

*А.Я. Шаршанов, к.ф.-м.н., доцент, НУГЗУ,
А.А. Чернуха, преподаватель, НУГЗУ*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОГНЕЗАЩИТНОГО ДЕЙСТВИЯ ВСПУЧИВАЮЩЕГОСЯ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ПОКРЫТИЯ

(представлено д-ром хим. наук Калугиным В.Д.)

В приближении трех активных компонент проведено математическое моделирование огнезащитного действия вспучивающегося неорганического покрытия, нанесенного на деревянную подложку. Показана допустимость такого приближения. Для улучшения описания необходимо провести эксперименты с нанесением покрытия на инертную подложку.

Ключевые слова: математическая модель, вспучивание, температура, ксерогель.

Постановка проблемы. Распространенным способом защиты тел от нагревания является нанесение на поверхность тела теплоизоляционных покрытий. Одним из таких покрытий является способное вспучиваться ксерогелевое неорганическое покрытие СК-1, эффективность которого была подтверждена экспериментально [1]. Целью данной работы является моделирование поведения покрытия СК-1 на основе предложенной ранее математической модели поведения вспучивающегося теплоизоляционного материала [2].

Анализ последних достижений и публикаций. Описанию поведения вспучивающихся покрытий посвящено значительное количество работ (см. обзор [3]), одной из задач которых является увязка экспериментальных данных с имеющимися теоретическими моделями. Как правило, в моделях сразу предполагается конкретный вид функциональных зависимостей с набором неопределенных коэффициентов, и задача сводится к определению численного значения этих коэффициентов (см. например [4]). Указанная методика затрудняет обоснование вида зависимостей. Более последовательным является подход [2], использующий законы сохранения. Он позволяет хотя бы в принципе, оценивать сделанные упрощения. Возможность описания вспучивающегося покрытия СК-1 на основе существенно упрощенного варианта модели [2] была продемонстрирована в работе [5].

Постановка задачи и ее решение. В данной работе решается задача описания поведения при огневом воздействии вспучивающегося покрытия СК-1 на основе более реалистичного и потому более сложного, чем в исследовании [5], варианта модели [2].

Основой модели [2] является взгляд на вещество покрытия, как на смесь более простых веществ, которые при нагревании способны

образовать компоненты в газовой фазе. В области температур, в которой покрытие ведет себя подобно жидкости, наличие локализованной газовой компоненты приводит к его вспучиванию. Последнее является следствием изобарного расширения газовой составляющей вследствие увеличения ее количества и роста температуры. По мере роста объема газовой фазы (при достижении удельным объемом покрытия критического значения) локализованность газовой компоненты нарушается, что приводит к ее движению по образующимся каналам.

В данном исследовании предполагается несколько упрощений.

1) Состав покрытия содержит девять компонент (i) - одну химически инертную (n) и три активных компонент (a_1, a_2, a_3), которые при нагревании эндотермически распадаются на конденсированную активную (a_2), две инертные конденсированные (c_2, c_3) и три газовые компоненты (g_1, g_2, g_3) по трем схемам 1) $a_1 \rightarrow a_2 + g_1$, 2) $a_2 \rightarrow c_2 + g_2$, 3) $a_3 \rightarrow c_3 + g_3$.

2) В области делокализации газовой компоненты количество газовой компоненты в данной точке покрытия определяется не уравнениями гидродинамики, а условием постоянства давления в делокализованной области образца. Из-за снятия напряжения в системе дальнейшее вспучивание покрытия становится пренебрежимо малым – локальный коэффициент вспучивания k_V достигает своего максимального значения $k_{V,max}$. Унос энергии газовым потоком учитывается увеличением абсолютной величины энергии реакции распада на слагаемое

$$k_{gj} \cdot c_{p,gj} \cdot (T - T_0),$$

где k_{gj} – доля массы активного компонента a_j , переходящая при распаде в газовую фазу gj ; c_{pgj} – удельная массовая изобарная теплоемкость gj -го газового компонента, Дж·кг⁻¹·К⁻¹; T – температура в данной точке покрытия, К.

3) Защищаемый деревянный образец (как и в работе [5]) ведет себя как химически инертное вещество.

Часто предлагаемое упрощение 2 (см. [3]) дает возможность не искать концентрации газовых компонент ρ_i ($i = g_1, g_2, g_3$) как независимые величины, а а) в области локализации, используя соответствующие уравнения реакции, выразить их через концентрации активных компонент ρ_i ($i = a_1, a_2, a_3$); б) в области делокализации определить их из уравнения состояния газа.

Отметим, что концентрации инертных компонент ρ_i ($i = c_2, c_3$), исходя из уравнений реакции, везде можно связать с концентрациями активных компонент. В связи с этим обстоятельством число независимых полей в данной работе уменьшается до пяти – три концентрации активных компонент ($\rho_{a_1}, \rho_{a_2}, \rho_{a_3}$), температура (T) и скорость движения остова покрытия (w).

В соответствии с экспериментом [1] пространственная ситуация рассматривается как одномерная. Существенная пространственная координата (x), направленная по нормали к защищаемой поверхности, отсчитывается от границы раздела дерева и защитного покрытия в сторону покрытия.

В качестве основных дифференциальных уравнений (см. [2], [5]) выступают уравнения материального баланса активных компонент ($i = a1, a2, a3$)

$$\frac{\partial \rho_i(x, \tau)}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial x} [w(x, \tau) \cdot \rho_i(x, \tau)] = R_i, \quad (1)$$

где R_i – объемная плотность скорости изменения массы i -го компонента, $\text{кг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, вследствие его химических либо фазовых превращений.

Функции, задающие скорость распада активных компонент моделируется соотношениями

$$R_{a1} = -\frac{\rho_{a1}}{\tau_{a1}} \cdot \exp\left(-\frac{T_{a1}}{T}\right) \cdot \frac{|T - T_1|}{T_1} \cdot \theta(T - T_1),$$

$$R_{a2} = -\frac{\rho_{a2}}{\tau_{a2}} \cdot \exp\left(-\frac{T_{a2}}{T}\right), \quad R_{a3} = -\frac{\rho_{a3}}{\tau_{a3}} \cdot \exp\left(-\frac{T_{a3}}{T}\right),$$

где τ_{aj} и T_{aj} , T_1 - константы модели; $\exp(z)$ - экспоненциальная зависимость; $\theta(z)$ - функция Хевисайда.

Величина $w(x, \tau)$ является усредненной по сечению покрытия скоростью движения компоненты, $\text{м} \cdot \text{с}^{-1}$, которая является одинаковой для всех компонент покрытия. Как показано в работе [2], она в области локализации удовлетворяет уравнению

$$\frac{\partial}{\partial x} w(x, \tau) = -\sum_j k_{gj} \cdot R_{aj}(T) \cdot v_{gj}(T), \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем газовым компонентам; v_{gj} - удельный объем j -ой газовой компоненты, $\text{м}^3 \cdot \text{кг}^{-1}$. В области локализации он определяется по формуле

$$v_{gj} = \frac{R_0 \cdot T}{\mu_{gj} \cdot P} \cdot \theta(T - T_{g.beg}) \cdot [1 - \theta(T - T_{g.end})] + \frac{R_0 \cdot T_{g.end}}{\mu_{gj} \cdot P} \cdot \theta(T - T_{g.end}),$$

где $R_0 = 8314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ – универсальная газовая постоянная; μ_{gj} – молярная масса j -ого газового компонента, $\text{кг} \cdot \text{моль}^{-1}$; $P(x, \tau)$ – давление газа, Па, которое в данной работе предполагается незначительно

превышающим давление во внешней среде P_0 , Па. Структура последнего соотношения обеспечивает выполнение уравнения состояния идеального газа для газовой компоненты в интервале температур процесса вспучивания от $T_{g.beg}$ до $T_{g.end}$.

В области делокализации

$$\frac{\partial}{\partial x} w(x, \tau) = 0. \quad (3)$$

Система 3-х уравнений (1), уравнения (2) (или (3)) дополняется соотношением энергетического баланса:

$$c'_p \cdot \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} + w \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \cdot \frac{\partial T}{\partial x} \right) = -Q_R, \quad (4)$$

где c'_p - удельная объемная изобарная теплоемкость вещества покрытия:

$$c'_p = \sum_i \rho_i \cdot c_{p,i}, \text{ Дж} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{К}^{-1},$$

где $c_{p,i}$ - удельная массовая изобарная теплоемкость i -го компонента, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Сумма \sum_i берется по всем 9 слагаемым.

Коэффициент теплопроводности материала покрытия λ оценивается соотношением

$$\lambda(x, \tau) = C_\lambda \cdot \lambda_0 \cdot \frac{\sum_i^{(\kappa)} \rho_i(x, \tau) \cdot v_i(x, \tau)}{\sum_i \rho_i(x, \tau) \cdot v_i(x, \tau)},$$

где λ_0 - коэффициент теплопроводности сплошного материала покрытия, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$; C_λ - меньший единицы безразмерный множитель, зависящий от структуры остова.; символ $\sum_i^{(\kappa)}$ обозначает сумму по всем конденсированным ($i = n, a, c$) компонентам.

Величина Q_R - плотность потока энтальпии реакции распада, $\text{Вт} \cdot \text{м}^{-3}$, равная сумме по всем компонентам

$$Q_R = \sum_i h_i R_i, \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-3},$$

где $h_i(T)$ - энтальпия i -го компонента в расчете на единицу его массы, $\text{Дж} \cdot \text{кг}^{-1}$, взятая с учетом возможных химических и фазовых превращений. Напомним, что в области делокализации энтальпия каждой из га-

зовых компонент h_i ($i = gj$) по абсолютной величине возрастает на слагаемое $c_{p,gj} \cdot (T - T_0)$.

Граничными условиями к рассматриваемой системе уравнений является отсутствие потоков массы активных компонент и непрерывность потоков энергии на границах. При этом считается, что на соприкасающейся с горячей средой поверхности покрытия осуществляется теплоотдача, описываемая граничными условиями 3-го рода.

Передача тепла в деревянной пластине описывается обычным уравнением нестационарной теплопроводности, граничным условием к которому на свободной поверхности также является условие 3-го рода (непрерывности теплового потока конвективной теплоотдачи).

Описанная система решалась численно при различных соответствующих экспериментах начальных толщинах защитного покрытия 1÷3 мм, температурах пламени $t_f = 850 \div 1150^\circ\text{C}$ и фиксированной толщине деревянной пластины 15 мм. В результате получались и анализировались, пространственно-временные зависимости температуры покрытия, коэффициента вспучивания, коэффициента теплопроводности, массовых долей активных компонент, потери массы покрытия. Полученные модельные зависимости подгонялись под экспериментальные варьированием свободных параметров.

На рис. 1-4 представлен типичный вариант полученных модельных временных зависимостей. При этом индексы s , w и tot относятся к значениям величин на внешней (контактирующей с пламенем), внутренней (прилегающей к защищаемому материалу) поверхностях покрытия и к покрытию в целом, соответственно.

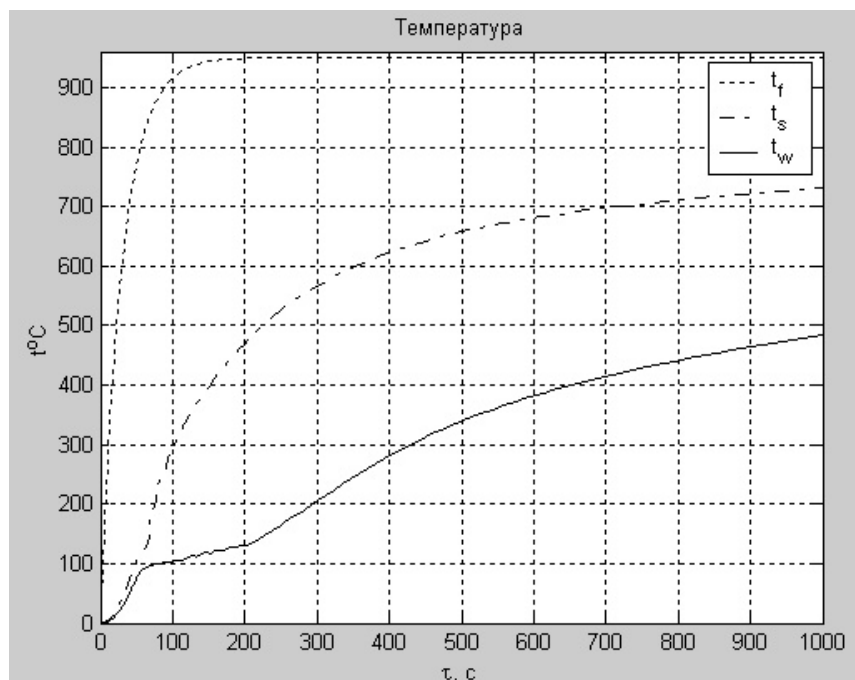


Рис. 1 – Графики зависимости температур от времени огневого воздействия. t_f – температура пламени

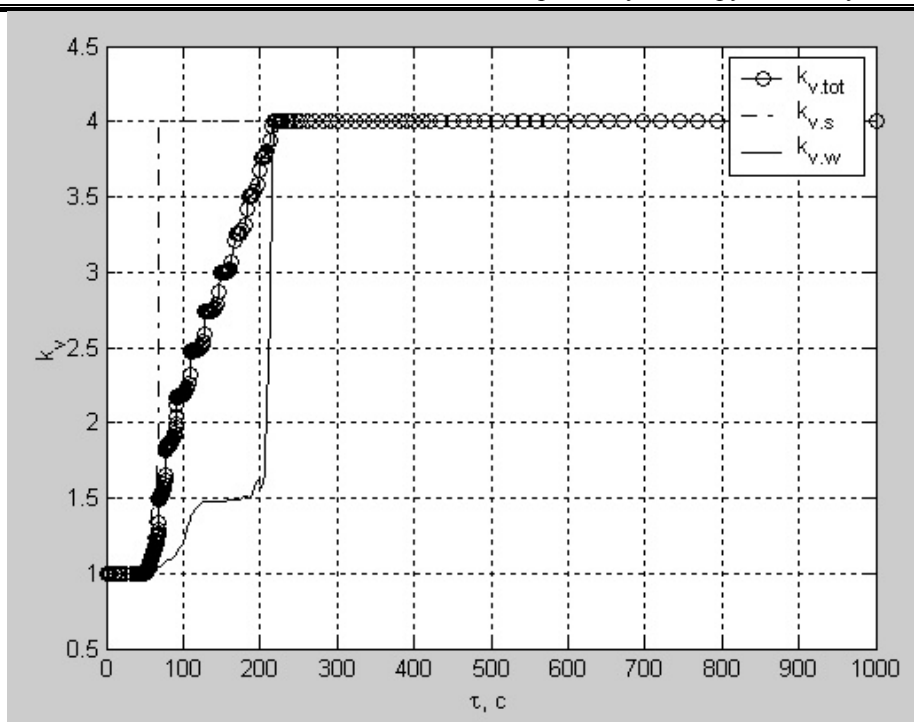


Рис. 2 – Графики зависимости коэффициента объемного расширения покрытия от времени огневого воздействия

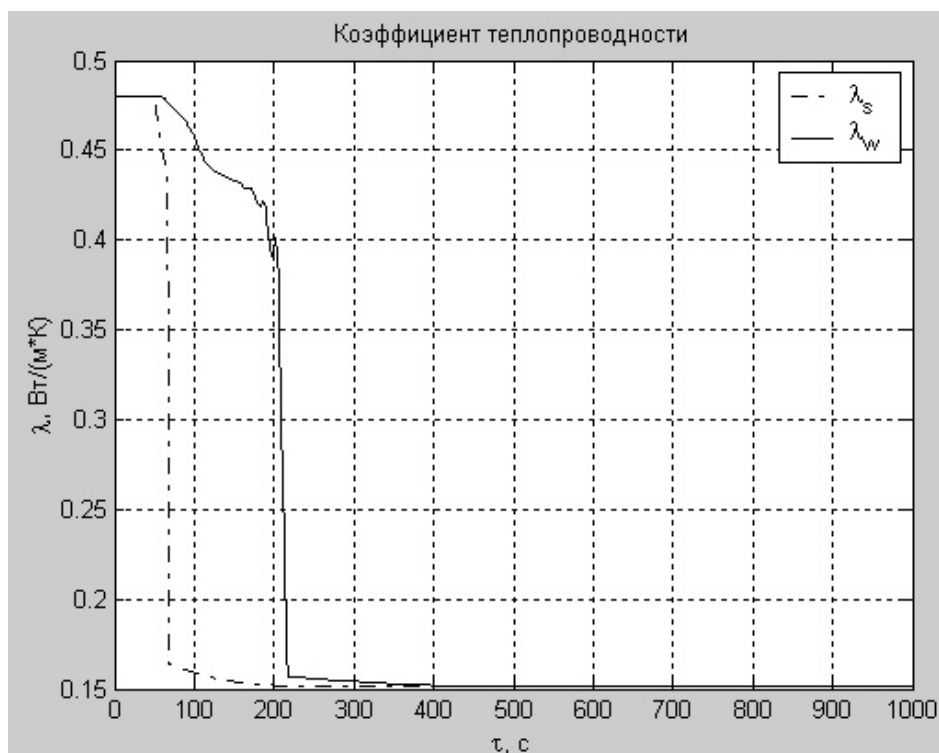


Рис. 3 – Графики зависимости коэффициента теплопроводности покрытия от времени огневого воздействия

Сравнение экспериментальных [1] и полученных модельных зависимостей показывает, что приближение трех активных компонент в используемой модели может позволить количественно описать поведение огнезащитного покрытия СК-1 при нагревании. В ней легко

учитывается возможное максимальное значение коэффициента вспучивания материала k_V ($k_{V,max} = 4$ на рис. 2). В данном описании также легко, изменяя начальные пропорции компонент, подобрать определяемую уносом газовой фазы общую потерю массы покрытия ($\Delta m_{tot}/m = 20,5\%$ на рисунке 4). В данной реализации модели учтен процесс дегидратации (компонента $a1$ распалась с образованием водяного пара $g1$, что отобразилось характерной «полочкой» на рисунке 1 при температуре вблизи 100°C). Для уменьшения произвола в выборе скоростей реакции R_i и энтальпий h_i компонент необходимо провести дополнительно calorиметрические исследования на различных режимах нагревания. При этом желательно знать, как исходный состав покрытия так и количество образующихся компонент.

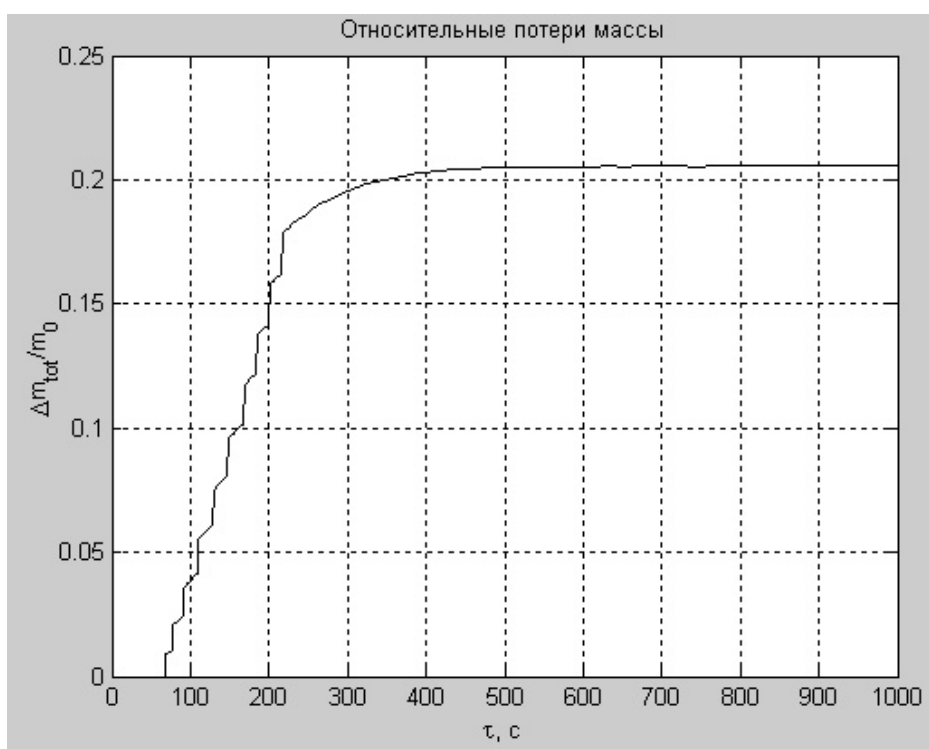


Рис. 4 – График зависимости относительной полной потери массы покрытия от времени огневого воздействия

Кроме того осмотр подвергшихся огневому испытанию деревянных пластин показал, что под защитным слоем, дерево подверглось существенной деструкции. Последнее обстоятельство указывает на необходимость при описании защиты деревянных поверхностей учитывать в модели процесс пиролиза, а для задачи определения свойств самого покрытия провести эксперименты, нанося покрытие на инертные (металлические) пластины.

Выводы. В приближении трех активно реагирующих компонент проведено математическое моделирование огнезащитного действия вспучивающегося неорганического покрытия (СК-1), нанесенного на

деревянную подложку. Проведенное сравнение модельных и экспериментальных результатов показало возможность их количественного совпадения. Из работы следует, что для улучшения описания действия защитного покрытия необходимо: 1) провести дополнительные калориметрические исследования; 2) провести эксперименты с нанесением покрытия на инертную подложку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чернуха А.А. Экспериментальное исследование температуропроводности вспучивающихся огнезащитных покрытий для древесины. / А.А. Чернуха // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – вып. 30. – С. 263-267.

2. Шаршанов А.Я. Математическая модель вспучивающихся огнезащитных покрытий. / А.Я. Шаршанов // Проблемы пожарной безопасности. – 2011. – вып. 30. – С. 273-280.

3. Ненахов С.А. Физико-химия вспучивающихся огнезащитных покрытий на основе полифосфата аммония. / С.А. Ненахов, В.П. Пименова // Пожаровзрывобезопасность. – 2010. – Т.19., №8. – С. 11-58.

4. Страхов В.Л. Математическое моделирование работы водосодержащих вспучивающихся огнезащитных покрытий. / В.Л. Страхов, А.Н. Гаращенко, В.П. Рудзинский // Пожаровзрывобезопасность. – 2003. – Т.12., №1. – С. 39-46.

5. Шаршанов А.Я. Математическое моделирование огнезащитного действия вспучивающегося покрытия СК-1. / А.Я. Шаршанов, А.А. Чернуха // Проблемы пожарной безопасности. – 2012. – вып. 31. – С. 230-236.

nuczu.edu.ua

А.Я. Шаршанов, А.А. Чернуха

Моделювання вогнезахисної дії неорганічного покриття, що спучується

У наближенні трьох активних компонент проведено математичне моделювання вогнезахисного дії нанесеного на дерев'яну основу неорганічного покриття, що спучується. Показана допустимість такого наближення. Для поліпшення опису необхідно провести експерименти з нанесенням покриття на інертну основу.

Ключові слова: математична модель, спучування, температура, ксерогель.

A.Ya. Sharshanov, A.A. Chernukha

Modeling of fireproof act swelling inorganic coatings

In the approximation of three active component of mathematical modeling of fireproof act swelling inorganic coating deposited on a substrate. Shows the feasibility of such an approach. To improve the description should make experiments with the application of coating on inert substrate.

Keywords: mathematical model, swelling, temperature, xerogel.