

文章编号: 1001-1455(2009)03-0268-07

# 热壁条件下油气的热着火现象\*

杜 扬<sup>1</sup>, 欧益宏<sup>1</sup>, 吴 英<sup>2</sup>, 张 峰<sup>1</sup>, 蒋新生<sup>1</sup>

(1. 中国人民解放军后勤工程学院, 重庆 400017;

2. 重庆科学与技术学院, 重庆 401331)

**摘要:** 设计了高温热壁油气热着火实验系统, 对受限空间油气混合气体在热壁条件下的热着火现象进行了实验研究。根据实验结果, 详细讨论了油气混合物的着火方式、临界着火温度、着火压力范围以及体积分数、温度的变化规律。实验发现: 热壁条件下油气混合物引燃分为油蒸气的热裂解-油气快速氧化反应-油气急速氧化反应 3 个阶段; 油气混合物着火模式为燃烧、热爆燃和热爆炸; 油气在汽油自燃点附近开始快速化学反应, 热着火临界温度高于汽油自燃点近 80 K; 温度特征曲线在着火时具有突变性质; 热壁温度达到 783~873 K 时, 存在压力范围为 2.2~17.6 kPa 的三角形油气热着火压力半岛。

**关键词:** 爆炸力学; 热着火; 热壁; 油气

**中图分类号:** O389; X928.7

**国标学科代码:** 130·35

**文献标志码:** A

## 1 引 言

热爆燃经典理论在 20 世纪 20~30 年代被提出, 各国学者在此基础上相继做了大量的工作。近年来, 国外许多学者<sup>[1-8]</sup>探索了各种单组分气体的热氧化、热着火规律及影响参数, 国内学者<sup>[9-10]</sup>研究了炸药的热爆炸问题。冯长根和王丽琼<sup>[11-12]</sup>等总结了国内外热爆炸的研究成果, 并在扩展的热爆炸理论与实验研究方面取得了一系列成果。这些工作验证和推动了热爆炸理论的发展, 也为理论和实践相结合开辟了道路。放热反应物质出现于各行各业, 但每种物质的热自燃过程机理和影响因素并不尽相同, 目前, 对炸药以及简单组分可燃气体的研究较深入, 但对复杂组分的易燃易爆气体, 尤其是对汽油、柴油等在空气中挥发形成的多组分混合气体的热自燃研究极少。

本文中将通过实验分析, 获取汽油蒸气-空气混合物热着火的基础数据与起燃规律。针对实际工程背景建筑油料火灾爆燃防治的需要, 设计高热壁油气热着火实验系统, 对受限空间油气混合气体在热壁条件下的热着火现象进行实验研究。根据实验结果, 详细分析热着火的着火方式, 着火条件。

## 2 实验系统与实验方法

图 1 为作者设计的实验系统。主要由主体实验装置(受限空间)、辅助系统(包括热源装置、油气雾化循环装置)、测试系统(温度采集系统、体积分数测试系统、压力测试系统、湿度测试系统、摄像装置)3 部分组成。主体实验装置设计为  $\varnothing 0.377 \text{ m} \times 1.7 \text{ m}$  的管状空间。用石棉材料作绝热处理, 对进出线接口密封处理; 热源装置采用加热元件覆盖热铜板加以密闭的热源器; 为避免加热过程中热源对受限空间内油气体积分数的影响, 采用在热源装置上加盖隔热罩; 加油方式采用自行设计的油气雾化循环装置, 该装置由雾化器、真空泵、防爆阀等组成; 受限空间内的温度采集采用钨-铼(测试温度最高可达 3 073 K)热电偶测试。测试数据由数字电子温度监控系统 MCGS 记录。5 组温度传感器位于热壁上方 0、0.05、0.10、0.20、0.40 m 处。压力传感器采用量程为 0.2 MPa 的高频响压阻传感器。油气体积分数的测量采用北京均方理化科技研究所的 GXH-1050 型红外线分析器和日本 COSMOS 电子有限公司研制生产的奥塞特烟气分析器。

实验时, 开启气体循环回路, 在受限空间内形成汽油蒸气和空气混合物的云雾, 汽油完全挥发成蒸汽后关闭气体循环回路; 然后往受限空间内通入空气进行加压, 压力达到一定值后, 关闭阀门, 测量油蒸气、 $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$  的体积分数; 再开启加热系统加热铜板, 当温度达到一定值后, 提升隔热罩, 高速摄影仪从观察孔处对受限空间内情况进行连续拍摄, 再通过单帧播放判断着火发生的时间以及具体位置。测试系统连续测量和记录温度、体积分数和压力的变化。

\* 收稿日期: 2007-12-13; 修回日期: 2008-03-04

基金项目: 国家自然科学基金项目(50676106)

作者简介: 杜 扬(1958—), 男, 博士, 教授, 博士生导师。

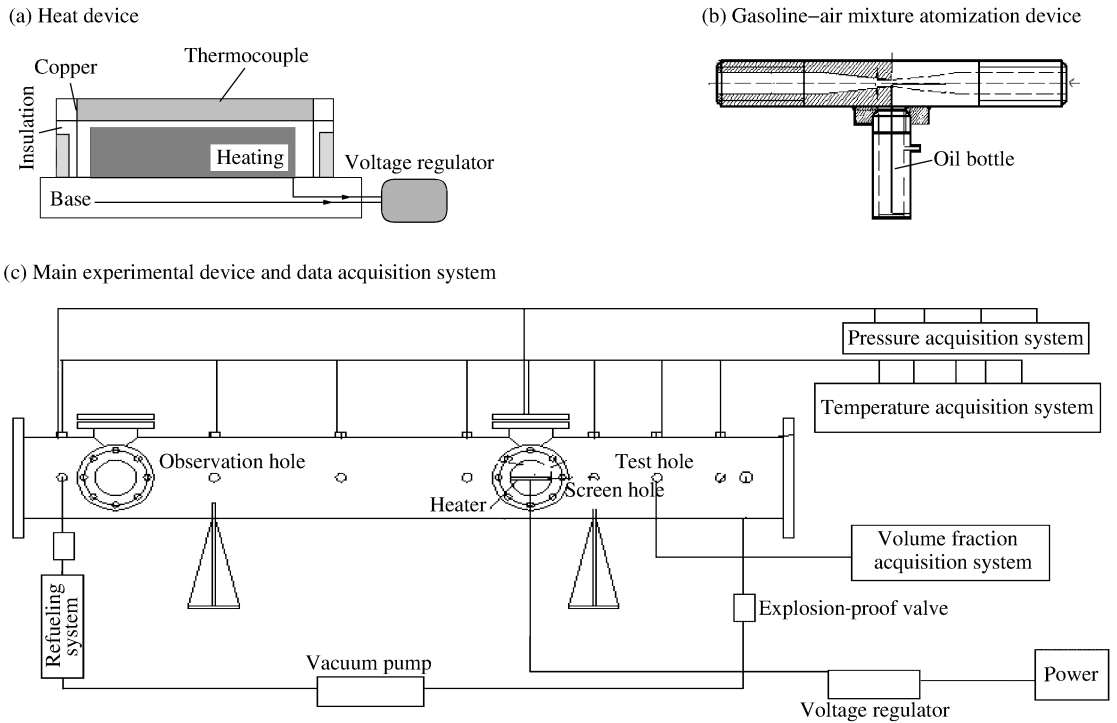


图1 实验系统

Fig.1 Experimental system

### 3 实验结果及讨论

#### 3.1 着火方式

实验发现,不同的条件下,固体热源作用下油气混合物着火发生时的强度不同。根据热着火发生时的强度,把热着火分为燃烧、热爆燃和热爆炸。燃烧的特点是强度弱,几乎无声音,发展缓慢;热爆燃的特点是爆炸强度较强,声音微弱,发展相对较快;热爆炸相对来说爆炸强度高,声音大,发展相当快。热爆燃(炸)后会产生3种情况:(1)只爆燃,不燃烧;(2)爆燃(炸)后形成稳定性燃烧;(3)在爆燃(炸)后形成稳定性燃烧过程中,出现了2次爆燃,甚至第3、4等多次爆燃现象。以下给出几种工矿下的典型着火方式实验照片。

(1) 燃烧。图2为受限空间内环境温度为300 K、油气体积分数为2.67%、压力为8 kPa、热壁温度达到783 K时揭开隔热罩的典型热着火过程图。着火特征表现为燃烧,着火方式为热壁上由点到面的点燃。 $t=503.0$  s时热壁上一点首先着火(图2(a)); $0.7$  s内火焰迅速点燃到整个热壁(图2(b));随后火焰以球状向热壁上方蔓延(图2(c));然后在受限空间内横向扩展,同时点燃热壁下方的油气混合物(图2(d));最后火焰逐渐熄灭。

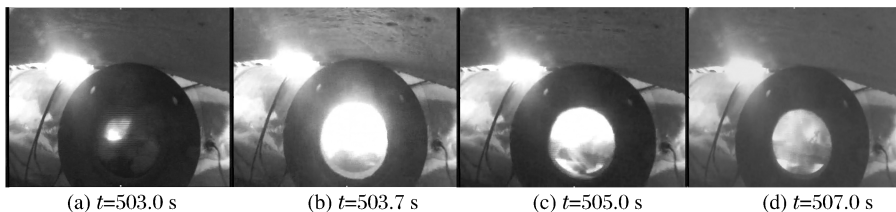


图2 燃烧过程

Fig.2 Combustion process

(2) 热爆燃。图3为受限空间内环境温度为300 K、压力为8.0 kPa、油气体积分数为2.9%、热壁温度为873 K时打开隔热罩的典型热着火过程。着火特征为热壁上的热爆燃,随后以壁面为起点在受限空间内燃烧。揭开隔热罩43.0 s后热壁上突然发生爆燃(图3(b)),爆燃时具有白色的强光,并伴有轰的声音;瞬间爆燃转换为在热壁上的燃烧。火焰随之以球状向热壁上方和下方蔓延(图3(c)),然后在受限空间内横向扩展(图3(d))。着火过程历时13.3 s。

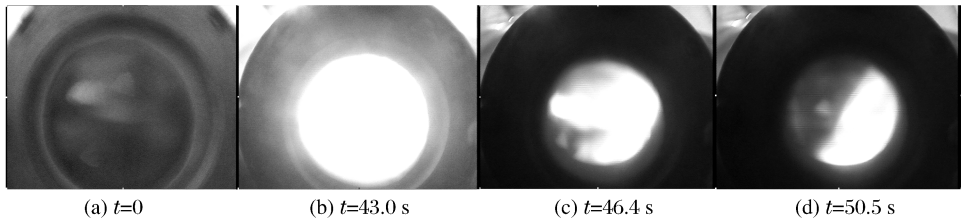


图 3 热爆燃过程

Fig. 3 Deflagration process

(3) 2 次热爆燃和 3 次热爆燃。图 4 为受限空间内环境温度为 300 K、压力 11.9 kPa、油气体积分数为 2.9%、热壁温度为 873 K 时打开隔热罩的典型热着火过程。着火特征为：首先在热壁面热爆燃，受限空间底部发生 2 次爆燃，第 2 次比第 1 次更强烈。 $t=0.7$  s 时(图 4(a))热壁上出现火焰； $t=1.4$  s 时(图 4(b))热壁上发生了热爆燃。爆燃时具有白色的强光，并伴有轰的声音；瞬间爆燃转换为在热壁上的燃烧(图 4(c))，火焰直径约为热壁尺寸；燃烧强度逐渐减弱； $t=10.4$  s 时(图 4(d))热壁下方的油气以受限空间底部为起点点燃，以球状向热壁上方爆燃，声音更大，光亮更强烈，覆盖面积更大；随之在受限空间底部燃烧； $t=32.5$  s 后火焰熄灭。

3 次热爆燃的方式和 2 次热爆燃的方式类似。着火特征：首先在热壁面热爆燃，再在热壁上方发生更强烈的爆燃，受限空间底部发生 3 次爆燃，一次比一次更强烈。

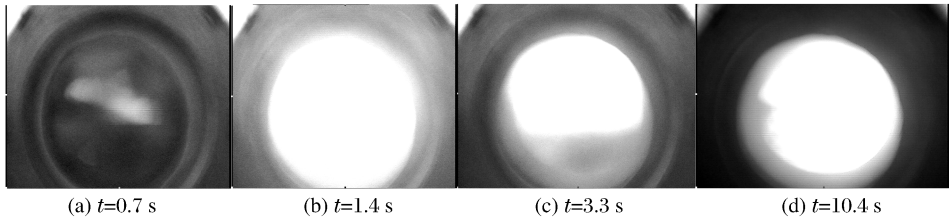


图 4 2 次热爆燃过程

Fig. 4 Secondary deflagration process

(4) 热爆炸。热爆炸的延迟期非常短暂，通常揭开隔热罩，在受限空间内立即发生热爆炸。典型的热爆炸如图 5 所示。揭开绝热隔热罩，0.1 s 内热爆炸立即发生(图 5(b))，并加剧(图 5(c))；炽烈的白色巨大火焰立即扩充受限空间，伴有“哧”的巨响，强大的压力使烟气冲破受限空间密封较弱处泻出；7.7 s 后爆炸强度减弱(图 5(d))；瞬间的强爆炸后，受限空间内的残余气体继续燃烧；整个过程持续 20.9 s。

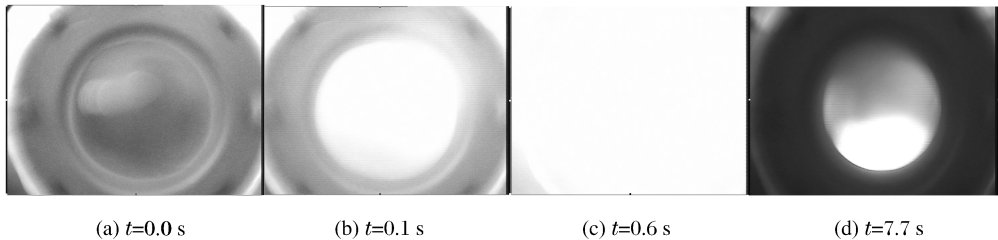


图 5 热爆炸过程

Fig. 5 Thermal explosion process

本文实验条件下，热着火发生时，燃烧发生的概率小于 5%。热壁温度( $T < 803$  K)和环境压力( $p < 8.0$  kPa)均较低，或者热壁温度很高(873 K)，而环境压力很低(2.2 kPa)的情况下发生；热爆燃发生的概率为 85% 以上。热爆炸只有在热壁温度达到 849 K，环境压力大于 12.0 kPa 时才有可能发生。油气着火表现为 3 种方式的原因，笔者认为油气的着火强度受化学动力学参数和流体力学参数的综合影响。当热壁表面的油气放热反应和热壁释放的热量略大于油气传热传质过程中散失的热量，燃烧就可能发生。随着受限空间内的压力和温度升高，油气的化学反应释热速率加快，着火强度更加剧烈，表现为爆燃。当受限空间内的压力和温度达到一定程度，压缩状态的气体在强度较大的激发能(温度足够高的热壁)的作用下，产生高速的放热反应，燃烧迅速加剧而形成爆炸；相同实验条件下，着火方式不同的原因，笔者认为与油蒸气和空气之间复杂的化学反应有关。油气混合物化学成分多样、引发热着火的化学反应复杂，从快速化学反应

突变为着火,受到成百上千种化学反应机制的支配。而每次实验,即使条件完全相同,支配它的化学反应都不可能完全一致,造成了着火方式的差异。

### 3.2 着火温度实验与讨论

能够使受限空间内的油气混合物发生着火所需的最低热壁温度为油气临界着火温度,测定步骤为:调定热源的功率加热铜板,高速摄影仪监控到热壁上出现火焰时,数字电子温度监控系统记录对应的温度。然后降低热源功率,重复以上过程,直到得到着火的最低温度。表1为实验的环境温度为300~313 K、压力为8.0 kPa、湿度为25.6%、油蒸气体积分数3.3%时,油气混合物热着火的典型实验结果,表中  $T_m$  表示最高温度。

表1 临界着火温度实验结果

Table 1 The experimental results of critical ignition temperature

$T_m/K$	实验顺序										结果	
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	着火	快速氧化
873	*	+	+	*	*	+	+	+	+	+	10	0
849	+	+	+	+	+	+	+	+	*	+	10	0
823	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	10	0
793	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	10	0
783	+	-	+	-	-	-	+	-	#	-	4	6
773	#	-	-	#	+	-	-	+	-	+	5	5
763	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	10
753	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	10
743	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	10
723	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0	10
703	o	o	-	-	-	-	-	-	-	-	0	8
683	-	o	-	-	-	-	-	-	-	o	0	8
673	-	o	-	-	-	o	o	o	o	-	0	5
663	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	0	0
653	o	o	o	o	o	o	o	o	o	o	0	0

注:“+”表示爆燃,“\*”表示爆炸,“#”表示燃烧,“-”表示快速氧化,“o”表示无变化。

实验发现:温度高于773 K时,油气混合物出现热着火现象。着火方式以热爆燃为主。燃烧方式在温度低于783 K时才出现,爆炸方式在温度高于849 K时出现;温度低于773 K时,没有发现着火现象,通过测定组分体积分数,发现氧化现象明显;温度低于673 K时,氧化现象几乎消失。根据文献[13],673~703 K为汽油的自燃点,实验结果表明,油气着火方式以热爆燃为主。油气混合物在自燃点附近开始快速化学反应,而着火温度高于汽油自燃点近80 K。

### 3.3 油气温度的变化规律讨论

实验发现,热壁条件下的油气热着火时,无论哪种着火方式,与明火点燃易燃易爆气体相似,温度变化都具有突变性质。但明火点燃在瞬间完成,而油气热着火,即使热力学条件满足,着火的发生也需要一个时间段。图6为受限空间内环境温度为300 K、压力8.0 kPa、油气体积分数2.9%、热壁温度为873 K时打开隔热罩,受限空间内发生热爆燃时的温度随时间变化的曲线。图6显示了距热壁上方0.05、0.10、0.20、0.40 m处的温度变化规律。在580 s以前,各测点温度几乎无变化,这是由于热壁上的隔热罩的绝热作用,使受限空间内的环境温度几乎不受热壁加热的影响;580~624 s时间段,温度逐渐上升,但上升幅度不大,热壁上方0.05 m处的温度为339 K,反映了隔热罩揭开后,热壁的传热作用和油气混合物化学反应的放热作用,加热

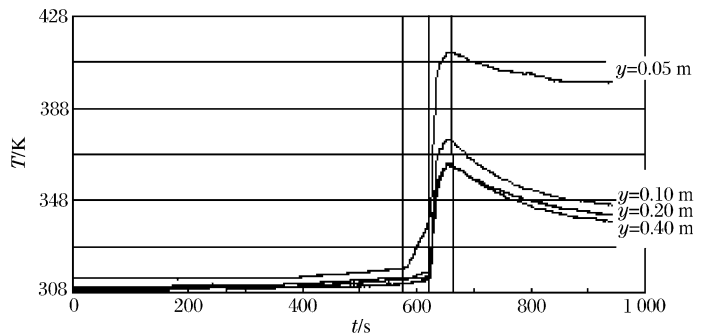


图6 环境温度变化曲线

Fig. 6 The changes of ambient temperature

了受限空间环境;624~667 s为受限空间内发生热爆燃的时间段。各点温度快速上升。热壁上方 0.05 m 处的温度达到 413 K。显示了热壁上发生热爆燃放出的大量热使受限空间内的气体瞬间升温,放热量和放热速度远大于未发生爆燃时的状况;之后,随着传热以及火焰的熄灭,受限空间内的气体温度下降。图 6 显示了热爆燃发生前后,环境温度的变化规律,以及爆燃发生时环境温度的突变性质。通过该性质,可以推断热爆燃是否发生,以及发生的时间。

图 7 为热壁表面温度变化曲线。在 580 s 以前,热壁表面测点温度成非线性上升到 878 K。揭开隔热罩后,温度下降了 4 K,且维持该温度 43 s 后,突升到 1 808 K (图中未显示),然后立即回落到 873 K 附近,之后温度曲线几乎成水平直线。虽然受限空间内的环境温度也经历了温度突升,然后缓慢下降的过程,但是升温幅度远小于热壁表面测点。图 7 反映了热壁表面和受限空间内其他区域温度梯度大;无论着火处,还是受限空间内的其他区域都存在温度突升现象;油气混合物的火焰温度达到 1 808 K,与汽油燃烧的火焰温度一致。

### 3.4 引发油气热着火的压力范围

在油气热着火的实验研究中,发现存在着火的压力范围,且着火压力上下限和温度有一定关系。在 773~873 K 的温度区间内,实验所得的着火压力范围为 2.2~17.6 kPa。受限空间内为常压时,即使温度升高到 873 K,油气混合物也不发生着火。而压力仅升高了 2.2 kPa,在温度为 873 K 时,热着火也可能发生。同样的温度下,存在着火压力下限  $p_1$  和着火压力上限  $p_2$ ,且  $p_1$  随温度升高而降低, $p_2$  随温度升高而升高。当温度降低时, $p_1$  和  $p_2$  越来越接近,在温度为 783 K 时具有相同的值。

油气着火压力区域(见图 8)与科瓦利斯基,谢苗诺夫的提出的著名的氢的着火半岛<sup>[13]</sup>图对照发现:两者的着火压力区域都成三角形,且两图所反映的压力上下限随温度和压力变化的着火情况一致。但油气着火压力上限高于氢。在最低着火温度,油气所需压力达到 8.0 kPa 才能引燃,而氢气只需 1.3 kPa 就能引燃。

### 3.5 油气体积分数变化规律讨论

热壁条件下的热着火延滞期从几秒到几十分钟不等,实验发现热爆炸的延滞期通常小于 2~3 s,热爆燃的延滞期多数为几十秒至几百秒。 $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、油蒸气在着火前的体积分数分别为 19.0%~19.5%、0.0、2.78%~4.00%,着火后的体积分数分别为 9.9%~12.3%、1.35%~3.00%、2.5%~4.5%、0.27%~0.77%。数据显示,无论那种形式的着火方式,火焰熄灭后, $O_2$  和油蒸气都没有被完全消耗,而是减少到着火体积分数极限以下,即  $O_2$  和油蒸气体积分数降低到着火极限以下,火焰自动熄灭。

对于着火时间达到几十秒的情况,起燃期间各组分体积分数的变化具有规律性。文中结合图 7 的温度曲线,对油蒸气、 $CO_2$ 、 $O_2$  体积分数的变化(图 9)进行讨论。由图可见, $CO_2$ 、 $O_2$  体积分数具有 3 个转折点,油蒸气体积分数曲线有 2 个转折点。隔热罩揭开后的 0~15 不了 s 段, $O_2$  体积分数从 19.5% 仅下降到 19.2%, $CO_2$  体积分数从 0.5% 仅上升到 0.7%,氧化速度仅为  $0.02\% s^{-1}$ ,说明该阶段氧化反应十分缓慢。而油蒸气的下降幅度远大于  $O_2$  的消耗幅度。其体积分数从 2.63% 下降到 2.40%,消耗速度为  $0.01\% s^{-1}$ 。同时,温度曲线显示,热壁表面的温度降低 5 K 后几乎恒定。可以推断,油蒸气中的烃分解吸收了热量,导致了温度的降低,因此该阶段的化学反应主要以油蒸气的热裂解为主;在 15~43 s 段, $O_2$  减少到 15.7%, $CO_2$  体积分数上升到 2.2%,氧化速度上升到  $0.126\% s^{-1}$ ,油蒸气继续以原有速度减少,着火还未发生,说明虽然氧化反应和油蒸气中的热裂解的速度加快,但系统还未失衡,该阶段为快速氧化段;43~

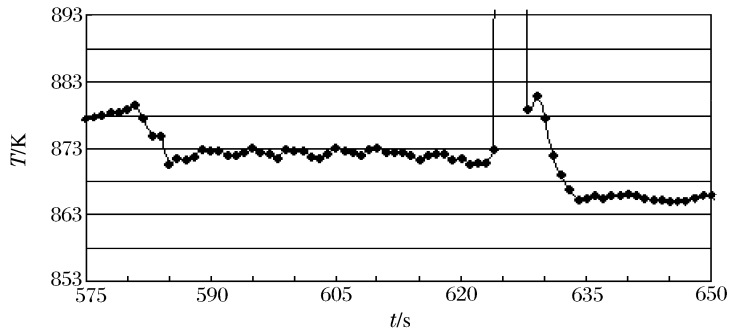


图 7 热壁表面温度变化曲线

Fig. 7 The changes of temperature on the surface of the hot wall

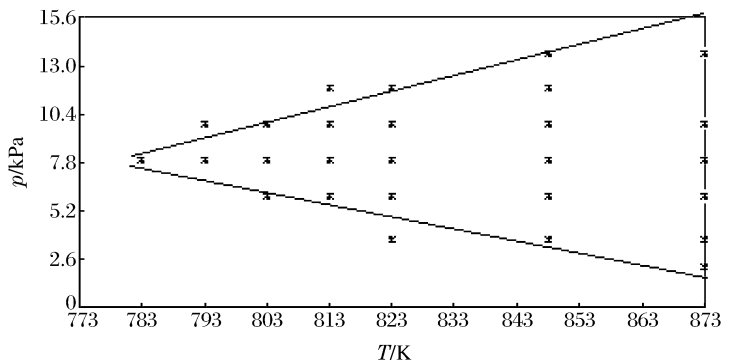


图 8 油气着火压力半岛

Fig. 8 Gasoline-air mixture ignition pressure peninsula

60 s段,各组分体积分数变化剧烈,60 s时  $O_2$  体积分数已经降低到 9.9%, $CO_2$  体积分数已经达到 4.5%,油蒸气体积分数降到0.53%,氧化速度为  $0.32\% s^{-1}$ 。油蒸气的消耗速度达到  $0.1\% s^{-1}$ 。而 43 s时热爆燃发生,温度突升。60 s时火焰熄灭。反映了该阶段油气氧化反应急剧加速,放出大量的热,导致了系统失衡,着火产生。

综上所述,对于延滞期较长的热爆燃和燃烧,各组分体积分数曲线成阶段性线性变化。 $O_2$  和  $CO_2$  体积分数的变化过程为3个阶段:缓慢变化-快速变化-急速变化。油蒸气体积分数的变化过程经历了2个阶段:快速下降-急速下降。 $CO_2$  的生成以及  $O_2$  和油蒸气消耗的阶段性变化说明油气的化学反应经历了3个阶段:油蒸气热裂解-油气混合物快速氧化反应-油气混合物急速氧化反应。油蒸气的热裂解反应先于氧化反应,氧化反应加速到一定程度导致着火的发生。而延滞期短的热爆炸,无论是油蒸气的裂解,还是油气混合物的氧化,反应速度都相当快,各个过程都在瞬间完成。

### 4 结 论

对受限空间高温热壁条件下油气起燃起爆过程进行的系统实验研究表明:

- (1) 热壁条件下油气混合物引燃分为3个阶段:油蒸气的热裂解-油气混合物快速氧化反应-油气混合物急速氧化反应。氧化反应加速到一定程度导致着火的发生;
- (2) 热壁引起的油气混合物着火的方式可分为燃烧、热爆燃和热爆炸3种,其中热爆燃过程中,还会出现2次爆燃、3次爆燃现象;
- (3) 热壁条件下的密闭受限空间内的油气混合物在汽油自燃点(673~703 K)附近开始快速化学反应,着火温度高于自燃点近 80 K;
- (4) 热壁表面和受限空间内其他区域温度梯度达到 500 K 左右;无论着火处,还是受限空间内的其他区域都存在温度突升现象;油气混合物的火焰温度达到 1 808 K,与汽油燃烧的火焰温度一致;
- (5) 油气热着火存在三角形的着火压力范围,在 773~873 K 的温度区间内,实验所得的着火压力范围为 2.2~17.6 kPa;着火压力下限随温度升高而降低,着火压力上限随温度升高而提高。

### 参考文献:

[1] Edenhofer R, Lucka K. Low temperature oxidation of diesel-air mixtures at atmospheric pressure[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007,31(2):2947-2954.

[2] Sato Y, Iwabuchi H, Groethe M, et al. Experiments on hydrogen deflagration[J]. Journal of Power Sources, 2006,159(1):144-148.

[3] Caceres M O, Nicolis G, Budde C E. About the shift between the advanced and delayed thermal explosion times [J]. Chaos, Solitons & Fractals, 1995,6(2):51-57.

[4] Okoya S S. Disappearance of criticality in a branched-chain thermal explosion with heat loss[J]. Combustion and Flame, 2006,144(3):410-414.

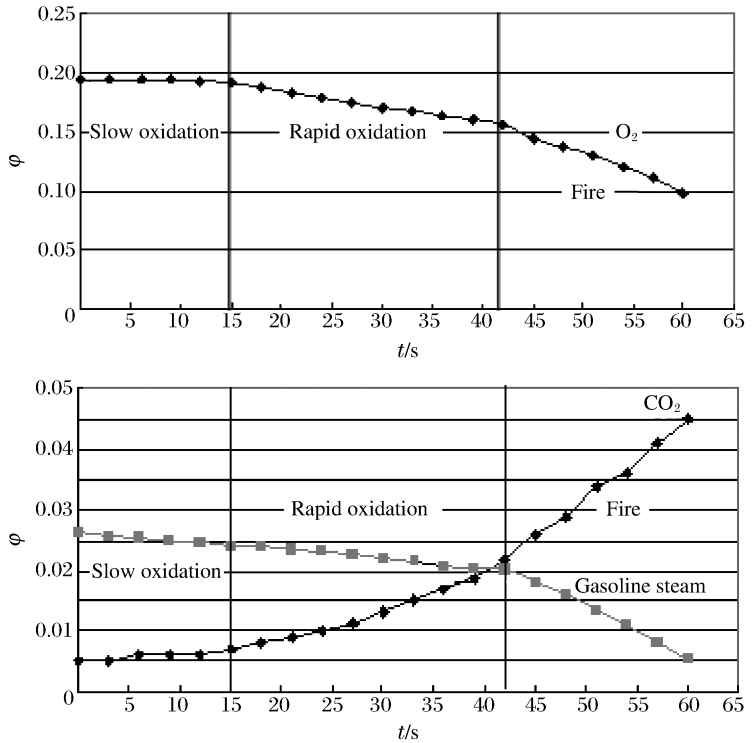


图 9 组分体积分数变化曲线  
Fig. 9 The changes of component volume fraction

- [5] Varatharajan B, Williams F A. Chemical-kinetic descriptions of high-temperature ignition and detonation of acetylene-oxygen-diluent systems[J]. *Combustion and Flame*, 2001,125(5):624-645.
- [6] Varatharajan B, Williams F A. Brief communication ignition times in the theory of branched-chain thermal explosions[J]. *Combustion and Flame*, 2000,121(4):551-554.
- [7] Veser G. Experimental and theoretical investigation of H<sub>2</sub> oxidation in a high-temperature catalytic microreactor [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001,56(4):1265-1273.
- [8] El-Sayed S A. Thermal explosion of autocatalytic reaction[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2003,16(4):249-257.
- [9] 章冠人,陈大年. 凝聚炸药起爆动力学[M]. 北京:国防工业出版社,1991:2-22.
- [10] 楚士晋. 炸药热分析[M]. 北京:科学出版社,1994:5-14.
- [11] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京:科学出版社,1988:5-32.
- [12] 王丽琼,冯长根. 受限空间内爆炸和点火的理论与实验[M]. 北京:北京理工大学出版社,2005:4-18.
- [13] 康德拉季耶夫 B H. 气体化学反应动力学[M]. 北京:科学出版社,1963:416-417.

## Thermal ignition phenomena of gasoline-air mixture induced by hot wall

DU Yang<sup>1\*</sup>, OU Yi-hong<sup>1</sup>, WU Ying<sup>2</sup>, ZHANG Zheng<sup>1</sup>, JIANG Xin-sheng<sup>1</sup>  
(1. *Logistic Engineering University of PLA, Chongqing 400017, China*;  
2. *Chongqing University of Science and Technology, Chongqing 401331, China*)

**Abstract:** A special experiment system was designed to carry out an experimental investigation about gasoline-air mixture ignition phenomena induced by the hot wall in a confined space. According to experimental results, the ignition manner of gasoline-air mixture, the critical ignition temperature and the ignition pressure region and the change laws of concentration, temperature in the course of fire were discussed in detail. It is found that the ignition course of gasoline-air mixture in the confined space is divided into three phases, namely, gasoline steam pyrolysis, oxidation reaction, accelerated oxidation. There are three ignition manners of gasoline-air mixture caused by the hot wall, namely combustion, deflagration, and explosion. Gasoline-air mixture in the confined space starts its rapid chemical reaction at the spontaneous combustion temperature of gasoline. And its ignition temperature is about 80 K higher than spontaneous combustion point of gasoline. Regardless of region of the fire, or other region in the confined space, there is a sudden rise of temperature at the time of ignition. When the temperature of the hot wall reach 773~873 K, there is a triangle pressure peninsula of thermal ignition of gasoline-air mixture, where the ignition pressure region is of 2.2~17.6 kPa.

**Key words:** mechanics of explosion; thermal ignition; hot wall; gasoline-air mixture

\* Corresponding author: DU Yang  
Telephone: 86-23-68756474

E-mail address: oyh1219@163.com