DOI: 10.11883/1001-1455(2016)02-0218-06

温度压力对瓦斯爆炸危险性影响的实验研究

高 娜1,张延松2,胡毅亭1

(1. 南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094;

2. 中煤科工集团重庆研究院有限公司,重庆 400037)

摘要:为了研究瓦斯的爆炸危险性,选取对其影响较大的初始温度和初始压力进行实验研究。运用特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统,对不同初始温度($25\sim200$ °C)和初始压力($0.1\sim1.0$ MPa)条件下瓦斯的爆炸极限、最大爆炸压力和点火延迟时间进行实验研究。结果表明:高温高压条件使瓦斯的爆炸上限升高、下限降低,爆炸极限范围扩大;随着初始温度升高,瓦斯爆炸的最大爆炸压力逐渐减小;初始温度越高,点火延迟时间越短。通过对实验结果的分析,运用安全原理知识和危险度定义,给出初步评估瓦斯爆炸危险性的方法。

关键词:爆炸力学;爆炸极限;最大爆炸压力;点火延迟时间;危险度评估;瓦斯爆炸

中图分类号: ○383

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

可燃气体的爆炸极限、爆炸压力、爆炸压力上升速率均对爆炸危险性产生很大影响。不同的外界条 件下,爆炸危险性也将改变,其中,初始温度和初始压力是重要的影响因素。针对初始温度和初始压力 对瓦斯爆炸的影响,国内外学者进行了一些研究。C. M. Cooper 等[1]对不同初始温度和初始压力下甲 烷/氧气的爆炸上限进行了实验测定,实验表明,当温度或压力升高时,反应对氧气的需求量减小。 W. Wiemann^[2]在温度改变的条件下,对甲烷/空气的爆炸压力等爆炸特性进行了研究。Y. N. Shebeko 等[3]的研究表明,随着温度升高,可燃气体的爆炸极限范围扩大,他们还进行了水悬浮颗粒对甲烷爆炸 极限的影响研究。赵衡阳[4]对气体爆炸的理论基础进行了较为系统的研究,为深入分析温度压力对气 体爆炸的影响提供了理论依据。J. L. Gauducheau 等[5]运用数值方法研究了高温高压条件下甲烷/氢 气/空气的预混火焰。K. L. Cashdollar 等[6]、M. Gieras 等[7]研究了不同初始温度条件下甲烷的爆炸极 限和爆炸压力,总结了爆炸极限、爆炸压力随初始温度的变化情况。肖丹[8]的研究结果表明,随着初始 温度、初始压力和煤尘浓度的升高,瓦斯爆炸下限降低、上限升高,极限范围扩大。其还通过正交实验得 出,对瓦斯爆炸的影响因素主次顺序依次为:煤尘浓度、温度和压力。路林等[9]分析了初始温度、初始压 力和当量比对天然气燃烧过程的影响。王新等[10]利用气体爆炸模型和包含初始压力、初始温度的气体 爆轰参数的计算公式,从理论上研究初始压力和初始温度对气体爆轰参数的影响情况。伯纳德·刘易 斯等[11]对气体燃烧的化学反应动力学、火焰传播等内容进行了详细的研究和总结。王华等[12]通过实 验研究了初始压力对矿井单元及多元可燃性气体爆炸特性的影响,实验结果表明初始压力的升高增宽 了可燃性气体的爆炸极限范围,且对上限的影响更为显著;随着初始压力的升高,可燃性气体的最大爆 炸超压、最大压力上升速率增大,到达最大超压的时间略有延长。李润之等[13]在不同初始温度下,对甲 烷爆炸进行了实验研究,结果表明初始温度越高,最大爆炸压力越小。在已有研究中,并未对点火延迟 这一影响瓦斯爆炸危险性的因素进行研究,且未系统综合各因素评价瓦斯爆炸危险性。现阶段,不同初 始温度下瓦斯爆炸压力等特性参数的实验数据还不完备,相关研究还很少,而且多数仅对实验结果进行 了描述。本文中采用特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统,对高温高压条件下瓦斯的爆炸极限以及高温条 件下瓦斯的最大爆炸压力和点火延迟时间进行测定,并对初始温度和初始压力对瓦斯爆炸危险性的影 响进行分析,以期对瓦斯爆炸危险性评估提供参考。

^{*} 收稿日期: 2014-08-26; 修回日期: 2014-11-25

基金项目: 国家自然科学基金项目(51274238,51374235)

1 实验

1.1 实验系统

特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统的主体部分如图 1 所示。主要包括爆炸罐体、配气系统、抽真空系统、点火系统、加热系统、测试系统、控制系统和数据采集系统。爆炸罐体连接有压力传感器和温度传感器,压力数据的采集频率为 5 kHz。主要通过 2 种方式完成加热操作:爆炸罐体内最底部的加热丝和爆炸罐体夹层中循环的被加热的导热油。由于这 2 种方式同时对爆炸罐体内的可燃混合气体进行加热,且加热速率较慢,因而可以认为罐体内没有明显的温度梯度的存在,即可燃混合气体在点火时的温度均匀分布。实验中的高压通过增加进气量来实现。

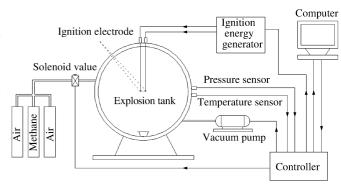


图 1 特殊环境爆炸特性测试系统

Fig. 1 Test system of special environmental explosion characteristics

1.2 实验步骤及条件

根据实验条件设定好实验温度及压力等参数,依次通过抽真空系统对罐体抽真空,通过配气系统按体积分压充入甲烷及空气,静置约 5 min,使甲烷及空气进行混合,利用红外甲烷传感器检测罐体内混合气的浓度,若连续 3 次检测到的浓度均为实验设定值,认为混合均匀,此时通过加热系统升高罐体内混合气体温度至设置温度。开启点火系统对混合气体点火。在爆炸极限的测定过程中,以爆炸压力超过初始压力 7%作为爆炸判据,若连续 3 次实验未发生爆炸,则判定达到瓦斯爆炸极限。

实验在不同初始温度 $(25\sim200\ ^{\circ})$ 和初始压力 $(0.1\sim1.0\ MPa)$ 条件下进行,实验室环境温度在 $16\sim30\ ^{\circ}$ 之间,环境相对湿度在 $60\%\sim90\%$ RH 之间,实验采用高能电火花能量发生器产生的电火花作为点火源,点火能量均为 $10\ J$ 。爆炸前罐体内可燃混合气体均处于静止状态。

2 温度和压力对瓦斯爆炸极限的影响

瓦斯的爆炸极限是能维持甲烷与氧气持续反应及火焰的持续传播的甲烷在空气中的浓度范围。瓦斯的爆炸下限越低、爆炸上限越高,即爆炸极限范围越宽,则爆炸危险性越大。图 2 给出了不同初始压力条件下瓦斯爆炸上限和爆炸下限随初始温度的变化规律。

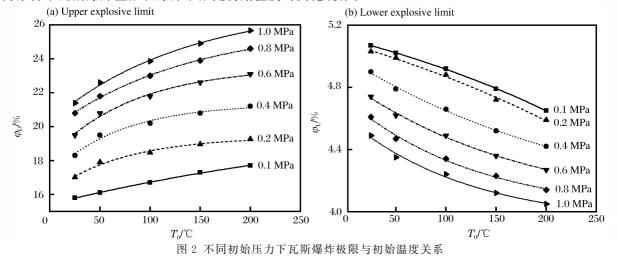


Fig. 2 Relation between explosive limit and initial temperature of gas under different initial pressures

由图 2 可知,随着初始温度的升高和初始压力的加大,瓦斯的爆炸上限升高,爆炸下限降低,爆炸极限范围变宽,爆炸危险性增大。在实验中,当初始条件由常温常压升高到 200 ℃、1.0 MPa 时,爆炸上限由 15.8%上升到 25.7%,升高了 62.66%;爆炸下限由 5.07%降低到 4.05%,降低了 20.12%。由图 2 (a)可知,在相同初始压力条件下,随初始温度的升高,瓦斯爆炸上限升高;在同一温度条件下,上限值随初始压力的增大而上升,而且随着压力的升高,上限的变化幅度变小。这是由于高温高压的初始环境使系统中的活化分子数增加,且离解产生更多自由基参与基元反应,使链反应更易持续进行下去,因而可以维持更高浓度的瓦斯/空气混合气体发生燃爆反应。然而随着上限浓度的进一步升高,氧气浓度越来越小,初始温度和压力对瓦斯爆炸上限的影响减弱。由图 2(b)可知,在相同初始压力条件下,随初始温度的升高,瓦斯爆炸下限降低;在同一温度条件下,下限值随初始压力的增大而下降,而且随着压力的升高,下限的变化幅度改变较小。不同初始压力条件下,瓦斯爆炸上限随初始温度的升高呈指数升高,而爆炸下限随初始温度的升高则指数降低。瓦斯爆炸极限与初始温度的拟合关系可表示为:

$$\varphi_{\mathrm{U}} = a \mathrm{e}^{-\frac{T_0}{b}} + c \qquad 25 \, \mathrm{C} \leqslant T_0 \leqslant 200 \, \mathrm{C} \tag{1}$$

式中各参数值如表1所示。

$$\varphi_{L} = ae^{-\frac{T_{0}}{b}} + c \qquad 25 \, \text{°C} \leqslant T_{0} \leqslant 200 \, \text{°C}$$

式中各参数值如表 2 所示。

表 1 爆炸上限公式拟合参数

Table 1 Parameters of upper explosion limit fitting formula

表 2 爆炸下限公式拟合参数

Table 2 Parameters of lower explosion limit fitting formula

p_0/MPa	а	b	С	R^2	p_0/MPa	а	b	С	R^2
0.1	-5.55	374.64	20.97	0.9972	0.1	-0. 55	-327.28	5.66	0.9995
0.2	-3.29	73.33	19.41	0.9721	0.2	-0.72	-380.04	5.81	0.9928
0.4	-4.23	69.39	21.35	0.9670	0.4	1.04	250.38	3.95	0.9953
0.6	-5.30	83.18	23.52	0.9843	0.6	0.85	180.15	3.99	0.9940
0.8	-6.17	135.33	25.98	0.9972	0.8	0.74	130.58	3.99	0.9884
1.0	-6.85	133.29	27.16	0.9938	1.0	0.69	123.45	3.92	0.9825

3 初始温度对瓦斯爆炸压力的影响

3.1 瓦斯最大爆炸压力

为分析瓦斯爆炸危险性,对不同初始温度条件下的最大爆炸压力和点火延迟进行实验测定,实验混合气体中甲烷的浓度为 10.1%。图 3 给出了 25、75、125 和 200 ℃时爆炸压力随反应时间的变化曲线。

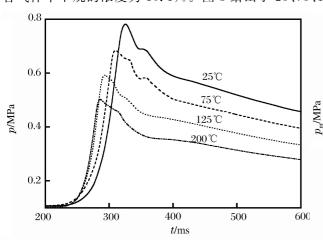


图 3 不同初始温度下瓦斯爆炸压力变化曲线

Fig. 3 Variation of explosion pressure under different initial temperatures

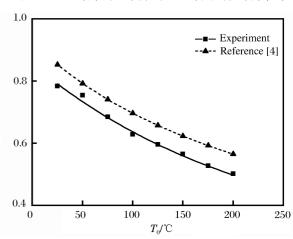


图 4 最大爆炸压力随初始温度的变化曲线

Fig. 4 The maximum explosion pressure varying with various initial temperatures

由图 3 可知,瓦斯的爆炸压力在经过一段点火延迟时间后,迅速上升到最大爆炸压力,此后缓慢下降,在 600 ms 时仍有超压存在,若采集时间足够长,则最终的爆炸压力将趋近于标准大气压力。压力曲线下降的开始阶段有一定的波动,这可能是由于壁面反射波等因素的影响造成的。从图中还可以看出,随着初始温度的升高,最大爆炸压力逐渐降低,到达最大压力的反应时间缩短。实验测得的最大爆炸压力可近似认为是瓦斯爆炸的定容爆炸压力,运用等温模型的近似假设,并结合热化学计算,推导出瓦斯爆炸的定容爆炸压力表达式[4]:

$$p_{\rm m} = \frac{\overline{M}_0}{\overline{M}_{\rm b}} \left(0.75 + \frac{4170}{T_0} \right) p_0 \tag{3}$$

式中: \overline{M} 。和 \overline{M} 。分别为反应物和产物的平均摩尔质量;T。和 p。分别为可燃气体的初始温度和初始压力。图 4 给出了不同初始温度下由式(3)计算的瓦斯定容爆炸压力与实验测得的最大爆炸压力的对比分析曲线。

由图 4 可知,在实验的定容条件下,随着初始温度的上升,瓦斯的最大爆炸压力呈下降趋势,由 25 ℃时的 0.78 MPa 下降到 200 ℃时的 0.50 MPa,下降幅度为 35.89%。这是因为在其他条件不变的情况下,初始温度的升高减少了单位体积内瓦斯/空气混合气体的物质的量,从而减少了反应放出的热量,因此最大爆炸压力降低。在实验温度范围内,最大爆炸压力的实测值均比理论值要小,但两者之间的偏差基本保持不变,且实测的变化规律与理论计算结果保持一致,说明实验具有较好的重复性和可靠性。如果单独考虑最大爆炸压力,则初始温度的升高并未增加瓦斯爆炸的危险性,但是,在考虑瓦斯爆炸危险性时必须考虑爆炸极限、最大爆炸压力、最大压力上升速率等各个方面的综合作用效果。

3.2 瓦斯爆炸点火延迟时间

点火延迟时间的探测是隔抑爆技术的研 究基础。定义点火延迟时间为压力传感器探 测到压力上升信号与触发点火之间的时间间 隔。不同初始温度下瓦斯爆炸的点火延迟时 间如图 5 所示。由图 5 可知,随着初始温度 的升高,甲烷/空气混合气的点火延迟时间逐 渐缩短,且温度越高,变化幅度越小。反应初 始阶段自由基的积累直接影响点火延迟时间 的长短,通过对瓦斯爆炸反应进行化学动力 学分析,得到影响反应初始阶段主要自由基 H、O 和 OH 浓度变化的关键反应步[14],表 3 列出了其中影响较大的基元反应步。表 3 中 R38 是主要的链分支反应之一,其他反应通 过直接生成主要自由基或生成自由基 CH3 而直接或间接影响 H、O 和 OH 等主要自由 基的浓度。根据阿累尼乌斯公式可知,温度 升高,反应速率常数增大,反应速率加快。因 此,随着初始温度的升高,基元反应速率加 快,自由基浓度增加,在反应初始阶段,更多 的自由基作为活化中心参与基元反应,使反 应得以更快的延续下去,从而缩短了反应发 展为爆炸式氧化反应的时间,即缩短了甲烷/ 空气混合气爆炸的点火延迟时间。

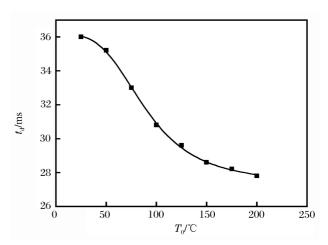


图 5 点火延迟时间随初始温度的变化曲线 Fig. 5 Variation of ignition delay time with various initial temperatures

表 3 部分主要基元反应

Table 3 Partial main elementary reactions

基元反应	化学反应方程式
R38	$H+O_2=O+OH$
R53	$H + CH_4 = CH_3 + H_2$
R98	$OH + CH_4 = CH_3 + H_2O$
R118	$HO_2 + CH_3 = O_2 + CH_4$
R119	$HO_2 + CH_3 = OH + CH_3 O$
R155	$CH_3 + O_2 = O + CH_3 O$
R156	$CH_3 + O_2 = OH + CH_2 O$

4 瓦斯爆炸危险性评估

瓦斯爆炸的爆炸极限及爆炸特性参数均在一定程度上反映了不同初始条件下瓦斯的爆炸危险性。借鉴危险度的定义[15]:危险度等于危险可能性与危险严重度之积。综合瓦斯爆炸危险可能性和爆炸严重度对瓦斯爆炸危险度进行评估。仅考虑瓦斯的固有危险性,因而爆炸危险可能性可用瓦斯的爆炸极限来表示。瓦斯爆炸的严重度需要综合考虑最大爆炸压力 p_m 、最大压力上升速率 $\left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t}\right)_{\max}$ 和爆炸作用时间 t_e 等多种因素,因此引入模糊权重的概念,对每种因素都确定合理的权重 $w_i(\sum w_i=1)$,并对各因素进行加权平均,以综合考虑所有因素的影响[16-17]。综上,拟用下式对瓦斯爆炸危险度进行初步评估:

$$H = (\varphi_{\mathrm{U}} - \varphi_{\mathrm{L}}) \left[w_{1} p_{\mathrm{m}} + w_{2} \left(\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}t} \right)_{\mathrm{max}} + w_{3} t_{\mathrm{e}} + w_{4} f \right]$$

$$\tag{4}$$

式中: f 为其他影响瓦斯爆炸严重度的因素。由于对瓦斯爆炸危险度的研究还比较少,因而还需要大量的实验研究和事故分析来进一步完善此表达式以及确定各因素的权重 w_i 。

5 结 论

对初始温度和初始压力对瓦斯爆炸危险性的影响进行研究,得到以下结论:(1)高温高压条件下,瓦斯爆炸极限范围变宽。爆炸上限随温度升高和压力增大而升高,爆炸下限随温度升高和压力加大而降低。在 200 ℃、1.0 MPa 的初始条件下,瓦斯的爆炸上限较常温常压时升高了 62.66%,爆炸下限降低了 20.12%。(2)瓦斯最大爆炸压力随初始温度的升高而降低,200 ℃时的 0.50 MPa 相对于 25 ℃时的 0.78 MPa 下降了 35.89%。初始温度的升高缩短了瓦斯爆炸点火的延迟时间,更快的进入到爆炸反应阶段。(3)通过借鉴危险度的概念,并对各因素的影响作用进行加权平均,提出了初步评估瓦斯爆炸危险度的表达式,还需要进一步的后续研究来完善所得到的表达式并确定各影响因素的权重。

参考文献:

- [1] Cooper C M, Wiezevich P J. Effects of temperature and pressure on the upper explosive limit of methane-oxygen mixtures[J]. Industrial and Engineering Chemistry, 1929,21(12):1210-1214.
- [2] Wiemann W. Influence of temperature on the explosion characteristics and the neutralisation of methane/air mixture [R]. International Conference of Safety in Mine Research Institutes, 1983.
- [3] Shebeko Y N, Tsarichenko S G, Korolchenko A Y, et al. Burning velocities and flammability limits of gaseous mixtures at elevated temperatures and pressures [J]. Combustion and Flame, 1995,102(4):427-437.
- [4] 赵衡阳. 气体和粉尘爆炸原理[M]. 北京:北京理工大学出版社,1996:23-45.
- [5] Gauducheau J L, Denet B, Searby G. A numerical study of lean CH₄/H₂/air premixed flames at high pressure[J]. Combustion Science and Technology, 1998,137(2):81-99.
- [6] Cashdollar K L, Zlochower I A, Green G M, et al. Flammability of methane, propane, and hydrogen gases[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000,13(3/4/5):327-340.
- [7] Gieras M, Klemens R, Rarata G, et al. Determination of explosion parameters of methane-air mixtures in the chamber of 40 dm³ at normal and elevated temperature[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2006,19(2/3):263-270.
- [8] 肖丹. 受限空间瓦斯爆炸特性及其影响因素研究[D]. 辽宁:辽宁工程技术大学,2006.
- [9] 路林,常铭,苗海燕,等.天然气在不同初始温度和初始压力下的燃烧特性研究[J].工程热物理学报,2009,30(10): 1771-1774.
 - Lu Lin, Chang Ming, Miao Haiyan, et al. Combustion characteristics of natural gas at various initial temperature and pressure[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009,30(10):1771-1774.
- [10] 王新,陈网桦,都振华. 初始温度和初始压力对气体爆轰参数影响的研究[J]. 中国安全科学学报,2010,20(2):75-79.
 - Wang Xin, Chen Wanghua, Du Zhenhua. Influence of initial temperature and initial pressure on gas detonation pa-

- rameters[J]. China Safety Science Journal, 2010, 20(2):75-79.
- [11] 伯纳德·刘易斯,京特·冯·埃尔贝. 燃气燃烧与瓦斯爆炸[M]. 王方,译. 北京:中国建筑工业出版社,2010.
- [12] 王华,邓军,葛玲梅. 初始压力对矿井可燃性气体爆炸特性的影响[J]. 煤炭学报,2011,36(3):423-428. Wang hua, Deng Jun, Ge Lingmei. Influence of initial pressure on explosion characteristics of flammable gases in coal mine[J]. Journal of China Coal Society, 2011,36(3):423-428.
- [13] 李润之,黄子超,司荣军.环境温度对瓦斯爆炸压力及压力上升速率的影响[J].爆炸与冲击,2013,33(4):415-419. Li Runzhi, Huang Zichao, Si Rongjun, Influence of environmental temperature on gas explosion pressure and its rise rate[J]. Explosion and Shock Waves, 2013,33(4):415-419.
- [14] 高娜,张延松,胡毅亭,等. 受限空间瓦斯爆炸链式反应动力学分析[J]. 中国安全科学学报,2014,24(1):60-65. Gao Na, Zhang Yansong, Hu Yiting, et al. Dynamics analysis of gas explosion chain reaction in restricted space [J]. China Safety Science Journal, 2014,24(1):60-65.
- [15] 刘荣海,陈网桦,胡毅亭.安全原理与危险化学品测评技术[M].北京:化学工业出版社,2004:3-4.
- [16] 彭祖增,孙韫玉. 模糊数学及其应用[M]. 武汉:武汉大学出版社,2002.
- [17] 陈孝国. 模糊综合评价在预防瓦斯爆炸中的应用[J]. 煤炭技术,2004,23(10):57-58.

 Chen Xiaoguo. Application of fuzzy comprehensive evaluation in preventing mathane explsion[J]. Coal Technology, 2004,23(10):57-58.

Experimental study on gas explosion hazard under different temperatures and pressures

Gao Na¹, Zhang Yansong², Hu Yiting¹

- (1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China;
- 2. Chongqing Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group Corporation,

 Chongqing 400037, China)

Abstract: In order to study the gas explosion hazards under different initial temperatures and high pressures, an experimental study was conducted on methane/air explosion under high temperatures and pressures with a special environmental testing system for studying explosion characteristics, with which the explosion limits were obtained under high temperatures (25 - 200°C) and high pressures (0.1—1.0 MPa) and so were the maximum explosion pressure and ignition delay time were also under high initial temperatures (25-200 °C). The experimental results show that with the initial temperature and pressure rising up, the upper gas explosive limit increases, its lower limit decreases, resulting in a widened range of explosive limits. Compared with the narrower range of explosive limits under ordinary temperatures and pressures, the width of the explosive range at 200 ℃ and 1.0 MPa was increased by 101, 77\% so that the gas explosive probability increases. With the initial temperature rising up, the maximum gas explosive pressure decreases. Compared with the maximum explosive pressure at 25 °C and 0.1 MPa, the one at 200 °C and 0.1 MPa decreases by 35.89 %. When the initial temperature increases, the ignition delay time of gas explosion is shortened. Based on the analysis of the experimental results and the reference of safety principles, a preliminary assessment method of the gas explosion hazard is put forward, which provides a certain basis for the prevention and treatment of gas explosion.

Key words: mechanics of explosion; explosion limits; maximum explosion pressure; ignition delay time; risk assessment; gas explosion