окисления образующегося пенококка химически активными компонентами внешней среды.

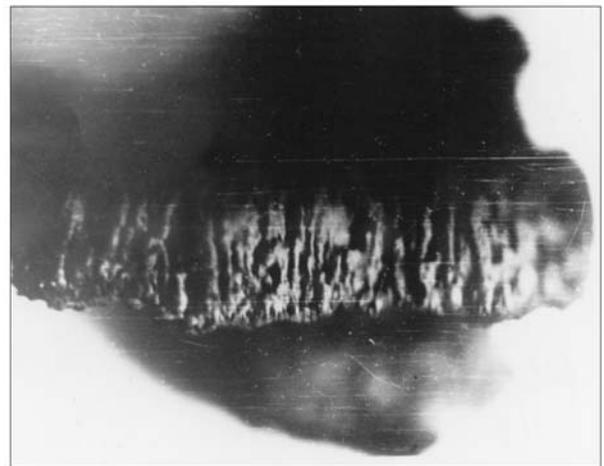


Рис. 3. Структура кокса типичного вспучивающегося материала после опыта

- Вспучивание совместно с горением пенококса. Этот режим начинается при достижении поверхности ВП окисляющими компонентами внешней среды. До этого момента вдуваемые в пристенный слой газообразные продукты пиролиза исходного материала оттесняют от поверхности пенококса окисляющие компоненты, препятствуя началу окисления.
- Механический отрыв слоя кокса ВП под действием силы тяжести, вибрации и внешнего газового потока.

Анализ результатов проведенных экспериментов, а также результатов [2] показывает, что при моделировании процесса горения вспучивающегося материала необходимо учитывать следующие взаимосвязанные процессы: прогрев исходного материала; термическое разложение материала; вспучивание ВП, находящегося в размягченном состоянии (пластический слой); фильтрацию газообразных продуктов разложения к нагреваемой поверхности; вдув газов пиролиза в пристенную область; реакции окисления кокса активными компонентами внешней среды; теплоперенос в слое пенококса от нагреваемой поверхности к зоне исходного ВП за счет теплопроводности и излучения; изменение геометрических размеров всех характерных зон физико-химических превращений; изменение теплофизических характеристик каждого слоя ВП с ростом температуры; теплообмен с внешней средой за счет конвекции и излучения. Существенным является также нестационарный характер всех процессов.

Математическая модель процессов в ВП включает уравнения сохранения массы, импульса и энергии для исходного ВП, газов и каркаса пенококса, а также реологические уравнения и уравнения для определения границы материала, находящегося в пластическом состоянии. Модель [1] включает экспериментально определяемые реологические характеристики ВП при температурах, соответствующих размягченному (пластическому) состоянию материала, и теплофизические характеристики ВП при температуре $293 \div 1200$ К.

Анализ и обобщение результатов обширных численных исследований [3, 4] с использованием модели [1], а также сопоставление с результатами экспериментов позволили обоснованно упростить эту модель для случая огнезащитных ВП при давлении окружающей сре-

ды, близком к атмосферному: уравнения движения каркаса и реологии ВП заменены кинетическим уравнением вспучивания, определяемым по экспериментальным данным.

В такой постановке задача определения температурного поля во вспучивающемся материале с несколькими подвижными границами, характеризующими его состояния (исходное, размягченное, пенококсы), сводится к решению системы нелинейных дифференциальных нестационарных уравнений с соответствующими краевыми и начальными условиями. Основное отличие данной модели от [1] заключается в учете радиационного теплообмена во вспученном слое непосредственно в самом уравнении теплопроводности, а не через эффективный коэффициент теплопроводности. Задача рассматривается для трехслойной пластины «ВП — защищаемая металлическая конструкция — базальтовая плита». Система дифференциальных уравнений, краевых и начальных условий, описывающая тепло- и массоперенос для такой области в рамках рассматриваемой модели в неподвижной системе координат, начало которой совмещено с охлаждаемой поверхностью конструкции, имеет вид:

$$(1 - \varphi)\rho'c' \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \varphi \frac{\partial}{\partial y} \left(- \frac{4\sigma}{3\alpha_p} \frac{\partial T^4}{\partial y} \right) - m''c_p'' \frac{\partial T}{\partial y} - Q_n \dot{R}_n; \quad (1)$$

$$c_{\Gamma}\rho_{\Gamma} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\Gamma} \frac{\partial T}{\partial y} \right); \quad (2)$$

$$c_{\Pi}\rho_{\Pi} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda_{\Pi} \frac{\partial T}{\partial y} \right); \quad (3)$$

$$t > 0, \quad 0 \leq y \leq y_w: \quad T(y, 0) = T_0(y); \quad (4)$$

$$q_{\text{конв}} + q_{\text{л}} + \sum_{\alpha=1}^3 \dot{m}_{\alpha} Q_{\alpha} = \lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=y_w}; \quad (5)$$

$$T|_{y=y_j-0} = T|_{y=y_j+0}, \quad (6)$$

$$\lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=y_j-0} = \lambda_{\Sigma} \frac{\partial T}{\partial y} \Big|_{y=y_j+0};$$

$$T|_{y=y_p-0} = T|_{y=y_p+0}, \quad (7)$$

$$\lambda_\Sigma \frac{\partial T}{\partial y}|_{y=y_p-0} = \lambda_\Sigma \frac{\partial T}{\partial y}|_{y=y_p+0};$$

$$\lambda_\Sigma \frac{\partial T}{\partial y}|_{y=0} = \alpha_{ext}(T_x - T_{ext}) - \varepsilon \sigma T_x^4, \quad (8)$$

$$y_w(t) = y_0 + \int_{y_0}^{y_{н.п}} e_V dy - \int_{t_0}^t v_{хим} dt, \quad (9)$$

$$q_{конв} = \left(\frac{\alpha_e}{c_p} - \eta \dot{m}_w'' \right) (I_e - I_w);$$

$$\dot{R}_n = \frac{\rho_0(1-K)}{1+e_V} \frac{\partial \chi}{\partial t}, \quad \chi = f_\chi(T). \quad (10)$$

Здесь и далее φ — пористость; ρ — плотность; c — теплоемкость твердого вещества; c_p — теплоемкость газа при постоянном давлении; T — температура; I — энтальпия; t — время; y — поперечная координата; λ — теплопроводность; σ — постоянная Стефана — Больцмана; α_p — коэффициент поглощения пенококса; \dot{m} — массовая скорость; Q , χ , K — тепловой эффект, степень термического разложения и коксовое число материала ВП; $v_{хим}$ — линейная скорость химического уноса; \dot{m}_α , Q_α — массовая скорость и тепловой эффект реакции углерода с α -компонентом газовой среды; e_V — относительная деформация вспучивания; α_e — коэффициент конвективной теплоотдачи; η — коэффициент вдува; $q_{конв}$ — плотность конвективного потока на поверхности ВП; q_λ — плотность потока результирующего излучения; ε — степень черноты; \dot{R}_n — объемная скорость n -й стадии процесса термического разложения. Индексы: ' — каркас ВП и газ, заполняющий поры; 0 — начальный; e , ext — «горячая» и «холодная» окружающая среда; w — нагреваемая поверхность ВП; x — охлаждаемая поверхность конструкции; н.п — начало пластичности; к.п — конец пластичности; j — граница между ВП и защищаемой конструкцией (слой металла); p — граница между защищаемой конструкцией и базальтовой плитой; Σ — суммарный, эффективный; α — номер реакции углерода пенококса с активными компонентами газовой среды; т — защищаемая конструкция; п — базальтовая плита.

При указанном выше дополнительном допущении выражение для массовой скорости фильтрации газов пиролиза получается из уравнения сохранения массы [1] в виде

$$\dot{m}'' = \int_{y_j}^y \sum_{n=1}^N \dot{R}_n dy. \quad (11)$$

В модели [1] для учета перемещений каркаса при вспучивании использовалось уравнение его движения (равновесия), что применимо, например, для эластомерных материалов. В последующем в модель была введена интегральная аппроксимация кинетики вспучивания:

$$e_V = \begin{cases} 0 & \text{при } T < T_{н.п}, \\ k_V \left(\frac{T - T_{н.п}}{T_{к.п} - T_{н.п}} \right) & \text{при } T_{н.п} \leq T \leq T_{к.п}, \\ k_V & \text{при } T > T_{к.п}, \end{cases} \quad (12)$$

предполагающая определение параметра k_V (коэффициент вспучивания) из эксперимента на установке, позволяющей фиксировать перемещение поверхности представительных образцов ВП в зоне нагрева.

Температуры $T_{н.п}$ и $T_{к.п}$, ограничивающие область вспучивания, можно определить по результатам дифференциально-термического и термогравиметрического анализов материала ВП как граничные температуры зоны эндотермических эффектов и интенсивной убыли массы, которые свидетельствуют о разрывах внутренних связей материала, приводящих к его переходу в пластичное (вязкотекучее) состояние и выделению газов пиролиза.

Замыкающее соотношение к уравнению (1) для пористости, учитывающее выделение газов пиролиза, деформацию вспучивания и изменение плотности каркаса, имеет вид [2]

$$\varphi = 1 - \rho'_0 [1 - \chi(1 - K)] (1 - \varphi) / \rho' (1 + e_V). \quad (13)$$

Из анализа соотношения (13) следует, что пористость ВП изменяется в очень широких пределах: от $0,2 \div 0,3$ в исходном состоянии до $0,96 \div 0,99$ в прококсованном. Известно [9], что при относительно низких значениях пористости эффективная теплопроводность описывается моделью структур с изолированными включениями Максвелла — Эйка — Оделевского, а при относительно высоких — моделью

структур со взаимопроникающими компонентами Дульнева. Для того чтобы в расчетном алгоритме обеспечить единое описание зависимости λ_{Σ} от текущей пористости во всем диапазоне изменения последней, можно воспользоваться достаточно простой и вместе с тем универсальной формулой [10]:

$$\lambda_{\Sigma} = \lambda'(1 - \varphi)^{1,5} + \lambda''\varphi^{0,25}, \quad (14)$$

которая справедлива при изменении пористости в пределах $0 \div 1$.

При характерных для рассматриваемого случая давлениях (10^5 Па) и размере пор (100 мкм) число Кнудсена много меньше 1, а произведение числа Грасгофа для единичной поры на число Прандтля заполняющего ее газа порядка 1000. Следовательно [9], теплоперенос в порах осуществляется теплопроводностью и влиянием на него естественной конвекции в единичной поре можно пренебречь, а эффективную теплопроводность пор можно рассматривать как кондуктивную:

$$\lambda'' = \lambda''_{\text{конд}}. \quad (15)$$

Кондуктивная теплопроводность газовой смеси, заполняющей поры, рассчитывается по формуле [11]

$$\lambda''_{\text{конд}} = 0,5 \left[\sum_i k_i p_i \lambda_i / p + \left(\sum_i k_i p_i / \lambda_i p \right)^{-1} \right], \quad (16)$$

где p_i — парциальное давление, k_i — поправочные множители, приведенные в таблицах работы [10], i — компонент смеси газов.

Анализ результатов расчета теплопроводности газообразных продуктов пиролиза типичных ВП позволил рекомендовать для использования в приближенных расчетах линейную аппроксимацию ее температурной зависимости вида

$$\lambda''_{\text{конд}} = 5 \cdot 10^{-4} + 8 \cdot 10^{-5} T. \quad (17)$$

Чтобы избежать сложной и трудоемкой процедуры экспериментального определения теплофизических характеристик каркаса (λ' , c' , ρ'), была принята модель его состава и структуры, учитывающая в явном виде зависимость характеристик от степени завершенности пиролиза (χ). Исследовалась двухуровневая модель в предположении малости структурного элемента нижнего уровня по сравнению со структурным элементом верхнего уровня. На нижнем структурном уровне рассматривалась двухкомпонентная матрица, состоящая

из чередующихся слоев связующего и его кокса; в ходе пиролиза соотношение между ними изменялось: массовая и объемная доли связующего в матрице уменьшались от 1 до 0, а доли кокса увеличивались от 0 до 1. На верхнем структурном уровне рассматривался, в свою очередь, двухкомпонентный каркас, представляющий собой квазиоднородную матрицу с изолированными включениями неразлагающегося наполнителя.

В результате анализа работ [9, 10, 12, 13] были выбраны наиболее подходящие к рассматриваемому случаю формулы для эффективных теплофизических характеристик элементов каждого структурного уровня:

$$\lambda' = \lambda_{\text{м}} \left[1 + \frac{\varphi_{\text{н}}}{(1 - \varphi_{\text{н}})/k_{\text{н}} + 1/(\lambda_{\text{н}}/\lambda_{\text{м}} - 1)} \right], \quad (18)$$

$$\lambda_{\text{м}} = \lambda_{\text{с}}\varphi_{\text{с}} + \lambda_{\text{к}}(1 - \varphi_{\text{с}});$$

$$c' = c_{\text{м}}(1 - \mu_{\text{н}}) + c_{\text{н}}\mu_{\text{н}}, \quad (19)$$

$$c_{\text{м}} = c_{\text{с}}\mu_{\text{с}} + c_{\text{к}}(1 - \mu_{\text{с}});$$

$$\rho' = 1/[(1 - \mu_{\text{н}})/\rho_{\text{м}} + \mu_{\text{н}}/\rho_{\text{н}}], \quad (20)$$

$$\rho_{\text{н}} = 1/[\mu_{\text{с}}/\rho_{\text{с}} + (1 - \mu_{\text{с}})/\rho_{\text{к}}],$$

где $k_{\text{н}}$ — коэффициент формы наполнителя (для сферы $k_{\text{н}} = 3$, для цилиндра $k_{\text{н}} = 2$), φ , μ — объемные и массовые доли, индекс «с» соответствует связующему, «к» — коксу, «м» — матрице, «н» — наполнителю.

Связующее, наполнитель и кокс в общем случае представляют собой смеси органических (в том числе, полимерных) и неорганических соединений с достаточно изученными теплофизическими свойствами. Их характеристики можно определить по известным формулам для многокомпонентных смесей:

$$\lambda = \prod_i \lambda_i^{\varphi_i}, \quad c = \sum_i c_i \mu_i, \quad (21)$$

$$\rho = \left(\sum_i \mu_i / \rho_i \right)^{-1},$$

где $i = 1, 2, 3, \dots, I$ — компоненты смеси.

Значения теплофизических характеристик компонентов ВП взяты из [14–16].

Для аппроксимации температурных зависимостей теплоемкости компонентов целесообразно использовать широко применяемую в термодинамике функцию Майера — Келли:

$$c = a_1 + b_1 T - c_1/T^2. \quad (22)$$

Поскольку компоненты материала в общем случае могут обладать как фононным, так и электронным типом проводимости, для аппроксимации температурных зависимостей их теплопроводности можно использовать известную из теплофизики универсальную формулу вида

$$\lambda = 1/(a_2 + b_2 T + c_2/T^2), \quad (23)$$

в которой при чисто фононной проводимости $c_2 = 0$, а при чисто электронной — $a_2 = 0$.

В известной модели «лучистой теплопроводности» [3] коэффициент лучистой теплопроводности обычно имеет вид

$$\lambda_{\text{л}} = \gamma T^3,$$

где γ — некоторая постоянная. Например, для случая кубических пор

$$\gamma = \varepsilon^2 \sigma h.$$

Здесь ε — степень черноты поверхности пор; h — характерный размер пор. В настоящее время определение значений γ или h объективно (экспериментально или теоретически) невозможно. Поэтому эти величины обычно выступают в роли неких параметров согласования эксперимента и теории.

В данной работе использована хорошо известная интерпретация приближения «лучистой теплопроводности» с применением коэффициента поглощения α_p , который часто можно рассчитать с достаточно высокой степенью достоверности. Переход к такой интерпретации позволил существенно уточнить роль лучистого теплообмена в коксе вспучивающихся огнезащитных покрытий.

Для того чтобы найти явную аналитическую связь между степенью завершенности пиролиза материала ВП χ и текущими значениями долей его основных компонентов, входящих в формулы (18)–(20), необходимо рассмотреть условие баланса массы для одностадийной схемы процесса пиролиза:

$$\gamma_{\text{н}} + \gamma_{\text{с}} + \gamma_{\text{к}} + \gamma_{\text{г.п}} = \rho_0, \quad (24)$$

где $\gamma = \rho_{\varphi}$ — парциальная плотность, индекс «г.п» соответствует газу пиролиза.

В процессе пиролиза связующее разлагается на кокс и газ, при этом его масса в единице объема (парциальная плотность) уменьшается от $\gamma_{\text{с}}^0$ до 0, а парциальная плотность кокса увеличивается от 0 до $\gamma_{\text{к}}^0$. Соотношение между текущими значениями $\gamma_{\text{к}}$ и парциальной плотностью разложившегося к данному моменту времени связующего остается постоянным и согласно (24) равно его коксовому числу:

$$K_{\text{с}} = \gamma_{\text{к}}/(\rho_0 - \gamma_{\text{н}} - \gamma_{\text{с}}). \quad (25)$$

При этом формула для коксового числа композиции в целом (с учетом неразлагающегося наполнителя) имеет вид

$$K = (\gamma_{\text{н}} + \gamma_{\text{к}}^*)/\rho_0. \quad (26)$$

Температурная зависимость степени завершенности пиролиза и коксовое число материала ВП определяются по результатам термogravиметрического анализа образца при нагреве со скоростью, равной среднеинтегральному значению темпа нагрева ВП в натуральных условиях:

$$\chi(T) = [m_0 - m(T)]/(m_0 - m_f), \quad (27)$$

$$K = m_f/m_0,$$

где m_0 , m_f — начальное и конечное значения массы.

Из формул (25) и (26) вытекает соотношение между коксовым числом материала ВП и коксовым числом его связующего:

$$K_{\text{с}} = (K - \bar{\mu}_{\text{н}})/(1 - \bar{\mu}_{\text{н}}), \quad (28)$$

где $\bar{\mu}_{\text{н}} = \gamma_{\text{н}}/\rho_0$ — массовая доля неразлагающегося наполнителя в исходном составе ВП.

Подставим в выражение (27) вместо масс их выражения через парциальные плотности и объем материала V_0 : $m_0 = \rho_0 V_0$, $m(T) = (\gamma_{\text{н}} + \gamma_{\text{с}} + \gamma_{\text{к}})/V_0$; $m_f = (\gamma_{\text{н}} + \gamma_{\text{к}}^*)/V_0$. Затем с учетом формул (25)–(28) получим выражения для текущих значений массовой и объемной долей кокса в подповерхностном слое работающего ВП:

$$\bar{\mu}_{\text{н}} = \chi K_{\text{с}}(1 - \bar{\mu}_{\text{н}}), \quad \bar{\varphi}_{\text{к}} = \chi K_{\text{с}}(1 - \bar{\mu}_{\text{н}}). \quad (29)$$

Аналогично получаются выражения для текущих значений массовой и объемной долей связующего:

$$\bar{\mu}_c = (1 - \chi)(1 - \bar{\mu}_n), \quad (30)$$

$$\bar{\varphi}_c = (1 - \chi)(1 - \bar{\mu}_n)\rho_0/\rho_c.$$

Текущие значения массовой и объемной долей наполнителя в каркасе и связующего в матрице, входящие в формулы (19)–(21), определяются из следующих очевидных соотношений:

$$\begin{aligned} \mu_n &= \bar{\mu}_n/(\bar{\mu}_n + \bar{\mu}_c + \bar{\mu}_k), \\ \varphi_n &= \bar{\varphi}_n/(\bar{\varphi}_n + \bar{\varphi}_c + \bar{\varphi}_k), \end{aligned} \quad (31)$$

$$\mu_c = \bar{\mu}_c/(\bar{\mu}_c + \bar{\mu}_k), \quad \varphi_c = \bar{\varphi}_c/(\bar{\varphi}_c + \bar{\varphi}_k).$$

Начальная плотность, необходимая для расчетов теплофизических характеристик материала ВП, определяется из соотношения

$$\varphi_0 = 1 - \rho_0/\rho'_0. \quad (32)$$

Здесь плотность ρ_0 находится из замеров толщины сухого (отвержденного) слоя покрытия и расхода материала на единицу площади защищаемой поверхности, а плотность каркаса ρ'_0 рассчитывается по составу сухого материала с помощью формул (19)–(21), (29)–(31) при $\chi = 0$.

Параметрические расчеты по формулам (13)–(32) показали, что ввиду ограниченности температурного диапазона существования связующего, а также из-за относительно слабой зависимости его теплофизических характеристик от температуры в приближенных расчетах можно использовать их среднеинтегральные значения в диапазоне от начальной температуры до температуры конца разложения.

Для определения скорости выгорания углерода, содержащегося в пенококсе, можно воспользоваться общепринятой моделью его химического взаимодействия с окисляющими компонентами [17, 18]:

- 1) $C + O_2 \longrightarrow CO_2 + 34000 \text{ кДж/кг}$;
- 2) $C + CO_2 \longrightarrow 2CO - 13500 \text{ кДж/кг}$;
- 3) $C + H_2O \longrightarrow CO + H_2 - 8160 \text{ кДж/кг}$.

Скорости этих реакций при кинетическом режиме, который реализуется в условиях пожара, определяются по формулам, приведенным в работах [6, 18, 19].

Массовая скорость химического уноса пенококса с учетом соответствующего развития реакционной поверхности, а также в предположении равномерного выкрашивания инертного наполнителя по мере выгорания углерода определяется по формуле

$$\dot{m}_x = \psi(\dot{m}_1 + \dot{m}_2 + \dot{m}_3)/(1 - \mu_n), \quad (33)$$

где ψ — параметр, зависящий от относительных размеров реакционной поверхности; \dot{m}_1 , \dot{m}_2 , \dot{m}_3 — массовые скорости соответствующих гетерогенных реакций.

Линейная скорость химического уноса материала ВП находится из очевидного соотношения

$$v_x = \dot{m}_x/\rho'(1 - \varphi). \quad (34)$$

В качестве условия начала химического уноса пенококса можно принять равенство массовой скорости выхода газов пиролиза из пор ВП ее критическому значению:

$$\dot{m}_x''(t)|_{t=t_*} = \dot{m}_*. \quad (35)$$

Формулу для определения \dot{m}_* можно получить из анализа процессов тепло- и массопереноса в пограничном слое, образующемся у поверхности покрытия, предполагая, что химические реакции слабо влияют на диффузию компонентов газовой смеси и перенос тепла, а числа Прандтля, Шмидта и Льюиса равны:

$$\dot{m}_* = \alpha_e C_e^0/r C_a'' c_p. \quad (36)$$

Здесь C_t^0 — концентрация окисляющих компонентов в ядре внешнего потока, r — стехиометрическое соотношение реагентов, C_a'' — концентрация активных компонентов в газах пиролиза.

Момент времени, в который происходит механический отрыв слоя пенококса (t_{**}), находится из условия потери его прочности в форме Мизеса — Хилла:

$$[\sigma(t_{**}, y_{к.п})/\sigma_{пр}]^2 + [\tau(t_{**}, y_{к.п})/\tau_{пр}]^2 = 1, \quad (37)$$

где σ , τ — действующие в пенококсе напряжения; $\sigma_{пр}$, $\tau_{пр}$ — пределы прочности на отрыв и сдвиг.

Формулы для расчета действующих напряжений приведены в работе [3]. Пределы прочности пенококса определяются, например, на экспериментальной установке, позволяющей

Характеристики	Вспучивающийся материал			Базальтоволокнистая плита	Металл
	связующее	наполнитель	кокс	$T = 273 \div 1473$ К	
ρ , кг/м ³	1550	4100	1600	130	7800
c , Дж/(кг · К)	1340	630	1490	716 \div 1286	500
λ , Вт/(м · К)	0,5	5	2	0,045 \div 0,21	45

создавать в слое пенококса напряжения отрыва и сдвига.

Таким образом, дифференциальные уравнения (1)–(3) с краевыми условиями (4)–(8) и замыкающими соотношениями (9)–(23), (27)–(37) представляют собой математическую модель теплофизических и термохимических процессов, протекающих в ВП и защищаемой конструкции при высокотемпературном нагреве.

Решение данной системы получено методом конечных разностей по неявной четырехточечной схеме с использованием итераций на каждом шаге по времени. В данном алгоритме, в отличие от используемого в [1], применен ряд специальных приемов, позволяющих проводить расчеты для случаев существенного деформирования прогретого слоя разлагающихся материалов и сложно задаваемого поверхностного уноса. Эти приемы позволили получить устойчивое и сходящееся решение при множестве «возмущающих» факторов, присутствующих в изложенной математической модели.

Важной особенностью решаемой задачи является крупномасштабная неоднородная деформация области решения с течением времени. Такая нестационарная деформация, интенсивно протекающая в достаточно тонкой по сравнению с общей толщиной ВП зоне, приводит к необходимости использовать для численного анализа неравномерную и нерегулярную разностную сетку. Несоответствие характерных размеров зоны непосредственного вспучивания и зоны прогрева ВП создает объективные условия для построения разностных сеток с (8–10)-кратным по сравнению с областью исходного материала сгущением в зоне вспучивания и ее движения к нагреваемой поверхности с последующей релаксацией сгущения по мере выхода за границу $T = T_{к.п}$.

Численные исследования показали, что для устойчивости и сходимости разностного решения при соответствующем порядке аппроксимации недостаточно формального контроля за сеточными параметрами в соответ-

ствии с общими рекомендациями [20]. Для достижения условий устойчивости и сходимости были разработаны специальные процедуры контроля за итерационным процессом, регулирующие связи между сеточными параметрами исходя из скорости сходимости итераций на определенном временном отрезке. При этом значение критерия сходимости итераций ξ выбиралось таким образом, чтобы дальнейшее уменьшение величины ξ не влияло на результаты вычисления поля температур.

Численные исследования были проведены для большой группы вспучивающихся материалов, как используемых для огнезащиты, так и модельных. В данной работе приведены некоторые результаты расчетов для типичного вспучивающегося огнезащитного покрытия Хенсотерм 4КС в диапазоне температур газовой среды 300 \div 1200 К, характерном для условий пожаров в помещениях. Расчеты выполнены при значениях характеристик материалов, представленных в таблице, и следующих значениях параметров: $k_V = 44$, $\alpha_e = 29$ Вт/(м² · К), $\alpha_{ext} = 6$ Вт/(м² · К), $\eta = 0,2$, $K = 0,3$, $\psi = 1,5$, $\alpha_p = 20$ 1/м, $\epsilon_x = 0,8$, $T_x = 293$ К, $T_{н.п} = 453$ К, $T_{к.п} = 653$ К, $\varphi_0 = 0,2$. Теплофизические характеристики исходного ВП, связующего, кокса и наполнителя получены в данном случае в условиях, отличающихся от условий пожара, с использованием методики [9, 10] и др. Подобным образом такие характеристики могут быть определены для любых других материалов.

Значения температур начала и конца пластичности, экспериментально определенные в условиях, отличных от пожара, являются так же, как и теплофизические характеристики, постоянными материала и не связаны с конкретным экспериментом. Значения коэффициента поглощения пенококса рассчитаны по методике [21] с использованием допущения о том, что поры в пенококсе сквозные и вытянуты по нормали к нагреваемой поверхности. Структура пенококса, адекватная данному допуще-

нию, в целом удовлетворительно соответствует структуре кокса большинства ВП (см. рис. 3).

Таким образом, для определения только двух из 34 констант, описывающих свойства вспучивающегося материала в рамках рассматриваемой математической модели, необходимы специальные эксперименты в условиях, близких по величине теплового потока к реальным условиям горения ВП. Эти две постоянные — коэффициент k_V , характеризующий связь относительного удлинения ВП с температурным полем в зоне пластичности, и постоянная ψ , характеризующая реакционную способность пенококса конкретного ВП, как показывает сравнение результатов численных исследований и экспериментальных данных [3, 4], могут быть определены в достаточно узком диапазоне изменения тепловых потоков к нагреваемой поверхности. Важным является достижение температур конца пластичности в экспериментах по определению k_V и температур начала реакций окисления в опытах по определению ψ .

Следует отметить, что корректное экспериментальное определение температурного поля в слое ВП при $T > T_{н.п}$ является в настоящее время неразрешимой задачей. Как показали специальные эксперименты, ввод термопар в слой ВП настолько сильно изменяет условия деформации последнего, что происходит разрушение пенококса, движению которого мешает жестко закрепленная термопара. Поэтому тестирование разработанного численного метода решения сформулированной задачи проводилось только по результатам измерения температур на границе раздела «ВП — защищаемая конструкция».

На рис. 4, 5 представлены результаты расчетов, проведенных для типичного современного ВП на основе винилацетатной полимерной дисперсии (связующее) и полифосфатов аммония (наполнитель). У данного покрытия зафиксировано 45-кратное вспучивание при нагреве. На рис. 4 приведены распределения температур по толщине ВП в моменты времени, соответствующие началу процесса химического уноса и началу механического разрушения пенококса. На рис. 5 показана зависимость температуры на границе раздела «ВП — защищаемая конструкция» (T_j) от времени. На этом же рисунке представлены экспериментальные значения T_j , полученные в условиях, соответствующих условиям расчета.

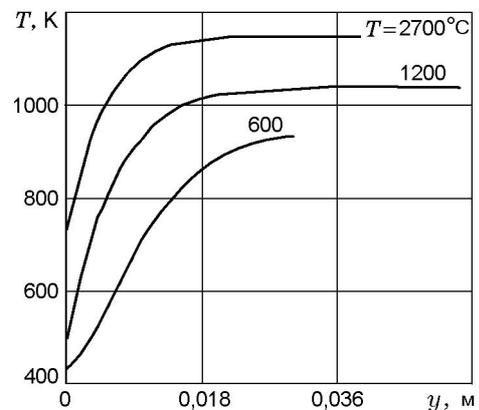


Рис. 4. Распределение температуры по толщине ВП в различные моменты времени

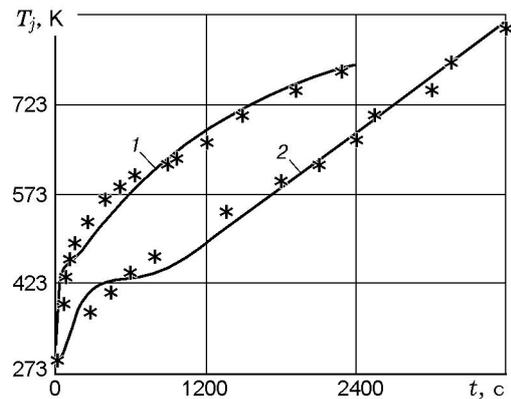


Рис. 5. Зависимость температуры на границе «ВП — защищаемая конструкция» от времени при различных толщинах вспучивающегося материала:

точки — эксперимент; сплошная линия — расчет; 1 — $\delta = 0,00064$ м (установка рис. 1), 2 — $\delta = 0,00127$ м (эксперименты на стенде ВНИИПО)

Можно отметить удовлетворительное соответствие теоретических и экспериментальных значений T_j , отличие которых не превышает 12 % для данного материала. Для других ВП различие расчетных и экспериментальных значений T_j не превышает 15 %. Такое соответствие можно считать хорошим, потому что доверительные интервалы определения T_j для большинства вспучивающихся материалов не менее 10 %.

Таким образом, основное отличие развиваемой авторами модели ВП от появившихся в последнее время моделей [5–7] заключается в явном учете влияния вспучивания на теплофизические характеристики материала, а также механического уноса массы пенококса.

Были проведены численные исследования влияния ряда характерных для горения ВП процессов на температурное поле материалов. Установлено, что неучет теплового эффекта реакции термического разложения ВП слабо влияет на значения температуры в характерных сечениях. Аналогичным образом влияет неучет конвективной составляющей в уравнении (1). В то же время радиационный теплоперенос в пенококсе играет доминирующую роль в формировании температурного поля вспучивающегося материала (см. рис. 5). На основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что реалистичное теоретическое прогнозирование огнезащитных свойств ВП, а также выбор рецептур и отдельных его компонентов возможны за счет дальнейшей детализации модели горения ВП. Адекватный анализ реального вклада каждого физико-химического процесса при горении ВП в формирование полей температур возможен только при наличии в модели соответствующего математического аппарата, отражающего роль конкретного процесса. Так, например, моделирование влияния структуры пенококса на эффективность огнезащитных ВП возможно только при учете в модели реальной структуры пенококса, конфигурации и размеров пор, влияющих на интенсивность радиационного теплопереноса в пенококсе. Использование же полуэмпирических моделей исключает возможность объективного прогноза вне диапазона изменения параметров, охваченного в эксперименте, базовом для данной полуэмпирической модели.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Теоретически и экспериментально исследовано горение вспучивающихся огнезащитных материалов. Полученные результаты не только подтверждают перспективность применения сформулированной в данной работе математической модели для прогнозирования характеристик огнезащитных ВП, но и служат основой для дальнейшего развития моделей горения вспучивающихся материалов. Результаты работы показывают также, что сформулированная в [1] модель горения ВП хорошо описывает рассматриваемый процесс. Это подтверждает приемлемость использованных при создании модели гипотез и принципов и показывает перспективность развиваемого подхода для описания горения вспучивающихся покрытий в условиях пожара.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Страхов В. Л., Чубаков Н. Г.** Расчет температурных полей во вспучивающихся материалах // Инж.-физ. журн. 1983. Т. 45, № 3. С. 472–478.
2. **Гибов К. М.** Ингибирование процессов горения полимеров и создание огнезащитных вспучивающихся покрытий: Дис. . . д-ра хим. наук. Алма-Ата: ИХН АН КазССР, 1986.
3. **Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Кузнецов Г. В., Рудзинский В. П.** Расчет прогрева и горения вспучивающихся покрытий // Вопросы оборонной техники. Сер. 15. 1991. Вып. 6(100). С. 12–15.
4. **Страхов В. Л., Гаращенко А. Н., Рудзинский В. П.** Расчет нестационарного прогрева многослойных огнезащитных конструкций // Вопросы оборонной техники. Сер. 15. 1994. Вып. 1(109)-2(110). С. 30–36.
5. **Решетников И. С., Антонов А. В., Халтуринский П. А.** Математическое описание горения вспучивающихся полимерных систем // Физика горения и взрыва. 1997. Т. 33, № 6. С. 48–67.
6. **Решетников И. С., Халтуринский П. А.** Некоторые особенности теплопереноса в пенококсах, образующихся при горении // Хим. физика. 1997. Т. 16, № 10. С. 104–108.
7. **Mamleev V. M., Gibov K. M.** Modelling fire retardant intumescent polymeric materials // Fire Retardancy of Polymers, the Use of Intumescence. RSC book. Cambridge, 1998. P. 113–128.
8. **Гусаченко Л. К., Зарко В. Е., Зырянов В. Я., Бобрышев В. П.** Моделирование процессов горения твердых топлив. Новосибирск: Наука, 1985.
9. **Дульнев Г. Н., Заричняк Ю. П.** Теплопроводность смесей и композиционных материалов. Л.: Энергия, 1974.
10. **Литовский Е. Я., Пучкелевич Н. А.** Теплофизические свойства огнеупоров. М.: Металлургия, 1982.
11. **Суткайтите И. Б., Макарявичус В. И., Томанис М. М.** Упрощенная методика определения теплопроводности и вязкости высокотемпературных продуктов сгорания углеводородного топлива // Тр. АН ЛитССР. Сер. Б. 1973. Т. 6(79). С. 135–142.
12. **Чудновский А. Ф.** Теплофизические характеристики дисперсных материалов. М.: Физматгиз, 1962.
13. **Миснар А.** Теплопроводность твердых тел, жидкостей, газов и их композиций. М.: Мир, 1968.
14. **Справочник химика.** Л.: Химия, 1971.
15. **Кржижановский Р. Е., Штерн З. Ю.** Теплофизические свойства неметаллических материалов. Л.: Энергия, 1973.

16. **Рогайлин М. И., Чалых Е. Ф.** Справочник по углеродистым материалам. Л.: Химия, 1974.
17. **Лавров Н. В.** Физико-химические основы процесса горения топлива. М.: Наука, 1971.
18. **Головина Е. С.** Высокотемпературное горение и газификация углерода. М.: Энергоатомиздат, 1983.
19. **Бакиров Ф. Г., Захаров В. М., Полещук И. З. и др.** Образование и выгорание сажи при сжигании углеводородов. М.: Машиностроение, 1989.
20. **Самарский А. А.** Теория разностных схем. М.: Наука, 1983.
21. **Гурвич А. М., Митор В. В.** Излучение дымовых газов // Теплоэнергетика. 1955. № 12. С. 28–31.

*Поступила в редакцию 13/V 1999 г.,
в окончательном варианте — 1/XI 2000 г.*
