DOI: 10.11883/1001-1455(2015)05-0747-06

CH_4/N_2、CH_4/CO_2 二元和 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合气体爆炸极限的实验与估算*

孙俊芳[1],张 可[2],郭保玲[1],杨小莉[2],常旭宁[1],吴江涛[2]
(1.北京市燃气集团有限责任公司,北京 100035;
2.西安交通大学热流科学与工程教育部重点实验室,陕西 西安 710049)

摘要:为了获取甲烷与不可燃组分组成的混合物的爆炸极限,采用一种基于绝热火焰温度的混合物爆炸极限估算方法,对 CH_4/N_2 和 CH_4/CO_2 这 2 种二元混合气体及 3 种不同阻燃剂体积分数的 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合气体的爆炸极限进行实验研究,并将实验结果与估算值进行比较。CH_4/N_2 与 CH_4/CO_2 二元混合物实验值与估算值在爆炸上限处的平均绝对偏差为 0.34%,在爆炸下限处的平均绝对偏差为 0.15%。3 种不同比例的三元混合物实验值与估算值在爆炸上限处的平均绝对偏差为 0.43%,在爆炸下限处的平均绝对偏差为 0.20%。结果表明,估算方法对甲烷与不可燃组分的二元混合物与三元混合物爆炸极限的估算均具有较高的准确度。

关键词:爆炸力学;爆炸极限;绝热火焰温度;混合气体;CH_4;阻燃剂
中图分类号:O381 **国标学科代码**:1303510 **文献标志码**:A

甲烷是天然气和煤矿瓦斯等气体中最主要的成分,因此天然气和煤矿瓦斯气体等的爆炸也主要是甲烷的爆炸。加入惰性介质在甲烷的爆炸预防与灭火过程中是最常用的方法之一。惰性介质的加入,可将空气或可燃物的体积分数降低,使可燃性物质在空气中的体积分数控制在其爆炸极限以外,从而实现阻燃作用。目前使用最多的惰性介质为氮气(N_2)、二氧化碳(CO_2)和水蒸气(H_2O)等[1-3]。由于惰性介质作为阻燃气体的重要性,M. G. Zabetacis[1]对 CH_4/N_2 与 CH_4/CO_2 二元混合物的爆炸极限进行了实验研究。除 N_2 和 CO_2 外,氩气(Ar)、氦气(He)、四氯化碳(CCl_4)等也可作为阻燃气体。甲烷与阻燃气体多元混合物的爆炸极限研究非常有限,因此,通过估算方法较准确地得到甲烷与不可燃组分组成的二元或多元混合物的爆炸极限,可为甲烷的应用提供基础的安全参考。

对于所有组分均可燃的混合物,使用 Le Chatelier 方程可较准确地估算出其爆炸极限。然而,对于含有不可燃组分的混合物,还没有能够通用的爆炸极限估算方法。目前,研究较多的是基于绝热火焰温度的估算方法,该方法假设燃烧产生的反应热全部用来加热燃烧产物,且在爆炸极限处加入不可燃组分后,绝热火焰温度不变。基于以上假设,根据在爆炸上、下限处的反应方程式,通过起始温度至绝热火焰温度的能量守恒,可估算出混合物的爆炸极限值。多位学者根据绝热火焰温度的方法提出了含有不可燃组分混合物爆炸极限的估算方法,虽然各研究者使用了不同的数学变换方式,但最终均将混合物的爆炸极限与反应物的体积分数表达成线性的关系式,其估算方法的主要区别为对绝热火焰温度的取值不同。C. V. Mashuga 等[4]选取 1 200 K 作为绝热火焰温度对甲烷/乙烯与氮气混合物的爆炸极限进行了估算;Y. N. Shebeko 等[5]采用 1 600 K 的绝热火焰温度对可燃物/阻燃剂混合物的爆炸下限进行了估算;C. C. Chen 等[3,6]并未采用一个固定的绝热火焰温度,而是在绝热火焰温度分别为 1 000~1 600 K 的情况下,对可燃物/阻燃剂混合物的爆炸极限进行了估算和比较;M. Vidal 等[7]使用 SuperChems 软

* **收稿日期**:2014-01-16;**修回日期**:2014-06-06
基金项目:国家自然科学基金项目(51276142);北京市科技计划重点资助项目(D12110900040000);
江苏省自然科学基金项目(SBK201122327)
第一作者:孙俊芳(1980—),男,硕士;**通讯作者**:张 可,k.zhang@mail.xjtu.edu.cn。

件计算绝热火焰温度,对烃类/阻燃剂混合物的爆炸下限进行了估算;I. Wierzba 等[8]、S. O. B. Shrestha 等[9]通过编程的方法计算爆炸上限和下限处的绝热火焰温度,并对烃类/阻燃剂混合物的爆炸极限进行了估算。实际上,可燃物在爆炸上限和爆炸下限处的绝热火焰温度具有较大的差别,而不同物质在爆炸上限或爆炸下限处的绝热火焰温度也不尽相同,因此有必要对每种可燃物在爆炸上限和爆炸下限处的绝热火焰温度分别进行计算。本文中使用 I. Wierzba 等[8]、S. O. B. Shrestha 等[9]的估算方法,通过 Gaseq 软件[10]计算绝热火焰温度,对 CH_4/N_2、CH_4/CO_2 二元和 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合气体的爆炸极限进行估算。结果表明,估算方法对甲烷与不可燃组分的二元、三元混合物爆炸极限的估算均具有较高的准确度。

1 基于绝热火焰温度的爆炸极限估算方法

在爆炸下限处,由于氧气含量充足,可燃物完全燃烧,燃烧生成物为 CO_2 和 H_2O。当加入 CO_2 或 N_2 时,由于其不参与燃烧反应,因此燃烧生成物的数量没有发生变化。根据 I. Wierzba 等[8]的估算方法,C_nH_m 与不可燃组分组成的二元混合物爆炸下限的线性形式为:

$$\frac{1}{\varphi_l}=\frac{\varphi(C_nH_m)}{\varphi_l(C_nH_m)}+\alpha_l\left[1-\varphi(C_nH_m)\right] \tag{1}$$

式中:φ_l 为可燃物混合物的爆炸下限,$\varphi_l(C_nH_m)$为 C_nH_m 的爆炸下限,$\varphi(C_nH_m)$为 C_nH_m 在二元混合物中的体积分数。式(1)的斜率 α_l 的表达式为:

$$\alpha_l=\frac{a_4-a_2}{\varphi_l(C_nH_m)(a_3-a_1-a_2)} \tag{2}$$

式(2)中:a_1、a_2、a_3 的表达式分别为:

$$a_1=h_f(C_nH_m)+\Delta h(C_nH_m)\Big|_{T_{ref}}^{T_0} \tag{3}$$

$$a_2=0.21\Delta h(O_2)\Big|_{T_0}^{T_{ad}}+0.79\Delta h(N_2)\Big|_{T_0}^{T_{ad}} \tag{4}$$

$$a_3=n\left[h_f(CO_2)+\Delta h(CO_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}}\right]+\frac{m}{2}\left[h_f(H_2O)+\Delta h(H_2O)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}}\right]-\left(n+\frac{m}{4}\right)\Delta h(O_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}} \tag{5}$$

$$a_4=\Delta h(CO_2,N_2)\Big|_{T_0}^{T_{ad}} \tag{6}$$

式中:T_0 为燃烧反应的初始温度,$T_{ref}=298$ K,为参考温度;T_{ad}为爆炸下限处的绝热火焰温度;h_f 为化合物的标准生成焓,Δh 为化合物的焓差。

在爆炸上限处,由于氧气含量不足,可燃物发生不完全燃烧,燃烧生成物为 CO、CO_2、H_2 和 H_2O。当加入 CO_2或 N_2时,没有新的燃烧产物出现。根据 S. O. B. Shrestha 等[9]的估算方法,C_nH_m 与不可燃组分组成的二元混合物的爆炸上限的线性形式为:

$$\frac{1}{\varphi_u}=\frac{\varphi(C_nH_m)}{\varphi_u(C_nH_m)}+\alpha_u\left[1-\varphi(C_nH_m)\right] \tag{7}$$

式中:φ_u 为可燃混合物的爆炸上限,$\varphi_u(C_nH_m)$为 C_nH_m 纯质的爆炸上限,$\varphi(C_nH_m)$为 C_nH_m 在二元混合物中的体积分数。式(7)的斜率 α_u 的表达式为:

$$\alpha_u=\frac{b_2+b_4+b_5}{\varphi_u(C_nH_m)(b_2+b_3+b_4-b_1)} \tag{8}$$

式(8)中:$b_1\sim b_5$ 的表达式分别为:

$$b_1=h_f(C_nH_m)\Big|_{T_{ref}}+\Delta h(C_nH_m)\Big|_{T_{ref}}^{T_0} \tag{9}$$

$$b_2=0.21\Delta h(O_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_0}+0.79\Delta h(N_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_0} \tag{10}$$

$$b_3=n\left[h_f(CO_2)+\Delta h(CO_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}}\right]-n\left[h_f(H_2O)+\Delta h(H_2O)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}}\right]+\left(n+\frac{m}{2}\right)\Delta h(H_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}} \tag{11}$$

$$b_4=0.42\Delta h(H_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}}-0.42\left[h_f(H_2O)+\Delta h(H_2O)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}}\right]-0.79\Delta h(N_2)\Big|_{T_{ref}}^{T_{ad}} \tag{12}$$

$$b_5=\Delta h(CO_2,N_2)\Big|_{T_0}^{T_{ad}} \tag{13}$$

当求得 α_l和 α_u的值时,可分别根据式(1)和(7)估算出混合物的爆炸下限和上限。当已知 C_nH_m 纯

质在不同温度下的爆炸极限时，通过改变式(3)～(6)及式(9)～(13)中 T_0 的值，可求得不同初始温度下二元混合物的爆炸极限。

对于 C_nH_m 与 2 种不可燃组分 N_2 和 CO_2 组成的三元混合物，与二元混合物的估算方法相同，根据反应方程式和能量守恒，可得在爆炸下限处：

$$\alpha_l(N_2,CO_2)=\frac{\varphi(N_2)}{\varphi(N_2)+\varphi(CO_2)}\alpha_l(N_2)+\frac{\varphi(CO_2)}{\varphi(N_2)+\varphi(CO_2)}\alpha_l(CO_2) \tag{14}$$

在爆炸上限处：

$$\alpha_u(N_2,CO_2)=\frac{\varphi(N_2)}{\varphi(N_2)+\varphi(CO_2)}\alpha_u(N_2)+\frac{\varphi(CO_2)}{\varphi(N_2)+\varphi(CO_2)}\alpha_u(CO_2) \tag{15}$$

2　甲烷与阻燃剂混合物爆炸极限的实验研究

甲烷及其混合物的爆炸极限测量使用根据 ASTM E681 标准建立的实验装置[11]，如图 1 所示。实验在常温、常压下进行。爆炸容器为 12 L 球形玻璃烧瓶，不同体积比的气体混合物根据理想气体分压定律直接在烧瓶内进行配制，抽真空后通过手动调节进气阀门实现气体混合物的精确配比，配气过程中的压力测量使用精度为 0.1% 的 MPM 4730 型压力传感器。混合气体的点火使用高压电火花放电方式，点火电压为 15 kV。使用 2 台串联的时间继电器将放电时间精确控制为 0.4 s，在实验中对点火过程进行摄像。通过对录像的逐帧回放，根据 ASHRAE 90°原则来判断混合气体是否可燃[11]。

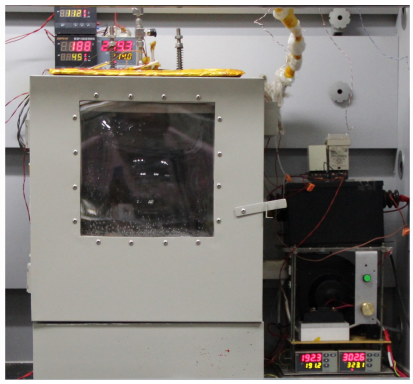

图 1 实验装置

Fig. 1 The experimental apparatus

分别对 CH_4/N_2 和 CH_4/CO_2 这 2 种二元混合气体和 N_2 与 CO_2 在 3 种不同体积分数下 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合气体的爆炸极限进行实验研究，实验结果如表 1 所示。

表 1　CH_4 与 N_2/CO_2 组成的二元和三元混合物的爆炸极限实验和估算结果

Table 1　Flammability limits of binary and ternary mixtures of CH_4 with N_2/CO_2

$\varphi(N_2,CO_2)$/%	φ_l/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=0:1$)			φ_u/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=0:1$)		
	实验	估算	Δ	实验	估算	Δ
0	5.25	5.25	0.00	14.10	14.10	0.00
20	5.33	5.30	−0.03	13.50	12.90	−0.60
40	5.33	5.38	0.05	11.80	11.40	−0.40
60	5.62	5.54	−0.08	9.60	9.15	−0.45
75	6.16	5.87	−0.29	7.38	6.77	−0.61
77	6.53	5.95	−0.58	6.83	6.39	−0.44
78	6.65	5.99	−0.66	6.65	6.19	−0.46
$\varphi(N_2,CO_2)$/%	φ_l/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:0$)			φ_u/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:0$)		
	实验	估算	Δ	实验	估算	Δ
0	5.25	5.25	0.00	14.10	14.10	0.00
20	5.28	5.25	−0.03	13.40	13.20	−0.20
40	5.18	5.25	0.07	12.10	12.00	−0.10
60	5.28	5.24	−0.04	10.30	10.10	−0.20
80	5.23	5.24	0.01	7.38	6.86	−0.52
85	5.29	5.23	−0.06	6.23	5.65	−0.58
87	5.40	5.23	−0.17	5.40	5.10	−0.30

续表 1

$\varphi(N_2,CO_2)$/%	φ_l/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:3$)			φ_u/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:3$)		
	实验	估算	Δ	实验	估算	Δ
0	5.25	5.25	0.00	14.10	14.10	0.00
30	5.35	5.31	−0.04	12.50	12.30	−0.20
60	5.57	5.46	−0.11	9.93	9.37	−0.56
70	5.73	5.59	−0.14	8.65	7.90	−0.75
75	5.89	5.70	−0.19	7.75	7.02	−0.73
78	6.50	5.79	−0.71	6.50	6.43	−0.07
$\varphi(N_2,CO_2)$/%	φ_l/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:1$)			φ_u/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:1$)		
	实验	估算	Δ	实验	估算	Δ
0	5.25	5.25	0	14.10	14.10	0.00
30	5.36	5.29	−0.07	12.80	12.40	−0.40
60	5.39	5.39	0.00	10.20	9.60	−0.60
75	5.65	5.53	−0.12	8.01	7.28	−0.73
80	5.98	5.64	−0.34	6.89	6.27	−0.62
81	6.50	5.66	−0.84	6.50	6.05	−0.45
$\varphi(N_2,CO_2)$/%	φ_l/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=3:1$)			φ_u/%($\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=3:1$)		
	实验	估算	Δ	实验	估算	Δ
0	5.25	5.25	0.00	14.10	14.10	0.00
30	5.28	5.27	−0.01	13.00	12.60	−0.40
60	5.32	5.32	0.00	10.40	9.80	−0.60
80	5.59	5.43	−0.16	7.25	6.55	−0.70
83	5.85	5.47	−0.38	6.44	5.86	−0.58
84	6.00	5.49	−0.51	6.00	5.61	−0.39

从实验结果可以看出，N_2 对 CH_4 的临界阻燃体积分数为 0.87，CO_2 对 CH_4 的临界阻燃体积分数为 0.78，CO_2 对 CH_4 的阻燃作用明显强于 N_2 的。N_2 与 CO_2 的混合气体对 CH_4 的阻燃作用介于 N_2 和 CO_2 的阻燃效果之间，随着三元混合物中 CO_2 体积分数的增大，N_2 与 CO_2 混合物对 CH_4 的临界阻燃体积分数不断减小。

3 实验结果与估算结果的比较

根据绝热火焰温度的估算方法对 CH_4/N_2、CH_4/CO_2 及 $CH_4/N_2/CO_2$ 混合气体的爆炸极限进行估算。在计算过程中，燃烧反应物与生成物的焓值使用 REFPROP 9.0 软件进行计算，化合物的标准生成焓由 CHEMCAD 软件获取，CH_4 在爆炸极限上、下限处的绝热火焰温度通过 Gaseq 软件进行计算。表 2 列出了 CH_4/N_2 和 CH_4/CO_2 这 2 种二元混合气体及 3 种不同比例下 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合气体爆炸极限下限和上限估算方程中的 α_l 与 α_u 的值及混合物临界可燃体积分数的估算值，φ_c 为临界可燃体积分数。从表中可以看出，临界可燃体积分数的估算值与实验值非常接近。

表 2 混合物爆炸极限估算中的系数及临界可燃体积分数

Table 2 Parameters in the estimation equations and the critical flammability ratio

$\varphi(N_2):\varphi(CO_2)$	α_l	α_u	φ_c/%	
			实验	估算
0∶1	-6.667×10^{-3}	2.559×10^{-2}	79	78
1∶3	-4.966×10^{-3}	2.387×10^{-2}	81	78
1∶1	-3.266×10^{-3}	2.214×10^{-2}	82	81
3∶1	-1.566×10^{-3}	2.042×10^{-2}	84	84
1∶0	1.338×10^{-4}	1.870×10^{-2}	87	87

图 2 所示为 CH_4/N_2 和 CH_4/CO_2 二元混合物爆炸极限的实验值与估算结果曲线，图中的散点表示实验值，实线和虚线分别表示阻燃气体为 CO_2 或 N_2 时的估算结果曲线。2 种混合物在爆炸上限处估算值与实验值的平均绝对偏差为 0.34%，在爆炸下限处估算值与实验值的平均绝对偏差为 0.15%。爆炸极限的估算结果与实验结果非常接近，因此绝热火焰温度估算方法可以较为准确地对甲烷与不可燃组分组成的二元混合物的爆炸极限进行估算。

图 3 所示为 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合物爆炸极限的实验值和估算结果曲线。图中的散点表示实验值，实线、虚线和点划线分别表示 $\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:3$、$\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=1:1$ 和 $\varphi(N_2):\varphi(CO_2)=3:1$ 时的估算结果曲线。3 种混合物在爆炸体上限处估算值与实验值的平均绝对偏差为0.43 %，在爆炸下限处估算值与实验值的平均绝对偏差为 0.20 %。估算结果与实验结果非常接近，因此绝热火焰温度估算方法对于 CH_4 与 2 种不可燃组分组成的三元混合物的爆炸极限的估算也具有较高的准确度。

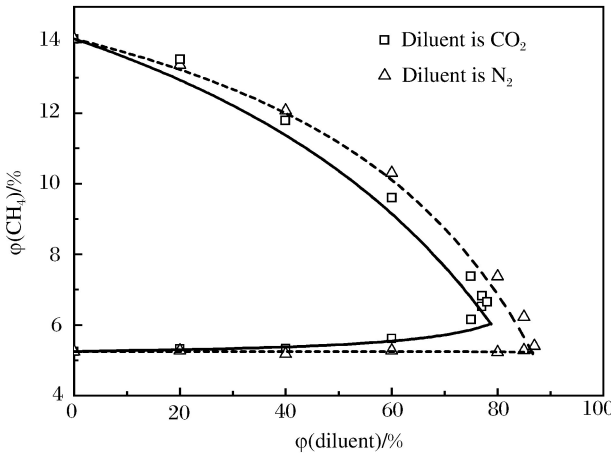

图 2　二元混合物爆炸极限实验值与估算结果对比

Fig. 2　Comparison of flammability limits of binary mixtures between experimental and estimated results

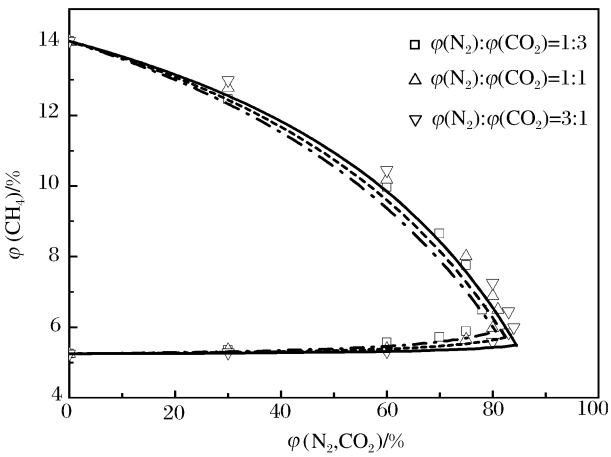

图 3　三元混合物爆炸极限实验值与估算结果对比

Fig. 3　Comparison of flammability limits of ternary mixtures between experimental and estimated results

4　结　论

分别对 CH_4/N_2 和 CH_4/CO_2 这 2 种二元混合气体以及 N_2 与 CO_2 在 3 种不同体积分数下 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合气体的爆炸极限进行实验研究。介绍了基于绝热火焰温度的含不可燃组分混合物爆炸极限的估算方法，将实验结果与估算值进行比较。结果表明：CH_4/N_2 和 CH_4/CO_2 二元混合物在爆炸上限处实验结果与估算值的平均绝对偏差为 0.34 %，在爆炸下限处的平均绝对偏差为 0.15 %。3 种三元混合物在爆炸上限处的平均绝对偏差为 0.43 %，在爆炸体下限处的平均绝对偏差为 0.20 %。在估算过程中，燃烧生成物的体积分数、高温气体焓值的计算以及绝热火焰温度计算等均存在一定的计算误差，因此估算结果与实验值具有一定偏差。爆炸体积极限下限处的估算偏差明显小于上限的，而混合物爆炸上限估算结果的平均绝对偏差也基本处在实验结果的不确定度范围内，因此本估算方法对于 CH_4/N_2 和 CH_4/CO_2 二元以及 $CH_4/N_2/CO_2$ 三元混合物爆炸极限的估算均具有较高的准确度。

参考文献：

[1]　Zabetacis M G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors: USBM Bulletin 627[R]. U. S. Bureau of Mines, 1965.

[2]　Degges M J, Boyer J E, Kuo K K, et al. Influence of steam on the flammability limits of premixed natural gas/oxygen/steam mixtures[J]. Chemical Engineering Journal, 2010,165(2):633-638.

[3]　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 (2/3):880-890.

[4] Mashuga C V, Crowl D A. Flammability zone prediction using calculated adiabatic flame temperatures[J]. Process Safety Progress, 1999,18(3):127-134.

[5] Shebeko Y N, Fan W, Bolodian I A, et al. An analytical evaluation of flammability limits of gaseous mixtures of combustible-oxidizer-diluent[J]. Fire Safety Journal, 2002,37(6):549-568.

[6] Chen C C, Liaw H J, Wang T C, et al. Carbon dioxide dilution effect on flammability limits for hydrocarbons[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,163(2/3):795-803.

[7] Vidal M, Wong W, Rogers W J, et al. Evaluation of lower flammability limits of fuel-air-diluent mixtures using calculated adiabatic flame temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,130(1/2):21-27.

[8] Wierzba I, Shrestha S O B, Karim G A. A thermodynamic analysis of the lean flammability limits of fuel-diluent mixtures of air[J]. Journal of Energy Resources Technology, 1994,116(3):181-185.

[9] Shrestha S O B, Wierzba I, Karim G A. A thermodynamic analysis of the rich flammability limits of fuel-diluent mixtures in air[J]. Journal of Energy Resources Technology, 1995,117(3):239-242.

[10] Morley C. Gaseq: A chemical equilibrium program for windows. (version 0.79)[CP/DK]. 2005.

[11] 张可,吴江涛,高辉,等.爆炸极限实验系统研制及二甲醚/HFC125 的可燃性研究[J].西安交通大学学报,2010,44(7):28-32.
Zhang Ke, Wu Jiang-tao, Gao Hui, et al. Flammability limits measurement system and flammability of Dimethyl ether/HFC125[J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2010,44(7):28-32.

Measurement and estimation for the flammability limits of binary mixtures of CH_4/N_2, CH_4/CO_2 and ternary mixtures of $CH_4/N_2/CO_2$

Sun Jun-fang[1], Zhang Ke[2], Guo Bao-ling[1], Yang Xiao-li[2],
Chang Xu-ning[1], Wu Jiang-tao[2]

(1. *Beijing Gas Group Co. Ltd*, *Beijing* 100035, *China*;
2. *Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering*, *Ministry of Education*, *Xi'an Jiaotong University*, *Xi'an* 710049, *Shaanxi*, *China*)

Abstract: Flammability limits for the binary mixtures of CH_4/N_2 and CH_4/CO_2 were measured, and the ternary mixtures of $CH_4/N_2/CO_2$ with three different diluent volume ratios were studied. A method based on the adiabatic flame temperature was introduced to estimate the flammability limits of the mixtures, and the experimental results were compared with the estimated values. The average absolute deviation between the experimental results and estimated values of the lower flammability limit for the two binary mixtures is 0.15%, and for the upper flammability limit is 0.34%. The average absolute deviation between the experimental results and estimated values of the lower flammability limit for the three ternary mixtures is 0.20%, and for the upper flammability limit is 0.43%. The results showed that the method is available for estimating the flammability limits of the binary and ternary mixtures of methane with diluent gases.

Key words: mechanics of explosion; flammability limit; adiabatic flame temperature; mixture; CH_4; diluent

(责任编辑 王易难)