

---

---

# ПОЖАРНАЯ ТАКТИКА, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ ГОРЕНИЯ И ТУШЕНИЯ

---

---

## РАЗЛИЧНЫЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКИЕ ПОДХОДЫ К ОПРЕДЕЛЕНИЮ УСЛОВИЙ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ВОЗНИКНОВЕНИЯ ГОРЕНИЯ

**Я.С. Киселев, доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ;**

**О.А. Хорошилов, кандидат технических наук;**

**С.А. Турсенев. Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Рассмотрены четыре основных неизоотермических подхода к количественному определению условий самопроизвольного возникновения горения. Рассмотрена физическая сущность явления самовозгорания, приведены расчетные формулы, позволяющие по кинетическим параметрам оценивать свойства самонагревающихся материалов. Сделан вывод, что все сравниваемые четыре подхода к решению проблемы самопроизвольного возникновения горения имеют общую базу, состоящую в том, что критические условия теплового самовозгорания, самовоспламенения и взрыва определяются, прежде всего, кинетикой тепловыделения и отношением внешней поверхности скопления горючей среды  $F$  к ее объему  $V$ .

*Ключевые слова:* самовозгорание, кинетические параметры, условия теплового самовоспламенения, энергия активации, температурное поле

## VARIOUS NOT ISOTHERMAL APPROACHES TO DEFINITION OF CONDITIONS OF SPONTANEOUS OCCURRENCE OF BURNING

Y.S. Kiselyov; O.A. Khoroshilov; S.A. Tursenev. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Four basic not isothermal approaches to quantitative definition of conditions of spontaneous occurrence of burning are considered. The physical essence of the phenomenon of self-ignition is considered, the settlement formulas allowing on kinetic parameters to estimate property of self-heating up materials are resulted. It is drawn a conclusion, that all compared four approaches to the decision of a problem of spontaneous occurrence of burning have the general base, consisting that critical conditions of thermal self-ignition, spontaneous ignition and explosion are defined, first of all, кинетикой thermal emissions and the attitude of an external surface of congestion  $F$  of the combustible environment to its volume  $V$ .

*Key words:* self-ignition, kinetic parameters, conditions of thermal spontaneous ignition, energy of activation, a temperature field

К настоящему времени разработано четыре основных неизоотермических подхода к количественному определению условий самопроизвольного возникновения горения (самовозгорания, самовоспламенения, самопроизвольного взрыва).

Первый подход был разработан Н.Н. Семеновым, положившим начало физике горения и взрыва [1]. Н.Н. Семенов принимает источники тепловыделения аррениусовскими, а теплоотвод – ньютоновским. Во всей реагирующей массе температура одна и та же. Разогрев реагирующей массы определяется, главным образом, значениями кинетических параметров  $E$  и  $C$  и отношением внешней поверхности скопления горючей среды  $F$  к ее объему  $V$  [1].

Условия теплового самовоспламенения записывают неравенством:

$$\frac{E}{RT_B^2} \frac{QZ}{c_p \rho} \cdot \exp\left\{\frac{-E}{RT_B}\right\} \geq \frac{\alpha F}{c_p \rho V},$$

где  $Q$  – тепловой эффект реакции, Дж·моль<sup>-1</sup>;  $Z$  – предэкспонент объемной скорости реакции, моль·м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>;  $c_p$  – удельная теплоемкость Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\rho$  – плотность материала, кг·м<sup>-3</sup>;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>;  $F$  – площадь поверхности, м<sup>2</sup>;  $V$  – объем скопления материала, м<sup>3</sup>;  $T_B$  и  $T_0$  – критические для самовозгорания (самовоспламенения) температуры вещества (горючей смеси) и окружающей среды, К.

При этом предэкспонент  $C = \frac{Q \cdot Z}{c_p \cdot \rho}$ .

Вследствие линейности теплоотвода, критические температуры вещества  $T_B$  и окружающей среды  $T_0$  связаны соотношением Годеса:

$$T_0 = T_B - \frac{RT_B^2}{E}. \quad (1)$$

Для наглядности, критические условия теплового самовоспламенения Н.Н. Семенов представил диаграммой, получившей название «диаграммы Семенова» (рис. 1).

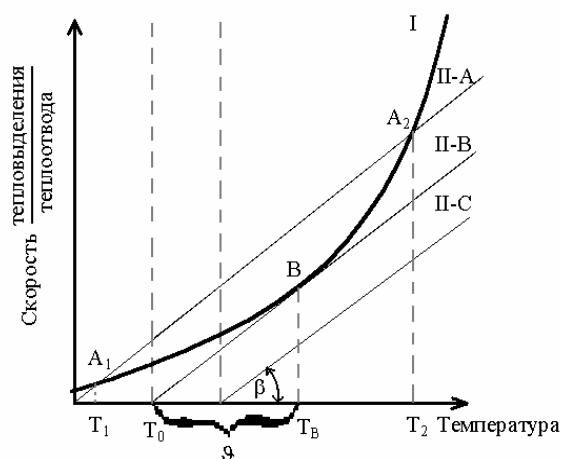


Рис 1. Диаграмма Н.Н. Семенова

I–кривая скорости тепловыделения; II-A, II-B, II-C – прямые скоростей теплоотвода;

$T_B$  – критическая температура самовозгорания, соответствующая температуре наиболее нагретого элемента реагирующей массы;  $T_O$  – критическая температура окружающей среды

Второе направление было выработано во Всесоюзном научно-исследовательском институте противопожарной обороны МВД (ныне ФГУ ВНИИПО МЧС России) [2, 3]. Научные сотрудники этого института эмпирически нашли зависимость критической температуры теплового самовозгорания  $T_o$  твердых материалов от отношения внешней поверхности скопления самонагревающейся массы  $F$  к ее объему  $V$  в виде:

$$t_{кр} = A_p \cdot \left( \frac{F}{V} \right)^{n_p} . \quad (2)$$

В эмпирической формуле ВНИИПО энергию активации  $E$  и предэкспонент  $C$  заменяют коэффициенты  $A_p$  и  $n_p$ . При этом показатель степени  $n_p$  связан с энергией активации  $E$  соотношениями:

$$n_p = N_o / (N_o + 1); \quad N_o = E/RT_{cm} .$$

Общий недостаток подхода Семенова и ВНИИПО к определению условий теплового самовозгорания и самовоспламенения состоит в том, что в них не учитывается неравномерность нагрева реагирующей массы горючей среды.

Эту задачу решили Д.А. Франк-Каменецкий [4, 5] и Я. С. Киселев [6, 7].

Сложность аналитического решения задачи самопроизвольного возникновения горения при неравномерном температурном поле реагирующей массы скопления состоит в том, что строгое решение возможно только в случае, если бы удалось проинтегрировать экспоненту Аррениуса по объему реагирующей массы. Однако это невозможно, так как экспонента Аррениуса не имеет первообразной. Выход из этого положения был найден Д.А. Франк-Каменецким. Он показатель экспоненты аппроксимировал рядом [4, 5]:

$$e^{-E/(RT)} \approx e^{-E/(RT_0)} \cdot e^{\theta} ,$$

где

$$\theta = \frac{E}{RT_0^2} \cdot \Delta T .$$

В результате аналитического решения стационарной задачи теплового самовоспламенения, критические условия определились неравенством:

$$\frac{E}{R \cdot T_0^2} \cdot \frac{Q \cdot Z}{\lambda} \cdot R_x^2 \cdot e^{-E/RT_0} \geq \delta_{кр} , \quad (3)$$

где  $\delta_{кр}$  – критерий Франк-Каменецкого;  $Q$  – тепловой эффект реакции, Дж·моль<sup>-1</sup>;  $Z$  – предэкспонент объемной скорости реакции, моль·м<sup>-3</sup>·с<sup>-1</sup>;  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности;  $R_x$  – определяющий размер скопления горючей среды, м.

Критерий  $\delta_{кр}$  зависит от формы реакционного сосуда, в котором находится горючая смесь (или от формы скопления самонагревающегося материала); от параметра  $\beta = E/R \cdot T_o$ , характеризующего температурную крутизну кривой тепловыделения, и от критерия Био  $Bi = \frac{\alpha}{\lambda} \cdot R_x$ .

Франк-Каменецкий аналитически решил задачу теплового самовоспламенения для условий, когда теплоотдачу от поверхности скопления горючей среды можно рассматривать бесконечно большой. В дальнейшем этим же методом А.Г. Мержановым совместно с В.В. Барзыкиным задача была решена для естественных условий теплообмена [8]. Зависимость критерия  $\delta_{кр}$  от параметра  $\beta$  и критерия  $Bi$ , для неограниченного цилиндра, они получили в следующем виде:

$$\delta_* = \frac{8a_*^2}{(a_*^2 + 1)^2} \exp\left\{ \frac{-4a_*^2}{(a_*^2 + 1)Bi} \right\},$$

где  $a_* = \sqrt{\sqrt{\frac{4}{Bi^2} + 1} - \frac{2}{Bi}}$ .

Для других форм реакционных сосудов (конфигурации скоплений самонагревающихся материалов) они предложили приближенные соотношения.

Я. С. Киселевым в работах [9–12] получено универсальное критериальное выражение, позволяющее определять  $\delta_{кр}$  для скоплений различной конфигурации с помощью уравнения:

$$\delta_{кр} = Bi \cdot \psi \cdot Se \cdot i,$$

где  $Bi$  – критерий Био;  $\psi$  – критерий неравномерности нагрева;  $Se$  – критерий Семенова;  $i$  – критерий формы.

Близкие результаты были получены и зарубежными учеными Томасом [13], Кинбарра, Акита [14] и другими [15].

Достоинство метода Франк-Каменецкого состоит в том, что он позволяет аналитически и численно рассчитывать профиль температурного поля тел с внутренними источниками теплоты (при стационарном температурном поле) и решать задачи самопроизвольного возникновения горения как при симметричном, так и несимметричном обогреве горючей среды [15]. Основным недостатком этого подхода состоит в том, что он приводит к неправомерному выводу о нелинейности теплоотвода от тел с распределенными внутренними источниками теплоты при стационарном температурном поле и, как результат, к необоснованному отказу от изящной диаграммы Н.Н. Семенова, иллюстрирующей критические условия теплового самовоспламенения.

В работах [9–12] теоретически и экспериментально показано, что нарушение линейности теплоотвода в стационарной задаче теплового самовоспламенения, отмеченное Франк-Каменецким, кажущееся. Оно обусловлено не физикой явления, а аппроксимацией экспоненты Аррениуса рядом Франк-Каменецкого. Нельзя не отметить также, что метод Франк-Каменецкого сложен математически.

Это обстоятельство побудило Я.С. Киселева искать новый подход к решению задачи теплового самовозгорания и самовоспламенения, в котором сохранялась бы простота и изящность модели Семенова, но учитывалась бы неравномерность температурного поля реагирующей массы. Такое решение было найдено. Сначала в качестве рабочей гипотезы было принято допущение, что стационарное температурное поле тела с распределенными

внутренними источниками теплоты подобно полю инертного тела при охлаждении его в стадии регулярного теплового режима первого рода [6, 7]. В дальнейшем эта задача была решена аналитически [9–12]. В этом решении скорость тепловыделения объемом реагирующей массы горючей среды находится не суммированием скоростей тепловыделения всеми элементами скопления, а суммированием тепловых потоков от самонагревающейся массы к поверхности, ограждающей горючую среду. Использовалась теорема Остроградского–Гаусса, согласно которой дивергенция вектора по объему равна ротору этого вектора по поверхности. Применительно к рассматриваемой задаче при стационарном температурном поле скорость тепловыделения объемом горючей среды, ограниченным замкнутой поверхностью, равна суммарному тепловому потоку, протекающему через эту поверхность. В этом случае не требуется замена экспоненты Аррениуса другой, интегрирующейся функцией. Температурный градиент на границе горючей среды с окружающей выражен через средний перепад температуры на определяющем размере скопления горючей среды  $R_x$  и относительный температурный градиент  $n$  [9–12].

В результате аналитического решения этой задачи получена более общая формула, описывающая критические условия теплового самовозгорания (самовоспламенения), из которой формулы Франк-Каменецкого, Мержанова с Барзыкиным и Семенова вытекают как частные случаи. Покажем это.

Формулу Франк-Каменецкого (3)

$$\frac{E}{RT_0^2} \frac{QZ}{\lambda} \cdot R_x^2 \exp\left\{\frac{-E}{RT_0}\right\} = \delta_*,$$

преобразуем следующим образом:

$$\frac{E \cdot Q \cdot Z}{R \cdot T_0^2 \cdot c_p \cdot \rho} \cdot e^{-E/RT_0} = \frac{\delta_* \cdot \lambda}{c_p \cdot \rho \cdot R_x^2}. \quad (4)$$

Сравним полученную формулу (4) с нашей [12]:

$$\frac{E}{RT_0^2} \cdot \frac{QZ}{c_p \cdot \rho} \cdot \exp\left\{\frac{-E}{RT_0}\right\} = \frac{\Psi \alpha F}{\tilde{e} c_p \rho V}, \quad (5)$$

где  $\tilde{e}$  – отношение производных скоростей тепловыделения по температуре при температурах  $T_B$  и  $T_0$ .

Приближенно число  $\tilde{e}$  равно основанию натуральных логарифмов. Ввиду тождественности левых частей нашей (5) и преобразованной Франк-Каменецкого (4) формул, приравняем правые части

$$\frac{\Psi \alpha F}{\tilde{e} c_p \rho V} = \frac{\delta_* \lambda}{c_p \rho R_x^2}.$$

Введем общеизвестные безразмерные параметры (критерии):

$$\frac{FR_x}{V} = i; \quad \frac{\alpha R_x}{\lambda} = Bi,$$

где  $i$  – критерий формы, для неограниченных плоскости, цилиндра и тела конечной формы, соответственно равный 1,2 и 3;  $Bi$  – критерий Био.

Обратную величину  $1/\tilde{\epsilon}$  согласно [12] назовем критерием Семенова

$$1/\tilde{\epsilon} = Se.$$

Тогда,  $\delta_*$  запишется через критерии  $Bi$ ,  $\psi$ ,  $Se$  и  $i$  следующим образом:

$$\delta_* = Bi \psi Se i, \quad (6)$$

или

$$\delta_* = n_\infty M Se i, \quad (7)$$

где  $M$  – критерий тепловой инерции.

Из полученного уравнения в форме (6) или (7) видно, что критерий Франк-Каменецкого  $\delta_*$  можно представить произведением из критериев  $Bi$ , относительного градиента  $n_\infty$ , критерия  $\psi$ , критерия тепловой инерции  $M$ , критерия Семенова  $Se$  и критерия формы  $i$

Аналогично, аппроксимируя экспоненту степенной функцией и принимая теплопровод линейным относительно разности температур наиболее нагретого элемента горючей и окружающей сред, получена степенная зависимость, из которой эмпирическая формула ВНИИПО (1) вытекает как частный случай [12].

Напомним, что Я.С. Киселевым сначала эмпирически была получена степенная формула в виде:

$$T_0 = A \cdot \Pi_0^n, \quad (8)$$

Раскроем параметр охлаждения  $\Pi_0$ :

$$\Pi_0 = \frac{\psi \alpha F}{c_p \rho V}, \quad (9)$$

где  $\psi$  – критерий неравномерности нагрева;  $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт·м<sup>-2</sup>·К<sup>-1</sup>;  $F$  – внешняя поверхность скопления материала, м<sup>2</sup>;  $c_p$  – удельная теплоемкость материала, Дж·кг<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $\rho$  – плотность, кг·м<sup>-3</sup>;  $V$  – объем скопления, м<sup>3</sup>.

Примем  $(\psi \alpha)/(c_p \rho) = const$ .

$$\text{Тогда:} \quad T_0 = A \cdot \Pi_0^n = A \cdot \left( \frac{\psi \alpha}{c_p \rho} \right)^n \cdot \left( \frac{F}{V} \right)^n.$$

Обозначая  $A((\psi \alpha)^n / (c_p \rho)^n) = A_p$ , получим :

$$T_0 = A_p \left( \frac{F}{V} \right)^n.$$

Таким образом, получили в явном виде зависимость критической температуры теплового самовозгорания  $T_0$  от темпа (параметра) охлаждения и удельной поверхности скопления горючей среды в виде степенных формул, последняя из которых во ВНИИПО была получена экспериментально.

Отметим, что общим итогом всех четырех подходов является то, что критические температуры теплового самовозгорания и самовоспламенения не являются величинами постоянными, а зависят от размеров скоплений горючих сред. Для неширокого интервала температур эти зависимости могут быть представлены степенными формулами авторов ВНИИПО (2) и Я.С. Киселева (8), а более строго – аналитическими зависимостями Франк-Каменецкого – Мержанова (в безразмерном виде) (3) и Я.С. Киселева (в размерном виде) (5).

При наличии неравномерности нагрева реагирующей массы, критические условия самовозгорания описываются соотношением, аналогичным соотношению Семенова–Тодеса и отличаются от него только критерием неравномерности нагрева  $\Psi$ .

Главный результат такого решения стационарной задачи теплового самовоспламенения состоит в том, что скорость теплоотвода от наиболее нагретого элемента горючей среды при стационарном и квазистационарном температурных полях пропорциональна разности температур этого элемента и окружающей среды, и, вследствие этого, диаграмма Семенова правомерна при наличии неравномерного температурного поля. Безусловно, при этом скорость тепловыделения и скорость теплоотвода должны записываться не для всей горючей среды, а только для наиболее нагретого элемента, в котором появляется первоначальный очаг горения.

По аналогии с теплофизической теорией регулярного теплового режима первого рода параметр охлаждения  $P_0$  назвали темпом охлаждения. В отличие от реального темпа охлаждения, фигурирующего в теории Кондратьева–Ярышева–Дульнева, в задаче теплового самовоспламенения этот параметр является виртуальным [12].

Следует также отметить, что температурное поле при наличии распределенных источников теплоты формируется иначе, чем при охлаждении тела без внутренних источников. При отсутствии внутренних источников теплоты быстрее охлаждаются наружные слои тела и в результате этого исчезают члены ряда, характеризующие более быстрый отвод теплоты. Вследствие этого остается единственный член ряда, характеризующий наиболее медленное охлаждение. Он и описывает процесс охлаждения инертных тел в стадии регулярного теплового режима первого рода [15]. В случае самонагрева горючей среды внутренними источниками теплоты никаких дополнительных членов ряда для описания процесса охлаждения не требуется, параболический профиль температурного поля формируется самопроизвольно за счет автоматического выравнивания скоростей самонагрева и охлаждения. Относительный температурный градиент  $n$  в этом случае является порядком параболы, описывающим температурный профиль поля [12].

Возможность формирования температурного поля параболического типа доказана экспериментально, а возможность описания критических условий теплового самовозгорания и самовоспламенения с использованием темпа охлаждения доказана практическим совпадением критических условий, описываемых с использованием темпа охлаждения и критерия Франк-Каменецкого [12]. При этом критерий Франк-Каменецкого, с достаточной для практики точностью может быть представлен с помощью теплофизических и геометрических параметров.

Таким образом, определение критических условий теплового самовозгорания и самовоспламенения математическим методом Франк-Каменецкого и анализом этих же условий теплофизическим методом без привлечения для решения задачи дифференциальных уравнений, привело, практически, к одним и тем же результатам, за исключением того, что теплоотдачу в данной задаче достаточно корректно можно описывать линейной функцией как и в теории Семенова–Тодеса. Поэтому при решении прикладных задач могут применяться оба метода.

Важнейшим результатом решения стационарной задачи теплового самовозгорания (самовоспламенения) является то, что из полученных методом Я.С. Киселева формул,

известные формулы Н.Н. Семенова, Д.А. Франк-Каменецкого–А.Г. Мержанова и эмпирические формулы авторов ВНИИПО вытекают как частные [12].

Для подтверждения сказанного сопоставим эмпирический метод ВНИИПО с методом Я.С. Киселева.

Напомним, что Я.С. Киселевым сначала эмпирически была получена степенная формула (8) в виде:

$$T_0 = A \cdot \Pi_0^n.$$

Обозначая  $A((\psi\alpha)^n / (c_p \rho))^n = A_p$ , получим :

$$T_0 = A_p \left( \frac{F}{V} \right)^n.$$

Таким образом, мы получили в явном виде зависимость критической температуры теплового самовозгорания  $T_0$  от темпа (параметра) охлаждения и удельной поверхности скопления горючей среды в виде степенных формул.

Параметр охлаждения  $\Pi_0$  определяется по уравнению (9).

Примем  $(\psi\alpha)/(c_p \rho) = const.$

Тогда:

$$T_0 = A \cdot \Pi_0^n = A \cdot \left( \frac{\psi\alpha}{c_p \rho} \right)^n \cdot \left( \frac{F}{V} \right)^n.$$

Из этой формулы эмпирическая формула ВНИИПО вытекает как частный случай. Затем, используя метод Лагранжа-Клеро (метод касательных), аналитически была получена параболическая температурная зависимость скорости тепловыделения, при которой степенная эмпирическая формула ВНИИПО вытекает как частный случай. В дальнейшем в работе аналитически была решена обратная задача: используя модель Н.Н. Семенова и принимая температурную зависимость скорости тепловыделения степенной, аналитически получена зависимость, описывающая критические условия теплового самовозгорания с использованием темпа охлаждения [7]. Таким образом, теоретически и экспериментально показано, что:

– при температурной зависимости скорости тепловыделения, описываемой степенной функцией, критические условия теплового самовозгорания и самовоспламенения описываются формулой (8);

– эмпирическая формула ВНИИПО (2) является частным случаем более общей формулы (17).

Формуле ВНИИПО (2) присущи два существенных недостатка. Первый недостаток состоит в том, что функция тепловыделения, неявно входящая в расчетную формулу (2), стремится к нулю при температуре стремящейся к нулю по шкале Цельсия. Этот результат расчета находится в противоречии со всеми научными данными в области физики горения, химической кинетики и экспериментальными данными. Однако, эта формула до сего времени широко используется в нормативных документах по пожарной безопасности и не подвергается должной критике [2, 15]. Необоснованность выводов о том, что, например гранулированная травяная мука не будет самовозгораться при хранении ее в достаточно больших размерах, рассчитанных по формуле ВНИИПО, привела в свое время к большому количеству пожаров при производстве травяной, хвойной и рыбной муки. Затем эта рекомендация, как несостоятельная, была отклонена. Авторы несостоятельной рекомендации пытались доказать, что случаи самовозгорания гранулированной муки были вызваны не тепловой активацией химических окислительных реакций, протекающих при хранении муки, а биохимическими процессами, возникающими во влажной муке. Однако исследования Омской пожарно-испытательной станции показали, что в обезвоженной гранулированной муке, при хранении ее при температурах, близких к нулю по Цельсию, окислительные



процессы протекают и без участия микроорганизмов. Расчет критических условий самовозгорания по формулам Я.С. Киселева (8) в этом случае дает более низкую температуру самовозгорания по сравнению с формулой ВНИИПО.

Второй существенный недостаток формулы ВНИИПО состоит в том, что в ней не учитывается неравномерность нагрева реагирующей массы при самовозгорании. Пренебрежение неравномерностью нагрева также приводит к погрешностям расчета, хотя и не к таким существенным, как описание температурной зависимости скорости тепловыделения степенной функцией. Погрешность расчета можно существенно уменьшить, если при определении коэффициентов  $A_p$  и  $n_p$  по методике ВНИИПО экспериментальные данные представлять не в градусах Цельсия, а в Кельвинах. Методику ВНИИПО можно использовать для прогноза условий теплового самовозгорания только в нешироком интервале температур, близких к температурам, при которых проводятся исследования в лабораторных условиях.

В.И. Горшков [15] преподносит метод Франк-Каменецкого как высшее достижение научной мысли в области теплового самовоспламенения и рядом с ним ставит устаревший метод ВНИИПО. Сравним метод Я.С. Киселева с методом Франк-Каменецкого – Мержанова и с эмпирическим методом ВНИИПО.

Повторимся еще раз, метод решения стационарной задачи теплового самовоспламенения, разработанный Франк-Каменецким – это математический метод. В нем функция тепловыделения интегрируется по объему реагирующей массы. Но так как экспонента Аррениуса не интегрируется (поскольку не имеет первообразной), то экспоненту Аррениуса аппроксимируют другой функцией, которая интегрируется. Франк-Каменецкий для этих целей применил геометрическую прогрессию (в теории горения она известна как ряд Франк-Каменецкого). Этот прием оказался удачным и многими считается общепризнанным. Сам же Франк-Каменецкий понимал ограниченность своего метода, считал его приближенным (оценочным) и предостерегал, что он будет непригодным, например, для описания самовозгорания кучи угля, так как самовозгорание многих материалов характеризуется малыми энергиями активации и, вследствие этого – большими «предвзрывными» разогревами. Многие современные авторы, и в их числе В.И. Горшков, не учитывают предостережений Франк-Каменецкого и рассматривают метод его решения стационарной задачи теплового самовоспламенения эталонным, лишенным недостатков [15]. А между тем, на самом деле это не так. Нарушение линейности теплоотвода в стационарной задаче самовоспламенения, вытекающее из решения Франк-Каменецкого, является кажущимся: оно обусловлено не физикой явления, а методом решения, в котором экспонента Аррениуса аппроксимируется рядом Франк-Каменецкого [4, 5].

Кажущаяся нелинейность теплоотвода, введенная Франк-Каменецким, существенно осложнила решение многих задач горения и привела к некоторым ошибочным выводам, особенно при анализе явления самовозгорания твердых материалов, критические условия самовозгорания которых характеризуются большими «предвзрывными» разогревами.

Процесс самовозгорания многих материалов сопровождается появлением тления. При тлении процесс окисления переходит из кинетической в диффузионную область и потому скорость реакции характеризуется медленным возрастанием температуры. В этом случае реальный процесс можно аппроксимировать экспонентой Аррениуса с очень маленькой эффективной энергией активации. Аппроксимировать же его рядом Франк-Каменецкого не корректно.

Существенным недостатком метода Франк-Каменецкого, с точки зрения практических работников, является оперирование безразмерными параметрами, заменяющими реальные физические величины. В этом, видимо, одна из главных причин, что сторонникам метода Франк-Каменецкого не удалось понять физическую сущность перехода явления самовозгорания в вынужденное зажигание, сопровождающееся появлением волны тления.

Таким образом, решение задачи теплового самовоспламенения, основанное на анализе тепловых потоков от реагирующей массы к ограждающей эту массу поверхности и от поверхности к окружающей среде приводит не к отрицанию исходных положений теории Семенова–Тодеса, а к подтверждению и дальнейшему развитию исходных положений. Полученное решение задачи самопроизвольного возникновения горения снова можно представить диаграммой Семенова, но с некоторыми уточнениями. На диаграмме целесообразно представлять не скорость тепловыделения всей реагирующей массой и скорость теплоотвода от этой массы в окружающую среду, а адиабатическую скорость самонагрева наиболее нагретого элемента реагирующей массы и виртуальную скорость охлаждения этого элемента. Критическим условиям самопроизвольного возникновения горения в этом случае будут соответствовать два равенства:

1. Адиабатическая скорость самонагрева наиболее нагретого элемента горючей среды равна виртуальной скорости его охлаждения.

2. Темп самонагрева наиболее нагретого элемента равен темпу охлаждения.

При этом, под темпом самонагрева понимается производная скорости самонагрева по температуре при критической температуре  $T_c$ , а под темпом охлаждения – производная виртуальной скорости охлаждения этого элемента также по температуре при температуре  $T_c$ . Не трудно представить, что исходные формулировки критических условий теплового самовоспламенения Семенова являются частными случаями этих двух формулировок.

Таким образом, теплофизический анализ критических условий самопроизвольного возникновения горения по сравнению с чисто математическим, позволяет получить более четкую картину критических условий, не пряча эти условия за сложные безразмерные параметры (критерий Франк-Каменецкого и другие), физический смысл которых понятен лишь небольшому кругу специалистов, работающих в этой области знаний. В то же время не следует отрицать важности и плодотворности метода Франк-Каменецкого. С его помощью были получены важные в теории горения научные результаты. Важно лишь понимать достоинства и недостатки как метода Франк-Каменецкого, так и метода Я.С. Киселева, используя каждый из них там, где с их помощью можно получить наилучший результат. При этом нельзя недостатки метода преподносить в качестве достоинств, а достоинства альтернативного метода преподносить как его недостатки. Метод Я.С. Киселева, основанный на анализе тепловых потоков, очевидно также не лишен недостатков, так как в нем используется относительный градиент, точной функции для вычисления которого до сих пор не найдено. Достоинства же этого подхода очевидны, так как в нем закон Аррениуса не заменяется какими-либо аппроксимациями.

О достоинствах сравниваемых методов, очевидно, можно судить по тем результатам, которые удалось получить тем или иным методом. Отметим, что методом Киселева удалось обнаружить и исследовать компенсационный эффект при самовозгорании. Экспериментальные данные послужили основанием для разработки физической электронной модели полупроводниковых самонагревающихся материалов [16]. Методом Я.С.Киселева, удалось также найти физические условия перехода явления самопроизвольного возникновения горения в вынужденное зажигание с образованием волны горения (или тления) [12, 16]. Методом Франк-Каменецкого рассчитаны лишь поля при самопроизвольном возникновении горения и вынужденном зажигании. Переходного мостика от температурного поля при самовозгорании к возникновению волны горения не сделано. Что касается задач выгорания, несимметричного обогрева и очагового самовоспламенения, то они могут быть решены как на основе анализа температурных полей, так и из анализа тепловых потоков.

Что касается эмпирического метода ВНИИПО, то его следует воспринимать таковым, каков он есть на самом деле: не превозносить и не унижать его достоинств и недостатков. Получаемые этим методом формулы пригодны для расчета условий самопроизвольного возникновения горения в тех условиях, в которых они получены. Они не учитывают изменения кинетических параметров, которые присущи большинству самонагревающихся

материалов, не учитывают также влияния критерия неравномерности нагрева на критические температуры, часто не пригодны для прогноза условий самовозгорания за пределами температурной области, в которой были определены эмпирические коэффициенты, входящие в расчетные формулы. В качестве достоинств метода ВНИИПО следует отнести простоту аппаратного оформления условий проведения испытаний, простоту математической обработки экспериментальных результатов и потому доступность метода для широкого круга испытателей, не имеющих достаточных знаний в области неизотермической химической кинетики и физики горения.

Итак, все сравниваемые четыре подхода к решению проблемы самопроизвольного возникновения горения имеют общую базу, состоящую в том, что критические условия теплового самовозгорания, самовоспламенения и взрыва определяются, прежде всего, кинетикой тепловыделения и отношением внешней поверхности скопления  $F$  горючей среды к ее объему  $V$ . Критическая температура самовозгорания определяется этим отношением, кинетикой тепловыделения и, следовательно, не является константой. Во всех методах кинетика тепловыделения характеризуется макрокинетическими параметрами: энергией активации и предэкспоненциальным множителем константы скорости реакции или объемной скорости реакции. В методе ВНИИПО эти кинетические параметры заменяются эмпирическими коэффициентами, входящими в степенные функции, аппроксимирующими реальные процессы самонагрева. В математической теории Франк-Каменецкого и теплофизической теории Я.С. Киселева дополнительно учитывается неравномерность разогрева реагирующей массы при самовозгорании, чего нет в теории Семенова–Тодеса и эмпирических формулах ВНИИПО.

Отличительные признаки подхода Я.С. Киселева от Франк-Каменецкого состоят в том, что у первого температурная зависимость скорости тепловыделения описывается экспонентой Аррениуса, а не аппроксимирующим ее рядом Франк-Каменецкого. Скорость теплоотвода от теплофизического центра, в котором появляется первоначальный очаг горения, принимается пропорциональной разности температур этого центра и окружающей среды. Поэтому все соотношения, характеризующие критические условия теплового самовоспламенения, полученные О.М. Тодесом на основе безградиентной модели Н.Н. Семенова, входят в градиентную модель Я.С. Киселева, как частный случай. Неравномерность температурного поля, впервые учтенная в теории Франк-Каменецкого, в теории Я.С. Киселева корректно учитывается с помощью критерия неравномерности нагрева. Таким образом, теплофизическая модель и теория теплового самовозгорания Я.С. Киселева являются дальнейшим развитием модели и теории Семенова–Тодеса. Нелинейность же теплоотвода, введенная в теорию Франк-Каменецким, является кажущейся: она обусловлена не физикой явления, а математическим методом решения задачи самовоспламенения, в котором экспонента Аррениуса аппроксимируется рядом Франк-Каменецкого, являющимся по существу геометрической прогрессией.

Достоинства и недостатки, сравниваемых подходов наиболее контрастно видны при сопоставлении результатов, полученных разными методами.

Как известно, теория теплового самовоспламенения изначально предусматривала решение прямой и обратной задач: по кинетическим параметрам прогноз условий самовозгорания (прямая задача) и по критическим условиям – определение кинетических параметров химических реакций (обратная задача). Благодаря этому модель и теория Семенова–Тодеса послужили основой разработки нового направления в области химической кинетики, получившей название *неизотермической химической кинетики*. В начале зарождения этой науки считалось ее достижением, что кинетические параметры химических реакций можно определять по критическим условиям теплового самовоспламенения. Однако в дальнейшем оказалось, что кинетика неизотермических превращений в изотермических и неизотермических условиях может протекать по различным механизмам, благодаря чему неизотермическими методами можно выявить неизвестные ранее свойства самонагревающихся материалов. Благодаря этому удалось получить хотя и первые, но очень

важные научные результаты, имеющие фундаментальное и прикладное значение. В частности, при исследовании кинетики термического окисления сухих молочных продуктов в неизотермических условиях была обнаружена и исследована регулирующая роль меланоидиновой реакции при окислении сложных систем, содержащих водорастворимые белки, сахара и жиры. Оказалось, что эта реакция ускоряет окисление системы белок – сахар, но эффективно тормозит окисление жиров. Не менее важным оказалось обнаружение кинетической неоднородности поверхности дисперсных твердых самонагревающихся материалов. Исследование кинетики окисления таких материалов в неизотермических и изотермических условиях послужило основанием для разработки метода дифференцированного окисления [17] и электронной модели полупроводниковых самонагревающихся материалов [18], позволившей впервые дать объяснение компенсационному эффекту не только в неизотермической химической кинетике, но и в гетерогенном катализе. Напомним, что после обнаружения компенсационного эффекта Констеблем в гетерогенном катализе (1923 г.) до конца двадцатого века ученые всего мира безуспешно пытались объяснить физическую сущность этого явления. Это удалось сделать, введя в анализ новое *стационарное распределение активных центров (валентных электронов) по уровням энергии* [17]. Методами ВНИИПО и Франк-Каменецкого эти явления оказались не обнаружимы и поэтому остались не исследованными. Главная причина неудачи состояла в том, что теория Франк-Каменецкого опирается на критическую температуру  $T_o$ , а не на  $T_e$ . При этом принимается, что предвзрывной разогрев  $T_e - T_o$  мал и существенной роли в теории самовоспламенения и неизотермической химической кинетики не имеет. Фактически это не так. Этот разогрев оказался достаточно информативным в области химической кинетики и в системе предотвращения пожаров [17].

Таким образом, по информативности теплофизический подход Я.С. Киселева оказался более эффективным по сравнению с другими сравниваемыми методами. При решении производственных задач пожарной безопасности теория и методы Я.С. Киселева также оказались вне конкуренции по сравнению со сравниваемыми теориями и методами.

В заключение нашего анализа приводим основные математические формулировки и соотношения в области самопроизвольного возникновения горения, полученные различными авторами:

1. В размерном виде условия теплового самовозгорания можно записать неравенством:

$$\frac{E}{RT_B^2} \frac{QZ}{c_p \rho} \cdot \exp\left\{\frac{-E}{RT_B}\right\} \geq \frac{\psi \alpha F}{c_p \rho V}.$$

При этом, критические температуры  $T_B$  и  $T_o$  связаны соотношением:

$$T_o = T_B - \frac{RT_B^2}{E}.$$

2. Условия теплового самовозгорания для  $T_o$  могут быть записаны с использованием критерия Семенова:

$$\frac{E}{RT_o^2} \frac{QZ}{c_p \rho} \cdot \exp\left\{\frac{-E}{RT_o}\right\} \geq \frac{\psi Se \alpha F}{c_p \rho V}.$$

При этом критерий неравномерности нагрева  $\psi$  должен определяться по отношению:

$$\Psi = \frac{n \cdot \lambda}{\alpha \cdot R_x + n \cdot \lambda}.$$

При расчетах критерия  $\psi$  относительный градиент  $n = n_\infty$  должен приниматься для плоскости, неограниченного цилиндра, сферы, куба и конечного цилиндра равным соответственно: 2,38; 2,71; 3,01; 2,29; 2,50.

Критерий Семенова не должен приниматься обратным основанием натуральных логарифмов, а вычисляться через отношение:

$$Se = \frac{dQ'}{dT} \Big|_{T_0} / \frac{dQ'}{dT} \Big|_{T_B}.$$

3. В безразмерном виде условия теплового самовозгорания для температуры окружающей среды  $T_0$  могут быть представлены неравенством Франк-Каменецкого (3):

$$\frac{E}{RT_0^2} \frac{QZ}{\lambda} \cdot R_x^2 \exp\left\{\frac{-E}{RT_0}\right\} \geq \delta_*,$$

При этом критерий  $\delta_*$  должен определяться по критериальному уравнению

$$\delta_* = Bi \psi Se i \text{ или } \delta_* = n_\infty M Se i.$$

4. Ввиду линейности теплоотвода, изменение температуры наиболее нагретого элемента скопления самонагревающегося материала может быть описано уравнением:

$$\frac{dT}{d\tau} = P_+(T) - \Pi_0 \cdot \Delta T$$

где  $dT/d\tau$  – фактическое изменение температуры наиболее нагретого элемента самонагревающегося тела (горючей среды),  $K/c$ ;  $P_+(T)$  – температурная зависимость адиабатической скорости самонагрева,  $K/c$ ;  $P_- = \Pi_0 \cdot \Delta T$  – виртуальная скорость охлаждения,  $K/c$ .

5. Критическим условиям самопроизвольного возникновения горения и взрыва соответствует равенство адиабатического темпа самонагрева  $\frac{dP_+}{dT} \Big|_{T_0}$  при критической температуре  $T_B$  и виртуального темпа охлаждения  $\Pi_0$

$$\frac{dP_+}{dT} \Big|_{T_0} = \Pi_0.$$

При аррениусовской температурной зависимости константы скорости реакции критические условия теплового самовозгорания, самовоспламенения и взрыва описываются равенством:

$$\frac{E}{R \cdot T_B^2} \cdot C \cdot \exp\left\{-\frac{E}{R \cdot T_B}\right\} = P_0$$

где  $T_B$  – критическая температура вещества (материала).

6. Ввиду линейности теплоотода, при стационарном и квазистационарном температурном полях, вопреки Франк-Каменецкому и Мержанову, критическая температура вещества  $T_B$  и критическая температура окружающей среды  $T_0$  связаны между собой простым соотношением, известным из теории Семенова–Тодеса:

$$T_0 = T_B - \frac{R \cdot T_B^2}{E}.$$

7. В нешироком интервале температур (100 – 50 градусов) температурную зависимость скорости самонагрева можно аппроксимировать степенной функцией вида

$$P_+ = A_X \cdot T^{n_x},$$

где  $A_X$  и  $n_x$  – коэффициенты согласования, заменяющие кинетические параметры  $E$  и  $C$ . При этом коэффициент  $A_X$  равен скорости самонагрева при температуре  $T = 1$ , а параметр  $n_x = E / RT_S$  характеризует крутизну кривой тепловыделения.

8. Аппроксимируя экспоненту степенной функцией (параболой  $n$ -порядка), получены формулы, описывающие критические условия теплового самовозгорания и самовоспламенения в следующем виде:

$$T_{KP} = A \cdot P_0^n,$$

$$\tau \approx K \cdot T_n^{-\frac{1}{n}}.$$

Последнюю формулу чаще записывают в виде:

$$T_H = A_B \cdot \tau^{-n_s}.$$

Эмпирическая формула ВНИИПО вытекает как частный случай:

$$t_{kp} = A_p \cdot \left(\frac{F}{V}\right)^{n_p}.$$

9. Параметр охлаждения  $P_0$  вычисляется с помощью различных математических формул (9). Если материал находится в виде неподвижного скопления (силос, бункер, штабель и т.д.), то параметр охлаждения определяется согласно уравнения (9).

10. Критерий неравномерности нагрева  $\Psi$  определяется соотношением:

$$\Psi = \Delta T_F / \Delta T_{Ц} = \frac{n \cdot \lambda}{\alpha \cdot R_X + n \cdot \lambda}.$$

Все рассмотренные подходы были серьезным шагом вперед в развитии методологии научных исследований рассматриваемых процессов, но современный уровень научных представлений требует их совершенствования. Представляется целесообразным выполнение сравнительного анализа результатов практического применения основных методов

определения условий теплового самовозгорания веществ и материалов, с целью разработки усовершенствованного подхода.

### Литература

- 1 Семенов Н.Н. О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности. М.: изд-во АН СССР, 1958.
2. ГОСТ 12. 1. 004. Система безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования.
3. Баратов А.Н. Горение – Пожар – Взрыв – Безопасность. М.: ФГУ ВНИИПО МЧС России, 2003. 364 с.
4. Франк-Каменецкий Д.А. Распределение температур в реакционном сосуде и стационарная теория теплового взрыва // Журнал физической химии, 1939. Т. 13. № 6. С. 738–755.
5. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1967. 491 с.
6. Киселев Я.С. Применение теории подобия к решению задачи теплового самовоспламенения. // Пожарная профилактика и тушение пожаров: информ. сб. № 4. М., 1968. С. 95–100.
7. Киселев Я.С. Исследование закономерностей самовозгорания сухих молочных продуктов: дисс. канд. тех. наук. Омск, 1968. 281 с.
8. Барзыкин В.В., Мержанов А.Г. Исследование теплового взрыва конденсированных систем в условиях слабого теплообмена с окружающей средой // Журнал физической химии, 1964. Т. 38. № 11. С. 2640–2646.
9. Киселев Я.С. О едином подходе к рассмотрению вопросов тепло- и массообмена в задачах пожарной безопасности судов и других объектов транспортного комплекса: сб. науч. тр. М: ВНИИПО МВД РФ, 1991. С. 26–39.
10. Киселев Я.С. Параметры и критерии стационарного температурного поля тела с внутренними источниками. // Подготовка кадров и противопожарная защита: сб. науч. тр. Л: ЛВППШ, 1990. С. 40–46.
11. Киселев Я.С., Киселев Н.Я. Учет неравномерности нагрева в формулировке критических условий теплового самовоспламенения и методе термографической калориметрии // Проблемы пожарной безопасности: сб. науч. тр. СПб.: ВПТШ МВД РФ, 1992. С. 22–30.
12. Киселев Я.С., Хорошилов О.А., Демехин Ф.В. Физические модели горения в системе пожарной безопасности: монография / под общ. ред. В.С. Артамонова. СПб.: СПб ун-т ГПС МЧС России, 2009. 339 с.
13. Thomas P.H. On the thermal conduction equation for selfheating materials with surface cooling // Trans Faraday Soc., 1956. Т. 54. № 421. P. 833–839.
14. Kinbara T., Akita K. Combustion and Flame, 1960. Т. 4. № 2. P. 173–180.
15. Горшков В.И. Самовозгорание веществ и материалов. – М.: ВНИИПО, 2003. 446 с.
16. Киселев Я.С. Распределение в твердых самонагревающихся материалах валентных электронов по уровням энергии: монография. СПб.: СПб ун-т МВД России, 2000. 61 с.
17. Киселев Я.С. Распределение в твердых самонагревающихся материалах валентных электронов по уровням энергии: монография. СПб.: СПб ун-т МВД России, 2000. 61 с.
18. Киселев Я.С., Сапрыгин Г.П. Ускорение и торможение окислительных процессов реакцией меланоидинообразования. // Совершенствование производства молочных продуктов: науч. труды, 1978. Т. 180.