

Ю. Н. Шебеко, С. Г. Цариченко, А. В. Трунев,
А. Ю. Каплин, А. А. Зайцев

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ГОРЕНИЯ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПАРОГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ

Экспериментально исследованы концентрационные пределы распространения пламени и нормальной скорости горения водородсодержащих парогазовых смесей $H_2 + O_2$ (воздух) + разбавитель (азот, водяной пар) при температурах до $250^\circ C$ и давлениях до 4 МПа. Найдено, что в диапазоне 2 ÷ 4 МПа пределы практически не зависят от давления. Показано, что разбавление азотом и водяным паром качественно и количественно существенно по-разному влияет на нормальную скорость горения стехиометрических водородовоздушных смесей. Представлена качественная интерпретация наблюдаемых эффектов.

Процесс горения водорода достаточно хорошо изучен. Знание его закономерностей необходимо как для прогнозирования характеристик пожаро- и взрывоопасности технологических аппаратов, так и для понимания особенностей сгорания более сложных по химическому строению органических топлив. В литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных исследованию сгорания водородсодержащих парогазовых смесей (см., например, [1—8]), большинство из которых, однако, ограничивается параметрами состояния исходной горючей смеси, близкими к нормальным. В то же время влияние давления p и температуры T на характеристики горения изучено недостаточно.

В этой связи следует отметить работы [6—13]. В [6], по-видимому, впервые экспериментально продемонстрировано нарушение известного правила Льюиса и Эльбе [14], согласно которому барический показатель n нормальной скорости горения S_u положителен при $S_u > 0,5$ м/с, а также показано, что величина n зависит от давления и состава водородовоздушной смеси. Несколько позже аналогичный результат получен теоретически в [7] и экспериментально в работах [8, 9]. В [8] найдено, что небольшие добавки водяного пара (5—10 % по объему) к стехиометрической водородовоздушной смеси при $p > 0,6$ МПа и $T > 150^\circ C$ приводят к смене знака n .

В [9] найдено, что при переходе от стехиометрических к бедным околопредельным водородовоздушным смесям, а также с ростом p значение n из положительного становится отрицательным. Иной результат получен в [10], где показано, что барический показатель для водородовоздушных смесей положительный для практически всех концентраций H_2 внутри концентрационной области распространения пламени и в широком диапазоне давлений. В работах [8, 11] определены концентрационные пределы распространения пламени в водородсодержащих смесях при повышенных давлениях. Найдено, что с ростом p концентрационная область распространения пламени сужается, за исключением случаев, когда разбавителем служит водяной пар. Однако данный эффект исследован лишь до $p = 2$ МПа.

Проведенный выше краткий анализ опубликованных работ показывает, что имеющиеся данные недостаточно полны и зачастую противоречивы. В связи с этим настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию характеристик горения (концентрационные пределы распространения пламени, нормальная скорость горения) смесей водород + кислород + разбавитель (азот, водяной пар) при $p \leq 4$ МПа и $T \leq 250^\circ C$.

Эксперименты проводили на установке «Вариант» со сферическим реакционным сосудом из нержавеющей стали диаметром 20 см (объем $\sim 4,2$ дм³). Реакционный сосуд помещали в воздушный термостат, воздух в котором нагревался ТЭН. Требуемая температура стенок реакционного сосуда задавалась с помощью терморегулятора, чувствительный элемент которого был смонтирован в стенку сосуда. Предварительные эксперименты показали, что

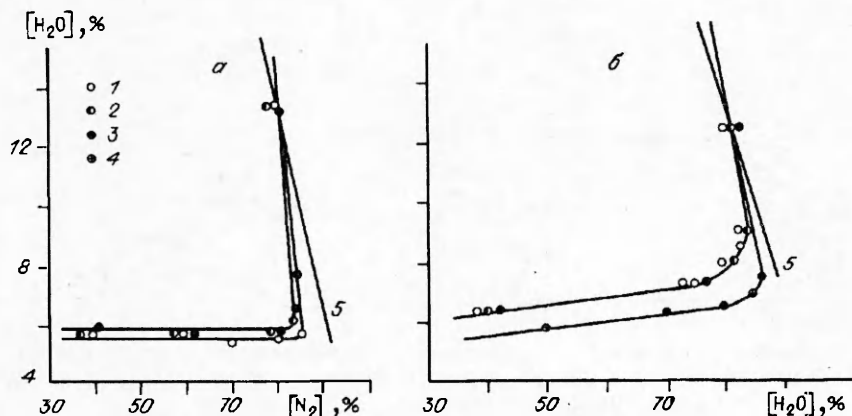


Рис. 1. Концентрационные пределы распространения пламени в смесях $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$ при $T = 20^\circ\text{C}$ (а) и $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{водяной пар}$ при $T = 250^\circ\text{C}$ (б) при $p = 2$ (1), 3 (2) и 4 МПа (3). 4 — данные получены на установке «Пар»; 5 — стехиометрическая смесь.

максимальное различие температур по стенкам реакционного сосуда не превышало 10° при средней температуре 250°C .

Смесь готовилась по парциальным давлениям отдельных компонентов, при этом водяной пар получали в специальном испарителе, имеющем дополнительный обогрев, за счет которого осуществлялась необходимая для подачи пара в реакционный сосуд разница давлений. Для предотвращения конденсации пара в патрубках манометров использовали специальные разделители. Конденсация в трубопроводе, соединяющем испаритель с реакционным сосудом в его наружной части (вне термостата), где располагался соответствующий запорный вентиль, предотвращалась дополнительным обогревом трубопровода и вентиля.

Смесь воспламеняли пережиганием нихромовой проволоки в центре реакционного сосуда, энергия зажигания составляла ~ 10 Дж. Давление в процессе сгорания смеси регистрировали датчиком давления «Сапфир-22», имеющим постоянную времени $\sim 10^{-3}$ с, с записью на шлейфовый осциллограф. Осциллограммы давление — время для определения нормальной скорости горения обрабатывали по методике [15, 16]. Относительная погрешность измерения концентрационных пределов распространения пламени (КПР) не превышает 10 %, нормальной скорости горения 20 %, прочих измеряемых величин (давление, температура, время) 10 %. Более подробно методика проведения экспериментов описана в работах [8, 17].

Результаты экспериментов по определению КПР в смесях водород + кислород + инерт (азот, водяной пар) представлены на рис. 1. Видно, что при $p = 2 \div 4$ МПа величина p не оказывает существенного влияния на КПР (данные при $p = 2, 3$ и 4 МПа совпадают в пределах ошибки эксперимента).

На рис. 1, б для сравнения приведены экспериментальные данные, полученные в работе [18] при $p = 2$ МПа на установке «Пар» с реакционным сосудом в виде вертикального цилиндра объемом 53 дм^3 (диаметр 30, высота 80 см) с зажиганием смеси в нижней части сосуда (см. [17]). Для этой установки наблюдается более широкая концентрационная область распространения пламени за счет нижней ветви. Качественное объяснение данного эффекта состоит в следующем.

Во-первых, минимальные величины повышения давления при сгорании околопредельных смесей, служащих критерием распространения пламени в реакционных сосудах установок «Вариант» и «Пар», составляют 0,03 и 0,01 МПа соответственно. Во-вторых, бедные околопредельные водородсодержащие смеси горят, как известно, в пузырьковом режиме, т. е. при распространении пламени в виде всплывающих очагов относительно малого размера [2]. При этом, по нашим оценкам, степень выгорания смеси (и, следовательно, повышение давления) в реакционном сосуде установки «Пар» выше, чем в установке «Вариант». Использование в настоящих экспериментах уста-

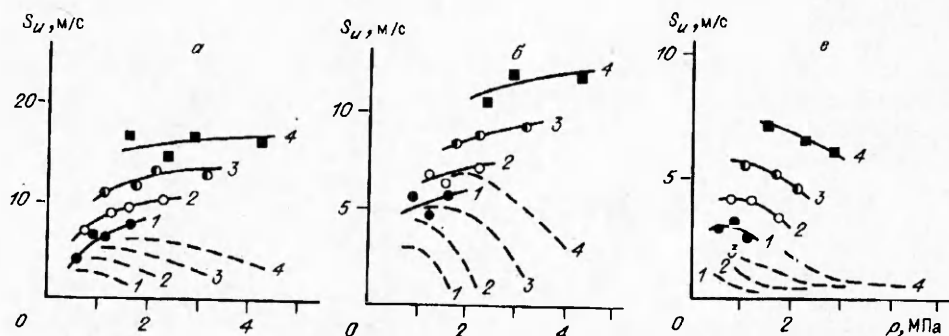


Рис. 2. Зависимость нормальной скорости горения стехиометрических водородовоздушных смесей, разбавленных азотом и водяным паром, от давления при различных температурах и объемных концентрациях разбавителя $c = 10$ (а), 20 (б) и 30 (в) %.

— разбавитель — азот; - - - - - водяной пар [8]; $T, ^\circ\text{C}$: 1 — 200, 2 — 250, 3 — 300, 4 — 350.

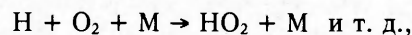
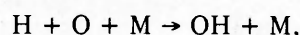
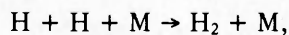
новки «Вариант» обусловлено высокими начальными давлениями (следовательно, давлениями взрыва), которые недопустимы для установки «Пар». Возникающие различия в экспериментальных данных проявляются лишь для нижней ветви кривой флегматизации и относительно невелики, в силу чего для практики их можно легко учесть выбором соответствующих коэффициентов запаса.

Слабая зависимость КПР от давления при $p = 2 \div 4$ МПа хорошо согласуется с данными исследований [11, 12].

На рис. 2 представлены зависимости нормальной скорости горения стехиометрических смесей $\text{H}_2 + \text{воздух} + \text{инерт}$ от давления. Для сравнения приведены данные, полученные в [8] для тех же значений p и T на той же экспериментальной установке по одинаковым методикам при разбавлении стехиометрических водородовоздушных смесей водяным паром. Видно качественное и количественное различие результатов при разбавлении смеси различными газами. Во-первых, значения S_u существенно выше в случае разбавления азотом, причем данный эффект вряд ли может быть объяснен только различиями молярных теплоемкостей азота и водяного пара. Действительно, молярная теплоемкость водяного пара в условиях, когда образование мелкодисперсного аэрозоля за счет конденсации несущественно (при объемной концентрации пара 10—20 % это предположение представляется разумным), превышает молярную теплоемкость азота не более чем в 1,3 раза. В то же время величина S_u при $[\text{N}_2] = 20$ % заметно выше, чем для смеси с концентрацией пара 10 %.

Во-вторых, налицо качественные различия кривых, отображающих зависимость $S_u(p)$ для рассмотренных разбавителей. Так, при объемных концентрациях разбавителя 10 и 20 % для смесей с водяным паром показатель n отрицателен, а для смесей с добавочным азотом положителен. В силу сказанного данное отличие не может быть объяснено только разницей в молярных теплоемкостях азота и водяного пара.

В работе [8] изменение знака n стехиометрических водородовоздушных смесей при их разбавлении водяным паром объяснено на основе представлений об активном участии молекул воды в процессах трехчастичной рекомбинации активных центров. Действительно, согласно [19], константы скоростей реакций



играющих существенную роль во фронте пламени, различаются для различных M . Так, эффективности молекул H_2 , O_2 и H_2O соотносятся, согласно [19], как 1 : 0,4 : 6. При этом добавление в водородовоздушную смесь

водяного пара приводит не только к снижению температуры горения, но и к дополнительному уменьшению концентраций активных центров за счет более высокой эффективности молекул H_2O в реакциях их рекомбинации. Совокупность указанных эффектов приводит к более сильным изменениям нормальной скорости горения при разбавлении горючей смеси водяным паром по сравнению с азотом.

Таким образом, в настоящей работе найдено, что в диапазоне $p = 2 \div 4$ МПа величины концентрационных пределов распространения пламени и нормальной скорости горения практически не зависят от давления. Показано, что разбавление азотом и водяным паром качественно и количественно существенно по-разному влияет на нормальную скорость горения стехиометрических водородовоздушных смесей. Представлена качественная интерпретация наблюдаемых эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goward H. F., Jones G. W. Limits of flammability of gases and vapours.— Bulletin 503. Bureau of Mines, Washington, 1952.— 144 p.
2. Mitani T., Williams F. A. Studies of cellular flames in hydrogen — oxygen — nitrogen mixtures // Combustion and Flame.— 1980.— 39, N 2.— P. 169—190.
3. Макеев В. И., Пономарев А. А., Строгонов В. В. и др. Особенности горения и переход к детонации газовых смесей при орошении водой // Проблемы горения и взрыва. Материалы IX Всесоюзного Симпозиума по горению и взрыву.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1989.— С. 50—52.
4. Басевич В. Я., Беляев А. А., Новожилов Б. В., Посвянский В. С. Численное исследование ламинарного распространения пламени для определения физико-химических характеристик горючей смеси // Горение гетерогенных и газовых систем. Материалы VIII Всесоюз. симп. по горению и взрыву.— Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1986.— С. 8—11.
5. Liu D. D. S., Mac Farlane R. Laminar burning velocities of hydrogen — air and hydrogen — air — steam flames // Combustion and Flame.— 1983.— 49, N 1/3.— P. 59—71.
6. Бабкин В. С., Вьюн А. В. Ингибирование водородно-воздушных пламен при высоких давлениях // ФГВ.— 1981.— 17, № 5.— С. 8—13.
7. Behrendt F., Warnatz J. The dependence of flame propagation velocity in $H_2-O_2-N_2$ mixtures on temperature, pressure and initial composition // Int. J. Hydrogen Energy.— 1985.— 10, N 11.— P. 749—755.
8. Шебеко Ю. Н., Корольченко А. Я., Цариченко С. Г., Навценя В. Ю., Малкин В. Л. Влияние начального давления и температуры на характеристики горения водородсодержащих смесей // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 32—36.
9. Шебеко Ю. Н., Цариченко С. Г., Корольченко А. Я., Ерофеев А. Н. Характеристики горения смесей водород — метан — воздух в замкнутом сосуде // Там же.— 1991.— 27, № 6.— С. 52—56.
10. Iijima T., Takeno T. Effects of temperature and pressure on burning velocity // Combustion and Flame.— 1986.— 65, T. 1.— P. 35—43.
11. Holmstedt G. V. The upper limit of flammability of hydrogen in air, oxygen and oxygen — inert mixtures at elevated pressures // Ibid.— 1971.— 17, N 3.— P. 295—301.
12. Когарко С. М., Рябиков О. Б. Определение концентрационных пределов распространения пламени в водородо-кислородных смесях в диапазоне начальных давлений от 1 до 100 ата // ФГВ.— 1970.— 6, № 3.— С. 406—407.
13. Kogarko S. M., Lyamin A. G., Popov O. E., Kusharin A. Yu., Dubrovin A. V. Determination of flame propagation limits in stoichiometric oxyhydrogen mixtures with steam // Hydrogen Behavior and Control and Related Containment Loading Aspects.— Vienna: IAEA, 1984.— P. 37—41.
14. Льюис Б., Эльбе Г. Горение, пламя и взрывы в газах.— М.: Мир, 1968.— 552 с.
15. Мольков В. В., Бухаров В. Н., Бабкин В. С., Баратов А. Н. Определение нормальной скорости пламени методом обратной задачи в бомбе постоянного объема // Пожарная профилактика.— М.: ВНИИПО, 1986.— С. 37—48.
16. ГОСТ 12.1.044—89. ССБТ. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.— М.: Госстандарт, 1990.— 143 с.
17. Цариченко С. Г., Навценя В. Ю., Шебеко Ю. Н., Лашкин С. М. Установки для исследования пожаровзрывоопасных свойств парогазовых смесей при повышенных давлениях и температурах // Пожарная опасность веществ и материалов, применяемых в промышленности.— М.: ВНИИПО, 1987.— С. 3—10.
18. Цариченко С. Г., Шебеко Ю. Н., Трунев А. В., Серкин М. А., Каплин А. Ю. Определение концентрационных пределов распространения пламени в водородсодержащих смесях с флегматизаторами // Химическая промышленность.— 1991.— № 10.— С. 580—582.
19. Азатын В. В., Шавард А. А. Самоторможение горения водорода и некоторые вопросы неизотермического режима цепных реакций // Кинетика и катализ.— 1981.— 22, № 1.— С. 101—106.

143900, г. Балашиха, 6,
ВНИИПО

Поступила в редакцию
30/VI 1993 г.