

DOI: 10.11883/bzycj-2018-0236

干水材料对瓦斯爆燃抑制的实验研究*

陈先锋, 樊 傲, 袁必和, 廖若愚, 何 松, 代华明
(武汉理工大学资源与环境工程学院, 湖北 武汉 430070)

摘要: 为了研制绿色环保高效的抑爆剂, 以疏水型气相二氧化硅和去离子水为原料, 采用机械搅拌法制备具有“固包液”结构的干水材料。利用 20 L 近球形爆炸装置测试干水材料对瓦斯爆燃的抑制效果。实验结果表明: 当添加的干水材料较少(2 g 和 3 g)时, 干水材料对瓦斯爆燃产生促进效果; 当添加的干水材料大于 4 g 时, 对瓦斯爆燃有抑制效果。通过研究不同粒径的干水材料对瓦斯爆燃的影响, 发现干水材料的粒径对瓦斯爆燃最大压力的影响较小, 但显著影响最大爆燃压力上升速率; 对比不同类型改性干水材料对瓦斯爆燃的抑制效果, 综合比较得出抑制效果由强到弱顺序为: 尿素改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、聚磷酸铵改性干水材料、普通干水材料。

关键词: 干水材料; 改性剂; 粒径; 瓦斯爆燃; 抑爆

中图分类号: O381 **国标学科代码:** 13035 **文献标志码:** A

根据统计, 在煤矿事故中顶板事故发生的次数最多, 约占总数的 43%, 其次为瓦斯煤尘爆炸事故, 约占总数的 20%^[1], 但其造成的危害最大, 死伤人数为各类煤矿灾害之首^[2]。针对煤矿瓦斯事故频发的现状, 科研人员开展了一系列的研究。如 Shen 等^[3] 使用 20 L 球形爆炸罐研究了甲烷-氢气与空气混合物的爆炸特性, 发现加入氢气会降低甲烷气体的爆炸上限和下限, 且甲烷气体的最大爆炸压力上升速率升高, 氢气还会加剧爆炸罐中的压力聚集, 提高混合体系的爆炸风险和严重程度。Kundu 等^[4] 讨论了甲烷燃烧爆炸过程的爆炸阶段以及爆燃到爆轰的过渡阶段, 并介绍了不同模型中障碍物的位置和几何形状对地下矿井和管道中爆炸的影响, 为甲烷爆炸实验与模拟中的误差来源提供了重要数据支撑。罗振敏等^[5-7] 对瓦斯爆炸传播特性和抑制技术进行了一系列的研究, 利用自制的小型瓦斯爆炸实验装置研究初期火焰传播特性, 验证了系统的可行性, 并探讨了二氧化碳对甲烷爆炸的抑制机理; 罗振敏等^[5] 还利用 20 L 近球形爆炸罐研究纳米粉体对瓦斯爆炸的抑制作用, 实验结果表明纳米级二氧化硅的抑爆效果要优于微米粉体。毕明树等^[8] 在自制的内径为 68 mm、长为 1 200 mm 的竖直管道中进行细水雾对瓦斯爆炸抑制的研究, 实验结果显示在细水雾含量较少时, 细水雾对瓦斯的爆炸具有促进作用, 瓦斯最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率会有所升高, 达到峰值的时间提前; 而当细水雾含量升高时, 获得比较明显抑制效果, 细水雾达到一定量时瓦斯不会被点燃。范宝春等^[9] 通过数值模拟分析研究惰性粉体对火焰和激波的抑制作用, 结果表明在抑爆区中, 当惰性粉体质量小于某一值时, 增加抑爆区的长度不能有效地抑制爆炸波, 只有惰性粉体颗粒质量大于某一值时才能进行有效地抑制。

干水材料在 1968 年首次制成^[10], 是将疏水型粉体与水溶液在高速剪切力的作用下混合, 形成的疏水型粉体包裹液体的核壳结构新型材料, 外观呈粉末状, 具有良好的流动性和分散性^[11-12], 在化妆品、催化剂、钻井液^[13]、水合物储气^[14]、灭火剂^[15] 等方面有较高的潜在应用价值。由于干水材料由水溶液和疏水型粉体构成, 并且水和疏水型粉体均有抑爆作用^[16], 所以干水材料同时具有水溶液和粉体抑爆的效

* 收稿日期: 2018-07-02; 修回日期: 2018-11-27

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0804705, 2018YFC0808504); 国家自然科学基金(51774221, 51703175)

第一作者: 陈先锋(1975—), 男, 博士, 教授, cx618@whut.edu.cn;

通信作者: 袁必和(1988—), 男, 博士, 副教授, yuanbh@whut.edu.cn。

果,有成为一种新型的抑爆剂的潜质。本文中采用 20 L 近球形爆炸装置进行甲烷气体爆燃的抑制实验,研究不同质量、粒径和类型的干水材料对甲烷气体爆燃的抑制作用。通过分析爆燃特征曲线得到最大爆燃压力、最大爆燃压力上升速率和达到爆燃压力峰值时间等参数表征干水材料的抑爆性能,以期对煤矿瓦斯爆炸的防治工作起到一定的作用。

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用疏水型二氧化硅型号为 AEROSIL R812S 的德固赛疏水型气相二氧化硅(平均粒径为 7 nm),实验所用磷酸二氢铵、聚磷酸铵、尿素均为国药集团化学试剂有限公司提供,实验使用的压缩气体和甲烷气体均来自武汉市翔云工贸有限责任公司,实验所用去离子水为实验室自制。

1.2 干水材料的制备

干水材料的制备步骤如下:用电子天平分别称量 9 g 疏水型气相二氧化硅和 100 g 去离子水,加入到料桶中混合,然后将搅拌转速调节到 5 000 r/min 并启动分散机,搅拌 120 s 后得到干水材料。改性干水材料的制备参照普通干水的制备方法。在水中分别添加磷酸二氢铵、聚磷酸铵(ammonium polyphosphate, APP)、尿素改性剂,制备条件不变,实验中控制水溶液的质量和疏水型气相二氧化硅的质量比例不变。制备而得的粉体通过一系列不同筛孔的标准筛得到不同粒径的干水材料。

1.3 粉体性能表征

1.3.1 流动性

实验采用休止角法对粉体的流动性进行测试。实验步骤如下:如图 1 所示实验平台,调整漏斗位置,使漏斗下端正对下部圆形平台中心,然后将干水材料缓慢倒入漏斗中,直至堆积成圆锥体形状,当多余的干水材料从底部圆台边缘溢出时停止倒入,测出堆积所得圆锥体顶点到圆台平面的高。实验重复 3 次,取平均值,休止角计算公式如下:

$$\theta = \arctan \frac{h}{r} \quad (1)$$

式中: θ 为休止角, ($^{\circ}$); h 为堆积圆锥粉体高度, cm; r 为底部圆盘直径, cm。

1.3.2 稳定性

实验采用离心法对干水的稳定性进行测定。实验步骤如下:称取 30 mL 的干水材料以及改性干水材料分别加入到离心管中,分别调节搅拌器的转速为 2 000、3 000 和 4 000 r/min,在每个转速下转动 5 min 后将离心管中的干水材料倒出,测量干水材料破裂后释放出水的体积并记录。

1.3.3 保水性

实验采用静置法,在鼓风干燥箱中对干水材料的保水性进行测量。实验步骤如下:取 5 g 的干水材料和改性干水材料分别装入到直径为 50 mm 的坩埚中,然后将其放置在鼓风干燥箱中,调节干燥箱温度为 20 $^{\circ}$ C,每隔 10 h 取出,测量质量并记录。

1.4 实验装置

实验装置如图 2 所示,由 20 L 近球形爆炸罐、真空泵、储粉罐、储气罐、电磁阀、高压气瓶、同步控制器等部件构成,共有爆炸系统、喷粉系统、配气系统、数据采集系统、同步控制系统、清洁系统组成。

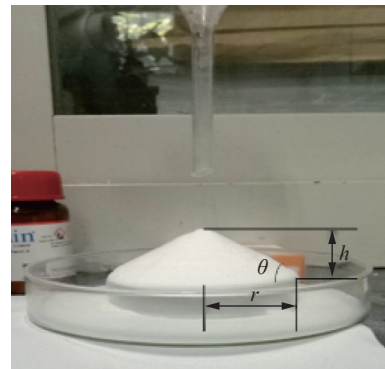


图 1 休止角测试示意图

Fig. 1 The diagram of repose angle test

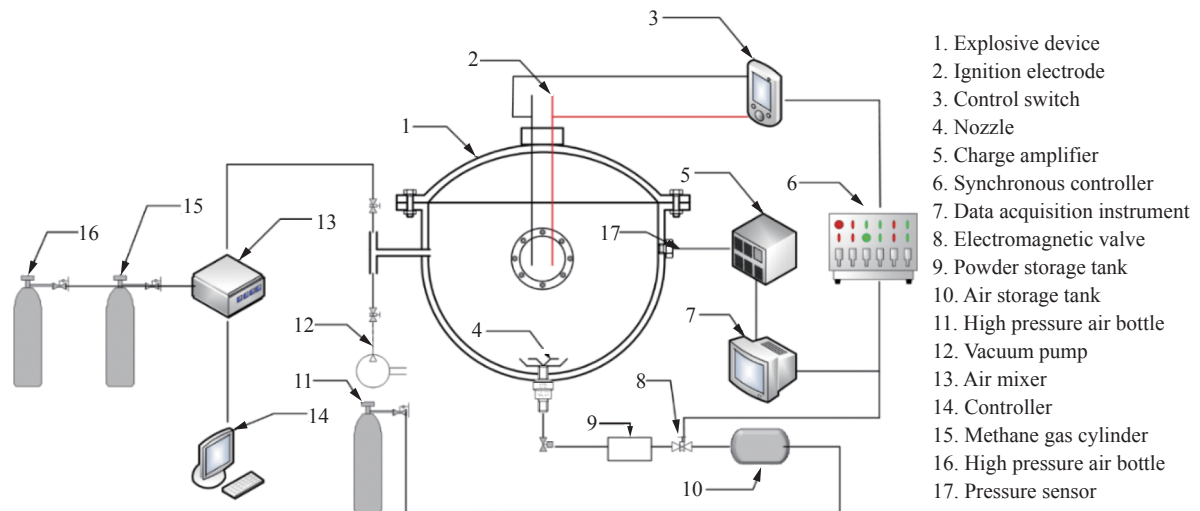


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental device

1.5 实验步骤

如图 2 所示连接各个实验装置,对各个实验装置进行调试,保证实验系统能够稳定工作;用电子天平称取不同质量的干水材料,将干水材料装入到储粉罐中,关闭储粉罐旋钮,打开与储气罐相连的高压空气瓶,使储气罐中压力为 0.2 MPa,然后关闭高压气瓶;将点火能为 1 J 的电化学点火药头绑在点火电极上,然后放入 20 L 爆炸装置中拧紧,再通过导线将点火电极与同步控制器相连;对 20 L 爆炸装置进行抽真空,为 -0.07 MPa 时;打开 LFIX 混气仪,按一定比例进行配气,将混气仪器中气体通入到 20 L 爆炸装置中,使爆炸装置中的绝对压强为 0.006 MPa,然后关闭混气仪阀门;打开同步控制器和数据采集仪开关,使数据采集仪处于等待触发的状态;按下点火开关,使实验按照系统设定的顺序进行,待实验完成后,断开同步控制器开关,将压力传感器中的数据在数据采集仪中储存;清理爆炸装置中的残留粉体;按照上述步骤进行下次实验。

2 实验结果与分析

2.1 干水材料的性能表征

干水材料的流动性和稳定性测量实验结果如表 1 所示。

表 1 干水材料的流动性与离心测试结果

Table 1 Flowability and centrifugal test results of dry water materials

材料名称	休止角/(°)	在离心机不同转速下破裂干水材料的体积/mL		
		2 000 r/min	3 000 r/min	4 000 r/min
干水材料	33.1	0	5.5	12.1
磷酸二氢铵改性干水材料	34.9	0	5.1	10.4
聚磷酸铵改性干水材料	35.2	0	5.2	9.8
尿素改性干水材料	34.4	0	5.1	10.3

从表 1 可知,干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、聚磷酸铵改性干水材料、尿素改性干水材料的休止角分别为 33.1°、34.9°、35.2°、34.4°,均小于 40°,说明流动性良好。当离心机转速为 2 000 r/min 时,干水材料结构很稳定未发生破裂,而随着转速的提高,破裂产生的水体积越多,当离心机转速为 4 000 r/min 时破裂生成水的体积约为 11 mL,可以发现干水材料具有一定的稳定性,但随着离心转速增大,有部分干

水发生破裂,因此在存储干水材料时要尽量避免干水材料发生挤压和震动。

干水材料的保水性结果如图 3 所示,从图中可以看出,干水材料在放置约 170 h 后水分会完全蒸发,并且在含水量较高的初期,其蒸发速度要比含水量低时要快。

2.2 干水材料对甲烷气体爆燃的抑制效果

2.2.1 甲烷气体的爆燃特性及干水材料对甲烷气体爆燃的抑制作用

图 4 为不同体积分数的甲烷气体的爆燃特性曲线,可以发现,在甲烷爆燃的过程中,随着爆燃波的传播,爆燃压力先上升后下降。点火药头点火后,点燃部分气体,温度升高,形成一个高温热源,此时火焰呈球体形状向四周扩散,压力值发生变化;由于甲烷气体中发生自由基链式反应,当反应速度加快时,压力上升速率也越来越快,此时爆燃呈加速传播趋势,随着反应的继续进行,在自由基消耗后,反应速度有所减慢,爆燃压力达到峰值;最后由于体系中甲烷分子不足、氧气减少和容器的器壁效应等原因,使得爆燃的压力开始下降。

根据图 4 可得,在甲烷体积分数为 9.5% 时,达到爆燃压力峰值的时间最短,为 0.14 s。不同体积分数甲烷气体最大爆燃压力变化如图 5(a) 所示和最大爆燃压力上升速率变化如图 5(b) 所示。可以看出,随着预混气体中甲烷体积分数的增加,最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率均先上升后下降,在甲烷体积分数为 9.5% 时出现最大值,分别为 0.77 MPa 和 13.29 MPa/s。

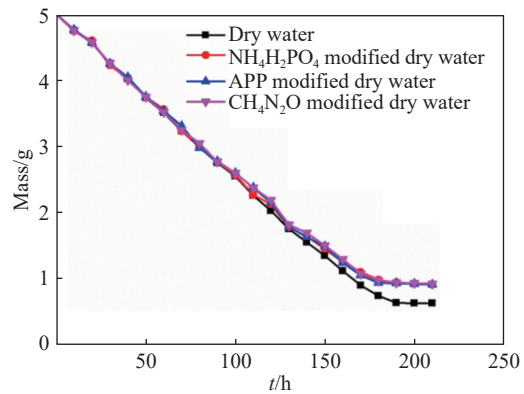


图 3 干水材料质量变化图

Fig. 3 Mass variation diagram of dry water materials

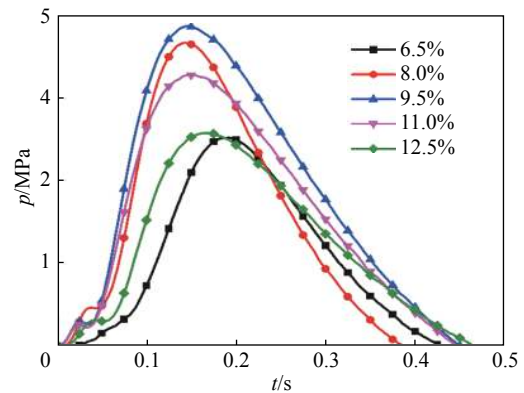


图 4 甲烷气体爆燃特性曲线图

Fig. 4 Deflagration characteristic curves of methane gas

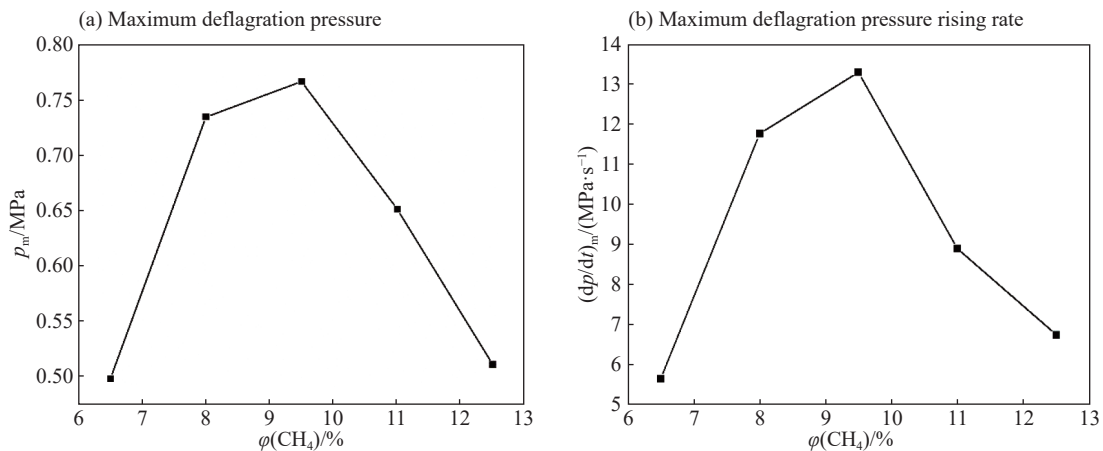


图 5 不同体积分数甲烷的最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率曲线图

Fig. 5 Maximum deflagration pressure and maximum deflagration pressure rising rate curves at different volume fractions of methane

根据可燃气体爆炸理论^[17],当碳氢化合物完全燃烧时,即分子中的碳元素完全生成二氧化碳,分子中的氢元素完全生成水时,此时燃烧最快或最剧烈。在甲烷体积分数较低时,甲烷燃烧速度慢,这是由于混合气体中的氧气还有富余,较高的氧气含量使得更多甲烷气体继续完全燃烧,使反应速度继续加快;当甲烷的体积分数上升到当量体积分数时,甲烷气体与氧气恰好完全反应,爆燃所产生的热量最多,反应最剧烈,因此所产生的超压值和压力上升速率也最大,达到爆燃压力峰值的时间也最短;随着甲烷体积分数继续上升,氧气不足,部分碳与氧气反应生成一氧化碳,不能完全燃烧,因此最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率也减小。

为验证干水材料对甲烷爆燃的抑制效果,并分析干水材料的抑爆机理,实验选用原料二氧化硅与所制干水材料进行对比分析。图 6 为当甲烷体积分数为 9.5% 时,加入二氧化硅和干水材料后甲烷气体的爆燃特性曲线。可以看出,加入二氧化硅和干水材料后,甲烷气体的最大爆燃压力分别下降到 8.78 和 8.35 MPa。与无添加剂的甲烷爆燃相比,加入二氧化硅和干水材料后甲烷气体的最大爆燃压力分别下降了 15.4% 和 29.1%,达到压力峰值的时间从 0.12 s 分别延长到 0.16 s 和 0.15 s。在甲烷发生爆燃的过程中,压力变化趋势相类似,压力均在上升达到峰值后下降。加入二氧化硅和干水材料后,甲烷的最大爆燃压力减小,达到压力峰值的时间推迟。综合比较,在本实验条件下(延迟时间为 5 s)干水材料的抑爆效果要优于二氧化硅。

瓦斯爆炸的机理为热爆炸理论和链式反应机理。

本文采用耐驰 STA449F3 同步热分析仪称取 7.38 mg 的干水材料进行 TG-DSC(thermogravimetry-differential scanning calorimetry)分析,结果如图 7 所示,左侧纵坐标轴表示的是样品归一化质量与温度的变化曲线,右侧纵坐标轴表示的是样品吸热或放热速率,单位为 W/g。结果如图 7 所示。从 40 °C 开始升温时,干水材料发生分解,在 106.62 °C 出现吸热峰,在 40 °C~163.34 °C 共计失重为 68.67%,主要是由于水的挥发,进一步说明干水材料中的主要成分为水。

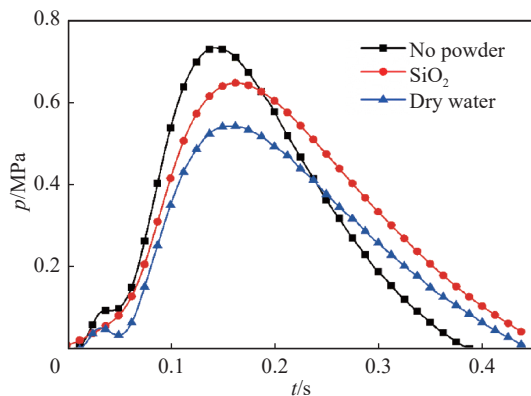


图 6 添加抑爆剂后甲烷气体爆燃特性曲线图

Fig. 6 Deflagration characteristic curves of methane gas after adding suppression agent

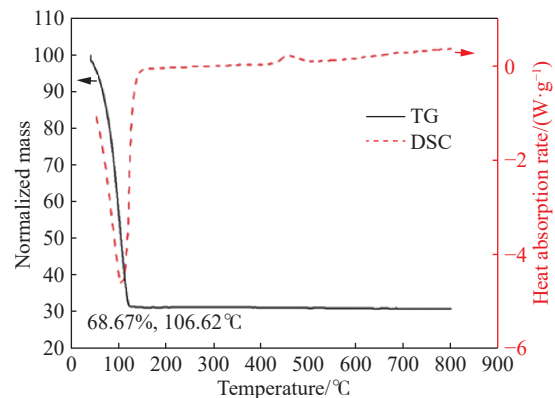


图 7 干水材料 TG-DSC 曲线图

Fig. 7 TG-DSC curves of dry water materials

放热超过散热是反应自动加速的条件,热爆炸理论的实质就是在一定的条件下温度、压力及其他条件,反应放热速率超过热损失速率,混合气体形成热积累而自动加热,从而使反应不断地自动加速,直至达到爆炸。干水材料在高温下释放出水,由于水的比热容较大,在受热蒸发后能够吸收大量的热量,从而使系统冷却降温;水汽化所生成的水蒸汽稀释燃烧区域的氧气,使反应速度减慢,最终达到抑爆的效果。

链式反应理论认为化学反应是由单一的分子变化引起一系列分子连续反应的反应过程,其过程为可燃物质吸收能量分解产生自由基,自由基与其他分子发生化学反应生成新的自由基从而引发一系列链式反应,并将燃烧热进行释放,最终形成燃烧或爆炸。当甲烷分子吸收一定的能量后,断裂分解产生

自由基, 自由基具有较强的活性, 通过链式反应不断产生新的自由基并与气体分子进行反应, 体系能量不断上升, 最终发生爆炸。由于干水材料中的疏水型气相二氧化硅是由二氧化硅经由 HMDS 有机改性处理生成的, 疏水型气相二氧化硅的结构^[18]如图 8 所示, 受热后表面接枝的三甲基硅基会从疏水型气相二氧化硅上分解^[19], 生成二氧化硅和三甲基硅基。二氧化硅会继续起到对甲烷爆燃的物理抑制, 并且纳米气相二氧化硅粉体和参与自由基的碰撞, 消耗了大量 HO· 和 H· 等自由基, 使自由基的数量迅速下降, 导致自由基的消耗速率大于增长速率, 达到中断爆燃链式反应的目的。

2.2.2 干水材料质量对甲烷气体爆燃抑制效果的影响

当甲烷体积分数为 8% 时, 添加粒径为 150~109 μm 的不同质量干水材料, 甲烷气体爆燃特性曲线如图 9 所示。从图 9 中可以看出, 当添加的干水材料较少(2 g 和 3 g), 甲烷气体的爆燃并没有被抑制, 最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率反而增高, 在 0.12 s 时达到了爆燃压力的峰值, 说明添加较少的干水材料对瓦斯爆燃有促进作用。随着添加干水材料质量的增大(4 g), 甲烷气体的最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率降低至低于空爆情况下的数值, 说明该质量下的干水材料已经起到了抑制作用, 并且添加的干水材料的质量越高时, 对甲烷爆燃的抑制效果越好。

不同质量干水材料对甲烷气体最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率的影响分别如图 10 所示。当添加的干水材料为 2 g 时, 对甲烷气体爆燃的促进效果最明显, 最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率均在甲烷体积分数为 8% 时上升幅度最大, 分别为 42.5% 和 56.2%, 最大爆燃压力从 0.73 MPa 上升到 1.05 MPa, 最大爆燃压力上升速率从 11.76 MPa/s 上升到 18.37 MPa/s。当添加的干水材料增加到 3 g 时, 对甲烷的

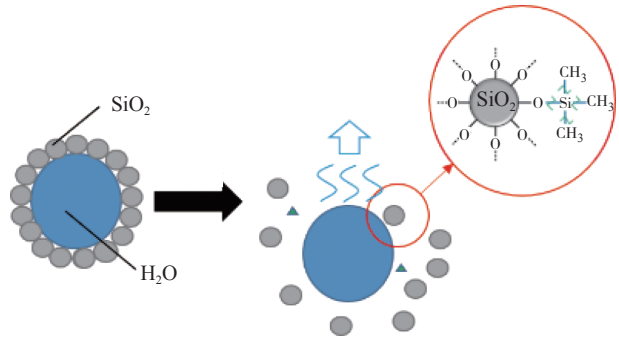


图 8 干水材料抑制甲烷气体爆燃的原理图

Fig. 8 Schematic diagram of methane gas deflagration inhibition by dry water materials

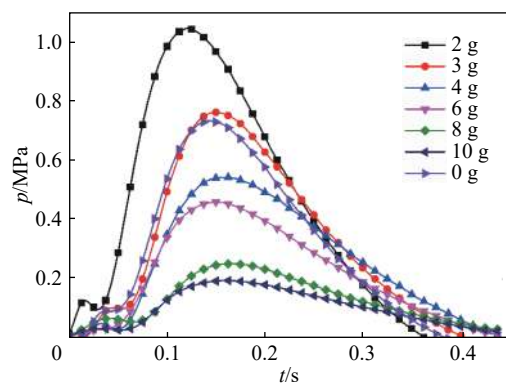


图 9 添加不同质量干水材料后甲烷爆燃特性曲线图

Fig. 9 Deflagration characteristic curves of methane gas after adding different concentrations of dry water materials

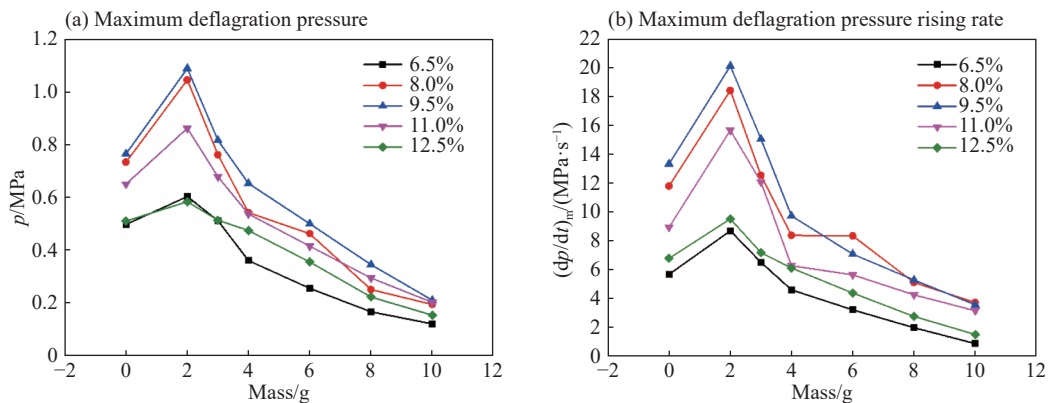


图 10 添加不同质量干水材料时甲烷爆燃的最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率曲线图

Fig. 10 Methane deflagration curves of maximum deflagration pressure and maximum deflagration pressure rising rate after adding different concentrations of dry water materials

促进作用已经明显减弱, 在甲烷体积分数为 9.5% 时最明显, 最大爆燃压力从 0.77 MPa 上升到 0.82 MPa, 最大爆燃压力上升速率从 13.29 MPa/s 上升到 15.02 MPa/s。当添加的干水材料质量继续增加到 4 g 以上时, 其对甲烷气体产生抑爆作用。

干水材料的质量对甲烷气体爆燃的促进或抑制作用的影响: 当添加的干水材料较少时, 参与抑制甲烷气体爆燃的水较少, 在高温下水分子会发生分解, 使体系中 HO· 和 H· 的自由基增多^[20], 促进链式反应的进行, 因此甲烷气体爆燃反应变快。此外, 悬浮的干水材料破裂后产生的水溶液可能会导致火焰峰面湍流化^[21], 对甲烷爆燃有促进作用。当添加的干水材料增加到 4 g 以上时, 大量的水溶液汽化吸热, 开始对甲烷爆燃起到抑制的效果, 并且添加的干水材料越多, 对甲烷气体爆燃的抑制效果越明显。

2.2.3 干水材料粒径对甲烷气体爆燃抑制效果的影响

当甲烷体积分数 9.5% 时, 添加质量为 4 g 的不同粒径干水材料, 甲烷气体爆燃特性曲线如图 11 所示。从图中可以看出, 随着添加的干水材料粒径的减小, 甲烷气体的最大爆燃压力有所降低, 最大爆燃压力上升速率明显降低, 当干水材料的粒径小于 109 μm 时, 达到爆燃压力峰值的时间从 0.12 s 升高到 0.20 s。

不同粒径的干水材料对甲烷最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率的影响如图 12 所示。当甲烷体积分数为 9.5% 时, 添加粒径为 250~150 μm 、150~109 μm 、小于 109 μm 的干水材料对应的最大爆燃压力分别为 0.69、0.65、0.61 MPa; 添加粒径为 150~109 μm 、小于 109 μm 的干水材料相对于粒径为 250~150 μm 的干水材料, 甲烷的最大爆燃压力分别下降了 4.7% 和 10.9%; 其余浓度下甲烷气体爆燃压力降幅也不超过 10%。可以看出, 干水材料粒径对甲烷气体的最大爆燃压力影响较小。相较于甲烷气体的最大爆燃压力, 干水材料的粒径可以显著影响最大爆燃压力上升速率。当甲烷体积分数为 6.5% 时, 添加粒径为 250~150 μm 、150~109 μm 、小于 109 μm 的干水材料对应的最大爆燃压力上升速率分别为 5.58、4.58、3.52 MPa/s, 添加粒径为 150~109 μm 、小于 109 μm 的干水材料的甲烷最大爆燃压力上升速率相对添加粒径为 250~150 μm 的干水材料分别降低了 17.9% 和 36.9%。实验结果表明: 干水材料的粒径越小对甲烷空气爆燃反应的抑制效果越明显。

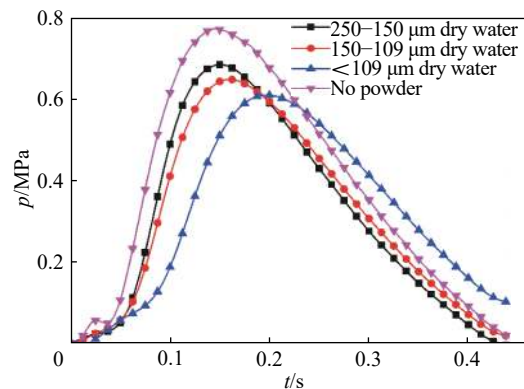


图 11 添加不同粒径干水材料甲烷气体爆燃特性曲线图
Fig. 11 Deflagration characteristic curves of methane gas after adding different sizes of dry water materials

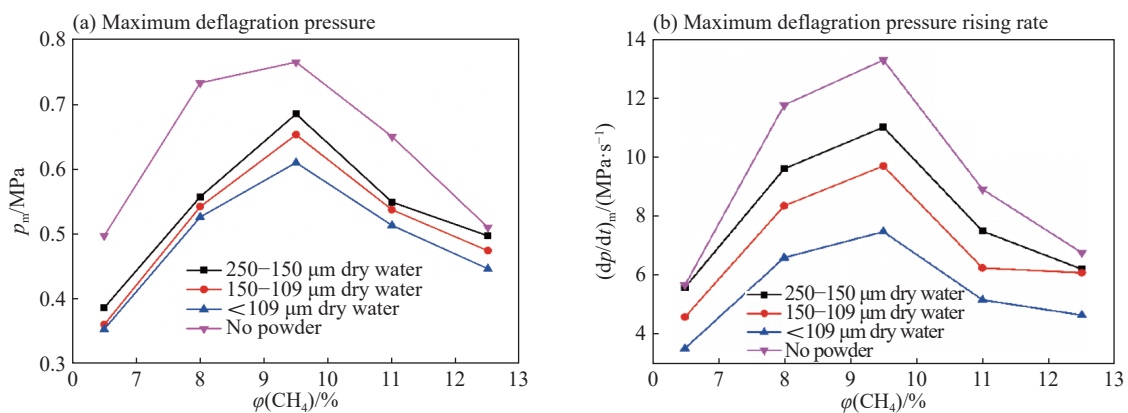


图 12 添加不同粒径干水材料后甲烷爆燃的最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率曲线图
Fig. 12 Methane deflagration curves of maximum deflagration pressure and maximum deflagration pressure rising rate after adding different sizes of dry water materials

干水材料粒径的变化对甲烷气体爆燃抑制效果的影响机理:干水材料(视为制备所得理想状态下的干水材料,下同)粒径的减小主要体现在作为芯材的球形水溶液粒径会减小,因此球形水溶液的表面积也会减小,表面作为壁材用来包裹芯材的疏水型气相二氧化硅含量也会相应的减少,但相对于单个大粒径干水材料,单个小粒径干水材料中水溶液与疏水二氧化硅的质量比要稍大,所以在添加相同质量的干水材料时,小粒径的干水材料所含水溶液的质量要高于大粒径的干水材料。由于小粒径的干水材料所含水溶液的质量较高,在爆燃过程中吸收的热量也更多,因此添加小粒径的干水材料后甲烷的最大爆燃压力比添加大粒径的干水材料要低一些,但由于粒径的减小对干水材料中水溶液与疏水二氧化硅的质量比影响较小,在宏观上表现出最大爆燃压力的降低幅度也不大。

2.2.4 改性干水材料对甲烷气体爆燃抑制效果的影响

当甲烷体积分数为 9.5% 时,分别添加粒径为 150~109 μm 、质量为 4 g 的普通干水材料、聚磷酸铵改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、尿素改性干水材料(改性剂质量分数均为 10%),甲烷气体爆燃特性曲线如图 13 所示。从图 13 中可以看出,在对干水材料进行改性处理后,改性干水材料降低了甲烷气体的最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率,且抑制效果要比普通干水材料更明显。聚磷酸铵改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、尿素改性干水材料分别使达到甲烷气体爆燃压力峰值的时间从空爆的 0.12 s 提升到 0.21、0.23、0.25 s。初步判断 3 种改性干水材料对甲烷气体爆燃抑制效果从强到弱的顺序为尿素改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、聚磷酸铵改性干水材料。

不同的改性干水材料对甲烷最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率的影响如图 14 所示。从加入改性干水材料后甲烷气体最大爆燃压力的变化可得,当甲烷体积分数从 6.5% 上升到 11% 时,聚磷酸铵改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、尿素改性干水材料对甲烷气体爆燃的抑制效果从强到弱的顺序为尿素改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、聚磷酸铵改性干水材料。

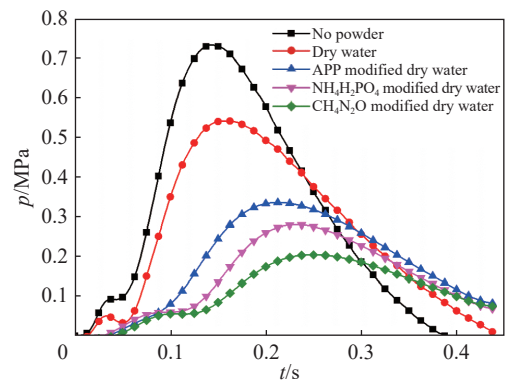


图 13 添加不同改性干水材料甲烷气体爆燃特性曲线图

Fig. 13 Deflagration characteristic curves of methane gas after adding different modified dry water materials

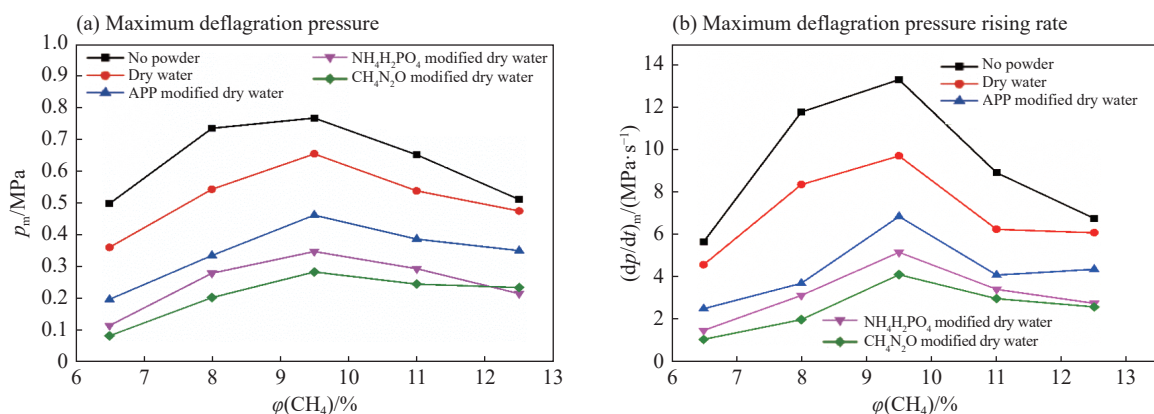


图 14 添加不同改性干水材料后甲烷爆燃的最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率曲线图

Fig. 14 Methane deflagration curves of maximum deflagration pressure and maximum deflagration pressure rising rate after adding different modified dry water materials

2.2.5 不同改性剂含量的干水材料对甲烷空气爆燃抑制效果的影响

当甲烷体积分数为 9.5% 时,添加粒径为 150~109 μm 、质量为 4 g 的含有不同改性剂含量(10%、

20%、30%)的聚磷酸铵改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、尿素改性干水材料对甲烷气体爆燃特性曲线如图 15 所示。从图 15 中可以看出,添加改性干水材料的质量为 4 g 时,随着改性剂含量的提高,甲烷气体最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率均增大,改性干水材料的抑制效果逐渐下降。当改性剂含量增加到 30% 时,添加聚磷酸铵改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、尿素改性干水材料后甲烷气体爆燃达到压力峰值的时间由 0.21、0.23 和 0.25 s 分别下降到 0.20、0.19 和 0.22 s。

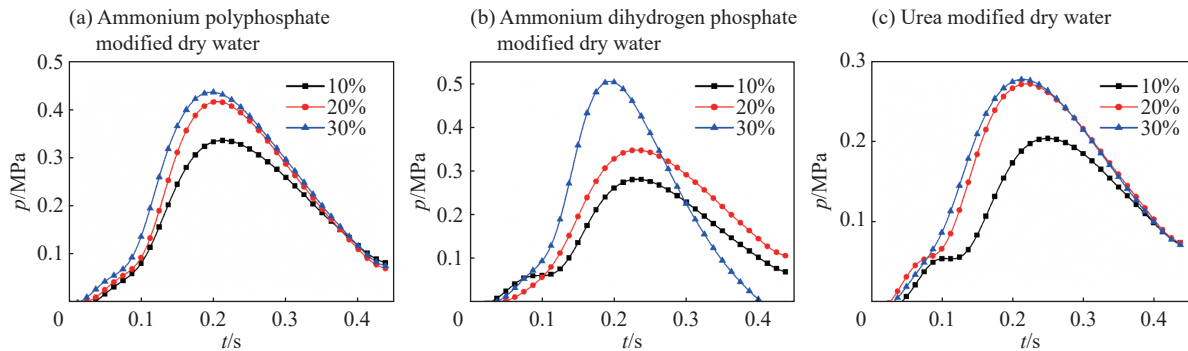


图 15 添加不同含量聚磷酸铵改性干水、磷酸二氢铵改性干水尿素改性干水的甲烷气体爆燃特性曲线

Fig. 15 Deflagration characteristic curves of methane gas after adding different concentrations of ammonium polyphosphate modified dry water, ammonium dihydrogen phosphate modified dry water and urea modified dry water

当甲烷体积分数为 9.5% 时,聚磷酸铵改性干水材料、磷酸二氢铵改性干水材料、尿素改性干水材料中改性剂含量变化对甲烷气体最大爆燃压力和最大爆燃压力上升速率的影响如表 2 所示。

从表 2 可以得出,磷酸二氢铵的含量变化对甲烷气体爆燃抑制效果影响最大,当磷酸二氢铵含量提高到 30% 时,最大爆燃压力从 0.28 MPa 提高到 0.50 MPa,最大爆燃压力上升速率从 3.13 MPa/s 提高到 7.10 MPa/s;尿素改性剂含量变化对甲烷气体爆燃抑制效果影响最小,当尿素含量提高到 30% 时,最大爆燃压力从 0.20 MPa 提高到 0.29 MPa,最大爆燃压力上升速率从 2.00 MPa/s 提高到 2.67 MPa/s。

改性剂含量的升高对甲烷气体爆燃抑制效果变差的可能原因如下:由于添加的改性干水材料质量较低(4 g)时,改性剂含量的升高使干水材料中水的含量下降,而在水的含量比较少时水分子的分解使体系中 $\text{HO}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 自由基增多,加剧了爆燃反应的进行。此时由于少部分水分解出自由基后对甲烷爆燃的促进效果要高于改性剂含量提高后的抑制效果,因此在改性剂含量升高时改性干水材料抑爆效果变差。

3 结 论

(1) 对比研究干水材料和纯二氧化硅对甲烷气体爆燃的抑制效果,实验表明在本文的实验条件下(爆燃延迟时间 5 s),干水材料的抑制效果要优于二氧化硅。

(2) 添加较低质量(小于 4 g)的干水材料会促进甲烷的爆燃反应,添加较高质量(大于 4 g)的干水材料会抑制甲烷爆燃,且抑制效果随着质量的提高而增强;干水材料的粒径变化对最大爆燃压力影响不

表 2 改性剂含量对甲烷气体爆燃特性参数的影响

Table 2 Effect of modifier concentration on deflagration characteristic parameters of methane gas

改性剂种类	改性剂含量/%	最大爆燃压力/MPa	最大爆燃压力上升速率/(MPa·s ⁻¹)
聚磷酸铵	10	0.34	3.71
	20	0.42	5.12
	30	0.44	5.20
磷酸二氢铵	10	0.28	3.13
	20	0.35	3.56
	30	0.50	7.10
尿素	10	0.20	2.00
	20	0.27	2.87
	30	0.29	2.67

大,而对最大爆燃压力上升速率产生显著影响;在干水材料中添加不同改性剂时,最好抑制效果为尿素改性的干水材料,且改性剂的含量对甲烷爆燃的抑制效果也有一定的影响。

(3)干水材料的特殊结构使其在抑制矿井瓦斯爆炸中具有潜在的应用价值,随着相关技术及理论的发展,干水材料将会在煤矿安全领域得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] 陈娟,赵耀江.近十年来我国煤矿事故统计分析及其启示[J].*煤炭工程*,2012,1(3):137-139. DOI: 10.3969/j.issn.1671-0959.2012.03.049.
CHEN Juan, ZHAO Yaojiang. Statistical analysis and enlightenment of China's coal mine accidents in recent ten years [J]. *Coal Engineering*, 2012, 1(3): 137-139. DOI: 10.3969/j.issn.1671-0959.2012.03.049.
- [2] 牛超,施龙青,肖乐乐,等.2001-2013年煤矿生产事故分类研究[J].*煤矿安全*,2015,46(3):208-211.
NIU Chao, SHI Longqing, XIAO Lele, et al. Study on accidents classification of coal mine from 2001 to 2013 [J]. *Safety in Coal Mines*, 2015, 46(3): 208-211.
- [3] SHEN X, XIU G, WU S. Experimental study on the explosion characteristics of methane/air mixtures with hydrogen addition [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 120: 741-747. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.04.040.
- [4] KUNDU S, ZANGANEH J, MOGHTADERI B. A review on understanding explosions from methane-air mixture [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 40: 507-523. DOI: 10.1016/j.jlp.2016.02.004.
- [5] 罗振敏,康凯.CO₂抑制甲烷-空气链式爆炸微观机理的仿真分析[J].*中国安全科学学报*,2015,25(5):42-48.
LUO Zhenmin, KANG Kai. Simulative analysis of microscopic mechanism of CO₂ inhibiting methane-air chain explosion [J]. *China Safety Science Journal*, 2015, 25(5): 42-48.
- [6] 罗振敏,葛岭梅,邓军,等.纳米粉体对矿井瓦斯的抑爆作用[J].*湖南科技大学学报(自然科学版)*,2009,24(2):19-23.
LUO Zhenmin, GE Lingmei, DENG Jun, et al. The antidetonation effect of nano powder on mine gas [J]. *Journal of Hunan University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2009, 24(2): 19-23.
- [7] 罗振敏,邓军,文虎,等.小型管道中瓦斯爆炸火焰传播特性的实验研究[J].*中国安全科学学报*,2007,17(5):106-109. DOI: 10.3969/j.issn.1003-3033.2007.05.019.
LUO Zhenmin, DENG Jun, WEN Hu, et al. Experimental Study on Flame Propagation Characteristics of Gas Explosion in Small-scale Duct [J]. *China Safety Science Journal*, 2007, 17(5): 106-109. DOI: 10.3969/j.issn.1003-3033.2007.05.019.
- [8] 毕明树,李铮,张鹏鹏.细水雾抑制瓦斯爆炸的实验研究[J].*采矿与安全工程学报*,2012,29(3):440-443.
BI Mingshu, LI Zheng, ZHANG Pengpeng. Experimental investigation on suppression of gas explosion with water mist [J]. *Journal of Mining and Safety Engineering*, 2012, 29(3): 440-443.
- [9] 范宝春,李鸿志.惰性颗粒抑爆过程的数值模拟[J].*爆炸与冲击*,2000,20(3):208-214.
FAN Baochun, LI Hongzhi. Numerical simulations of explosion suppression by inert particles pipelines [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2000, 20(3): 208-214.
- [10] SCHUTTE D, SCHMITZ FZ, BRUNNER H. Predominantly aqueous compositions in a fluffy powdery form approximating powdered solids behavior and process for forming same: US3393155[P]. 1968-07-16.
- [11] BINKS B P, TYOWUA A T. Particle-stabilized powdered water-in-oil emulsions [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2016, 32(13): 3110-3115.
- [12] SALEH K, FORNY L, GUIGON P, et al. Dry water: From physico-chemical aspects to process-related parameters [J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2011, 89(5): 537-544.
- [13] 梁华杰.干水的性能及水合物储气研究[D].广州:华南理工大学,2010.
LIANG Huajie. Study on the properties of dry water and hydrate gas storage[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.
- [14] CARTER B O, WANG W, ADAMS D J, et al. Gas storage in "dry water" and "dry gel" clathrates [J]. *Langmuir: the ACS Journal of Surfaces and Colloids*, 2010, 26(5): 3186-3193.
- [15] 贺娟.新型干水灭火剂的研究[D].西安:西安科技大学,2014.
HE Juan. Research of new dry water extinguishing agent [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2014.
- [16] 李云峰.超细氢氧化铝粉体的表面改性及其阻燃研究[D].长沙:中南大学,2012.

- LI Yunfeng. Study on surface modification and flame retardant of super-fine aluminium trihydroxide powder [D]. Changsha: Central South University, 2012.
- [17] 胡双启. 燃烧与爆炸 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2015:18-21.
- [18] 汪齐方, 李春忠, 王志庭, 等. 六甲基二硅胺烷对气相法白炭黑的表面改性 [J]. *华东理工大学学报 (自然科学版)*, 2001, 27(6): 626–630. DOI: 10.3969/j.issn.1006-3080.2001.06.011.
WANG Qifang, LI Chunzhong, WANG Zhiting, et al. Fumed silica modified by hexamethyldisilazane [J]. *Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition)*, 2001, 27(6): 626–630. DOI: 10.3969/j.issn.1006-3080.2001.06.011.
- [19] 林金斌, 刘畅, 陈洪龄, 等. HDI/SiO₂ 与 HMDS/HDI/SiO₂ 有机无机杂化颗粒的合成与表征 [J]. *南京工业大学学报(自科版)*, 2012, 34(6): 12–17.
LIN Jinbin, LIU Chang, CHEN Hongling, et al. Preparation and characterization of HDI/SiO₂ and HMDS/HDI/SiO₂ hybrid particles [J]. *Journal of Nanjing University of Technology (Natural Science Edition)*, 2012, 34(6): 12–17.
- [20] 刘暉亚, 陆守香, 朱迎春. 水雾作用下甲烷/空气预混火焰的光谱特性 [J]. *燃烧科学与技术*, 2008, 14(1): 44–49. DOI: 10.3321/j.issn:1006-8740.2008.01.009.
LIU Hengya, LU Shouxiang, ZHU Yingchun. Study of methane air premixed flame emission spectrum under the influence of water mist [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2008, 14(1): 44–49. DOI: 10.3321/j.issn:1006-8740.2008.01.009.
- [21] 张鹏鹏. 超细水雾增强与抑制瓦斯爆炸的实验研究 [D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
ZHANG Pengpeng. Experimental Study of enhancing and mitigating the methane/air explosion by ultrafine water mist [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2013.

Experimental study on suppression of gas deflagration by dry water materials

CHEN Xianfeng, FAN Ao, YUAN Bihe, LIAO Ruoyu, HE Song, DAI Huaming

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China)

Abstract: In order to develop green, eco-friendly and highly efficient explosion suppression agent, hydrophobic fumed silica and deionized water are used as the raw materials to prepare novel dry water materials with “water encapsulation by solid” structure by a mechanically stirring method. A 20 L near-spherical explosive device is employed to test the explosion suppression effect of dry water materials on methane deflagration. The experimental results show that, when the mass of the added dry water materials is 2 g and 3 g, it has a promoting effect on the gas deflagration; when the mass of dry water materials is more than 4 g, it has a suppression effect on gas deflagration. The effect of particle size of dry water on the inhibition performance is investigated. The particle size of dry water materials has less influence on the maximum deflagration pressure, but it greatly influences the maximum deflagration pressure rising rate. The explosion suppression performances of the modified dry water materials are compared with that of pure dry water. The suppression effects are ordered from strong to weak as: urea-modified dry water materials, ammonium dihydrogen phosphate-modified dry water materials, ammonium polyphosphate-dry water materials and pure dry water materials.

Keywords: dry water materials; modifier; particle size; gas deflagration; explosion suppression

(责任编辑 王易难)