

DOI: 10.11883/bzycj-2022-0120

三元可燃混合气体爆炸极限实验及预测方法*

宁也¹, 何萌², 祁畅¹, 陈昇², 闫兴清¹, 喻健良¹

(1. 大连理工大学化工学院, 辽宁 大连 116024;

2. 中国特种设备检测研究院炼油与化工装备风险防控国家市场监督管理总局技术创新中心, 北京 100029)

摘要: 为了控制并预防原油的储存及输运过程中挥发气体造成的安全风险, 在 20 L 球形爆炸容器内开展了由原油中挥发轻烃 CH_4 、 C_3H_8 和 C_2H_4 构成的三元可燃混合气体的爆炸极限实验, 提出并验证了基于 Le Chatelier 定律及 Chemkin 模拟的一维层流预混火焰模型预测三元可燃混合气体爆炸极限的方法。结果表明, 三元可燃混合气体爆炸极限始终位于 3 种纯组分的爆炸极限内, 随着某一纯组分增加呈现出接近其爆炸极限的趋势。3 种纯组分对爆炸上限的影响要强于对爆炸下限的影响, 其中 C_2H_4 对三元可燃混合气体爆炸上限影响尤为显著。两种预测方法的预测结果均与实验规律性一致。Le Chatelier 定律预测混合气体爆炸下限较准确, 但对爆炸上限的预测随着 C_2H_4 的增加偏差增大, 修正后偏差明显减小; Chemkin 预测爆炸下限虽存在一定偏差, 但在实验偏差的允许范围内, 可作为一种预测三元可燃混合气体爆炸下限的新方法。

关键词: 三元可燃混合气体; 爆炸极限; Chemkin; Le Chatelier 定律

中图分类号: O389; X932

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Experiment and prediction methods on the explosion limit of the ternary flammable gas mixture

NING Ye¹, HE Meng², QI Chang¹, CHEN Sheng², YAN Xingqing¹, YU Jianliang¹

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China;

2. Technology Innovation Center of Risk Prevention and Control of Refining and Chemical Equipment for State Market Regulation, China Special Equipment Inspection and Research Institute, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to control and prevent the safety risks caused by volatile gases during the storage and transportation of crude oil, the explosion limit of the ternary flammable gas mixture composed of volatile light hydrocarbons including CH_4 , C_3H_8 and C_2H_4 in crude oil was experimentally investigated in a 20 L spherical explosive device. The experiment was carried out at 20 °C and 0.1 MPa, and the method of partial pressure was used to distribute the gases. Taking the rise of pressure over 5% as the criterion for explosion, each group of the experiments was repeated three times. Methods for predicting the explosion limit of the ternary flammable gas mixture based on Le Chatelier's law and the model of one-dimensional laminar premixed flame in Chemkin are proposed, and the reliability of these two methods is verified by the experiment. The results show that the explosion limit of the ternary flammable gas mixture is always within the explosion limit of these three pure components, which tends to approach the explosion limit of a certain pure component with its increase. The influence of the three pure components on the upper explosion limit is more pronounced than on the lower explosion limit, and the effect of C_2H_4 on the upper explosion limit is particularly obvious compared with the other two pure components. Both methods of prediction are highly consistent with the experimental regularity. The prediction of the lower explosion limit by Le Chatelier's law is

* 收稿日期: 2022-03-28; 修回日期: 2022-07-22

基金项目: 国家自然科学基金(52174167); 国家重点研发计划(2019YFC0810902);
中国特种设备检测研究院二级学科建设基金(2021XKTD004)

第一作者: 宁也(1997—), 女, 硕士研究生, ningye@mail.dlut.edu.cn

通信作者: 陈昇(1987—), 男, 博士, 高级工程师, chensheng_csei@163.com

relatively accurate. However, the deviation of the upper explosion limit increases with the raise of C_2H_4 due to its special characteristics of combustion, and the deviation decreases significantly after the correction of Le Chatelier's law. Although the prediction of the lower explosion limit by Chemkin, which predicts the lower explosion limit by calculating the laminar burning velocity near the lower explosion limit, displays a certain deviation, it is within the allowable range of experimental deviations. Therefore, it can be used as a new method to predict the lower explosion limit of the ternary flammable gas mixtures, but the model of one-dimensional laminar premixed flame is not suitable for the prediction on the upper explosion limit.

Keywords: ternary flammable gas mixture; explosion limit; Chemkin; Le Chatelier's law

在原油运输及存储环境内,原油中存在部分组分如 CH_4 、 C_3H_8 、 C_2H_4 等会逐渐挥发,与空气混合形成可爆混合物,容易引发爆炸事故^[1-2]。为了预防及控制此类事故,必须获知原油挥发气的爆炸极限。目前研究人员对纯介质的爆炸极限开展了广泛的研究,明确了爆炸极限的影响因素,获得了常见可爆介质的爆炸极限。Cashdollar 等^[3]在静止和湍流 2 种条件下,采用不同点火源测定了不同实验装置内 CH_4 、 C_3H_8 和 H_2 等纯介质的爆炸极限。喻健良等^[4]考察了温度和压力对爆炸极限的影响,确定了在高温高压下 C_2H_6 在氧气中的爆炸极限。Van den Schoor 等^[5]测定了多种纯介质如 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_2H_4 等的爆炸上限,总结了温度、压力和碳原子数对爆炸极限的影响。Li 等^[6]提出了一种扩展的绝热温度法,预测了 CH_4 、 C_3H_8 和 C_2H_4 等纯介质的爆炸下限,并验证了该预测方法的可靠性。

原油挥发气是由不同种类纯介质构成的多元介质。虽然近年来对多元介质爆炸极限开展了研究,但研究实例相对有限。Dupont 等^[7]测定了不同初始温度下具有一定湿度的合成沼气的爆炸极限。Luo 等^[8]研究了 (0~2)% 的 C_3H_8 对 CH_4 爆炸极限的影响,认为 C_3H_8 的增加促进了 CH_4 的爆炸。任常兴等^[9]利用不同实验装置测定了家用液化石油气的爆炸极限,发现爆炸上限存在较大的差异性。同时,也有研究人员提出了预测多元介质爆炸极限的经验方法。Tong 等^[10]通过理论计算得到了矿井内混合气体的爆炸极限,并认为其与混合物中不同组分的比例有关。Kondo 等^[11]测定了由 CH_4 、 C_3H_8 等烃类燃料构成的多元混合物的爆炸极限,通过 Le Chatelier 定律得到的爆炸上限预测结果与实验值相差较大,改进后二者差距明显降低。Mashuga 等^[12]采用 1200 K 的绝热火焰温度法和 Le Chatelier 定律预测了 CH_4/C_2H_4 的爆炸极限,但爆炸上限部分预测结果偏低且与实验数据的一致性较差。Hu 等^[13]基于热力学理论预测了 $CH_4/CO_2/O_2$ 的爆炸极限,得到的爆炸上限预测值比实验值平均高 10.7%。但通过近年来研究发现,各种预测方法得到的一些多元介质爆炸上限与实验值偏差较大。因此,对特定的多元混合介质必须首先通过实验验证预测方法的可靠性,然后才能利用预测方法对爆炸极限进行预测。

原油挥发气的主要成分是 CH_4 、 C_3H_8 和 C_2H_4 。调研发现,目前还缺少这三元可燃介质混合物的爆炸极限数据,采用现有预测方法预测这三元可燃混合气体爆炸极限的可靠性也未知。基于此,本文中通过实验方法研究不同组分比例下 CH_4 、 C_3H_8 和 C_2H_4 混合气体的爆炸极限,验证 2 种三元可燃混合气体爆炸极限预测方法的可靠性,以期为原料的储存及输运安全提供参考。

1 实验装置

实验装置如图 1 所示,主要包括 20 L 球形爆炸容器、配气系统、点火系统、数据采集与控制系统。

20 L 球形爆炸容器内径为 366.8 mm、外径为 396.8 mm、厚度为 30 mm。容器材料选用 15CrMoR,设计压力为 35 MPa。容器外焊接管路,连接压力传感器、热电偶等设备,点火电极端法兰与容器主体间采用八角垫片密封。点火源为镍铬合金电热丝,点火时长为 2 s。采用的高频动态压力传感器的测量范围为 0~2 MPa,响应频率为 100 kHz。

采用分压法配置由 CH_4 、 C_3H_8 和 C_2H_4 构成的可爆混合气体与空气的混合物。对可爆介质混合物,设定 CH_4 体积分数为 x , C_3H_8 和 C_2H_4 气体的体积分数之和为 $1-x$, C_3H_8 和 C_2H_4 气体的体积分数之比为 y ,其中 x 分别为 5%、20%、35%、50%、65%、80% 和 95%; y 分别为 1:3、1:2、1:1 和 2:1。实验在室内环境温度 20 °C 下进行:首先,利用真空泵使 20 L 球形爆炸容器内部呈近似真空状态;然后,通入以

分压法计算得到对应可燃气体的压力;最后,通入干空气使球内压力达到 0.1 MPa。为保证气体均匀混合,配气后静置 10 min,再进行点火操作。

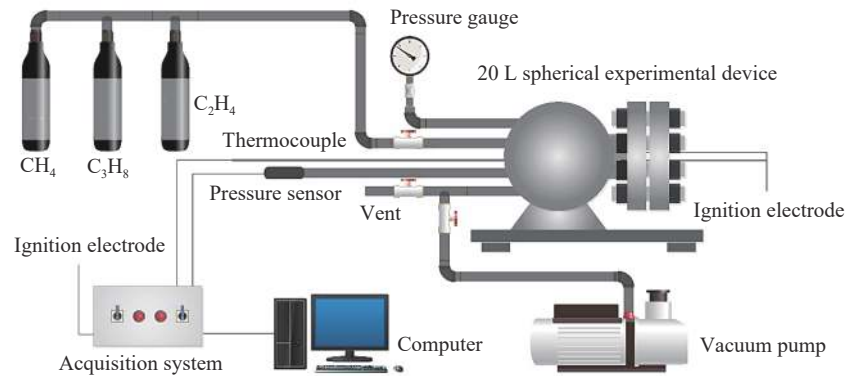


图 1 实验系统图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

依据 BS EN 1839—2017^[14] 和 GB/T 12474—2008^[15] 标准,以压力跃升超过 5% 为发生爆炸的判据,每组实验重复 3 次。以体积分数梯度 0.2% 逐次开展每组实验,直至测得能发生爆炸的最低(高)体积分数和不发生爆炸的最高(低)体积分数,二者取平均值即为三元可燃混合气体的爆炸极限。以 CH₄ 为例,通过实验确定其爆炸上限,如图 2 所示。CH₄ 体积分数为 15.8% 时未发生爆炸,CH₄ 体积分数为 16.0% 发生爆炸,则 CH₄ 爆炸上限取二者平均值为 15.9%。

在上述装置内测量了纯介质的爆炸极限,结果如表 1 所示,并列出了一些文献的参考结果。由于影响爆炸极限的因素众多^[16-18],因此不同测量装置及方法测量的结果不太相同,但本装置测量结果与文献数据的偏差不大,验证了本装置的可靠性。

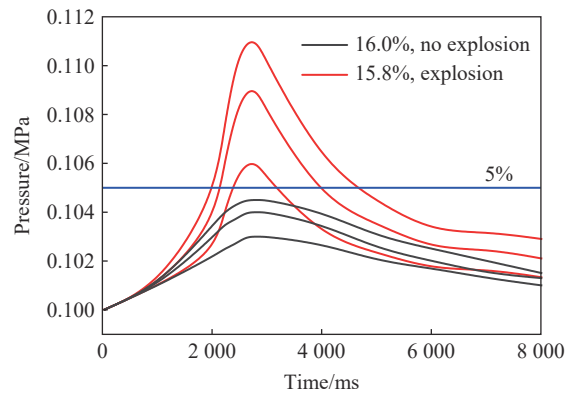


图 2 CH₄ 爆炸上限的实验测定

Fig. 2 Experimental upper explosion limits of CH₄

表 1 气体爆炸极限

Table 1 The explosion limit of gases

实验装置或来源	CH ₄ 体积分数/%		C ₃ H ₈ 体积分数/%		C ₂ H ₄ 体积分数/%	
	爆炸下限	爆炸上限	爆炸下限	爆炸上限	爆炸下限	爆炸上限
封闭圆柱体 ^[19]	5.25	15.80	2.09	10.09	2.81	30.61
MSDS ^[9]	5.30	15.00	2.10	9.50	2.70	36.00
12 L 球形玻璃容器 ^[11]	4.90	15.80	2.03	10.00	2.74	31.50
50.8 mm 管上传播 ^[20]	5.30	15.00	2.20	9.50	3.10	32.00
本文中 20 L 球形爆炸容器	4.90	15.90	2.10	10.90	2.70	35.90

2 结果分析及讨论

2.1 爆炸下限

不同 C₃H₈/C₂H₄ 体积分数比下混合气体爆炸下限实验结果如图 3 所示。可以看出,混合气体爆炸下

限随着 CH_4 体积分数增大呈现出逐渐上升的趋势, 即逐渐接近 CH_4 的爆炸下限。 CH_4 体积分数一定的情况下, 混合气体爆炸下限会随着 $\text{C}_3\text{H}_8/\text{C}_2\text{H}_4$ 体积分数比的增大而略微降低, 但总体差异不大, 最多相差 0.4%。

实验结果表明, 无论可燃混合气体组分比例如何变化, 三元可燃混合气体的爆炸下限始终位于 3 种气体爆炸下限的范围内, 并且随着某一组分体积分数的增加逐渐呈现接近其爆炸下限的趋势。以 CH_4 为三元可燃混合气体的主体进行分析, C_3H_8 、 C_2H_4 的爆炸下限均比 CH_4 低, 二者的加入提高了分子之间的碰撞频率, 加剧了化学反应, 使得混合气体更容易发生爆炸, 爆炸下限随着 CH_4 体积分数的下降而降低。

Le Chatelier 定律可用于预测混合气体爆炸极限, 下面将对 Le Chatelier 定律预测三元可燃混合气体爆炸下限进行可靠性评估。Le Chatelier 定律预测爆炸下限公式如下:

$$\frac{1}{L} = \frac{V_{\text{CH}_4}}{L_{\text{CH}_4}} + \frac{V_{\text{C}_3\text{H}_8}}{L_{\text{C}_3\text{H}_8}} + \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_4}}{L_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (1)$$

式中: L 为三元可燃混合气体爆炸下限的 Le Chatelier 定律预测值, L_i 为对应可燃气体在本实验装置内测得的爆炸下限, V_i 为对应可燃气体的体积分数。

Le Chatelier 定律爆炸下限预测结果与实验结果的对比如图 4 所示。可以看出, 三元可燃混合气体爆炸下限的实验结果散点紧密分布于 Le Chatelier 定律预测结果的拟合曲线周围, 说明预测值比较准确。Le Chatelier 定律预测结果随 CH_4 体积分数增大呈现出爆炸下限逐渐上升的规律, 与实验规律始终保持一致。

火焰传播速度低是导致火焰熄灭的原因, 随着可燃气体体积分数逐渐下降至爆炸下限以下, 层流火焰速度也会下降至火焰允许传播的最低速度以下, 从而导致火焰停止传播^[21-22]。Jaimes 等^[23] 提出可以采用 Chemkin 中的一维层流预混火焰模型可计算二元混合气体层流火焰速度, 模拟自由传播的火焰, 从而得到二元混合气体爆炸下限。

Chemkin 预测爆炸下限的具体方法如下: (1) 在 Chemkin 内建立一维层流预混火焰模型, 以模拟层流火焰传播过程; (2) 选取包含 111 种物质和 784 组反应且适用于研究混合物的动力学及热化学行为的 USC 2.0 模型, 运行并完成预处理过程; (3) 输入燃料混合物的种类及比例, 氧化剂为只包含氮气氧气比为 3.76 : 1 的空气, 设置初始温度 298 K, 初始压力 0.1 MPa; (4) 通过改变混合气体化学当量比得到火焰传播最低和火焰停止传播最高的化学当量比, 计算所得混合气体体积分数的平均值即为其爆炸下限, 得到 Chemkin 模拟爆炸下限预测结果与实验结果对比如图 5 所示。可以看出, 三元可燃混合气体爆炸下限的 Chemkin 预测结果拟合曲线基本分布于相应的实验结果散点上方, 呈现的变化趋势与实验规律基本一致。

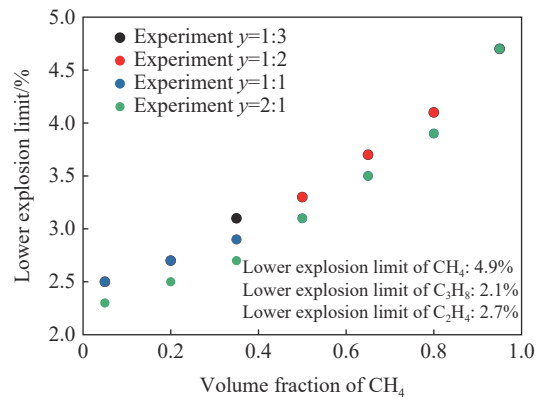


图 3 爆炸下限实验结果

Fig. 3 Experimental results of the lower explosion limit

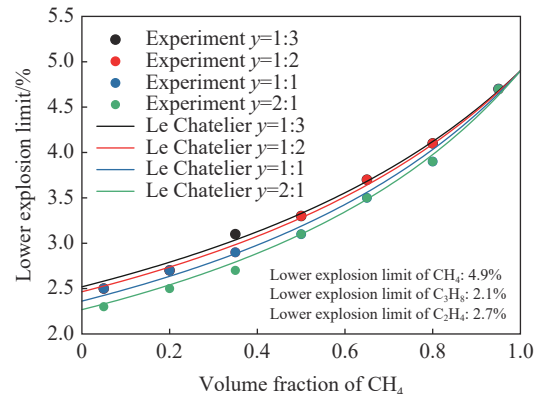


图 4 爆炸下限 Le Chatelier 定律预测结果与实验结果对比

Fig. 4 The lower explosion limits predicted by Le Chatelier's law with experimental results

三元可燃混合气体爆炸下限 Chemkin 预测值略高于实验值, 分析主要原因如下: 一维层流预混火焰模型基于对爆炸下限附近层流燃烧速度的计算来预测爆炸下限, 计算的层流燃烧速度比实际情况大, 导致 Chemkin 预测的爆炸下限偏高; 爆炸下限受多种因素影响, 而 Chemkin 模拟采用的一维层流预混火焰模型与实验装置的容器尺寸、形状均不一致, 且实验测定爆炸下限相较于预测存在一定的热量损失; Chemkin 模拟预测爆炸下限数值也与选取机理有关, 不同机理的选取会导致爆炸下限预测值有些许区别, 模拟选取的机理与实际实验情况也会存在不同从而导致预测结果的差异。

2.2 爆炸上限

不同 C_3H_8 和 C_2H_4 体积分数之比的混合气体爆炸上限实验结果如图 6 所示。随着 CH_4 增加, 爆炸上限逐渐呈现接近 CH_4 的爆炸上限的趋势, 这与其爆炸下限变化规律相似。但不同的是, 这一逐渐接近 CH_4 的爆炸上限的趋势可逐渐上升, 也可逐渐下降, 这取决于 C_3H_8 和 C_2H_4 的体积分数之比。 CH_4 体积分数一定时, 爆炸上限随着 C_3H_8 和 C_2H_4 体积分数之比的升高而降低, 即逐渐接近 C_3H_8 爆炸上限, 反之则升高, 即逐渐接近 C_2H_4 爆炸上限。其中由于 C_2H_4 爆炸上限与其余 2 种气体相比较, 因此 C_2H_4 占比越多, 混合气体爆炸上限越高且变化幅度越大, 最高相差 9%。

实验结果表明, 无论可燃混合气体组分比

例如何变化, 爆炸上限始终位于 3 种气体爆炸上限的范围内, 并且随着某一气体体积分数增加逐渐呈现接近其爆炸上限的趋势, 与混合气体爆炸下限的实验规律相同。但是 3 种可燃气体对爆炸上限的影响相对于其对爆炸下限的影响要更明显, 且 C_2H_4 对爆炸上限的影响尤为突出。

以 CH_4 作为三元可燃混合气体的主体分析爆炸上限变化明显的原因: C_2H_4 爆炸上限相对于 CH_4 明显提升, Wang 等^[24] 通过实验认为随着 C_2H_4 的增加, CH_4 的火焰传播速度也逐渐增加, 即 C_2H_4 的加入促进了 CH_4 的燃烧。与 CH_4 同属饱和碳氢化合物的 C_3H_8 可以基本忽略碳原子数对燃烧特性的影响, 二者具有相似的燃烧特性和火焰传播速度, 爆炸上限差值不大。而烯烃的火焰传播速度一般高于烷烃, 即 C_2H_4 的火焰传播速度高于 C_3H_8 和 CH_4 ^[25]。在 CH_4 内同时加入 C_3H_8 、 C_2H_4 会导致不同分子之间的碰撞频率加快, 火焰传播速度有所提升; 与此同时不饱和烯烃 C_2H_4 中的 $C=C$ 在燃烧中容易断裂释放热量, 使自由基大幅增加并逐渐扩散^[26], 进一步增强了火焰传播, 促进了爆炸反应, 从而导致混合气体爆炸上限的明显变化。

对 Le Chatelier 定律预测三元可燃混合气体爆炸上限进行可靠性评估。Le Chatelier 定律预测爆炸上限公式如下:

$$\frac{1}{U} = \frac{V_{CH_4}}{U_{CH_4}} + \frac{V_{C_3H_8}}{U_{C_3H_8}} + \frac{V_{C_2H_4}}{U_{C_2H_4}} \quad (2)$$

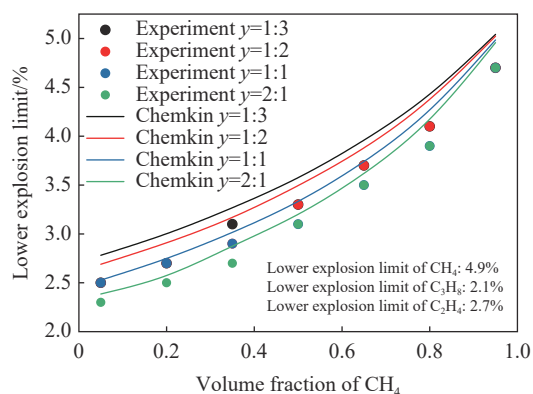


图 5 爆炸下限 Chemkin 预测结果与实验结果对比

Fig. 5 The lower explosion limits predicted by Chemkin with experimental results

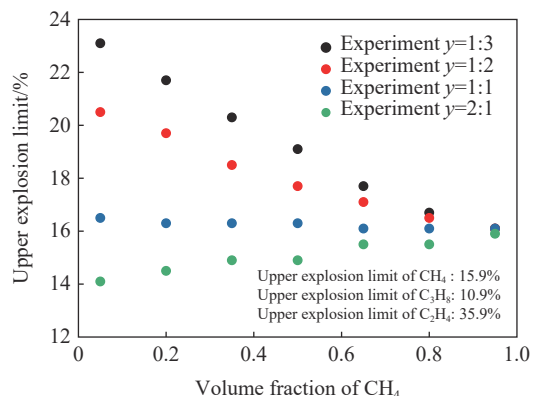


图 6 爆炸上限实验结果

Fig. 6 Experimental results of the upper explosion limit

式中: U 为三元可燃混合气体爆炸上限的 Le Chatelier 定律预测值, U_i 为对应气体在本实验装置内测得的爆炸上限。

Le Chatelier 定律爆炸上限预测结果与实验结果的对比如图 7 所示。可以看出, 三元可燃混合气体爆炸上限预测结果的规律性与实验的规律性基本相似, 但与爆炸下限相比, 随着 C_2H_4 占比增加, 实验结果散点明显开始逐渐偏离预测曲线。这是由于 C_2H_4 的燃烧特性具有与 CH_4 、 C_3H_8 不同的特殊性, 自身实际爆炸上限远高于 CH_4 和 C_3H_8 的, 其生成焓为正, 同时伴随着爆炸分解的倾向, 导致混合气体实际爆炸上限会比预测结果高^[27]。

在 Chemkin 内利用相同模型和机理对混合气体爆炸上限进行预测, 由于一维层流预混火焰模型是基于对爆炸上限附近层流燃烧速度的计算来预测爆炸上限, 计算的层流燃烧速度较实际偏高, 导致预测值过低, 与实验结果差异较大。因此, 该模型并不适用于对三元可燃混合气体爆炸上限的预测。

2.3 预测偏差分析

虽然基于 Le Chatelier 定律及 Chemkin 模拟的三元可燃混合气体爆炸极限规律性与实验结果一致, 但预测值与实验值还存在一定的偏差, 需要通过计算绝对偏差(α)、相对偏差(γ)、平均绝对偏差(α_A)和平均相对偏差(γ_A)进一步分析 2 种预测方法的准确性^[6]。

混合气体爆炸下限的 Le Chatelier 定律及 Chemkin 预测结果分别与实验结果的偏差分析如图 8 所示。运用 Le Chatelier 定律及 Chemkin 一维层流预混火焰模型模拟, 分别得到的三元可燃混合气体爆炸下限结果与实验结果的偏差在允许范围内, 适用于三元可燃混合气体爆炸下限的预测。

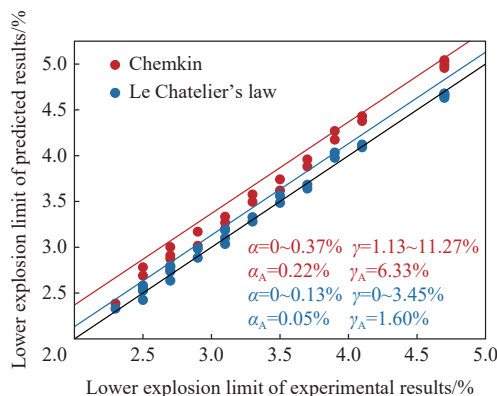


图 8 爆炸下限预测结果与实验结果偏差

Fig. 8 Deviation of the lower explosion limit between predictive results and experimental results

对三元可燃混合气体中不同 C_3H_8 和 C_2H_4 体积分数比下 Le Chatelier 定律爆炸上限进行偏差分析, 如图 9 所示。结果表明, 当 $y=1:3$ 时, 预测结果偏差明显增大。Zhao 等^[19]认为需要对预测二元烃类爆炸上限准确性偏低的 Le Chatelier 定律进行修正, 并通过修改可燃气体体积分数提出相应的 Le Chatelier 定律修正公式。针对 $y=1:3$ 工况下爆炸上限的 Le Chatelier 定律进行修正, 并在 Zhao 等^[19]提出的二元烃类气体修正公式基础上得到三元可燃混合气体修正公式为:

$$\frac{1}{U} = \frac{V_{CH_4}^{\sigma}}{U_{CH_4}} + \frac{V_{C_3H_8}^{\delta}}{U_{C_3H_8}} + \frac{V_{C_2H_4}^{\tau}}{U_{C_2H_4}} \quad (3)$$

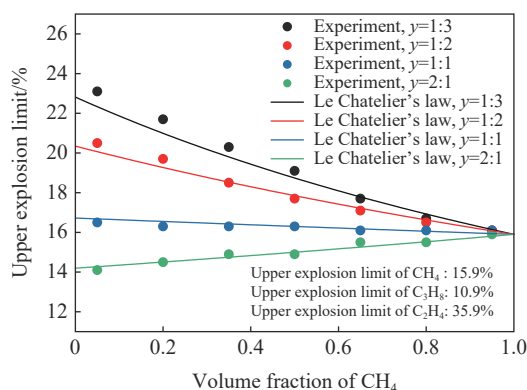


图 7 爆炸上限 Le Chatelier 定律预测结果与实验结果对比

Fig. 7 The upper explosion limits predicted by Le Chatelier's law with experimental results

式中: σ 、 δ 和 τ 分别为 CH_4 、 C_3H_8 和 C_2H_4 的修正系数, 用于修改可燃气体的体积分数从而提高爆炸上限 Le Chatelier 定律预测值的准确性。结合爆炸上限实验结果, 式(3)中的修正系数分别取 $\sigma=1.05$, $\delta=1.09$, $\tau=0.78$, 即得到修正公式:

$$\frac{1}{U} = \frac{V_{\text{CH}_4}^{1.05}}{U_{\text{CH}_4}} + \frac{V_{\text{C}_3\text{H}_8}^{1.09}}{U_{\text{C}_3\text{H}_8}} + \frac{V_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0.78}}{U_{\text{C}_2\text{H}_4}} \quad (4)$$

图 10 所示为修正前后的 Le Chatelier 定律的偏差分析, 修正前最大绝对偏差和相对偏差均在 $y=1:3$ 的情况下取得。修正后 Le Chatelier 定律预测爆炸上限平均绝对偏差降低至 0.13%, 平均相对偏差降低至 0.75%。故可以发现, 在 C_2H_4 占比高的情况下, 对 Le Chatelier 定律进行修正, 会使偏差降低, 预测效果更准确。

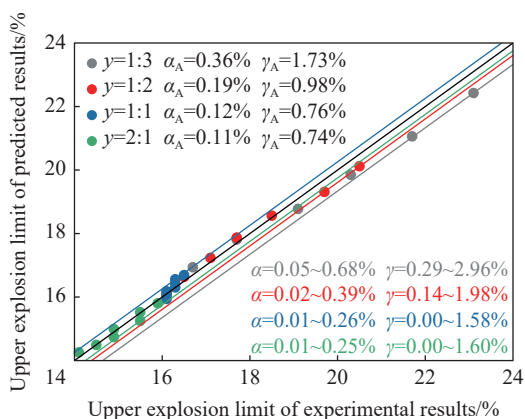


图 9 Le Chatelier 定律预测爆炸上限偏差

Fig. 9 Deviation of predicting the upper explosion limit by Le Chatelier's law

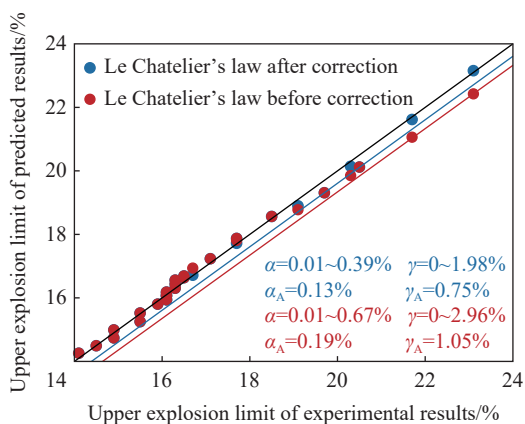


图 10 爆炸上限修正前后偏差

Fig. 10 Deviation of the upper explosion limit before and after correction

3 结 论

(1) 实验研究发现, 三元可燃混合气体的爆炸极限始终在 3 种纯介质的爆炸极限范围内, 且随着混合气体中某一组分数增加, 逐渐呈现出接近该介质爆炸极限的变化趋势。3 种纯介质对混合气体爆炸上限的影响要明显于对爆炸下限的影响, 且 C_2H_4 对爆炸上限的影响更明显。

(2) Le Chatelier 定律预测结果与实验结果保持一致的规律性, 且预测混合气体爆炸下限较准确, 但 C_2H_4 由于其燃烧的特殊性, 其体积分数增加会导致爆炸上限的预测值与实验结果偏差增大。对高

C₂H₄ 体积分数情况下的 Le Chatelier 定律进行修正, 发现修正后的预测结果与实验结果的偏差明显降低, 保证了预测结果的准确性和可靠性。

(3) 基于 Chemkin 模拟一维层流火焰预混模型预测爆炸下限规律性与实验规律性基本相似, 预测值的平均绝对偏差为 0.22 %, 平均相对偏差为 6.33 %, 均处于实验偏差允许范围内, 表明 Chemkin 预测三元可燃混合气体爆炸下限具有较好的可靠性, 可作为实际工程上一种有效的预测三元可燃混合气体爆炸下限的方法, 但该模型由于计算的层流燃烧速度偏高, 不适用于混合气体爆炸上限的预测。

参考文献:

- [1] QIAN H, ZHEN Y L, ZHE Z. Study on evaluation of explosion effects of gas injection wells [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 1051: 962–966. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1051.962.
- [2] 王开伟. 原油码头油气回收系统分析与研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2020: 1–6.
WANG K W. Studies on the oil vapor recovery system of crude oil piers [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2020: 1–6.
- [3] 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. DOI: 10.1016/s0950-4230(99)00037-6.
- [4] 喻健良, 姚福桐, 于小哲, 等. 高温和高压对乙烷在氧气中爆炸极限影响的实验研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2019, 39(12): 17–23. DOI: 10.11883/bzycj-2018-0381.
YU J L, YAO F T, YU X Z, et al. Experimental study on the influence of high temperature and high pressure on the upper limit of explosion of ethane in oxygen [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2019, 39(12): 17–23. DOI: 10.11883/bzycj-2018-0381.
- [5] VAN DEN SCHOOR F, VERPLAETSEN F. The upper explosion limit of lower alkanes and alkenes in air at elevated pressures and temperatures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 128(1): 1–9. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.043.
- [6] LI R Z, LIU Z C, HAN Y Q, et al. Extended adiabatic flame temperature method for lower flammability limits prediction of fuel-air-diluent mixture by nonstoichiometric equation and nitrogen equivalent coefficients [J]. *Energy and Fuels*, 2017, 31(1): 351–361. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b02459.
- [7] DUPONT L, ACCORSI A. Explosion characteristics of synthesised biogas at various temperatures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 136(3): 520–525. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.11.105.
- [8] LUO Z M, SU B, WANG T, et al. Effects of propane on the flammability limits and chemical kinetics of methane-air explosions [J]. *Combustion Science and Technology*, 2020, 192(9): 1785–1801. DOI: 10.1080/00102202.2019.1625041.
- [9] 任常兴, 张琰, 赵文胜, 等. 混合气体爆炸性现场测试实验研究 [J]. *中国安全生产科学技术*, 2019, 15(1): 20–25. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2019.01.003.
REN C X, ZHANG Y, ZHAO W S, et al. Experimental study on field test for explosiveness of gas mixture [J]. *Journal of Safety Science and Technology*, 2019, 15(1): 20–25. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2019.01.003.
- [10] TONG M M, WU G Q, HAO J F, et al. Explosion limits for combustible gases [J]. *Mining Science and Technology*, 2009, 19(2): 182–184. DOI: 10.3969/j.issn.2095-2686.2009.02.009.
- [11] 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.085.
- [12] MASHUGA C V, CROWL D A. Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures [J]. *Process Safety Progress*, 1999, 18(3): 127–134. DOI: 10.1002/prs.680180303.
- [13] HU X, YU Q, SUN N, et al. Experimental study of flammability limits of oxy-methane mixture and calculation based on thermal theory [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(17): 9527–9533. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.03.202.
- [14] Determination of explosion limits of gases and vapours: BS EN 1839-2017 [S]. Brussels: European Committee for Standardisation, 2017.
- [15] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 空气中可燃气体爆炸极限测定方法: GB/T 12474-2008 [S]. 2008.
- [16] 李刚, 李玉峰, 苑春苗. 高温和高压下 CBM 的爆炸极限 [J]. *东北大学学报 (自然科学版)*, 2012, 33(4): 580–583. DOI:

- 10.12068/j.issn.1005-3026.2012.04.030.
- LI G, LI Y F, YUAN C M. Explosion limits of CBM at elevated pressure and temperature [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2012, 33(4): 580–583. DOI: 10.12068/j.issn.1005-3026.2012.04.030.
- [17] 高娜, 张延松, 胡毅亭. 温度、压力对甲烷-空气混合物爆炸极限耦合影响的实验研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2017, 37(3): 453–458. DOI: 10.11883/1001-1455(2017)03-0453-06.
- GAO N, ZHANG Y S, HU Y T. Experimental study on methane-air mixtures explosion limits at normal and elevated initial temperatures and pressures [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2017, 37(3): 453–458. DOI: 10.11883/1001-1455(2017)03-0453-06.
- [18] TAKAHASHI A, URANO Y, TOKUHASHI K, et al. Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 105(1-3): 27–37. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2003.07.002.
- [19] ZHAO F, ROGERS W J, MANNAN M S. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2009, 87(2): 94–104. DOI: 10.1016/j.psep.2008.06.003.
- [20] BERNARD L, GUENTHER V E. 燃气燃烧与瓦斯爆炸 [M]. 3 版. 王方, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2010: 604.
- [21] MASCARENHAS V J, WEBER C N, WESTMORELAND P R. Estimating flammability limits through predicting non-adiabatic laminar flame [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4673–4681. DOI: 10.1016/j.proci.2020.06.026.
- [22] LUO Z M, LIANG H, WANG T, et al. Evaluating the effect of multiple flammable gases on the flammability limit of CH₄: experimental study and theoretical calculation [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146: 369–376. DOI: 10.1016/j.psep.2020.09.023.
- [23] JAIMES D J. Determination of lower flammability limits of mixtures of air and gaseous renewable fuels at elevated temperatures and pressures [D]. Irvine: University of California, 2017: 62–64.
- [24] WANG T, LUO Z M, WEN H, et al. The explosion enhancement of methane-air mixtures by ethylene in a confined chamber [J]. *Energy*, 2021, 214. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119042.
- [25] DAVIS S G, LAW C K. Determination of and fuel structure effects on laminar flame speeds of C-1 to C-8 hydrocarbons [J]. *Combustion Science and Technology*, 1998, 140(1-6): 427–449. DOI: 10.1080/00102209808915781.
- [26] 罗振敏, 杨勇, 程方明, 等. N₂ 和 CO₂ 惰化丙烯爆炸极限参数实验研究 [J]. *化工学报*, 2020, 71(4): 1922–1928. DOI: 10.11949/0438-1157.20191167.
- LUO Z M, YANG Y, CHENG F M, et al. Experimental study on explosion limits parameters of propylene with dilution of nitrogen and carbon dioxide [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(4): 1922–1928. DOI: 10.11949/0438-1157.20191167.
- [27] 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. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.05.035.

(责任编辑 王易难)