## UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI FACULTATEA DE CHIMIE ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE

# TEZĂ DE DOCTORAT

# PARAMETRII CARACTERISTICI INIȚIERII EXPLOZIILOR ÎN MEDIU COMBUSTIBIL-AER

# REZUMAT

Doctorand:

Maria Prodan

Conducător doctorat:

Prof. dr. Dumitru Oancea

## CUPRINS

## (corespunzător tezei de doctorat)

INTRODUCERE ȘI NOȚIUNI FUNDAMENTALE ÎN COMBUSTIA EXPLOZIVA	Ă4
I. PARTEA DE LITERATURĂ	6
I.1.NOȚIUNI PRIVIND EXPLOZIVITATEA SISTEMELOR GAZOASE OMOGENE	6
I.1.1. LIMITELE DE EXPLOZIE	7
I.1.2. SURSE DE INIȚIERE A PROCESULUI DE EXPLOZIE	
I.1.3. ENERGIA MINIMĂ DE APRINDERE	14
I.1.4. DISTANȚA DE STINGERE	
I.1.5. CORELAREA ENERGIEI MINIME DE APRINDERE CU DISTANȚA DE STINGERE	16
I.1.6. PERIOADA DE INDUCȚIE	
I.1.7. PRESIUNEA MAXIMĂ DE EXPLOZIE ȘI VITEZA MAXIMĂ DE CREȘTERE A PRESIUNII	21
I.1.8. VITEZA NORMALĂ DE COMBUSTIE	
I.2. NOȚIUNI PRIVIND EXPLOZIVITATEA AMESTECURILOR PULBERI COMBUSTIBII AMESTECURILOR HIBRIDE	LE-AER ȘI A 27
I 2 1 PARAMETRI DE EXPLOZIE AL AMESTECURILOR PIU BERE COMBUSTIBILĂ-AER	28
I 2 2 FACTORI CARE INFLUENTEAZĂ EXPLOZIVITATEA AMESTECURII OR PLIL BERI COMBUSTI	$\frac{1}{20}$
I.2.3. EXPLOZITLE SECUNDARE SUBFECTUL DOMINO.	
I.2.4. EXPLOZIVITATEA AMESTECURILOR HIBRIDE	
II CONTRIBUTU ORIGINALE	42
	······································
II.1. MIJLOACE EXPERIMENTALE	
II.1.1.DESCRIEREA METODELOR DE LUCRU ȘI A INSTALAȚIILOR EXPERIMENT	ALE PENTRU
DETERMINAREA PARAMETRILOR DE EXPLOZIVITATE SPECIFICI AMESTECURILOR ME	TAN – AER ÎN
CELULE INCHISE	
II.1.2. DESCRIEREA METODELOR DE LUCRU ȘI A INSTALĂȚIILOR EXPERIMENT	ALE PENTRU
STUDIEREA PARAMETRILOR DE EXPLOZIVITATE SPECIFICI AMESTECURILOR PULBERE	DE CARBUNE
– AEK ȘI PULBERE DE CARBUNE – AEK — METAN	
II.2. EXPLOZIVITATEA AMESTECURILOR GAZOASE OMOGENE METAN-AER II 2.1 INITIEDEA DEELACDATIELCU SCÂNTELCADACITIVE DE ÎNALTĂ TENSIUNE ENE	
DE APRINDERE A AMESTECURII OR METAN-AER	S5
II 2 2 PROPAGAREA DEFLAGRATIII OR ÎN AMESTECURI METAN – AER	59
II.2.3. INFLUENTA DILUANTILOR ASUPRA EXPLOZIVITĂTILAMESTECURILOR METAN-A	ER
II.2.4. STINGEREA DEFLAGRATIILOR ÎN AMESTECURI METAN – AER. DETERMINAREA I	DISTANTELOR
DE STINGERE	
II.3. EXPLOZIVITATEA AMESTECURILOR PULBERE DE CĂRBUNE – AER – METAN	
II.3.1.CARACTERIZAREA PULBERII DE CĂRBUNE	117
II.3.2.CARACTERIZAREA AMESTECURILOR EXPLOZIVE PULBERE DE CĂRBUNE - AER – META	N120
II.3.3.Influența energiei sursei de inițiere asupra parametrilor de expl	OZIE PENTRU
AMESTECURILE PULBERE DE CĂRBUNE – AER – METAN	
II.3.4.ESTIMAREA VITEZEI NORMALE DE COMBUSTIE SU PENTRU AMESTECURI	PULBERE DE
CĂRBUNE-AER ȘI AMESTECURI HIBRIDE	
III. CONCLUZII	
BIBLIOGRAFIE	
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE ȘI PARTICIPĂRI LA SIM	POZIOANE
INTERNATIONALE	152

### Introducere

În ultimele decenii, pe măsura dezvoltării industriei petroliere și a gazelor naturale, în special prin apariția și răspândirea platformelor maritime, pe lângă sistemele de detecție și alarmare, datorită spațiului restrâns existent pe platforme și producerii unor accidente dezastruoase, s-a impus ca fiind necesară o nouă tehnică de limitare a efectelor exploziilor, noile dispozitive și sisteme protectoare fiind proiectate pe baza presiunilor maxime de explozie și a creșterii acestora în timp.

Este justificat astfel interesul arătat față de problema explozivității amestecurilor combustibile ilustrat prin studii, proiecte de cercetare, rapoarte, grupuri de lucru la nivel mondial, în încercarea de a răspunde cât mai eficient la prevenirea, protecția și reducerea efectelor exploziilor în care sunt implicate substanțe inflamabile sub formă de gaze, vapori și pulberi. Cercetările efectuate la nivel mondial urmăresc atât aspectele teoretice fundamentale privind termodinamica și cinetica reacțiilor de combustie, cât și aplicațiile practice privind proiectarea sistemele de protecție antiexplozivă. Sunt realizate de asemenea și simulări computerizate ale fenomenelor de combustie.

Lucrarea reprezintă sinteza activităților de cercetare desfășurate pe parcursului stagiului doctoral, are la bază un număr apreciabil de teste efectuate pe mai multe sisteme aer-gaz inflamabil, aer-pulberi combustibile, respectiv aer-gaz inflamabil-pulbere combustibilă. Datele experimentale obținute pot fi utilizate în proiectarea sistemelor de protecție antiexplozivă, dar și în modelările computerizate ale exploziilor.

A fost urmărită o caracterizare extinsă a fenomenului deflagrației laminare pentru amestecurile gazoase metan-aer pe tot parcursul procesului de combustie, respectiv inițiere, propagare și stingere. Au fost realizate experimente comparative în diverse celule de explozie de forme și volume diferite, folosind diferite surse de inițiere, precum și experimente în prezența diluanților inerți.

Au fost cercetate fenomenele de inițiere și propagare ale deflagrației pentru amestecuri formate din pulbere combustibilă – aer precum și pentru amestecuri hibride pulbere combustibilă-aermetan. Pornind de la particularitățile exploatărilor miniere subterane din bazinul carbonifer Valea Jiului, unde există posibilitatea formării amestecurilor explozive atât de pulbere de cărbune cu aerul cât și de amestecuri hibride, în lucrare au fost studiate influența energiei sursei de inițiere, precum și variația parametrilor de explozie în funcție de concentrațiile de pulbere de cărbune și de gaz metan.

#### I. PARTEA DE LITERATURĂ

Explozia este un termen general care corespunde unei eliberări rapide de energie. Violența exploziei depinde de viteza cu care această energie este disipată [1]. Explozia datorată eliberării energiei chimice se poate produce sub formă de autoaprindere (explozie omogenă care are loc simultan în întregul volum ocupat de amestecul exploziv), sau ca proces eterogen, fie sub formă de detonație, fie sub formă de deflagrație (laminară sau turbulentă). Explozia unui amestec combustibilaer poate avea loc fără intervenția unei surse exterioare de energie și se produce în același timp în întregul amestec, fără existența unei zone de separație între reactanți și produși. Procesul este numit autoaprindere și are numeroase aplicații în motoarele Diesel. Atunci când se află în domeniul de explozie (între limita inferioară și cea superioară de inflamabilitate), explozia unui astfel de amestec poate fi provocată local de către o sursă de energie de dimensiuni reduse (scânteie, corp încălzit, flacără, undă de șoc, rază laser etc.), procesul fiind numit inițiere. După inițiere, explozia se propagă în restul amestecului sub forma unei unde de combustie, reprezentând o zonă de separație dintre produșii de reacție și amestecul nereacționat. În funcție de caracteristicile sursei de inițiere, propagarea exploziei poate avea loc sub formă de deflagrație laminară (cu viteze subsonice), deflagrație turbulentă sau sub forma de detonație (cu viteze supersonice).

Cantitatea minimă de energie care poate iniția aprinderea unui amestec inflamabil este denumită energie minimă de aprindere. Energia minimă de aprindere reprezintă unul dintre cei mai importanți parametri de securitate în ceea ce privește activitatea de prevenire a exploziilor necontrolate. Aceasta depinde în mare măsură de variabilele experimentale, cum ar fi parametrii amestecului gazos (compoziție, temperatură, volum, presiune), configurația sursei de inițiere – la inițierea cu scântei electrice, forma electrozilor și timpul de descărcare, iar la inițierea cu suprafețe încălzite (filamente), viteza de disipare a energiei de la sursa de inițiere la gazul exploziv [2]. Energia minimă de aprindere este un parametru deosebit de important pentru standardele de securitate dar și pentru înțelegerea procesului de inițiere a amestecurilor explozive. Energiile minime de aprindere pentru majoritatea hidrocarburilor gazoase sunt foarte mici (0,3 mJ).

Lewis și von Elbe [3] au examinat posibilitatea de corelare a valorilor experimentale ale energiei minime de aprindere cu cele calculate din considerații teoretice, plecând de la conceptul flăcării minime. Astfel, în timp ce în unda de combustie plană, diferența dintre căldura totală și cea transportată prin conducție este compensată de căldura eliberată prin reacție chimică, în flacăra minimă acest aport este insuficient datorită geometriei sferice, diferența energetică fiind compensată de energia scânteii.

S-a observat că trecerea unui sistem gazos exploziv din condiții stabile, în care reacția nu se observă practic, sau din condiții staționare, în care reacția se produce lent fără a conduce la explozie, în condiții de producere a exploziei, nu are loc instantaneu ci după o anumită perioadă de timp, denumită în general *perioadă de inducție*.

Cunoașterea variației presiunii în timpul exploziilor în vase închise este o componentă foarte importantă în evaluarea riscurilor de explozie și elaborarea măsurilor de protecție antiexplozivă într-o gamă largă de activități umane, conexe producției, transportului sau utilizării combustibililor. Parametrii caracteristici unei explozii închise sunt presiunea de explozie, timpul de explozie și viteza maximă de creștere a presiunii [4].

Viteza normală de combustie este o proprietate fundamentală a propagării flăcărilor în amestecuri gazoase combustibil – aer, depinzând de tipul de combustibil, concentrația acestuia, presiunea și temperatura inițială precum și de diluția cu gaze inerte. Aceasta se folosește pentru prezicerea performanței și a emisiilor motoarelor cu ardere, pentru proiectarea sistemelor protectoare la explozie dar și pentru a valida mecanismele cinetice folosite în modelările experimentale. Vitezele de combustie determinate experimental se folosesc și pentru a calcula ordinul global de reacție și energiile aparente de activare necesare în modelarea CFD (Computational Fluid Dynamics) a exploziilor în spații închise [5]. Viteza normală de combustie este utilă în proiectarea dispozitivelor de aerisire și a camerelor de ardere cum ar fi motorul cu ardere internă sau motoarele de rachetă, camere de ardere ale centralelor electrice sau pentru modelarea propagării flăcărilor turbulente [6].

Particulele de pulbere combustibilă aflate dispersate în aer pot forma un amestec exploziv. În acest caz aerul este agentul de dispersie, iar particulele de pulbere reprezintă faza dispersată. Astfel de amestecuri au în unele privințe asemănări cu amestecurile gazoase. Un amestec hibrid este o combinație de gaz inflamabil și pulbere combustibilă. Uneori, într-un amestec exploziv, gazul poate fi prezent într-o concentrație mai mică decât limita sa inferioară de explozie iar pulberea combustibilă poate avea de asemenea o concentrație mai mică decât concentrația minimă de explozie a acesteia [7]. Eckhoff, [8], a demonstrat că adăugarea de gaz inflamabil la un nor de pulbere combustibil crește presiunea maximă de explozie și violența acesteia.

Cele mai multe evenimente de tip explozie au loc în interiorul echipamentelor de proces (ex.: mori, silozuri, cicloane, conducte) [9]. Suplimentar, una sau mai multe explozii pot apărea după unda de presiune a primei explozii. Aceste unde de presiune pot dispersa pulberea depusă în zonă, formând un nou nor de pulbere care poate fi inițiat de energia eliberată de prima explozie. Exploziile secundare pot fi chiar mai puternice decât prima explozie datorită cantității mai mari de pulbere sau de amestec hibrid. Exploziile pulberilor combustibile dispersate în aer sunt fenomene frecvente și devastatoare în industrie. Deși este important să se elimine riscul de apariție al primei explozii, este și mai important să se reducă posibilitatea ca prima explozie să genereze alte explozii, cu alte cuvinte să se prevină "efectul domino", datorat faptului că exploziile secundare sunt mai violente decât cele primare [1,9].

Dacă un gaz inflamabil este prezent într-un nor de pulbere, explozivitatea acestuia din urmă este sporită. Concentrația minimă de explozie și energia minimă de aprindere sunt mai reduse iar presiunea maximă de explozie și viteza maximă de creștere a presiunii sunt mai mari. Astfel, un gaz

inflamabil poate aduce în domeniul de explozie un amestec de pulbere-aer care în mod normal este sub concentrația minimă de explozie, chiar la o concentrație a gazului sub limita de explozie [11].

### II. CONTRIBUȚII ORIGINALE

În cadrul **primului obiectiv** general al tezei, referitor la explozivitatea amestecurilor gazoase omogene, a fost cercetat fenomenul deflagrației laminare al amestecurilor metan-aer în toate etapele procesului de combustie, respectiv inițiere, propagare și stingere. Pentru început, a fost determinată experimental energia minimă de aprindere a amestecurilor metan-aer cu ajutorul unui sistem de inițiere cu descărcare capacitivă cu generarea unei scântei electrice de înaltă tensiune. Raportarea datelor obținute la rezultatele similare din literatura de specialitate, a evidențiat faptul că valoarea minimă obținută cu ajutorul montajului experimental utilizat se află în bună concordanță cu datele raportate în literatură, ale căror valori depind semnificativ de tehnica folosită.

În Fig. II.1 se observă variația energiei minime de aprindere cu presiunea inițială, P<sub>0</sub>, în domeniul 80 – 150 kPa, valorile cele mai mari obtinute fiind pentru presiunea subatmosferică de 80 kPa, iar valorile cele mai reduse fiind obținute pentru presiunea inițială de 150 kPa. În ceea ce privește raportarea la rezultatele similare din literatura de specialitate, valoarea minimă obtinută cu ajutorul montajului experimental descris, respectiv prin inițierea cu scântei electrice capacitive de înaltă tensiune, se află în bună concordanță cu datele raportate în literatură, deși valoarea minimă este dublă fată de cea raportată de Lewis și von Elbe [3]. În decursul timpului, a fost efectuat un număr mare de studii experimentale pentru a determina valoarea energiei minime de aprindere pentru diferite hidrocarburi combustibile, aceasta depinzând de compoziția amestecului, de metoda de generare a scânteii și de proprietătile circuitului electric. Trebuie mentionat că valorile energiilor minime de aprindere raportate si de alti cercetători, cum ar fi Moorhouse sau Eckhoff [12], au fost în general mai mari decât cele determinate de Lewis și von Elbe [3]. Analizând datele existente în literatură referitoare la proprietățile cărbunilor exploatați în subteran în anumite mine, în care a fost semnalată prezenta unor elemente radioactive, s-a considerat utilă reproducerea în laborator a acestor condiții particulare. În acest sens, s-au reluat testele experimentale pentru determinarea energiei minime de aprindere în prezența unei surse de radiații gama, cu radioizotopul <sup>60</sup>Co, încastrată într-o capsulă metalică de protectie, prin pozitionarea acesteia pe fereastra transparentă a celulei de explozie. Rezultatele au permis evidențierea influenței radiației gama asupra energiei minime de aprindere, respectiv reducerea acesteia cu 15 % în condițiile experimentale utilizate.

1.3

1.2



MIE P = 100 kPa, T = 298 K

Fig. II.1. Variația energiei minime de aprindere pentru amestecuri CH<sub>4</sub>-aer la presiuni și temperatură inițială ambiantă

Fig. II.2. Energia minimă de aprindere determinată în condiții normale și în prezența sursei radioactive de  $^{60}$ Co în funcție de concentrația de CH<sub>4</sub>, P<sub>0</sub>=100 kPa, T<sub>0</sub>=298 K

Ca rezultat al diminuării energiei minime de aprindere pentru amestecul aer-metan în prezența surselor radioactive, **se apreciază ca fiind necesară o reconsiderare** a evaluării riscului de explozie pentru locurile de muncă periclitate de prezența radiațiilor și a gazelor inflamabile.

În continuare, a fost studiată propagarea deflagrațiilor laminare în amestecurile metan-aer. O înregistrare tipică de presiune-timp, "1" și derivata sa, dP/dt, "2", sunt date în Fig. II.3 pentru un amestec 10 % vol. CH<sub>4</sub>-aer, la P<sub>0</sub>=1 bar, și T<sub>0</sub>=298 K. Creșterea maximă de presiune,  $\Delta P_{max}$ , și timpul de atingere a presiunii maxime,  $\theta_{max}$ , sunt măsurate direct pe diagrama înregistrată. Etapa incipientă a evoluției presiunii a fost considerată pentru  $\Delta P \leq P_0$ , când compresia gazelor nereacționate este suficient de mică pentru a considera că temperatura gazelor nereacționate la acest moment este egală cu temperatura lor inițială. Pe această porțiune a fost fitată o funcție de formă cubică, discutată mai jos. S-a considerat valabilă observația din literatură conform căreia, pe durata stadiului inițial al propagării flăcării, creșterea de presiune este proporțională cu timpul la puterea a 3-a:

$$\Delta P = k_3 \cdot t^3 \tag{11.1.}$$

unde  $k_3$  este un factor care a putut fi corelat cu viteza normală de combustie,  $S_u$ , măsurată cu referire la gazul nears [4, 5].

Datorită fluctuațiilor aleatoare atât ale abscisei cât și ale ordonatei pe durata înregistrării presiunii în timp, o ecuație îmbunătățită de corelare cu 3 parametri ajustabili s-a dovedit a fi mai potrivită la fitarea pe datele experimentale pentru etapa incipientă,  $\Delta P \leq P_0$  [13].

$$\Delta P = a_0 + k_3 \cdot (t - \tau)^3 \tag{II.2.}$$

Un exemplu este redat în Fig. II.4:





Fig. II.3. Ilustrarea curbei presiune-timp experimentală,  $\Delta P$ -t, derivata calculată, (dP/dt) - t, și parametrii caracteristici rezultați,  $\Delta P_{max}$ ,  $(dP/dt)_{max}$ ,  $\theta_{max}$ 

Fig. II.4. Ilustrarea legii cubice pentru stadiul incipient al creșterii de presiune pentru amestec  $\rm CH_4$ -aer 9,5 %

Examinarea valorilor parametrului  $\tau$  rezultat din diagramele presiune – timp sugerează posibilitatea ca acesta să reprezinte o perioadă de inducție. Astfel, pornind de la interpretarea evoluției presiunii în faza incipientă, presupunând că această evoluție poate fi guvernată de legea cubică, a fost propusă **o metodă nouă** de determinare a perioadei de inducție,  $\tau$ . Această metodă a fost confirmată prin măsurarea simultană a variației presiunii și a semnalului generat de o fotodiodă sensibilă și în infraroșu, amplasată pe fereastra transparentă a celulei de explozie, care urmărește variația fluxului de radiație emis de nucleul de flacără în formare. Confirmarea experimentală a existenței acestei perioade s-a bazat pe analiza curbelor presiune-timp și a semnalului fotodiodei-timp, în stadiul inițial. Cele două curbe sunt redate în Fig. II.5 pentru întregul proces de combustie.

În stadiul inițial variația semnalului optic este ilustrată sugestiv în Fig. II.6 pentru două presiuni inițiale. Semnalul de vârf care apare la început este rezultat din scânteia care a fost utilizată și ca semnal de declanșare. Începutul primei etape de creștere cuasi-liniară pare a fi localizat aproape de sfârșitul perioadei de inducție calculată din variația presiunii. Diferențe semnificative între semnalele obținute pentru 2 presiuni diferite, confirmă existența unei perioade critice necesare formării nucleului flăcării. Mai mult decât atât, variația perioadei de inducție cu presiunea inițială a unui amestec de o anumită concentrație, urmează aceeași tendință ca aceea regăsită în literatură pentru tubul de șoc sau experimente de compresie rapidă. Cele două drepte verticale marchează perioadele de inducție determinate pe baza legii cubice II. 1.

Importanța studierii fazei incipiente a procesului de combustie în celule închise constă în aplicabilitatea practică a cunoașterii perioadei de inducție, considerată ca fiind un parametru important în proiectarea sistemelor cu securitate intrinsecă, limitarea duratei și valorii curentului de scurtcircuit prevenind inițierea unei atmosfere explozive. De asemenea, perioada de inducție calculată utilizând metoda propusă poate fi folosită și în modelarea numerică a exploziilor în spații cu volume mari, considerând că etapa incipientă a exploziei este similară procesului de combustie studiat în celule de explozie cu volum limitat.





Fig. II.5. Semnalul presiunii și al fotodiodei în timpul propagării laminare a amestecului stoechiometric metan-aer

Fig. II.6. Stadiul de început al variației semnalului fotodiodei pentru amestec metan-aer 11 % vol. la 2 presiuni inițiale diferite

Pentru o mai bună înțelegere a producerii fenomenului de deflagrație laminară și a dependenței acestuia de mărimea și forma incintei de explozie, s-a studiat în diferite celule de explozie (o celulă cilindrică de 0,167 L și două celule sferice de 20 L și 0,52 L), variația parametrilor de propagare ai exploziei laminare în funcție de volumul și forma acestora pentru concentrații inițiale prestabilite (de la 6 % vol. la 12 % vol. CH<sub>4</sub>) și diferite presiuni ( $P_0 = 40$  până la 200 kPa). Au fost studiați următorii parametri: presiunea maximă de explozie ( $P_{max}$ ), viteza maximă de creștere a presiunii (dP/dt)<sub>max</sub>, timpul de explozie ( $\theta_{max}$ ), factorul de severitate ( $K_{max}$ ) și viteza de normală de combustie ( $S_u$ ), evaluându-se și pierderile de căldură în timpul exploziilor ( $q_{tr}$ ). Deoarece în literatura de specialitate cele mai multe date pentru propagarea exploziilor amestecurilor metan – aer se referă la condiții inițiale ambiante, în lucrare au fost abordate cercetări și la presiuni inițiale sub și supra-atmosferice, în felul acesta putându-se obține o caracterizare mai detaliată a comportamentului acestor explozii.

Presiunile de explozie sunt influențate semnificativ de forma celulei și de volumul acesteia, după cum se poate observa în Fig. II.7. Pentru domeniul de concentrație studiat, valorile măsurate în celula sferică de 20 L (considerată în multe studii ca o incintă de referință) sunt similare cu valorile raportate în literatură pentru celule cu același volum, iar valorile măsurate în celula cilindrică cu volum de 0,167 L sunt apropiate de valorile măsurate în celula de 4,2 L [14].



Fig. II.7. Variația presiunii maxime de explozie, P<sub>max</sub>, în funcție de concentrația de CH<sub>4</sub>, P<sub>0</sub>=1 bar

Diferențele dintre valorile măsurate pot fi explicate prin dimensiunile diferite ale celor 2 celule de explozie dar și prin diferența de formă, fiind cunoscut faptul că sfera are suprafața minimă corespunzătoare unui volum maxim, conducând la pierderi de căldură prin pereții celulei cu valori inferioare celulelor cilindrice. Este de menționat faptul că valorile calculate termodinamic în condiții adiabatice sunt mai mari decât cele măsurate și nu sunt dependente de volumul și forma incintei.

O comparație între presiunile de explozie obținute în cele trei celule și presiunea adiabatică precum și câteva date din literatura de specialitate este redată în Fig. II.8. Presiunile de explozie pentru amestecul stoechiometric CH<sub>4</sub>-aer în celule sferice au atins valori de 7,7 bar ([15]; pentru celulă cu V = 22 L) și 8,0 bar ([16] pentru celulă cu V = 44,5 L) în condiții inițiale ambiante. Astfel, datele experimentale obținute pentru celula cilindrică se încadrează bine între aceste valori. Presiuni mai mari de explozie, între 7,9 și 8,2 bar au fost măsurate în celule sferice de 20 L [17,18,19] sau în sfere de dimensiuni diferite [20]. Presiunea de explozie adiabatică a fost calculată cu ajutorul programului COSILAB [21], versiunea 3.0.3, bazat pe un algoritm general care calculează compoziția la echilibru a produșilor de reacție pentru orice amestec gazos combustibil-oxidant.



Fig. II.8. Presiunea maximă de explozie în funcție de concentrația de CH<sub>4</sub>, în condiții inițiale ambiante

Pentru fiecare celulă de explozie și fiecare concentrație de CH<sub>4</sub> utilizată au fost identificate corelații liniare între presiunea de explozie și presiunea inițială, de forma:

$$P_{max} = a + b \cdot P_0 \tag{II.3.}$$

Valorile presiunilor de explozie, determinate experimental în cele trei celule de explozie, se situează în domeniul de valori raportat în literatura de specialitate, ceilalți autori utilizând vase de explozie cu volume cuprinse între 4,2 L și 204 m<sup>3</sup>. Acest lucru demonstrează faptul că anumite proprietăți relevante de explozie se pot cerceta și în celule cu volume mai mici, reducându-se semnificativ timpul și resursele materiale alocate metodei experimentale utilizate.

Corelația liniară dintre presiunea de explozie și presiunea inițială a amestecului gazos combustibil-oxidant a fost dedusă din bilanțul de căldură la modelarea exploziei la volum constant [22] și a fost confirmată prin date experimentale obținute la explozii în regim de deflagrație pentru propan – aer [23], GPL-aer [24] sau propenă – aer [25] în celulă sferică cu volum de 0,52 L sau celulă cilindrică cu volum de 1,12 L.

Datele experimentale discutate mai sus arată de asemenea o caracteristică comună, respectiv atât panta dreptei cât și ordonata corelațiilor liniare sunt dependente de compoziția inițială a amestecului exploziv și pot fi utilizate pentru a extrage informații privind explozia în celulă închisă.



Fig. II.9. Presiunea maximă de explozie în funcție de presiunea inițială pentru amestecuri CH<sub>4</sub>aer: a) celula cilindrică; b) celula sferică 0,52 L

La presiune inițială constantă, viteza maximă de creștere a presiunii obținută în celulele sferice și cilindrice se corelează cuasi-liniar cu presiunea inițială, după cum se poate observa din Fig. II.10.



Fig. II.10. Variația vitezei maxime de creștere a presiunii în funcție de presiunea inițială P<sub>0</sub> și concentrația de CH<sub>4</sub>: a) celula cilindrică de 0,167 L; b) celula sferică de 0,52 L

Dependența liniară:

$$\left(\frac{dP}{dt}\right)_{max} = \alpha + \beta \cdot P_0 \tag{II.4.}$$

unde coeficienții  $\alpha$  și  $\beta$  depind de dimensiunea și forma celulei și de concentrația de CH<sub>4</sub>, este valabilă pentru un domeniu restrâns de variație a presiunii inițiale.

Astfel de corelații au fost identificate pentru explozii de metan-aer și amestecuri metan-aer îmbogățite cu hidrogen, în condiții ambiante, în celulă cilindrică cu inițiere centrală și în alte lucrări de cercetare, [26, 27]. Importanța acestor corelări constă în posibilitatea utilizării lor prin extrapolare pentru estimarea parametrilor de explozie la presiuni inițiale mai mari, putând fi utilizați fie ca parametri de intrare pentru modelarea CFD, fie la elaborarea măsurilor de protecție antiexplozivă pentru locurile de muncă periclitate de prezența substanțelor combustibile, fie pentru proiectarea sistemelor de descărcare a presiunii de explozie utilizate în instalațiile din ariile clasificate ca zone Ex.

A fost studiată influența diluanților inerți (He, Ar, N<sub>2</sub> și CO<sub>2</sub>) asupra deflagrațiilor laminare CH<sub>4</sub>-aer, în două celule sferice de explozie cu volum diferit (20 L și 0,52 L), la diverse concentrații ale amestecurilor de gaze. Prezența gazelor inerte utilizate a determinat scăderea presiunilor maxime de explozie și a vitezelor maxime de creștere ale presiunii, precum și creșterea timpului de explozie, indiferent de concentrația inițială gaz combustibil. Pentru toate amestecurile de CH<sub>4</sub>-aer studiate,

dioxidul de carbon a fost identificat ca cel mai eficient aditiv inert, urmat de  $N_2$ , He și Ar, explicația putând fi că acesta are moleculele cu dimensiuni și cu capacități calorice apreciabil mai mari decât ceilalți inerți. De asemenea, diluarea, cu oricare dintre cele patru gaze inerte studiate, a determinat descreșterea temperaturii flăcării adiabatice calculate.

Au fost constatate diferențe între presiunile determinate experimental în cele două celule de explozie pentru toate amestecurile studiate, cu varierea atât a concentrației de gaz combustibil cât și de gaze inerte. O explicație posibilă a acestor diferențe ar fi dată de flotabilitatea sferei gazelor arse, favorizată de dimensiunile celulei de explozie mai mari, permițând intrarea în contact a frontului de flacără cu peretele superior al celulei de explozie, procesul de combustie fiind încă în desfășurare, ceea ce determină pierderi suplimentare de căldură prin transfer către pereți, existând un interval de timp de contact mai mare, în final obținându-se presiuni de explozie mai mari în celula cu volum mai mic.

Pentru o parte dintre datele experimentale au fost identificate corelații între presiunea de explozie și cantitatea de inert adăugată. Corelațiile au fost liniare în special pentru amestecuri sărace în combustibil,  $CH_4$  (([ $CH_4$ ] $_0 = 6...8$  % vol.) după cum se poate observa pentru unele amestecuri în Fig. II.11. a, b.



Fig. II.11. Presiuni de explozie măsurate în celula de explozie cu volum de 0,52 L pentru amestecuri CH<sub>4</sub>-aer diluate cu diverse concentrații de gaz inert (a) He, (b) CO<sub>2</sub>

În ceea ce privește amestecul stoechiometric sau amestecurile din jurul concentrației stoechiometrice, dependențele presiunilor de explozie de concentrația inertului  $CO_2$  sunt mai bine fitate cu o ecuație polinomială de ordinul 2. Pentru aceste amestecuri, variații liniare ale presiunilor de explozie pot fi acceptate doar pe intervalul de concentrație de inert între 0 și 10 %.

Variația liniară a presiunilor de explozie în funcție de concentrația de inert se poate explica prin rearanjarea corelației dintre presiunea de explozie și presiunea inițială a amestecului, obținută din bilanțul de căldură al combustiei izocore a unui amestec combustibil - aer în condiții neadiabatice [22, 28], când q<sub>r</sub> este căldura transferată:

$$P_{\max} = P_0 \left( \xi + \frac{r_l}{v_l} \cdot \frac{\Delta_c U'}{\overline{C_{e,v}} \cdot T_0} \right) - q_{tr} \frac{\gamma_e - 1}{V_0}, \tag{II.5.}$$

unde  $\xi$  este raportul dintre numerele de moli înainte și după combustie,  $r_l$  și  $v_l$  sunt fracția molară și coeficientul stoichiometric al componentului limitativ (combustibil sau oxidant),  $\Delta_c U'$  este căldura molară de combustie la volum constant corectată pentru reacțiile secundare,  $C_{e,V}$  este căldura molară medie a produșilor de reacție,  $T_0$  și  $V_0$  sunt temperatura inițială și volumul vasului, iar  $\gamma_e$  este coeficientul de compresie adiabatică a produșilor finali de combustie. Deoarece pentru bilanțul de căldură al combustiei izocore a amestecului combustibil – aer s-a considerat aplicabilă ecuația de stare a gazelor ideale și  $P_{max}$  a fost considerată aproximativ egală cu presiunea la finalul combustiei, este de așteptat ca ecuația II.5 să fie doar o aproximare a unei dependențe explicite a lui  $P_{max}$  de  $P_0$ . Pentru gaze reale, care conțin molecule poliatomice cu multe grade de libertate și care au călduri specifice molare mai mari și dependente de temperatură, este de așteptat să se obțină devieri semnificative față de cele prezise de această ecuație. În prezența unui gaz inert cu fracția molară  $r_i$ , considerând aceleași aproximări, ecuația II.5 devine:

$$P_{\max} = P_0 \left( \xi + \frac{r_l (1 - r_i)}{\nu_l} \cdot \frac{\Delta_c U'}{\overline{C_{e,V}} \cdot T_0} \right) - q_{\operatorname{transf}}^* \frac{\gamma_e - 1}{V_0}$$
(II.6.)

Aici,  $q_{transf}^* = f(r_l, r_i)$  este de așteptat să fie funcție de compoziția amestecului. Ecuația II.6. poate fi rearanjată astfel:

$$P_{\max} = \left[ P_0 \left( \xi + \frac{r_1}{\nu_l} \cdot \frac{\Delta_c U'}{\overline{C_{e,V}} \cdot T_0} \right) - q_{\text{transf}}^* \frac{\gamma_e - 1}{V_0} \right] - \left( P_0 \frac{r_l}{\nu_l} \cdot \frac{\Delta_c U'}{\overline{C_{e,V}} \cdot T_0} \right) \cdot r_i$$

$$= m - n \cdot r_i$$
(II.7.)

În acest fel, P<sub>max</sub> poate fi definit ca o funcție liniară dependentă de fracția de inert, care intersectează ordonata în punctul m= $P_0\left(\xi + \frac{r_l}{v_l} \cdot \frac{\Delta_c U'}{C_{e,V} \cdot T_0}\right) - q_{transf}^* \frac{\gamma_e - 1}{V_0}$ , având o pantă n= $\left(P_0 \frac{r_l}{v_l} \cdot \frac{\Delta_c U'}{C_{e,V} \cdot T_0}\right)$ .

Pe un domeniu restrâns de concentrații de gaz inert, se poate considera că coeficienții m și n sunt constanți, atunci când, atât presiunea inițială  $p_0$ , cât și compoziția inițială a amestecului combustibil-aer (caracterizat de  $\xi$ ,  $r_l$  și  $v_l$ ) sunt constante. În acest caz presiunea maximă de explozie (vârf)  $P_{max}$  depinde liniar de fracția molară a gazului inert,  $r_i$ .

În afara domeniului restricționat menționat mai sus, se observă că termenul  $q_{transf}^* \frac{\gamma_e - 1}{V_0}$  este dependent de natura și conținutul de gaz inert, determinând astfel variația lui P<sub>max</sub> ca funcție neliniară de  $r_i$ . În plus, variația inerentă a  $\Delta_c U'$ , căldura de combustie corectată, determinată de variația concentrației gazului inert, arată o dependență neliniară a P<sub>max</sub> în funcție de  $r_i$  cum este cazul amestecurilor CH<sub>4</sub>-aer diluate cu CO<sub>2</sub>.

O comparație între presiunile de explozie obținute pentru amestecul stoechiometric CH<sub>4</sub>-aer diluat cu diferite concentrații de N<sub>2</sub>, în ambele celule de explozie cu volumele de 0,52 L și 20 L, cu presiunile obținute de Sapko [29] la experimente în celulă sferică de 25 m<sup>3</sup>, cu inițiere centrală, este reprezentată în Fig. II.12, împreună cu presiunile adiabatice de explozie calculate.



Fig. II.12. Presiuni de explozie obținute pentru amestecul stoechiometric CH<sub>4</sub>-aer diluat cu diverse concentrații de N<sub>2</sub>, (date experimentale obținute în cele două celule sferice, date calculate și date raportate în literatura de specialitate)

Flotabilitatea sferei gazelor arse, favorizată de dimensiunile mai mari ale celulelor de 25 m<sup>3</sup> și 20 L față de cea de 0,52 L, determină pierderi mai mari de căldură ale gazelor arse, prin cedare către pereții celulelor mai mari, înainte de finalizarea procesului de ardere, explicând astfel presiuni de explozie mai scăzute în aceste celule, raportate la presiunile de explozie obținute în celula cu volumul cel mai mic. În celula de 20 L, dată fiind configurația constructivă a suporților electrozilor, cu bare de oțel amplasate radial în partea superioară a sferei, are loc o pierdere suplimentară de căldură care determină obținerea unei presiuni maxime de explozie diminuată suplimentar. Rezultate similare bazate pe experimente în două celule sferice cu volume de 5 L și 20 L au fost raportate de Zhang [19].

Dacă explozivitatea unui amestec inflamabil este în primul rând determinată de concentrația de combustibil, este de așteptat ca și eficiența gazului inert să fie dependentă de aceasta. Astfel, pentru aceeași concentrație de inertizant, la amestecuri sărace în combustibil, raportate la concentrația stoechiometrică, eficiența de inertizare crește odată cu descreșterea concentrației de combustibil.

Influența aditivilor inerți s-a manifestat și asupra vitezei normale de combustie, calculată prin metoda analizei variației incipiente a presiunii, prin diminuarea semnificativă a acesteia, cu până la 50%, datele astfel obținute fiind în bună concordanță cu datele raportate în literatura de specialitate.

O comparație între efectele de inertizare ale celor 3 inerți (He, N<sub>2</sub> și CO<sub>2</sub>) asupra timpului de explozie este ilustrată în Fig. II.13, unde sunt reprezentate date experimentale măsurate în celula de explozie cu volum de 20 L, pentru un amestec sărac în combustibil. Comparativ cu He și N<sub>2</sub>, adăugarea de CO<sub>2</sub> determină cel mai mare efect de inertizare, după cum s-a observat, și prin creșterea semnificativă a timpului de explozie. Influența dimensiunii celulei sferice se poate observa din Fig. II.14, unde timpii de explozie pentru amestecuri CH<sub>4</sub>–aer–inert au fost măsurați în trei celule sferice de dimensiuni diferite. Pentru fiecare celulă de explozie, adăugarea de gaz inert determină o creștere a timpilor de explozie, aceștia fiind puternic influențați de dimensiunea celulei de explozie.



Fig. II.13. Timpi de explozie pentru amestecul inițial cu 7.0 % CH<sub>4</sub>–aer diluat cu inerți în celula de 20 L



Fig. II.14. Timpi de explozie măsurați la concentrația stoechiometrică pentru amestecuri CH<sub>4</sub>-aer-inert în trei celule de explozie

Un obiectiv specific important al tezei de doctorat a fost și validarea experimentală a modelului propus de corelare a energiei minime de aprindere cu lucrul reversibil de expansiune. Pentru a sesiza variația de presiune în timpul procesului de inițiere a fost necesară utilizarea unor celule de explozie cu volume mici, comparabile cu volumul flăcării minime.

Dacă considerăm că un amestec exploziv ocupă o sferă cu un volum  $V_0$ , la presiunea  $P_0$  și temperatura inițială  $T_0$ , iar dacă  $V_f^*$  reprezintă volumul minim al flăcării de formă sferică, care în general este cu mult mai mic decât  $V_0$ , se apreciază că etapa de inițiere are loc la presiune constantă  $P_0$ . Gazele arse din volumul  $V_f^*$  au presiunea  $P_0$  și temperatura  $T_f$ , egală cu temperatura flăcării la presiunea  $P_0$ , și rezultă din arderea unui volum  $V_i$  de gaze nearse la presiunea  $P_0$  și temperatura  $T_0$ . În timpul procesului de inițiere a amestecului exploziv, expansiunea gazelor nearse de la volumul  $V_i$  la volumul minim al flăcării,  $V_f^*$ , este însoțită de lucrul mecanic de expansiune consumat de gazele arse. Ca o primă aproximație [30], această cantitate poate fi calculată ca lucrul de expansiune reversibil de la  $V_i$  la  $V_f^*$ :

 $W_{e,rev} = P_0 \Delta V = P_0 V_f^* (E_0 - 1) / E_0$  unde  $E_0 = V_f^* / V_i$  este coeficientul de expansiune la presiunea  $P_0$ .

Dacă se presupune că inițierea are loc numai în momentul în care pierderea de energie ca lucru mecanic de expansiune al gazelor arse din flacăra minimă este compensată de energia scânteii, atunci lucrul mecanic reversibil de expansiune este egal cu energia minimă de aprindere.

Deoarece volumul flăcării minime este  $V_f^* = \pi d_s^{3/6}$  unde  $d_s$  este distanța de stingere iar raportul  $(E_0-1)/E_0$  poate fi aproximat cu 0,85, rezultă:

$$W_{e,rev} = MIE_{calculat} = P_0 \cdot \pi \cdot \frac{d_s^3}{6} \cdot 0.85 \cong 0.445 \cdot P_0 \cdot d_s^3$$
(II.8.)

Dacă se consideră că etapa de inițiere are loc la presiune variabilă crescătoare,  $P \neq P_0$ , atunci rezultă pentru un volum intermediar V și o fracție de gaz reacționat  $x = (P-P_0)/(P_{max}-P_0)$ , lucrul mecanic de expansiune de la volumul Vi la volumul  $V_f^*$ , este dat de următoarea expresie aproximativă:

$$W_{e,rev} = MIE_{calculat} = (P_0V_0/K) \cdot ln \frac{1 - K \cdot V^*/(V_0 \cdot E_0)}{1 - K \cdot V^*/V_0}$$
(II.9.)

unde constanta K este dată de  $K = (k_V-1)/E_0$  cu  $k_V = P_{max}/P_0$ .

Au fost determinate experimental energia minimă de aprindere și distanța de stingere, atât în volumul normal al celulei de explozie ( $V_0 = 0,167$  L), cât și la volumul redus ( $V_0' = 0,018$  L). Distanțele de stingere și energiile minime de aprindere, determinate experimental pentru concentrațiile de metan prestabilite, au avut valori minime în jurul concentrației stoechiometrice, fiind crescătoare spre limitele domeniului de explozie, tendință care a fost observată și pentru volumul redus al celulei de explozie. Comparând rezultatele obținute în urma efectuării testelor în cele două volume s-a observat că energia minimă de aprindere și distanța de stingere sunt mai mari în cazul exploziilor realizate în celula cu volum redus. S-a arătat că variația energiei minime de aprindere este datorată variației lucrului de expansiune al flăcării minime împotriva presiunii exterioare. Deoarece distanța de stingere este direct corelată cu energia minimă de aprindere, variația acesteia este de așteptat să meargă în aceeași direcție.

Datele sunt ilustrate și în figura II.15, în care se observă atât variația cu compoziția cât și cu presiunea. Minimul distanței de stingere apare pentru amestecurile cele mai reactive, situate în jurul concentrației de 10 % CH<sub>4</sub>. Rezultă că creșterea presiunii conduce la propagarea exploziei prin spații din ce în ce mai înguste.



Fig. II.15. Variația distanțelor de stingere,  $d_s$ , cu concentrația de CH<sub>4</sub>, determinate experimental în celula de explozie cu volum normal, V<sub>0</sub>=167 cm<sup>3</sup>

Pentru compararea rezultatelor obținute prin măsurarea indirectă a energiei minime de aprindere ca lucru reversibil de expansiune, a fost determinată experimental energia minimă de aprindere, în cele 2 situații diferite – volum mare, respectiv volum mic al celulei de explozie. Astfel, au fost determinate energiile minime de aprindere pentru amestecuri metan-aer, pe domeniul de concentrație de la 7 % la 12 %, în cele două configurații ale celulei de explozie, cu volum normal și volum redus. Au fost obținute valori ale energiei minime de aprindere mai mari pentru exploziile realizate în celula de explozie cu volum mic. Datele experimentale au fost utilizate pentru verificarea relației II.9, care servește la evaluarea energiei minime de aprindere, luând în considerare dependența acesteia de creșterea de presiune în timpul perioadei de inițiere.

După cum era de așteptat, prin aplicarea relațiilor de calcul, bazate pe distanța de stingere determinată experimental, s-au obținut valori ale lucrului reversibil de expansiune mai mari pentru experimentele realizate în celula de explozie cu volum mic (redus). De asemenea, în Fig. II.16 sunt prezentate datele experimentale obținute la determinarea experimentală a energiei minime de aprindere și valorile calculate pe baza distanței de stingere pentru lucrul reversibil de expansiune.



Fig. II.16. Lucrul reversibil de expansiune,  $W_{exp}$ , și energia minimă de aprindere, MIE, pentru experimente realizate în celula cu volum mare și celula cu volum mic, pentru amestecuri metan-aer, T<sub>0</sub>= 298 K, P<sub>0</sub>=100 kPa

Se poate observa că, la fel ca la determinările la presiunea inițială cuasi-constantă, valorile obținute pentru  $W_{rev}$  în celula de explozie cu volum mic păstrează aceleași tendințe atât din punct de vedere al concentrației cât și din punct de vedere al dimensiunii, respectiv, cu creșterea volumului inițial, scade valoarea lucrului reversibil de expansiune, respectiv a energiei minime de aprindere.

Distanțele de stingere obținute experimental au valori care determină prin aplicarea formulei de calcul a lucrului reversibil de expansiune, respectiv a energiei minime de aprindere determinate indirect, obținerea de valori sensibil egale cu cele raportate în literatura de specialitate, după cum se observă în Fig. II.17.



Fig. II.17. Energii minime de aprindere pentru amestecul CH<sub>4</sub>-aer, în condiții inițiale ambiante

Lucrarea abordează în **premieră** validarea metodei de determinare indirectă a energiei minime de aprindere, bazată pe echivalența dintre lucrul reversibil de expansiune și energia necesară aprinderii amestecului exploziv, utilizând datele experimentale obținute pentru distanța de stingere. Această validare s-a realizat, atât prin raportarea la datele din literatura de specialitate privind energia minimă de aprindere, cât și prin corelarea liniară a raportului dintre lucrul reversibil de expansiune calculat și energia minimă de aprindere determinată experimental în raport cu concentrația amestecului exploziv.

În cadrul **celui de-al doilea obiectiv** general al tezei, referitor la explozivitatea amestecurilor pulbere de cărbune-aer-metan, a fost cercetat fenomenul de combustie explozivă pentru amestecuri formate din pulbere combustibilă – aer, precum și a amestecurilor hibride pulbere combustibilă – aer – gaz inflamabil.

Pornind de la particularitățile exploatărilor miniere subterane din bazinul carbonifer Valea Jiului, unde există posibilitatea formării amestecurilor explozive, atât de pulbere de cărbune cu aerul, cât și de amestecuri hibride, în lucrare au fost studiate influența energiei sursei de inițiere asupra

comportamentului exploziilor acestor amestecuri, precum și variația parametrilor de explozie în funcție de concentrațiile de pulbere de cărbune și de gaz metan.

A fost caracterizată pulberea de cărbune utilizată la determinări, prezentându-se proprietățile acesteia (conținutul de umiditate, cenușă și materii volatile) și influența acestora asupra parametrilor de explozie. Totodată, utilizând tehnica de Microscopie Electronică de Scanare cuplată cu EDX (Scanning Electron Microscopy and Electron Dispersive X-ray Spectroscopy) s-a realizat o caracterizare compozițională și structurală a pulberii de cărbune, provenite din Stratul 3, E.M. Uricani, zona vestică a bazinului.

Analiza SEM poate oferi informații privind dimensiunea particulei și morfologia substanței analizate, până la nivel de nanoparticulă. Dimensiunea și caracteristicile cărbunelui analizat sunt ilustrate în Fig. II.18. Din analizele prezentate, realizate la mai multe magnitudini, se observă că proba de cărbune este constituită în principal din particule de formă neregulată. Particule de metal, cum ar fi particulele de Fe, Al sau Si nu sunt distribuite uniform în structura heterogenă a cărbunelui, lucru observat de altfel și în literatura de specialitate [31, 32].



Fig. II.18. Analiza SEM a probei de cărbune; dimensiune particule 0,063 mm, a) la o magnitudine de 2000 X, și b) magnitudine de 4000x

Conform analizei compoziționale SEM/EDS, cărbunele este constituit în principal din carbon, cu particule de forme neregulate, din formațiuni ale metalelor și nemetalelor (Fe, Al, S sau Si. Au fost puși în evidență și ioni de Na, Mg, S, K, Ti. Din interpretarea imaginilor SEM și corelarea cu analiza EDX s-a putut constata prezența sulfurii de fier (pirită), având o răspândire semnificativă în eșantionul de cărbune, raportată la suprafața investigată. Rezultatele analizei ICP – OES au evidențiat o cantitate mare de Fe comparativ cu restul metalelor analizate, lucru care confirmă în completarea analizei EDX prezența piritei în cărbune.

Prezența metalelor în masa de cărbune contribuie la creșterea agresivității exploziilor de pulbere de cărbune, cunoscut fiind faptul că temperaturile reacțiilor de oxidare ale acestora, în special Al și Fe sunt mai mari decât ale volatilelor din cărbune.

A fost determinată experimental concentrația minimă explozivă (LEL) a pulberii de cărbune, la o valoare de 35 g/m<sup>3</sup>. Cărbunii din Valea Jiului au o limită inferioară de explozie în medie de 40 g/m<sup>3</sup>, fiind considerați cărbuni reactivi din punct de vedere al explozivității. Atunci când un gaz inflamabil este prezent într-un nor de pulbere combustibilă, caracterul exploziv al acestuia din urmă este sporit, fapt care se reflectă în presiuni de explozie și viteze de creștere ale presiunii mai mari. Astfel au fost efectuate determinări experimentale ale parametrilor de explozie pentru amestecuri pulbere de cărbune -aer- CH<sub>4</sub>, pentru concentrații de CH<sub>4</sub> sub limita inferioară de explozie între 2 % și 5 % vol. și pentru pulberea de cărbune între 35 până la 125 g/m<sup>3</sup>. S-a observat că, în concordanță cu datele raportate în literatura de specialitate [33], deși ambele substanțe combustibile s-au aflat sub limita inferioară de explozie, amestecul acestora cu aerul, pe lângă faptul că ajunge în domeniul de explozie, a generat presiuni de explozie mai mari decât cele obținute la explozia substanțelor la limita de explozie așa cum se vede în Fig. II.19.



Fig. II.19. Evoluția presiunii în timp, pentru explozia amestecurilor de pulbere de cărbune-aer și CH<sub>4</sub>

Un alt subiect de interes al tezei de doctorat a fost cercetarea **în premieră**, la nivel național, a influenței energiei sursei de inițiere asupra parametrilor de explozivitate pentru amestecurile pulbere combustibilă-aer și pentru amestecurile hibride pulbere combustibilă -aer-gaz combustibil.

Pentru a studia influența energiei sursei de inițiere asupra parametrilor de explozie au fost efectuate o serie de determinări pentru amestecuri hibride cu concentrații de CH<sub>4</sub> între 2 și 5 % vol. și 75 și 250 g/m<sup>3</sup> pulbere de cărbune, folosindu-se aprinzători chimici, cu energia de 5 kJ și scânteie electrică, cu energie de 10 J.



Fig. II.20. Presiunea maximă de explozie pentru amestecuri pulbere de cărbune – aer în funcție de energia sursei de inițiere



Fig. II.22.  $(dP/dt)_{max}$  pentru amestecuri pulbere de cărbune – aer în funcție de energia sursei de inițiere



Fig. II.21. Evoluția presiunii în timp la explozia amestecului 125 g/m<sup>3</sup> pulbere de cărbune-aer



Fig. II.23. Evoluția (dP/dt) în timp la explozia amestecului 125 g/m<sup>3</sup> pulbere de cărbune-aer

În continuare s-a studiat influența energiei sursei de aprindere asupra amestecurilor hibride, pulbere de cărbune - aer - CH<sub>4</sub>, în jurul limitelor inferioare de explozie ale celor două substanțe inflamabile analizate. Astfel au fost realizate experimente pentru amestecuri hibride cu concentrații de pulbere de cărbune între 75 și 250 g/m<sup>3</sup> și concentrații de CH<sub>4</sub> între 2 și 5 % vol.



Fig. II.24. P<sub>max</sub> în funcție de concentrația de pulbere pentru amestecuri pulbere de cărbune și 2 % CH<sub>4</sub>



Fig. II.25. P<sub>max</sub> în funcție de concentrația de pulbere pentru amestecuri pulbere de cărbune și 5 % CH<sub>4</sub>

S-a observat că, pentru pulberea de cărbune în amestec cu aerul, inițierea cu surse diferite nu are influență sesizabilă asupra valorii presiunii maxime de explozie, rezultatele fiind comparabile, însă timpul de explozie este de aproximativ 4 ori mai mic în cazul inițierii cu aprinzătorul chimic cu energie de 5 kJ, lucru explicabil prin faptul că, sursa de inițiere cu scânteie electrică cu energie de 10 J realizează o creștere de temperatură a unui volum mult mai mic de amestec exploziv din proximitatea sursei, în momentul aprinderii, față de aprinzătorul chimic, viteza de reacție fiind astfel influențată semnificativ.

În ceea ce privește viteza maximă de creștere a presiunii, la inițierea cu aprinzătorul chimic, aceasta are valori de câteva ori mai mari decât la inițierea cu scânteia electrică de 10 J. Acest lucru s-a explicat prin faptul că aprinzătorul chimic, transferă sistemului o cantitate mare de energie, 5000 J, determinând încălzirea particulelor de pulbere și eliberarea rapidă a volatilelor, în acest fel viteza de ardere a sistemului este accelerată, determinând și creșterea parametrului (dP/dt)<sub>max</sub>.

La inițierea cu aprinzători chimici, cu energie de 5 kJ, se poate observa că pentru amestecurile hibride realizate cu concentrații de pulbere între 75 g/m<sup>3</sup> și 250 g/m<sup>3</sup> și concentrații de CH<sub>4</sub> de 2 până 4 % vol., viteza maximă de creștere a presiunii de explozie înregistrează valori sensibil mai mari decât la inițierea cu scânteie electrică.





Fig. II.26. Viteza de creșterea a presiunii în funcție de concentrația de pulbere pentru o concentrație de 2 % CH<sub>4</sub>

Fig. II.27. Viteza de creșterea a presiunii în funcție de concentrația de pulbere pentru o concentrație de 5 % CH<sub>4</sub>

Cercetarea a surprins un aspect interesant, specific amestecului hibrid realizat la toate concentrațiile de pulbere și la concentrația de CH<sub>4</sub> aflată la limita inferioară de explozie. Rezultatul neașteptat a fost că presiunile de explozie obținute la inițierea cu sursa de energie de 10 J egalează și chiar depășesc presiunile de explozie înregistrate la inițierea cu sursa de 5 kJ, o explicație posibilă

fiind influențarea negativă reciprocă a substanțelor combustibile reacționate simultan de către aprinzătorul chimic prin produșii de ardere cu rol de inhibitor.

Experimentele efectuate pentru sistemele hibride pulbere combustibilă – aer - gaz combustibil, utilizând surse de aprindere cu energii diferite, au reliefat un comportament mai puțin previzibil pentru domeniul de concentrații la limita inferioară de explozie pentru gazul combustibil, astfel că severitatea exploziei s-a accentuat în cazul sursei cu energie inferioară, de unde rezultă **necesitatea revizuirii și completării actualelor metode standardizate** de determinare a parametrilor de explozie pentru amestecuri explozive.

Un alt aspect relevant înregistrat este dat de amplificarea violenței exploziei în cazul amestecurilor hibride față de amestecurile unicomponent, ceea ce denotă importanța care trebuie acordată măsurilor tehnice și organizatorice în mediile industriale unde există atât pulbere combustibilă cât și gaz inflamabil, pentru evitarea formării amestecurilor hibride explozive, actualmente sistemele de protecție la explozie fiind dimensionate doar pe baza celei mai severe explozii de amestec unicomponent.

A fost aplicată **pentru prima dată** pentru astfel de sisteme, sistem pulbere combustibilă – aer și sistem hibrid, pulbere combustibilă – aer - gaz combustibil, noua metodă de determinare a vitezei normale de combustie (T=ct. în perioada incipientă), recent descrisă în literatură de colectivul de chimie-fizică de la Universitatea din București și Institutul de Chimie – Fizică Ilie Murgulescu.

Au fost utilizate două metode de determinare a vitezei normale de combustie, respectiv cea propusă de van den Bulk și metoda bazată pe analiza perioadei incipiente de creștere a presiunii, metodă utilizată și aplicată cu succes pe o serie de date experimentale, atât în lucrarea de față cât și în lucrările colectivului.

S-au prelucrat curbele presiune – timp obținute experimental, pentru determinarea constantei  $k_3$  în vederea aplicării relației II.10 pentru amestecurile pulbere de cărbune-aer și hibride, în ambele situații privind inițierea amestecului, respectiv inițiere cu sursă de energie E=5kJ și sursa de energie E=10J.

$$S_u = R \cdot \left(\frac{k_3}{\Delta P_{max}}\right)^{1/3} \cdot \left(\frac{P_0}{P_{max}}\right)^{2/3}$$
(II.10.)

unde R este raza celulei sferice.

Comparativ, pe baza ecuației de calcul a vitezei normale de combustie, bazată pe parametrii determinați experimental K<sub>st</sub> și P<sub>max</sub>, propusă de van den Bulk, [34], s-a calculat viteza normală de combustie,  $S'_{u}$ , cu ajutorul ecuației II.11.:

$$S_{u}' = (K_{max} \cdot 0.9)/4.836 \cdot \left[ \left( \frac{P_{max}}{P_0} \right)^{1/1.33} - 1 \right] \cdot P_{max}$$
(II.11.)



Fig. II.28. Viteza normală de combustie, S<sub>u</sub>, pentru amestecuri pulbere de cărbune și hibride la inițiere cu sursa de energie 5 kJ pentru: a) Pulbere de cărbune – aer, în funcție de concentrația de pulbere; b) Pulbere de cărbune-aer – metan, în funcție de concentrația de CH<sub>4</sub> adăugată



Fig. II.29. Variația vitezei de ardere, S<sub>u</sub>, în funcție de concentrația de pulbere de cărbune la inițierea cu surse de energie diferită



Fig. II.30. Variația vitezei de ardere, S<sub>u</sub>, în funcție de concentrația de CH<sub>4</sub>, la inițierea cu surse de energie diferită

Variația vitezei normale de combustie pentru sistemele analizate este în acord cu variația parametrului (dP/dt)<sub>max</sub> și, de asemenea, se observă prezența inversiunii de comportament la limita inferioară de explozie a metanului, când inițierea cu scânteie electrică de 10 J determină o viteză normală de combustie mai mare decât aprinzătorul chimic de 5 kJ.

Rezultatele obținute cu ajutorul celor două modele teoretice, respectiv cel propus de van den Bulk [34] și cel bazat pe presupunerea că în perioada incipientă, temperatura amestecului nereacționat este constantă, model utilizat și aplicat cu succes pe o serie de date experimentale, atât în lucrarea de față cât și în lucrările colectivului [4, 23, 28, 35, 36] arată că acesta din urmă poate fi utilizat pentru estimarea vitezei normale de combustie și pentru amestecuri aer-pulberi combustibile și hibride.

În urma analizării rezultatelor s-a constatat că prin aplicarea noii metode, valorile vitezei normale de combustie se situează în jurul celor raportate în literatura de specialitate.

Rezultatele obținute au reliefat că noua metodă poate fi utilizată pentru estimarea vitezei normale de combustie și pentru amestecuri aer-pulberi combustibile și hibride și se propune utilizarea acestor valori pentru modelarea computerizată a exploziilor, fie că sunt realizate în tehnica CFD, pentru modelarea computerizată a exploziilor aer-gaz combustibil, fie în tehnica CFD DESC (Dust Explosion Simulation Code).

#### **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

- [1] S. Mannan, Lees' loss prevention in the process industries, 3rd ed., Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [2] V. Munteanu, "Teza de doctorat," Universitatea din București, Facultatea de Chimie, București, 2002.
- [3] B. Lewis și G. von Elbe, Combustion Flames and Explosion of Gases, vol.1, Chapter 5, New York: Academic Press, 1987.
- [4] D. Razus, D. Oancea şi C. Movileanu, "Burning velocity evaluation from pressure evolution during the early stage of closed-vessel explosions," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 19, pp. 334-342, 2006.
- [5] M. Mitu, D. Razus, V. Giurcan şi D. Oancea, "Experimental and Numerical Study of Laminar Burning Velocity of," *Energy and Fuels*, vol. 28, pp. 2179-218, 2014.
- [6] V. Brinzea, C. Movileanu., M. Mitu, A. Musuc şi D. Razus, "Expansion coefficients and normal burning velocities of propane-air mixtures by the clossed vessel technuque," *Analele* Unversității din Bucureşti - Chimie, vol. 19, nr. 2, pp. 31-37, 2010.
- [7] P. Amyotte și R. Eckhoff, "Dust explosion causation, prevention and mitigation: An overview," *Journal of Chemical Health and Safety*, vol. 17, nr. 1, pp. 15-28, 2010.
- [8] R. Eckhoff, Dust explosions in the process industries, 3rd ed., Burlington: Gulf Professional Publishing, 2003.
- [9] T. Abbasi și S. Abbasi, "Dust explosions–Cases, causes, consequences, and control," *Journal* of Hazardous Materials, vol. 140, pp. 7-44, 2007.
- [10] J. Taveau, "Secondary dust explosions: How to prevent the or mitigate their effects?," *Process Safety Progress*, vol. 2011, pp. 36-50, 2011.
- [11] P. Amyotte, "Solid inertants and their use in dust explosion prevention and mitigation," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 19, pp. 161-173, 2005.
- [12] M. Ngo, "Determination of minimum ignition energy MIE of premixed propane-air," Department of Physics and Technology, University of Bergen, Bergen, Norway, 2009.
- [13] D. Razus, C. Movileanu, V. Brinzea şi D. Oancea, "Explosion pressures of hydrocarbon–air mixtures in closed vessels," *Journal of Hazardous Materials*, vol. B135, pp. 58-65, 2006.
- [14] Y. Shebeko, V. Azatyan, I. Bolodian, V. Navzenya şi S. Kopylov, "The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel," *Combustion and Flame*, vol. 121, pp. 542-547, 2000.
- [15] J. Senecal şi P. Beaulieu, "KG: data and analysis," Proceedings of the 31-st Loss Prevention Symposium on Loss Prevention in the Process Industries, AIChE Spring National Meeting, Houston, TX, USA, March, 1997.
- [16] K. Holtappels, "Report on experimentally determined explosion limits, explosion, pressures and rates of explosion pressure rise – Part 1: methane, hydrogen and propene," (BAM), Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 2006.
- [17] C. Mashuga și D. Crowl, "Application of the flammability diagram for evaluation of fire and explosion hazards of flammable vapors," New York, 1998.
- [18] K. Cashdollar, I. Zlochower, G. Green, R. Thomas şi M. Hertzberg, "Flammability of methane, propane and hydrogen gases," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 13, pp. 327-340, 2000.
- [19] Q. Zhang, W. Li şi H. Liang, "Effect of spark duration on explosion parameters of methane/air mixtures in closed vessels," *Safety Science*, vol. 50, pp. 1715-1721, 2012.

- [20] W. Bartknecht, Dust Explosions: Course, Prevention, Protection, Berlin: Springer, 1989.
- [21] COSILAB, version 3.0.3, 2012. Rotexo-Softpredict-Cosilab. GmbH &Co KG, Bad Zwischenhahn.
- [22] D. Oancea, V. Gosa, N. Ionescu şi D. Popescu, "An experimental method for the measurement of the adiabatic maximum pressure during an explosive gaseous combustion," *Revue Romaine de Chimie*, vol. 30, pp. 767-776, 1985.
- [23] D. Razus, D. Oancea, V. Brinzea, M. Mitu şi C. Movileanu, "Experimental and computed burning velocities of propane–air mixtures," *Energy Conversion Management*, vol. 51, pp. 2979-2984, 2010.
- [24] D. Razus, V. Brinzea, M. Mitu, C. Movileanu şi D. Oancea, "Inerting effect of the combustion products on the confined deflagration of liquefied petroleum gas-air mixtures.," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 22, pp. 463-468, 2009.
- [25] D. Razus, C. Movileanu şi D. Oancea, "The rate of pressure rise of gaseous propylene-air explosions in spherical and cylindrical enclosures," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 139, pp. 1-8, 2007.
- [26] A. Di Benedetto, V. Di Sarli, E. Salzano, F. Cammarota şi G. Russo, "Explosion behavior of CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixtures," *International Journal Hydrogen Energy*, vol. 34, pp. 6970-6978, 2009.
- [27] F. Cammarota, A. Di Benedetto, V. Di Sarli, E. Salzano şi G. Russo, "I. Combined effects of initial pressure and turbulence on explosions of hydrogen-enriched methane/air mixtures," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 22, pp. 607-613, 2009.
- [28] D. Razus, V. Brinzea, M. Mitu şi D. Oancea, "Burning Velocity of Liquefied Petroleum Gas (LPG)– Air Mixtures in the Presence of Exhaust Gas," *Energy and Fuels*, vol. 24, pp. 1487-1494, 2010.
- [29] M. Sapko, A. Furno şi J. Kuchta, "Flame and Pressure Development of Large-Scale CH4– Air–N<sub>2</sub> Explosions," U.S. Bureau of Mines, 1976.
- [30] D. Oancea, D. Popescu și N. Ionescu, "Minimum flame size and the expansion work during the ignition of a gaseous explosion," *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 32, nr. 11-12, pp. 1211-1218, 1987.
- [31] S. A. Akinyemi, A. Akinlua, W. M. Gitari, S. M. Nyale, R. O. Akinyeye şi L. F. Petrik, "An Investigative Study on the Chemical, Morphological and Mineralogical Alterations of Dry Disposed Fly Ash During Sequential Chemical Extraction," *Energy Science and Technology*, vol. 3, pp. 28-37, 2012.
- [32] L. Silva, T. Moreno şi X. Querol, "An introductory TEM study of Fe-nanominerals within coal fly ash," *Science of the Total Environment*, vol. 407, p. p. 4972–4974, 2009.
- [33] G. Agreda, "Teza de doctorat," Universita Degli Studi Di Napoli Federico II, Napoli, 2010.
- [34] E. Van den Bulk, "Closed algebraic expressions for the adiabatic limit value of the explosion constant in closed volume combustion," *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, vol. 18, pp. 35-42, 2005.
- [35] D. Oancea, D. Razus şi I. Ionescu, "Burning velocity determination by spherical bomb technique. I. A new model for burnt mass fraction," *Revue Roumaine de Chimie*, vol. 39, p. 1187, 1994.
- [36] D. Oancea, D. Razus şi I. Ionescu, "Burning velocity determination by spherical bomb technique. II. Application to gaseous propylene–air mixtures of various compositions, pressures and temperatures," *Revue Romaine de Chimie*, vol. 45, nr. 4, pp. 319-330, 2000.

## LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE ȘI A PARTICIPĂRILOR LA SIMPOZIOANE INTERNATIONALE

### PUBLICATE ÎN JURNALE COTATE ISI

- 1. <u>Prodan, M.</u>, Ghicioi, E., Oancea, D. "Correlation of explosion parameters and explosion-type events for preventing environmental pollution," *Environmental Engineering and Management Journal*, Vol.13, nr. 6, pp. 1409-1414, 2014.
- 2. Mitu, M., Prodan, M., Giurcan, V., Răzuş, D., Oancea, D., "Influence of inert gas addition on propagation indices of methane," *Process Safety and Environment*, Vol. 102, pp. 513-522, 2016
- <u>Prodan, M.</u>, Mitu, M., Răzuş, D.,Oancea, D., "Spark ignition and propagation properties of methane-air mixtures from early stages of pressure hystory", Revue Romaine de Chimie, Vol.61, (4-5), 2016.

### PUBLICATE IN JURNALE CATEGORIA B+

4. Oancea, D., <u>Prodan, M.</u>, Razuş, D., "Investigation of laminar flame propagation of the most hazardous confined methane/air mixture using pressure-time records in a small vessel", *New frontier chemistry Former: Ann. West Univ. Timisoara – Series Chem.*, Vol. 25, Nr.1, pp. 64-72, 2016.

### PARTICIPĂRI LA SIMPOZIOANE INTERNAȚIONALE

- 1. <u>Prodan, M.</u>, Szolloşi-Moţa, A. Nălboc I., *"Improving and completing the database on accidents caused by explosion in the industrial and civil field"* Recent advances in intelligent control, modeling, and computational science, 1 st International Conference on computational Science and engineering, 6-8 August 2013, Valencia, Spania.
- Prodan, M., Lupu, C., Ghicioi E., Cioclea, D., Szolloşi-Moţa, A. Nălboc I., Laboratory methods for determining explosion parameters for underground dangerous mixtures, International Multidisciplinary Scientific Geoconference SGEM 2014 from Albena, Bulgaria, 18.06.2014 -26.06.2014.
- 3. <u>Prodan, M.</u>, Ghicioi, E., Szolloşi-Moţa, A. Nălboc I., Paraian, M., "*The development of the methods for determining air-fuel gas explosion parameters*" 6th International conference on manufacturing Science and education Sibiu, 12-15 Iunie 2013 oral presentation.
- <u>Prodan, M.,</u> Ghicioi, E., Jurca, A., Oancea, D., *Ignition and propagation properties of coal dust – air – methane hybrid mixtures*, International Conference of Physical Chemistry – ROMPHYSCHEM – 2016, Galați, Romania, poster presentation.
- 5. Vlasin, N.I., <u>Prodan, M.</u>, Ghicioi, E., Chirilă, D., *Simulations of air-methane explosionsbased on experiments*, International Conference of Physical Chemistry ROMPHYSCHEM 2016, Galați, Romania, poster presentation.

### **CERERI DE BREVET DE INVENȚIE**

- Ghicioi, E.; Gaman, G.; Cioclea, D.; Burian, S.; Lupu C.; Paraian, M.; Prodan, M.; Ionescu, J.;Toth, I.; Brevet European Patent Office, EP3000964, *Ultrafast mining gallery insulation device*, 30.03.2016, <u>https://register.epo.org/application?number=EP14186718&tab=main</u>.
- Ghicioi, E; Gaman, G.; Lupu C.; Burian, S.; Paraian, M.; Prodan, M.; Gabor, D.; Păsculescu, V.; Vlasin, N.; Szolloşi-Moţa, A.; Şuvar, M.; Nălboc, I., Sistem integrat de măsurare simultană a vitezelor de propagare a frontului flacării şi a undei de presiune în cazul exploziilor, cerere nr.: a 2015 00739

## PARTICIPĂRI LA PROIECTE DE CERCETARE

- 1. PN 07 45 03 10: Determinarea parametrilor de explozivitate a amestecurilor aer-substante inflamabile, in conditii initiale prestabilite, in scopul expertizarii fenomenelor de tip explozie, 2012 2013, *RESPONSABIL PROIECT*, finanțare ANCSI
- 2. PN 07 45 03 18: Studierea exploziei sistemului gaz combustibil-aer la temperatura și presiune ambiantă, în prezența unor adaosuri inerte, în vederea creșterii capacității de expertiză în domeniul exploziilor, 2013, *RESPONSABIL PROIECT*, finanțare ANCSI
- 3. PN 07 45 03 20: Studierea exploziilor amestecurilor hibride din punct de vedere al parametrilor de explozivitate specifici, în scopul creșterii nivelului de performanță în laboratoarele de cercetare Insemex, 2014, *RESPONSABIL PROIECT*, finanțare ANCSI
- 4. PN 07 45 03 24: Cercetări privind temperatura minimă de aprindere a norilor de pulbere combustibil în vederea creșterii nivelului de protecție la explozie în aplicațiile industriale, *RESPONSABIL PROIECT*, 2015, finanțare ANCSI
- 5. PN 16 43 03 02: Cercetări privind influența pirosulfurilor în producerea evenimentelor de tip explozie sau incendiu, RESPONSABIL PROIECT, 2016-2017, finanțare ANCSI
- 6. EU Project: AVENTO Advanced tools for ventilation an methane emission control, INCD INSEMEX partener, *MEMBRU ÎN COLECTIV*, 2012-2015, finanțare Research Fund for Coal and Steel