

ANEXO C: Propiedades de los polímeros asociadas a la combustión

C.1. PROCESOS EN QUE SE DIVIDE LA APARICIÓN Y EXTINCIÓN DEL FUEGO EN UN POLÍMERO	3
C.2. CALOR DE GASIFICACIÓN Y PÉRDIDA DE RADIACIÓN DE SUPERFICIE	4
C.3. FLUJO DE CALOR CRÍTICO Y PARÁMETRO DE RESPUESTA TÉRMICA	5
C.4. FLUJO DE CALOR DE LLAMA, CALOR DE GASIFICACIÓN	7
C.5. ÍNDICE DE OXÍGENO LIMITANTE E ÍNDICE DE PROPAGACIÓN DEL FUEGO	8
C.6. GENERACIÓN DE PRODUCTOS: RENDIMIENTOS	9
C.6.1. Generación de productos para distintos flujos de calor	9
C.6.2. Generación de productos y ventilación	10
C.7. GENERACIÓN DE CALOR	11
C.7.1. Calorimetría CDG	12
C.7.2. Calorimetría OC.....	13
C.7.3. La calorimetría GTR	14
C.7.4. Calor de combustión.....	14
C.7.5. Calor liberado para varios flujos de calor	15
C.7.6. Generación de calor y ventilación	15
BIBLIOGRAFÍA	17
Referencias bibliográficas	17

C.1. Procesos en que se divide la aparición y extinción del fuego en un polímero

La inflamabilidad de un polímero es una interacción de la pirolisis, ignición, combustión, propagación de la llama, y los procesos de la extinción. Los procesos son provocados por la exposición de los polímeros al calor.

La pirolisis es un proceso endotérmico en el que el polímero se ablanda, se derrite, se decolora, se agrieta, se descompone, vaporiza, etc. y la aparecen los productos de la pirolisis. El límite del proceso de la pirolisis en la superficie del polímero se define como el frente de la pirolisis. El proceso de pirolisis también se define como la gasificación del polímero.

La ignición es un proceso en el cual el polímero gasificado se mezcla con aire, forma una mezcla combustible y la mezcla enciende por sí misma (auto-ignición) o es encendida por una llama, un objeto caliente, una chispa eléctrica, etc.

La combustión es un proceso en el cual la superficie sólida del polímero o del polímero gasificado reacciona con el oxígeno del aire con una llama visible (combustión llameante) o sin una llama visible (combustión sin llama).

La propagación de la llama es un proceso en el cual el frente de la pirolisis acompañado por llama o sin ella, se extiende más allá del punto de origen.

La extinción de la llama es un proceso donde la pirolisis, la ignición, la combustión, y los procesos de la propagación del fuego son interrumpidos aplicando agentes tales como gases del agua, inertes o químicamente activos, líquidos o sólidos, o reducción de la concentración de oxígeno.

En los procesos de pirolisis, ignición, combustión y propagación de llama se genera calor y productos de combustión que pueden resultar un peligro para la salud y causar daños materiales. El peligro debido al lanzamiento del calor (temperatura alta y radiación) se define como peligro térmico. El peligro debido a la liberación de calor (alta temperatura y radiación), se define como peligro térmico. El peligro debido a la liberación de productos de combustión se define como peligro no térmico. Este tipo de peligro se debe a los productos tóxicos y corrosivos que interfieren además reduciendo la visibilidad y la transmisión en operaciones eléctricas de componentes eléctricos delicados y puede generar malos olores y decolorar materiales.

Para el análisis de peligros y la prevención y protección contra incendios se han desarrollado diversos tipos de modelos. Todos estos modelos utilizan características del fuego asociadas con la pirólisis, ignición, combustión, y propagación de llama de los polímeros como valores de entrada (inputs).

C.2. Calor de gasificación y pérdida de radiación de superficie

El caudal de gasificación constante se expresa del siguiente modo:

$$\dot{m}_f'' = \frac{\dot{q}_e'' - \dot{q}_{rr}''}{\Delta H_g} \quad (\text{Ec 2.1})$$

donde \dot{m}_f'' es el caudal de gasificación del polímero o la pérdida de masa en pirólisis (kg/m²-s), \dot{q}_e'' es el flujo de calor externo (kW/m²), \dot{q}_{rr}'' es la tasa de pérdida de radiación de superficie (kW/m²), y ΔH_g , es el calor de gasificación (MJ/kg). Se realizan los experimentos de pirólisis en un ambiente inerte donde el polímero se calienta y se toman varias medidas. Las técnicas más empleadas habitualmente son:

- (1) Calorimetría de exploración diferenciada (differential scanning calorimetry)
- (2) Técnica de pirólisis en masa (mass pyrolysis technique).

En la calorimetría de exploración diferenciada, las medidas se toman para el calor específico, calor de fusión, de vaporización, de descomposición. Se utiliza la ecuación siguiente para calcular el calor de gasificación, por ejemplo para un polímero que funde.

$$\Delta H_g = \int_{T_a}^{T_m} C_{p,s} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_v} C_{p,l} dT + \Delta H_v \quad (\text{Ec 2.2})$$

donde ΔH_m y ΔH_v son los calores de fusión y vaporización respectivamente en (MJ/kg) a sus respectivas temperaturas de fusión y vaporización T_m y T_v en K. $C_{p,s}$, y $C_{p,l}$ son los calores específicos del polímero en los estados sólido y líquido respectivamente en MJ/Kg.

T_a es la temperatura ambiente en K. Para los polímeros que no funden, sino subliman, se descomponen o carbonizan la ecuación (Ec. 2.2) se modifica adecuadamente.

En la técnica de pirólisis en masa, la pérdida de masa se mide en función de flujo externo de calor en presencia de un flujo de nitrógeno o aire mezclado con un 10% de oxígeno en volumen, y los datos se introducen en la Ecuación (Ec 2.2). El calor de gasificación se determina a partir de un análisis de la regresión lineal de los datos. El valor externo de flujo de calor para el cual no haya pérdida de masa medible durante 15 minutos de exposición a dicho flujo, recibe el nombre de (pérdida de reradiación de superficie) "surface re-radiation loss".

La interrupción de la pirólisis mediante técnicas de protección contra el fuego pasivas o activas evitaría que los fuegos se propagaran más allá de la zona de ignición reduciendo los riesgos de incendio. Las técnicas pasivas de protección contra el fuego implican modificaciones en el polímero para incrementar el valor de pérdida de reradiación de superficie y del calor de gasificación.

C.3. Flujo de calor crítico y parámetro de respuesta térmica

La ignición de un polímero implica la formación de una mezcla de aire-vapor y la iniciación de la combustión por si misma (autoignición) o asistida por una fuente de calor pequeña (ignición pilotada). El flujo máximo de calor para el cual no se produce ignición se define como el flujo crítico del calor (Critical Heat Flux ,CHF).

La superficie de un polímero expuesta al flujo del calor se encuentra a una temperatura superior a su temperatura interior. Un polímero con un gradiente creciente de temperatura entre su superficie su interior se define como térmicamente grueso (thermally thick). Si no hay gradiente de temperatura entre la superficie y el interior del polímero, éste se define como térmicamente delgado (thermally thin). Las condiciones para ser térmicamente delgado o grueso dependen del grosor real del polímero, de su tasa de calentamiento, de su estructura química y de los aditivos que lleve.

El tiempo de ignición y el flujo externo del calor satisfacen las relaciones siguientes [1],[2]:

$$\frac{1}{t_{ig}} = \frac{\pi}{4} \frac{\dot{q}_e''}{K_{thin}} \text{ (Ec 3.1)}$$

Para polímeros térmicamente delgados, donde K_{thin} se define como el parámetro de respuesta térmico (Thermal response parameter, TRP) para polímeros térmicamente delgados (KJ/m^2), $K_{thin} = \rho C_p \delta \Delta T_{ig}$, ρ es la densidad del polímero (Kg/m^3), C_p es el calor específico del polímero ($MJ/ Kg \cdot K$), δ es el grosor real del polímero (m) y T_{ig} es la temperatura de ignición por encima de la temperatura ambiente (K); y

$$\sqrt{\frac{1}{t_{ig}}} = \sqrt{\frac{\pi}{4} \frac{q_e''}{K_{thick}}} \quad (Ec 3.2)$$

Para polímeros térmicamente gruesos; K_{thick} se define como el parámetro de respuesta térmico (TRP) ($KW \cdot s^{1/2} / m^2$) siendo $K_{thick} = \Delta T_{ig} \sqrt{k \rho c_p}$ donde k es la conductividad térmica del polímero ($KW/m \cdot k$).

El tiempo de respuesta térmico (TRP) representa la resistencia de un polímero a generar una mezcla inflamable de vapor-aire. El flujo externo de calor para el cual no hay ignición durante 15 minutos se toma como el CHF. El valor de CHF está generalmente cerca del valor de la pérdida de calor de superficie. Una relación lineal entre el tiempo de ignición o la raíz cuadrada del tiempo de ignición y el flujo de calor externo, que se encuentre lejos del valor de CHF [Ecuaciones (Ec 2.1) o (Ec 2.2), respectivamente], es indicativo del comportamiento térmico delgado o grueso; como muestra el ejemplo de la figura 3.1 para un polímero de silicona, que se comporta como un polímero térmicamente grueso.

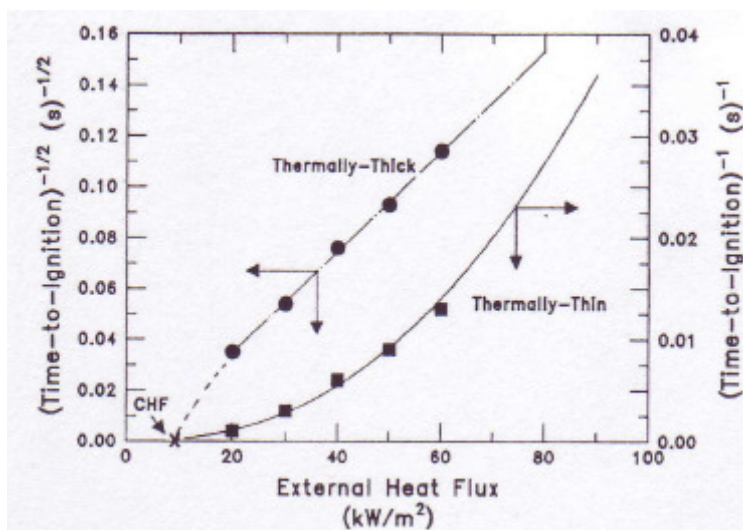


Figura 3.1. Tiempo de ignición respecto del flujo externo para una silicona de base polimérica [1]

Los valores de CHF y de TRP dependen de las características físicas y químicas de los polímeros. Aumentando los valores de CHF y de TRP de los polímeros mediante varias técnicas de protección pasivas se retrasa la iniciación de la combustión y reduce la velocidad de propagación de la llama o se evita la propagación del fuego más allá del punto de ignición. [1]

C.4. Flujo de calor de llama, calor de gasificación

La relación de estado estacionario que indica la tasa de gasificación o de pérdida de masa es similar a la relación para el caso de la pirólisis Ec. (2.1) exceptuando un término adicional correspondiente al flujo de calor de llama :

$$\dot{m}_f'' = \frac{\dot{q}_e'' + \dot{q}_f'' - \dot{q}_{rr}''}{\Delta H_g} \quad (\text{Ec 4.1})$$

Donde \dot{m}_f'' es la tasa de pérdida de masa en combustión ($\text{kg/m}^2\text{-s}$) y \dot{q}_f'' es el flujo de calor de llama recuperado.

Se utilizan los valores de calor de gasificación y de la pérdida de radiación de la superficie determinados en pirólisis. El flujo de calor de llama se determina a partir de la técnica de escaneado de la radiación de llama (flame radiation scaling technique). Esta técnica utiliza el conocimiento de que en fuegos pequeños, el flujo de calor de radiación de llama aumenta con el incremento de la fracción másica de oxígeno (Y_o) Para $Y_o \geq 0.30$ el flujo de calor de radiación de llama un límite asintótico similar al límite de fuegos de grandes dimensiones al aire libre

Una disminución en el flujo de calor de llama y un incremento en el calor de gasificación y en la pérdida de calor de superficie mediante varias técnicas pasivas de protección contra el fuego podría evitar que un fuego crezca y se propague más allá de la zona de ignición y los riesgos térmicos se verían reducidos o eliminados.[2]

C.5. Índice de oxígeno limitante e índice de propagación del fuego

La propagación de llama es un proceso en que el frente de pirólisis se desplaza más allá de la zona de ignición sobre la superficie del polímero acompañado por el proceso sostenido de combustión. La tasa de movimiento del frente de pirólisis, acompañado por el proceso de combustión sostenido, se define como la tasa de propagación de llama. Para un proceso sostenido de propagación de llama, la llama o fuentes de calor externo necesitan transferir flujo de calor delante del frente de pirólisis para satisfacer los valores de flujo térmico crítico (CHF) y de tiempo de respuesta térmico (TRP). El frente de flama puede propagarse hacia arriba, hacia abajo o en direcciones horizontales.

Se han desarrollado métodos de test acompañados de tres aparatos que permiten determinar las propiedades del fuego asociadas con las propagación de llama: (1) ASTM D-2863 método de test del índice de oxígeno, (2) Método ASTM E 1321-90 ignición lateral y propagación de llama (Lateral ignition and flame spread test, LIFT) , método de test para propagación horizontal y lateral de la llama (3) Índice de propagación del fuego (Fire Propagation Index, FPI), método de test para propagación vertical de llama .

En los métodos de test LIFT y FPI , se utiliza la siguiente definición de la propagación de la llama para polímeros térmicamente gruesos

$$u = \frac{\text{funct}(q_f)}{[\Delta T_{ig}^2 k \rho c_p]} \quad (\text{Ec 5.1})$$

Donde u es la velocidad de propagación de llama en m/s , $\text{funct}(q_f)$ es una función que representa el flujo de calor de llama transferido a la superficie del polímero que se encuentra delante del frente de pirólisis (kW^2/m^3), ρ es la densidad del polímero, C_p es el calor específico del polímero (MJ/kg-K), k es la conductividad térmica del polímero (kW/m-K) y ΔT_{ig} es la temperatura de ignición por encima de la temperatura ambiente (K) .

C.6. Generación de productos: rendimientos

La generación de un producto es directamente proporcional a la pérdida de masa del polímero, la constante de proporcionalidad se define como el rendimiento del producto [2]

$$\dot{G}_j = y_j \dot{m}_f \quad (\text{Ec 6.1})$$

Donde \dot{G}_j es la generación de masa del producto j ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$) y y_j es el rendimiento del producto j (kg/kg). La media del rendimiento de un producto se determina como el ratio del total de masa de producto generado, W_j , obtenido a partir de la suma de las tasas de generación de masa de los productos hasta el total de polímero gasificado, W_f , obtenido mediante la suma de las tasas de pérdida de masa:

$$y_j = \frac{W_j}{W_f} \quad (\text{Ec 6.2})$$

C.6.1. Generación de productos para distintos flujos de calor

La generación de productos se puede predecir para varios flujos de calor a partir de la siguiente expresión obtenida de las ecuaciones 6.2 y 6.1:

$$\dot{G}_j = \left(\frac{y_j}{\Delta H_g} \right) \left(\dot{q}_e + \dot{q}_f - \dot{q}_{rr} \right) \quad (6.3)$$

Donde $\left(\frac{y_j}{\Delta H_g} \right)$ se define como el parámetro de generación de producto. (PGP) (kg/kJ).

C.6.2. Generación de productos y ventilación

La concentración de productos generados para distintas condiciones de ventilación se pueden predecir mediante la siguiente ecuación [1]:

$$C_{j,v} = (y_{j,\infty} / S)(\rho_a / \rho_j) [1 + \{\alpha / \exp(\beta\Phi^{-\xi})\}] \Phi \quad (\text{Ec 6.4})$$

Donde $c_{j,v}$ es la concentración para la combustión con ventilación controlada; $y_{j,\infty}/S$ es el rendimiento del producto j por unidad de masa de aire consumido (kg/kg) para combustión con buena ventilación. (Los valores se muestran en la tabla 42.10), ρ_a y ρ_j son las densidades del aire y del producto j respectivamente (kg/m^3) (Los valores de ρ_a/ρ_j para O_2 , CO , CO_2 , hidrocarburos (metano) y humo (carbono) son: 0.905, 0.654, 1.034, 1.804 y 2.333 respectivamente) Φ es el ratio de equivalencia [ratio de cantidad de polímero gasificado (combustible) para la cantidad de aire, normalizado por el coeficiente estequiométrico de la reacción aire combustible; para combustión en condiciones de buena ventilación, $\Phi < 1.0$ y para combustión controlada por la ventilación $\Phi > 1.0$] ; α , β y ξ son los coeficientes de correlación de ventilación. Para O_2 y CO_2 los valores de los coeficientes son iguales e independientes de las estructura química tanto para los polímeros halogenados como para los no halogenados (para los no halogenados $\alpha = -1$, $\beta = 0.001$ y $\xi = 11.0$).

Para polímeros no halogenados, las predicciones de las concentraciones muestran tres regiones:

(1) región de combustión con llama para combustión en condiciones de buena ventilación $\Phi < 1.0$, donde una cantidad suficiente de oxígeno esta presente y las concentraciones de productos propios de combustiones incompletas están en bajas concentraciones.

(2) Región de combustión de transición para valores de Φ comprendidos entre 1.0 y 3.5, donde la concentración de oxígeno se acerca a cero y las concentraciones de productos propios de combustiones incompletas son elevadas.

(3) Región de combustión sin llama, para $\Phi \geq 3.5$, donde la pirólisis se convierte en el proceso dominante.

Para polímeros halogenados sólo están presentes las regiones de combustión con llama ($\Phi < 1.0$) y sin llama ($\Phi \geq 1.0$).

Las variaciones de la concentración con la variación del ratio de equivalencia dependen de la naturaleza genérica del polímero. El aumento de la concentración de hidrocarburos con el ratio de equivalencia sigue el orden siguiente:

1. Hidrocarburo: nylon > PMMA > PE y PP > madera and PS > PVC
2. CO₂: la concentración para polímeros con átomos de oxígeno en su estructura (ej. PMMA y Madera) son más altas que las concentraciones para polímeros que sólo contienen átomos de carbono e hidrógeno (ej. PS, PE y gas natural)
3. CO: las concentraciones son altas para polímeros que contienen oxígeno (ej. PMMA, madera y PU) y más bajas para polímeros que no contienen oxígeno (PE, PP, PS). La concentración de CO aumenta con el peso molecular del polímero [2]. Por ejemplo, dentro de los siguientes polímeros, que no contienen oxígeno (PE, PP, PS, Hexano y gas natural), la concentración de CO es menor para la sustancia con menor peso molecular, en este caso, para el gas natural (principalmente metano) que para pesos moleculares más altos como los del hexano, PP, PE y PS.
4. Humo: La concentración de humo sigue el orden: PS (átomos de carbono e hidrógeno con enlaces aromáticos) > nylon (enlaces alifáticos entre átomos de carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno) > PE y PP (enlaces alifáticos de carbono e hidrógeno) > madera (enlaces alifáticos entre átomos de carbono, hidrógeno y oxígeno) > PMMA (enlaces de carbono, hidrógeno, oxígeno y enlaces alifáticos). Este orden es el opuesto al de formación de CO.

Las predicciones de la concentración de especies se pueden utilizar para definir las condiciones experimentales en pruebas de evaluación de daños de toxicidad, corrosión y humo.

C.7. Generación de calor

La tasa de liberación de calor es directamente proporcional a la tasa de pérdida de masa y la constante de proporcionalidad se define como el calor de combustión:

$$\dot{Q}_i = \Delta H_i \dot{m}_f \quad (\text{Ec 7.1})$$

Donde Q''_i es el calor liberado (kW/m^2) ΔH_i es el calor de combustión (kJ/kg), y m''_f es la pérdida de masa del polímero ($\text{kg/m}^2\text{-s}$). El calor liberado en un proceso de combustión, en la llama se define como calor de liberación químico. Éste calor químico liberado en la llama se elimina de la llama por una corriente de aire formada por una mezcla aire-productos de combustión y se emite al medio ambiente como radiación. La componente del calor químico eliminado por la corriente de la mezcla aire-productos de combustión se define como el calor de convección liberado. La componente del calor químico liberado emitido al medioambiente se define como el calor liberado por radiación. El calor de combustión contiene al calor químico, convectivo y de radiación.

El calor químico liberado se determina a partir de técnicas calorimétricas. La calorimetría de generación de dióxido de carbono (CDG) y la calorimetría de consumo de oxígeno (OC) En la calorimetría CDG se determina el calor químico liberado a partir de la generación de CO_2 corregida con el CO. En el caso de la calorimetría OC, se determina el calor químico liberado a partir del consumo de O_2 El calor de convección liberado se determina mediante la calorimetría GTR El calor de radiación liberado se calcula a partir de la diferencia entre el calor químico liberado y el calor convectivo liberado.

C.7.1. Calorimetría CDG

El calor químico liberado se calcula a partir de las siguientes relaciones:

$$Q''_{ch} = \Delta H_{CO_2}^* G''_{CO_2} + \Delta H_{CO}^* G''_{CO} \quad (\text{Ec 7.2}),$$

$$\Delta H_{CO_2}^* = \frac{\Delta H_T}{\Psi_{CO_2}} \quad (\text{Ec 7.3}),$$

$$\Delta H_{CO}^* = \left[\frac{\Delta H_T - \Delta H_{CO} \Psi_{CO}}{\Psi_{CO}} \right] \quad (\text{Ec 7.4})$$

Donde Q''_{ch} es el calor químico liberado (kW/m^2), $\Delta H_{CO_2}^*$ es el calor neto de combustión completa por unidad de masa de CO_2 generada (MJ/kg), ΔH_{CO}^* es el calor neto de combustión completa por unidad de masa de CO generado (MJ/kg), ΔH_T es el calor neto de combustión completa por unidad de masa de combustible consumido (kJ/g), Ψ_{CO_2} es el

equivalente másico del rendimiento estequiométrico de CO_2 (kg/kg), G''_{CO_2} es la generación de CO_2 ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$) y G''_{CO} es la generación de CO en ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$).

Los valores dependen de la estructura química de los combustibles. Con algunas excepciones, los valores permanecen aproximadamente constantes dentro de cada grupo genérico de combustibles. Para cálculos aproximados pueden tomarse valores medios que son: $\Delta H^*_{\text{CO}_2} = 13.3\text{kJ}/\text{g} \pm 11\%$, y $\Delta H^*_{\text{CO}} = 11.1\text{kJ}/\text{g} \pm 18\%$.

Para la calorimetría CDG, la corrección de CO es muy pequeña para combustión con buena ventilación, ya que se genera poca cantidad de CO. Las variaciones de 11% y 18% de los valores de $\Delta H^*_{\text{CO}_2}$ y ΔH^*_{CO} respectivamente, se reducen significativamente para hidrocarburos de bajo peso molecular con poco contenido de oxígeno, nitrógeno y halógenos ya que son los hidrocarburos que corresponden al valor medio de las expresiones aproximadas de $\Delta H^*_{\text{CO}_2}$ y ΔH^*_{CO} .

Para la determinación de la tasa de calor químico liberado, las tasas de generación de CO_2 y de CO se calculan a partir de los valores reales de $\Delta H^*_{\text{CO}_2}$ y ΔH^*_{CO} y los valores medios para aproximaciones.

C.7.2. Calorimetría OC

La tasa de calor químico liberado se determina a partir de las siguientes expresiones:

$$Q''_{ch} = \Delta H^*_0 \dot{C}''_0 \quad (\text{Ec 7.5}),$$

$$\Delta H^*_0 = \frac{\Delta H_T}{\Psi_0} \quad (\text{Ec 7.6}),$$

Donde ΔH^*_0 es el calor neto de combustión completa por unidad de masa de oxígeno consumido (MJ/kg), \dot{C}''_0 es el consumo máximo de oxígeno ($\text{kg}/\text{m}^2\text{-s}$) y Ψ_0 es el equivalente másico de la relación estequiométrica oxígeno-combustible (kg/kg).

Los valores de ΔH^*_0 con algunas excepciones los valores permanecen aproximadamente constantes para cada grupo genérico de combustibles. Las variaciones de $\pm 7\%$ de los valores de ΔH^*_0 , se reducen significativamente para hidrocarburos de bajo peso molecular con poco contenido de oxígeno, nitrógeno y halógenos ya que son los hidrocarburos que corresponden al valor medio de las expresiones aproximadas de ΔH^*_0 .

Para la determinación de la tasa de calor químico liberado, la tasa de consumo de O₂ se calcula a partir de los valores reales de ΔH^*_0 si se quiere hacer un calculo riguroso o del valor medio para las aproximaciones. El calor químico liberado determinado por CDG o por OC resulta muy similar.

C.7.3. La calorimetría GTR

La tasa de calor de convección liberado se calcula a partir de la siguiente expresión:

$$Q''_{con} = \frac{Wc_p(T_g - T_a)}{A} \quad (\text{Ec. 7.7})$$

Donde Q''_{con} es el calor de convección liberado (kW/m²), c_p es el calor específico de la mezcla de combustión producto-aire a la temperatura del gas (MJ/kg-K), T_g es la temperatura del gas (K), T_a es la temperatura ambiente (K), W es el flujo másico total de la mezcla productos-aire del fuego (kg/s), y A es la superficie total expuesta (m²).

Para la determinación del de calor de convección liberado se miden el flujo másico total de la mezcla productos-aire del fuego y la temperatura. Como valor del calor específico del aire a la temperatura del gas, se utiliza el que indica la literatura, ya que los productos combustión se diluyen con aire fresco aproximadamente con 20 veces su volumen.

C.7.4. Calor de combustión

El calor de combustión medio se determina a partir del ratio de energía, E_i , obtenido de la suma de los calores químico, convectivo y de radiación liberados y de la cantidad total de masa gasificada del polímero, W_f , obtenida de la suma de tasas de pérdida de masa:

$$\Delta H_{i_2} = \frac{E_T}{W_f} \quad (\text{Ec. 7.8})$$

Donde ΔH_i es la media de los calores de combustión (MJ/kg) químico, convectivo o de radiación. El calor de combustión de radiación se obtiene a partir de la diferencia de calores

de combustión químico y convectivo, ya que las pérdidas de calor son negligibles en el *aparato de flamabilidad* (flammability apparatus) empleado.

C.7.5. Calor liberado para varios flujos de calor

El calor liberado se puede predecir para varios flujos de calor a partir de la siguiente relación obtenida de las ecuaciones 7.8 y 7.7

$$\dot{Q}_f'' = \left(\frac{\Delta H_i}{\Delta H_g} \right) (\dot{q}_e'' + \dot{q}_f'' - \dot{q}_{rr}'') \quad (\text{Ec 7.9})$$

Donde $\Delta H_i / \Delta H_g$ se define como el parámetro de liberación de calor (HRP) (kJ/kJ). Los valores de HRP son independientes del tamaño del fuego pero si dependen de la ventilación. Los valores de calor liberado se pueden calcular a partir de los valores de HRP y q_{rr}'' para el marco concreto del fuego para valores externos especificados y distintos valores de flujo de calor de llama.

C.7.6. Generación de calor y ventilación

La relación entre el calor liberado, el calor de combustión y su equivalencia se expresa en las siguientes ecuaciones:

$$\dot{Q}_{i,v}'' = \dot{Q}_{i,\infty}'' \left[1 - \frac{\alpha}{\exp \beta \Phi^{-\xi}} \right] \quad (7.10)$$

$$\Delta H_{i,v} = \Delta H_{i,\infty} \left[1 - \frac{\alpha}{\exp \beta \Phi^{-\xi}} \right] \quad (7.11)$$

$$X_v = X_{i,\infty} \left[1 - \frac{\alpha}{\exp \beta \Phi^{-\xi}} \right] \quad (7.12)$$

Donde $Q_{i,v}''$ es el calor liberado en combustión con ventilación controlada, $\Delta H_{i,v}$ es el calor de combustión en combustión con ventilación controlada y χ_v es la eficiencia de la combustión para combustión con ventilación controlada (kW/m^2), $Q_{i,\infty}''$, $H_{i,\infty}$ y χ_∞ son los valores análogos pero para combustión con buena ventilación. α , β y ξ son los coeficientes de correlación de ventilación. La eficiencia de la combustión es el calor químico liberado o

el calor químico de combustión respecto del calor total liberado en la combustión completa o respecto del calor neto de combustión completa. Para polímeros no halogenados $\alpha=0.3$, $\beta=2.5$ y $\xi=1.2$ para el calor químico o para el calor de combustión y $\alpha=1.0$, $\beta=2.5$ y $\xi=2.8$ para el calor de convección liberado o para el calor de convección de combustión. Para los polímeros halogenados, $\alpha=0.3$, $\beta=0.001$ y $\xi=11$ para el calor químico liberado o para el calor de combustión. Calor químico liberado, calor químico de combustión y eficiencia de la combustión decrecen cuando disminuye la ventilación o se incrementan en el equivalente másico del rendimiento estequiométrico.

La figura 7.1 de la página siguiente muestra la eficiencia de la combustión calculada a partir de la ecuación 7.10. Como era de esperar, la eficiencia de la combustión se reduce cuando aumenta el equivalente másico del rendimiento estequiométrico debido a que se reduce la disponibilidad de aire. Para los polímeros no halogenados, la extinción de la llama tiene lugar para eficiencias de combustión comprendidas entre 0.20 y 0.40. El polímero halogenado quema con un rendimiento de combustión bajo; un ligero descenso en la eficiencia de la combustión (por debajo de 0.30) conlleva la extinción de la llama aunque la combustión permanezca bien ventilada. La eficiencia de la combustión decrece rápidamente con el incremento del equivalente másico del rendimiento estequiométrico para los combustibles de bajo peso molecular (gas natural) comparado con los polímeros, que gasifican como oligómeros de mayor peso molecular.

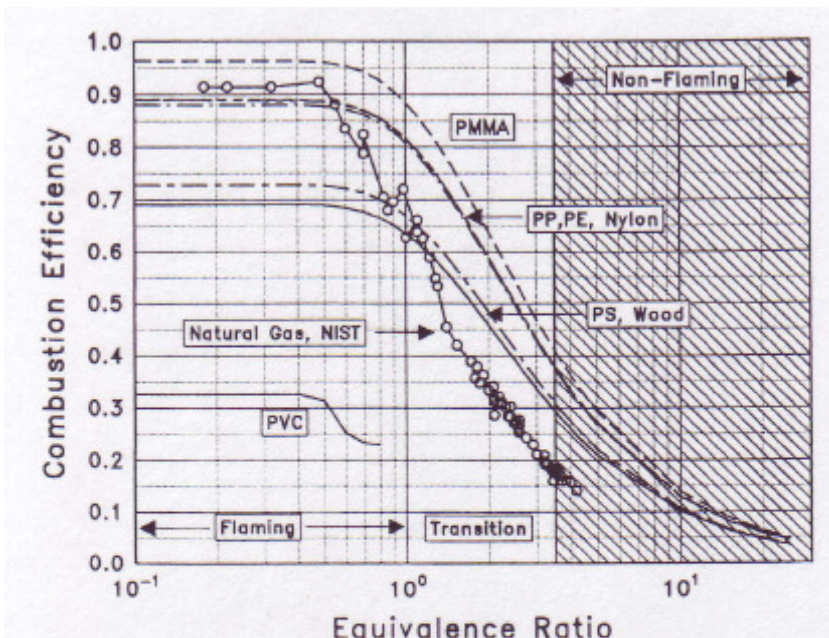


Figura 7.1 Eficiencia de combustión calculada respecto al ratio de equivalencia [1]

Bibliografía

Referencias bibliográficas

- [1] MARK JAMES E, *Physical Properties of Polymers Handbook*. American Institute of Physics. Edición 1996. p. 577-602.
- [2] BIK ALES MARK, *Encyclopedia of Science and Engineering*. Overberger. 2ª Edición. Volum 7 p154-207.

ANEXO D: DVD con las simulaciones fluidodinámicas

Junto con la memoria se incluye un DVD con las simulaciones realizadas en este proyecto. Los archivos correspondientes a las mallas de GAMBIT tienen formatos: *.jou*, *.trn* y *.dbs*, mientras que la malla se compone únicamente de un archivo con formato *.msh*. Cada simulación hecha con FLUENT genera dos archivos, uno con formato *.cas* donde se guardan las características de la malla (posición, escala, etc.) y la implementación del problema físico. En un segundo archivo con formato *.dat* se guardan todas las variables solución.