

DOI: 10.11883/bzycj-2018-0121

温度和浓度对甲醇喷雾爆炸特性参数的影响*

吕启申¹, 臧小为^{1,2,3}, 潘旭海^{1,2,3}, 马 鹏^{1,2,3}, 虞 浩¹, 蒋军成^{1,2,3}

(1. 南京工业大学安全科学与工程学院, 江苏 南京 211816;

2. 南京工业大学火灾与消防研究所, 江苏 南京 211816;

3. 江苏省危险化学品本质安全与控制技术重点实验室, 江苏 南京 211816)

摘要: 采用 20 L 球形喷雾爆炸实验系统, 探究甲醇在不同环境温度、物料温度及喷雾浓度下的爆炸特性规律。结果表明: 20 L 爆炸球内甲醇喷雾液滴爆炸极限范围为 118.8~594.0 g/cm³, 与纯气相爆炸极限范围 (78.6~628.6 g/cm³) 相比, 甲醇喷雾液滴爆炸极限范围较窄, 喷雾液滴的爆炸敏感性比纯气相甲醇蒸汽低。随着爆炸球内环境温度的升高, 甲醇喷雾爆炸极限范围变宽, 受限空间内甲醇气液喷雾点火成功概率增大。当甲醇物料自身温度或爆炸容器内环境温度保持不变时, 相应爆炸特性参数在 $\phi=1.8$ 拐点处均呈现先增大后减小的趋势。当 $\phi=1.8$ 时, 甲醇喷雾爆炸存在最大超压峰值。环境温度、物料温度的升高可以提高雾化质量, 促进扩散燃烧。但是环境温度的变化较之物料温度的改变对于甲醇液滴喷雾爆炸特性参数的影响更为显著。环境温度和化学当量比二元变量共同影响着甲醇喷雾爆炸强度值, 当 $\phi=1.8$, 环境温度为 303.15 K 时, 甲醇的喷雾爆炸强度大于甲烷气体爆炸的爆炸强度。

关键词: 甲醇; 物料温度; 环境温度; 爆炸指数; 爆炸极限

中图分类号: O383; X932

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

甲醇不仅是重要的化工原料, 而且还是性能优良的清洁能源和车用燃料。醇类易燃液体在化工生产或运输过程中, 若发生意外泄漏或喷溅, 在内部压力作用下向空气中扩散, 与空气混合形成一定浓度的气-液两相可爆炸体系, 在外界能量激发下会发生爆炸, 甚至爆轰。近年来, 随着甲醇下游产品的开发特别是甲醇燃料的应用, 国内对于甲醇需求日益增长。从我国的危化品事故分析来看, 在生产、经营、储存和运输过程中, 以甲醇为代表性的典型醇类易燃液体危化品泄漏、火灾爆炸事故频发, 造成了较大的人员伤亡、财产损失和环境损害。

国外相关学者针对受限空间内高温高压环境下甲醇的燃烧特性开展了一系列研究, 并将实验获得的甲醇层流燃烧速度与公布的化学机制的数值模拟数据进行比较, Beeckmann 等^[1] 和 Zhang 等^[2] 建立了相应的甲醇燃烧模型。Saeed 等^[3]、Mitu 等^[4] 和 Grabarczyk 等^[5] 研究了受限空间内不同初始环境温度、压力及浓度下甲醇-空气(甲苯)混合物的爆燃特性。孙彦龙等^[6] 和刘金彪等^[7] 采用爆炸极限测试仪研究了甲醇汽油中甲醇含量的不同对于甲醇汽油蒸汽爆炸极限的影响、以及氮气以及二氧化碳浓度的不同对于甲醇蒸汽爆炸的影响。陈长坤等^[8] 采用数值模拟方法针对储存、运输过程中甲醇泄露蒸发、扩散规律及后果进行模拟并进行定量风险评估研究。针对甲醇等易燃液体的喷雾雾化过程, 姚春德等^[9, 10] 开展了环境参数和喷射参数对雾化过程的定性和定量分析研究。因此当前国内外主要从理论、实验和数值模拟三个方面, 多集中在较高的环境温度和压力情况下, 针对约束条件下工业能源应用领域, 实现发动机缸体内爆燃强度的控制、提高气/液燃烧反应率、燃烧产物及废气控制等目的开展了相关研究, 而常温常压条件下甲醇-空气混合物爆炸特性的研究有限, 尤其是较低环境温度以及物料自身温度对甲醇爆炸特性的影响尚不明确。本文中借助 20 L 近球形多视窗多功能喷雾爆炸实验系统, 测定不同初始环境温

* 收稿日期: 2018-04-12; 修回日期: 2018-08-12

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0804700, 2016YFC0800100)

第一作者: 吕启申(1993—), 男, 硕士研究生, anquanlqs@163.com;

通信作者: 潘旭海(1977—), 男, 博士, 教授, xuhaipan@njtech.edu.cn。

度 (298.15~318.15 K)、物料温度 (298.15~318.15 K) 和初始压力 (标准大气压) 条件下甲醇-空气混合物的爆炸特性, 研究环境温度、物料温度和浓度对甲醇-空气混合物爆炸特性的影响规律, 以及储运和使用过程中甲醇泄漏诱发爆炸事故演化过程及爆炸特性, 以期加深对甲醇爆炸规律的认识, 对预防和控制甲醇类易燃液体爆炸事故的发生, 具有一定的应用价值。

1 实 验

1.1 实验样品与装置

甲醇, 质量分数大于等于 99.5%, 密度 $0.791\sim 0.793\text{ g/cm}^3$ 。

Saeed 等^[3]、Mitu 等^[4]、Grabarczyk 等^[5] 和王悦等^[11] 在研究液体爆炸时多采用 20 L 近球形爆炸容器作为实验容器, 因此笔者采用 20 L 近球形多视窗多功能喷雾爆炸实验系统进行不同温度、浓度条件下甲醇-空气混合物爆炸参数的实验测定。实验系统主要由微型计算机系统、爆炸容器 (20 L, 球形)、抽真空系统、精密电火花点火能量装置、自动配气系统、无线数传系统、物料温控系统、内层容器温控系统和计算机监控系统 9 部分组成, 爆炸容器罐体为不锈钢双层球形结构, 实验装置示意图如图 1 所示。内层容器温控系统采用外部加热器与内部加热器相结合的方式实现内层容器温度可以在 298.15~473.15 K 范围内可调, 控温精度 1 K。物料温控采用金属预加热的方式实现物料温度在 298.15~323.15 K 范围内可调, 控温精度 1 K, 物料温控系统原理示意图如图 2 所示。

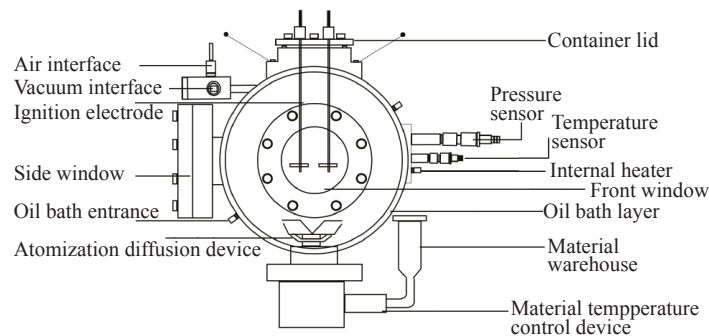


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

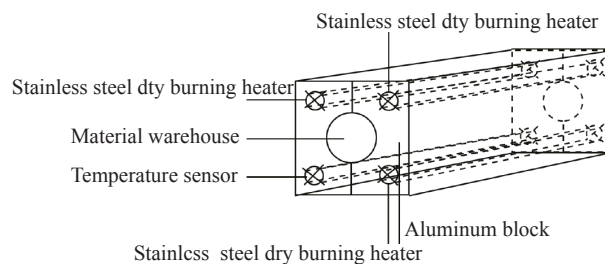


图 2 物料温控系统原理示意图

Fig. 2 Schematic diagram of material temperature control system

甲醇喷雾爆炸实验步骤如下: 实验前先将物料装入物料仓, 盖紧物料仓以及爆炸容器顶盖, 关闭手动泄压阀; 物料温控系统调节物料温度达到设定值, 内层容器温控系统调节内层容器温度达到设定值; 内层容器抽真空至系统设定的真空度; 在内层容器中充入一定量的空气, 与后续物料仓喷入的空气相加, 在点火前使内层容器的压力等于一个标准大气压; 样品仓冲压至 2.1 MPa, 高压空气携带物料通过高速雾化装置在内层容器形成喷雾; 在容器中心的点火电极开始点火; 每组实验结束后完成实验数据的采集与传输。

1.2 实验条件

本文中, 甲醇喷雾爆炸实验点火方式采用高压脉冲点火, 点火能量为 10 J。为确保测试结果的精确性, 每组实验重复开展 3 次, 测试结果取 3 次实验数据的平均值。在前期的液体喷雾实验研究中, 借助马尔文 spraytec 喷雾粒度仪、高速摄影仪等相关仪器研究液体喷雾的物理和化学过程及相关影响因素。当 20 L 近球形爆炸容器物料仓内喷射压力为 2.1 MPa 时, 甲醇喷雾液滴雾化效果最好且液滴粒径分布更接近于正态分布。通过计算甲醇喷雾液滴的蒸发速率和液滴的寿命, 当物料仓内的甲醇液体喷射完全后, 喷射口处与爆炸容器连接的高速阀门完全关闭时(高速电磁阀门关闭过程持续时间约 120 ms), 在外界点火能量作用下 20 L 近球形爆炸容器内开始点火爆炸试验, 此时可以有效防止受限空间内喷雾液滴消逝或沉降的不利影响。因此, 在本文中甲醇液体喷射压力和点火延迟时间条件分别为 2.1 MPa 和 120 ms。由于爆炸容器内的甲醇喷雾属于蒸气、液滴两相混合体系, 气-液界面存在传质传热过程, 根据理想气体状态方程与甲醇在不同温度下饱和蒸汽压, 可得出爆炸球内甲醇气-液两相浓度随爆炸球内环境温度变化关系, 如表 1 所示。

表 1 甲醇气-液两相浓度随爆炸球内环境温度变化关系

Table 1 Relation between the methanol concentrations in vapor/liquid phase and the ambient temperature in 20 L spherical vessel

甲醇喷雾化学当量比	环境温度/K	总浓度/(g·cm ⁻³)	气相质量浓度/(g·cm ⁻³)	液相质量浓度/(g·cm ⁻³)
0.2	298.15	39.6	0.217	39.382
0.2	303.15	39.6	0.276	39.323
0.2	308.15	39.6	0.348	39.251
0.2	313.15	39.6	0.435	39.165
0.2	318.15	39.6	0.538	39.061
0.6	298.15	118.8	0.217	118.583
0.6	303.15	118.8	0.276	118.524
0.6	308.15	118.8	0.348	118.452
0.6	313.15	118.8	0.435	118.365
0.6	318.15	118.8	0.538	118.262
1.0	298.15	198.0	0.217	197.783
1.0	303.15	198.0	0.276	197.724
1.0	308.15	198.0	0.348	197.652
1.0	313.15	198.0	0.435	197.565
1.0	318.15	198.0	0.538	197.462
1.4	298.15	277.2	0.217	276.983
1.4	303.15	277.2	0.276	276.924
1.4	308.15	277.2	0.348	276.852
1.4	313.15	277.2	0.435	276.765
1.4	318.15	277.2	0.538	276.662
1.8	298.15	356.4	0.217	356.183
1.8	303.15	356.4	0.276	356.124
1.8	308.15	356.4	0.348	356.052
1.8	313.15	356.4	0.435	355.965
1.8	318.15	356.4	0.538	355.862
2.2	298.15	435.6	0.217	435.383
2.2	303.15	435.6	0.276	435.324
2.2	308.15	435.6	0.348	435.252

续表 1

甲醇喷雾化学当量比	环境温度/K	总浓度/(g·cm ⁻³)	气相质量浓度/(g·cm ⁻³)	液相质量浓度/(g·cm ⁻³)
2.2	313.15	435.6	0.435	435.165
2.2	318.15	435.6	0.538	435.062
2.6	298.15	514.8	0.217	514.583
2.6	303.15	514.8	0.276	514.524
2.6	308.15	514.8	0.348	514.452
2.6	313.15	514.8	0.435	514.365
2.6	318.15	514.8	0.538	514.262
3.0	298.15	594.0	0.217	593.783
3.0	303.15	594.0	0.276	593.724
3.0	308.15	594.0	0.348	593.652
3.0	313.15	594.0	0.435	593.565
3.0	318.15	594.0	0.538	593.462

由表 1 可以看出,受限空间内甲醇喷雾呈气液两相共存的特点,且环境温度的升高有利于甲醇液滴的蒸发。但是常温常压下甲醇沸点为 337.85 K,属于较高沸点、较难挥发的可燃液体。受限空间内不同环境温度 (298.15~318.15 K) 和初始压力 (101.325 kPa) 条件下,液滴蒸发所产生的气相浓度很小,此时在甲醇喷雾形成过程中可忽略其相变而生成气相组分。

2 实验结果与分析

2.1 爆炸容器内环境温度对甲醇爆炸极限的影响

液体喷雾爆炸问题的实验研究不同于气体爆炸和粉尘爆炸,其测量方法和相关标准至今均尚未形成。在王悦等^[12]研究基础上,本文拟采用 ASTM 标准探究在相同的物料温度 (298.15 K) 条件下,爆炸容器内环境温度对甲醇喷雾爆炸极限的影响,具体结果见表 2。

表 2 爆炸容器内环境温度对甲醇爆炸极限的影响

Table 2 Effect of ambient temperature on explosion limit of methanol explosion

甲醇喷雾化学当量比	质量浓度/(g·cm ⁻³)	环境温度/K	是否点火成功	超压峰值/MPa	超压上升速率峰值/(MPa·s ⁻¹)
0.2	39.6	298.15	否	—	—
0.2	39.6	303.15	否	—	—
0.2	39.6	308.15	否	—	—
0.2	39.6	313.15	否	—	—
0.2	39.6	318.15	否	—	—
0.6	118.8	298.15	否	—	—
0.6	118.8	303.15	否	—	—
0.6	118.8	308.15	是	0.627	38.146
0.6	118.8	313.15	是	0.637	39.613
0.6	118.8	318.15	是	0.662	63.087
3.0	594.0	298.15	否	—	—
3.0	594.0	303.15	否	—	—
3.0	594.0	308.15	否	—	—
3.0	594.0	313.15	是	0.764	105.643
3.0	594.0	318.15	是	0.794	146.714

由于爆炸极限不是一个固定值,它随着各种因素而变化。表 2 中,当化学当量比 $\phi=0.2$ 时,甲醇喷雾均点火失败。当化学当量比分别为 0.6 和 3 时,随着爆炸球内环境温度的升高,喷雾液滴的分子内能增加,使其爆炸极限范围变宽,受限空间内甲醇气液喷雾点火成功概率增大。另一方面,根据甲醇化学品安全技术说明书,初始压力(101.325 kPa)条件下,甲醇蒸汽爆炸极限为 5.5~44%,在 20 L 爆炸球内对应的质量浓度范围为 78.6~628.6 g/cm³。表 2 中,初始压力(101.325 kPa)条件下,20 L 爆炸球内甲醇喷雾液滴爆炸极限范围为 118.8~594.0 g/cm³。由此看出,甲醇喷雾液滴的爆炸敏感性比纯气相甲醇蒸汽低。一方面是由于环境温度的小幅升高促进甲醇液滴蒸发的作用有限,爆炸球内初始环境温度(298.15~318.15 K)的升高所引起的甲醇气相浓度改变量很小,液滴爆炸较纯气相甲醇爆炸阈值更高。另一方面这是由于定压条件下甲醇液滴蒸发属于吸热过程,当爆炸体系内一定比例的甲醇蒸汽点火成功,上述热点产生的热量可能被周围更多的甲醇液滴所吸收,剩余的能量不足以支持甲醇蒸汽后续的链式化学物理反应。因此一定程度上较大的化学当量比条件下,尤其是在富燃料当量比的位置上($\phi \geq 1$),相同激发条件下甲醇喷雾液滴的爆炸敏感性更低。

2.2 甲醇自身物料温度及爆炸容器内环境温度对甲醇爆炸的影响

图 3 为甲醇最大爆炸压力 p_{\max} 随甲醇自身物料温度及爆炸球内环境温度典型变化曲线。此时甲醇喷雾化学当量比 $\phi=1.0$,爆炸球内初始压力为 101.325 kPa。爆炸球内环境温度:298.15~318.15 K;甲醇自身物料温度:298.15~318.15 K。由图 3(a)可以看出,当甲醇自身物料温度为 298.15、303.15、308.15、313.15、318.15 K 时,随着爆炸球内环境温度的升高,受限空间内最大爆炸压力 p_{\max} 的变化范围分别为 0.624~0.803 MPa、0.643~0.829 MPa、0.682~0.824 MPa、0.681~0.825 MPa、0.719~0.832 MPa,相同的物料温度条件下(298.15~318.15 K),受限空间内最大爆炸压力 p_{\max} 均随环境温度的上升而升高。由图 3(b)可以看出,在爆炸球内环境温度为 298.15、303.15、308.15、313.15、318.15 K 时,随着甲醇物料自身温度的升高,受限空间内最大爆炸压力 p_{\max} 的变化范围分别为 0.624~0.719 MPa、0.671~0.747 MPa、0.723~0.755 MPa、0.764~0.805 MPa、0.803~0.832 MPa,相同的环境温度下(298.15~318.15 K),随着甲醇物料温度升高,受限空间内最大爆炸压力 p_{\max} 在一定范围内波动。通过数据比较分析,爆炸球内甲醇不同化学当量比条件下,环境温度、物料温度对爆炸特性参数影响趋势相同,环境温度的变化较之物料温度的改变对于甲醇液滴喷雾爆炸的影响更为显著。显然,在外界压力作用下,甲醇雾化化成液滴属于耗过程,在过程中气动力与液滴表面张力相互竞争。由于提高物料自身温度或环境温度可降低甲醇自身的黏度与表面张力,韦伯数增大,一定程度上可以提高雾化质量,促进扩散燃烧,受限空间内最大爆炸压力 p_{\max} 随之升高。另外受限空间内液滴喷雾爆炸跟纯气相甲醇爆炸相比,是一个瞬态的剧烈的定容扩散燃烧过程,其物理和化学本质属于边蒸发、边混合、边燃烧的过程。该过程中液滴蒸

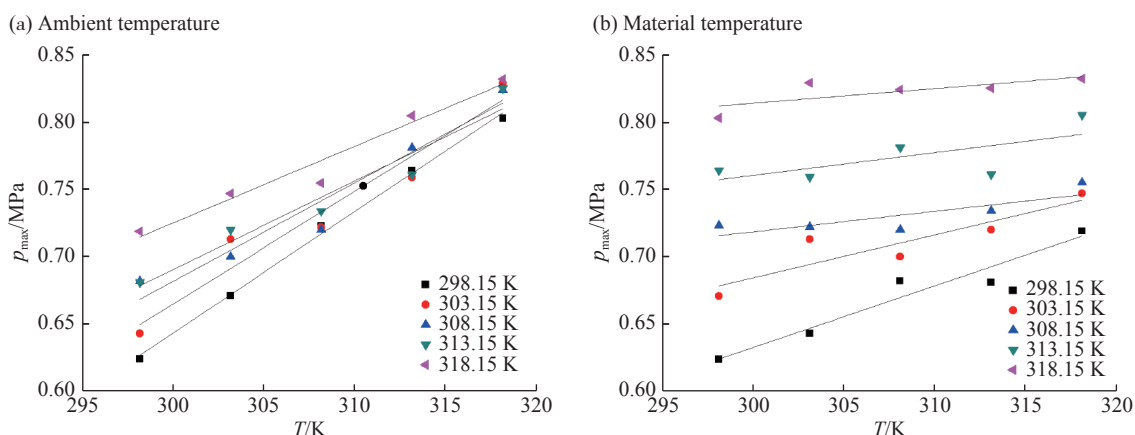


图 3 环境温度及物料温度对甲醇爆炸特性的影响

Fig. 3 Effects of ambient temperature and material temperature on explosion characteristics of methanol explosion

发热效应明显,甲醇液滴的蒸发和扩散制约其燃烧爆炸过程。当甲醇液滴自身初始温度高于爆炸容器内环境温度时,液滴迅速与周围空气进行热交换。由于爆炸容器内空气的浓度远远高于液滴的浓度,热交换后气液两相平衡时的温度较液滴自身初始温度下降幅度较大,无法显著加速液滴的蒸发以及加速甲醇的燃烧爆炸过程。与之相反,当甲醇液滴自身初始温度低于爆炸容器内环境温度时,周围空气迅速与液滴进行热交换。由于爆炸容器内空气的浓度远远大于液滴的浓度,热交换后气液两相平衡时的温度较爆炸球内的环境温度下降幅度较小,从而加速液滴的蒸发,有利于加速甲醇的燃烧爆炸过程。

2.3 爆炸容器内环境温度、喷雾化学当量比对喷雾爆炸的影响

图4为甲醇最大爆炸压力 p_{\max} 及最大爆炸压力上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 随爆炸容器内环境温度及甲醇喷雾化学当量比典型变化曲线。爆炸球内初始压力为101.325 kPa,甲醇物料自身温度设定为308.15 K。爆炸容器内环境温度:298.15~318.15 K,甲醇喷雾化学当量比 ϕ 为0.6~2.6。

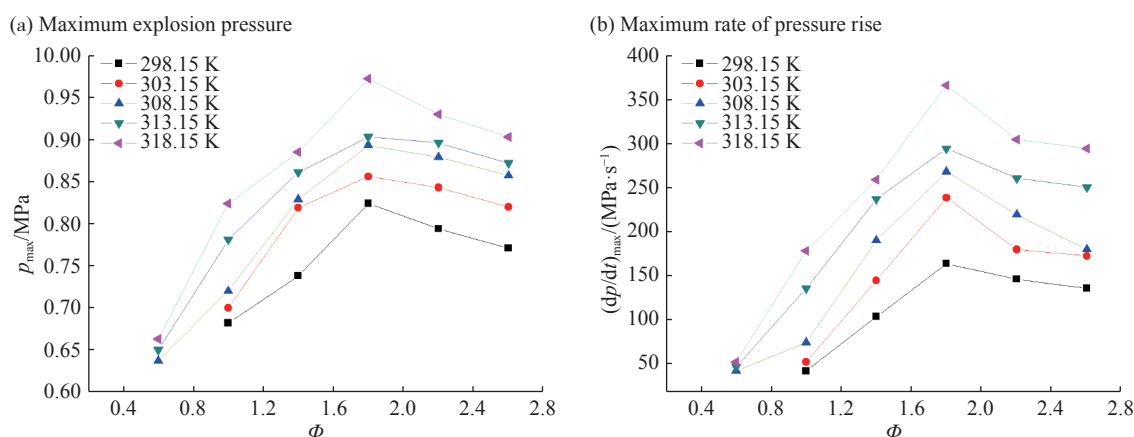


图4 环境温度、甲醇化学当量比对爆炸特性的影响

Fig. 4 Effects of ambient temperature and equivalence ratio on explosion characteristics of methanol explosion

如图4所示, $\phi=1.8$ 时,随着爆炸容器内环境温度的逐渐升高(298.15、303.15、308.15、313.15、318.15 K),甲醇最大爆炸压力分别为0.824、0.856、0.893、0.903、0.972 MPa,最大爆炸压力上升速率为164.319、239.143、268.486、294.894、366.784 $\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。可以看出,当 ϕ 一定时,受限空间内最大爆炸压力及最大爆炸压力上升速率均随环境温度的上升而增大。从变化趋势来看,通过比较不同环境温度下最大爆炸压力上升速率值 $(dp/dt)_{\max}$ 可以得出,与较低的环境温度相比,较高的环境温度对甲醇喷雾爆炸特性参数的影响更显著。分析这种变化趋势的主要原因是:较高的环境温度有利于甲醇喷雾爆炸的形成。根据张英华等^[13]研究得到液群扩散燃烧的基本特性,爆炸容器内中心脉冲点火处高温燃气对液滴具有预热作用,当受限空间内环境温度逐渐升高时,将更有利于高温燃气外部冷液雾的预热作用,同时热量作用更有利于气体流动,从而加速形成液群的预热蒸发区,然后液滴又着火,形成扩散火焰。

当爆炸容器内环境温度为308.15 K时,随着 ϕ 值的增大(0.6~2.6),甲醇最大爆炸压力分别为0.637、0.720、0.829、0.893、0.879、0.857 MPa,最大爆炸压力上升速率为42.547、74.824、190.728、268.486、220.07、180.458 $\text{MPa}\cdot\text{s}^{-1}$ 。如图4所示,当爆炸容器内环境温度恒定时,相应爆炸特性参数在 $\phi=1.8$ 拐点处均呈现先增大后减小的趋势。当 $\phi=1.8$ 时,甲醇喷雾爆炸存在最大超压峰值。这是由于随着喷雾液滴浓度增加,略为富燃料的更多液滴参与了整个爆燃反应,液滴群与空气接触的比表面积也不断增加,最终促使氧化剂充分的耗失,此时超压峰值出现。当 $\phi>1.8$ 时,过量的富燃料液滴参与反应导致爆炸容器内氧浓度急剧下降,液滴不能完全燃烧,最大爆炸压力 p_{\max} 随之下降。当 $\phi>2.6$ 时,在外界点火能量作用下,甲醇喷雾液滴开始出现点火失败现象。

根据蒋军成等^[14]研究,通常用爆炸指数表征气体、粉尘爆炸强度。目前针对液体喷雾爆炸,暂无爆炸等级的分类标准。本文将与甲醇含有相同碳原子数的甲烷气体爆炸的爆炸指数值 $55 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 作为

甲醇爆炸强度的评估标准。由表 3 可以看出, 环境温度和化学当量比二元变量共同影响着甲醇喷雾爆炸强度值。当爆炸体系处于贫燃料或完全反应时 ($\Phi=0.6$ 或 $\Phi=1$), 甲醇喷雾爆炸强度偏弱。当 $\Phi=1.4$, 2.6 时, 通过提高环境温度 (313.15~318.15 K), 甲醇喷雾爆炸强度大于甲烷气体爆炸的爆炸强度。当 $\Phi=2.2$, 环境温度为 308.15 K 时, 甲醇的喷雾爆炸强度已大于甲烷气体爆炸的爆炸强度。当 Φ 处于最佳化学当量比 1.8 时, 由于受限空间内爆燃充分, 甚至当环境温度为 303.15 K 时, 甲醇的喷雾爆炸强度大于甲烷气体爆炸的爆炸强度。

表 3 环境温度对爆炸指数的影响

Table 3 Effects of ambient temperature on explosion index of methanol explosion

环境温度/K	甲醇喷雾化学当量比	爆炸指数/(MPa·m·s ⁻¹)	环境温度/K	甲醇喷雾化学当量比	爆炸指数/(MPa·m·s ⁻¹)
308.15	0.6	11.549	303.15	1.8	64.913
313.15	0.6	12.744	308.15	1.8	72.878
318.15	0.6	14.337	313.15	1.8	80.047
298.15	1.0	11.547	318.15	1.8	99.560
303.15	1.0	14.337	298.15	2.2	39.824
308.15	1.0	20.310	303.15	2.2	49.983
313.15	1.0	37.036	308.15	2.2	59.736
318.15	1.0	48.586	313.15	2.2	70.887
298.15	1.4	28.275	318.15	2.2	82.834
303.15	1.4	39.426	298.15	2.6	37.035
308.15	1.4	51.772	303.15	2.6	46.992
313.15	1.4	64.515	308.15	2.6	48.984
318.15	1.4	70.489	313.15	2.6	68.099
298.15	1.8	44.603	318.15	2.6	80.047

2.4 甲醇自身物料温度、喷雾化学当量比对喷雾爆炸的影响

图 5 分别为甲醇最大爆炸压力 p_{\max} 及最大爆炸压力上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 随甲醇物料自身温度及喷雾化学当量比典型变化曲线。爆炸球内初始压力为 101.325 kPa, 爆炸容器内环境温度设定为 308.15 K。甲醇物料自身温度: 298.15~318.15 K, 甲醇喷雾化学当量比 Φ 为 0.6~2.6。

由图 5(a)、(b) 可知, 当 Φ 处于最佳化学当量比 1.8 时, 最大爆炸压力上升速率快, 且出现超压峰值。当甲醇物料自身温度恒定时, 相应爆炸特性参数在 $\Phi=1.8$ 拐点处均呈现先增大后减小的趋势。当

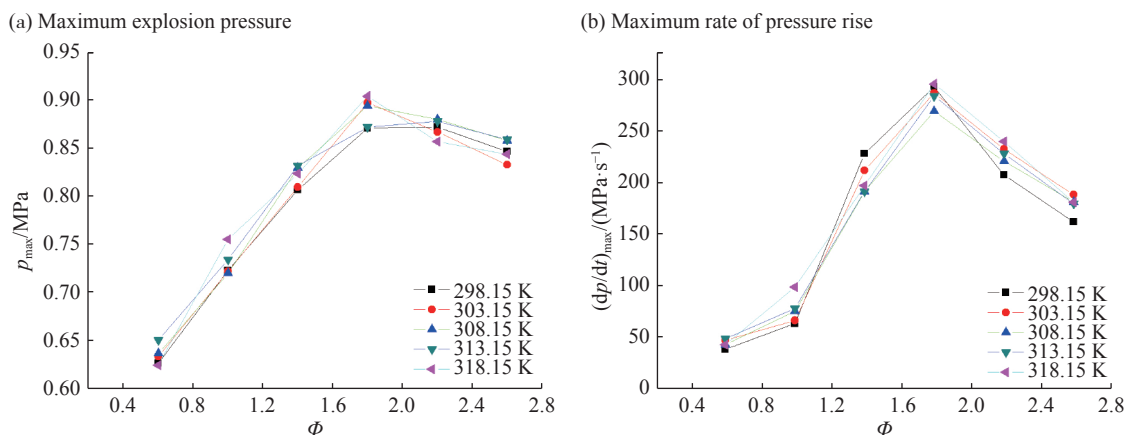


图 5 甲醇物料温度、化学当量比对爆炸特性的影响

Fig. 5 Effects of material temperature and Chemical equivalence ratio on explosion characteristics of methanol explosion

$\Phi=0.6$ 时,随着甲醇物料自身温度的逐渐升高(298.15~318.15 K),甲醇最大爆炸压力 p_{\max} 在 0.625~0.651 MPa 范围内波动,标准差为 0.090; $(dp/dt)_{\max}$ 在 38.146~48.415 MPa·s⁻¹ 范围内波动,标准差为 3.64。当 $\Phi=2.6$ 时,随着甲醇物料自身温度的逐渐升高(298.15~318.15 K),甲醇最大爆炸压力 p_{\max} 在 0.832~0.858 MPa 范围内波动,标准差为 0.009; $(dp/dt)_{\max}$ 在 161.385~187.793 MPa·s⁻¹ 范围内波动,标准差为 8.7。通过对比 p_{\max} 及 $(dp/dt)_{\max}$ 数据,可以发现,甲醇物料自身温度因素对于甲醇喷雾爆炸特性参数影响较小。

3 结论

爆炸容器内不同环境温度(298.15~318.15 K)和初始压力(101.325 kPa)条件下,甲醇喷雾呈气液两相共存的特点,但是液滴蒸发所产生的气相浓度可以忽略不计。

20 L 爆炸球内甲醇喷雾液滴爆炸极限范围为 118.8~594.0 g/cm³,与纯气相爆炸极限范围(78.6~628.6 g/cm³)相比,甲醇喷雾液滴爆炸极限范围较窄,喷雾液滴的爆炸敏感性比纯气相甲醇蒸汽低。随着爆炸球内环境温度的升高,甲醇喷雾爆炸极限范围变宽,受限空间内甲醇气液喷雾点火成功率增大。

当甲醇物料自身温度或爆炸容器内环境温度保持不变时,相应爆炸特性参数在 $\Phi=1.8$ 拐点处均呈现先增大后减小的趋势。当 $\Phi=1.8$ 时,甲醇喷雾爆炸存在最大超压峰值。研究表明,环境温度、物料温度的升高可以提高雾化质量,促进扩散燃烧。但是环境温度的变化较之物料温度的改变对于甲醇液滴喷雾爆炸特性参数的影响更为显著。

环境温度和化学当量比二元变量共同影响着甲醇喷雾爆炸强度值。当 $\Phi=1.8$,环境温度为 303.15 K 时,甲醇的喷雾爆炸强度大于甲烷气体爆炸的爆炸强度。为了深入了解甲醇爆炸特性与各参数之间的依赖关系,后期还需进一步研究温度、压力等多因素耦合作用对甲醇喷雾爆炸特性的影响规律。

参考文献:

- [1] BEECKMANN J, CAI L, PITSCH H. Experimental investigation of the laminar burning velocities of methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol at high pressure [J]. *Fuel*, 2014, 117: 340–350. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.025.
- [2] ZHANG X, WANG G, ZOU J, et al. Investigation on the oxidation chemistry of methanol in laminar premixed flames [J]. *Combustion and Flame*, 2017, 180: 20–31. DOI: 10.1016/j.combustflame.2017.02.016.
- [3] SAEED K. Determination of the explosion characteristics of methanol-Air mixture in a constant volume vessel [J]. *Fuel*, 2017, 210: 729–737. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.09.004.
- [4] MITU M, BRANDES E. Explosion parameters of methanol-air mixtures [J]. *Fuel*, 2015, 158: 217–223. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.05.024.
- [5] GRABARCZYK M, TEODORCZYK A, DI SARLI V, et al. Effect of initial temperature on the explosion pressure of various liquid fuels and their blends [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 44: 775–779. DOI: 10.1016/j.jlp.2016.08.013.
- [6] 孙彦龙, 谭迎新, 谢溢月, 等. 甲醇汽油混合物爆炸下限测试研究 [J]. *中国安全科学学报*, 2015, 25(12): 56–61. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2015.12.010.
SUN Yanlong, TAN Yingxin, XIE Yiyue, et al. Study on lower explosive limits of methanol-gasoline blends [J]. *China Safety Science Journal*, 2015, 25(12): 56–61. DOI: 10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2015.12.010.
- [7] 刘金彪, 谭迎新, 于金升, 等. 氮气与二氧化碳对甲醇爆炸极限的影响 [J]. *测试技术学报*, 2017, 31(6): 546–550.
LIU Jinbiao, TAN Yingxin, YU Jinsheng, et al. Influence of nitrogen and carbon dioxide on methanol explosion limit [J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2017, 31(6): 546–550.
- [8] 陈长坤, 王玮玉, 刘晷亚. 隧道内甲醇液体蒸发及蒸气扩散规律数值模拟分析 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2017, 13(12): 52–57.
CHEN Changkun, WANG Weiyu, LIU Xuanya. Numerical simulation analysis on evaporation of methanol liquid and diffusion laws of methanol vapor in tunnel [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2017, 13(12): 52–57.

- [9] 姚春德, 陈志方, 吴涛阳, 等. 甲醇温度和压力对喷雾特性的影响试验 [J]. *农业机械学报*, 2015, 46(11): 377–382. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.051.
YAO Chunde, CHEN Zhifang, WU Taoyang, et al. Experiment on effects of methanol temperature and pressure on spray [J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(11): 377–382. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2015.11.051.
- [10] 姚春德, 陈志方, 银增辉, 等. 燃油温度和环境温度对甲醇低压喷雾的影响 [J]. *内燃机学报*, 2015, 33(4): 310–315. DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.201504044.
YAO Chunde, CHEN Zhifang, YIN Zenghui, et al. Effect of fuel and environmental temperature on the low pressure methanol spray [J]. *Transactions of CSICE*, 2015, 33(4): 310–315. DOI: 10.16236/j.cnki.nrjxb.201504044.
- [11] 王悦, 白春华. 乙醚云雾场燃爆参数实验研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2016, 36(4): 497–502. DOI: 10.11883/1001-1455(2016)04-0497-06.
WANG Yue, BAI Chunhua. Experimental research on explosion parameters of diethyl ether mist [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2016, 36(4): 497–502. DOI: 10.11883/1001-1455(2016)04-0497-06.
- [12] 王悦. 可燃液体燃料云雾形成和爆炸问题研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2016: 44–45.
- [13] 张英华, 黄志安, 高玉坤. 燃烧与爆炸学 [M]. 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2015: 223–224.
- [14] 蒋军成. 化工安全 [M]. 北京: 机械工业出版社, 2008: 60–65.

Effects of temperature and concentration on characteristic parameters of methanol explosion

LYU Qishen¹, ZANG Xiaowei^{1,2,3}, PAN Xuhai^{1,2,3}, MA Peng^{1,2,3}, YU Hao¹, JIANG Juncheng^{1,2,3}

(1. College of Safety Science and Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 211816, Jiangsu, China;

2. Institute of Fire Science and Engineering, Nanjing Technology University, Nanjing 211816, Jiangsu, China;

3. Jiangsu Key Laboratory of Hazardous Chemicals Safety and Control, Nanjing 211816, Jiangsu, China)

Abstract: The explosion characteristics of methanol under different ambient temperature, material temperature and spray concentration were investigated by using the 20 L spherical explosion experiment system. The results show that the explosion limit of methanol spray droplets in the 20 L explosion vessel is 118.8–594.0 g/cm³. Compared with the limit range of pure gas explosion (78.6–628.6 g/cm³), the limit range of methanol spray droplets explosion is narrower, and the sensitivity of spray droplets is lower than that of pure gas methanol vapor. As the ambient temperature in the explosion vessel increases, the limit range of methanol spray explosion becomes wider, and the probability of successful ignition of gas-liquid spray in the confined space increases. When the temperature of the methanol or the ambient temperature of the explosion vessel remains unchanged, parameters of the corresponding explosion characteristic firstly increase, and then decrease after the inflection point of $\Phi=1.8$. When $\Phi=1.8$, there is a maximum over pressure peak in the methanol spray explosion. The increasing ambient temperature and material temperature can improve the atomization and then promote diffusion combustion. However, the effect of ambient temperature is more significant than the factor of material temperature on the characteristic parameters of methanol droplet spray explosion. The ambient temperature and stoichiometric ratio affect the strength value of methanol spray explosion. When $\Phi=1.8$ and the ambient temperature is 303.15 K, the intensity of methanol spray explosion is greater than the intensity of methane gas explosion.

Keywords: methanol; material temperature; ambient temperature; explosion index; explosion limit

(责任编辑 王易难)