

DOI: 10.11883/bzycj-2022-0259

## 磁场效应对甲烷爆炸影响的机理\*

高建村<sup>1,2</sup>, 杨喜港<sup>1</sup>, 王 乐<sup>3</sup>, 洪子金<sup>1</sup>, 胡守涛<sup>1,2</sup>, 李如霞<sup>1</sup>, 孙 谔<sup>4</sup>

(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. 南京理工大学化学学院, 江苏 南京 210094;

4. 北京恒安天诚科技有限公司, 北京 101200)

**摘要:** 为了揭示磁场对甲烷爆炸特征的影响机理, 开展了磁场对甲烷爆炸影响实验, 得出了磁场对甲烷爆炸压力、火焰传播速度、爆炸产物组分及体积分数的影响规律。利用 Chemkin-Pro 软件模拟甲烷爆炸链式反应过程, 得到了甲烷爆炸过程中的关键自由基和基元反应。通过理论计算, 对不同自由基在磁场作用下的受力进行分析, 揭示了磁场对甲烷爆炸的影响机理。研究表明, 磁场能够降低甲烷爆炸压力和火焰传播速度, 降低 CO 和 CO<sub>2</sub> 的生成量, 增加甲烷的残余量; •H、•O、•OH、•CH<sub>3</sub>、•CH<sub>2</sub>O 是甲烷爆炸的关键自由基, 由于•O 的磁化率较高, 被吸引到磁感线密集的区域, •O 与其他自由基的碰撞几率减少, 从而降低•HCO→CO→CO<sub>2</sub> 的链式反应速率, 导致 CO 和 CO<sub>2</sub> 生成量降低, 且甲烷爆炸强度降低。

**关键词:** 磁场; 自由基; 磁化率; 反应路径; 链式反应

中图分类号: O389

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

## On the mechanism of magnetic field effect on methane explosion

GAO Jiancun<sup>1,2</sup>, YANG Xigang<sup>1</sup>, WANG Le<sup>3</sup>, HONG Zijin<sup>1</sup>, HU Shoutao<sup>1,2</sup>, LI Ruxia<sup>1</sup>, SUN Xu<sup>4</sup>

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

2. Beijing Institute of Safety Production Engineering Technology, Beijing 102617, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210094, Jiangsu, China;

4. Beijing Hengan Tiancheng Technology Co., Ltd., Beijing 101200, China)

**Abstract:** To study the effect mechanism of magnetic fields on methane explosion, an experiment was carried out by detonating the premixed gas of methane with the volume fraction of 9.5% and air as the rest constituent in a magnetic fields. Effect patterns of magnetic fields on methane explosion characteristics emerged based on the explosion pressure measured by pressure sensors and flame propagation velocity measured by detonation velocity meter. The gas after explosion was quantitatively sampled by gas sampler, and the volume fraction of reactants and products was detected by flue gas analyzer and gas chromatograph. Thus, the effect patterns of magnetic fields on the volume fraction of methane explosion products and reactants was obtained. The experimental results show that in the magnetic fields, the maximum explosion pressure of methane is decreased by 27.33%, and the explosion pressure rise rate is decreased by 40.96%. Along the flame propagation direction, the magnetic fields first promote and then suppress the flame propagation velocity of methane explosion, and the suppression effect is stronger than the promotion effect. Under the magnetic fields, the average flame propagation velocity of methane explosion is decreased by 16.39%. The volume fraction of reactants and products show obvious differences. The residue of

\* 收稿日期: 2022-07-18; 修回日期: 2022-10-21

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

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

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

methane and oxygen increased by 28.81% and 66.98%, respectively. The production of CO and CO<sub>2</sub> decreased by 20.00% and 12.90%, respectively. Combined with sensitivity analysis, the methane explosion chain reaction process is simulated by the Chemkin-Pro software to derive the key radical and radical reactions in the methane explosion process. The •H, •O, •OH, •CH<sub>3</sub>, •CH<sub>2</sub>O are the key free radicals of methane explosion. Through theoretical calculation, the forces of different free radicals under the action of magnetic fields are analyzed. Combined with the reaction paths analysis, the effect mechanism of magnetic fields on methane explosion was explored. Due to the high magnetic susceptibility of •O, it is attracted to areas with dense magnetic induction line. The collision probability of •O with other free radicals is reduced, thereby reducing the rate of the •HCO→CO→CO<sub>2</sub> chain reaction, resulting in a decrease in the production of CO and CO<sub>2</sub>, which ultimately leads to a decrease in methane explosion intensity.

**Keywords:** magnetic field; free radicals; magnetic susceptibility; reaction paths; chain reaction

气体爆炸是一个十分复杂并极为快速的化学反应过程, 爆炸过程中会产生许多中间产物和瞬间产物, 如分子、自由基, 甚至离子、电子等。化学反应体系中自由基的未成对电子自旋会受到磁场的影响, 进而影响化学反应进程<sup>[1]</sup>, 改变外磁场强度, 孤对电子会在两个能阶间产生能量跳跃<sup>[2]</sup>, 所以磁场对这些中间产物和瞬间产物反应过程会有影响, 以致磁场对气体爆炸及其传播会有影响<sup>[3-4]</sup>。不同的磁场类型对燃烧也会产生不同的效果<sup>[5-6]</sup>, 磁场对气体爆炸也存在一定的影响<sup>[7]</sup>。

磁场对燃烧的影响表现为磁场可以改变燃烧火焰的亮度、高度、温度、涡度和稳定性等。Ramnath 等<sup>[8]</sup>观察到在向上递增的梯度磁场中丙烷扩散火焰高度增加, 向上递减的梯度磁场使火焰高度降低。Pandey 等<sup>[9]</sup>和 Agarwal 等<sup>[10]</sup>用圆光栅干涉术测量了不同磁场类型对火焰高度和温度的影响, 实验结果表明, 在向上递减的磁场中扩散火焰温度升高, 在向上递增的磁场中扩散火焰温度降低。朱秉深<sup>[11]</sup>研究了电磁场对层流火焰中 NO<sub>x</sub> 体积分数的影响, 发现在向上递增的电磁场中层流火焰中 NO<sub>x</sub> 的体积分数降低, 火焰的高度降低、温度升高, 并归结于电磁场减少 N 离子与 O 原子核、O<sub>2</sub> 的碰撞几率, 导致 NO<sub>x</sub> 体积分数降低。磁场对燃烧特征的影响被解释为顺磁性氧气和氧自由基被吸引到磁感线密集的区域, 从而影响燃烧。Kajimoto 等<sup>[12]</sup>和 Yamada 等<sup>[13]</sup>通过 PLIF 测量和数值模拟燃烧过程中 •OH 在磁场中的分布情况, 发现磁场对 •OH 密度的影响比其他自由基影响大, •OH 聚集在火焰燃烧区域, 这是磁场影响燃烧机理研究的重大突破。王骞<sup>[14]</sup>也发现磁浮力对 •OH 作用力最大。在发动机燃爆领域, 磁场可以降低发动机尾气排放和提高发动机燃烧效率。

对磁场在离子型反应和发动机燃爆等领域内发挥作用方面的研究比较深入, 但对气体爆炸影响及机理研究缺乏深入研究。高建村等<sup>[15]</sup>发现铁磁性阻隔防爆材料的抑爆性能明显优于抗磁性阻隔防爆材料。Yang 等<sup>[16]</sup>利用爆速仪测量丙烷爆炸火焰传播速度, 发现与无磁场相比, 在非均匀磁场下 5% 体积分数的丙烷在 1 m 圆柱管道内爆炸火焰传播速度最大降低 1.543 m/s。高建村等<sup>[17]</sup>又进一步研究了不同磁场强度对乙炔爆炸的影响, 发现随着磁场强度增加, 对乙炔爆炸抑制效果增强, 推测磁场通过改变自由基的电子自旋来抑制气体爆炸。

为了研究磁场对甲烷/空气预混气体爆炸特征和爆炸产物体积分数的影响规律, 本文中, 通过设计相应的爆炸实验, 利用 Chemkin-Pro 软件开展数值模拟, 获取爆炸过程中关键自由基, 并对自由基进行磁场作用力分析; 根据实验结果、数值模拟、理论分析探索磁场对甲烷爆炸的影响机理。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及方法

实验采用甲烷和合成空气, 两者体积纯度均为 99.999 9%, 合成空气中 N<sub>2</sub> 的体积分数为 79%, O<sub>2</sub> 的体积分数为 21%。实验系统及方法均为具有自主知识产权的一种利用磁场影响可燃气体爆炸的装置和方法, 实验系统包括实验管道、磁场施加装置、爆速测量系统、压力采集系统、点火系统、气体分配系统等, 实验装置如图 1 所示。

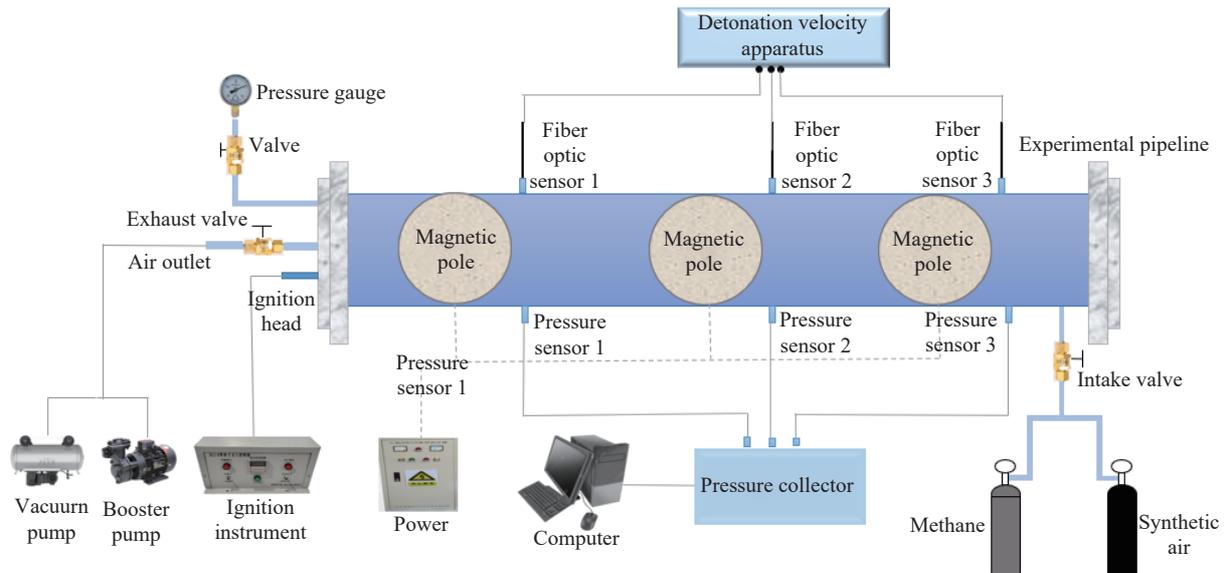


图 1 磁场影响可燃气体爆炸实验装置

Fig. 1 Experimental apparatus for combustible gas explosion affected by magnetic fields

实验管道为圆柱形管道,长 1000 mm,内径 100 mm,壁厚 6 mm,由非金属耐压材料制成,配有爆破片等安全附件。磁场施加装置由 3 对并联磁极和电源组成,磁场类型为直流非均匀电磁场,磁场强度由特斯拉计测量,管道中心的磁场强度为 0.20 T,管道上端的磁场强度为 0.33 T。爆速测量系统由 OZM 高精度多段式爆速仪和光纤传感器组成。光纤传感器为感光全反射元件,爆速仪根据相邻光纤传感器接收光信号的时间差测量火焰传播速度。实验管道设置 3 个光纤传感器,可测量两段距离的火焰传播速度。第 1 个光纤传感器距离实验管道最左端轴向距离 300 mm,第 2 个光纤传感器在第 1 个光纤传感器右侧轴向距离 300 mm,第 3 个光纤传感器位于第 2 个光纤传感器右侧轴向距离 300 mm。压力采集系统由德国 Dewe 压力采集器、采集软件和瑞士 Kistler-211B3 压力传感器组成。实验管道设置 3 个压力传感器,压力传感器的位置与光纤传感器上下相对。点火系统由点火头和点火仪组成,点火能量为 500 mJ,点火头在管道最左端的中央。气体分配系统由冲压泵和真空泵组成,可用于抽取管道负压、吹出管道爆炸尾气、循环管道内气体等。

## 1.2 实验过程

实验步骤如下:确保装置气密性完好,利用真空泵使管道呈负压状态,利用负压注入计算当量体积的甲烷,补足合成空气至常压。利用循环泵循环管道内气体,再静置使其充分混合均匀,形成甲烷/空气预混气体。设置爆速仪和压力采集器至待测量状态。打开电磁场装置电源,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。并用气体采样器定量抽取 500 mL 爆炸后气体,将气体采样器的气体注入泰德拉标准采样袋中。之后将苏玛罐与出气口相连,在管道另一端的进气口连接氩气气袋,苏玛罐是真空环境,可以直接抽取管道内气体。采用气相色谱仪检测泰德拉标准采样袋内气体中甲烷的体积分数,采用德图 350 烟气分析仪测定苏玛罐内气体中氧气、一氧化碳和二氧化碳的体积分数。泰德拉标准采样袋和苏玛罐均由 PONY 谱尼测试集团提供,将收集产物后的泰德拉标准采样袋和苏玛罐送到 PONY 谱尼测试集团对其组分和体积分数进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磁场对爆炸压力的影响

无磁场和有磁场下 9.5% 体积分数的甲烷爆炸压力变化曲线如图 2 所示。最左端的异常信号为点火时引起的压力波动。每组实验重复 3 次,确保实验结果误差不超过 1%。

由图 2 可知, 从点火信号开始, 无磁场情况下 3 个压力传感器分别测得爆炸压力峰值为 47、79、161 kPa。在磁场作用下 3 个压力传感器分别测得爆炸压力峰值为 43、67、117 kPa。最大爆炸压力是评价爆炸强度的重要参数, 压力传感器所 1 和 2 测得的压力峰值比传感器 3 测得的要小得多, 因此, 选择传感器 3 的压力数据进行分析。在有无磁场下甲烷爆炸最大压力曲线和爆炸压力上升速率如图 3 所示。

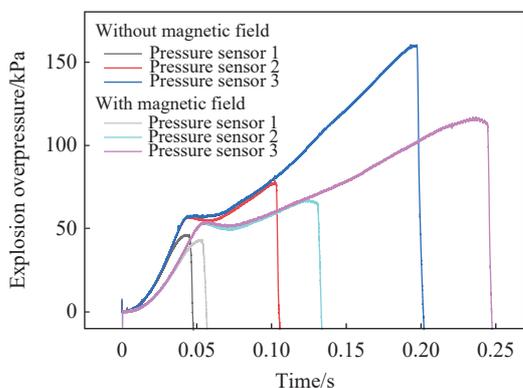


图 2 不同条件下甲烷爆炸压力曲线

Fig. 2 Explosion pressure of methane under different conditions

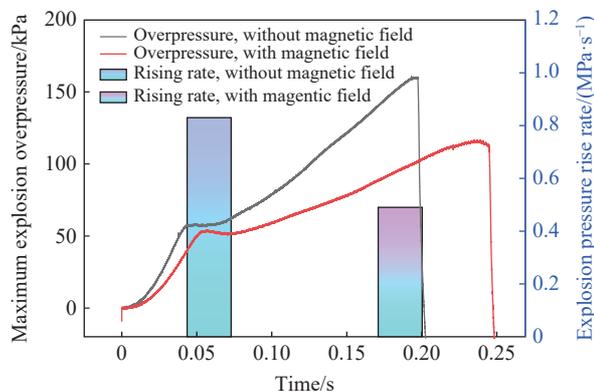


图 3 甲烷爆炸的最大爆炸压力和爆炸压力上升速率

Fig. 3 Maximum explosion pressure and explosion pressure rise rate of methane explosion

从图 3 可以看出, 从点火信号开始, 无磁场情况下甲烷最大爆炸压力为 161 kPa, 冲击波到达最大压力峰值时间为 0.19 s, 爆炸压力上升速率为 0.85 MPa/s。在磁场下甲烷的最大爆炸压力为 117 kPa, 冲击波到达最大压力峰值时间为 0.24 s, 爆炸压力上升速率为 0.49 MPa/s。与无磁场相比, 在磁场作用下甲烷最大爆炸压力下降 27.33%, 爆炸压力上升速率降低 42.35%。磁场可降低甲烷爆炸压力和爆炸压力上升速率, 延长冲击波传播时间。

## 2.2 磁场对爆炸火焰传播速度的影响

把光纤传感器 1 和 2 之间的管段定义为第 1 段, 光纤传感器 2 和 3 之间的管段定义为第 2 段。每段距离均为 300 mm。光纤传感器的精度为 0.01  $\mu\text{s}$ 。实验重复 3 次, 爆速仪测得无磁场和磁场下 9.5%体积分数的甲烷爆炸火焰传播速度和火焰平均传播速度如图 4 所示。

由图 4 可知, 沿着火焰传播方向, 磁场对甲烷爆炸火焰传播速度呈现先促进后抑制的作用。与无磁场相比, 在磁场作用下甲烷第 1 段爆炸火焰传播速度提高了 0.3244 m/s, 随着爆炸进行, 火焰传播速度越来越高, 第 2 段火焰传播速度降低了 1.3088 m/s。磁场对第 1 段爆炸火焰传播速度促进 31.93%, 对第 2 段火焰传播速度抑制 26.73%。磁场可以增大燃料分子间的间隙, 削弱分子间的联系, 因此, 磁场先促进甲烷爆炸火焰传播速度。爆炸是大量自由基的快速反应, 自由基拥有孤对电子, 是顺磁性粒子, 会受磁场影响, 随着爆炸反应进行, 自由基受磁场作用力影响越来越大, 最终磁场抑制甲烷爆炸。

从整体来看, 与无磁场相比, 在磁场作用下甲烷爆炸火焰平均传播速度减小 0.5212 m/s, 降低 16.39%。磁场总体上降低了甲烷的爆炸火焰传播速度。

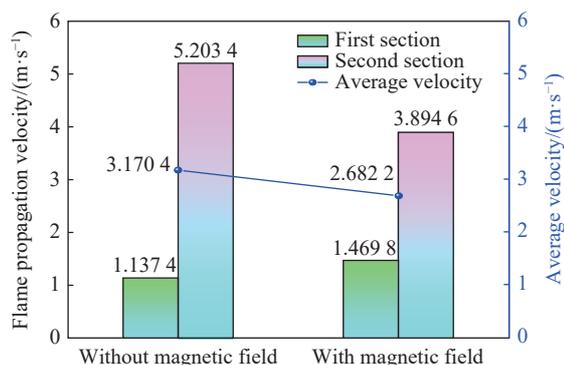


图 4 火焰传播速度和火焰平均传播速度

Fig. 4 Explosion flame propagation velocity and flame average propagation velocity

### 2.3 磁场对爆炸产物影响

根据可燃气体爆炸产物分析可以倒推爆炸机理<sup>[18]</sup>, 控制无磁场和有磁场下的起始反应物不变, 对爆炸后气体进行取样分析, 检测爆炸后气体中甲烷、氧气、一氧化碳和二氧化碳的体积分数。氧气、一氧化碳和二氧化碳用烟气分析仪测定<sup>[19]</sup>, 甲烷用气相色谱仪测定。无磁场和有磁场下爆炸产物中各组分的体积分数如表 1 所示。图 5 给出了分别在有/无磁场的情形下, 爆炸产物中甲烷、氧气、一氧化碳和二氧化碳的体积分数。

在甲烷爆炸反应中, 甲烷和氧气是反应物, 一氧化碳和二氧化碳是最终生成物。由表 1 和图 5 可知, 与无磁场相比, 在磁场作用下甲烷残余量增加 28.81%, 氧气残余量增加 66.98%, 一氧化碳生成量降低 20.45%, 二氧化碳生成量降低 12.90%。反应物残余量均增加, 生成物体积分数均降低, 这表明磁场抑制甲烷参与的链式反应, 降低一氧化碳和二氧化碳生成量。

### 3 数值模拟甲烷爆炸链式反应过程

为了进行更深入的研究, 选用 Chemkin-Pro 软件模拟甲烷爆炸链式反应过程, 探究磁场抑制甲烷爆炸的深层原因。机理文件选择 Wang 等<sup>[20]</sup> 编制的甲烷机理, 选择封闭式 0-D 均质反应模型和定容能量守恒反应器。表 2 给出了模拟甲烷爆炸的初始参数。

表 2 甲烷爆炸数值模拟初始参数

体积分数/%			温度/K	压力/kPa	时间/s
CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>			
9.500	71.495	19.005	1200	101	0.05

#### 3.1 敏感性分析

敏感性系数是表征敏感性的重要指标, 可以清晰地反映关键中间物质和基元反应对产物生成的促进或抑制作用, 对于解释烷烃气体爆炸机理尤为重要。敏感性系数变化表示产物体积分数也发生变化, 系数越大, 表示产物受到该反应的影响程度越大。敏感性系数为正表示利于产物生成, 反之, 抑制产物生成。将敏感性系数定义为  $\beta$ , 甲烷的敏感性系数变化曲线如图 6 所示。

某些基元反应不能直接影响甲烷, 而是通过链式反应间接影响甲烷。从图 6 可知, R104:  $\cdot\text{CH}_3 + \cdot\text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$  敏感性系数最大且系数为正, 说明 R104 利于甲烷消耗。其余 4 个基元反应的

表 1 甲烷爆炸反应物和产物的体积分数

Table 1 Volume fraction of reactants and products on methane explosion

组分	体积分数/%	
	无磁场	有磁场
甲烷	0.004 7	0.006 1
氧气	1.06	1.77
一氧化碳	0.44	0.35
二氧化碳	0.31	0.27

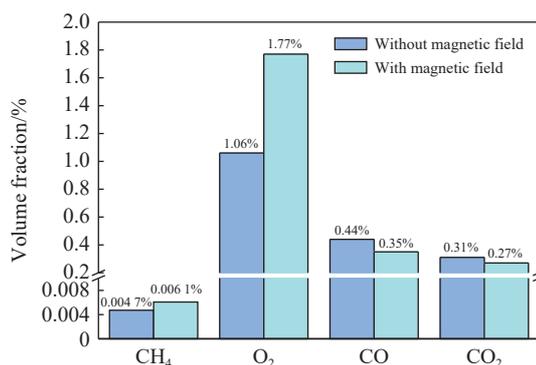


图 5 爆炸产物体积分数

Fig. 5 Volume fraction of explosion products

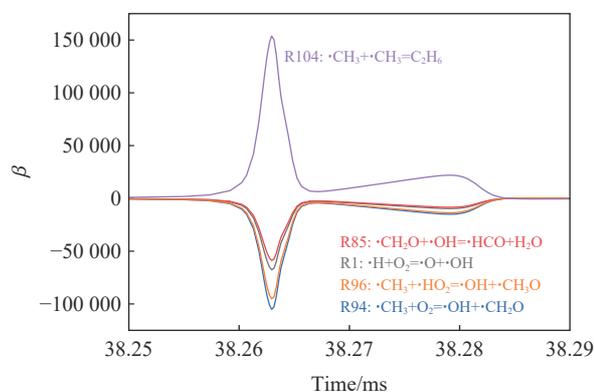


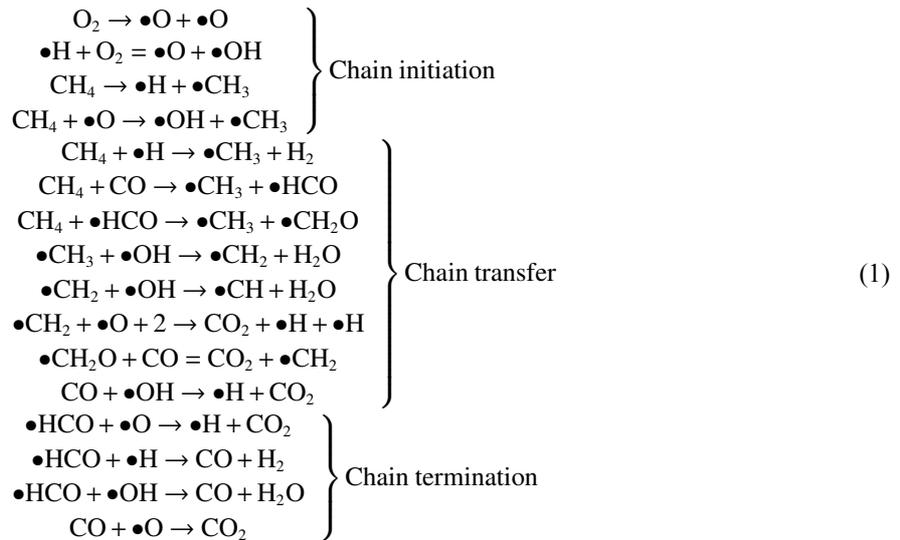
图 6 甲烷的敏感性系数变化曲线

Fig. 6 Methane sensitivity coefficient variation curves

敏感性系数均为负, R94:  $\cdot\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \cdot\text{OH} + \cdot\text{CH}_2\text{O}$  在这 4 个基元反应中敏感性系数绝对值最大, 因此最利于甲烷生成。R104 是  $\cdot\text{CH}_3$  之间的碰撞反应, R94 基元反应中有  $\cdot\text{CH}_3$  和  $\cdot\text{CH}_2\text{O}$  参与反应, R104 和 R94 是对甲烷影响最大的 2 个基元反应, 由此得到,  $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{O}$  对于甲烷体积分数至关重要。

### 3.2 甲烷爆炸链式反应简化机理

甲烷爆炸反应是大量自由基快速碰撞的链式反应, 会生成多种物质。CO 和  $\text{CO}_2$  是甲烷爆炸的最终产物, 因此定量分析了有/无磁场下 CO 和  $\text{CO}_2$  的生成量变化。通过 Chemkin-Pro 模拟得到的甲烷生成 CO 和  $\text{CO}_2$  的简要机理如下:



链引发反应是产生自由基或自由基种类增加的反应。在甲烷爆炸反应链引发阶段,  $\text{O}_2$  产生  $\cdot\text{O}$ , 同时 C—H 断裂脱去一个 H, 生成  $\cdot\text{CH}_3$  和  $\cdot\text{H}$ ,  $\cdot\text{H}$  和  $\text{O}_2$  反应生成  $\cdot\text{O}$  和  $\cdot\text{OH}$ 。链传递反应是自由基生成其他自由基的反应。在链传递反应中, 生成了大量  $\cdot\text{CH}$ 、 $\cdot\text{CH}_2$ 、 $\cdot\text{HCO}$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{O}$  等自由基。在链终止反应阶段, 主要是销毁自由基、生成 CO 和  $\text{CO}_2$  的基元反应。

结合敏感性分析和甲烷链式反应简化机理可知,  $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{O}$ 、 $\cdot\text{OH}$ 、 $\cdot\text{CH}_3$ 、 $\cdot\text{CH}_2\text{O}$  等自由基在甲烷爆炸反应中占据重要地位。

## 4 机理分析

物质在外磁场作用下按其磁性可分为 3 大类: 抗磁性、顺磁性和铁磁性物质。从量子化学可知, 化学反应取决于反应粒子的电子自旋态<sup>[2]</sup>。甲烷爆炸本质上是自由基的链式反应过程, 自由基拥有孤对电子, 电子自旋产生磁矩, 即产生一个小磁场, 所以自由基是顺磁性物质。大量自由基存在时, 自由基的磁矩方向杂乱无章, 当施加一个外磁场时, 磁矩方向沿磁感线方向排列, 是铁磁性物质。磁场理论上能够影响任何化学反应, 包括电子自旋。电子自旋共振现象在 1944 年被发现, 并成功地应用在顺磁性物质研究上<sup>[21]</sup>。根据电子自旋共振波谱仪原理, 自由基之间存在电子能阶差, 改变外磁场强度, 孤对电子会在 2 个能阶间产生能量跳跃<sup>[2, 21]</sup>, 因此, 自由基受磁场影响。根据理论分析, 自由基在磁场中会受到梯度磁场力、磁泳力、重力和浮升力等作用力, 由于自由基不带电, 因此不受洛伦兹力影响。

自由基磁矩  $\mu_s$  表达式为:

$$\mu_s = g_e \mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (2)$$

式中:  $\mu_s$  为磁矩;  $g_e$  为朗德因子;  $\mu_B$  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  $\chi_i$  可表征磁场特征, 由 Curie 定律表达:

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

式中:  $i$  为组分,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $\mu_0$  为真空磁导率,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度,  $m_i$  为组分  $i$  的摩尔质量。

不同磁化率的气体在梯度磁场中会表现出不同的特性: 顺磁性物质的原子占据了固定的偶极矩, 会向更强的磁场区域移动。梯度磁场对单位体积自由基组分  $i$  的作用力  $F_i$ , 表示为:

$$F_i = \rho Y_i \chi_i \nabla (B^2) / (2\mu_0) \quad (4)$$

式中:  $\rho$  为组分密度,  $Y_i$  为自由基的质量分数,  $B$  为磁感应强度。

根据式 (2) 可知, 自由基磁矩与孤对电子数有关, 自由基的结构决定其孤对电子数, 与温度无关。根据式 (3) 可知, 自由基磁化率与磁矩、温度和摩尔质量有关。常温下自由基孤对电子数  $n$ 、自旋角动量  $S_i$ 、磁矩  $\mu_s$  和磁化率  $\chi_i$  如表 3 所示。

由表 3 可知,  $\bullet\text{H}$  的磁化率最高, 其次是  $\bullet\text{O}$ , 然后是  $\bullet\text{CH}_2\text{O}$ , 随后是  $\bullet\text{OH}$ 。根据式 (3),  $\bullet\text{CH}_3$  的磁化率最低, 磁化率越高, 受磁场影响越大, 会向更强的磁场区域移动。无磁场情况下, 自由基运动轨迹杂乱无章; 施加一个磁场时, 高磁化率的自由基向磁感线密集的区域移动。因此, 磁场会改变自由基的运动轨迹。

反应路径主要用于探索链式反应过程中一种物质到另一种物质的转化。通过模拟得到甲烷生成一氧化碳和二氧化碳的反应过程, 找到影响反应的关键自由基和基元反应。有无磁场时甲烷生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的主要反应路径如图 7 所示, 线段越粗代表该路径的反应速率越快, 反应路径中对应的主要基元反应如表 4 所示。

由图 7 和表 4 可知,  $\text{CO}$  主要由  $\bullet\text{HCO}$  生成,  $\text{CO}_2$  主要由  $\text{CO}$  生成, 影响  $\text{CO}_2$  生成量主要的反应链为  $\bullet\text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$ 。  $\bullet\text{HCO}$  生成  $\text{CO}$  有 2 种路径, 一种是和  $\bullet\text{O}$  碰撞生成  $\text{CO}$  和  $\bullet\text{OH}$ , 另一种是  $\bullet\text{HCO}$  自分解生成  $\text{CO}$  和  $\bullet\text{H}$ 。  $\text{CO}$  生成  $\text{CO}_2$  也有 2 种路径, 一种是和  $\bullet\text{O}$  碰撞生成  $\text{CO}_2$ , 另一种是和  $\bullet\text{OH}$  碰撞生成  $\text{CO}_2$  和  $\bullet\text{H}$ 。根据磁场作用力分析,  $\bullet\text{O}$  向磁感线密集的区域移动,  $\bullet\text{O}$  与  $\bullet\text{HCO}$  碰撞减少,  $\text{CO}$  生成速率降低, 导致  $\text{CO}$  生成量降低。  $\text{CO}_2$  主要由  $\text{CO}$  生成,  $\text{CO}$  生成量降低,  $\text{CO}_2$  生成量也随之降低。  $\text{CO}$  是抗磁性气体, 不受磁场影响, 磁场改变  $\bullet\text{O}$  运动轨迹,  $\bullet\text{O}$  与  $\text{CO}$  碰撞几率减少,  $\text{CO}_2$  生成速率降低, 进一步降低  $\text{CO}_2$  生成量。磁场降低了  $\bullet\text{HCO} \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$  链式反应速率, 导致  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  生成量降低。

由反应路径得出,  $\text{CO}_2$  消耗路径中  $\text{CO}_2$  与  $\bullet\text{CH}_2$  碰撞生成  $\bullet\text{CH}_2\text{O}$ 。根据敏感性分析和反应路径可知,  $\bullet\text{CH}_2\text{O}$  对甲烷体积分数影响较大,  $\bullet\text{CH}_2\text{O}$  可以生成  $\text{CH}_4$ , 产物分析结果表明, 在磁场作用下甲烷体积分数增加, 磁场会增加  $\text{CO}_2 \rightarrow \bullet\text{CH}_2\text{O}$  的反应速率,  $\bullet\text{CH}_2\text{O}$  生成速率增加, 从而增加甲烷体积分数。

表 3 298 K 下自由基的  $n$ 、 $S_i$ 、 $\mu_s$  和  $\chi_i$

Table 3  $n$ ,  $S_i$ ,  $\mu_s$  and  $\chi_i$  of free radicals at 298 K

自由基	$n$	$S_i$	$\mu_s / (10^{-23} \text{ A} \cdot \text{m}^2)$	$\chi_i / (10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{kg})$
$\bullet\text{H}$	1	1/2	1.61	15.83
$\bullet\text{O}$	2	2/2	2.62	2.64
$\bullet\text{OH}$	1	1/2	1.61	1.24
$\bullet\text{CH}_3$	1	1/2	1.61	1.06
$\bullet\text{CH}_2\text{O}$	2	2/2	2.62	1.41

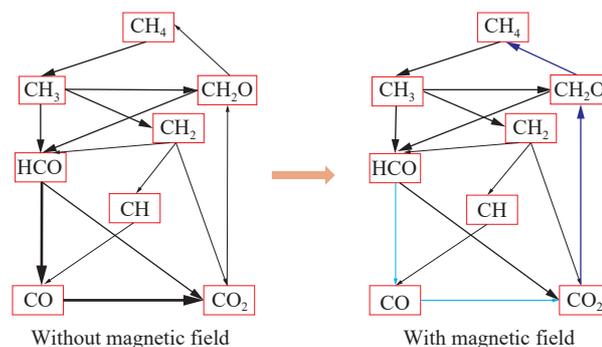


图 7 有无磁场下  $\text{CH}_4$  生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的反应路径

Fig. 7 Reaction pathways for the formation of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$  with and without a magnetic field

表 4 影响  $\text{CH}_4$  生成  $\text{CO}$  和  $\text{CO}_2$  的关键基元反应

Table 4 Important elementary reactions affecting formation of  $\text{CO}$  and  $\text{CO}_2$  from  $\text{CH}_4$

基元反应	反应类型
$\bullet\text{HCO} + \bullet\text{O} = \text{CO} + \bullet\text{OH}$	生成
$\bullet\text{HCO} = \text{CO} + \bullet\text{H}$	生成
$\text{CO} + \bullet\text{O} = \text{CO}_2$	生成
$\text{CO} + \bullet\text{OH} = \text{CO}_2 + \bullet\text{H}$	生成
$\bullet\text{HCO} + \text{O} = \text{CO}_2 + \bullet\text{H}$	生成
$\text{CO}_2 + \bullet\text{CH}_2 = \bullet\text{CH}_2\text{O} + \text{CO}$	消耗

## 5 结 论

研究了磁场强度为 0.33 T 的非均匀 DC 电磁场对甲烷爆炸特征的影响, 采用实验结合数值模拟分析了磁场对自由基的作用力, 得到的结论如下。

(1) 在磁场作用下, 甲烷爆炸的最大爆炸压力、压力上升速率和平均火焰传播速度分别降低了 27.33%、42.35% 和 16.39%, 其中, 沿着火焰传播方向, 磁场对甲烷爆炸火焰传播速度呈现先促进后抑制的作用, 抑制作用大于促进作用。

(2) 在磁场作用下, 反应物和生成物体积分数呈现明显差异, 甲烷残余量增加 28.81%, 氧气残余量增加 66.98%, 一氧化碳生成量减少 20.45%, 二氧化碳生成量减少 12.90%, 这表明磁场抑制了甲烷生成一氧化碳和二氧化碳的反应, 进一步表明磁场抑制甲烷爆炸。

(3) 磁场能够改变碳氢化合物分子的结合能, 削弱分子之间的结合, 因此磁场在爆炸开始阶段提升爆炸火焰传播速度。随着爆炸反应进行, 自由基数量越来越多, 自由基受磁场力影响越来越大, 不同种类自由基具有不同的磁化率, 受到的磁场作用力也不同。磁场改变自由基运动轨迹和链式反应速率, 磁化率较高的 $\cdot\text{O}$ 被吸引到磁场强度高的区域, 与其他种类自由基之间的碰撞减少, 从而降低 $\cdot\text{HCO}\rightarrow\text{CO}\rightarrow\text{CO}_2$ 链式反应速率, 导致 CO 和  $\text{CO}_2$  生成量降低。磁场增加  $\text{CO}_2\rightarrow\cdot\text{CH}_2\text{O}$  的反应速率, 导致甲烷残余量增加。磁场技术有望成为一种新型抑爆技术。

## 参考文献:

- [1] BIAN Y C, DING W, HU L, et al. Magneto-revealing and acceleration of hidden kirckendall effect in galvanic replacement reaction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2021, 12(22): 5294–5300. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.1c01327.
- [2] 徐广智. 电子自旋共振波谱基本原理 [M]. 北京: 科学出版社, 1978: 1–4.
- [3] ALNAIMAT F, DAGHER S, MATHEW B, et al. Microfluidics based magnetophoresis: a review [J]. *The Chemical Record*, 2018, 18(11): 1596–1612. DOI: 10.1002/tcr.201800018.
- [4] 栗建桥, 马天宝, 宁建国. 爆炸对自然磁场干扰机理 [J]. *力学学报*, 2018, 50(5): 1206–1218. DOI: 10.6052/0459-1879-18-081.  
LI J Q, MA T B, NING J G. Mechanism of explosion-induced disturbance in natural magnetic field [J]. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2018, 50(5): 1206–1218. DOI: 10.6052/0459-1879-18-081.
- [5] UENO S, HARADA K. Experimental difficulties in observing the effects of magnetic fields on biological and chemical processes [J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 1986, 22(5): 868–873. DOI: 10.1109/TMAG.1986.1064579.
- [6] BAKER J, CALVERT M E. A study of the characteristics of slotted laminar jet diffusion flames in the presence of non-uniform magnetic fields [J]. *Combustion and Flame*, 2003, 133(3): 345–357. DOI: 10.1016/S0010-2180(03)00021-X.
- [7] ZHOU S Y, GAO J C, LUO Z M, et al. Role of ferromagnetic metal velvet and DC magnetic field on the explosion of a  $\text{C}_3\text{H}_8/\text{air}$  mixture-effect on reaction mechanism [J]. *Energy*, 2022, 239: 122218. DOI: 10.1016/j.energy.2021.122218.
- [8] RAMNATH V, LYONS K M. The potential of simple, low-cost permanent magnets for flame manipulation in flow fields [J]. *Aeronautics and Aerospace Open Access Journal*, 2018, 2(1): 1–5. DOI: 10.15406/aaaj.2018.02.00022.
- [9] PANDEY P K, KUMAR M, KUMAR V, et al. Measurement of temperature and temperature profile of wick stabilized micro diffusion flame under the effect of magnetic field using digital speckle pattern interferometry [J]. *Optical Engineering*, 2017, 56(1): 014106. DOI: 10.1117/1.OE.56.1.014106.
- [10] AGARWAL S, KUMAR V, SHAKHER C. Temperature measurement of wick stabilized micro diffusion flame under the influence of magnetic field using digital holographic interferometry [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2018, 102: 161–169. DOI: 10.1016/j.optlaseng.2017.10.019.
- [11] 朱秉森. 磁场对层流预混火焰及氮氧化物生成特性的影响 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.  
ZHU B S. Effect of magnetic field on premixed laminar flame and generation characteristics of nitrogen oxide [D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2014.
- [12] KAJIMOTO T, YAMADA E, SHINODA M, et al. Analysis of flame structure by isotope shift-planar laser induced fluorescence spectrometry of trace OH and OD radicals [J]. *Microchemical Journal*, 2013, 106: 334–339. DOI: 10.1016/j.microc.2012.09.004.

- [13] 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.
- [14] 王骞. 磁场条件下燃烧机理的研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 2012.  
WANG Q. An investigation on combustion mechanism under the condition of magnetic fields [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2012.
- [15] 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.
- [16] 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(1): 012133. DOI: 10.1088/1742-6596/1948/1/012133.
- [17] 高建村, 杨喜港, 胡守涛, 等. 外加磁场对乙炔气体爆炸反应影响研究 [J]. *爆炸与冲击*, 2022, 42(7): 075401. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0417.  
GAO J C, YANG X G, HU S T, et al. Effect of external magnetic field on explosion reaction of acetylene gas [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2022, 42(7): 075401. DOI: 10.11883/bzycj-2021-0417.
- [18] WANG L, GAO J C, ZHOU S Y, et al. A product analysis-based study on the mechanism of inflammable gas explosion suppression [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, 69: 104311. DOI: 10.1016/j.jlp.2020.104311.
- [19] 《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境出版社, 2003: 521–550.
- [20] WANG H, YOU X Q, AMEYA V, et al. USC mech version II: High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds [EB/OL]. (2007-05)[2022-06-13]. [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm).
- [21] 范康年. 谱学导论 [M]. 2 版. 北京: 高等教育出版社, 2011: 112–122.

(责任编辑 王小飞)