УДК 536.463:614.83:662.611.25

А.В. Бабурин, И.Р. Бегишев
(Академия ГПС МЧС России; e-mail: pozharnik@mtu-net.ru)

ПАРАМЕТРЫ ВЗРЫВНОГО ГОРЕНИЯ ПРОПАН-БУТАНОВЫХ СМЕСЕЙ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ КИСЛОРОДА И ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Исследованы параметры взрывного горения пропан-бутановых смесей в воздухе и в окислительной среде (O_2 + CO_2). Даны рекомендации по взрывозащите камер сгорания углеводородных газов для искусственной окислительной среды.

Ключевые слова: горение, скорость нарастания давления взрыва, искусственная окислительная среда.

A.V. Baburin, I.R. Begishev

PARAMETERS OF THE EXPLOSIVE COMBUSTION OF PROPANE-BUTANE MIXTURES IN AN OXIDATION MEDIUM OF OXYGEN AND CARBON DIOXIDE

The parameters of explosive combustion of the propane-butane mixtures in an air and in an oxidation medium (O_2 + CO_2) was investigated. Recommendations on the explosion safety of combustion chambers for artificial oxidizing medium introduced.

Key words: burning, rate of explosion pressure rise, artificial oxidizing medium.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 24 февраля 2014 г.

Введение

Основным парниковым газом, оказывающим существенное влияние на климатические изменения на Земле, является диоксид углерода CO_2. Источники выбросов CO_2 – это в основном топливные установки, в которых происходит сгорание углеводородных горючих.

Значительного сокращения выбросов диоксида углерода можно достигнуть, если сжигать углеводородные топлива не в атмосфере воздуха, а в ***искусственной окислительной среде***, представляющей собой ***смесь кислорода*** с балластным CO_2 [1]. При таком способе сжигания углеводородов, охлажденные продукты горения после конденсации паров воды будут содержать практически только диоксид углерода, который легко утилизировать и использовать для различных целей, в том числе и для самого процесса сжигания.

Для создания новой технологии сжигания углеводородных топлив необходимо знание параметров их горения в искусственной окислительной среде, состоящей из кислорода и углекислого газа.

Наиболее распространёнными газообразными топливами является метан (сжатый газ) и пропан-бутановая смесь (сжиженный газ). Процесс кинетического горения метана в смеси с O_2 и CO_2 на горелке исследовался нами ранее. В работе [2] указаны составы окислительной среды (O_2 + CO_2), при которых основные параметры её горения (скорость и температура) остаются примерно

такими же, как и при горении в воздухе. По результатам наших исследований таким составом является окислительная смесь, содержащая 34-38 % (об.) кислорода и 66-62 % (об.) диоксида углерода. Применение указанных составов позволяет использовать существующие ***топливно-энергетические агрегаты (ТЭА)*** без их существенной переделки.

Однако метан и пропан-бутановая смесь являются не только горючими, но и взрывоопасными газами, способными к детонационному горению, особенно в смеси с кислородом. В смеси с воздухом концентрационные пределы распространения пламени для метана составляют 5,3-14,1 %(об.), а пределы детонационного горения – 6,3-13 % (об.). В смеси с кислородом эти пределы расширяются и составляют соответственно 5,1-61 и 10-60 %(об.) [3, 4].

Так как окислительные смеси с CO_2 требуют для сохранения параметров горения большего количества кислорода, по сравнению с его содержанием в воздухе, то можно ожидать, что параметры взрывного горения тоже будут отличаться, а это потребует перерасчёта и внесения изменений в системы противовзрывной защиты топливной аппаратуры и установок.

1. Методика исследования параметров взрывного горения

Для исследования параметров взрывного горения использовалась установка, представляющая собой вакуумируемый сосуд цилиндрической формы, оснащенный датчиком давления КРТ-9, термопарами, компьютеризованным измерительным комплексом и вакуумметром для определения количества подаваемых в сосуд компонентов. Искровой разрядник для зажигания смеси расположен с торца установки (рис. 1).

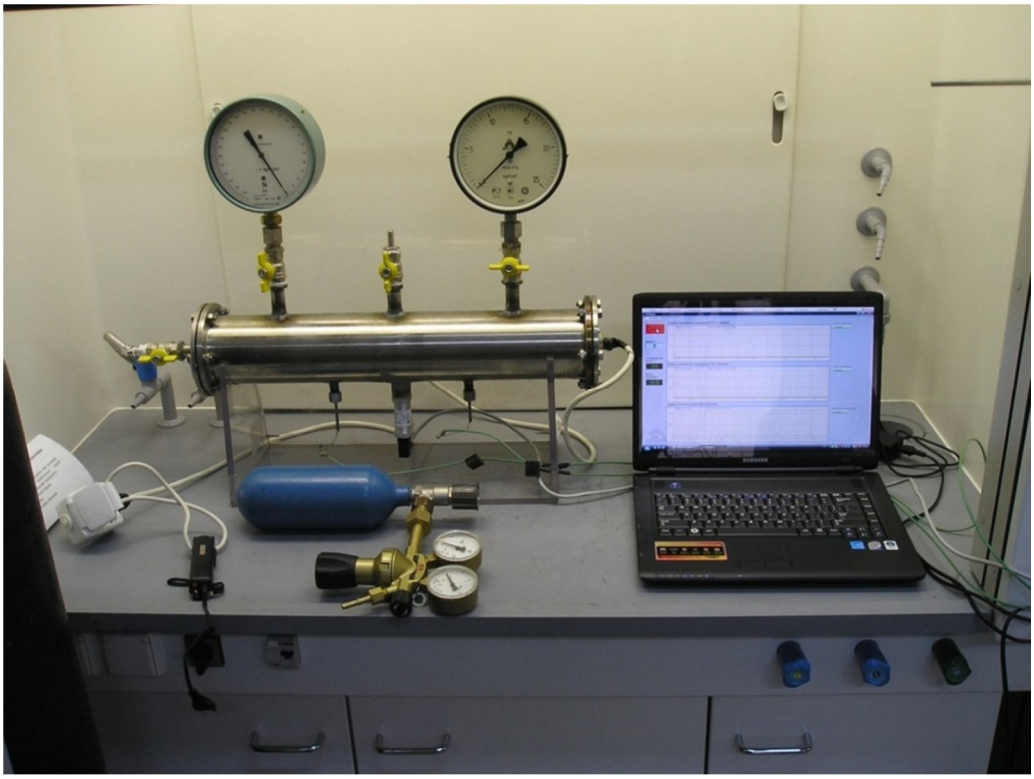

Рис. 1. Экспериментальная установка с измерительным комплексом

При проведении испытаний сосуд вакуумировался до остаточного давления не более 0,266 *кПа*, затем поочерёдно в него подавались компоненты смеси согласно парциальным давлениям. Смесь состояла из следующих компонентов: горючий газ, кислород и углекислый газ. Компонент, количество которого наибольшее, подавался последним.

Когда в реакционном сосуде создавалось требуемое для испытаний давление горючей смеси, равное одной атмосфере, закрывались все клапаны установки и сосуд выдерживался в течение пяти минут для обеспечения диффузионного перемешивания смеси. После чего искровым разрядником инициировалось зажигание смеси в сосуде.

При зажигании смеси изменение давления и температуры в сосуде записывалось регистратором динамического давления с выводом данных на компьютер. Программа регистрации позволяет считывать данные изменения давления в сосуде на пятисекундном интервале с частотой дискредитации в 1000 *Гц*.

Геометрия установки не соответствует стандартной [5]. В связи с этим получаемые результаты могут отличаться от величин, приводимых в справочниках. Однако для реальных топливно-энергетических агрегатов могут быть как раз более характерны протяжённые объёмы (трубы) и исследуя параметры горения на одной и той же установке можно с высокой степенью достоверности проводить сравнительный анализ для случая горения в воздухе и для смеси ($O_2 + CO_2$).

2. Результаты экспериментального исследования параметров взрывного горения пропан-бутановой смеси в воздухе и окислительной среде ($O_2 + CO_2$)

Пропан-бутановая смесь представляет собой сжиженный газ, хранящийся в металлических баллонах. Содержание пропана в исследуемой смеси составляло 22 %, а бутана 78 % (масс.), в пересчёте на мольные доли это составит 0,27 C_3H_8 и 0,73 C_4H_{10}.

Справочные значения концентрационных пределов воспламенения пропана в воздухе составляют 2,3-9,4 %, а в кислороде 2,3-55,0 %. Для бутана пределы соответственно равны 1,8-9,4 % в воздухе и 1,8-49,0 % в кислороде.

Пределы воспламенения смесей горючих газов определяются по правилу Ле-Шателье:

$$\varphi_{н(в)}^{см} = \frac{1}{\sum \frac{\mu_i}{\varphi_{н(в)_i}}}.$$

Согласно правилу, нижний предел для смеси, содержащей 27 % пропана и 73 % бутана в мольных долях, составит:

$$\varphi_{н}^{см} = \frac{1}{\frac{0,27}{2,3} + \frac{0,73}{1,8}} = 1,9\ \%\ (об.).$$

Верхний концентрационный предел в воздухе и в кислороде для этой смеси будет различным:

$$\varphi_{\text{в}}^{\text{см}} = \frac{1}{\frac{0,27}{9,4}+\frac{0,73}{9,1}} = 9,2\ \%\ (\text{об.})\ \text{в воздухе;}$$

$$\varphi_{\text{в}}^{\text{см}} = \frac{1}{\frac{0,27}{55}+\frac{0,73}{49}} = 50,5\ \%\ (\text{об.})\ \text{в кислороде.}$$

Запишем уравнение материального баланса процесса горения каждого компонента пропан-бутановой смеси:

$$C_3H_8 + 5\ O_2 + 5{\cdot}3,76\ N_2 \rightarrow 3CO_2 + 4\ H_2O + 5{\cdot}3,76\ N_2;$$

$$C_4H_{10} + 6,5\ O_2 + 6,5{\cdot}3,76\ N_2 \rightarrow 4CO_2 + 5\ H_2O + 6,5{\cdot}3,76\ N_2.$$

Стехиометрическая концентрация пропана в воздухе составит:

$$\varphi_{\text{стех}}^{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{n_{\text{C}_3\text{H}_8}\cdot 100}{n_{\text{C}_3\text{H}_8} + n_{\text{O}_2} + n_{\text{N}_2}} = \frac{1\cdot 100}{1+5+5\cdot 3,76} = 4,03\ \%\ (\text{об.}).$$

Аналогично найдём стехиометрическую концентрацию бутана в воздухе:

$$\varphi_{\text{стех}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{1\cdot 100}{1+6,5+6,5\cdot 3,76} = 3,13\ \%\ (\text{об.}).$$

Для смеси пропана и бутана стехиометрическая концентрация горючего в газо-воздушной смеси составит:

$$\varphi_{\text{стех}}^{\text{см}} = \varphi_{\text{стех}}^{\text{C}_3\text{H}_8}\cdot 0,27 + \varphi_{\text{стех}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}}\cdot 0,73 =$$

$$= 4,03\cdot 0,27 + 3,13\cdot 0,73 = 3,37\ \%\ (\text{об.}).$$

При сгорании этой же смеси в кислороде стехиометрические концентрации пропана, бутана и их смеси составят:

$$\varphi_{\text{стех}}^{\text{C}_3\text{H}_8} = \frac{1\cdot 100}{1+5} = 16,7\ \%\ (\text{об.});$$

$$\varphi_{\text{стех}}^{\text{C}_4\text{H}_{10}} = \frac{1\cdot 100}{1+6,5} = 13,3\ \%\ (\text{об.});$$

$$\varphi_{\text{стех}}^{\text{см}} = 16,7\cdot 0,27 + 13,3\cdot 0,73 = 14,2\ \%\ (\text{об.}).$$

В первой серии экспериментов было изучено изменение давления взрыва и скорости его нарастания от концентрации горючего при сгорании пропан-бутановой смеси в воздухе. Результаты эксперимента приведены в табл. 1.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости давления взрыва и скорости его нарастания от концентрации горючего в газо-воздушной смеси.

Таблица 1

Давление взрыва и скорость его нарастания в газовоздушной смеси

Концентрация горючего в смеси, %	**Давление взрыва, *кПа***	**Скорость нарастания давления взрыва, *кПа/с***
2,5	406,0	1707,1
3,0	385,4	2364,3
3,0	411,7	2950,0
3,5	512,1	4900,0
3,5	459,8	3950,0
3,5	459,8	4700,0
4,0	579,3	13910,0
4,0	486,3	5375,0
4,0	486,3	5583,3
4,5	571,1	19666,7
5,0	561,3	15921,4
5,0	544,5	20100,0
6,0	522,5	14150,0
6,0	523,1	18800,0
6,0	523,1	17050,0
6,5	403,2	2035,7
6,5	403,2	2120,0
7,0	391,6	1393,3
7,5	355,6	1244,0

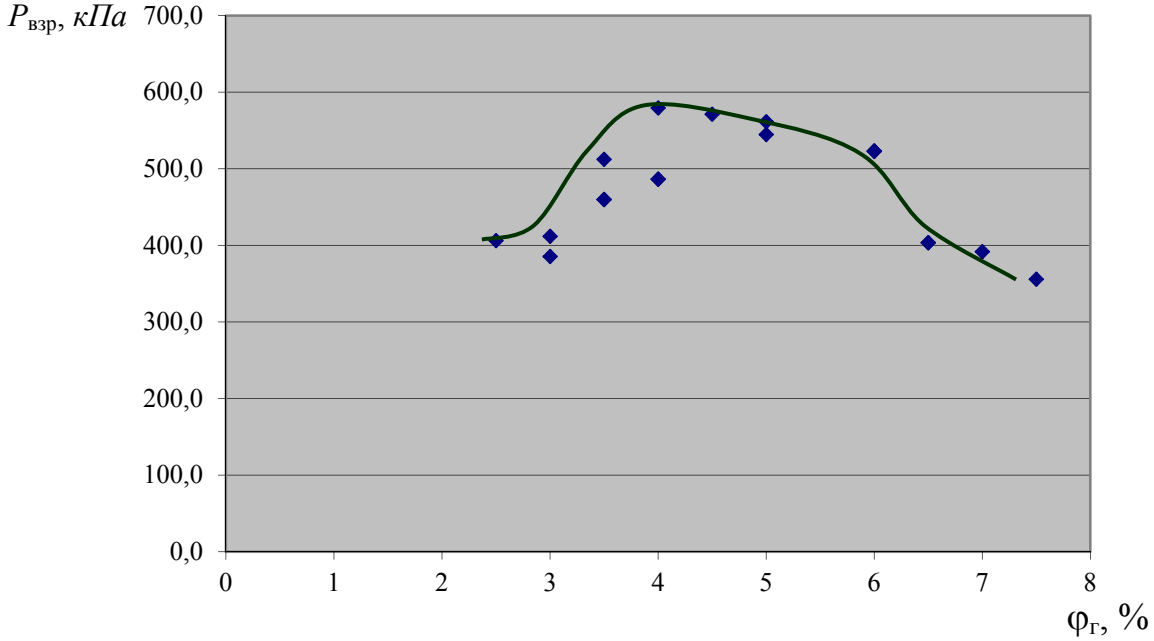

Рис. 2. Зависимость давления взрыва от концентрации горючего в смеси (0,27 C_3H_8 + 0,73 C_4H_{10}) + воздух

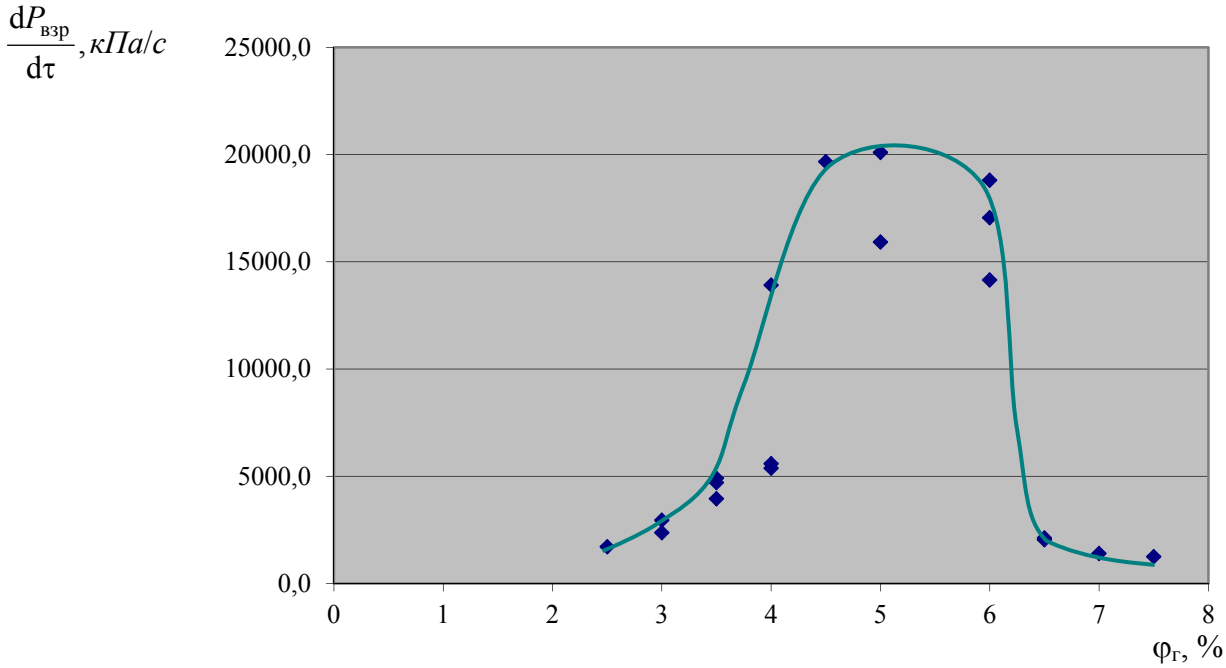

Рис. 3. Зависимость скорости нарастания давления взрыва от концентрации горючего в смеси (0,27 C_3H_8 + 0,73 C_4H_{10}) + воздух

Из анализа графиков видно, что максимальные значения $P_{взр}$ и $\left(\frac{dP_{взр}}{d\tau}\right)$ достигаются в смесях с концентрацией, значительно превышающей стехиометрическую в диапазоне 4-6 % (об.). При этом давление взрыва составляет 500-600 *кПа*, а скорость нарастания давления взрыва – 15-20 *МПа/с*. Смещение максимальных значений этих величин в сторону богатых смесей можно объяснить дополнительным "вкладом" в тепловыделение процессов пиролиза, происходящих при избытке в исходной смеси углеводорода.

В искусственной окислительной среде при изучении влияния состава окислительной среды на параметры взрывного горения пропан-бутановой смеси соотношение между горючим и кислородом сохраняли стехиометрическим. В табл. 2 приведены результаты измерений давления взрыва и скорости его нарастания в смесях с различным составом окислительной среды (O_2 + CO_2).

Таблица 2

Давление взрыва и скорость его нарастания в смеси горючего с кислородом и диоксидом углерода

Концентрация горючего в смеси, %	Концентрация O_2 в смеси, %	Концентрация CO_2 в смеси, %	$O_2/(O_2 + CO_2)$	Давление взрыва, *кПа*	Скорость нарастания давления взрыва, *кПа/с*
4,5	27,8	70,2	28,37	341,2	795,3
4,5	27,8	70,2	28,37	341,2	1375,0
5,0	30,8	64,2	32,47	524,3	12544,0
6,0	37,0	57,0	39,36	644,6	21700,0
8,0	49,4	42,6	53,70	878,0	52983,3
10,0	61,7	28,3	68,56	894,0	79777,5
12,0	74,0	14,0	84,10	818,0	96505,0
14,0	86,4	0	100,0	784,0	64585,0

На основании полученных данных построены зависимости давления взрыва и скорости его нарастания от концентрации кислорода в окислительной среде (O_2 + CO_2), представленные на рис. 4 и 5. С увеличением концентрации кислорода величины $P_{взр}$ и $\frac{dP_{взр}}{d\tau}$ растут.

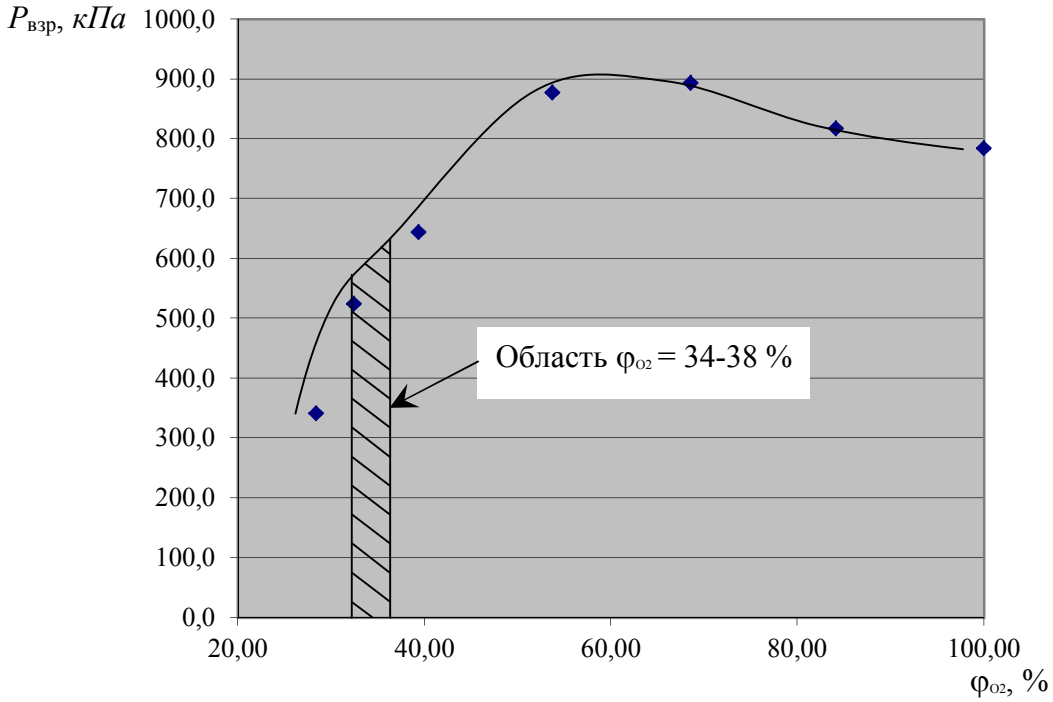

Рис. 4. Зависимость давления взрыва от содержания кислорода в окислительной среде (O_2 + CO_2)

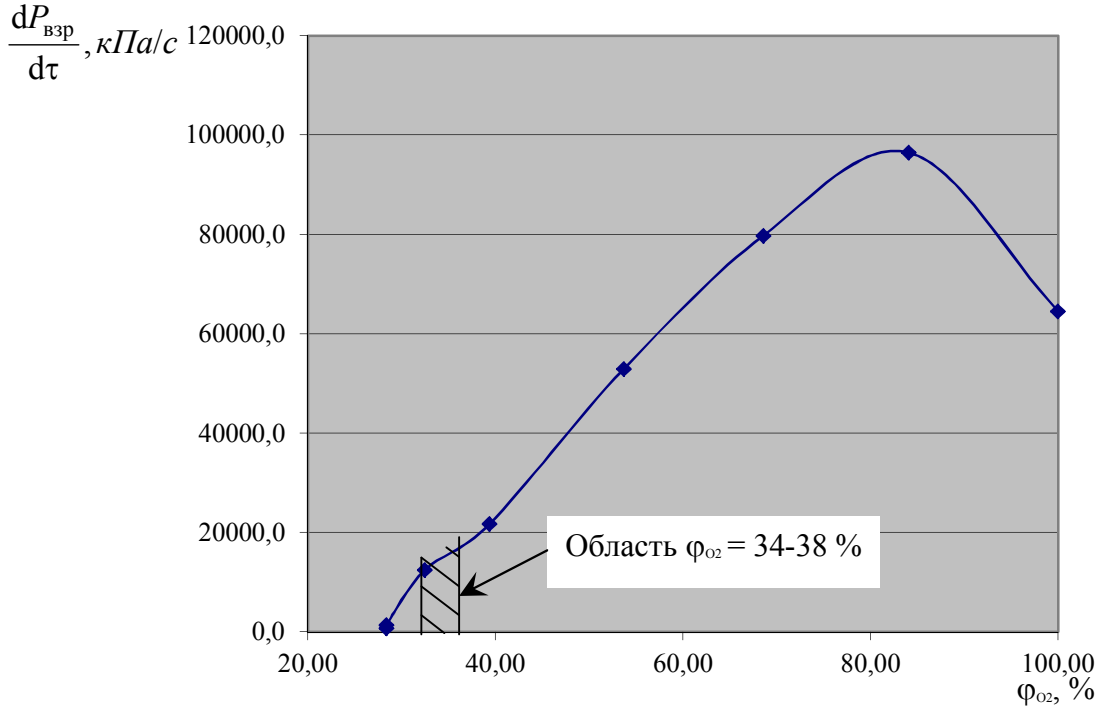

Рис. 5. Зависимость скорости нарастания давления взрыва от содержания кислорода в окислительной среде (O_2 + CO_2)

Давление взрыва достигает максимальных значений (около 900 *кПа*) в окислительной среде с содержанием кислорода 55-70 % (об.). При дальнейшем повышении концентрации кислорода давление взрыва несколько снижается. Похожая зависимость наблюдается и для скорости нарастания давления взрыва, максимальное значение этой величины 100 *МПа* зафиксировано при концентрации кислорода 85 %, при дальнейшем повышении концентрации кислорода она также снижается.

Ещё раз подчеркнём, что соотношение между горючим и кислородом в этих опытах не изменялось, по сути, происходило разбавление пропан-бутано-кислородной смеси негорючим компонентом – диоксидом углерода. Поэтому наблюдающееся увеличение значений $P_{взр}$ и $\left(\frac{dP_{взр}}{d\tau}\right)$ при добавлении в горючую смесь диоксида углерода (рис. 6 и 7) является аномальным и необъяснимым с позиций тепловой теории горения.

Давление взрыва в стехиометрической пропан-бутано-кислородной смеси при введении в неё диоксида углерода повышается в 1,14 раза, а скорость нарастания давления взрыва – в 1,5 раза. Смесь, содержащая в своём составе 50 % диоксида углерода, имеет такое же давление взрыва, как и смесь, не содержащая CO_2.

В целом параметры взрывного горения – давление взрыва и скорость его нарастания – в смесях с рекомендуемым соотношением между кислородом и диоксидом углерода не превышают максимальные значения, измеренные для пропан-бутано-воздушных смесей: $P_{взр}$=580 *кПа* и $\left(\frac{dP_{взр}}{d\tau}\right)$ = 20 *МПа*/*с*.

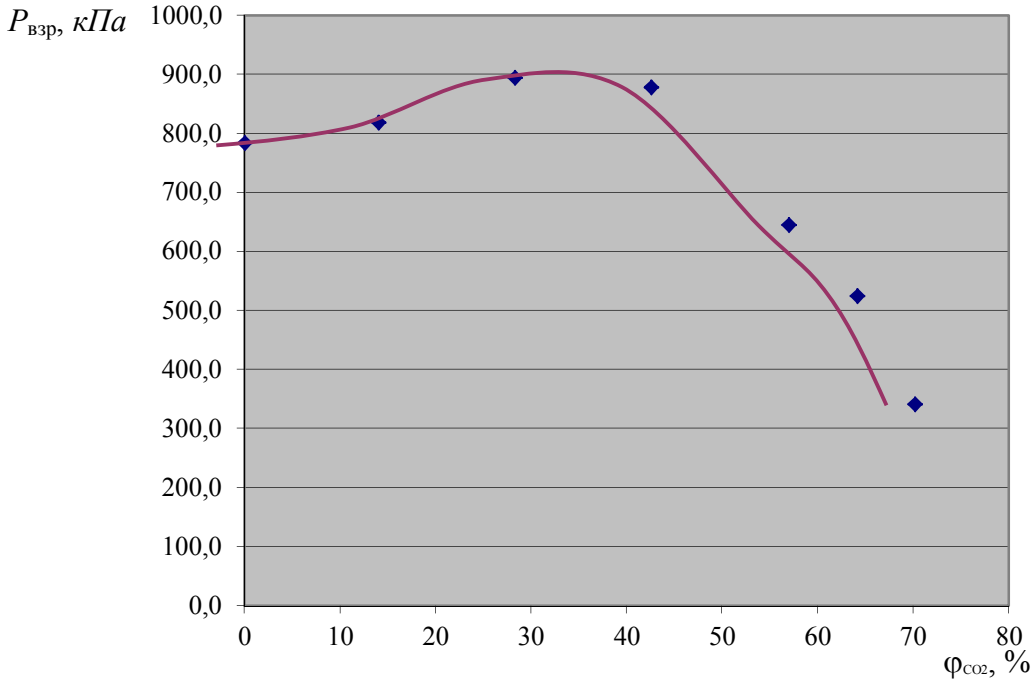

Рис. 6. Изменение величины давления взрыва в стехиометрической пропан-бутано-кислородной смеси при разбавлении её диоксидом углерода

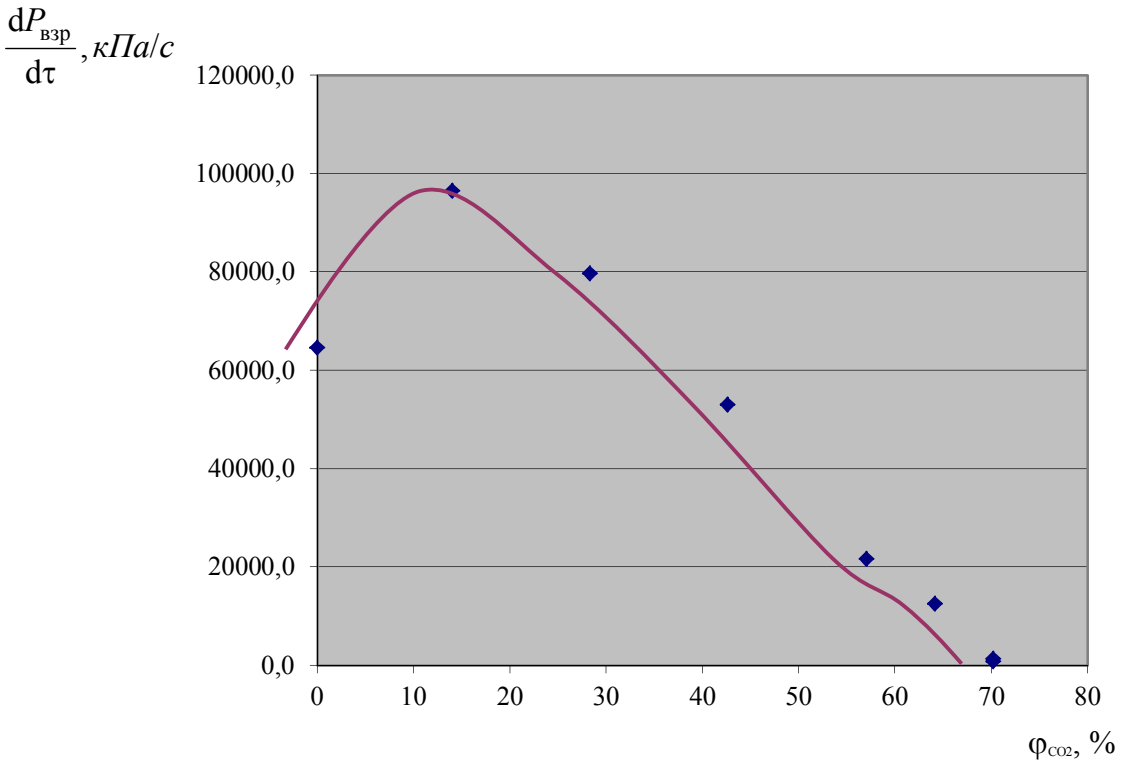

Рис. 7. Изменение скорости нарастания давления взрыва в стехиометрической пропан-бутано-кислородной смеси при разбавлении её диоксидом углерода

Заключение

При обеспечении подачи компонентов в камеру сгорания с рекомендуемым составом окислительной среды, мероприятия по обеспечению противовзрывной защиты топливно-энергетической установки будут удовлетворять требованиям к процессу сжигания пропан-бутановой смеси в воздухе. Однако в случае аварийной ситуации – прекращения подачи углекислого газа, в топке может образоваться опасная горючая смесь.

В качестве мер противовзрывной защиты можно предложить следующие технические решения:

1. Предусмотреть возможность выброса в топку резервного запаса CO_2 с одновременным прекращением подачи горючего и кислорода при нарушении технологического режима и образовании горючих смесей с повышенным содержанием кислорода.

2. Установку в камере сгорания противовзрывных клапанов и мембран, рассчитанных с учётом образования взрывоопасной смеси с более высоким давлением взрыва, характерным для смесей с кислородом.

Литература

1. ***Ахмедов Р.Б., Ахмедов Э.Р.*** Перспективы экологически безопасной технологии сжигания органических топлив и горючих отходов с эффективным улавливанием и полезным использованием CO_2 // 1-я Московская Международная Конференция "Энергетика и общество". Ведомости МТЭА, 1998. Спец. выпуск. С. 288-294.

2. ***Бабурин А.В.*** Параметры кинетического горения метана в окислительной среде (O_2 + CO_2) // Матер. XVI науч.-практ. конф. "Крупные пожары: предупреждение и тушение". Ч. 3. М.: ВНИИПО МЧС России, 2001. С. 51.

3. ***Корольченко А.Я., Корольченко Д.А.*** Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ. М.: Пожнаука, 2004. Ч. I. 713 с.; Ч.II. 774 с.

4. ***Филин Н.В., Буланов А.В.*** Жидкостные криогенные системы. Л.: Машиностроение, 1985. 247 с.

5. ***ГОСТ*** 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.