

文章编号: 1001-1455(2012)02-0203-08

CH₄/CO₂ 混合气体爆燃特性研究进展*

郑远攀^{1,2}, 景国勋³, 张亚丽⁴

- (1. 郑州轻工业学院计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450002;
2. 应急平台信息技术河南省工程实验室, 河南 郑州 450002;
3. 河南理工大学安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003;
4. 郑州轻工业学院新校区建设指挥部, 河南 郑州 450002)

摘要: 掌握甲烷与二氧化碳混合气体的爆燃特性对高含二氧化碳天然气的勘探、开发和利用具有安全保障作用, 对涉及甲烷和二氧化碳的其他工业过程如煤炭气化、惰化、抑爆、泄爆等应急处置和安防设计具有指导价值。为推动相关学科的进步, 分类回顾了甲烷与二氧化碳混合气体爆燃特性的实验和理论研究进展, 涉及爆燃范围、爆燃压强、惰化等爆燃特性的实验研究以及爆燃范围领域的理论研究, 系统分析和评价了各个研究领域取得的成果、存在的问题, 并从提高实验数据的完整性、可比性和适用面, 理论预测方法可靠性的评价方法与指标, 理论预测方法的适用面从常温常压条件向更复杂的情形扩展 3 个方面展望了未来的研究重点。

关键词: 爆炸力学; 爆燃特性; 甲烷; 二氧化碳; 应急; 进展

中图分类号: O381; X937; TP391

国标学科代码: 1303510; 6203020

文献标志码: A

以 CH₄ 为主要成分的天然气作为一种清洁能源正获得日益广泛的工业和生活应用。中国乃至世界各地都有为数众多的高含 CO₂ 酸性天然气井, CO₂ 体积分数在 3.27%~99.77% 之间, 而 CH₄ 的体积分数则在 0.14%~90% 之间。含 CO₂ 天然气气藏的主要成分是 CH₄ 和 CO₂, 具有潜在的爆燃危险性。在开采、分离、提纯等天然气开发利用工艺过程中有可能发生井喷、泄漏等事件, 进而导致火灾、爆炸等二次事故。此外, CH₄ 与 CO₂ 的混合气体在所述场合中也很常见: (1) 在采用有机物发酵方法生产沼气的工艺中; (2) 重油或煤炭气化/重整的副产品中; (3) 垃圾掩埋场、煤层以及下水道的废气中。因此, 从工业生产、公共安全以及事故应急的角度看很有必要研究 CH₄ 与 CO₂ 混合气体的爆燃特性^[1-2]。

从工业防火防爆设计的角度看, 有 2 种方法可以减少火灾爆炸的潜在危险性, 即防止火灾或爆炸的发生, 以及在火灾或爆炸发生后将破坏降低至最低^[3]。防止火灾或爆炸发生的最常用的方法是惰化, 而 CO₂ 是工业惰化中最常用的惰性气体之一^[4], 因此, 研究 CH₄ 与 CO₂ 混合气体在各种工况条件下的爆燃范围、惰化极限等对工艺过程安全具有重要意义。通过尽可能快地抑制火灾或爆炸, 可使火灾或爆炸带来的破坏最小化, 这可以经由设计抵抗火灾爆炸效应的过程设备来实现, 这就需要研究各种具有爆燃性的危险气体如 CH₄ 与 CO₂ 混合气体的最大爆燃压强、最大压强上升速率等动力学特性。

对单一可燃气体以及多种可燃气体构成的混合气体已开展了大量研究^[5-10], 而对由可燃气体和惰性气体组成的混合气体的爆燃特性研究较少^[1], 研究的深度和广度尚不能满足工业实践需要^[11]。本文中拟回顾 CH₄ 与 CO₂ 混合气体爆燃特性的研究进展, 分析存在的问题, 并展望有待研究的重点。

1 实验研究

1.1 爆燃范围

I. Wierzb 等^[12] 实验测定了 3 种不同体积分数比的 CH₄/CO₂ 混合物在空气中的爆燃下限 (Lower

* 收稿日期: 2010-12-24; 修回日期: 2011-08-22

基金项目: 国家自然科学基金项目(51174080); 河南省教育厅科技攻关项目(2011B620003);

郑州轻工业学院博士科研基金项目(2010BSJJ009)

作者简介: 郑远攀(1983—), 男, 博士, 讲师。

flammability limit, LFL), 如表 1 所示, L_e 表示 CH_4/CO_2 混合气体 LFL 的实验值^[12]; L_c 表示 CH_4/CO_2 混合气体 LFL 的 CAFT 预测值^[13]。

S. Kondo 等^[4]使用 12 L 球形玻璃瓶测定了 5 种不同 CO_2 含量条件下 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ 三组分混合气体(下文用三组分指代 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ 混合气体)在 35 °C 的 LFL 和 UFL(爆燃上限, Upper flammability limit)。

M. Wierzba 等^[14]为研究低温对 LFL 的影响, 实验分析了 4 种不同初始温度下 3 种不同 CH_4/CO_2 混合物的 LFL 和 UFL, 结果见表 2~3, φ 是燃料混合气构成, $L_{m,e}$ 和 $L_{m,c}$ 分别是 CH_4/CO_2 混合物的 LFL, 即 CH_4/CO_2 混合物在空气中的体积百分数的实验值^[14]和理论计算值^[12], $U_{m,e}$ 和 $U_{m,c}$ 分别是 CH_4/CO_2 混合物的 UFL, 即 CH_4/CO_2 混合物在空气中体积百分数的实验值^[14]和理论计算值^[12]。

表 1 不同体积分数比的 CH_4/CO_2 混合气体的 LFL

Table 1 LFLs of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gas mixture with different volume ratios

$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	$L_e/\%$	$L_c/\%$
80	20	6.30	6.30
50	50	10.40	10.33
20	80		28.63

表 2 CH_4/CO_2 混合气体不同初始温度下的 LFL

Table 2 LFLs of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gas mixture at different initial temperatures

$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	23 °C		0 °C		-30 °C		-60 °C	
		$L_{m,e}/\%$	$L_{m,c}/\%$	$L_{m,e}/\%$	$L_{m,c}/\%$	$L_{m,e}/\%$	$L_{m,c}/\%$	$L_{m,e}/\%$	$L_{m,c}/\%$
80	20	6.3	6.30	6.5	6.42	6.8	6.67	7.0	6.80
50	50	10.4	10.30	10.8	10.51	11.2	10.92	11.7	11.14
30	70	18.4	17.89	19.1	18.25	20.0	19.00	21.0	19.38

表 3 CH_4/CO_2 混合气体不同初始温度下的 UFL

Table 3 UFLs of $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ gas mixture at different initial temperatures

$\varphi(\text{CH}_4)/\%$	$\varphi(\text{CO}_2)/\%$	23 °C		0 °C		-30 °C		-60 °C	
		$U_{m,e}/\%$	$U_{m,c}/\%$	$U_{m,e}/\%$	$U_{m,c}/\%$	$U_{m,e}/\%$	$U_{m,c}/\%$	$U_{m,e}/\%$	$U_{m,c}/\%$
80	20	15.8	16.21	15.7	15.98	15.6	15.75	15.5	15.40
50	50	21.4	21.06	21.2	20.80	20.8	20.55	20.6	20.18
30	70	28.0	26.74	27.7	26.42	27.3	26.10		

从表 2~3 可知:(1)横向上对特定物质比例构成的 CH_4/CO_2 混合气体, LFL 与温度大小负相关, UFL 与温度大小正相关, 这与纯可燃气体的爆燃极限随温度变化的规律一致;(2)纵向上, 各种初始温度下 LFL 和 UFL 都与混合气体中 CH_4 对 CO_2 的体积分数比例负相关。

M. Molnár 等^[15]研究了 100 °C 的爆燃范围并在二维直角坐标系中分别以 CH_4 和 CO_2 的摩尔分数作为纵、横坐标给出了分布图。钱新明等^[16]研究了常温常压下三组分的爆燃特性并在三角坐标系中给出了爆燃范围分布, 见图 1 中半岛型三角区域。钱新明等^[16]最早采用三角坐标系刻画 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ 三组分爆燃范围, 三角形可燃性图表实用性强, 用来显示爆燃范围, 可以快速、方便地确定可燃性混合物是否存在^[17]。但该爆燃范围是基于较少的实验数据, 根据三成分系列混合气体的爆燃范围分布规律外推出来的^[18-19], 图 1 中 C 点附近的数据在未来的研究中可以更精确。

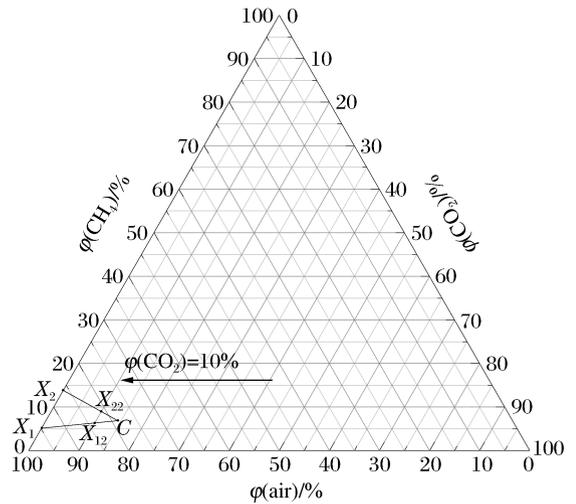


图 1 常温常压下 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ 三组分的可燃区域^[16]
Fig. 1 Flammability zone of $\text{CH}_4\text{-CO}_2\text{-air}$ gas mixtures at normal temperature and pressure^[16]

目前对 CH₄/CO₂/air 混合气体爆燃范围的实验研究较少,并且在为数不多的实验中,测定工作多是针对具有特定物质的量之比的 CO₂/CH₄ 混合气体。实验条件差异较大,数据之间难于做可靠性比较。对于压强、温度等影响爆燃极限的环境因素研究较少。

1.2 爆燃压强

L. Dupont 等^[20]使用 20 L 球形爆燃容器测试了由 50% 的 CH₄ 和 50% 的 CO₂ 组成的混合气体在常压和饱和水蒸气以及温度介于 30~70 °C 条件下的爆燃特性,实验中的混合气体在以压强上升速率作为评判标准的对比中,爆燃烈度比纯 CH₄ 小 3 倍。钱新明等^[16]通过实验研究了三组分的爆燃压强与 CH₄/CO₂ 体积分数比的关系,得到了爆燃压强与 CH₄/CO₂ 体积分数比正相关的结论。

关于纯可燃气体爆燃压强的研究较多,但关于 CH₄/CO₂/air 三组分的爆燃压强研究较少。根据 S. Thiessen^[21]以及钱新明等^[16]的研究结果仅能得到爆燃压强与混合气体中 CH₄ 对 CO₂ 的体积分数比正相关的定性结论,缺乏定量研究。测试样本有限,同时,也没有直接关于最大爆炸压强上升速率的测试数据。爆燃压强是重要的爆燃特性之一,如最大压强上升速率可以表征爆炸的强弱,不同物质的爆炸行为可以进行相应的比较。也可以根据最大速率设计孔口,以便在爆炸期间,爆炸压强尚未撑破容器之前,缓解容器所承受的压强^[3]。该领域的实验研究工作有待加强。

1.3 燃烧动力学

S. Thiessen 等^[21]通过实验探讨了 CO₂ 的加入对 CH₄ 在空气中的热力学、动力学及燃烧特性的影响。研究表明,无论采用火花引燃或者压燃方式,引擎性能随着 CH₄ 中 CO₂ 的增加而下降。

C. Cohe 等^[22]基于对火焰传播速率、火焰表面密度以及瞬时火焰前锋褶皱参数的观测研究了各种不同压强条件下 CH₄/CO₂/air 三组分预混体系的层流和湍流火焰特征。数值模拟和实验的结果表明随着 CO₂ 的增加,层流火焰传播速率降低。尽管湍流火焰的高度随 CO₂ 的增加而增大,但火焰结构并没有发生明显的变化。其研究进一步指出,火焰褶皱参数以及火焰表面密度对 CO₂ 的增加并不敏感,但是燃烧强度随 CO₂ 的增加而增大,燃料的平均消耗速率随着 CO₂ 的增加而减小。

S. O. B. Shrestha 等^[2]通过热力学分析指出,由于 CO₂ 对氧化反应热的分享效应,三组分的反应速率、能量释放速率、火焰温度以及火焰传播速率都会下降。相比于无 CO₂ 的情形,火花引燃式引擎中的点火时间、完全燃烧和达到准平衡状态的时间变长,但在等温条件下,CH₄ 与空气的反应速率几乎不因 CO₂ 的存在而受影响。

这类研究的实际背景是,对以 CH₄ 作为燃料的燃烧装置的尾气进行基于排放控制考量的再循环。循环利用中涉及到 CH₄ 与 CO₂ 的混合利用问题,而 CO₂ 等惰性气体的存在必然对 CH₄ 等燃料的燃烧特性产生显著的影响,甚至会对 CH₄ 在传统燃烧装置中的有效利用产生破坏。因此,有必要研究 CH₄/CO₂ 混合气体的燃烧动力学特性,以便于以更高效、可靠和环保的方式对其加以利用。

1.4 惰化

H. T. Coward 等^[23]实验测试了常压室温下以 CO₂ 稀释过的空气中 CH₄ 的爆燃极限,得出了 CH₄ 在 CO₂ 体积分数超过 25% 的空气中不可燃的结论,即 CH₄ 在以 CO₂ 作为惰化剂条件下的空气惰化点 (Air inertization point, AIP) 是 3。

L. Dupont 等^[20]使用 20 L 球形爆燃容器测试了由 50% 的 CH₄ 和 50% 的 CO₂ 组成的混合气体在常压和饱和水蒸气以及温度介于 30~70 °C 条件下的爆燃特性,并得出了超过 70 °C 随温度升高而增加的饱和水蒸气含量足以完全惰化该混合气体的结论。

S. Kondo 等^[24]实验测试得到 CH₄/CO₂/air 三组分的 AIP、燃料惰化点 (Fuel inertization point, FIP) 数据分别是 27.7% 和 79.4%。AIP 数据与 H. F. Coward 等^[23]测试得到的 AIP 数据 (25%) 偏差较小。考虑到实验的不确定性,可以认为数据一致性较好。

郑远攀等通过实验研究得到了 CH₄ 基于 CO₂ 惰化的极限氧体积分数 (Limiting oxygen concentration, LOC) 测定值是 16.3%^[18,25],与 NFPA 推荐标准的偏差为 6% (根据美国防火协会 1994 年颁布的标准 NFPA68,以 CO₂ 作为惰化气体则 CH₄/CO₂/air 三组分的 LOC 是 14.5%^[3,26]),考虑到推荐标准

的保守性,可以认为实验结果与既有数据吻合较好;同时,通过对 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ 混合气体在三角坐标系中的爆燃范围数据的分析,得到惰化极限是 13.86%。

惰化是工业防爆的主要技术之一,而 CH_4 和 CO_2 又分别是主要的工业燃性和惰化气体^[27],因此,对于 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ 三组分的惰化研究较多,数据之间吻合也比较好。但是,对于 CO_2 的惰化机理,目前多数的理论分析和计算都是基于 CO_2 没有参与反应的假设,而实际上除了热点火理论的冷却效应说以外,也有基于链式反应理论的链反应破坏说以及基于活化能理论的燃烧动力影响说和活化分子隔离说^[28]。需要对惰化机制提供进一步的实验和理论解释。

2 理论研究

CH_4 与 CO_2 混合气体理论方面的研究主要集中在运用计算化学等方面的知识估算 $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{air}$ 三组分的爆燃范围。

2.1 经验公式

可以用于预测 CH_4/CO_2 混合气体爆燃极限的经验公式,如 $L_m = 100L_f/[100(1 - C_i) + L_f C_i]$ ^[19], L_m 是含惰性成分混合气体的爆燃极限, L_f 是混合气体中可燃组分的爆燃极限, C_i 是混合气体中惰性成分体积分数。

这种简单的经验公式只考虑到混合物的组成,无法考虑其他一系列的因素,如不同惰性气体因为比热和导热率的差异而具有的不同惰化能力。计算数据与实测数据差别较大,这类方法仅被用作快速的最初估算和参考,不应替代实际的实验数据。

2.2 扩展的 Le Chatelier 公式

S. Kondo 等^[4] 基于实验数据和下述假设^[27],即(1)在 LFL 和 UFL 线上, CO_2 的加入不改变反应机制,并且 CO_2 的加入并不改变热的释放量;(2)发生在 LFL 状态下的燃烧会导致纯燃料气体的完全反应而在 UFL 状态下的燃烧会导致 O_2 的完全反应,提出了扩展的 Le Chatelier 公式, LFL 和 UFL 计算方法分别表示为 $c_1/L_{\text{fuel}} = c_1/L_1 + pc_{\text{in}}$ 和 $c_1 n_1/(100 - U_{\text{fuel}}/c_1) = c_1 n_1/(100 - U_1) + qc_{\text{in}} + rc_{\text{in}}^2 + sc_{\text{in}}^3$ 。

Le Chatelier 公式仅适用于估算由已知 LFL 和 UFL 的单一的或准可燃的配对气体构成的混合气体的爆燃极限,不能直接计算包含惰性气体的混合气体的爆燃极限,而扩展的 Le Chatelier 公式解决了这一问题,可用于估算 CO_2 对诸如饱和烃、除 C_2H_4 外的烯烃、酯和轻度氟化烃爆燃极限的影响。

尽管 S. Kondo 等^[4] 的研究表明 Le Chatelier 公式经过扩展后在 UFL 的预测方面有所改善,但是式(2)~(3)属于经验模型,为了提供更高精度的预测,必须要经过大量的实验数据来确定 p, q, r, s 等模型常数。没有足够多的原始实验数据,要对特定条件下的爆燃范围数据做出足够精度的预测是困难的。

2.3 倒数线性关系预测模型

C. Chen 等^[27] 基于下述假设,即(1)在 LFL 和 UFL 线上,燃烧反应的化学计量关系不因惰性气体的存在而改变,并且所有混合气体具有相同的绝热温度上升;(2)发生在 LFL 状态下的燃烧会导致烃的完全反应,而在 UFL 状态下的燃烧会导致 O_2 的完全反应,提出了倒数线性关系预测法。在这种方法中, UFL(或 LFL)的倒数与 CH_4 在 CH_4/CO_2 混合物中的摩尔分数的倒数具有线性关系, LFL 和 UFL 预测式分别为 $1/L = 1/L_1 + \phi_L(1/x - 1)$ 和 $1/U = 1/U_1 + \phi_U(1/x - 1)$ 。

倒数线性关系预测法是一种通过对物质物理属性特别是热属性的推导得到的 CH_4 与 CO_2 混合气体爆燃范围预测方法,相比于扩展的 Le Chatelier 公式大大降低了原始实验数据需求量。

模型中唯一的待定参数是斜率,对 CH_4/CO_2 混合物,具体斜率的理论计算值分别是对应实验回归分析值的 0.45 和 2.26 倍,差异较大。这是由于爆燃极限上的燃烧反应有些偏离推导所使用的假设。建议斜率值使用通过回归分析得到的数值以提高预测精度,但这些问题出现可能表明该方法的假设以及方法本身需要进一步改进。

2.4 基于绝热火焰温度的方法

A. Egerton 等^[29] 注意到低级烷烃有几乎恒定的火焰温度, D. R. Stull^[30]、G. A. Melhem^[31] 和 J. G.

Hansel 等^[32]使用该方法预测爆燃极限,估计爆燃极限前假定一个温度极限,计算的火焰温度高于该极限的混合物是可燃的,反之不可燃。混合物火焰温度的计算基于绝热以及在固定的焓和压强条件下达到化学平衡状态的假设,因此这种火焰温度也称为绝热火焰计算温度(Calculated adiabatic flame temperature, CAFT)。对于 CH₄, 1.2 kK 作为 CAFT 的极限标准时可以较准确地预测爆燃范围^[17]。

CAFT 方法认为爆燃极限与特定的能量产生速率或者特定水平的反应温度相关联而 CAFT 指示了这个过程的温度上限。这种基于化学平衡的 CAFT 方法分为 2 步:(1)使用吉布斯自由能最小化方法估计理论火焰温度;(2)使用第 1 步得到的极限理论温度估计爆燃极限。M. Vidal 等^[13]根据化学平衡理论运用代数方法和化学计算软件对燃料/空气/稀释剂三组分的 LFL 进行了基于 CAFT 的研究,借助 SuperChemsTM得到了 CO₂ 对 CH₄ 的 LFL 的影响,即(1)LFL 随着极限理论温度的升高而增大;(2)LFL 在不同极限理论火焰温度下都随 CO₂ 体积分数的增加而呈近似线性增加趋势。运用 CAFT 方法预测的 CH₄/CO₂ 混合物的爆燃极限与 I. Wierzba 等^[12]的实验数据对比见表 1,基于 CAFT 的预测数据与实验测定值的偏差小于 0.1%。

CAFT 方法的优点是可以估计纯燃料或者包含惰性成分的混合气体在各种温压条件下的爆燃极限,缺点在于该方法假定爆燃极限主要是基于物质的热行为而对化学动力学依赖性很低,这种假定导致 CAFT 方法对 LFL 预测精度较高而对 UFL 预测不是很准确。因为在富燃料的 UFL 阶段,化学动力学因素对爆燃极限的影响变得很重要^[13,33]。此外,基于 CAFT 的预测没有设置方法有效性的边界条件,如在表 1 中体积分数分别是 20%、80% 的 CH₄/CO₂ 混合气体,CAFT 方法依然给出了 28.63% 的 LFL 预测值,而实际上根据惰化的 FIP 理论及相应的研究结论(见 1.4 节),该物质的量比例构成的混合气体已经不可燃了,I. Wierzba^[12]的实验结果也证明了这一点。这也是 CAFT 方法需要改进的方面。

2.5 多温度条件下的爆燃极限预测

爆燃极限的实验测定通常是在特定的测试设备中和某一具体的环境条件下进行的,已有文献中对 LFL 和 UFL 的报道通常是面向一个大气压以及常温下的单一纯燃料的,而实际应用中的物料可能是具有各种物质组成并且处于各种条件组合之下。基于此,I. Wierzba 等^[12]提出了预测空气中燃料/稀释剂混合物 LFL 和 UFL 的方法,可以预测各种初始温度条件下的燃料/稀释剂的爆燃极限。该方法的基本假设是对于特定的混合气体,惰性气体如 CO₂ 不参与化学反应;无论是否有惰性稀释气体的存在,反应区的最终温度几乎是一样,这里的最终温度计算是基于 CAFT 方法的。需要的输入数据是纯燃料在相应的同等条件(如温度、压强)下的爆燃极限。

CH₄/CO₂ 混合气体 LFL 及 UFL 的预测值及其与实验值的对比分别如表 2 和表 3 所示,预测的 LFL 和 UFL 的偏差分布表明:(1)该方法的预测精度随着 CH₄/CO₂ 混合气体中 CO₂ 体积分数的增大而显著降低,最大偏差绝对值达到 7.71%,表明方法不适合高含 CO₂ 的情形;(2)12 个 LFL 预测样本值中有 11 个是低估的,而 11 个 UFL 预测样本值中有 8 个也是低估的,最大低估率达到 -7.71%,表明方法本身有低估的倾向;(3)LFL 的偏差在温度介于 -60 °C 和 23 °C 时随温度的升高而降低。

该方法的先进之处在于可以考虑不同温度条件下的爆燃极限,但输入数据本身苛刻,假设也有一定的不合理性,没有考虑惰性成分加入所带来的冷却效应和隔离效应。实际上,随着惰性成分绝对数量的增大,冷却和隔离效应会显著增大^[18]。方法中仅考虑组分的热力学性质没有涉及传输特性,而传输特性对火焰的传播过程也具有一定的影响。最后,由于反应区温度采用 CAFT,则 CAFT 方法所具有的弊端也在该方法中被继承下来。

2.6 人工神经网络和多元线性回归方法

T. Suzuki 等^[34]以及 T. Suzuki 等^[36]采用人工神经网络和多元线性回归方法对有机物的爆燃极限进行了预测研究,这 2 种方法对 150 种有机物 UFL 的预测平均绝对误差分别为 3.2% 和 1.3%,对 LFL 的预测平均绝对误差分别为 0.4% 和 0.3%。多数预测方法采用将爆燃范围与燃烧热、化学计量浓度等参数进行关联的方式,实现对爆燃范围的预测,其预测精度均较低,而人工神经网络和多元线性回归方法的预测精度有明显提高。这类方法目前尚未被用来预测 CH₄ 与 CO₂ 混合气体的爆燃范围。人工神

经网络和多元线性回归方法需要用到临界温度、临界压强、分散系数及燃烧热等实验数据作为模型的输入,而这些数据的取得往往更加困难,因而限制了模型的推广^[37]。

3 结 论

深入研究 CH₄ 与 CO₂ 混合气体爆燃特性的相关理论分析与测试技术,对保障安全生产、防止火灾爆炸事故具有重要作用。然而当前对爆燃特性的研究还相对滞后,相关数据还比较缺乏,存在的主要问题及建议研究的侧重点如下。

(1)实验对各种测试条件的覆盖面要扩大,测试数据不仅要包含爆燃区域等阈值参数,也要有最大爆燃压强、最大爆燃压强上升速率等动力学参数,以提高实验数据的完整性、可比性和适用面。目前多数实验都是研究固定物质比例的 CH₄/CO₂/air 混合气体在特定条件下的爆燃极限,适用面较窄,而适用面较宽的基于三角坐标体系的爆燃范围测试工作开展比较有限。建议研究复杂工况下(如不同压强、温度、点火方式和测试容器等条件的各种组合)的爆燃范围以及对于防爆、抑爆和泄爆具有科学指导意义的动力学参数。这些数据不仅可以为工业应用提供参考,也可以为同条件下的理论研究提供参照。

(2)理论预测可靠性的评价指标与方法有待研究。预测爆燃范围的理论方法较多,每一种都基于特定的实验数据和评价指标及方法进行了可靠性论证。问题是不同的方法对同一情形的预测结果总是有一定差异。但目前还没有对各种预测方法进行统一评价的指标、方法和基准数据,这种现状易于造成混乱,不利于理论预测方法的使用和推广。

(3)理论预测方法的适用面有待于从常温常压条件向更复杂的情形扩展。实际工业过程中物料可能处于由各种温度、压强等条件组合而成的环境下,作为理论预测方法,应该具备相应的适用性。目前对 CH₄/CO₂/air 三组分混合气体爆燃特性的理论研究集中在常温常压下预测爆燃范围方面,对各种环境条件如压强、温度等对爆燃范围的影响进行预测的理论研究较少。同样的,对于爆燃压强等动力参数目前也没有相应的理论预测方法,这些都是今后理论研究中需要增加的内涵。

参考文献:

- [1] Shebeko Y N, Fan W, Bolodian I A, et al. An analytical evaluation of flammability limits of gaseous mixtures of combustible-oxidizer-diluent[J]. *Fire Safety Journal*, 2002,37(6):549-568.
- [2] Shrestha S O B, Karim G A. Predicting the effects of the presence of diluents with methane on spark ignition engine performance[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2001,21(3):331-342.
- [3] Crowl D A, Louvar J F. *Chemical process safety: Fundamentals with applications*[M]. 2nd Edition. New Jersey: Prentice Hal PTR, 2002.
- [4] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A, et al. Extended Le Chatelier's formula for carbon dioxide dilution effect on flammability limits[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006,138(1):1-8.
- [5] Rowley J R, Rowley R L, Wilding W V. Estimation of the lower flammability limit of organic compounds as a function of temperature[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011,186(1):551-557.
- [6] Gharagheizi F. Prediction of upper flammability limit percent of pure compounds from their molecular structures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,167(1/2/3):507-510.
- [7] Cashdollar L, Zlochower A, Green M, et al. Flammability of methane, propane and hydrogen gases[J]. *Journal of Loss Prevention in Process Industries*, 2000,13(3/4/5):327-340.
- [8] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A, et al. A study on flammability limits of fuel mixtures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008,155(3):440-448.
- [9] Liekhus K J, Zlochower I A, Cashdollar K L, et al. Flammability of gas mixtures containing volatile organic compounds and hydrogen[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2000,13(3/4/5):377-384.
- [10] Zlochower I A, Green G M. The limiting oxygen concentration and flammability limits of gases and gas mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2009,22(4):499-505.
- [11] 胡耀元,钟依均,应桃开,等. H₂,CO,CH₄ 多元爆炸性混合气体支链爆炸阻尼效应[J]. *化学学报*,2004,62(10):

956-962.

HU Yao-yuan, ZHONG Yi-jun, YING Tao-kai, et al. Damping effect on the branch-chain explosion of polybasic explosive mixture gas containing H₂, CO and CH₄[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004,62(10):956-962.

- [12] Wierzba I, Shrestha S O B, Karim G A. An approach for predicting the flammability limits of fuel/diluent mixtures in air[J]. *Journal of the Institute of Energy*, 1996,69(480):122-130.
- [13] Vidal M, Wong W, Rogers W J, et al. Evaluation of lower flammability limits of fuel-air-diluent mixtures using calculated adiabatic flame temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006,130(1/2):21-27.
- [14] Wierzba I, Harris K, Karim G A. Effect of low temperature on the rich flammability limits in air of hydrogen and some fuel mixtures containing hydrogen[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 1992,17(2):149-152.
- [15] Molnár M, Schendler T, Schröder V. Sicherheitstechnische kenngrößen, band 2: Explosionsbereiche von gasgemischen[M]. Bremerhaven: Wirtschaftsverlag NW, 2003.
- [16] 钱新明,郑远攀,张应安,等. 含 CO₂ 天然气可燃极限与燃爆压力研究[J]. *爆炸与冲击*, 2010,30(5):523-528.
- QIAN Xin-ming, ZHENG Yuan-pan, ZHANG Ying-an, et al. Flammable limits and combustion pressure of natural gas containing carbon dioxide[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2010,30(5):523-528.
- [17] Mashuga C V. Determination of the combustion behavior for pure components and mixtures using a 20-liter sphere [D]. Michigan: Michigan Technological University, 1999.
- [18] 郑远攀. 含二氧化碳天然气燃爆特性及扩散危险性研究[D]. 北京:北京理工大学, 2009.
- [19] 崔克清. 安全工程燃烧爆炸理论与技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2005.
- [20] Dupont L, Accorsi A. Explosion characteristics of synthesised biogas at various temperatures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006,136(3):520-525.
- [21] Thiessen S, Karim G, Seyedejn-Azad F. Constant volume autoignition of premixed methane-carbon dioxide mixtures[J]. *International Journal of Green Energy*, 2007,4(5):535-547.
- [22] Cohe C, Chauveau C, Gokalp I, et al. CO₂ addition and pressure effects on laminar and turbulent lean premixed CH₄ air flames[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009,32(2):1803-1810.
- [23] Coward H F, Jones G W. Limits of flammability of gases and vapors[R]. Pittsburgh, Pennsylvania: United States Bureau of Mines, 1952.
- [24] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A, et al. Extended Le Chatelier's formula and nitrogen dilution effect on the flammability limits[J]. *Fire Safety Journal*, 2006,41(5):406-417.
- [25] Razus D, Molnarne M, Fu O. Limiting oxygen concentration evaluation in flammable gaseous mixtures by means of calculated adiabatic flame temperatures[J]. *Chemical Engineering and Processing*, 2004,43(6):775-784.
- [26] National Fire Protection Association. NFPA68 venting of deflagrations[S]. Quincy, 1994.
- [27] Chen C, Liaw H, Wang T, et al. Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009,163(2/3):795-803.
- [28] Molnarne M, Mizsey P, Schroder V. Flammability of gas mixtures (Part 2): Influence of inert gases[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005,121(1/2/3):45-49.
- [29] Egerton A, Powling J. The limits of flame propagation at atmospheric pressure (II): The influence of changes in the physical properties[J]. *Proceedings of the Royal Society*, 1948,193(1033):190-209.
- [30] Stull D R. Fundamentals of fire and explosion[M]. New York: American Institute of Chemical Engineers, 1977.
- [31] Melhem G A. A detailed method for estimating mixture flammability limits using chemical equilibrium[J]. *Process Safety Progress*, 1997,16(4):203-218.
- [32] Hansel J G, Mitchell J W, Klotz H C. Predicting and controlling flammability of multiple fuel and multiple inert mixtures[J]. *Process Safety Progress*, 2004,11(4):213-217.
- [33] Vidal M, Rogers W J, Holste J C, et al. A review of estimation methods for flash points and flammability limits [J]. *Process Safety Progress*, 2004,23(1):47-55.
- [34] Suzuki T. Empirical relationship between lower flammability limits and standard enthalpies of combustion of organic compounds[J]. *Fire and Materials*, 1994,18(5):333-336.
- [35] Suzuki T, Ishida M. Neural network techniques applied to predict flammability limits of organic compounds[J].

Fire and Materials, 1995,19(4):179-189.

- [36] Suzuki T, Koide K. Correlation between upper flammability limits and thermochemical properties of organic compounds[J]. Fire and Materials, 1994,18(6):393-397.
- [37] 潘勇,蒋军成,曹洪印,等. 基于神经网络的定量结构-性质相关性研究预测有机物燃烧特性[J]. 化工进展,2008,27(3):378-384.
- PAN Yong, JIANG Jun-cheng, CAO Hong-yin, et al. Prediction of flammability characteristic by using quantitative structure-property relationship study based on neural network[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008,27(3):378-384.

A review of explosion characteristics of methane and carbon dioxide gas mixtures*

ZHENG Yuan-pan^{1,2}, JING Guo-xun³, ZHANG Ya-li⁴

(1. School of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University
of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China;

2. Engineering Lab of Henan Province for Emergency Management Platform Oriented
Information Technology, Zhengzhou 450002, Henan, China;

3. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University,
Jiaozuo 454003, Henan, China;

4. Project Department for Construction of New Campus,
Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China)

Abstract: It is a safety guarantee for exploration, development and utilization of natural gas containing high carbon dioxide component to grasp the explosion characteristics of methane and carbon dioxide gas mixtures. Meanwhile, it is valuable guidance for the industrial processes involving methane and carbon dioxide such as coal gasification, inertization, explosion suppression and explosion venting, to master related explosion characteristics. In order to promote progress of relevant subject, experimental and theoretical investigation on explosion characteristics of methane and carbon dioxide gas mixture is reviewed systematically in this paper, including the experiments related to flammability region, explosion pressure and inertization and theoretical prediction of flammability limits. Progress and problems that need to be solved in every field are analyzed. Finally, the future highlights in the following three aspects are expected: firstly, how to improve the integrality, comparability and applicability of experimental data; secondly, the methods and indexes of reliability assessment for theoretical prediction; furthermore, how to extend applicability of theoretical prediction from at normal temperature and pressure conditions to more complex situations.

Key words: mechanics of explosion; explosion characteristics; methane; carbon dioxide; emergency response; progress

* Received 24 December 2010; Revised 22 August 2011

Supported by the National Natural Science Foundation of China (51174080)

Corresponding author: ZHENG Yuan-pan, y. p. zheng@foxmail. com