

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 614.841.12

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ УСЛОВИЙ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ В ГАЗОВЫХ СМЕСЯХ ПРИ ПОНИЖЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ

© 2019 г. И. С. Глухов¹, Ю. Н. Шебеко^{1*}, А. Ю. Шебеко¹, А. В. Зубань¹

¹Всероссийский научно-исследовательский институт противопожарной обороны МЧС России,
Балашиха, Московская обл., Россия

*E-mail: yn_shebeko@mail.ru

Поступила в редакцию 19.10.2018;

после доработки 30.11.2018;

принята в печать 21.12.2018

Проведены экспериментальные исследования предельных условий горения водорода, метана и пропана в смесях с воздухом и кислородом при давлениях ниже атмосферного. Показано значительное влияние размеров реакционного сосуда и энергии зажигания как на величину минимального давления, так и на изменение концентрационной области распространения пламени. Установлены размеры реакционного сосуда и величина энергии зажигания, увеличение которых не приводит к изменению минимального давления и концентрационной области распространения пламени. Определены минимальные давления газовых смесей P_{min} , ниже которых распространение пламени невозможно. Представлена качественная интерпретация полученных данных.

Ключевые слова: концентрационный предел распространения пламени, область распространения пламени, энергия зажигания.

DOI: 10.1134/S0207401X19050042

ВВЕДЕНИЕ

Изучению предельных условий горения газов при пониженных давлениях посвящено достаточное количество работ [1–12]. Характерной особенностью горения в этих условиях является сужение концентрационной области распространения пламени с понижением давления до тех пор, пока нижний и верхний концентрационный пределы не сомкнутся при минимальном давлении P_{min} , ниже которого смеси с любым содержанием горючего и окислителя не способны распространять пламя. Изменение предельного для горения давления с изменением концентрации горючего газа или пара в основном может быть описано U-образной кривой. Анализ результатов указанных работ показывает, что данные по P_{min} и соответствующим им составам смеси весьма разноречивы.

В работе [1] экспериментально определена зависимость концентрационных пределов распространения пламени паров ацетона при различных давлениях. Опыты проводились в реакционных сосудах, имеющих вид вертикальных труб диаметром 6 и 7.5 см. Найдено, что величина P_{min} составляет 13 кПа для горения в воздухе и 4 кПа для горения паров ацетона в окислительной среде, представляющей собой смесь 50 об.% O_2 и 50 об.% N_2 .

В работе [2] изучено искровое зажигание смесей CH_4 –воздух вблизи нижнего концентрационного предела распространения пламени при пониженных давлениях. Опыты проводились в стеклянном реакционном сосуде диаметром 22 см и высотой 36 см (объем – 13.7 дм³). Искровой источник зажигания давал энергию от 1 до 600 мДж с длительностью разряда от 20 до 200 мкс. Начальное давление составляло 4–40 кПа. Найдено, что минимальная энергия искры E_{min} , требуемая для зажигания смеси, существенно зависит от давления. При этом величины E_{min} в указанном диапазоне давлений находятся в пределах 1–1000 мДж, причем минимальная энергия значительно растет с уменьшением давления.

В работах [3, 4] изучено поведение концентрационных пределов распространения пламени в смесях водорода и паров формальдегида с воздухом. Найдено, что величина P_{min} для водорода существенно зависит от диаметра реакционной вертикальной трубы, имеющей длину 960 мм. Значения P_{min} составили 6.7, 7.9 и 15.8 кПа для диаметров труб 8, 16 и 25 мм соответственно. В случае формальдегида опыты проводились в трубе диаметром 40 мм и высотой 80 мм при температуре 120 °С с зажиганием смесей искровым разрядом. Величина P_{min}

составила 4.6 кПа для концентраций паров формальдегида от 30 до 70 об. %.

В работе [5] измерены концентрационные пределы распространения пламени в смесях $H_2-O_2-N_2$ при давлениях $5.3 \cdot 10^{-2}$ –2.6 кПа. Опыты проводились в двух цилиндрических реакционных камерах со следующими размерами: диаметром 0.6 и 1.2 м и высотой 1.8 и 3.7 м соответственно. Использовали искровой источник зажигания с энергией до 2700 Дж. Найдено, что при давлении 2.6 кПа концентрационные пределы распространения пламени оказываются такими же, как и при атмосферном давлении. Величина P_{min} при зажигании смеси в камере диаметром 0.6 м искрой с энергией 200 Дж (искровой промежуток – 6.3 см) составила $5.7 \cdot 10^{-2}$ кПа для смеси $H_2-O_2-N_2$ с соотношением $O_2 : N_2$ 60 : 40. Такое же значение P_{min} получено и в камере диаметром 1.2 м при энергии зажигания 2700 Дж (искровой промежуток 24 см).

В работе [6] экспериментально изучены пределы распространения пламени при пониженных давлениях для этана, пропана, н-бутана и н-пентана в воздухе. Опыты проводились в вертикальной трубе диаметром 4 см и высотой 80 см. Зажигание осуществлялось как единичной электрической искрой, так и с помощью серии искр. При этом получали различные значения P_{min} . Так, для этана в случае единичной искры P_{min} составило 26 кПа, а для серии искр – 8.2 кПа. Для пропано-кислородной смеси P_{min} составляет 4 кПа. Вообще для зажигания серий искр концентрационная область распространения пламени при пониженных давлениях оказывается заметно шире, чем в случае зажигания единичной искрой.

В работах [7, 8] были измерены концентрационные пределы распространения пламени в смесях пропан–воздух при давлениях 0.53–92 кПа. Опыты проводились в вертикальном реакционном сосуде диаметром 50 мм и высотой 150 см. Смеси зажигали искрой с искровым промежутком между электродами в 2 мм. Было найдено, что с увеличением энергии искры до 2 Дж величина P_{min} уменьшается, а при дальнейшем увеличении энергии до 8 Дж значение P_{min} остается постоянным.

В работе [9] изучено зажигание метановоздушных смесей при пониженных давлениях различными источниками зажигания. Опыты проводились в камере объемом 360 см³ с использованием источников зажигания в виде электрической искры и плазменной струи с энергиями соответственно 120 мДж и 2.7 Дж. Найдено, что при использовании плазменной струи концентрационная область распространения пламени получается существенно более широкой в основном за счет богатых смесей. Величина P_{min} составляет около 2 кПа для плазменной

струи и искры с энергией 2.7 Дж и 7 кПа для искры с энергией 120 мДж.

В работе [10] выполнены экспериментальные исследования по определению концентрационных пределов распространения пламени и некоторых других характеристик горения при пониженных давлениях (0.25–100 кПа) и повышенных температурах (от 20 до 150 °С) для паров этанола, циклогексана и изопропанола. Концентрационные пределы определялись на установке с реакционным сосудом диаметром 100 мм и высотой 900 мм. Смеси зажигали электрической искрой мощностью 10 Вт и длительностью 0.5 с. В качестве критерия распространения пламени использовали факт отрыва фронта пламени от электродов зажигания.

В работе [11] проведено экспериментальное определение концентрационных пределов распространения пламени в газоздушных смесях (горючие газы – метан, оксид углерода, водород) при пониженных давлениях (в диапазоне от 0.5 до 100 кПа). Опыты проводили в реакционных сосудах объемом 53 и 100 дм³. Определены значения P_{min} для различных параметров источника зажигания (дугового разряда). Энергия зажигания составляла до 30 Дж. Найдено, что предельная величина давления, при котором возможно распространение пламени, определяется не размером реакционного сосуда, а характеристиками источника зажигания.

В работе [12] показано снижение ингибирующей способности галогенированных углеводородов по отношению к этиленовоздушному пламени при уменьшении давления от 100 до 17 кПа.

В работе [13] определены концентрационные пределы распространения пламени в водородно-кислородных смесях при температурах от 77 до 290 К. Опыты проводили в реакционном сосуде в виде вертикальной трубы диаметром 65 мм и высотой 450 мм. Энергию зажигания варьировали в диапазоне от 1.5 до 36 Дж. Найдено, что в диапазоне концентраций водорода от 55 до 75 об. % и температуре 77 К минимальное давление, при котором возможно распространение пламени, составляет 20–21 кПа.

В работе [14] определены концентрационные пределы распространения пламени в водородно-кислородных смесях при комнатной температуре. Опыты проводили в реакционном сосуде в виде вертикальной трубы диаметром 54 мм и высотой 550 мм. Энергия зажигания составляла от 0.2 до 32 Дж. Найдено, что минимальное давление, при котором возможно распространение пламени, составило 6.6 кПа. Показано, что в диапазоне давлений от 26 до 100 кПа концентрационные пределы распространения пламени не зависят от давления.

Из приведенного выше краткого анализа следует, что в области низких давлений существенно

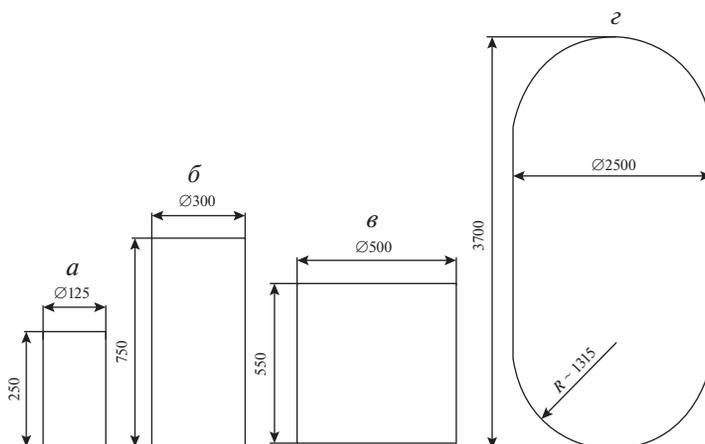


Рис. 1. Размеры использованных реакционных сосудов (в мм).

изменяются условия возникновения и распространения пламени. При этом определяющими параметрами являются размеры реакционного сосуда и величина энергии зажигания. Однако ни в одной из известных авторам работ не был обоснован выбор этих параметров, что может вызвать сомнение в достоверности полученных результатов.

Настоящая работа посвящена экспериментальному изучению предельных условий горения водорода, метана и пропана в смесях с воздухом и кислородом при давлениях ниже атмосферного в реакционных сосудах разных размеров при различных величинах энергии зажигания.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Все реакционные сосуды, за исключением наименьшего, имели смотровые окна, выполненные из оргстекла. При проведении экспериментов в реакционных сосудах типа “а”, “б” и “в” для приготовления газовых смесей использовали смеситель (объемом $V = 0.025 \text{ м}^3$) с механическим перемешиванием газов, а в сосуде “г” — смеситель ($V = 0.5 \text{ м}^3$) с конвективным перемешиванием (рис. 1).

Газовые смеси готовили по парциальным давлениям в предварительно отвакуумированных до остаточного давления 13–26 Па смесителях. Дозировку горючего компонента смеси осуществляли по мановакууметру. Реакционный сосуд вакуумировали до указанных выше давлений и проводили его многократную (не менее 5 раз) продувку приготовленной смесью. Состав исходных смесей контролировали методом хроматографического анализа проб, отбираемых из смесителя. Расхождение в концентрациях горючего в различных пробах не превышало 0.15 об.%. Начальное давление в реакционном сосуде измеряли вакуумметром (при рабочих давлениях от 660 Па и ниже) и

ртутным манометром (при рабочих давлениях выше 660 Па). При этом погрешность измерения давления от значения 660 Па и ниже не превышала 13 Па, а выше 660 Па — 133 Па. Смеси зажигали пережиганием нихромовой проволоки диаметром 0.0005 м и длиной 0.03 м в нижней части сосуда. Напряжение для пережигания проволоки подавали от батареи конденсаторов. Величина погрешности измерения энергии зажигания составляла 3.5 Дж для значений энергии до 60 Дж и 10 Дж для больших значений энергии. Максимальное давление взрыва в сосуде в результате горения регистрировали датчиком давления с записью сигнала на осциллографе. Абсолютная погрешность измерения составляла 0.4%. Постоянная времени датчика не превышала 50 мс. Распространение пламени до верхней части сосуда фиксировали визуально и вольфрам-рениевыми термопарами диаметром 10 мкм с записью на осциллографе, а также путем скоростной киносъемки. За критерий распространения пламени при определении смесей предельного состава и минимального давления P_{min} принимали распространение пламени до верха реакционного сосуда.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследований предельных условий горения водородовоздушных и водородокислородных смесей в сосудах диаметрами от 0.3 до 2.5 м при энергии зажигания 50 Дж представлены на рис. 2. Кривые, ограничивающие концентрационные области распространения пламени, носят U-образный характер. Понижение начального давления приводит к смыканию нижнего и верхнего концентрационных пределов. Минимальное давление, при котором возможно распространение пламени для водородовоздушных смесей, составило

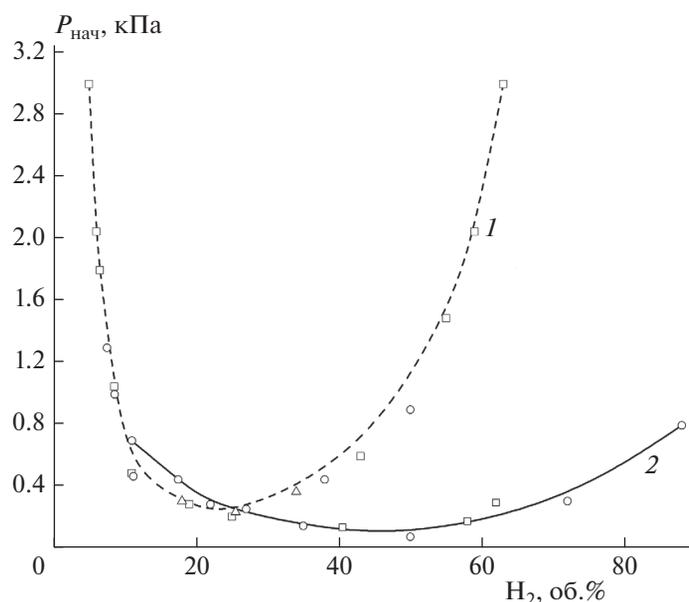


Рис. 2. Концентрационная область распространения пламени водорода в воздухе и в кислороде при давлениях ниже атмосферного и энергии зажигания 50 Дж: 1 — воздушные смеси, 2 — кислородные смеси; Δ — сосуд б, \square — сосуд в, \circ — сосуд г (см. рис. 1).

0.3 кПа, а для водородокислородных — 0.076 кПа для изученных реакционных сосудов.

Значения P_{min} , полученные для смесей водорода с воздухом и кислородом в малоразмерных реакционных сосудах другими авторами, как правило, были существенно выше, чем измеренные в данной работе. Например, для водородокислородной смеси P_{min} составляет 0.66 кПа [13, 14].

На рис. 3 показана кинограмма распространения пламени по водородовоздушной смеси в реакционном сосуде диаметром 0.5 м при начальном давлении 0.37 кПа. Возникший пламенный очаг, увеличиваясь в размерах, достигает верхней части реакционного сосуда. При этом диаметр очага на начальной стадии горения составляет около 0.11 м, что значительно меньше диаметра сосуда. Это говорит о том, что размеры данного реакционного сосуда не являются критическими для распространения пламени.

Характерной особенностью горения является то, что интервалы давлений и концентраций, в которых осуществляется переход от горючей смеси к негорючей, относительно невелики и составляют 0.04–0.05 кПа по давлению и менее 0.5 об. % по концентрации. В то же время для атмосферного и более высоких давлений разными авторами [15–17] было показано существование концентрационных зон со стороны обоих пределов, где наблюдалось неполное сгорание смеси. Кроме того, пламя по таким смесям может распространяться только снизу вверх. Считается, что эти особенности обусловлены влиянием естествен-

ной конвекции. В области низких давлений роль естественной конвекции становится менее существенной, и, как показано в работе [18, 19], уже при давлениях 0.93 кПа внешние признаки ее (конвективно всплывающий очаг пламени) практически отсутствуют. Однако визуальные наблюдения и кинограмма процесса распространения пламени (рис. 3) свидетельствуют о том, что незначительное влияние конвекции имеет место и при давлениях 0.25–0.30 кПа. Тем не менее при этих и более низких значениях давления естественная конвекция теряет свою существенную роль в процессе распространения пламени в отличие от того, что наблюдается при атмосферном давлении. Возможно, этим обстоятельством вызвано существование узких переходных зон от горючей смеси к негорючей при низких давлениях.

Результаты экспериментов по определению концентрационной области распространения пламени и минимальных давлений смесей метана и пропана в воздухе и в кислороде представлены на рис. 4 и 5 соответственно. Величины P_{min} для смесей метана в воздухе и в кислороде составили 0.706 и 0.093 кПа, а для аналогичных смесей пропана — 0.666 и 0.08 кПа соответственно. Значения минимального давления для метанокислородных и пропанокислородных смесей незначительно отличаются от P_{min} для водородокислородной смеси.

На рис. 6 представлены экспериментальные данные по минимальным давлениям для водородовоздушных и водородокислородных смесей

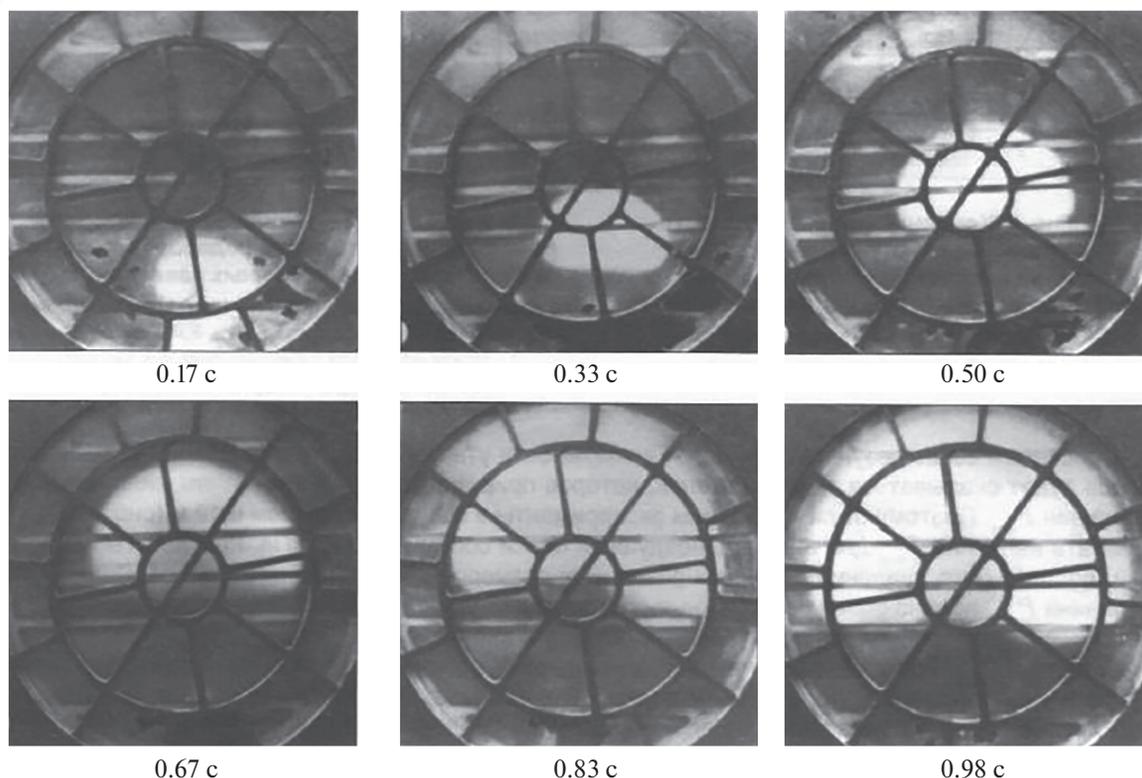


Рис. 3. Распространение пламени в стехиометрической водородовоздушной смеси при начальном давлении 0.37 кПа (под кадрами указаны моменты времени, для которых проводили киносъемку пламени).

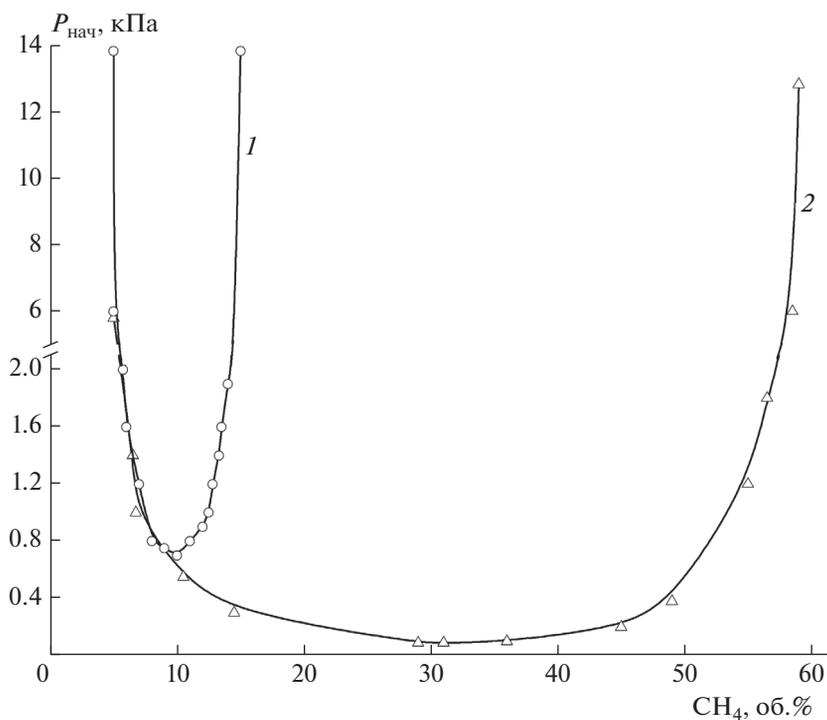


Рис. 4. Концентрационные области распространения пламени метана в воздухе и в кислороде при давлениях $P_{нач}$ ниже атмосферного и энергии зажигания 185 Дж: 1 – смеси метана с воздухом, 2 – смеси метана с кислородом; Δ – сосуд б, \circ – сосуд г (см. рис. 1).

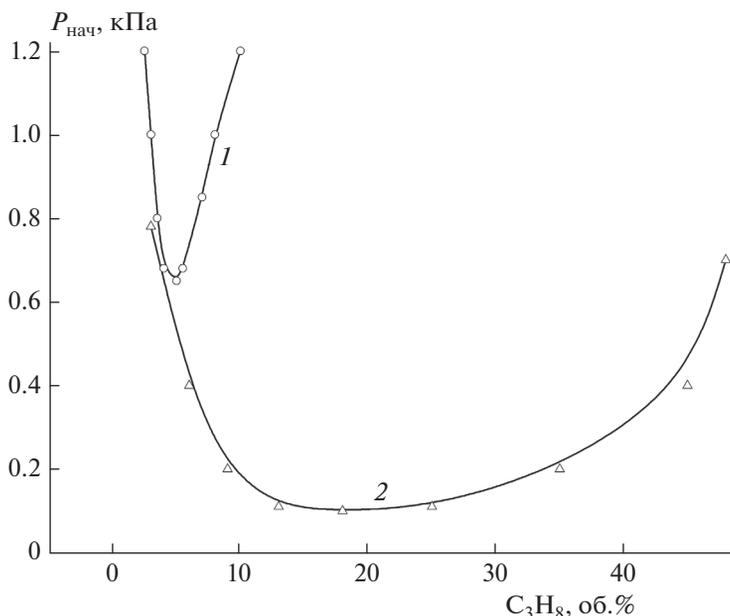


Рис. 5. Концентрационные области распространения пламени пропана в воздухе и в кислороде при давлениях $P_{нач}$ ниже атмосферного и энергии зажигания 185 Дж: 1 – смеси пропана с воздухом, 2 – смеси пропана с кислородом; Δ – сосуд б, \circ – сосуд г.

при различных энергиях источника зажигания E . Видно, что для водородовоздушных смесей увеличение энергии зажигания приводит к снижению P_{min} , которое при энергии 185 Дж составляет 0.12 кПа. Дальнейшее увеличение энергии (практически на порядок) не вызывает изменения P_{min} . В то же время для водородокислородных смесей

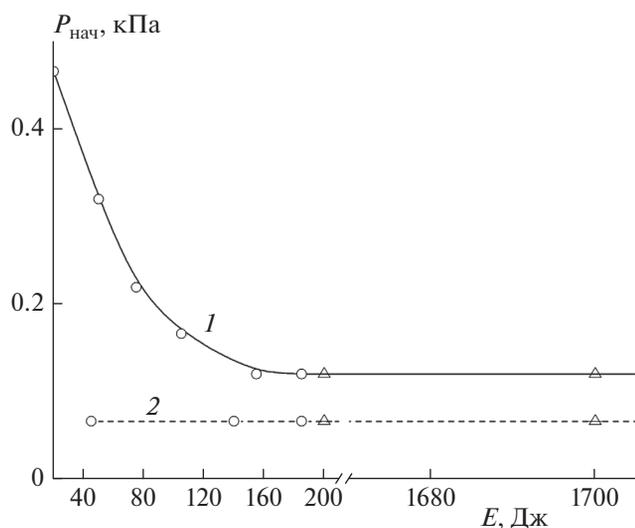


Рис. 6. Зависимость минимального давления P_{min} от энергии зажигания E для смесей водорода с воздухом и с кислородом: 1 – смеси водорода с воздухом, 2 – смеси водорода с кислородом; \circ – данная работа, Δ – результаты [5].

минимальное давление не изменяется и остается постоянным и равным 0.076 кПа при увеличении энергии, начиная от 50 Дж. Аналогичные значения P_{min} , как было показано выше, получены в работе [5]. Для водородовоздушных смесей P_{min} составило 0.12 кПа, а для водородокислородных – 0.06 кПа. Следует отметить, что при значениях энергии зажигания менее 50 Дж и дальнейшем ее уменьшении, как показано в [20], P_{min} для водородокислородной смеси существенно увеличивается. Можно предположить, что значение энергии зажигания, равное 185 Дж для водородовоздушной смеси и 50 Дж для водородокислородной смеси, является предельным, начиная с которого P_{min} перестает зависеть от E . Зависимость минимального давления от величины энергии зажигания для водородовоздушных смесей в диапазоне от 20 до 200 Дж удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением:

$$P_{min} = 3.35 \cdot 10^3 E^{-0.63},$$

где P_{min} выражено в Па, а E – в Дж.

Результаты исследований влияния энергии зажигания на минимальное давление для воздушных и кислородных смесей углеводородов приведены в табл. 1. Как и в случае водородокислородной смеси, энергия зажигания более 50 Дж не оказывает влияния на величину минимального давления кислородных смесей метана и пропана. Для воздушных смесей исследованных углеводородов увеличение E до 185 Дж приводит к уменьшению P_{min} .

Таблица 1. Значения минимальных давлений (в кПа) горючих смесей при различных энергиях зажигания

Наименование горючей смеси	Энергия зажигания, Дж		
	50	110	185
Метан + воздух	1.79	0.92	0.70
Метан + кислород	0.09	0.09	0.09
Пропан + воздух	1.67	0.84	0.67
Пропан + кислород	0.08	0.08	0.08

Дальнейшее повышение энергии не вызывает снижения P_{min} .

Интересно рассмотреть вопрос, является ли предельная по энергии зажигания величина P_{min} фундаментальной характеристикой горючей смеси и почему с ростом энергии зажигания E в опытах авторов минимальное давление перестает зависеть от энергии зажигания при высоких ее значениях (опять же в условиях проводимых авторами опытов). Для этого, используя данные работы [21], можно проанализировать условия зажигания горючей смеси электрической искрой. Согласно этим данным, для того, чтобы искра могла зажечь газ, радиус R объема, в котором температура T превышает адиабатическую температуру пламени, должен быть равен по порядку величины характерной толщине δ фронта пламени. Величина δ , согласно [21], описывается соотношением

$$\delta \sim \alpha / U_n,$$

где α — коэффициент температуропроводности газовой смеси; U_n — нормальная скорость горения этой смеси.

Величина $\alpha \sim 1/p$ (где p — давление смеси), а величина U_n относительно слабо изменяется с ростом p . Поэтому с определенной степенью приближения можно считать, что с уменьшением давления толщина фронта пламени достаточно быстро возрастает. В то же время, согласно [21], величина R относительно слабо зависит от энергии искры ($R \sim E^{1/3}$). Реально зависимость R от E , по-видимому, еще слабее, так как искра имеет ограниченный поперечный размер, сравнительно слабо увеличивающийся с ростом E . При этом величина R при больших энергиях зажигания практически перестает зависеть от E , достигая некоторого критического значения $R_{кр}$.

Таким образом, величина δ с уменьшением давления растет вплоть до значения $R_{кр}$. При дальнейшем снижении давления величина δ продолжает увеличиваться, в то время как характерный размер области, занятой газовой смесью, нагреваемой искрой, остается постоянным, т.е. нарушается условие $R \sim \delta$. Поэтому увеличение энергии искры в пределах, использованных в настоящей работе, не

приводит к снижению P_{min} , чем и обуславливается постоянство минимального давления при высоких значениях энергии зажигания. Величина P_{min} , безусловно, зависит от δ , т.е. от свойств горючей смеси, именно поэтому значения P_{min} для воздушных и кислородных смесей существенно различаются. Аналогичные соображения могут быть высказаны и в отношении критического размера реакционного сосуда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе были приведены результаты экспериментальных исследований концентрационных пределов распространения пламени в газовых смесях, в которых горючими газами являются водород, метан, пропан, а окислителем — воздух или кислород, при пониженных давлениях в реакционных сосудах различных размеров. Определены минимальные давления газовых смесей P_{min} , ниже которых распространение пламени невозможно. Показано, что значения P_{min} зависят от вида горючего и окислителя, и от энергии зажигания. Найдено, что при достаточно больших значениях энергии зажигания E величины P_{min} не зависят от E и определяются составом горючей смеси. Представлена качественная интерпретация полученных результатов на основе представлений о формировании фронта пламени при зажигании горючих газовых смесей электрической искрой.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Макеев В.И., Голиневич Г.Е., Баратов А.Н.* // Горючесть веществ и химические средства пожаротушения. Вып. 4. М.: ВНИИПО, 1973. С. 38.
2. *Esseghir M., Polymeropoulos C.E.* // Combust. and Flame. 1988. V. 73. № 1. P. 99.
3. *Elston J., Laffitte P.* // C.r. Acad. Sci. 1947. V. 225. № 25. P. 1313.
4. *Legrand J., Delbourgo R., Laffitte P.* // Ibid. 1959. V. 249. № 16. P. 1514.
5. *Thomson J.D., Enloe J.D.* // Combust. and Flame. 1966. V. 10. № 3–4. P. 393.
6. *Laffitte P., Delbourgo R.* // Proc. 4th Sympos. (Intern.) on Combust. Pittsburgh: The Combust. Inst., 1953. P. 114.
7. *Manzhos V.K., Alekseev S.G.* // Abstracts 11th Sympos. (Intern.) on Combustion Processes. Krakow: Institute of Mines, 1989. P. 86.
8. *Алексеев С.Г., Манжос В.К., Думпиев А.Л.* // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 12. С. 1599.
9. *Cote T., Ridley J.D., Clements R.M., Smy P.R.* // Combust. Sci. and Technol. 1986. V. 48. № 3–4. P. 151.
10. *Branoles E., Pawel D., Alpers J., Scheffler J.* // Proc. 9th Sympos. (Intern.) on Loss Prevention and Safety Promotion in the Process Industries. Barcelona: Associacio Enginyers Industrials de Catalunya, 1998. P. 590.

11. *Корольченко А.Я. и др.* // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 2. С. 258.
12. *Нотанн К.Н., Росс Р.* // Combust. and Flame. 1972. V. 18. № 2. P. 300.
13. *Дмитриев А.Л., Потехин Г.С.* // Процессы горения и проблемы тушения пожаров. Матер. III Всесоюз. науч.-техн. конф. М.: ВНИИПО, 1973. С. 143.
14. *Карпинский Б.В., Ксандопуло Г.И., Потехин Г.С.* // Проблемы горения и тушения пожаров. Матер. IV Всесоюз. науч.-техн. конф. М.: ВНИИПО, 1975. С. 15.
15. *Льюис Б., Эльбе Г.* Горение, пламя и взрывы в газах. М.: Мир, 1968.
16. *Янтовский С.А., Черняк М.В.* // ЖФХ. 1966. Т. XL. В. 11. С. 2899.
17. *Зельдович Я.Б.* Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука, 1984.
18. *Потякин В.И., Мелихов А.С., Иванов Б.А.* // Горение гетерогенных и газовых систем. Матер. VIII Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. М.: ИХФ АН СССР, 1985. С. 85.
19. *Furno A.L., Sapko M.J., Kuchta J.M.* // Proc. 13th Intern. Sympos. on Combust. Pittsbyrgh: The Combust. Inst., 1971. P. 593.
20. *Иванов Б.А.* Физика взрыва ацетилена. М.: Химия, 1969.
21. *Зельдович Я.Б., Воеводский В.В.* Тепловой взрыв и распространение пламени в газах. Алма-Ата: Казахский университет, 2004.