

В.Н. Михалкин^{1,2}, С.В. Хомик², С.П. Медведев²

(¹Академия ГПС МЧС России, ²ИХФ РАН; e-mail: mikhalkinvn@mail.ru)

О КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРЕДЕЛАХ ВЗРЫВА МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ГОРЮЧИХ СМЕСЕЙ

По результатам расчётов для ряда бинарных горючих смесей с воздухом построены области воспламенения и детонации. Показано, что есть области, в которых не может возникнуть детонация. Поэтому, варьируя концентрацией горючих компонент в смеси, сжигание топлива можно проводить вне пределов детонации. Полученные результаты могут быть использованы при создании технологий и систем обеспечения безопасности объектов транспорта, энергетики и химической промышленности.

Ключевые слова: концентрационные пределы, горение, детонация, смеси газов.

V.N. Mikhalkin, S.V. Khomik, S.P. Medvedev

ON CONCENTRATION LIMITS OF EXPLOSION FOR MULTI-COMPONENT COMBUSTIBLE MIXTURES

The ignition and explosion boundaries were calculated for a set of binary combustible mixtures. It was shown that there are areas of detonation failure. Thus, a variation of fuel concentration enables to ensure operation of burners far from detonation limits. The results of the work can be used for development of technologies and systems for improving of safety in industry.

Key words: concentration limits, burning, detonation, mixture of gases.

Статья поступила в редакцию Интернет-журнала 15 декабря 2015 г.

В настоящее время реализуются масштабные программы по замене используемых в энергетических установках и ДВС жидких углеводородных топлив на газообразные. В качестве таких топлив рассматриваются **сжатый природный газ (СПГ)**, смеси СПГ и водорода в разных пропорциях, а также смесь водорода с окисью углерода. Последняя смесь – синтез-газ – может производиться, например, посредством конверсии метанола. Для обеспечения безопасной эксплуатации, транспортировки и хранения перспективных газообразных топлив необходимы сведения о вероятности возникновения того или иного режима горения при формировании способных к воспламенению горючих воздушных смесей в технологических процессах или при аварийных выбросах в атмосферу [1].

Информацию такого рода можно получить при наличии диаграмм, отражающих концентрационные пределы распространения пламени совместно с пределами детонации – наиболее опасного режима сгорания. Для смесей многокомпонентных горючих с воздухом в литературе представлено ограниченное количество экспериментальных данных по пределам распространения пламени, а тем более по пределам детонации. Авторами получены недостающие сведения расчётным путём. Проведён сравнительный анализ, выявляющий диапазоны концентраций в воздухе углеводородных горючих и синтез-газа, при которых возникают режимы медленного горения и детонации.

Для расчётов пределов распространения пламени многокомпонентных горючих систем обычно используют правило Ле-Шателье, которое дает удовлетворительные результаты [2]. Как было показано в [3, 4], оценку пределов детонации воздушных смесей с двухкомпонентными газообразными горючими веществами также можно проводить, используя правило Ле-Шателье.

Данные по пределам распространения пламени были взяты из [5], которые определяли по стандартной процедуре в вертикальной трубе диаметром 50-55 мм, длиной 1,5 м при зажигании снизу у открытого торца трубы. Сущность метода определения концентрационных пределов распространения пламени заключается в зажигании газо-воздушной смеси заданной концентрации исследуемого вещества в объёме реакционного сосуда и установлении факта наличия или отсутствия распространения пламени. Изменяя концентрацию горючего в смеси, устанавливают её минимальное и максимальное значения, при которых происходит распространение пламени.

Данные по пределам детонации были взяты из работ [3, 4, 6-8].

На рис. 1, 2 по правилу Ле-Шателье построены границы области детонации и распространения пламени некоторых двухкомпонентных горючих систем с воздухом. На всех графиках концентрация компонент представлена в объёмных процентах.

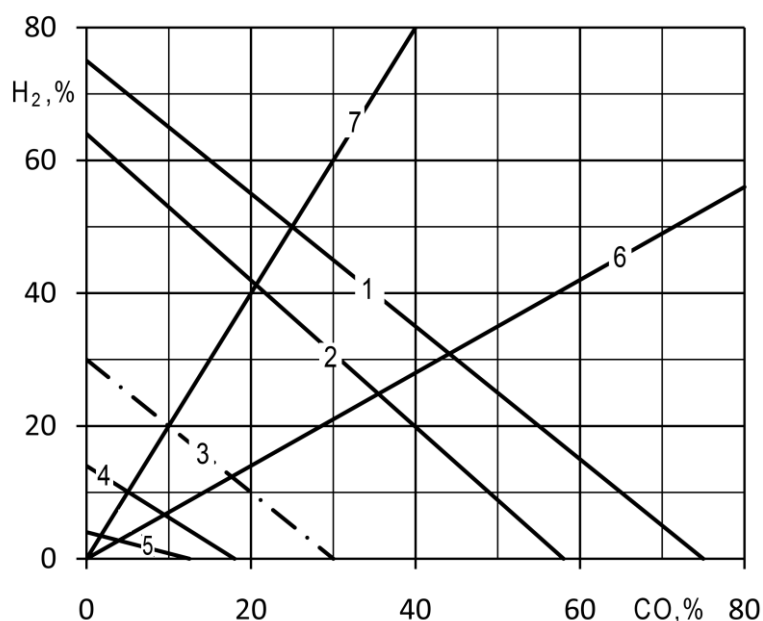


Рис. 1. Пределы распространения пламени и детонации смесей $H_2 + CO$ с воздухом при нормальных условиях:

- 1 – верхний предел распространения пламени; 2 – верхний предел детонации;
- 3 – стехиометрические составы; 4 – нижний предел детонации,
- 5 – нижний предел распространения пламени; 6, 7 – синтез-газ с постоянным отношением $H_2/CO = 0,7$ и 2 соответственно

На рис. 1 пространство между линиями 1 и 5 соответствует области распространения пламени. Пространство между линиями 2 и 4 соответствует области детонации. Для смесей водорода с оксидом углерода область, в которой не может возникнуть режим детонации, приблизительно в 2,47-1,85 раза меньше области возможного возникновения детонации. Линиями 6, 7 на рис. 1 показаны составы с постоянными отношениями водорода и оксида углерода.

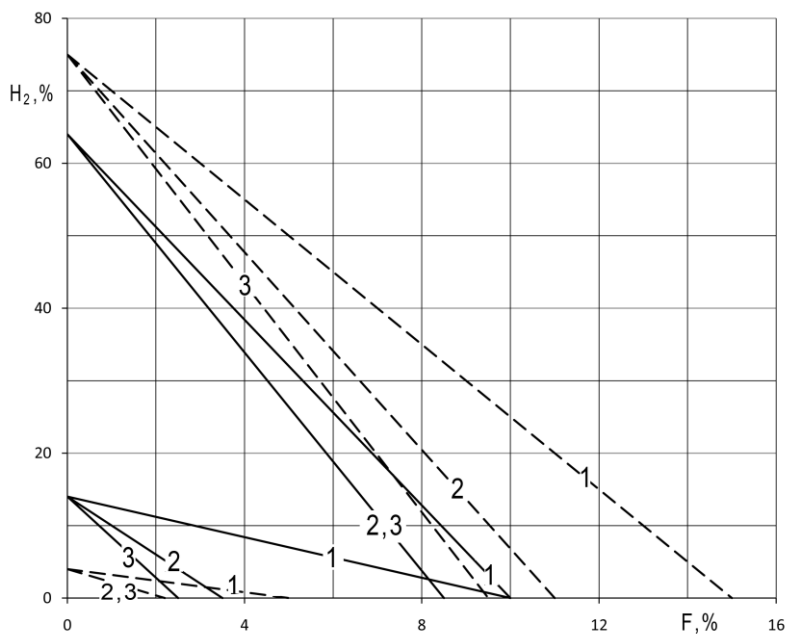


Рис. 2. Пределы распространения пламени и детонации бинарных смесей $H_2 + CH_4$, $H_2 + C_3H_6$, $H_2 + C_3H_8$ с воздухом: пунктирные линии – пределы распространения пламени; сплошные линии – пределы детонации; 1 – смеси водорода с метаном (МВС); 2 – смеси водорода с пропиленом; 3 – смеси водорода с пропаном

На рис. 2 пространство между пунктирными линиями 1 соответствует области распространения пламени в смесях водорода и метана. Пространство между сплошными линиями 1 соответствует области детонации этих же смесей. Пространство между пунктирными линиями 2 соответствует области распространения пламени в смесях водорода и пропилена, а между пунктирными линиями 3 – в смесях водорода и пропана. Пространство между сплошными линиями 2 и 3 соответствует области детонации для смесей водорода и пропилена и водорода и пропана, соответственно.

Как видно из рис. 1 и 2, существуют области, в которых не может возникнуть режим детонации, и эти области достаточно широкие, поэтому, варьируя концентрации горючих компонент в смеси, процессы сжигания топлива можно проводить вне пределов детонации. Наиболее перспективны в этом плане горючие смеси, имеющие в своём составе метан.

Для иллюстрации выявленных особенностей на рис. 3 представлены зависимости изменения отношения диапазона концентраций, при которых может возникнуть детонация, к диапазону, в котором вероятно только медленное горение, в смесях водорода со вторым горючим, от отношения второго горючего к водороду. Для пояснения понятия отношения диапазона концентраций, при которых может возникнуть детонация, к диапазону, в котором возможно только горение, следует обратиться к рис.1, линии 6 и 7 с постоянным отношением оксида углерода к водороду. Диапазон концентраций, в котором может возникнуть детонация, – это интервал на линиях 6 и 7 от прямой 2 до прямой 4 на рис. 1, диапазону, в котором возможно только горение, – это интервалы на линиях 6 и 7 от прямой 1 до прямой 2 и от прямой 4 до прямо 5.

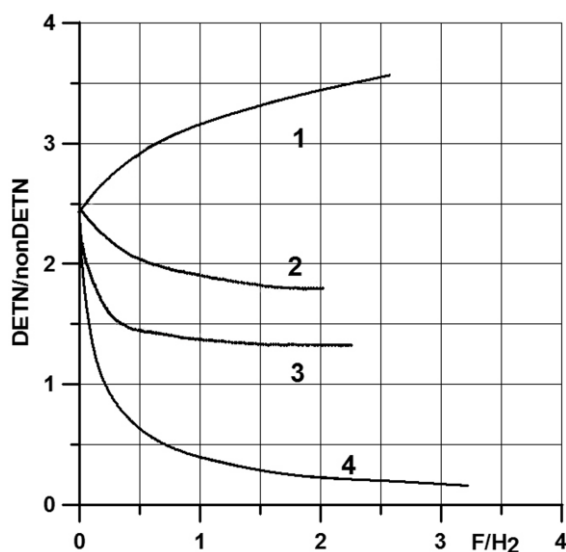


Рис. 3. Отношение диапазонов концентраций, в которых может возникнуть детонация, к диапазонам, в которых может реализовываться только горение в двух компонентных горючих смесях от отношения второго горючего к водороду:
 1 – пропан водород; 2 – оксид углерода водород;
 3 – пропилен водород; 4 – метан водород

Из рис.3 видно, что добавление метана к водороду, по сравнению с добавлением других горючих, приводит к наибольшему уменьшению области, в которой реализуется режим детонации.

На рис. 4, 5 по правилу Ле-Шателье построены границы области детонации и распространения пламени многокомпонентных систем из трёх и четырёх горючих с воздухом.

На рис. 4 пространство между пунктирными линиями 1 соответствует области распространения пламени в смесях синтез-газа и метана. Пространство между сплошными линиями 1 соответствует области детонации этих же смесей.

Пространство между пунктирными линиями 2 соответствует области распространения пламени синтез-газа и пропана; пространство между сплошными линиями 2 – области детонации синтез-газа и пропана.

Картина пределов распространения пламени и детонации на рис. 4 аналогична картине пределов распространения пламени и детонации для водорода на рис. 2.

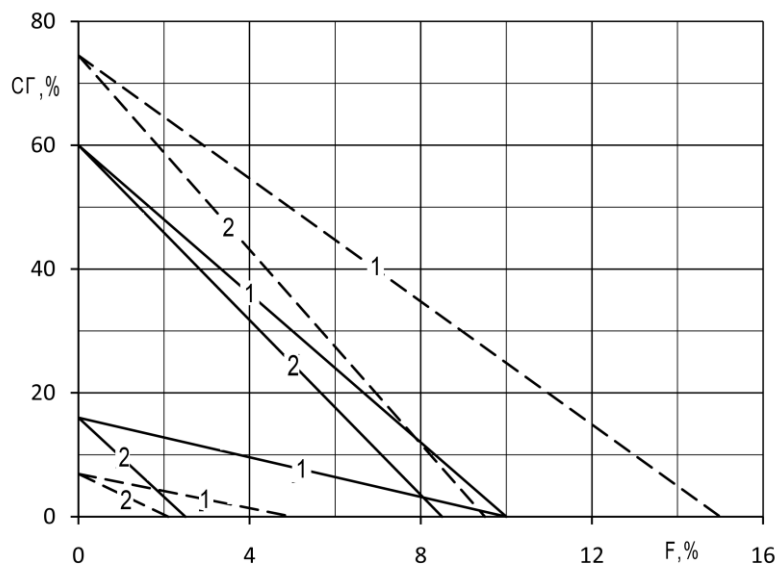


Рис. 4. Пределы распространения пламени и детонации смесей синтез-газа и метана, синтез-газа и пропана с воздухом (отношение $H_2/CO = 0,7$ – линия 6 на рис. 1):
 пунктирные линии – пределы распространения пламени;
 сплошные линии – пределы детонации;
 1 – смеси синтез-газа и метана с воздухом; 2 – смеси синтез-газа и пропана с воздухом; F – метан или пропан

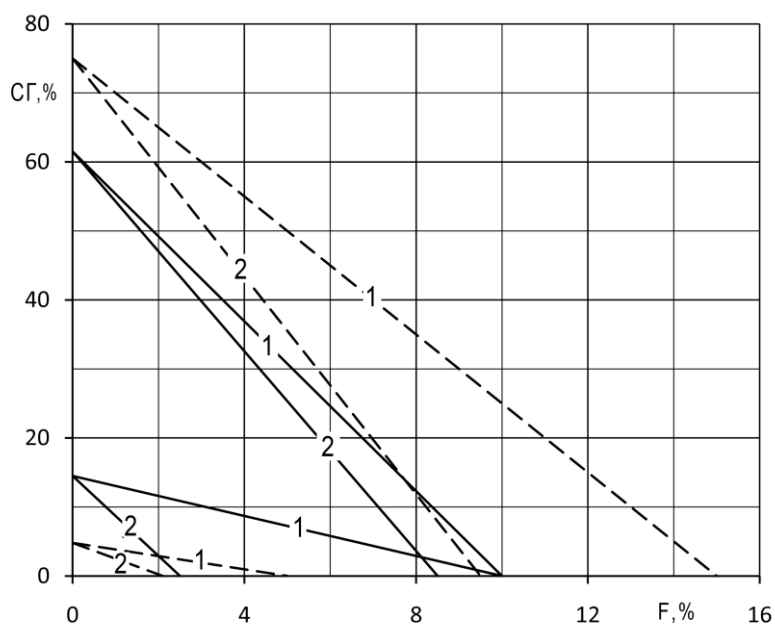


Рис. 5. Пределы распространения пламени и детонации смесей синтез-газа и метан-пропана с воздухом (отношение $H_2/CO = 2$ – линия 7 на рис. 1, отношение $CH_4/C_3H_8 = 1$):
 пунктирные линии – пределы распространения пламени;
 сплошные линии – пределы детонации;
 1 – смеси синтез газа и метана с воздухом; 2 – смеси синтез газа и пропана с воздухом; F – метан или пропан

На рис. 5 пространство между пунктирными линиями 1 соответствует области распространения пламени в смесях синтез-газа и метана. Пространство между сплошными линиями 1 соответствует области детонации этих же смесей.

Пространство между пунктирными линиями 2 соответствует области распространения пламени синтез-газа и пропана, пространство между сплошными линиями 2 – области детонации синтез-газа и пропана.

Для смесей синтез-газа с метаном и пропаном область, в которой возможно только горение, меньше области возможного возникновения детонации в 1,3-2 раза.

Варьируя концентрации горючих компонент в смеси можно подобрать наиболее безопасные составы, при сгорании которых не возникает детонация.

Установлено, что верхние пределы распространения пламени и детонации для синтез-газа, при широком изменении отношения водород / углекислый газ, практически остаются постоянными. Нижние пределы детонации изменяются около 2 % *об.*, а нижние пределы распространения пламени нелинейно изменяются в интервале 8 % *об.*

Для разных горючих и многокомпонентных горючих систем области, в которых возможно горение и не возникает детонация, составляют от 100 до 20 % всего интервала взрывного процесса.

Показано, что области, в которых не может возникать детонация, достаточно широки по концентрации и поэтому, варьируя концентрации горючих компонент в смеси, сжигание топлива можно проводить вне пределов детонации.

Приведенные пределы детонации взяты для условий прямого инициирования детонации, возникновение которых маловероятно при аварийной ситуации с разгерметизацией установок и контейнеров с горючим. Следует отметить, что данные для пределов были взяты без учёта влияния геометрических параметров установок, то есть поперечного сечения канала [7], и поперечных размеров свободного газового заряда детонации [9, 10]. Таким образом, с учётом поперечного сечения каналов, в которых происходит процесс горения, области, в которых не будет возникать детонация, будут больше, чем показанные в данной статье. Например, детонация метана с воздухом в трубе диаметром 50 мм невозможна.

Полученные данные о существовании областей, в которых может возникать только режим горения для многокомпонентных газовых смесей, могут быть использованы при создании технологий и систем обеспечения техносферной безопасности объектов транспорта, энергетики и химической промышленности.

Литература

1. **Медведев С.П., Хомик С.В., Максимова О.Г. и др.** Воспламенение водорода высокого давления при его истечении в объём с препятствиями // Технологии техносферной безопасности. Вып. 6 (64). 2015. С. 38-45. <http://ipb.mos.ru/ttb>.
2. **Бирюлин Ю.С., Михалкин В.Н.** Оценка концентрационных пределов воспламенения газо- и паровоздушных смесей // Матер. 14-й науч.-техн. конф. "Системы безопасности – 2005". М.: Академия ГПС МЧС России. С. 158-161.
3. **Гельфанд Б.Е.** Пределы детонации воздушных смесей с двухкомпонентными газообразными горючими веществами // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38. № 5. С. 101-104.
4. **Гельфанд Б.Е., Сильников М.В., Медведев С.П., Хомик С.В.** Термогазодинамика горения и взрыва водорода. СПб.: изд-во Политехн. ун-та, 2009. 584 с.
5. **Розловский А.И.** Основы техники взрывобезопасности при работе с горючими газами и парами. М.: Химия, 1980. 376 с.
6. **Борисов А.А., Лобань С.А.** Пределы детонации углеводородно-воздушных смесей в трубах // Физика горения и взрыва. 1977. Т. 13. № 5. С. 729-733.
7. **Борисов А.А., Гельфанд Б.Е., Лобань С.А. и др.** Исследование пределов детонации топливовоздушных смесей в гладких и шероховатых трубах // Хим. физика. 1982. Т. 2, № 6. С. 848-853.
8. **Austin J.M., Shepherd J.E.** Carbon monoxide detonations // CD-ROM Proc. of 17th ICDERS. August 1999. Paper № 79. Heidelberg.
9. **Борисов А.А., Михалкин В.Н., Хомик С.В.** Экспериментальное исследование распространения детонации газообразных смесей в свободном цилиндрическом заряде // Химическая физика, 1989. Т. 8. № 6. С. 789-809.
10. **Borisov A.A., Mikhalkin V.N., Khomik S.V.** Detonation of unconfined and semiconfined charges of gaseous mixtures // 12-th International Colloquium on Dynamics of Explosions and Reactive Systems. Michigan, 1989. P. 128.