

DOI: 10.11883/bzycj-2021-0417

外加磁场对乙炔气体爆炸反应影响研究*

高建村^{1,2}, 杨喜港¹, 胡守涛^{1,2}, 洪子金¹, 王 乐³, 李如霞¹, 夏艺萌¹, 孙 谔²

(1. 北京石油化工学院安全工程学院, 北京 102617;

2. 北京市安全生产工程技术研究院, 北京 102617;

3. 北京旭阳科技有限公司, 北京 100067)

摘要: 为探究磁场对气体爆炸反应的影响, 实验研究了磁场强度对 C₂H₂ 爆炸特征的影响规律, 结果表明: 磁场能抑制 C₂H₂ 爆炸压力和升压速率, 磁场强度越大, 抑制效果越明显; 沿火焰传播方向, 磁场对 C₂H₂ 爆炸火焰传播速度呈现先促进后抑制的效果, 整体表现为抑制作用。磁场强度较低时, 爆炸火焰平均传播速度降低了 38.94%, 磁场强度较高时, 爆炸火焰平均传播速度降低了 49.62%。利用 Chemkin-Pro 软件模拟了 C₂H₂ 爆炸基元反应过程, 理论推导了磁场影响 C₂H₂ 爆炸的反应机理, 磁场改变了 C₂H₂ 爆炸反应路径, 是造成爆炸特征参数下降的主要原因。由于不同种类自由基的摩尔质量和磁化强度不同, 在磁场中, 洛伦兹力和梯度磁场力对小分子量自由基比大分子量自由基的作用力更大。磁场改变了自由基的运动轨迹, 由于同种小分子量自由基的聚集和器壁效应的产生, 减小了关键自由基之间的碰撞几率, 降低了基元反应的速率, 导致爆炸强度下降。

关键词: 电磁场; 火焰传播速度; 反应路径; 自由基; 基元反应

中图分类号: O389 国标学科代码: 13035 文献标志码: A

Effect of external magnetic field on explosion reaction of acetylene gas

GAO Jiancun^{1,2}, YANG Xigang¹, HU Shoutao^{1,2}, HONG Zijin¹, WANG Le³, LI Ruxia¹, XIA Yimeng¹, SUN Xu²

(1. School of Safety Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China;

2. Beijing Academy of Safety Engineering and Technology, Beijing 102617, China;

3. Beijing Xuyang Chemical Technology Institute Co. Ltd, Beijing 100067, China)

Abstract: To study the effects of magnetic fields on the gas explosion, considering equivalent acetylene premixed combustible gas as the research object, the effects of different magnetic field intensities on acetylene explosion characteristics were studied experimentally. The explosion pressure and flame propagation velocity were measured simultaneously by transient pressure sensors and a detonation velocity instrument, respectively. The results show that the magnetic fields reduce the explosion pressure and the pressure rise rate of acetylene. With increasing magnetic field intensity, the suppression effect is more significant. Along the direction of flame propagation, the magnetic fields first promote and then suppress the explosion flame propagation velocity of acetylene, and the inhibition effect is stronger than the promotion effect. In these experimental conditions, the average propagation velocity of the explosion flame decreased by 38.94% under lower magnetic fields intensity, and at higher magnetic fields intensity, it decreased by 49.62%. To further study the impact mechanism of magnetic fields on premixed combustible gas explosion, the acetylene explosion free radicals reaction process was simulated numerically by Chemkin-Pro software. The chain reactions, rate of products, and sensitivity are analyzed. And the key radical and reaction paths of acetylene explosion are obtained. Combined with the force analysis of magnetic fields on free radicals, it is deduced that magnetic fields change the reaction paths of acetylene to produce carbon dioxide and water, which is the main internal reason for the decrease in explosion parameters. The different free radicals have different molar masses and magnetization.

* 收稿日期: 2021-10-08; 修回日期: 2022-02-12

基金项目: 北京市教委科技计划项目(KM201910017001); 北京市自然科学基金青年项目(2214071)

第一作者: 高建村(1964—), 男, 博士, 教授, gaojiancun@bipt.edu.cn

通信作者: 胡守涛(1986—), 男, 博士, 讲师, hushoutao@bipt.edu.cn

Lorentz force and gradient magnetic field force have stronger effects on small molecular weight free radicals than on large molecular weight free radicals. The calculation shows that the magnetic fields change the trajectory of the free radicals, cause the aggregation of free radicals with the same small molecular weight, and produce a wall effect, which reduces collisions between key free radicals and the rate of elementary reactions, resulting in a decrease of explosion intensity.

Keywords: electromagnetic fields; flame propagation velocity; reaction paths; free radicals; elementary reactions

燃烧和爆炸基元的化学反应过程主要是自由基反应过程, 自由基是磁性物质, 磁场能对自由基产生作用, 从而对燃烧产生一定的影响。很多学者认为磁场能促进甲烷、丙烷、LPG 的燃烧^[1-2]。Kumar 等^[3]和 Agarwal 等^[4]使用圆光栅 Talbot 干涉仪发现梯度向上减小的磁场能促进燃烧, 梯度向上增加的磁场则抑制燃烧, 均匀磁场对火焰的影响可忽略不计。针对磁场影响燃烧的理论 and 动力学研究, Itoh 等^[5]、Kajimoto 等^[6]、Shinoda 等^[7]和 Yamada 等^[8-11]通过 PLIF 测量和数值模拟, 研究了磁场对甲烷燃烧火焰中 $\cdot\text{OH}$ 自由基的分布, 发现磁场对 $\cdot\text{OH}$ 自由基的作用力最大并使 $\cdot\text{OH}$ 自由基聚集。高建村等^[12]研究发现, 磁性金属阻隔防爆材料比非磁性金属阻隔防爆材料对丙烷爆炸具有更明显的抑制效果, 还发现在相同填充密度下, 非磁性金属阻隔防爆材料对乙炔爆炸具有促进作用^[13], 与对烷烃气体爆炸的影响效果相反。

乙炔作为最简单的炔烃分子, 含有 $\text{C}\equiv\text{C}$ 叁键, 有很高的化学反应活性, 在当量浓度下最小点火能量可低至 0.02 mJ, 安全间隙也比烷烃气体小。乙炔爆炸是自由基反应, $\cdot\text{O}+\text{C}_2\text{H}_2$ 是乙炔氧化的第一步, 会生成 H 、 HCCO 、 CH_2 和 CO 等^[14]。Bastin 等^[15]用分子束质谱仪测量了乙炔爆炸产物, 也会生成 C_2H 、 C_2H_3 、 C_4H_2 、 C_4H_3 、 C_4H_4 、 C_4H_5 、 CH_2O 和 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ 。 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_4 等物质产生自由基的第一步都是脱去一个 $\cdot\text{H}$, 生成 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{C}_2\text{H}_5$ 、 $\cdot\text{C}_3\text{H}_7$ 、 $\cdot\text{C}_2\text{H}_3$ 。 C_2H_2 产生自由基的第一步也是脱去一个 $\cdot\text{H}$, 生成 C_2H , $\text{C}_2\text{H}_2+\text{e}=\cdot\text{C}_2\text{H}+\cdot\text{H}$ 是剧烈反应, 这已被 Winter 等^[16]用实验和理论证实。 $\cdot\text{C}_2\text{H}$ 是乙炔爆炸反应的重要中间体, 发生光解时会产生大量的 $\cdot\text{C}_2\text{H}$ ^[17]。McKee 等^[18]和 Smith 等^[19]实验研究了 $\text{OH}+\text{C}_2\text{H}_2$ 的反应速率并理论计算了此基元反应的压力、温度、焓变等热力学和动力学数据, 证明此基元反应很容易被激发。Hiraoka 等^[20]用热解质谱和红外光谱研究低温下 H 原子和固态 C_2 碳氢化合物的反应, 发现固态 C_2 碳氢化合物与 H 原子反应速率由高到低的顺序为: C_2H_4 、 C_2H_2 、 C_2H_6 。

Yang 等^[21]发现磁场对丙烷爆炸具有一定的抑制效应。为了进一步研究磁场影响气体爆炸的特征, 本文中实验测量当量浓度乙炔爆炸火焰的传播速度和爆炸瞬态压力, 并通过数值模拟研究磁场对乙炔爆炸反应自由基链式反应过程的影响, 探究磁场影响乙炔爆炸的机理。

1 实验系统

实验系统由实验管道、磁场装置、爆速测量系统、瞬态压力采集装置、气体分配系统和点火装置组成, 系统的示意图如图 1 所示。

该实验管道由自主设计加工, 管道长 1 000 mm、内径 100 mm、厚 6 mm, 由非金属耐压材料制成, 配有爆破片等安全附件。磁场装置由 3 对并联磁极和电压调节器组成, 可通过调节电压控制磁场强度。磁场为直流电磁场, 低电压下形成的较低磁场强度为 0.03 T, 高电压下形成的较高磁场强度为 0.33 T。

爆速测量系统由高精度爆速仪、光纤传感器和固定调节器组成。光纤传感器为感光全反射元件。固定调节器为固定和调节光纤传感器位置的元件。实验管道上有 3 个光纤传感器, 爆速仪通过 2 个光纤传感器接受光信号的时间差得到爆炸火焰传播速度, 可以测量两段距离的爆炸火焰传播速度。瞬态压力采集装置由 Kistler-211B3 传感器、采集装置和电脑组成。管道上有 3 个压力传感器, 位置和光纤传感器上下相对。第 1 个传感器距离管道左端水平距离为 300 mm, 相邻传感器距离均为 300 mm。气体分配系统包括气瓶、阀门、真空泵和循环泵。点火装置包括点火头和点火仪, 点火能量为 500 mJ。

具体步骤如下: 利用真空泵使管道呈负压状态, 压力表显示压力在 5 min 内没有变化, 表明管道气密性完好; 利用负压注入计算当量体积的乙炔, 补足空气至常压; 利用循环泵循环管道内的气体, 再静置使其充分混合均匀; 设置爆速仪和压力采集器至待测量状态; 打开电压调节器, 添加磁场; 打开点火器待爆炸结束后, 收集爆炸火焰传播速度和压力数据, 将尾气进行无害化处理。

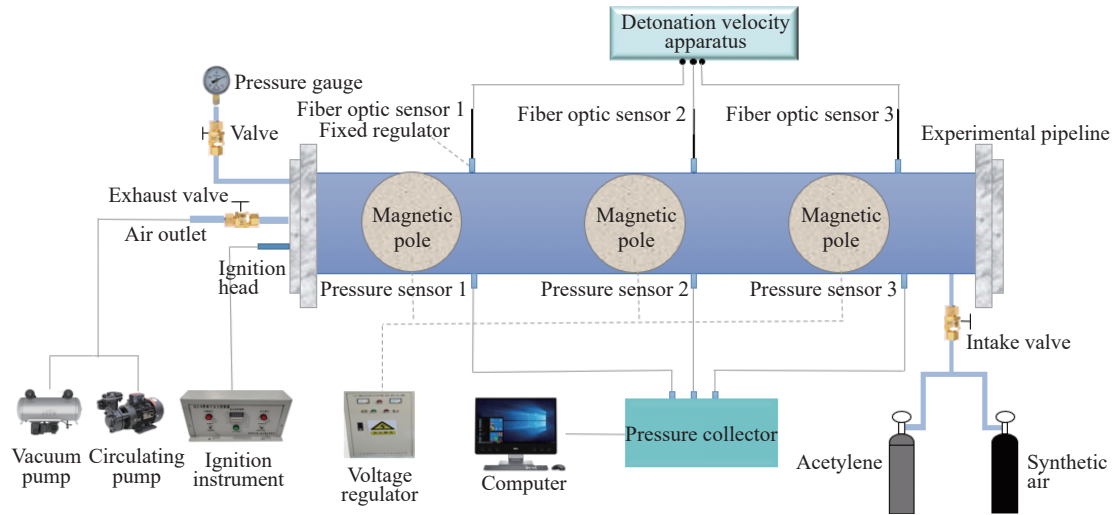


图 1 电磁场下预混气体爆炸实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of gas explosion experiment device under electromagnetic field

2 结果分析

2.1 实验结果与分析

2.1.1 压力分析

为了保证实验的可重复性, 每组爆炸实验重复 3 次, 实验误差不超过 1%。不同条件下乙炔/空气爆炸压力曲线如图 2 所示, 爆炸压力上升速率和最大压力峰值如图 3 所示。

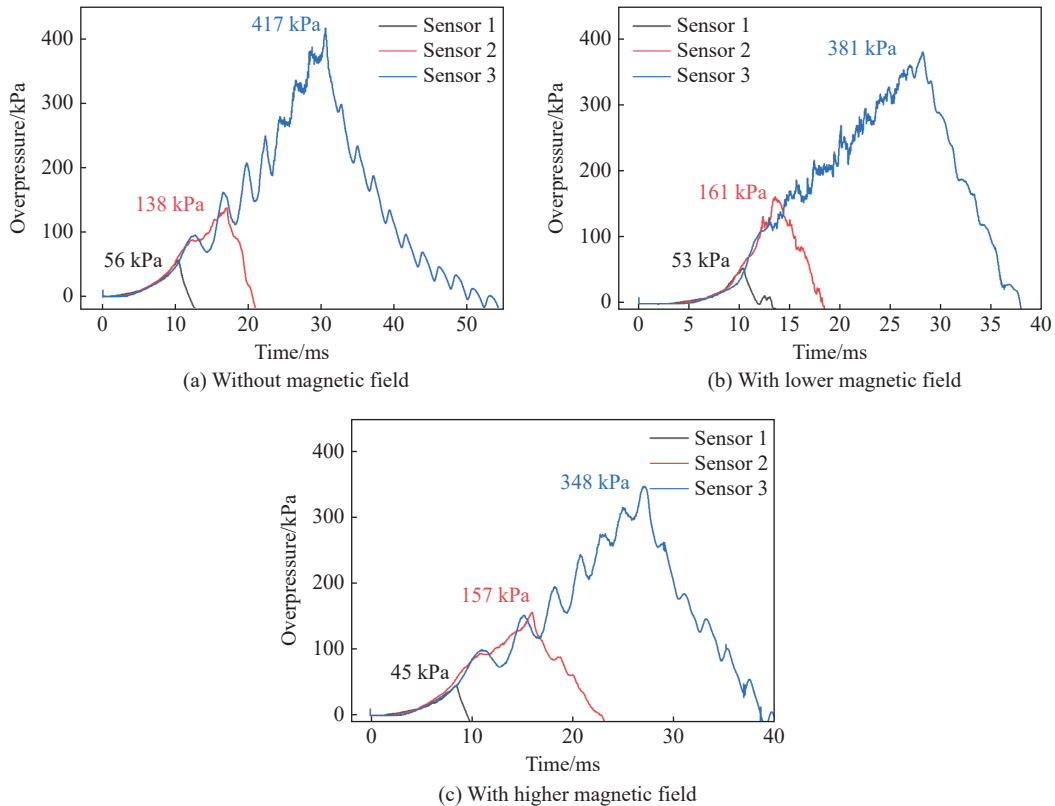


图 2 不同磁场强度下乙炔/空气的爆炸压力

Fig. 2 Explosion pressures of C_2H_2/air under different magnetic fields strengths

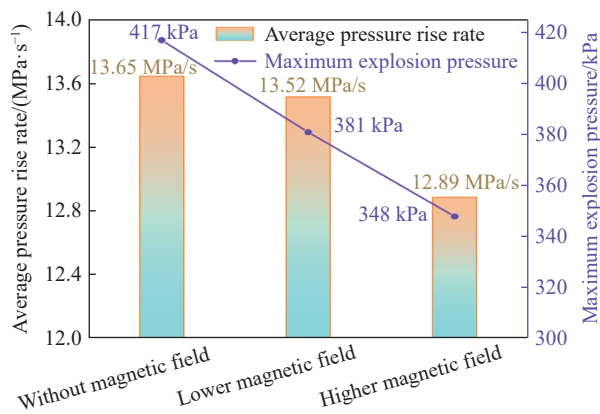


图 3 平均压力上升速率和最大压力对比图

Fig. 3 Average pressure rise rate and maximum explosion pressure

2.1.2 爆炸火焰传播速度分析

把光纤传感器 1~2 之间的管段定义为第 1 段, 光纤传感器 2~3 之间的管段定义为第 2 段。瞬态压力和爆炸火焰传播速度是同时测量的, 实验重复 3 次, 爆速仪测得不同条件下乙炔/空气爆炸火焰传播速度和火焰平均传播速度如表 1~3 所示。

表 1 无磁场时乙炔/空气的爆炸火焰传播速度

Table 1 Flame propagation velocity of C₂H₂/air explosion without a magnetic field

实验	光纤传感器	距离/mm	时间/ μ s	速度/(m·s ⁻¹)	平均速度/(m·s ⁻¹)
1	1~2	300	9945.93	30.16	81.64
	2~3	300	2253.58	133.12	
2	1~2	300	9893.27	30.32	80.97
	2~3	300	2279.23	131.62	
3	1~2	300	9369.14	32.02	98.51
	2~3	300	1818.18	165.00	

表 2 较低磁场强度下乙炔/空气的爆炸火焰传播速度

Table 2 Flame propagation velocity of C₂H₂/air explosion under lower magnetic field strength

实验	光纤传感器	距离/mm	时间/ μ s	速度/(m·s ⁻¹)	平均速度/(m·s ⁻¹)
1	1~2	300	7955.45	37.71	53.02
	2~3	300	4390.46	68.33	
2	1~2	300	7874.02	38.10	52.80
	2~3	300	4444.26	67.50	
3	1~2	300	8002.13	37.49	53.64
	2~3	300	4298.61	69.79	

取爆速仪测得的 3 组实验数据的平均值分析, 如图 4 所示。

从图 4 可知, 加入磁场后, 第 1 段火焰传播速度提高, 第 2 段火焰传播速度降低, 随着磁场强度的增大, 第 1 段火焰传播速度不断提高, 第 2 段火焰传播速度不断降低。与无磁场情况相比, 在 0.03 T 磁场强度下, 第 1 段火焰传播速度提高了 6.94 m/s, 第 2 段火焰传播速度降低了 74.71 m/s。在 0.33 T 磁场强度下, 第 1 段火焰传播速度提高了 32.42 m/s, 第 2 段火焰传播速度降低了 119.07 m/s。随着磁场强度的增

由图 2 可知, 最大爆炸压力是评价爆炸强度的重要参数, 压力传感器 1~2 所测得的压力峰值比压力传感器 3 测得的要小得多, 因此, 选择压力传感器 3 的压力数据进行分析。与无磁场相比, 磁场强度为 0.03 T 时, 最大爆炸压力降低了 8.63%, 磁场强度为 0.33 T 时, 最大爆炸压力降低了 16.55%。由图 3 可知, 磁场强度能减缓乙炔爆炸压力上升速率, 在 0.03 T 磁场强度下, 爆炸压力上升速率降低了 0.13 MPa/s, 在磁场强度为 0.33 T 时, 爆炸压力上升速率降低了 0.76 MPa/s。不同磁场强度对乙炔爆炸抑制效果不同, 随着磁场强度从 0.03 T 增加到 0.33 T, 对爆炸压力和爆炸压力上升速率的抑制作用也逐渐增大。

加, 整体火焰平均传播速度逐渐降低。在 0.03 T 磁场强度下, 火焰平均传播速度降低了 38.94%, 在 0.33 T 磁场强度下, 火焰平均传播速度降低了 49.62%。沿着火焰传播方向, 磁场对乙炔/空气爆炸火焰传播速度先促进后抑制, 抑制效果远大于促进效果, 磁场对爆炸火焰整体呈现抑制作用。

表 3 较高磁场强度下乙炔/空气的爆炸火焰传播速度

实验	光纤传感器	距离/mm	时间/ μ s	速度/(m·s ⁻¹)	平均速度/(m·s ⁻¹)
1	1~2	300	4917.23	61.01	41.81
	2~3	300	13269.07	22.61	
2	1~2	300	4705.88	63.75	43.88
	2~3	300	12494.15	24.01	
3	1~2	300	4558.58	65.81	45.86
	2~3	300	11577.70	25.91	

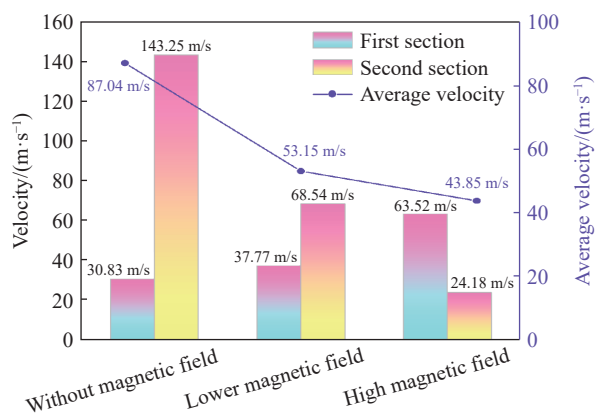


图 4 乙炔/空气爆炸火焰传播速度和平均传播速度

Fig. 4 Flame propagation velocity and average propagation velocity of C₂H₂/air explosion

2.2 数值模拟研究与分析

为了开展更深入的研究, 通过数值模拟研究乙炔爆炸自由基基元反应过程, 解释磁场影响乙炔爆炸更深层的原因。模拟采用 Chemkin-Pro 软件中的封闭式 0-D 均质间歇反应模型, 并设置恒定体积反应器。模拟参数设置见表 4。

表 4 起始参数

Table 4 Initial parameters

C ₂ H ₂ 体积分数/%	N ₂ 体积分数/%	O ₂ 体积分数/%	温度/K	压力/kPa	时间/s
7.7	72.917	19.383	1200	101	0.05

选择王海等^[22]的乙炔燃烧综合动力学机理文件。组分方程为:

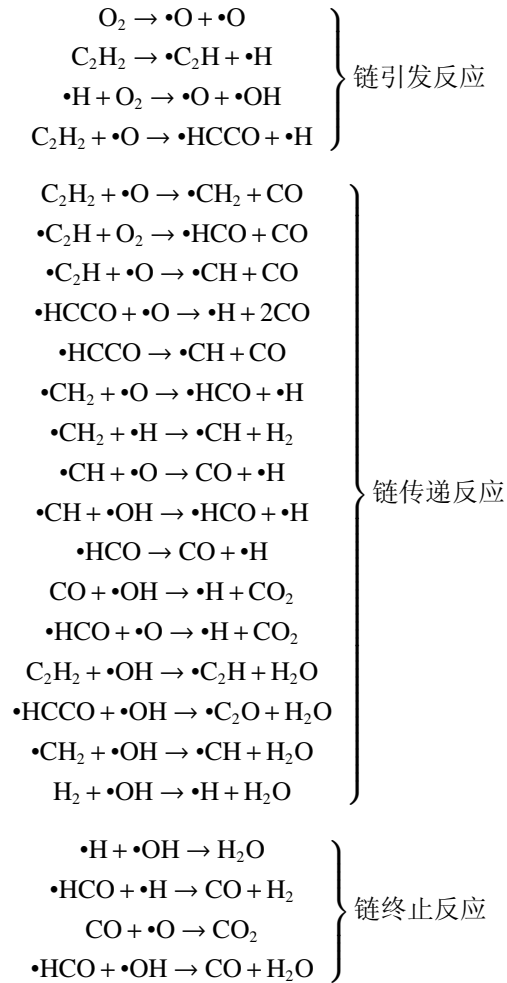
$$\frac{d\omega_i}{dt} = c v_i M_i \quad i = 1, 2, \dots, k_g \quad (1)$$

式中: ω_i 和 M_i 分别为组分 i 的质量分数和相对分子质量, t 和 c 分别为混合物的时间和比热容, K_g 为组分的总数量, v_i 为组分 i 的反应速率。

2.2.1 机理分析

C₂H₂ 爆炸是复杂的链式反应, 最终生成多种产物, 其中 CO₂ 和 H₂O 是最重要的两种产物, 通过

Chemkin-Pro 模拟计算得到 C_2H_2 生成 CO_2 和 H_2O 反应机理如下。



C_2H_2 爆炸反应时, 首先是 O_2 产生 $\cdot O$, 同时, C-H 断裂脱去一个 H, 产生 $\cdot C_2H$ 和 $\cdot H$, $\cdot H$ 和 O_2 产生 $\cdot O$ 和 $\cdot OH$ 。 C_2H_2 和 $\cdot O$ 碰撞生成 $\cdot HCCO$, 都是自由基变多的基元反应。在链传递反应阶段, 主要是 $\cdot H$ 、 $\cdot O$ 、 $\cdot OH$ 、 C_2H_2 、 CO 、 $\cdot HCCO$ 、 $\cdot HCO$ 、 $\cdot C_2H$ 、 $\cdot CH_2$ 、 $\cdot CH$ 之间的碰撞生成其他自由基的基元反应。在链终止反应阶段, 主要是生成 CO 、 CO_2 、 H_2O 的自由基销毁的基元反应。

2.2.2 组分的生成速率分析

组分的生成速率分析可以确定每个基元反应对组分的净生成率或组分的总生成/消耗率的影响值, 然后分析组分的主要生成或消耗路径和化学反应过程:

$$C_{ki} = \nu_{ki} q_i \quad (2)$$

$$\nu_{ki} = \nu_{ki}'' - \nu_{ki}' \quad (3)$$

式中: C_{ki} 为基元反应的反应速率; ν_{ki} 为气相反应化学计量系数; q_i 为气相反应速率; 上标''表示正化学计量系数, 上标'表示负化学计量系数。

基元反应的正负值表示 C_2H_2 的生成或消耗。基元反应前面的数字代表 Chemkin-Pro 中每一个基元反应的代号, 反应速率最快的 5 个基元反应如图 5 所示。

从图 5 中可以看出, C_2H_2 与 $\cdot O$ 的主要反应为 R155 反应, 同时也是消耗乙炔最快的基元反应, 生成 $\cdot HCCO$ 和 $\cdot H$; C_2H_2 与 $\cdot O$ 的次要反应为 R156 反应, 生成 $\cdot CH_2$ 和 CO 。 O_2 和 C_2H_2 可以快速生成 $\cdot O$ 、 $\cdot H$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot HCCO$ 、 $\cdot HCO$ 、 $\cdot C_2H$ 、 $\cdot CH_2$ 等自由基。R156 消耗乙炔的速率仅次于 R155, C_2H_2 和 $\cdot OH$ 反应生成 $\cdot C_2H$ 和 H_2O 。R165 在刚开始反应阶段消耗乙炔生成 $\cdot C_4H_2$ 和 $\cdot H$, 随着反应的进行, 温度不断升高, 逆向

反应速率远大于正向反应。R259 是生成乙炔最快的基元反应, $\cdot\text{C}_3\text{H}_2$ 和 $\cdot\text{OH}$ 反应生成 $\cdot\text{HCO}$ 和 C_2H_2 。R159 反应消耗乙炔生成 $\cdot\text{CH}_2$, R165 消耗 $\cdot\text{CH}_2$, 且乙炔都是直接参与反应, 两者可以构成一个链式反应, 更快地消耗乙炔。乙炔的消耗速率与生成速率之比为 98 : 2。

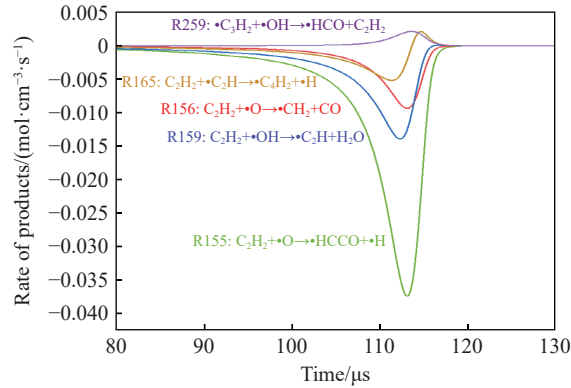


图 5 C_2H_2 的生成速率分析

Fig. 5 Rate of product analysis of C_2H_2

2.2.3 敏感性分析

敏感性分析方程为:

$$\frac{dZ}{dx} = F(\omega, t, a) \quad (4)$$

$$\frac{dv_{l,i}}{dt} = \frac{\partial F_l}{\partial Z} v_{l,i} + \frac{\partial F_l}{\partial a_i} \quad (5)$$

式中: ω 为各组分的质量分数; l 为第 l 种变量; a_i 为第 i 个反应的指前因子。当某反应步对应 a 值发生变化, 会导致某种组分对应浓度的变化。

通过敏感性分析, 选出对 C_2H_2 敏感性影响最大的 6 个基元反应, 敏感性系数的绝对值越大代表此基元反应对 C_2H_2 敏感性影响越大, 敏感性系数为正代表利于 C_2H_2 生成, 敏感性系数为负代表利于消耗 C_2H_2 , 如图 6 所示。

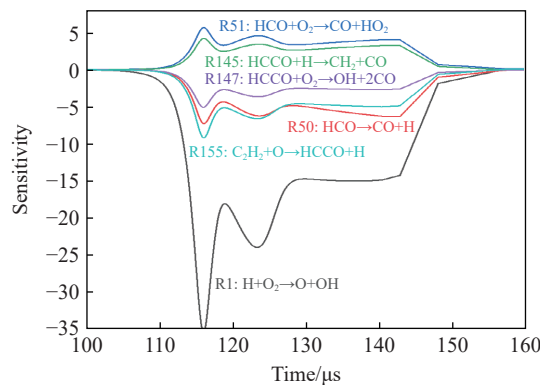


图 6 C_2H_2 的敏感性分析

Fig. 6 Sensitivity analysis of C_2H_2

由图 6 可以看出, 对 C_2H_2 敏感性影响最大的基元反应有 R1、R50、R51、R145、R147 和 R155。某些基元反应并不能直接影响 C_2H_2 的敏感性, 而是通过链式反应间接影响。R1、R50、R147、R155 都是促进 C_2H_2 的消耗, R51、R145 是促进 C_2H_2 的生成。R1 敏感性系数的绝对值最大, 表明基元反应中的 $\cdot\text{O}$ 、

•OH 可以快速消耗 C_2H_2 , 此基元反应对 C_2H_2 浓度变化的影响最大。R50、R51、R145、R147 都是生成 CO 的基元反应, 说明 CO 对 C_2H_2 的浓度影响很大。

3 讨 论

C_2H_2 含有不饱和 $C \equiv C$ 键, 结构不稳定, 很容易被破坏。Oommen 等^[23] 提出磁场能够改变碳氢化合物分子的结合能, 削弱了分子之间的结合。在乙炔爆炸过程中, $C-H$ 键更易断裂, 在有磁场时, $C-H$ 键和 $C \equiv C$ 键的断裂加速, $C_2H_2 \rightarrow \cdot C_2H + \cdot H$ 和 $\cdot C_2H + \cdot H \rightarrow \cdot CH + \cdot CH$ 反应速率加快。 $C-H$ 键和 $C \equiv C$ 键的断裂会释放出巨大的能量, 对爆炸反应起推动作用, 所以在反应初期会促进火焰的传播速度。磁场强度越大, 键的断裂速度越快, 所以, 在最高磁场强度下, 第 1 段火焰的传播速度比在最低磁场强度下更快。

爆炸反应过程中会产生大量自由基, 自由基的孤对电子具有顺磁性。当大量自由基存在时, 自由基磁矩方向处于无序排列状态, 不具有宏观磁性, 当外加磁场时, 磁矩沿磁场方向有序排列, 表现出宏观自由基被磁化。根据电子自旋共振波谱原理, 自由基之间存在电子能阶差, 改变外磁场强度, 孤对电子就在两个能阶间运动。存在外加磁场时, 自由基主要受梯度磁场力^[10] 和洛伦兹力^[24-25] 的作用, 自由基运动轨迹会发生改变。

自由基的孤对电子自旋会产生磁场, 成为一个小磁体, 其磁矩如下:

$$\mu_s = g_e \mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (6)$$

式中: g_e 为朗德因子, μ_B 为玻尔磁子, S 为电子总自旋量子数, 与孤对电子数有关。

磁化率表征物质的磁场特征, 通常用 χ 表示, 由 Curie 定律可得:

$$\chi_i = \frac{N_A g_e^2 \mu_B^2 S(S+1) \mu_0}{3kTm_i} \quad (7)$$

式中: 下标 i 代表组分, N_A 为阿伏伽德罗常数, μ_0 为真空磁导率, k 为玻尔兹曼常数, T 为温度, m 为摩尔质量。

磁化强度是描述磁介质磁化状态的物理矢量, 磁化强度越大, 磁场对其作用力也越大, 磁化强度通常用 M 表示:

$$M = \chi_i H \quad (8)$$

式中: H 为外磁场强度。

由式(6)可知, 不同的自由基孤对电子数不同, 磁矩也不同。存在外加磁场时, 磁矩方向沿磁场方向排列, 受到磁场的作用力。由式(7)可知, 自由基孤对电子数和摩尔质量不同, 磁化率和磁化强度也不同, 摩尔质量越大, 磁化率越小。由式(8)可知, 磁化强度与磁化率和磁场强度呈正相关。磁场强度越大, 磁化强度也越大。在相同磁场强度下, 梯度磁场力和洛伦兹力对这些 $\cdot H$ 、 $\cdot O$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot CH_2$ 小分子量自由基比对 $\cdot HCCO$ 、 $\cdot HCO$ 、 $\cdot C_2H$ 大分子量自由基作用更显著。磁场改变了这些自由基的运动轨迹, 这些自由基参与的基元反应速率也会改变。磁场使 $\cdot OH$ 发生聚集, 运动轨迹和速度发生改变, 这一现象被实验测量和理论计算所证实^[5-11]。磁场可能使其他同种小分子量自由基聚集, 自由基碰撞面积减少, 减少了不同种关键自由基之间的碰撞, 参与的基元反应速率降低。小分子量的自由基也可能更容易被吸引到管壁, 产生器壁效应。 C_2H_2 爆炸生成很多产物, CO_2 和 H_2O 是最主要的产物, 根据敏感性分析, C_2H_2 对 CO 生成影响很大, 根据反应机理分析, CO_2 主要是由 $CO + \cdot OH \rightarrow \cdot H + CO_2$ 、 $CO + \cdot O \rightarrow CO_2$ 生成。因此, 分析 CO 产物更具有代表性。磁场下 C_2H_2 生成 CO 和 H_2O 反应路径变化如图 7~8 所示, 线段的粗细代表基元反应速率快慢, 线段越粗, 基元反应速率越快。

从图 7~8 可以看出, $\cdot H$ 、 $\cdot O$ 、 $\cdot OH$ 、 $\cdot CH$ 、 $\cdot CH_2$ 等这些小分子量自由基受到磁场力作用, 所参与的基元反应速率降低。 $\cdot C_2H \rightarrow \cdot CH$ 、 $\cdot CH_2 \rightarrow \cdot CH$ 、 $\cdot HCCO \rightarrow \cdot CH$ 这些不需要 $\cdot H$ 、 $\cdot O$ 、 $\cdot OH$ 参与的自分解反应不受磁场影响, $\cdot CH \rightarrow CO$ 、 $\cdot CH \rightarrow HCO$ 、 $HCO \rightarrow CO$ 和 H_2O 、 $\cdot CH_2 \rightarrow CO$ 和 H_2O 、 $\cdot C_2H \rightarrow CO$ 和 H_2O 、 $\cdot HCCO \rightarrow CO$ 和 H_2O 的基元反应中有 $\cdot H$ 、 $\cdot O$ 、 $\cdot OH$ 参与, 基元反应速率降低。 $\cdot CH$ 的数量没有 $\cdot H$ 、 $\cdot O$ 、 $\cdot OH$ 等自由基的数量多, 一部分 $\cdot CH$ 在磁场中发生聚集, 一部分 $\cdot CH$ 产生器壁效应, $\cdot CH$ 参与的基元反

应速率降低, 且 $\cdot\text{CH}$ 数量减少, 甚至不能继续参与链式反应。对于整个爆炸反应, 磁场使整体的链反应速率降低, 导致压力和爆炸火焰传播速度降低。

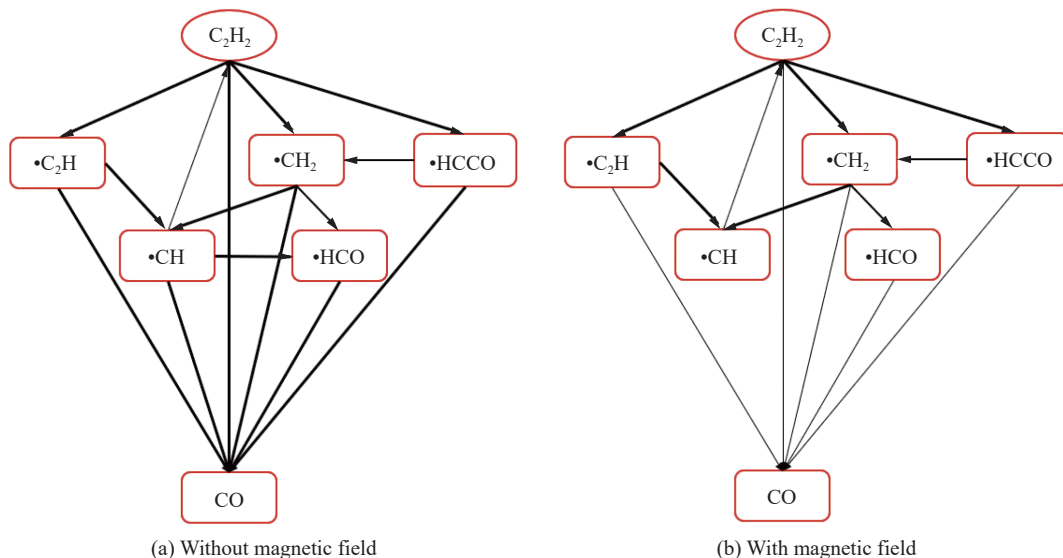


图 7 有无磁场时 C_2H_2 生成 CO 的反应路径变化

Fig. 7 Changes in reaction path to produce CO from C_2H_2 due to magnetic field

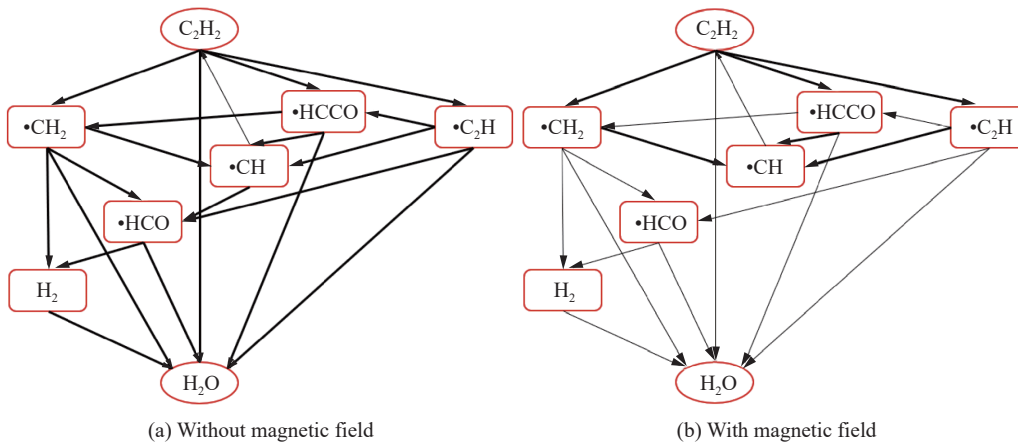


图 8 有无磁场时 C_2H_2 生成 H_2O 的反应路径变化

Fig. 8 Changes in reaction path to produce H_2O from C_2H_2 due to magnetic field

4 结 论

(1) 外加磁场对气体爆炸自由基反应具有明显的影响, 磁场能降低乙炔气体爆炸压力和爆炸压力上升速率, 对乙炔气体爆炸呈现抑制作用。在较低磁场强度下, 最大爆炸压力降低了 8.63%, 爆炸压力上升速率减小了 0.13 MPa/s; 在较高磁场强度下, 最大爆炸压力降低了 16.55%, 爆炸压力上升速率减小了 0.76 MPa/s, 实验证明, 磁场强度越大, 抑制效果越明显。

(2) 沿火焰传播方向, 磁场对气体爆炸火焰传播速度是先促进后抑制的效果, 抑制效果大于促进效果。在较低磁场强度下, 火焰平均传播速度降低了 38.94%; 在较高磁场强度下, 火焰平均传播速度降低了 49.62%。

(3) 磁场会改变乙炔爆炸反应的路径。不同自由基受到的磁场作用力因磁化强度不同而不同, 磁化

强度与分子量成反比, 分子量越大, 受到的磁场作用力越小; 不同分子量的自由基在磁场作用力的影响下, 运动轨迹会发生变化, 同种自由基相互聚集, 不同种类自由基相互脱离, 自由基碰撞几率减小, 关键自由基参与的基元反应速率降低, 最终影响气体爆炸特征。这种效应还需要进一步实验验证。

参考文献:

- [1] REVANTH A V, MALAIKANNAN G, MALHOTRA V. On the effect of repulsive magnetic field on partially premixed flames [J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 912(4): 042020. DOI: 10.1088/1757-899X/912/4/042020.
- [2] OOMMEN L P, NARAYANAPPA K G, VIJAYALAKSHMI S K. Experimental analysis of synergetic effect of part-cooled exhaust gas recirculation on magnetic field-assisted combustion of liquefied petroleum gas [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020, 45(11): 9187–9196. DOI: 10.1007/s13369-020-04696-z.
- [3] KUMAR M, AGARWAL S, KUMAR V, et al. Experimental investigation on butane diffusion flames under the influence of magnetic field by using digital speckle pattern interferometry [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(9): 2450–2460. DOI: 10.1364/AO.54.002450.
- [4] AGARWAL S, KUMAR M, SHAKHER C. Experimental investigation of the effect of magnetic field on temperature and temperature profile of diffusion flame using circular grating Talbot interferometer [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2015, 68: 214–221. DOI: 10.1016/J.OPTLASENG.2015.01.004.
- [5] ITOH S, SHINODA M, KITAGAWA K, et al. Spatially resolved elemental analysis of a hydrogen-air diffusion flame by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) [J]. *Microchemical Journal*, 2001, 70(2): 143–152. DOI: 10.1016/S0026-265X(01)00107-2.
- [6] KAJIMOTO T, YAMADA E, SHINODA M, et al. Dependence of magnetically induced change in OH distribution in a methane-air premixed flame on equivalence ratio [J]. *Combustion Science and Technology*, 2003, 175(9): 1611–1623. DOI: 10.1080/00102200302369.
- [7] SHINODA M, YAMADA E, KAJIMOTO T, et al. Mechanism of magnetic field effect on OH density distribution in a methane-air premixed jet flame [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 277–284. DOI: 10.1016/J.PROCI.2004.07.006.
- [8] YAMADA E, KITABAYASHI N, HAYASHI A K, et al. Mechanism of high-pressure hydrogen auto-ignition when spouting into air [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2011, 36(3): 2560–2566. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2010.05.011.
- [9] YAMADA E, SHINODA M, YAMASHITA H, et al. Experimental and numerical analyses of magnetic effect on OH radical distribution in a hydrogen-oxygen diffusion flame [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 135(4): 365–379. DOI: 10.1016/J.COMBUSTFLAME.2003.08.005.
- [10] YAMADA E, SHINODA M, YAMASHITA H, et al. Numerical analysis of a hydrogen-oxygen diffusion flame in vertical or horizontal gradient of magnetic field [J]. *Combustion Science and Technology*, 2002, 174(9): 149–164. DOI: 10.1080/713713079.
- [11] YAMADA E, SHINODA M, YAMASHITA H, et al. Influence of four kinds of gradient magnetic fields on hydrogen-oxygen flame [J]. *AIAA Journal*, 2003, 41(8): 1535–1541. DOI: 10.2514/2.2104.
- [12] 高建村, 王乐, 胡守涛, 等. 不同磁性金属丝对丙烷爆炸反应抑制机理研究 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2020, 16(7): 125–130. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2020.07.020.
GAO J C, WANG L, HU S T, et al. Study on inhibition mechanism of different magnetic metal wires on propane explosion [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2020, 16(7): 125–130. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2020.07.020.
- [13] ZHOU S Y, GAO J C, LUO Z M, et al. Effects of mesh aluminium alloy and aluminium velvet on the explosion of H₂/air, CH₄/air and C₂H₂/air mixtures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(27): 14871–14880. DOI: 10.1016/J.IJHYDENE.2021.01.200.
- [14] 左俊祥. 反应体系 HCl+OH 与 O+C₂H₂ 的势能面及动力学理论研究 [D]. 南京: 南京大学, 2019.
ZUO J X. Theoretical studies of potential energy surfaces and dynamics for the HCl+OH and O+C₂H₂ reaction systems[D]. Nanjing: Nanjing University, 2019.
- [15] BASTIN E, DELFAU J L, REUILLON M, et al. Experimental and computational investigation of the structure of a sooting

- C₂H₂-O₂-Ar flame [J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1989, 22(1): 313–322. DOI: 10.1016/S0082-0784(89)80037-2.
- [16] WINTER J, BERNDT J, HONG S H, et al. Dust formation in Ar/CH₄ and Ar/C₂H₂ plasmas [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2009, 18(3): 034010. DOI: 10.1088/0963-0252/18/3/034010.
- [17] SANDER R K, TIEE J J, QUICK C R, et al. Quenching of C₂H emission produced by vacuum ultraviolet photolysis of acetylene [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1988, 89(6): 3495–3501. DOI: 10.1063/1.454920.
- [18] MCKEE K W, BLITZ M A, CLEARY P A, et al. Experimental and master equation study of the kinetics of OH+C₂H₂: temperature dependence of the limiting high pressure and pressure dependent rate coefficients [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111(19): 4043–4055. DOI: 10.1021/JP067594Y.
- [19] SMITH I W M, ZELLINE R. Rate measurements of reactions of OH by resonance absorption. Part 2. —Reactions of OH with CO, C₂H₄ and C₂H₂ [J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1973, 69: 1617–1627. DOI: 10.1039/F29736901617.
- [20] HIRAOKA K, TAKAYAMA T, EUCHI A, et al. Study of the reactions of H and D atoms with solid C₂H₂, C₂H₄, and C₂H₆ at cryogenic temperatures [J]. *The Astrophysical Journal*, 2000, 532(2): 1029–1037. DOI: 10.1086/308612.
- [21] YANG X G, HU S T, WANG L, et al. Effect of magnetic field on dynamics of 5% propane/air premixed gases [J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, 1948: 012133. DOI: 10.1088/1742-6596/1948/1/012133.
- [22] WANG H, YOU X Q, JOSHI AV, et al. USC mech version II. High-temperature combustion reaction model of H₂/CO/C₁-C₄ compounds[DB/OL]. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm.2007.
- [23] OOMMEN L P, KUMAR G N. A study on the effect of magnetic field on the properties and combustion of hydrocarbon fuels [J]. *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development (IJMPERD)*, 2019, 9(3): 89–98. DOI: 10.24247/IJMPERDJUN20199.
- [24] AOKI T. Radical emissions and butane diffusion flames exposed to uniform magnetic fields encircled by magnetic gradient fields [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1990, 29(5R): 952–957. DOI: 10.1143/JJAP.29.952.
- [25] MIZUTANI Y, FUCHIHATA M, OHKURA Y. Pre-mixed laminar flames in a uniform magnetic field [J]. *Combustion and flame*, 2001, 125(1/2): 1071–1073. DOI: 10.1016/S0010-2180(00)00244-3.

(责任编辑 曾月蓉)