文章编号：1001-1455(2012)04-0445-04

N_2/CO_2混合气体对甲烷爆炸的影响*

钱海林，王志荣，蒋军成
（南京工业大学城市建设与安全工程学院，江苏 南京 210009）

摘要：将 N_2和 CO_2按一定比例混合，从极限氧体积分数、爆炸极限和抑爆效果 3 个方面研究了 N_2/CO_2混合气体对甲烷爆炸的影响。结果表明：(1)随着惰性混合气中 N_2含量的增加，极限氧体积分数呈线性下降；(2)任何配比的惰性混合气对爆炸上、下限的影响都可以近似认为是线性变化的；(3)惰性混合气中 CO_2含量越高，抑爆效果越好。同时，得到的拟合公式能预测 N_2和 CO_2任何配比时甲烷的爆炸极限。实验结果能对甲烷实际生产时的惰化处理提供基础数据和依据。

关键词：爆炸力学；极限氧体积分数；甲烷爆炸；N_2/CO_2混合气体；爆炸极限；抑爆效果
中图分类号：O389；TE687；TQ086　　**国标学科代码**：13035　　**文献标志码**：A

在工业气体爆炸事故中，甲烷爆炸事故占很大的比例。甲烷爆炸防护的方法有：抑爆、隔爆、泄爆等，其中抑爆是比较常用的一种手段，抑爆又分为使用惰化气体和化学抑制剂。常用惰性气体有 N_2、CO_2、CCl_4、水蒸气等。关于惰性气体对甲烷爆炸特性的影响已进行了一些实验研究[1-2]，并形成了一套有效的理论计算方法[3-6]。但绝大部分研究集中于单一惰性气体对甲烷爆炸特性的影响，而对多组分惰性气体的抑爆效果研究还比较少[7-8]。工业生产中，燃烧产生的废气的主要成分是 CO_2与 N_2，是一种理想的惰化气体。因此，本文中，通过实验研究 N_2/CO_2混合气体对甲烷极限氧体积分数、爆炸极限和抑爆效果的影响，拟合 N_2/CO_2混合气体条件下甲烷的爆炸极限经验公式，以期指导安全生产。

1 实 验

1.1 实验装置

实验装置(图 1～2)包括数据采集系统、点火系统、配气系统、实验爆炸容器、实验用气(甲烷和空气)5 个部分。爆炸容器为体积 22 L 的球形容器；数据采集系统由压阻式高频压力变送器、数据采集仪及配套分析软件组成；点火系统选用高能电子点火器，点火能量 6 J；配气系统由真空泵和配气仪组成。

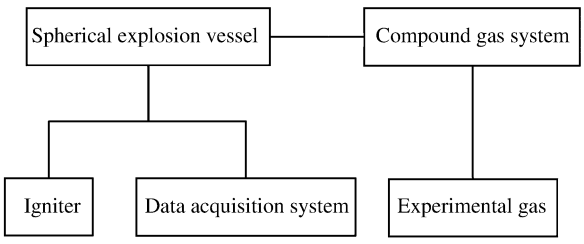

图 1 实验装置示意图
Fig. 1 Schematic of the experimental device

图 2 气体爆炸实验装置
Fig. 2 Experimental device of gas explosion

1.2 实验内容

(1)极限氧体积分数。测极限氧体积分数时，甲烷与空气的配比始终按照化学当量比进气，然后充

* **收稿日期**：2011-05-16；**修回日期**：2011-07-13
基金项目：国家自然科学基金项目(50904037)；江苏省高校自然科学基金项目(10KJB620001)；
江苏省高校“青蓝工程”优秀青年骨干教师计划项目
作者简介：钱海林(1986—)，男，硕士研究生。

入不同体积比的惰性混合气(纯 N_2,3∶1、2∶1、1∶1、1∶2、1∶3 的 N_2/CO_2 混合气体,纯 CO_2)。

(2)爆炸极限。测爆炸极限时,改变甲烷和空气的配比,先充入 80%或 90%的甲烷与空气的混和物,然后充入纯 N_2,体积比为 2∶1、1∶1、1∶2 的 N_2/CO_2 混合气体,纯 CO_2 进行实验。

(3)抑爆效果。惰性混合气体体积分数分别为 10%和 20%时,甲烷体积分数为 6%时进行实验。

1.3 实验条件

实验时,环境温度 18 ℃,采用中心点火,点火能量 6 J。点火前的初始压力为大气压力。通过观察压力的变化,判断是否发生爆炸。当压力增加超过初始压力的 7%时认为发生爆炸。实验以最大-最小准则来确定爆炸极限,即把实验所得的能够爆炸的最高体积分数和不能爆炸的最低体积分数的平均值确定为爆炸上限,而把能够爆炸的最低体积分数和不能爆炸的最高体积分数的平均值确定为爆炸下限。

2 实验结果与分析

2.1 极限氧体积分数

图 3 为极限氧体积分数 $\varphi_{lim}(O_2)$ 随惰性混合气体中 N_2 含量 $\varphi(N_2)$ 的变化曲线。从图中可以看出,随着 N_2 的增加,极限氧体积分数呈线性下降。根据气体的动理论,认为气体处于平衡状态时,分子任何一个自由度的平均能量都相等。CO_2 和 N_2 均可认为是理想气体,其中 CO_2 为多原子分子,自由度为 6,N_2 为刚性双原子分子,自由度为 5,所以 CO_2 的比定容热容大于 N_2 的。这就意味着随着惰性混合气中 N_2 的增加,热容变小,吸热变少,只需更少的氧气就能发生爆炸。从而使得极限氧体积分数变小。

运用理论公式计算的极限氧体积分数为 10%,实验得到的极限氧体积分数为 12.66%~14.74%,在实际生产中,一般要求实际氧含量必须保持比临界氧含量低 20%的安全系数。计算可得理论值为 10%,比实验值低超过 20%,所以运用理论极限氧体积分数对生产装置进行惰化防护是合理可行的。

在临界状态下,由于甲烷与空气是以化学当量比混合的,所以甲烷的临界体积分数(处于极限氧体积分数时甲烷体积分数)随惰性混合气中 N_2 含量的变化趋势和极限氧体积分数随惰性混合气中 N_2 含量的变化趋势是一样的,所以可对临界甲烷体积分数进行线性拟合。拟合结果见图 4,拟合公式为

$$\varphi_c(CH_4)=7.496\ 34-0.010\ 82\varphi(N_2) \tag{1}$$

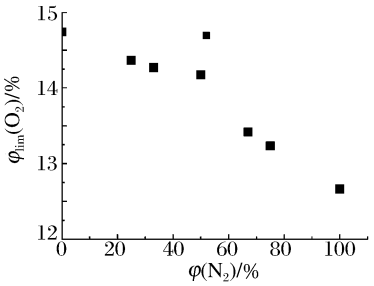

图 3 极限氧体积分数随 N_2 含量的变化曲线

Fig. 3 Limit oxygen volume fraction history for various composition ratios N_2

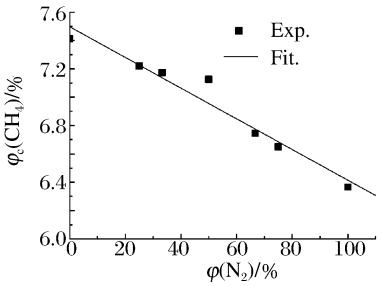

图 4 临界甲烷体积分数的拟合曲线

Fig. 4 Fitted curve of methane volume fraction for various composition N_2

2.2 爆炸极限的应用实例

图 5 为不同混合比例的惰性气体,不同体积分数 φ_{inert} 时对甲烷爆炸极限的影响。可以看出,惰性气体的加入对爆炸上限的影响很大,爆炸上限大幅度下降;而对爆炸下限的影响不是很大,只略有上升。刚加入惰性气体时,爆炸上限的下降速率很大,继续加入后对爆炸上限的影响变缓,几乎成线性关系。因为在爆炸上限时,氧体积分数本来就很小,惰性气体的加入使得氧气体积分数更小,所以对上限影响很大。但随着惰性气体的继续加入,对氧体积分数的影响就变小了。

惰性气体含量对爆炸上、下限的影响可以近似看成线性变化的,通过上下限交合点和纯甲烷空气中的爆炸上、下限点来确定直线,可以得到爆炸上限的斜率为 $\dfrac{\varphi_c(CH_4)-16}{100-10\varphi_c(CH_4)}$,爆炸下限的斜率为

$\frac{\varphi_c(CH_4)-5.5}{100-10\varphi_c(CH_4)}$。

假设惰性气体的总含量为 φ_{inert}，则得到爆炸上限

$$\varphi_{UFL}=\left(\frac{\varphi_c(CH_4)-16}{100-10\varphi_c(CH_4)}\varphi_{inert}+16\right)\Big/100 \quad (2)$$

爆炸下限

$$\varphi_{LFL}=\left(\frac{\varphi_c(CH_4)-5.5}{100-10\varphi_c(CH_4)}\varphi_{inert}+5.5\right)\Big/100 \quad (3)$$

这样，结合拟合公式(1)确定出临界甲烷体积分数 $\varphi_c(CH_4)$，再代入式(2)～(3)中，分别得到 N_2/CO_2 混合气中 N_2 任意配比含量 $\varphi(N_2)$ 时及 N_2/CO_2 混合气任意总含量 φ_{inert} 时对应的爆炸上、下限的值。

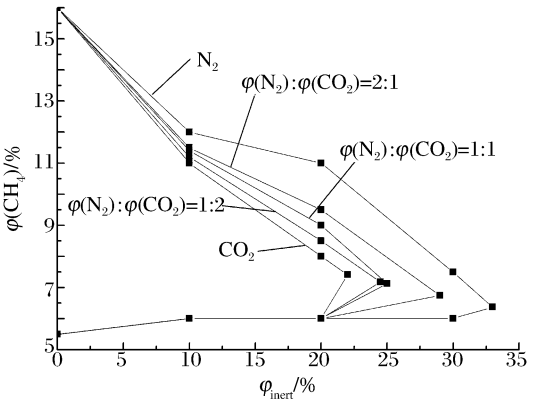

图 5 不同配比惰性混合气体体积分数对爆炸极限的影响

Fig. 5 Influence on explosion limit for inert gases mixture with different compositions

例 1。当惰性混合气中，$\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1.5:1$ 时，即惰性气中 N_2 的体积分数为 60%，代入式(1)得临界甲烷体积分数为 6.847%。另外，当充入总惰性气体的量为 20%时，分别代入式(2)～(3)得 $\varphi_{UFL}=10.2\%$，$\varphi_{LFL}=6.35\%$。即当充入 20%的惰性气体和 1.5∶1 的 N_2/CO_2 混合气体时，甲烷的爆炸极限为 6.35%～10.2%。

2.3 抑爆效果

图 6 为惰性混合气体体积分数分别为 10%和 20%时，甲烷体积分数为 6%时的爆炸压力曲线图。虽然惰性气体的加入对爆炸下限影响不是很大，局限在 5.5%～7%的范围之内。但从图中可以看出，惰性气体体积分数为 10%时，随着混合气体中 CO_2 含量增加时，峰值压力逐渐变小，压力上升速率变化不大，压力上升曲线几乎平行。惰性气体体积分数为 20%时，随着混合气体中 CO_2 含量增加，峰值压力也逐渐变小，压力上升速率也有明显下降。这都说明随着 CO_2 含量的增加，爆炸下限上升得更大，同时说明 CO_2 的抑爆效果好于 N_2。

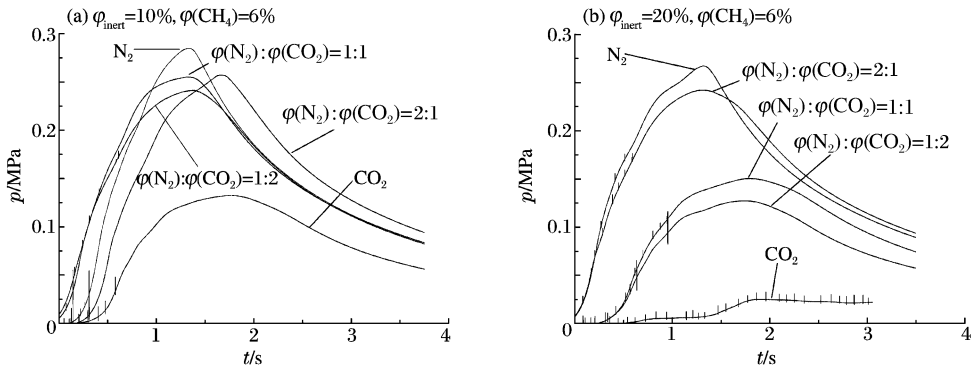

图 6 惰性气体体积分数为 10%和 20%时，甲烷爆炸压力曲线

Fig. 6 Pressure curves of methane explosion for various compositions, in the presence of inert gases: 10% and 20%

3 结　论

(1)随着惰性混合气中 N_2 含量的增加，极限氧体积分数呈线性下降。

(2)任意配比的惰性混合气对爆炸上、下限的影响均可以认为是线性变化的。

(3)根据实验数据绘制纯 N_2、不同体积比的 N_2/CO_2 混合气体和纯 CO_2 时的甲烷爆炸极限图，结合临界甲烷体积分数的拟合方程，可以得到 N_2 与 CO_2 任意配比时不同惰性气体含量的甲烷爆炸极限。

(4)惰性混合气中 CO_2 的体积分数越高，抑爆效果越好。

参考文献:

[1] 张应安,刘振翼,王峰,等. 含 CO_2 天然气燃烧爆炸特性实验研究[J]. 天然气工业,2009,29(6):110-112.
ZHANG Ying-an, LIU Zhen-yi, WANG Feng, et al. Experimental studies on fire and explosion characteristics of natural gas with carbon dioxide[J]. Natural Gas Industry, 2009,29(6):110-112.

[2] 付清清,周乐平,石玉英. 甲烷/空气混合气燃爆特性的实验研究[J]. 工业安全与环保,2009,35(2):27-28.
FU Qing-qing, ZHOU Le-ping, SHI Yu-ying. Experimental study on explosion characteristics of methane/air mixture[J]. Industrial Safety and Environmental Protection, 2009,35(2):27-28.

[3] 王淑兰,毕明树,李岳. 工业多元混合气体爆炸极限计算[J]. 化工装备技术,2000,21(6):28-30.

[4] 田贯三,李兴泉. 城镇燃气爆炸极限影响因素与计算误差的分析[J]. 中国安全科学学报,2002,12(6):48-51.
TIAN Guan-san, LI Xing-quan. Analysis and estimate of the explosive limit of town gas[J]. China Safety Science Journal, 2002,12(6):48-51.

[5] 许满贵,徐精彩. 工业可燃气体爆炸极限及其计算[J]. 西安科技大学学报,2005,25(2):139-142.
XU Man-gui, XU Jing-cai. Explosion limits and calculated methods of combustible gas[J]. Journal of Xi'an University of Science & Technology, 2005,25(2):139-142.

[6] Chen C C, Wang T C, Liaw H J, et al. Nitrogen dilution effect on the flammability limits for hydrocarbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,166(2):880-890.

[7] Benedetto A D, Sarli V D, Salzano E, et al. Explosion behavior of $CH_4/O_2/N_2/CO_2$ and $H_2/O_2/N_2/CO_2$ mixtures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009,34(16):6970-6978.

[8] Razus D, Movileanu C, Brinzea V, et al. Closed vessel combustion of propylene-air mixtures in the presence of exhaust gas[J]. Fuel, 2007,86(12):1865-1872.

Influence of N_2/CO_2 mixture on methane explosion*

QIAN Hai-lin, WANG Zhi-rong, JIANG Jun-cheng

(*College of Urban Construction and Safety Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing* 210009, *Jiangsu, China*)

Abstract: Experimental investigation on the limit oxygen volume fraction, explosion limit and explosion suppression effect of methane was carried out by adding N_2/CO_2 mixture into methane-air mixture. Results show that the limit oxygen volume fraction decreases linearly with the increment of N_2 in N_2/CO_2 mixture. The influence of various compositions of inert gases on explosion limit of methane mixture can be considered to be linear. The higher the composition ratios of CO_2 in N_2/CO_2 mixture, the better the explosion suppression for methane. Besides, the obtained fitted equation can predict methane explosion limits in any composition ratios of N_2/CO_2 mixture. The above results can be used as a reference for explosion protection design in engineering.

Key words: mechanics of explosion; limit oxygen volume fraction; methane explosion; N_2/CO_2 mixture; explosion limit; explosion suppression effect

---

* Received 16 May 2011; Revised 13 July 2011
Supported by the National Natural Science Foundation of China (50904037)

Corresponding author: WANG Zhi-rong, iseofnjut@163.com

(责任编辑 曾月蓉)