

УДК 536.461,536.462

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ НИЖНЕГО КОНЦЕНТРАЦИОННОГО ПРЕДЕЛА РАСПРОСТРАНЕНИЯ ПЛАМЕНИ ОТ НАЧАЛЬНОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Т. А. Большова, В. А. Бунев, Д. А. Князьков, О. П. Коробейничев,
А. А. Чернов, А. Г. Шмаков, С. А. Якимов

Институт химической кинетики и горения СО РАН, 630090 Новосибирск, bunev@kinetics.nsc.ru

Экспериментально и численными методами исследована зависимость нижнего концентрационного предела распространения пламени снизу вверх от начальной температуры при давлении 0.1 МПа. Показано, что правило Берджесса и Уилера, предполагающее линейную зависимость нижнего предела распространения пламени от начальной температуры с пересечением температурной оси в точке 1300 °С, не выполняется для H_2 , CH_3OH , CH_2O , CH_4 . Для этих веществ пересечение температурной оси происходит в точке 900 ± 20 °С. Оценки предела по правилу Берджесса и Уилера дают завышенные значения, тем самым не отражают истинных условий взрывобезопасности.

Ключевые слова: правило Берджесса и Уилера, нижний концентрационный предел распространения пламени, метан, водород, формальдегид, метиловый спирт, метод противоточной горелки, численное моделирование.

ВВЕДЕНИЕ

В 1911 г. опубликована статья Берджесса и Уилера [1], в которой было показано, что количество тепла, выделяющегося при сгорании смеси с концентрацией топлива, соответствующей нижнему концентрационному пределу распространения пламени ($\phi_{\text{нп}}$) при нормальных условиях (комнатная температура, давление 0.1 МПа), приблизительно постоянно. В работе [2] правило Берджесса и Уилера было уточнено (модифицированный закон Берджесса и Уилера) путем добавления энтальпии, необходимой для нагрева исходной смеси от комнатной температуры до начальной температуры, при которой определялся предел $\phi_{\text{нп}}$. Из этого правила следует, что для углеводородов парафинового ряда зависимость $\phi_{\text{нп}}$ от начальной температуры линейная и пересекает температурную ось в точке 1300 °С [2]. Эта характерная температура входит в формулы для оценки $\phi_{\text{нп}}$ при повышенных начальных темпера-

турах. В работе [2] оценку $\phi_{\text{нп}}$ для углеводородов парафинового ряда проводили по формуле $(\phi_{\text{нп}})_T = (\phi_{\text{нп}})_{25^\circ} - (\phi_{\text{нп}})_{25^\circ} \frac{T - 25}{1300 - 25}$. В работе [3] для этих же целей предложена формула $(\phi_{\text{нп}})_T = (\phi_{\text{нп}})_{25^\circ} \left(1 - \frac{T - 25}{1250}\right)$. Если известен предел не при 25 °С, а при другой температуре T_0 , в формулы вместо 25 °С необходимо поставить значение T_0 . В работе [3] нет ограничений на использование этих формул для различных типов горючих газов, несмотря на то, что уже в 1922 г. было известно, что горение аммиака не подчиняется этому правилу [4]. Нижний концентрационный предел $\phi_{\text{нп}}$ для аммиака при распространении пламени снизу вверх в трубе линейно зависит от начальной температуры T_0 , однако пересечение с температурной осью происходит в точке 1800 °С. В [5] показано, что вычисленные по модифицированному правилу Берджесса и Уилера пределы предсказывают отсутствие распространения пламени при концентрациях горючего, превышающих экспериментальные значения $\phi_{\text{нп}}$ для восемнадцати веществ. Авторы этой работы пришли также к выводу, что адиабатическая температура пламени на пределе уменьшается с ростом начальной температуры. Это противоречит работе [2], выводы которой для модифицированного правила Берджесса и Уилера основа-

Работа выполнена при частичной поддержке интеграционного проекта СО РАН с участием НАН Украины № 60 «Комплексные междисциплинарные исследования факторов генезиса и прогноза внезапных выбросов и взрывов метана в угольных шахтах России и Украины».

© Большова Т. А., Бунев В. А., Князьков Д. А.,
Коробейничев О. П., Чернов А. А., Шмаков А. Г.,
Якимов С. А., 2012.

ны на предположении постоянства температуры пламени на пределе. Таким образом, согласно [5] широко используемое модифицированное правило Берджесса и Уилера дает значительно меньшее влияние температуры на $\phi_{\text{нп}}$, чем на самом деле.

Цель работы — экспериментальное и численное исследование вопроса о применимости правила Берджесса и Уилера для $\phi_{\text{нп}}$ в более широком диапазоне начальных температур по сравнению с [5] и для различных классов горючих газов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ $\phi_{\text{нп}}$

Правило Берджесса и Уилера проверялось по экспериментальным данным, полученным в стандартной вертикальной трубе диаметром 5 см и длиной 150 см с зажиганием снизу [2]. Естественно, что для распространения пламени в трубе сверху вниз температура в точке пересечения зависимости $\phi_{\text{нп}}(T_0)$ с температурной осью должна превышать 1300 °С [2]. Это связано с тем, что значение нижнего концентрационного (по объему) предела при распространении пламени сверху вниз приблизительно на 1 % об. выше, чем при распространении пламени снизу вверх. Поэтому при проверке правила Берджесса и Уилера другими методами, которые используются в настоящей работе, необходимо убедиться, что эти методы дают результаты, близкие к полученным стандартным методом.

Метод сферического сосуда с центральным поджиганием

Для определения $\phi_{\text{нп}}$ широко используется экспериментальная установка, главным элементом которой является сферический сосуд с центральным поджиганием [5]. В настоящей работе объем сосуда составлял 3 л. Смесь готовили в отдельном сосуде при низких температурах. Затем с помощью электромагнитного клапана смесь перепускали в нагретый сосуд и там через определенный промежуток времени поджигали электрической искрой. Такая процедура позволяет избежать окисления топлива во время приготовления смеси при высоких температурах до момента поджигания. Считалось, что пламя распространяется по смеси, если после поджигания в сосуде давление подни-

мается более чем на 0.01 МПа. Предел определялся с точностью ± 0.1 % об. Экспериментальные данные показали, что значение $\phi_{\text{нп}}$, полученное таким образом, соответствует пределу, установленному стандартным методом.

Метод противоточной горелки

Пламена на противотоках называют растяженными. Они характеризуются градиентом скорости во фронте пламени, который может быть оценен как отношение скоростей потоков к расстоянию между трубками горелки, из которых вытекают потоки навстречу друг другу. Градиент скорости обратно пропорционален времени пребывания молекул в зоне химических реакций в пламени. При увеличении скоростей встречных потоков, а значит, и градиента скорости уменьшается время пребывания. Условием гашения пламени является равенство времени пребывания молекул и характерного времени химических реакций в пламени. Это условие и определяет максимальный градиент скорости (или градиент скорости при гашении пламени), который возможен в пламени того или иного состава.

Методика определения $\phi_{\text{нп}}$ для пламени предварительно перемешанной горючей смеси методом противоточной горелки подробно описана в [6, 7]. Суть метода заключается в нахождении зависимости градиента скорости при погасании (K_{ext}) пламени от концентрации горючего в смеси. Экстраполяция полученных зависимостей до нулевого значения градиента скорости при погасании позволяет определить концентрационные пределы распространения пламени в отсутствие эффектов растяжения и при минимальных потерях тепла в окружающую среду.

Экспериментальная установка для определения $\phi_{\text{нп}}$ указанным методом представляет собой горелку со встречными потоками, которая оснащена системой подачи газов, позволяющей увеличивать потоки дискретно с небольшим шагом (≈ 0.125 % от максимальной скорости потока через горелку). При приближении к условиям гашения перед каждым последующим шагом увеличения скорости потока выдерживается временной интервал ≈ 15 с, чтобы исключить возможность случайных погасаний.

В начальный момент времени, когда скорости потоков относительно малы, в пространстве между трубками горелки наблюдаются

два пламени в виде светящихся дисков. Увеличение скоростей потоков свежей смеси приводит к сближению пламен (светящихся дисков), а при приближении к условиям погасания они сливаются в один светящийся диск.

Метод численного моделирования $\phi_{\text{нп}}$ для противоточной горелки

Методика определения $\phi_{\text{нп}}$ методом численного моделирования аналогична экспериментальной: рассчитывалась зависимость градиента скорости при гашении пламени K_{ext} от концентрации горючего в смеси и затем экстраполировалась к значению $K_{\text{ext}} = 0$ [7]. Использовался пакет программ CHEMKIN-II и OPPDIF [8] (Sandia National Laboratory, USA). Программа OPPDIF определяет профили температуры и концентраций компонентов пламени в модели пламени на встречных потоках. Модуль OPPDIF не позволяет вариацией потоков находить условия погасания пламени, поэтому в настоящей работе применен прямой подход, основанный на пошаговом увеличении скоростей встречных потоков. Решение находилось для малых скоростей потоков и условий, при которых пламя заведомо существует. Значение обеих скоростей потоков из трубок горелки и шаги их приращений принимались одинаковыми. Для ускорения расчета условий гашения пламени при заданном составе горючей смеси использовалась компьютерная программа, разработанная на языке Perl, которая позволяла автоматизировать процесс внесения изменений во входной файл, запуск программы OPPDIF и извлечение данных из выходного файла.

Методом моделирования определены значения $\phi_{\text{нп}}$ для метановоздушной смеси при различных начальных температурах. Для проведения расчетов применен механизм GRI-Mech 3.0 [9], разработанный для горения легких углеводородов ($C_1 \div C_3$). Он включает 325 элементарных стадий для 53 элементов. Механизм GRI-Mech 3.0 оптимизирован для описания горения природного газа в диапазоне температур 1000 \div 2500 К, давлений 10 Торр \div 0.1 МПа, коэффициента избытка топлива 0.1 \div 5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости $\phi_{\text{нп}}$ от начальной температуры T_0 для метанола и

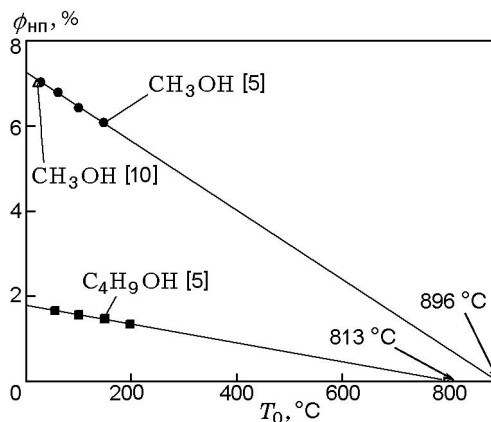


Рис. 1. Зависимость $\phi_{\text{нп}}(T_0)$ для смесей метанола и бутанола с воздухом [5]

бутанола. Эксперименты выполнены в сферическом сосуде с зажиганием в центре. Точки соответствуют данным таблицы из работы [5]. Сравнение со стандартными данными из [10] показывает, что экспериментальные результаты в таблице работы [5] соответствуют $\phi_{\text{нп}}$ при распространении пламени снизу вверх в стандартных трубах. Прямые проведены по результатам обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Для метанола линия пересекает температурную ось в точке $T = 896$ °C, для бутанола — в точке $T = 813$ °C. Эти значения отличаются от точки $T = 1300$ °C, определенной по правилу Берджесса и Уилера, на 400 \div 500 °C. Различие достаточно большое, чтобы объяснить его экспериментальной погрешностью.

На рис. 2 представлены приведенные в [11] данные по $\phi_{\text{нп}}$ для метановоздушных смесей, полученные в экспериментах в трубах при распространении пламени сверху вниз. Видно, что прямая линия пересекает температурную ось при ≈ 1300 °C. Эти результаты получены в 1913, 1916 и 1918 гг. и должны были бы поставить под сомнение справедливость правила Берджесса и Уилера, потому что пересечение температурной оси происходит в точке, которая правилом приписывалась случаю распространения пламени снизу вверх. Из рис. 2 следует, что прямая линия для $\phi_{\text{нп}}$ при распространении пламени снизу вверх должна пересекать температурную ось в точке значительно ниже значения 1300 °C. И это также противоречит правилу Берджесса и Уилера.

На рис. 3 приведены экспериментальные данные для метанола, водорода и формальдеги-

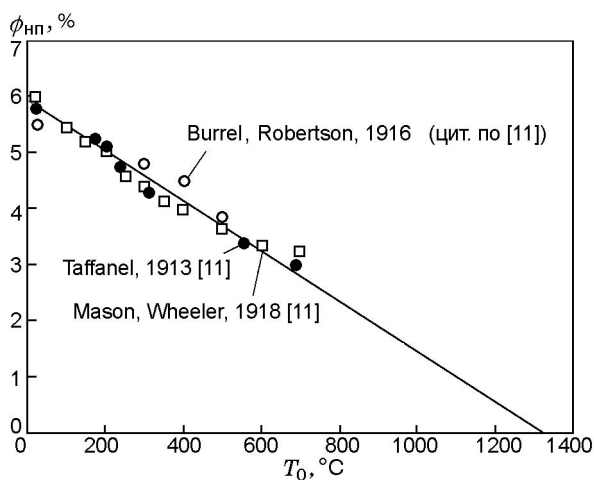


Рис. 2. Зависимость $\phi_{\text{нп}}(T_0)$ для смесей метана с воздухом, полученная в вертикальных трубах при распространении пламени сверху вниз (по [11])

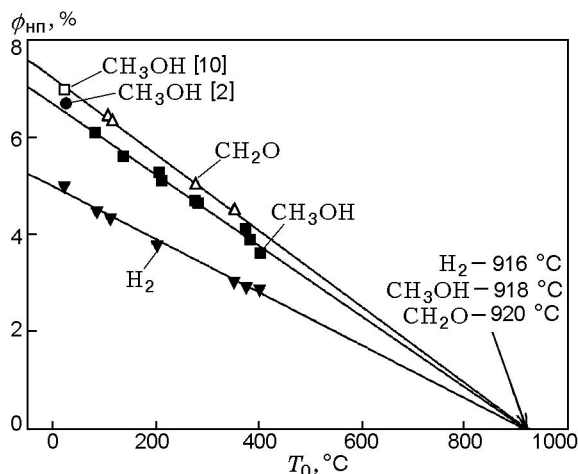


Рис. 3. Зависимость $\phi_{\text{нп}}(T_0)$ для смесей водорода, метанола и формальдегида с воздухом (метод сферического сосуда)

да, полученные стандартным методом в трубе [10] и методом сферического сосуда. Справочные данные для метилового спирта из [2, 10] при нормальных условиях близки к полученным в данной работе пределам, т. е. последние соответствуют пределам при распространении пламени снизу вверх в стандартных условиях. Прямые построены в соответствии с результатами обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Видно, что пределы для H_2 , CH_3OH и CH_2O линейно зависят от начальной температуры, но эти линии пересекают температурную ось в точках

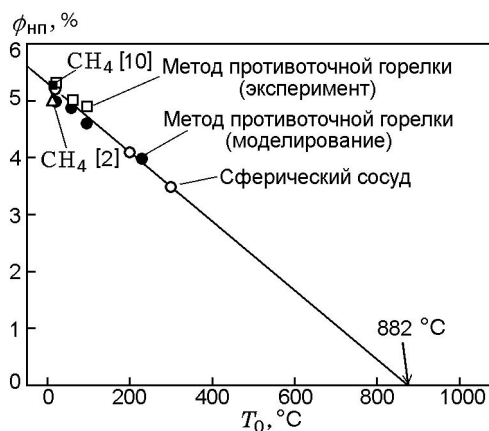


Рис. 4. Зависимость $\phi_{\text{нп}}(T_0)$ для смесей метана с воздухом, установленная методом противоточной горелки, численным моделированием и методом сферического сосуда

916 °C (водород), 918 °C (метанол), 920 °C (формальдегид). Эти значения сильно отличаются от значения, определенного по правилу Берджесса и Уилера ($T = 1300$ °C), и близки к данным для метилового спирта, полученным в [5] для меньшего диапазона начальных температур.

На рис. 4 представлены данные по $\phi_{\text{нп}}$ для метана, установленные нами методом противоточной горелки, численным моделированием и методом сферического сосуда с центральным зажиганием, а также справочные данные из [2, 10]. Сравнение наших результатов с данными стандартного метода трубы с нижним зажиганием показало, что все эти методы дают близкие значения. Прямая проведена в соответствии с результатами обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов. Учитывались все точки, в том числе и рассчитанные по модели. Видно, что и в этом случае линия пересекает температурную ось в точке $T = 882$ °C, а не в точке $T = 1300$ °C. Значения пределов, полученные методом моделирования, хорошо согласуются с экспериментальными данными. Это позволяет утверждать, что используемая кинетическая схема окисления метана GRI-Mech 3.0 и сам метод адекватно описывают предельные условия распространения пламени не только при нормальных условиях по температуре и давлению, но и при повышенных температурах.

Данные [5] по зависимости $\phi_{\text{нп}}(T_0)$ для 18 веществ показывают, что в формулах работ [2, 3] должна использоваться температура не

1300 или 1250 °С. Как следует из анализа данных [5] по $\phi_{\text{нп}}$, предел линейно зависит от начальной температуры, однако линии пересекают температурную ось в точках от 547 °С (5-*o*-tolyl-2-pentene) до 896 °С (метанол), таким образом максимальное значение характерной температуры равно 896 °С, минимальное — 547 °С. Максимальные значения относятся к веществам с чистотой более 99 % и далеки от значения 1300 °С, которое предлагается правилом Берджесса и Уилера для оценки $\phi_{\text{нп}}$ при повышенных температурах. Минимальные значения относятся к веществам, содержащим примеси. Роль примесей в [5] не исследована. Ясно, что при наличии примеси в исследуемом веществе речь может идти о многокомпонентном горючем. Вполне возможно, что эти примеси при увеличении начальной температуры будут оказывать все большее влияние за счет увеличения количества испаренного вещества (или веществ) примеси, за счет неконтролируемого роста коэффициента избытка топлива. Роль этих примесей (до 2 %) необходимо исследовать. Если эксперименты [5] вначале проводили при низких начальных температурах, а затем ее повышали, то естественно предположить, что при низких температурах примесь могла не перейти в газовую фазу и осесть на стенках сосуда. Накапливаясь там от эксперимента к эксперименту, примесь при более высоких начальных температурах могла способствовать значительному повышению коэффициента избытка топлива и тем самым снизить предел $\phi_{\text{нп}}$ для основного исследуемого вещества. Возможно поэтому для веществ без примесей пересечение с температурной осью получается при более высоких температурах. Еще раз подчеркнем, что данные [5] не дают значений выше 896 °С. Наши данные для водорода, метилового спирта, формальдегида и метана, полученные разными экспериментальными методами и численным моделированием в достаточно большом диапазоне начальных температур, указывают на то, что предел $\phi_{\text{нп}}$ линейно зависит от температуры. Линия пересекает температурную ось не в точке 1300 °С, что соответствует модифицированному правилу Берджесса и Уилера, а в точке 900 ± 20 °С.

Обработка экспериментальных данных по пределам для некоторых веществ, приведенных в [12], показывает, что нижний концентрационный предел с ростом начальной температуры уменьшается по линейному закону, однако

Вещество	Диапазон температур, °С	Характерная температура, °С	Источник
Метилэтилкетон	21 ÷ 200	500	[12]
Гексан	20 ÷ 200	558	[12]
Циклогексан	21 ÷ 200	600	[12]
Бензол	21 ÷ 300	722	[12]
Метанол	21 ÷ 300	811	[12]
Бутанол	55 ÷ 197	813	[5]
Толуол	100 ÷ 300	825	[12]
Этанол	21 ÷ 300	864	[12]
Метан	20 ÷ 300	878	Данные авторов
Метанол	28 ÷ 147	896	[5]
Метанол	80 ÷ 400	918	Данные авторов
Формальдегид	105 ÷ 350	920	Данные авторов
Водород	20 ÷ 400	916	Данные авторов
Аммиак	18 ÷ 450	1815	[4]

линия пересекает температурную ось при различных значениях температуры (см. таблицу). Наблюдается разброс от 500 до 1800 °С. Однако ни один из приведенных примеров не дает значения, близкого к 1300 °С. Поэтому применять правило Берджесса и Уилера для оценки пределов при повышенных температурах нельзя, в частности, и для углеводородов парафинового ряда. Эти оценки не отражают реальных условий взрывобезопасности, так как правило завышает значения нижнего концентрационного предела.

ВЫВОДЫ

Полученные нами разными методами экспериментальные зависимости $\phi_{\text{нп}}$ от начальной температуры показывают, что значения $\phi_{\text{нп}}$ линейно уменьшаются с ростом начальной температуры в диапазоне 20 ÷ 400 °С. Пересечение этой зависимости с температурной осью происходит не при 1300 °С, что следует из правила Берджесса и Уилера, а при гораздо более низкой температуре — 900 ± 20 °С. Этот результат достаточно важен, поскольку вычис-

ленные по правилу Берджесса и Уилера нижние концентрационные пределы распространения пламени имеют завышенные по сравнению с экспериментом значения и не отражают истинных условий взрывобезопасности. Рекомендованные в [2, 3] формулы для расчета $\phi_{\text{нп}}$ при повышенных температурах применять нельзя. Для каждого вещества необходимо использовать свое значение характерной температуры.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Burgess M. J., Wheeler R. V.** The lower limit of inflammation of mixtures of the parafin hydrocarbons with air // *Trans. Chem. Soc.* — 1911. — V. 99. — P. 2013–2030.
2. **Zabetakis M. G.** Flammability characteristics of combustible gases and vapors // *Bull. 627, U. S. Bureau of Mines.* — 1965.
3. **Пожарная безопасность. Взрывобезопасность: справочник.** — М.: Химия, 1987.
4. **White A. G.** Limit for the propagation of flame at various temperatures in mixtures of ammonia with air and oxygen // *J. Chem. Soc. Trans.* — 1922. — V. 121. — P. 1688–1695.
5. **Rowley J. R., Rowley R. L., Wilding W. V.** Experimental determination and re-examination of the effect of initial temperature on the lower flammability limit of pure liquids // *J. Chem. Eng. Data.* — 2010. — V. 55. — P. 3063–3067.
6. **Law C. K., Zhu D. L., Yu G.** Propagation and extinction of stretched premixed flames // *Proc. Combust. Inst.* — 1986. — P. 1419–1426.
7. **Князьков Д. А., Якимов С. А., Коробейничев О. П., Шмаков А. Г.** Влияние добавок триметилфосфата на концентрационные пределы распространения пламени предварительно перемешанной метановоздушной смеси // *Физика горения и взрыва.* — 2008. — Т. 44, № 1. — С. 12–21.
8. **Lutz A. E., Kee R. J., Grcar J. F., Rupley F. M.** OPPDIF: A Fortran Program for Computing Opposed-Flow Diffusion Flames. — Sandia National Laboratories, 1996.
9. **Smith G. P., Golden D. M., Frenklach M., Moriarty N. W., Eiteeneer B., Goldenberg M., Bowman C. T., Hanson R. K., Song S., Gardiner W. C., Jr., Lissianski V. V., Qin Z.** http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/. — 2000.
10. **Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справочник / ред. А. Н. Баратов, А. Я. Корольченко и др.** — М.: Химия, 1990.
11. **Mason W., Wheeler R. V.** The effect of temperature and of pressure on the limits of inflammability of mixtures of methane and air // *J. Chem. Soc. Trans.* — 1918. — V. 113. — P. 45–57.
12. **Coward H., Jones G. W.** Limits of flammability of gases and vapors // *Bull. 508 Bureau of Mines, United States Government office, Washington.* — 1962.

Поступила в редакцию 30/III 2011 г.