

DOI: 10.11883/bzycj-2023-0340

含改性氯化物对 N_2 /细水雾抑制 LPG 爆炸影响研究*

裴蓓^{1,2}, 胡紫薇², 韩渝良², 徐梦娇², 陈立伟^{1,2}, 邵翔宇^{1,2}

(1. 河南理工大学煤炭安全生产与清洁高效利用省部共建协同创新中心, 河南 焦作 454003;

2. 河南理工大学安全科学与工程学院, 河南 焦作 454003)

摘要: 为了提高对液化石油气 LPG 的抑爆效能, 采用自主设计的半开式有机玻璃管道搭建了 N_2 /细水雾抑爆实验平台, 从爆炸超压、火焰传播速度及其峰值来临时间、火焰结构等 4 个方面分析含改性氯化物 N_2 /细水雾抑爆效果。结果表明: 含氯化物对表面活性剂具有选择性, KCl、NaCl 和 NH_4Cl 与脂肪醇聚氧乙烯醚 (AeO_9)、有机硅表面活性剂 (Sicare2235) 等 2 种表面活性剂之间的协同增效效果更优, 爆炸超压峰值、火焰传播速度峰值均有明显降低, 且峰值来临时间明显延长; 十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 仅与 NaCl 共同作用时抑爆效果有明显提升, 与其他 3 种氯盐共同作用时没有增效效果甚至产生促爆现象; $FeCl_2$ 与表面活性剂协同时会出现爆炸增强现象; 含氯化物与表面活性剂共同作用时, 表面张力值存在最佳值, 即表面张力在 20 mN/m 时, 抑爆效能最佳。化学动力学数值模拟结果表明: 含改性氯化物 N_2 细水雾能够有效降低绝热火焰温度, 消耗关键自由基, 中断燃烧链式反应, 其抑爆的协同增效机理主要体现在 N_2 惰化稀释、表面活性剂调控水雾粒径增加冷却效应和抑制链式反应等 3 个方面。

关键词: LPG 爆炸抑制; N_2 /细水雾; 含氯化物; 表面活性剂

中图分类号: O389; TD712

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Study on influence of modified chlorine-containing compounds on N_2 /water mist to suppress LPG explosion

PEI Bei^{1,2}, HU Ziwei², HAN Yuliang², XU Mengjiao², CHEN Liwei^{1,2}, SHAO Xiangyu^{1,2}

(1. Henan Polytechnic University, Collaborative Innovation Center for Coal Safety Production and Clean and Efficient Utilization, Jiaozuo, Henan 454003, China;

2. School of Safety Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, Henan 454003, China)

Abstract: In order to improve the explosion suppression efficiency of liquefied petroleum gas (LPG), a self-designed semi-open organic glass pipeline was used to build the N_2 /water mist explosion suppression experimental platform. The explosion suppression effect of N_2 /water mist containing modified chlorine compounds was analyzed from four aspects: explosion overpressure, flame propagation velocity and its peak arrival time, and flame structure. The results show that the chlorine compounds are selective to surfactants. The synergistic effect between KCl, NaCl and NH_4Cl and fatty alcohol polyoxyethylene ether (AeO_9) and silicone surfactant (Sicare2235) is better. The maximum explosion overpressure and flame propagation velocity are obviously reduced, and their arrival time is obviously prolonged. When sodium dodecyl sulfate (SDS) only interacts with NaCl, the explosion suppression effect is significantly improved. While when SDS interacts with the other three chloride salts, there is no synergistic effect or even explosion-promoting effect. Explosion enhancement occurs when $FeCl_2$ cooperates with surfactants. When the chlorine compound and the surfactant act together, there is an optimal value for

* 收稿日期: 2023-09-25; 修回日期: 2024-01-19

基金项目: 河南省高校科技创新人才支持计划项目 (22HASTIT027); 河南省科技攻关计划项目 (222102320142); 河南省高校基本科研业务费专项 (NSFRF210344)。

第一作者: 裴蓓 (1982—), 女, 博士, 副教授, smart128@126.com

the surface tension value, when the surface tension is 20 mN/m, the explosion suppression efficiency is the best. The numerical simulation results of chemical kinetics show that the modified chlorine compound N₂ water mist can effectively reduce the adiabatic flame temperature, consume key free radicals, and interrupt the combustion chain reaction. The synergistic mechanism of explosion suppression is mainly reflected in three aspects: N₂ inerting dilution, surfactant regulation of water mist particle size increase cooling effect and inhibition of chain reaction. The research results will provide technical guidance for the prevention and suppression of liquefied petroleum gas explosion accidents in China.

Keywords: explosion of LPG; N₂/water mist explosion suppression; chlorine-containing compounds; surfactant

液化石油气(liquefied petroleum gas, LPG)因具有清洁、使用方便、低成本等优点,在我国工业和城市生活中广泛使用^[1]。然而,由于液化石油气的闪点及爆炸下限都非常低^[2-3],且气态液化石油气比空气重,泄漏后极易在低洼处聚集,一旦气云被点燃,极易导致火灾爆炸事故,造成人员伤亡和财产损失^[4-6]。例如 2023 年 6 月 21 日,宁夏富阳烧烤店液化石油气泄漏引发爆炸,造成 38 人伤亡。因此,开展清洁高效 LPG 抑爆材料研究对我国城市安全和工业生产具有重要意义。

当前,学者们对 LPG 的爆炸特性进行了诸多研究。在 LPG 爆炸特性方面, Liang 等^[7]、罗振敏等^[8]、蔡运雄等^[9]研究了初始压力、温度对封闭管道内预混 LPG 爆炸特性的影响,发现最大爆炸火焰温度随初始温度升高而增加,初始压力对爆炸参数的影响最大。邵辉等^[10]研究了液化石油气体积分数与点火能的关系以及爆炸火焰的传播过程,发现体积分数小于 5% 或大于 9% 时,点火能显著增大;张志斌、余爽^[11-12]等利用模拟软件进行数值计算,对高速路上 LPG 罐车泄漏爆炸危险性进行了分析,模拟得出了 LPG 泄漏扩散规律,为 LPG 的防爆工作提供理论指导。

在 LPG 抑爆研究方面,罗振敏等^[13]、周宁等^[14]、何昆^[15]研究了不同体积分数 N₂ 和 CO₂ 对 LPG 爆炸极限和压力特性参数的影响,发现 N₂ 和 CO₂ 都会缩小 LPG 的爆炸极限,且在相同条件下,CO₂ 对 LPG 的抑爆性能优于 N₂; Wang 等^[16]研究了 N₂ 和 CO₂ 对密闭空间内 H₂/LPG 混合物爆炸行为的影响,发现 N₂ 和 CO₂ 的加入降低了 H₂/LPG 混合气的最大爆炸压力和最大压升速率,延迟了峰值来临时间。夏远辰等^[17]开展了超细水雾对 H₂/CH₄ 预混气体爆燃的抑制机理实验研究,发现 8 μm 水雾表现出最佳的抑制效果,水雾质量浓度不足时可诱发促爆现象。Song 等^[18]在二维数值模型中开展了细水雾抑制瓦斯爆炸的数值研究,发现水雾粒径在 50~150 μm 时抑爆效果较好。常新明等^[19]开展了细水雾粒径对管内瓦斯爆炸特性的影响机理研究,发现 5 μm 粒径的细水雾对瓦斯爆炸具有很好的抑制作用,但 160 μm 粒径的细水雾对管道内瓦斯爆炸却起到一定的促进作用。可见,细水雾抑爆效果受到粒径、质量浓度等因素的影响较大。

为了进一步提高细水雾的抑爆效率和稳定性,裴蓓等^[20]发现采用 CO₂ 和超细水雾共同作用能在提高抑爆效果的同时避免水雾不足带来的促爆现象,减弱火焰不稳定性,减小火焰传播速度。盐类添加剂是提高细水雾抑爆和灭火效果的常用手段。陈晓坤等^[21]、Cao 等^[22]发现含盐类添加剂的细水雾比纯水雾具有更高的抑爆效果,且钾盐效果要优于钠盐。Badhuk 等^[23]研究了含碱金属盐的细水雾对甲烷和 LPG 层流扩散火焰的抑制作用,发现钾盐对抑制火焰有良好抑制效果,且抑制效果从高到低依次为 CH₃COOK、KHCO₃、K₂CO₃ 和 K₂C₂O₄。部分学者开展了表面活性剂对细水雾粒径的影响及抑爆效果研究,例如杨克等^[24]开展了含全氟丁基磺酸钾(potassium perfluorobutanesulfonate, PPFBS)表面活性剂细水雾抑制甲烷爆炸的实验研究,发现 PPFBS 可以有效改变超细水雾的物理性质,对提高甲烷爆炸的抑灭效果影响显著。

综上所述,国内外学者对细水雾抑制可燃气体爆炸特性方面做了深入研究。然而,盐类的加入会导致细水雾雾滴粒径增加,降低雾滴的蒸发效率,影响吸热作用^[25]。为了进一步提高细水雾抑爆效率,考虑到氟碳表面活性剂较长的碳链,难于在环境中降解并容易在人体中产生物质累积^[26],本文中研究不含氟碳链的表面活性剂改性含氯化物对 N₂/细水雾抑制 LPG 爆炸抑制的效果,旨在为清洁、高效 LPG 爆炸抑制剂研发提供技术指导。

1 实验系统及方案

1.1 实验系统

N_2 /双流细水雾抑爆实验平台由供气系统、配气系统、点火系统、压力测试系统、高速摄像系统、数据采集仪及同步控制系统、双流体喷头等组成,实验系统如图 1 所示。

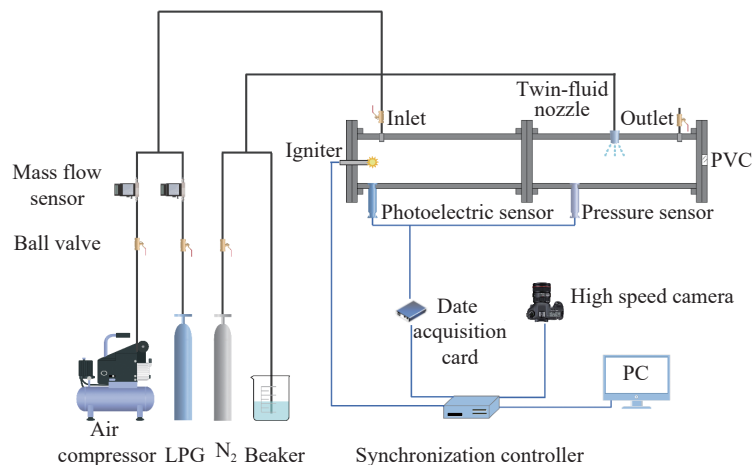


图 1 含添加剂 N_2 -双流体细水雾抑制管道 LPG 爆炸实验系统

Fig. 1 LPG explosion inhibition pipeline experimental system with N_2 -twin fluid water mist containing additives

为了扑捉液化石油气爆炸火焰传播过程,实验采用有机玻璃爆炸管道,尺寸为 $1200\text{ mm}\times 90\text{ mm}\times 90\text{ mm}$,有效容积为 9.72 L ,管壁厚度为 20 mm 。供气系统包括液化石油气气瓶和空气压缩机,配气由质量流量计和电磁阀两者共同控制。点火系统由高能点火器、点火电极组成,点火电压为 6 kV 。压阻式压力传感器安装在距离上管壁 75 mm 处,总误差小于 0.25% ,响应频率为 50 kHz 。管道末端用 2 mm 厚的 PVC 膜密封。高速摄像机用于扑捉液化石油气爆炸火焰传播过程,拍摄频率为 2000 s^{-1} 。为了保证压力信号与火焰传播图像同步,采用光电传感器监测点火过程,同步控制器接收到点火信号后将启动压力传感器和高速相机,保证压力信号与火焰传播图像同步采集。

双流体喷雾系统主要包括双流体细水雾喷头、水槽和 N_2 气瓶,细水雾喷头采用虹吸式双流体喷嘴。开启 N_2 瓶阀门后,压缩 N_2 随着管路进入细水雾喷头,在虹吸作用下含添加剂水溶液被吸入喷头,水流经过喷头雾化腔室在高速压缩气体剪切作用下破碎形成较小的液滴,虹吸喷头将 N_2 /双流体细水雾喷入管道,液体从喷头喷出后受高速气流影响会发生二次雾化。压缩 N_2 压力为 0.2 MPa ,喷雾速率为 0.53 mL/s 。

1.2 实验工况与方法

文献 [27] 中的研究结果表明体积分数为 6% 的 LPG 爆炸最为猛烈。因此,为了充分体现含添加剂细水雾对 LPG 爆炸的抑制效果,选取体积分数为 6% 的 LPG/空气预混气体作为爆炸燃料,LPG 的主要成分为 $V(C_3H_8):V(C_4H_{10})=3:7$ 。为了研究清洁高效型细水雾复合溶液,在减小表面张力的同时提高抑爆效能,在正式实验之前,选取了 3 种表面活性剂分别与含氯化物进行复配和试爆,以确定其最佳抑制质量分数。最终,确定了质量分数为 3% 的 NaCl 、 1% 的 KCl 、 5% 的 NH_4Cl 和 1% 的 FeCl_2 等 4 种含氯化物以及质量分数为 3% 的十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulfate, SDS)、 0.6% 的脂肪醇聚氧乙醚(AeO_9)和 0.06% 的有机硅表面活性剂(Sicare2235,简称 Si)等 3 种表面活性剂开展正式抑爆实验,研究表面活性剂改性含氯化物后对 N_2 /双流体细水雾抑制 LPG 爆炸性能的影响。

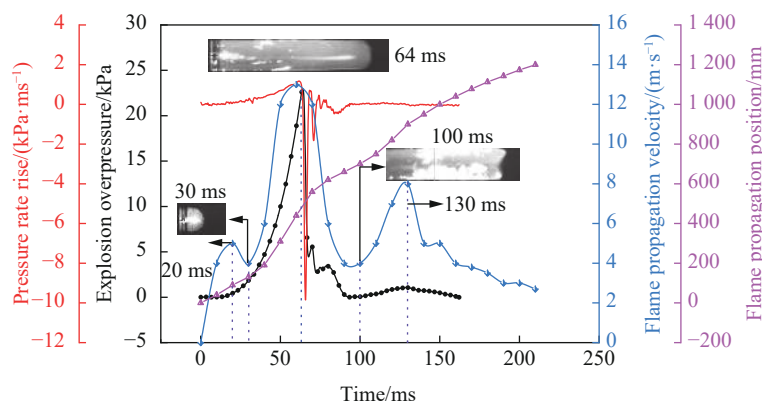
实验过程中,采用质量流量计控制 LPG 和空气的流量,采用四倍体积法将 LPG/空气混合气体通入管道,保证混合气在管道内分布均匀混合[28]。配气结束后,关闭通气阀和排气阀,开启氮气瓶电磁阀,虹

吸喷头将 N_2 /双流体细水雾喷入管道, 喷雾时间为 5 s, 喷洒结束后静置 3 s 后按动点火按钮, 光电传感器信号传输至同步控制器后, 启动压力传感器和高速摄像机采集运行。为保证实验数据的准确性和稳定性, 实验中每个工况重复 4~5 次。

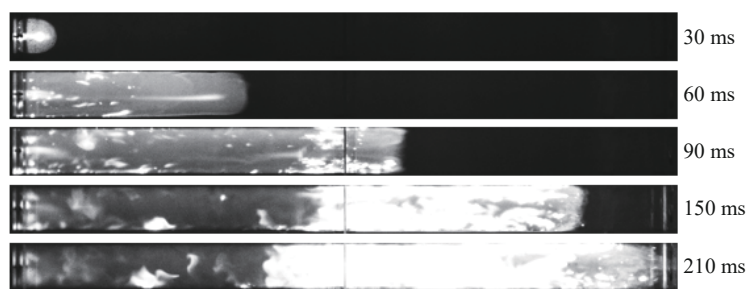
2 结果与分析

2.1 LPG/空气预混气爆炸火焰传播与超压耦合分析

图 2 为体积分数为 6% 的 LPG/空气预混气体爆炸超压与火焰传播过程的耦合作用。由图 2 可知, 整个爆炸过程可分为 3 个阶段: 第 1 阶段(0~30 ms), 预混气体被点燃, 火焰从初始火核发展为球形, 并迅速膨胀, 火焰速度随着火焰面的增加不断增大。然而在 20 ms~30 ms 时, 由于火焰逐渐接近壁面, 在散热作用下火焰速度稍有减小; 第 2 阶段(30~64 ms), 火焰受到管道侧壁压力波的影响, 火焰横向延伸, 逐渐发展为指形火焰。从 30 ms 点开始火焰传播有层流逐渐发展为紊流, 火焰表面积增大并开始加速, 压力上升速率明显增大, 超压曲线呈指数上升, 火焰传播速度急剧加快, 达到最大值 13 m/s。可见, 随着 LPG 爆炸压力上升速率的增大, 压力梯度增大, 火焰传播速度也明显增大, 两者之间形成了正反馈。在 64 ms 时刻, PVC 膜破裂, 爆炸超压遇到之前的压力波达到峰值 23 kPa, 火焰位置到达管道约 1/3 处, 火焰形状逐渐转变为不稳定的郁金香火焰。



(a) The coupling effect of explosion overpressure and flame propagation velocity



(b) Explosion flame propagation process

图 2 6% LPG/空气混合气体爆炸火焰传播与超压的耦合作用

Fig. 2 Coupling effect of flame propagation and overpressure of 6% LPG/air mixture explosion

第 3 阶段(64~100 ms)为泄压阶段, 由于 PVC 破裂, 爆炸超压值迅速下降。新鲜空气在负压下被吸入管道, 在新鲜空气的对冲下, 火焰出现“回传”现象, 火焰传播速度明显减慢。而在 100 ms 时刻, 随着进入的新鲜空气逐渐增加, 火焰与新鲜空气接触面增大, 加剧了剩余可燃气体的燃烧, 火焰传播速度再次升高, 火焰结构出现明显的分层现象, 130 ms 时出现了第 3 个速度峰值。之后, 随着燃料耗尽, 火焰速度逐渐降低, 火焰在 210 ms 到达管道末端。可见, 火焰结构、火焰传播速度和爆炸超压以及压

升速率之间存在密切联系,管道侧壁反射在火焰表面的压力波会引起火焰结构的变化,导致火焰加速甚至爆震^[29]。因此,为了预防恶性爆炸事故,有必要防止燃烧过程中压力波与火焰波在传播过程中形成正反馈。

2.2 抑制剂对爆炸超压的影响

图 3 所示为 4 种含氯化物与不同表面活性剂复配对 N_2 /双流体细水雾抑制 6% LPG/空气爆炸超压、以及峰值来临时间的影响。首先,添加氯化物后爆炸超压峰值下降明显,超压峰值来临时间明显延长,说明添加含氯化物后对爆炸超压的抑制效果提升。例如含质量分数为 3%NaCl、1%KCl、5% NH_4Cl 、1% $FeCl_2$ 的 N_2 /细水雾抑制 LPG 爆炸后,其超压峰值分别为 16.2、16.3、17.4 和 15.7 kPa,与纯 N_2 /细水雾工况相比分别下降 17.6%、18.1%、13% 和 21%;超压峰值来临时间分别为 123、124、137 和 130 ms,分别延长 35.2%、36.3%、50.5% 和 42.9%。

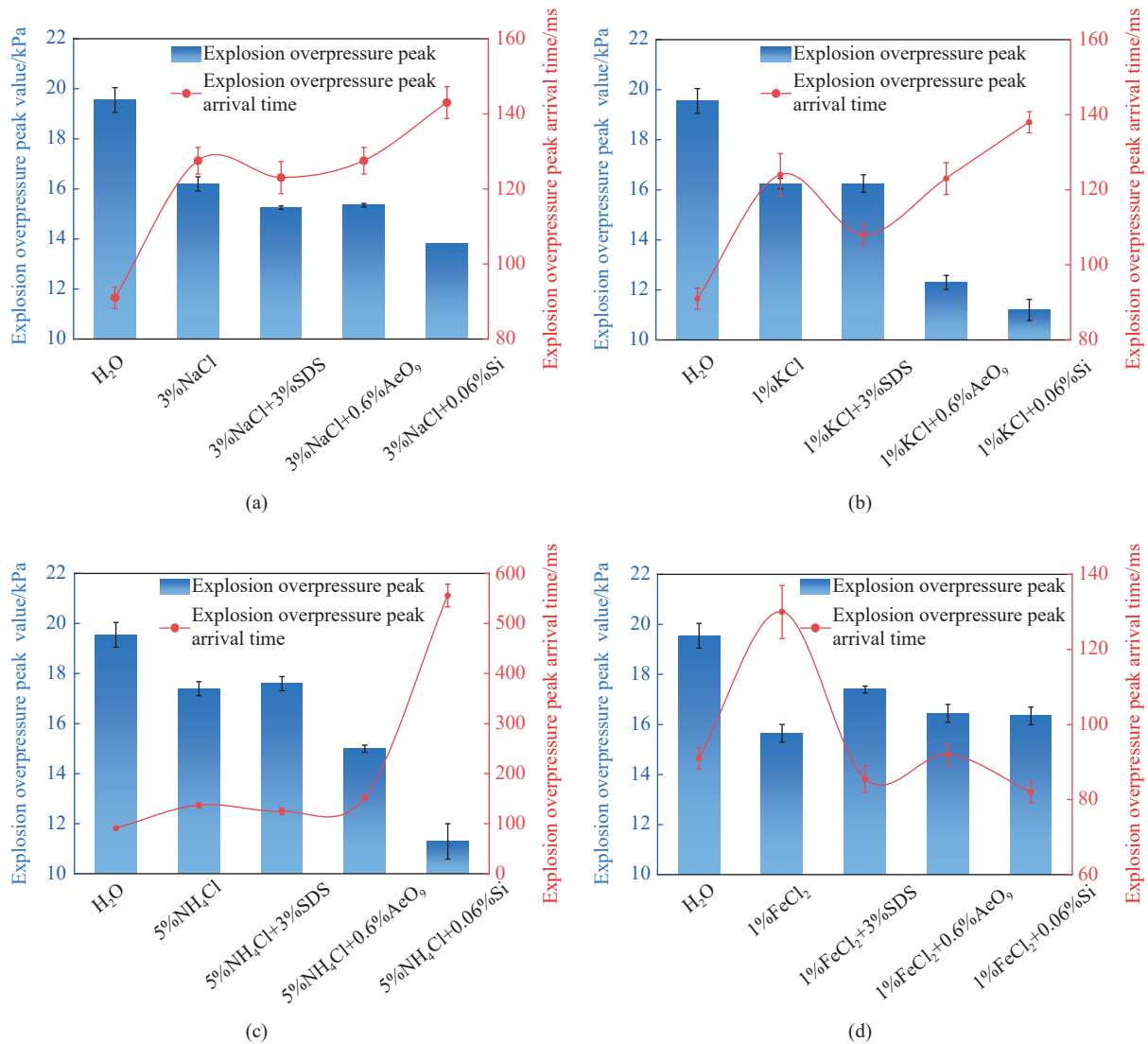


图 3 含氯化物与不同表面活性剂复合溶液 N_2 /细水雾对爆炸超压峰值及其来临时间的影响

Fig. 3 Effect of N_2 /water mist containing chloride compounds and different surfactants composite solution on the maximum overpressure and its arrival time

由图 3(a)~(c)可以发现,含质量分数为 3%NaCl、1%KCl、5% NH_4Cl 与 0.06%Si 和 0.6%AeO₉ 表面活性剂复合溶液的 N_2 /细水雾对 LPG 爆炸超压均体现出了较好的抑制效果。例如,在 5% NH_4Cl 分别与

0.06% AeO_9 和 0.06% Si 共同作用下, LPG 爆炸超压峰值分别为 15.0 和 11.3 kPa, 与含 5% NH_4Cl 单独作用相比分别下降 13.8%、35.1%; 超压峰值来临时间分别为 152 ms、556 ms, 与含单一氯化物相比分别延长 11.0%、305.8%。可见, 含 NH_4Cl 与 Si 复合溶液 N_2 /细水雾对抑制 LPG 爆炸超压提升效果显著。然而, 由图 3(b)~(c) 可以发现, 1% KCl 、5% NH_4Cl 分别与 3% SDS 共同作用对 LPG 爆炸超压的抑制效果与两种含氯化物单独作用相比, 前者爆炸超压峰值没有明显降低, 而后者超压峰值未降低反而有所升高, 3% SDS 与 $NaCl$ 共同作用时抑制效果明显, 说明含 3% SDS 与氯化物复合溶液 N_2 /双流体细水雾抑制 LPG 爆炸效果不稳定, 含氯化物对表面活性剂具有选择性。综上, 3 种表面活性剂从抑爆效能以及稳定性方面从高到低依次为 0.06% Si 、0.6% AeO_9 和 3% SDS 。

由图 3(d) 超压峰值曲线和超压峰值来临时间曲线可以发现含质量分数为 1% $FeCl_2$ 与 0.06% Si 、0.6% AeO_9 和 3% SDS 表面活性剂复合溶液 N_2 /细水雾对 6%LPG 爆炸超压的抑制效果均不如含单一添加剂的抑制效果, 可见, $FeCl_2$ 与 3 种表面活性剂共同作用时没能产生协同增效作用, 同时也进一步说明含氯化物对表面活性剂具有选择性, 实验结果可为优化 LPG 爆炸抑制剂提供技术指导。

图 4 给出了不同表面活性剂对 5% NH_4Cl 和 1% $FeCl_2$ 水溶液表面张力的影响。从图 4(a) 可以发现, 质量分数为 3% $NaCl$ 和 1% KCl 与 3% SDS 共同作用时, 表面张力分别下降约 54.2% 和 52.6%。3% $NaCl$ 与 Si 共同作用时, 表面张力从 42.2 mN/m 下降至 18.5 mN/m, 下降约 56.2%。从图 4(b) 可以发现, NH_4Cl 水溶液表面张力的变化曲线表明 5% NH_4Cl 与 0.06% Si 共同作用时表面张力最小, 下降了约 28.2%。从 $FeCl_2$ 水溶液表面张力变化趋势可以发现, 1% $FeCl_2$ 与 3% SDS 复合时, 表面张力变化最为明显, 从其自身的 28.9 mN/m 降低至 16.1 mN/m, 下降了约 44.3%。可见, 表面活性剂对复合溶液表面张力的影响具有差异性, SDS 仅与金属盐类共同作用时能够有效降低液体表面张力, 而四种含氯化物与 Si 共同作用时, 表面张力均趋于稳定, 约为 20 mN/m。

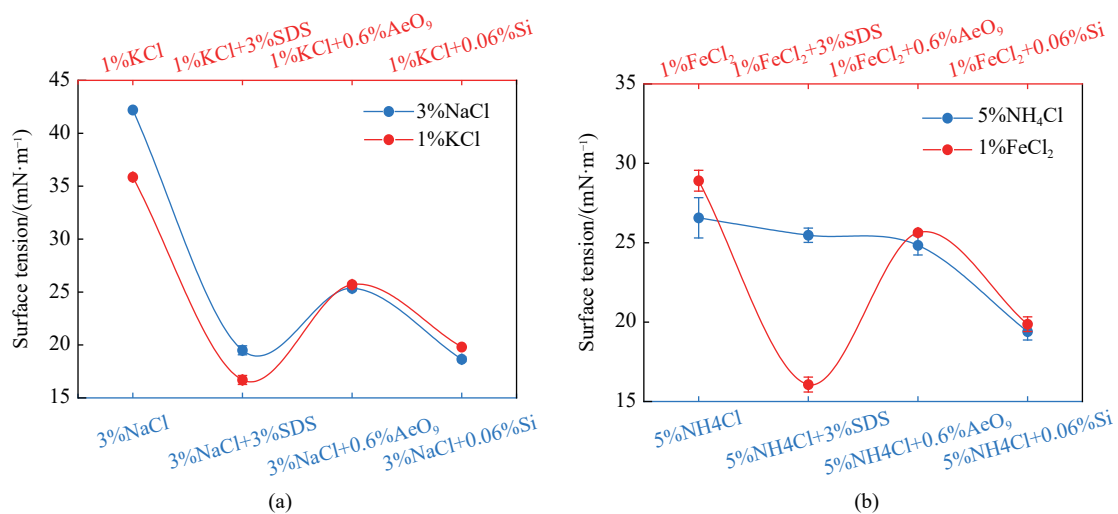


图 4 不同表面活性剂对复合溶液表面张力的影响

Fig. 4 Effect of different surfactants on surface tension of composite solution

综合结合图 3~4 可以看出: 首先, $NaCl$ 、 KCl 、 $FeCl_2$ 和 NH_4Cl 与同一表面活性剂共同作用时, 表面张力和爆炸超压的变化呈现出不同的趋势, 说明含氯化物种类对表面活性剂具有选择性, KCl 、 $NaCl$ 等碱金属盐与表面活性剂之间的协同增效效果更优, $FeCl_2$ 与表面活性剂协同时则会出现爆炸增强现象。其次, 最佳抑爆效果出现在复合溶液表面张力为 20 mN/m 附近, 当表面张力高于 20 mN/m 时, 由于水雾粒径较大, 水雾与火焰接触不充分, 因此抑爆效能没有明显提高; 而表面张力小于 20 mN/m 时, 水雾粒径太小, 水雾在火焰区极易被蒸发, 产生的蒸汽压也会导致爆炸超压增大^[30]。例如, 1% KCl 与 0.06% Si 共同作用时表面张力最小为 19.8 mN/m, 爆炸超压峰值下降幅度较无表面活性剂时下降了 31.1%; 1% $FeCl_2$ 与

3%SDS 共同作用时表面张力最小为 15.7 mN/m, 爆炸超压峰值较无表面活性剂时却提高了 11.2%。

2.3 抑制剂对火焰传播速度的影响

图 5 所示为 4 种含氯化物与不同表面活性剂复配对 N_2 -细水雾抑制 LPG 爆炸火焰速度峰值及其来临时间影响。可以发现, 加入含质量分数为 3%NaCl、1%KCl、5% NH_4Cl 、1% $FeCl_2$ 后, 含氯化物 N_2 /细水雾对 6%LPG 爆炸超压的抑制效果均优于纯细水雾工况, 火焰传播峰值速度分别为 4.0 m/s、6.75 m/s、4.0 m/s、5.05 m/s, 与纯细水雾工况相比分别下降 50%、23.3%、52.4%、42.6%; 速度峰值来临时间分别为 129、107、125 和 117 ms, 与纯细水雾工况相比分别延长 65.4%、37.2%、60.3%、50%, 抑爆效率从高到低依次为 1% $FeCl_2$ 、1%KCl、3% NaCl 和 5% NH_4Cl 。

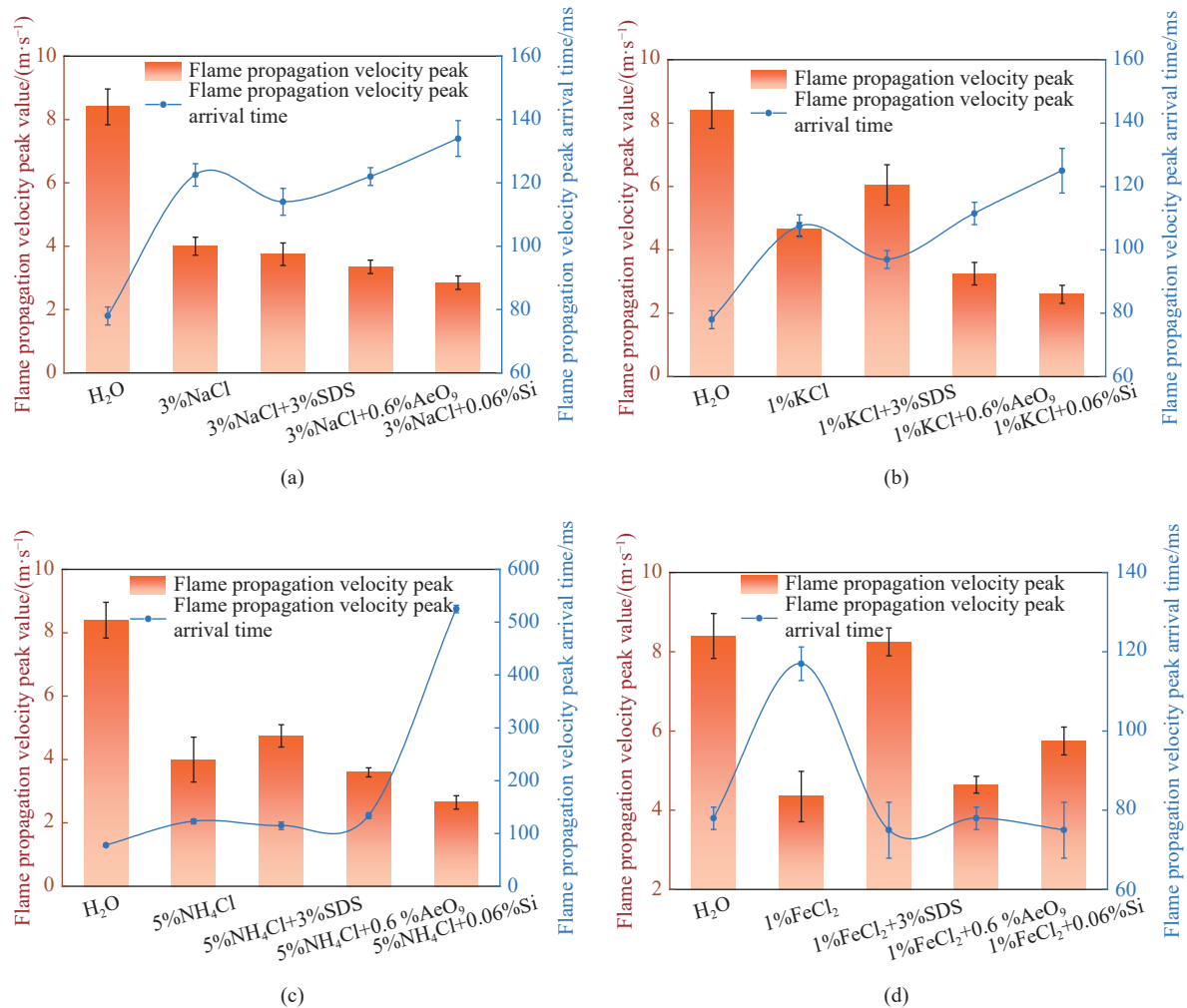


图 5 含氯化物与不同表面活性剂复合溶液 N_2 /细水雾对火焰速度峰值及其来临时间的影响

Fig. 5 Effect of N_2 /water mist containing chloride compounds and different surfactants composite solution on maximum flame velocity and its arrival time

另外, 由图 5(a)~(c)还可以看出含 3%NaCl、1%KCl、5% NH_4Cl 与 0.06%Si、0.6%AeO₉ 表面活性剂复合溶液 N_2 /细水雾抑制 6%LPG 爆炸火焰传播效果显著提升。例如, 5% NH_4Cl 分别与 0.6%AeO₉ 和 0.06%Si 共同作用时, 爆炸火焰速度峰值分别为 3.6 和 2.7 m/s, 与含单一氯化物相比分别降低 10%、35%; 速度峰值来临时间分别为 134 和 525 ms, 与含单一氯化物相比分别延长 9%、326.8%。可见, 含 NH_4Cl 与 Si 复合溶液细水雾对 6%LPG 爆炸火焰传播抑制作用提升显著。然而, 3%SDS 与 3 种含氯化物复合溶液 N_2 -细水雾对 6%LPG 爆炸火焰传播抑制作用与 2.1 节相似, 如图 5(b)所示, 在 1%KCl 与

3%SDS 复合溶液 N_2 /细水雾作用下, 火焰传播速度与含 1%KCl 的 N_2 /细水雾相比明显增大, 速度峰值来临时间明显提前, 也体现出含氯化物对表面活性剂具有选择性。综上, 3 种表面活性剂与含氯化物协同抑制火焰传播的增效作用从高低依次为 0.06%Si、0.6% AeO_9 和 3%SDS。

最后, 由图 5(d)可以看出, 1% $FeCl_2$ 与 0.06%Si、0.6% AeO_9 和 3%SDS 表面活性剂复合溶液 N_2 /细水雾对降低 6%LPG 爆炸火焰传播速度以及延长速度峰值来临时间的作用均不如含单一 1% $FeCl_2$ 的作用效果, 说明 $FeCl_2$ 和表面活性剂共同作用会出现爆炸增强作用。

2.4 抑制剂对火焰结构演化过程的影响

从上述实验结果可以发现 NH_4Cl 与表面活性剂共同作用时, 抑爆效果提升最为明显。因此本节以 NH_4Cl 为例, 分析了含改性 NH_4Cl 复合溶液 N_2 /细水雾对 LPG 爆炸火焰形成和传播过程的影响。图 6 对比了 3%SDS、0.06%Si 和 0.6% AeO_9 等 3 种不同表面活性剂对含 5% NH_4Cl 的 N_2 /细水雾改性前后抑制 6%LPG 爆炸火焰结构演化过程。可以看出, 与图 2(b)纯 LPG 爆炸相比, 在 5% NH_4Cl 以及其与表面活性剂共同作用时, 火焰亮度明显变暗, 火焰面积明显减小。从图 6(b)可以发现 5% NH_4Cl 与 3%SDS 共同作用时, 相较于单一 5% NH_4Cl 作用时, 火焰前锋明显更亮, 火焰面积更大, 火焰速度明显变快, 火焰到达管道末端的时间明显缩短, 说明这两者共同作用不如单一抑制作用。

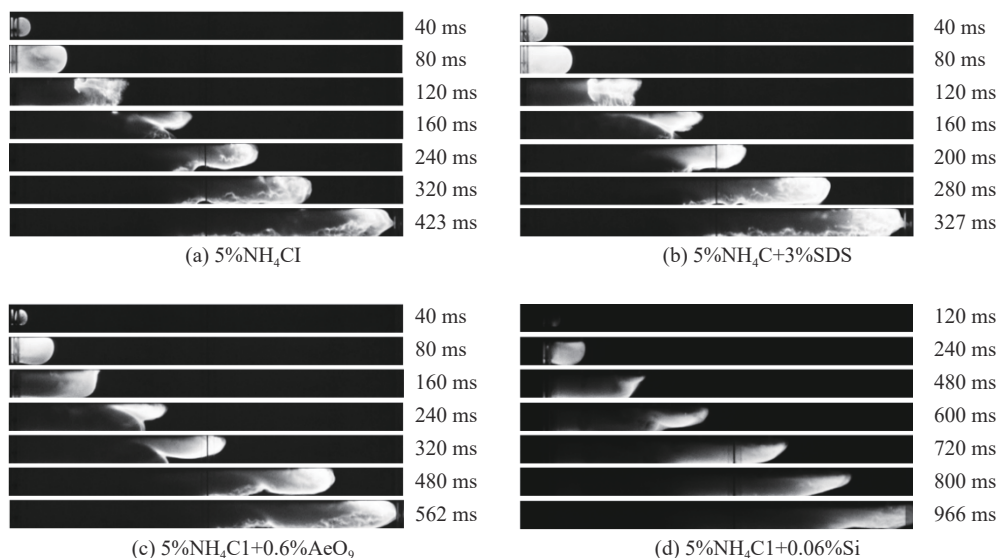


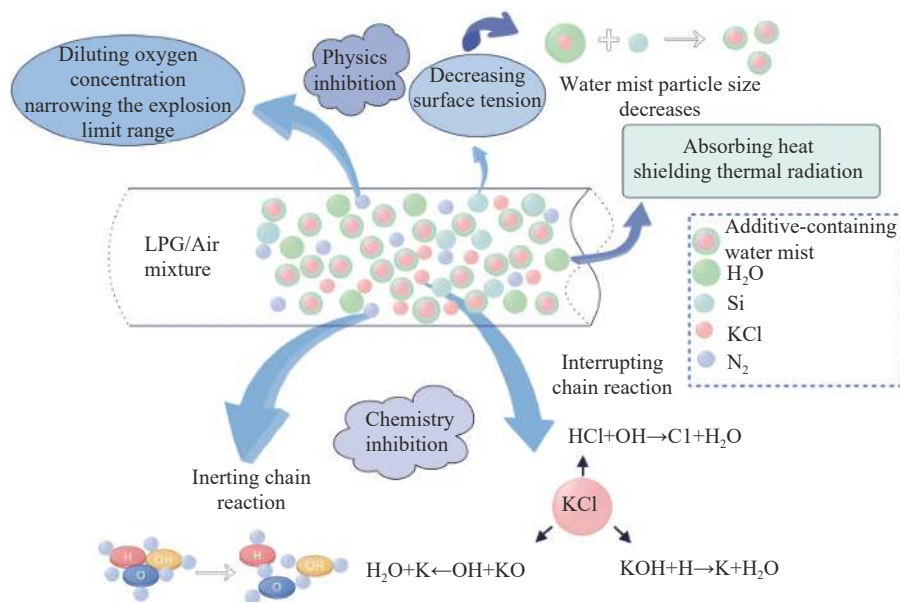
图 6 含 5% NH_4Cl 与不同表面活性剂复合溶液 N_2 细水雾对 6%LPG/空气预混气爆炸火焰结构演化过程的影响

Fig. 6 Effect of N_2 -water mist containing 5% NH_4Cl and different surfactants composite solution on the flame structure of 6% LPG/air mixture explosion

从图 6(d)可以看出 5% NH_4Cl 与 0.06%Si 共同作用时, 与其他两个表面活性剂相比, 火焰亮度明显更暗, 火焰面积明显更小火焰到达管道末端的时间明显延长, 且火焰传播的整个过程均保持蛇形结构。蛇形火焰的出现是由于火焰浮力不稳定造成的, 所以也称为浮力火焰, 这往往发生在火焰传播速度较慢的时候^[31]。火焰传播过程中图像亮度很低, 火焰分层现象几乎消失, 表明 5% NH_4Cl 与 0.06%Si 可以产生良好的协同抑制作用, 较好的阻断了火焰的形成和传播。

2.5 抑爆机理分析

本节以 KCl 为例, 采用 Chemkin 数值模拟软件研究了含添加剂 N_2 /细水雾抑制 LPG 爆炸反应过程, 得到了不同工况下的自由基浓度和绝热火焰温度值, 分析了含改性氯化物 N_2 /细水雾抑制 LPG 爆炸的抑爆机理, 主要体现在惰化稀释、表面活性剂调控水雾粒径增加冷却效应和抑制链式反应 3 个方面的协同增效, 具体如图 7 所示。

图 7 含改性 KCl 复合溶液 N₂-细水雾抑制 LPG/空气预混气爆炸机理Fig. 7 The suppression mechanism diagram of N₂-water mist containing modified KCl additive on LPG/air mixture explosion

2.5.1 惰化稀释。

图 8 所示为不同抑制工况下 LPG/空气爆炸的绝热火焰温度变化曲线。由于 LPG 爆炸瞬间会产生压力波, 导致许多抑爆剂被吹散而不能与火焰有效接触。N₂/双流体细水雾可以将抑制剂快速均匀地喷洒在抑制区域, N₂ 可以起到预稀释、惰化以及降低反应自由基浓度的作用^[32], 可有效降低火焰传播速度, 从而延长水雾、添加剂与火焰的有效接触时间, 起到更好的冷却降温作用。加入 H₂O 后, 绝热火焰温度降低, 说明水雾蒸发吸收了部分热量; 在氮气和水的共同作用下, 绝热火焰温度进一步降低, 说明在两者起到了更好的抑制作用; 加入 KCl 后绝热温度再次降低 136 K, 说明 KCl 热解后发挥了化学抑制作用, 有效阻断了爆炸火焰传播, 抑爆效率提高显著。

2.5.2 表面活性剂调控水雾粒径增加冷却效应

细水雾主要依靠蒸发吸热降低火焰温度、屏蔽热辐射等发挥物理抑制作用。结合 2.2 节表面张力数据, 表面活性剂对复合溶液表面张力的影响具有差异性, 硅表面活性剂在降低表面张力方面的表现更稳定。同时结合 2.3 和 2.4 节对爆炸超压和火焰传播过程的实验结果可知, NaCl、KCl 和 NH₄Cl 与 AeO₉ 和 Si 两种表面活性剂共同作用时抑爆效果明显提升, 说明含氯化物改性后由于表面张力显著降低, 水雾粒径更小, 液滴蒸发速率更高, 有效增强了冷却抑制作用。

2.5.3 抑制链式反应

含氯化物添加剂主要通过消耗、湮灭链式燃烧反应活泼自由基来达到更优的抑制效果。图 9 为不同工况 N₂/细水雾对 O、H 和 OH 等 3 种关键自由基摩尔分数的影响。可以发现, 相比纯水作用工况, N₂ 和共同作用时, 活泼自由基摩尔分数显著降低, 说明 N₂ 在反应过程中能够有效惰化自由基; 加入 KCl 后, 自由基浓度进一步降低, 说明含氯化物能够有效消耗关键自由基, 中断 LPG 燃烧链式反应。

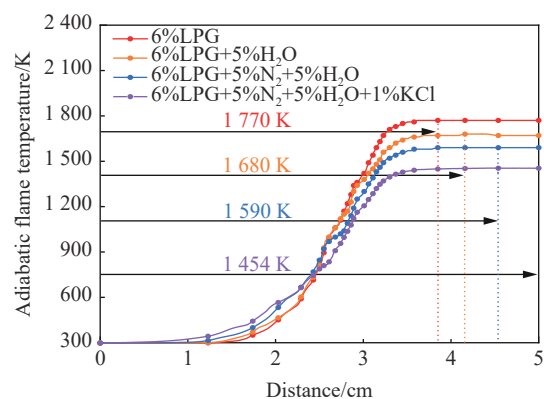
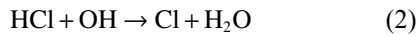


图 8 不同抑制工况下 LPG/空气爆炸的绝热火焰温度

Fig. 8 Adiabatic flame temperature of LPG/air explosion under different inhibition conditions

其中, 氯离子主要切断链的引发阶段^[35]:



氯离子的不断再生迅速夺走燃烧链载体羟基和氢离子, 使得燃烧链反应中止^[33]。金属钾离子能够阻断链式燃烧反应, 具体过程如下^[34, 35]:

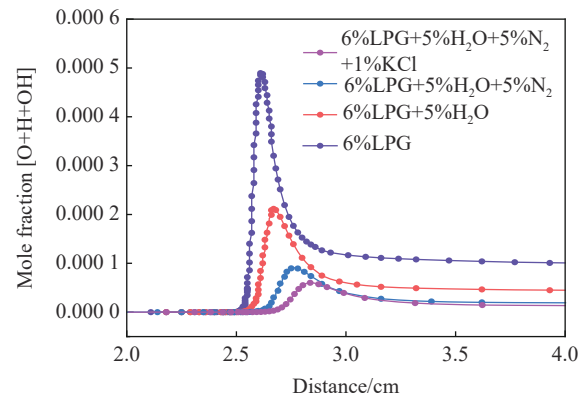
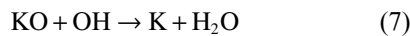
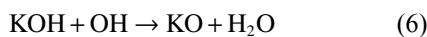
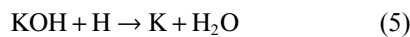


图 9 不同工况下 O+H+OH 的摩尔分数变化

Fig. 9 The change of mole fraction of O, H and OH under different working conditions

3 结 论

(1) 含质量分数为 3%NaCl、1%KCl、5%NH₄Cl、1%FeCl₂ 等 4 种单一氯盐类 N₂-双流体细水雾条件下, 对体积分数为 6%LPG/空气爆炸抑爆效率从高到低依次为 1%FeCl₂、1%KCl、3%NaCl 和 5%NH₄Cl。

(2) 含氯化物对表面活性剂具有选择性, 三种表面活性剂与含氯化物的协同增效作用从高到底依次为 0.06%Si > 0.6%AeO₉ > 3%SDS。质量分数为 3%NaCl、1%KCl、5%NH₄Cl 分别与 0.6%AeO₉ 和 0.06%Si 表面活性剂共同作用时抑爆效率进一步提高, 其中 1%KCl 与 0.06%Si 表面活性剂协同作用时抑爆效果最佳; 而 3%SDS 仅与 3% NaCl 共同作用时抑制效果有明显提升, 与其他三种氯盐共同作用时没有增效效果甚至产生促爆现象。FeCl₂ 与表面活性剂协同时也会出现爆炸增强现象。

(3) 含氯化物与表面活性剂协同抑制 LPG 爆炸时, 表面张力存在一个最佳值 20 mN/m, 在 20 mN/m 时的抑爆效能最佳。

(4) 含改性氯化物 N₂/细水雾抑制 LPG 爆炸的抑爆机理主要体现在 N₂ 惰化稀释、表面活性剂调控水雾粒径增加冷却效应和含氯化物热解后释放活性物质抑制链式反应三个方面, 通过物理和化学相互作用机制产生了协同增效作用。

参考文献:

- [1] 孔得朋, 张红杰, 何旭. 油罐火灾及细水雾灭火教学实验平台 [J]. *实验技术与管理*, 2021, 38(1): 105–108. DOI: 10.16791/j.cnki.sjg.2021.01.022.
KONG D P, ZHANG H J, HE X. Oil tank fire and water mist fire extinguishing teaching experiment platform [J]. *Experimental technology and management*, 2021, 38(1): 105–108. DOI: 10.16791/j.cnki.sjg.2021.01.022.
- [2] SHAO J, ZHU Z, XU B, et al. Triage and evaluation of blast-injured patients in wenling liquefied petroleum gas tanker explosion. [J]. *Journal of burn care & research: official publication of the American Burn Association*, 2023. DOI: 10.1093/JBCR/IRAD068.
- [3] JIN R, YANG M, WENG T, et al. Epidemiology and early bacteriology of extremely severe burns from an lpg tanker explosion in eastern China. [J]. *Journal of epidemiology and global health*, 2022, 12(4). DOI: 10.1007/S44197-022-00066-0.
- [4] SHAO J, ZHU Z, XU B, et al. Triage and evaluation of blast-injured patients in wenling liquefied petroleum gas tanker explosion. [J]. *Journal of burn care & research: official publication of the American Burn Association*, 2023. DOI: 10.1093/JBCR/IRAD068.
- [5] LYU S, ZHANG S, HUANG X, et al. Investigation and modeling of the LPG tank truck accident in Wenling, China[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2022, 157. DOI: 10.1016/J.PSEP.2021.10.022.
- [6] ZHU C L, ZHU J Y, WANG L, et al. Lessons learned from analyzing a VCE accident at a chemical plant[J]. *Journal of Loss*

- Prevention in the Process Industries, 2017, 50. DOI: [10.1016/j.jlp.2017.11.004](https://doi.org/10.1016/j.jlp.2017.11.004).
- [7] LIANG H, WANG T, LUO Z, et al. Risk assessment of liquefied petroleum gas explosion in a limited space. [J]. ACS omega, 2021, 6(38). DOI: [10.1021/ACSOMEGA.1C03430](https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.1C03430).
- [8] 罗振敏, 梁鹤, 王涛, 等. 初始压力和温度对有限空间中液化石油气爆炸特性的影响 [C]// 中国职业安全健康协会 2020 年学术年会, 山东, 烟台, 2020. DOI: [10.26914/c.cnkihy.2020.028748](https://doi.org/10.26914/c.cnkihy.2020.028748).
- LUO Z M, LIANG H, WANG T, et al. The influence of initial pressure and temperature on the explosion characteristics of liquefied petroleum gas in limited space[C]//China Occupational Safety and Health Association 2020 Academic Annual Meeting, Yantai, Shandong, 2020. DOI: [10.26914/c.cnkihy.2020.028748](https://doi.org/10.26914/c.cnkihy.2020.028748).
- [9] 蔡运雄, 杜扬, 王世茂, 等. 封闭管道油气爆炸超压及火焰传播特性 [J]. 中国安全生产科学技术, 2019, 15(6): 61–66.
- CAI Y X, DU Y, WANG S M, et al. Characteristics of overpressure and flame propagation of oil and gas explosion in closed pipelines [J]. Science and Technology for Safe Production in China, 2019, 15(6): 61–66.
- [10] 邵辉, 段国宁, 邵峰, 等. 液化石油气点火能试验及爆炸火焰传播分析 [J]. 中国安全科学学报, 2011, 21(8): 54–60. DOI: [10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2011.08.017](https://doi.org/10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2011.08.017).
- SHAO H, DUAN G N, SHAO F, et al. Liquefied petroleum gas ignition energy test and explosion flame propagation analysis [J]. Chinese Journal of Safety Science, 2011, 21(8): 54–60. DOI: [10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2011.08.017](https://doi.org/10.16265/j.cnki.issn1003-3033.2011.08.017).
- [11] 张志斌, 叶继红. 高速路上 LPG 罐车泄漏爆炸危险性分析 [J]. 工业安全与环保, 2023, 49(04): 5–10. DOI: [10.3969/j.issn.1001-425X.2023.04.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-425X.2023.04.002).
- ZHANG Z B, YE J H. Risk Analysis of LPG Tank Car Leakage and Explosion on Expressway [J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2023, 49(04): 5–10. DOI: [10.3969/j.issn.1001-425X.2023.04.002](https://doi.org/10.3969/j.issn.1001-425X.2023.04.002).
- [12] 余爽. 基于 ALOHA 的 LPG 槽罐车火灾爆炸事故模拟 [J]. 消防科学与技术, 2016, 35(09): 1347–1349. DOI: [10.3969/j.issn.1009-0029.2016.09.048](https://doi.org/10.3969/j.issn.1009-0029.2016.09.048).
- YU S. Fire and explosion accident simulation of LPG tanker based on ALOHA [J]. Fire Science and Technology, 2016, 35(09): 1347–1349. DOI: [10.3969/j.issn.1009-0029.2016.09.048](https://doi.org/10.3969/j.issn.1009-0029.2016.09.048).
- [13] 罗振敏, 解超, 王九柱, 等. N_2 和 CO_2 对液化石油气 (LPG) 惰化抑爆效能对比分析 [J]. 化工进展, 2019, 38(6): 2574–2580. DOI: [10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1788](https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1788).
- LUO Z M, XIE C, WANG J Z, et al. Comparative analysis of inerting and explosion suppression efficiency of N_2 and CO_2 on liquefied petroleum gas (LPG) [J]. Chemical progress, 2019, 38(6): 2574–2580. DOI: [10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1788](https://doi.org/10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1788).
- [14] 周宁, 李海涛, 任常兴, 等. 氮气、二氧化碳对液化石油气的惰化抑爆研究 [J]. 消防科学与技术, 2016, 35(6): 733–737.
- ZHOU N, LI H T, REN C X, et al. Study on the inerting and explosion suppression of liquefied petroleum gas by nitrogen and carbon dioxide [J]. Fire Science and Technology, 2016, 35(6): 733–737.
- [15] 何昆. 二氧化碳对液化石油气抑爆实验研究 [J]. 消防科学与技术, 2015, 34(7): 841–843.
- HE K. Experimental study on explosion suppression of liquefied petroleum gas by carbon dioxide [J]. Fire science and technology, 2015, 34(7): 841–843.
- [16] WANG J, LIANG Y, ZHAO Z. Effect of N_2 and CO_2 on explosion behavior of H_2 -Liquefied petroleum gas-air mixtures in a confined space [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(56). DOI: [10.1016/J.IJHYDENE.2022.05.152](https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2022.05.152).
- [17] 夏远辰, 张彬, 王博乔, 等. 超细水雾对氢气-甲烷预混气体爆燃的抑制机理实验研究 [J]. 大连海事大学学报, 2022: 1–8. DOI: [10.16411/j.cnki.issn1006-7736.2022.04.015](https://doi.org/10.16411/j.cnki.issn1006-7736.2022.04.015).
- XIA Y C, ZHANG B, Wang B Q et al. Experimental study on the inhibition mechanism of ultrafine water mist on hydrogen-methane premixed gas deflagration [J]. Journal of Dalian Maritime University, 2022: 1–8. DOI: [10.16411/j.cnki.issn1006-7736.2022.04.015](https://doi.org/10.16411/j.cnki.issn1006-7736.2022.04.015).
- [18] SONG Y, ZHANG Q. Quantitative research on gas explosion inhibition by water mist [J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 363: 16–25. DOI: [10.1016/j.jhazmat.2018.09.059](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.09.059).
- [19] 常新明, 张红军, 魏垂胜, 等. 细水雾粒径对管内瓦斯爆炸特性的影响机理研究 [J]. 河南理工大学学报 (自然科学版), 2021, 40(5): 8–15. DOI: [10.16186/j.cnki.1673-9787.2020110078](https://doi.org/10.16186/j.cnki.1673-9787.2020110078).
- CHANG X M, ZHANG H J, WEI C S, et al. Study on the influence mechanism of water mist particle size on gas explosion characteristics in pipe [J]. Journal of Henan Polytechnic University (Natural Science Edition), 2021, 40(5): 8–15. DOI: [10.16186/j.cnki.1673-9787.2020110078](https://doi.org/10.16186/j.cnki.1673-9787.2020110078).
- [20] 裴蓓, 韦双明, 陈立伟, 等. CO_2 -超细水雾对 CH_4 /Air 初期爆炸特性的影响 [J]. 爆炸与冲击, 2019, 39(2): 169–178. DOI: [10.11883/bzycj-2018-0147](https://doi.org/10.11883/bzycj-2018-0147).
- PEI B, WEI S M, CHEN L W, et al. Effect of CO_2 -ultrafine water mist on the initial explosion characteristics of CH_4 / Air [J].

- Explosion and shock*, 2019, 39(2): 169–178. DOI: 10.11883/bzycj-2018-0147.
- [21] 陈晓坤, 林滢, 罗振敏, 等. 水系抑制剂控制瓦斯爆炸的实验研究 [J]. *煤炭学报*, 2006(5): 603–606. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2019.06.010.
CHEN X K, LIN Y, LUO Z M, et al. Experimental study on gas explosion control by water system inhibitors [J]. *Acta Coale Simica*, 2006(5): 603–606. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2019.06.010.
- [22] CAO X Y, BI M S, REN J J, et al. Experimental research on explosion suppression affected by ultrafine water mist containing different additives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 368. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.006.
- [23] BADHUK P, RAVIKRISHNA R V. Flame inhibition by aqueous solution of Alkali salts in methane and LPG laminar diffusion flames [J]. *Fire Safety Journal*, 2022, 130. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.006.
- [24] 杨克, 周越, 周扬, 等. 含 PPFBS 超细水雾抑制甲烷爆燃的实验研究 [J]. *安全与环境工程*, 2020, 27(6): 174–180. DOI: 10.13578/j.cnki.issn.1671-1556.2020.06.025.
YANG K, ZHOU Y, ZHOU Y, et al. Experimental study on the suppression of methane deflagration by ultrafine water mist containing PPFBS [J]. *Safety and Environmental Engineering*, 2020, 27(6): 174–180. DOI: 10.13578/j.cnki.issn.1671-1556.2020.06.025.
- [25] 裴蓓, 杨双杰, 陆丁连, 等. 含复合添加剂 N₂-双流体细水雾抑制乙醇火焰强化研究 [J]. *工程热物理学报*, 2021, 42(1): 260–267.
PEI B, YANG S J, LU D L, et al. Study on the inhibition of ethanol flame enhancement by N₂-two-fluid water mist containing composite additive [J]. *Engineering Thermophysics*, 2021, 42(1): 260–267.
- [26] 吴楠, 曹青, 张连超. 有机硅/碳氢表面活性剂对水成膜灭火剂性能的影响 [J]. *消防科学与技术*, 2020, 39(7): 997–1000. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2020.07.030.
WU N, CAO Q, ZHANG L C. Effects of silicone / hydrocarbon surfactants on the performance of aqueous film-forming extinguishing agents [J]. *Fire Science and Technology*, 2020, 39(7): 997–1000. DOI: 10.3969/j.issn.1009-0029.2020.07.030.
- [27] WANG T, YANG P, YI W, et al. Effect of obstacle shape on the deflagration characteristics of premixed LPG-air mixtures in a closed tube [J]. *Process safety and environmental protection*, 2022, 168: 248–256. DOI: 10.1016/j.psep.2022.09.079.
- [28] IBRAHIM S S, MASRI B. The effects of obstructions on overpressure resulting from premixed flame deflagration [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2001, 14(3). DOI: 10.1016/S0950-4230(00)00024-3.
- [29] TRAN M V, WON S S, JEONG P, OH B K et al. Effects of hydrocarbon addition on cellular instabilities in expanding syngas-air spherical premixed flames [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(16): 6961–6969. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.06.067.
- [30] CAO X, WANG Z, LU Y, et al. Numerical simulation of methane explosion suppression by ultrafine water mist in a confined space [J]. *Tunnelling and Underground Space Technology incorporating Trenchless Technology Research*, 2021, 109. DOI: 10.1016/J.TUST.2020.103777.
- [31] PEI B, LI S, YANG S, et al. Flame propagation inhibition study on methane/air explosion using CO₂ twin-fluid water mist containing potassium salt additives [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2022, 78: 104817. DOI: 10.1016/j.jlp.2022.104817.
- [32] LIU F, KARATAS A E, GUIDER Ö L, et al. Numerical and experimental study of the influence of CO₂ and N₂ dilution on soot formation in laminar coflow C₂H₄/air diffusion flames at pressures between 5 and 20 atm [J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(5): 2231–2247. DOI: 10.1016/j.combustflame.2015.01.020.
- [33] 贺元骅, 郭君, 王海斌, 等. 低压双流体细水雾抑制锂离子电池热失控研究 [J]. *消防科学与技术*, 2020, 39(2): 223–227.
HE Y H, GUO J, WANG H B, et al. Study on thermal runaway suppression of lithium-ion batteries by low-pressure two-fluid water mist [J]. *Fire Science and Technology*, 2020, 39(2): 223–227.
- [34] 刘中麟. 新型水基添加剂灭火有效性研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2015: 98–99.
LIU Z L. Study on fire extinguishing effectiveness of new water-based additives[D]. Zhengzhou : Zhengzhou University, 2015: 98–99.
- [35] ZHANG T W, HAO L, HAN Z Y, et al. Experimental study on the synergistic effect of fire extinguishing by water and potassium salts [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2019, 138(1): 857–867. DOI: 10.1007/s10973-019-08234-4.

(责任编辑 王易难)