燃烧极限

作者: Karel Lambert

翻译: 橙色救援微信公众号

火场形成的烟气层成分相当复杂,由多种不同的气体混合而成。有时候,烟气层中会出现火焰。为什么燃烧只会在特定的时间和位置发生?答案其实很简单,那就是此时形成了完整的"燃烧三角形"。气态燃料与氧气的混合物达到了自燃温度。许多消防员很难理解这一概念:到底是怎么回事?为什么某些混合气体起初过于稀薄,后来又太浓?下文将试图以一种好理解的方式解释这一问题。

1. 燃烧极限或爆炸极限

要全面理解火场特性,燃烧极限或爆炸极限是很重要的概念。燃烧过程中,热解产生可燃气体,这些热解气体与周围的其他气体混合。当产生的可燃气体到达一定量后,就达到爆炸下限。爆炸下限(LEL)和燃烧下限(LFL)是同一概念的两种不同表达。许多消防员可能已经在多合一气体检测仪("测爆仪")上看见过 LEL 这个缩写。在本文中,我将使用燃烧下限这个术语,因为它更符合要表达的含义。当烟气和空气的混合比例达到燃烧下限时,它就可以被点燃。假设某房间,如卧室存在混合气比例恰巧略高于燃烧下限,则不会发生爆炸,最多只会缓慢燃烧。需要注意是,这篇文章主旨是关于燃烧和火灾烟气。火灾烟气所含的能量比甲烷少,本文中"烟气"一词用于解释燃烧极限原理。





图 1 点燃烟气与空气混合物。从左图中可以看到,刚点燃时火焰锋面以环形向四周扩散。右图可见火焰体积的扩大(图片: Karel Lambert)

随着可燃气体越来越多,其在混合气中所占比例将增大。随着这一过程进行,可燃气体过多后会导致混合气体无法被点燃。这就是爆炸上限(UEL),也就是燃烧上限(UFL)。

介于这两个极限之间的氧气和可燃气体的混合物可被点燃(参见图 1 和图 2)。在这个区间内也存在一个"理想混合态"。这种混合气体能发生最猛烈的爆炸。本文将以甲烷爆炸极限为例进行阐述。虽然火场产生的烟气成分非常复杂,但要描述燃烧极限原理,最合适的替代气体就是甲烷。





图 2 这些图片显示了图 1 之后的反应过程。两图均展示了火焰进一步扩散。这也是火焰在整个处在燃烧极限区间内的混合物内部蔓延的过程。(图片: Karel Lambert)

下面给出了甲烷燃烧的化学方程式。甲烷(CH4)是天然气的学名,一般在厨房炉灶使用。当氧气存在时,甲烷能被点燃。通常,这两种物质都是气态的。在这个特定的方程式中,一个甲烷分子与两个氧分子发生反应。反应发生后,生成一个二氧化碳(CO2)分子和两个水(H2O)分子。如果混合气中所有的氧气和燃料都被反应完,这种混合气被称为"化学当量混合气",这是理想混合气的另一种称谓。

$$CH_4 + \ 2\ O_2 \rightarrow CO_2 + \ 2\ H_2O$$

然而,这两种物质并不是反应的唯一产物。甲烷燃烧是"放热反应",会产生能量。假设甲烷和氧气的混合气体中,分子数的比例是 1:2。1kg 甲烷燃烧,将会产生 50 MJ (兆焦)的能量。如果想要深入研究的话,可以从燃烧学中获取相关知识。

$$CH_4 + 2 O_2 \xrightarrow{A.E.} CO_2 + 2 H_2O + energy$$

但是这种反应不会自发进行。如果你打开家里厨房天然气灶的阀门,泄漏的天然气会和空气混合,但混合气不会自行起火燃烧,需要点火能。假设此时混合物温度大约在 20°C 左右,点火能量会使某一位置的温度升高,高到一定程度后开始发生反应,这个对应的温度被称为燃点。两种气体的初始温度越高,所需的点火能量就越低。换言之,在室外-20°C 冬季,点燃混合气体比在室外 30°C 的夏季需要更多的能量。毕竟,冬季的混合气体需要再被

加热 50°C。这一点很重要,因为火场产生的可燃烟气在温度上有很大差异。烟气的温度越高,点燃烟气所需的能量就越少,这种能量称被为活化能(AE)。

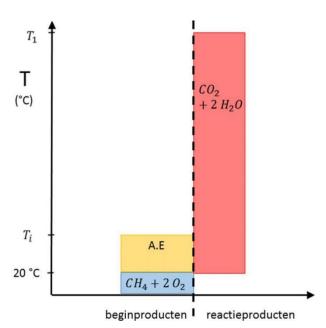


图 3 甲烷在纯氧中进行理想状态燃烧的示意图。这两种物质(甲烷和氧气)处在室温环境中(大约 20℃左右)。加入一定的活化能后,反应开始,生成物被加热到最终温度。(绘图: Karel Lambert)

化学反应过程中产生的能量,会使 生成物的温度高于反应气体的初始温 度。甲烷中所含的化学能已转化为热能。 事实上,更为准确的表述是反应过程释 放了能量。在反应过程发生之前,能量 被储存在甲烷气体中。口语化的表达是 能量产生了。本文中也使用了这一措辞。

释放出的能量分布在生成物二氧 化碳和水中。

当混合气体中某一点着火时,就会产生热量。这些热量会扩散到邻近的分子上,并作为邻近分子的活化能,引起连锁反应,导致火焰在混合气体中扩散(见图1和图2)。

可以通过图示说明这一问题。在图 3 中,纵轴表示温度。初始气体甲烷和氧气用蓝色表示。在图示的特定情况下,初始物质的温度为 20°C,这也是反应的初始温度。蓝色矩形的区域代表了两种气体中储存的能量。也就是说 X 轴不代表能量,能量用面积大小表示。X 轴虚线的左侧是初始反应物,虚线右侧是生成物。

如上文所述,气体要发生燃烧,需要在混合气中加入一定量的活化能。为此,我们需要点火源。这可以是一个火花、一根火柴、一个高温表面……需要添加的能量,用橙色矩形来表示。能量需不断增加,直至初始的物质达到一定温度,这个温度就是燃点 T_i。反应本身用黑色虚线表示。虚线左侧是反应物,右侧是生成物。反应过程产生了大量的能量,这些能量加热了生成物。图 3 显示产物二氧化碳和水的温度明显高于初始温度。生成物的温度在图上用 T₁表示。

反应产生的能量用红色矩形的面积表示,这是燃烧过程产生的热能。需要指出的是,纵轴不是按真实比例绘制的。如果红色矩形按真实尺寸绘制,它将有几米高,而不是图中的几厘米。这意味着后面所有图示的生成物温度都远远低于实际温度。

我们回头再来看厨房的炉灶,与上面描述不同的情况正在发生。厨房里,甲烷不会在纯

氧中燃烧。实际混合气体中除了甲烷和氧气外,还含有氮气。我们周围空气是由 21%的氧气和 79%的氮气组成的。这意味着,每有一个氧分子,就有 3.76 个氮分子。甲烷在空气中燃烧的化学方程式如下:

$$CH_4 + 2 O_2 + 7.52 N_2 \xrightarrow{A.E.} CO_2 + 2 H_2O + 7.52 N_2 + energy$$

反应的示意图也发生了相应变化。方程两端都增加了一个额外项。图 4 中,两个绿色矩形表示氮气。燃烧发生之前氮气就存在,即使不参与化学反应,它仍会被加热到 Ti。毕竟,自然界中万物几乎都努力保持温度平衡。如果我们想点燃混合气体(或者说如果我们想把混合气体加热到燃点),那就必须比在纯氧和甲烷的混合气体中添加更多的能量(因为还有一部分能量用于加热氮气)。这一点在图中表示的很清楚。橙色矩形区域的面积大幅度增加。在空气中点燃甲烷,比在纯氧中需要更大的点火能。

燃烧的产物也不同。甲烷在空气中燃烧,氮气不参与化学反应,反应后还存在。生成物是二氧化碳、水和氮气的混合物。因为参与燃烧的甲烷的量是一定的,所以燃烧产生的热量与之前完全相同。但是,现在产生的热量分布在三种不同的物质中,其中氮气会吸收大量的热量,如图 4 所示。生成物最终温度 T_2 低于图 3 中的 T_1 。图 4 中,红色矩形和绿色矩形的面积之和,等于图 3 中红色矩形的面积,这在途中可以清楚看到。

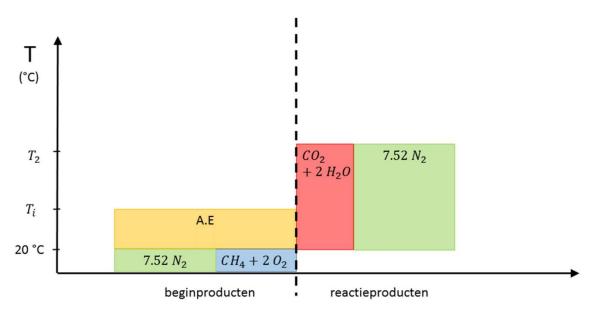


图 4 甲烷在空气中燃烧的图示。绿色矩形表示不参与燃烧过程的氮气,虚线右侧的生成物温度比上一张图的温度低。虚线右侧红色和绿色矩形的面积之和表示热能。(绘图: Karel Lambert)

上述两个反应都在理想状况下进行的。现实中,理想混合物很少存在,不是燃料多,就是氧气多。这都会影响反应的进行。假设现在有三个,而不是两个氧分子,那么反应方程如下:

$$CH_4 + 3 O_2 + 11.28 N_2 \xrightarrow{A.E.} CO_2 + 2 H_2O + 11.28 N_2 + O_2 + energy$$

除了多余的氧气,混合物中还有多余的氮气。在混合气体中,氧气分子和氮气分子的比例是 1: 3.76。这意味着,现在混合气体中有 11.28 个氮气分子。反应会再次发生变化。在生成物中,现在我们可以看到多余的氧气分子。反应图形进一步改变。

图 5 虚线的左侧是初始气体。实际参与燃烧反应的甲烷和氧气的量仍然用蓝色矩形表示,氮气用绿色矩形表示。但是,氮气的量增加了,因此绿色矩形变宽。紫色矩形表示多余的氧气分子。这种情况是"贫混合气"——可燃气体比理想燃烧状态下要少。因为所有的初始物质,包括不参与化学反应的氧气都必须加热到 T_i,橙色矩形的面积再次增大。

在图 5 虚线的右侧是反应的最终产物。与前面的图一样,红色矩形仍然表示燃烧产物,不参与反应过程的氮气和氧气仍然分别用绿色矩形和紫色矩形表示。反应产生的能量与之前相等。图 3 中红色矩形的面积等于图 5 中红色、绿色和紫色矩形的面积之和。如果对图 3—图 5 进行比较,可以明显看出,需要加热的元素越多,生成物的最终温度会越低,即 $T_3 < T_2 < T_1$ 。

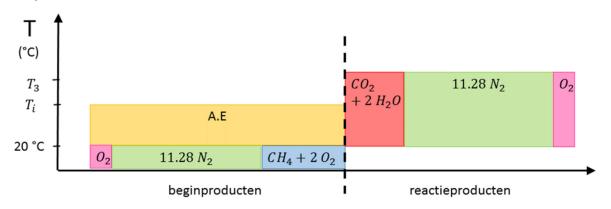


图 5 过量空气中的甲烷燃烧。紫色矩形代表多余的氧气。绿色矩形比前一张图更宽。在虚线右侧,生成物的最终温度比前一张图更低。生成物一侧的所有矩形面积之和等于燃烧所产生的热能。(绘图: Karel Lambert)

反应生成物的高温就成了周围可燃气体的点火能量——活化能。从图 3—图 5 每一次需要的活化能(AE)都在递增,但与此同时,反应最终的温度却在递减(T3 < T2 < T1)。在某个点,由于氧气(和氮气)过多,生成物的温度不足以点燃周围的可燃气体,无法形成火焰锋面。爆炸下限或燃烧下限就是指空气远多于可燃气体的混合气体。

在图 4 后,如果加入过量的甲烷而不是过量的氧气。反应结果将是氧气耗光而甲烷过量。同时,氮气的量保持不变。过量的甲烷会被反应产生的能量加热。另外,因为有更多的甲烷存在,这一反应过程将需要更多的点火能。过量的甲烷不会燃烧,但会吸收反应产生的能量。这将导致生成物的总温度降低。这导致混合气体中的甲烷量远远多于空气量,混合物不会燃

烧。这一点就是爆炸上限或燃烧上限。

爆炸极限用体积百分比表示。爆炸下限(LEL):混合气能燃烧时可燃气体最低占比。爆炸上限(UEL):可燃气体占比超过此值混合气无法被点燃。

物质	爆炸(燃烧)下限 (Vol %)	爆炸(燃烧)上限 (Vol %)
氢气	4	75
一氧化碳	12.5	74
甲烷	5	15
乙烷	3	12.4
丙烷	2.1	9.5
丁烷	1.8	8.4
甲醇	6.7	36
乙醇	3.3	19
丙酮	2.6	13

天然气的主要成分是甲烷,其爆炸下限为 5%。换言之,天然气和空气的混合气体要发生燃烧,天然气的体积比例最低应达到 5%,即 5%甲烷和 95%空气,准确地说是,5%的甲烷,19.95%的氧气,75.05%的氮气。甲烷的爆炸上限为 15%。这两个值都是近似值,有时候,在不同的文献中,极限数值是有一定差异的。

2热稀释

回过头看前文各图,我们会发现,不参与燃烧的气体越来越多。它们在"搭便车",本身不产生能量,却同样吸收了活化能,导致点燃混合气体需要更多的能量。反应发生后,它继续吸收能量加热自身,导致生成物温度变低。

这种现象也被称为热稀释。不参与化学反应的分子稀释了反应过程产生的热量,使得燃烧越来越难持续,达到一定当量后,燃烧便无法进行。

热稀释是消防领域一个重要概念。上文没有提到的一个例子是加入水蒸汽。当消防员开始内攻时,他们必须要冷却烟气。为实现这一目标,要将雾状水射进烟气层,水滴会从烟气层中吸收能量形成水蒸汽。水蒸汽与烟气层混合后,在前文图示的虚线右侧添加另一个矩形。水蒸汽不参与反应过程,但它会吸收部分活化能和反应产生的部分热量。水蒸汽会惰化烟气层,使其不燃。

实际上,不参与燃烧的分子在燃烧过程中吸收了热量,这些热量在燃烧过程中都损失了。 探寻(燃烧过程)产生能量的去向很有意思。在火灾或燃烧反应(如蜡烛火焰)中,燃烧发生的位置就是能量产生的确切位置。接下来这些能量通过传导、对流和辐射传播。当反 应区流失太多能量时,燃烧就会停止。

以蜡烛为例,它是以层流扩散火焰燃烧,氧气和燃料不断在火焰表面处混合,也就是说火焰的顶端被底部产生的能量"点燃"。把一张金属网放在火焰中间,火焰被切断。这是因为金属网吸收了火焰的热量,改变了火焰热量的去向。可燃气体继续透过网眼上升,但热量传递给了金属网,金属网再把热量传递到周围环境。在金属网上方仍然是氧气和燃料的混合气体,但是没有足够的能量点燃混合气体。这种由于能量被带走,火焰无法传播的现象,称为淬熄(因传热、膨胀功将足够的能量或活化能分子从燃烧区域移开的现象-百度百科)。

在室内火灾中,这种现象有几种不同的表现方式。例如,着火房间的墙体会部分充当金属网。当然,墙体对火灾的影响更为复杂。在火灾初期,墙体会吸收热量。吸收的量取决于这些墙体的结构特性。经过一段时间,墙面会变得非常热,吸热能力降低。这点与金属网不同,金属具有极好的导热性能,大多数建筑材料都没有这一特性。这就是一段时间后墙体的吸热能力发生变化的原因。

第二种表现方式是在扑救室内火灾过程中,当消防员将水射到火焰中时,每滴水都能吸收一定量的热量。当两个水滴彼此靠近时,吸收大量能量导致火焰难以通过。穿透火焰的雾状水滴就像横在蜡烛火焰上的金属网,能有效冷却到足以停止火焰扩散。

而热稀释的作用方向则相反。图 4 展示了甲烷在空气中的燃烧。两种气体点燃时都处于 室温,活化能需要在一个特定位置把气体加热到开始反应。

在上文中,甲烷被用来说明烟气的可燃性。在室温下很难有烟,烟气的温度取决于火场的热释放率。当热烟气上升,离开火点并与空气混合后会冷却下来。图 6 显示了甲烷和空气的理想燃烧状态。与图 4 相反,此时可燃气和空气的混合物温度高于室温,达 200°C。对比图 6 和图 4,我们看到图 6 需要的活化能更少,橙色矩形的面积较小。最重要的是,生成物的温度比图 4 高 180°C。毕竟,燃烧过程仍会产生等量的能量。由于初始温度比图 4 高 180°C。图 6 中的绿色和红色矩形在 Y 轴上比图 4 中的温度更高,即 $T_4 > T_2$ 。

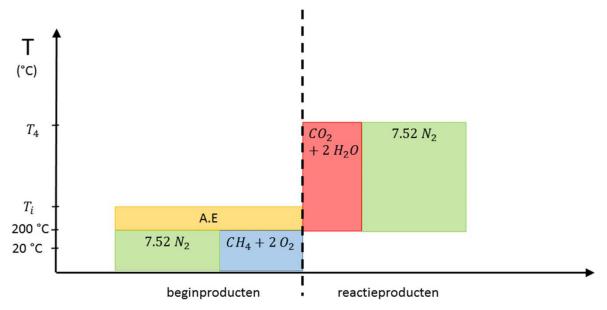


图 6 甲烷在空气中的理想燃烧状态。初始温度为 200°C, 这意味着所需的活化能将小于在室温下点燃混合气体所需的。活化能由 橙色矩形表示,其面积比图 4 小。(绘图: Karel Lambert)

具有较高初始温度的混合气体的另一个重要特征是,燃烧极限范围扩大,所需活化能减少。

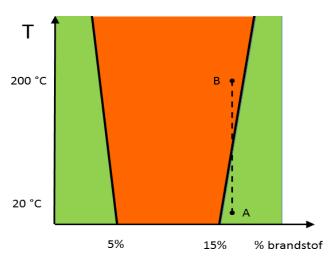


图 7 甲烷的爆炸极与温度变化的关系。在 A 点,混合气体是不燃的。 但当其从 20°C 被加热到 200°C 时,B 点则在可燃范围之内。(绘图: Karel Lambert)

我们在上文阐释了某些混合气体不能再被点燃,是因为燃烧不能为其他分子提供足够的活化能。某混合气在20°C不能被点燃,是因为所需的活化能比燃烧产生的能量更高,但可能在200°C是可燃的。在两种温度下反应所产生的能量保持不变,而所需的活化能却降低了。这意味着当环境温度升高时气体的可燃极限范围扩大。这一点在灭火救援中尤其重要,因为消防员通常在极高的温度下工作。图

7显示混合气体温度为 20°C 时,甲烷浓度大于 15%的混合气体(A 点)是无法点燃的。但 当混合气体被加热后,它在某一点会变成可燃。我们可以清楚地看到 B 点在可燃范围内,而 A 点在可燃范围外,两者唯一的区别是温度不同。

3 结语

最后,我们需要强调的是,上述段落是对现实情况的简化表述。之所以使用甲烷做例子,

是因为它易于理解。最重要的是,甲烷是居民厨房做饭时使用的气体,每个人都知道天然气。

在火灾中,可燃混合气体不是由甲烷和空气构成,它含有烟气、热解气与空气。火场烟气中除了二氧化碳和水以外,还有其他许多不同的成分组成,如一氧化碳、氰化氢及其他可燃气体。这其中每种气体都有自己的可燃范围和燃点,此外还有燃烧产生的大量热解气体,火场中空气越少,热解气就越多。热解气体的性质不同于甲烷和各种可燃气体。

因此,在实战中,情况比上面描述的要复杂得多。不过,用甲烷这个简单例子足以解释燃烧极限。反过来,这些数据对于快速判断像回燃、轰燃和烟气爆炸这样的极端火灾现象是很重要的,这就是为什么消防员应该更深入地研究爆炸极限。

4 参考文献

- [1] Introduction to fire dynamics 2nd edition, Dougal Drysdale, 1999
- [2] CFBT-instructor course for the Attack Cell, Karel Lambert, 2016
- [3] International fire behavior and suppression course, Lars Ågerstrand, Zweden, 2016