DOI: 10.11883/1001-1455(2015)05-0753-05

二甲醚/空气/氩气混合物的爆炸特性*

高慧会[1,2],张 博[1],乔建江[1],杨少鹏[1],陈 婷[1],陈 潇[1]
(1.华东理工大学国家环境保护化工过程环境风险评价与控制重点实验室,上海 200237;
2.上海华东理工安全工程咨询有限公司,上海 200237)

摘要:在 20 L 球形爆炸容器中对二甲醚/空气(DME/air)、二甲醚/空气/氩气(DME/air/Ar)混合物在不同初始状态下的爆炸特性进行实验研究,分析了不同初始压力、不同氩气(Ar)稀释浓度对爆炸极限、最大爆炸压力以及最大爆炸压力上升速率的影响。结果表明:DME/air 混合物的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率与 DME 在混合物中的浓度呈圆顶形关系,最大值出现在 DME 在混合物中的浓度为 6.5%(即最佳当量比,$\phi=1$)附近;初始压力的下降明显降低了 DME/air 混合物的爆炸上限,但对于其爆炸下限影响不显著;Ar 的稀释对富燃 DME/air 混合物的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率有显著的惰化作用,但对于贫燃 DME/air 混合物,最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率在一定的 Ar 稀释浓度范围内出现上升趋势,当 Ar 的稀释浓度大于 20%,这 2 个爆炸参数值逐渐下降。

关键词:爆炸力学;爆炸极限;爆炸容器;二甲醚;氩气;最大爆炸压力;最大爆炸压力上升速率
中图分类号:O381 **国标学科代码**:13035 **文献标志码**:A

随着能源消耗的不断加剧,传统石化燃料变得日益短缺,过度使用产生的环境问题也越趋严重,因此开发新型洁净能源成为重要并且热门的研究课题。二甲醚(dimethyl ether,DME)作为一种新型燃料,具有无污染、无残液的特性,燃烧时极少生成碳烟,因此可作为超净柴油以及液化石油气的替代燃料[1-2]。同时,DME 具有优良的燃料性能,动力性能好,稍加压即可液化为液体易于储存,也可作为车用替代燃料,具有天然气、石油等不可比拟的综合优势[3-7]。DME 作为一种替代燃料,已经得到了世界各国的广泛重视,有着广泛的应用前景[8-10]。然而,DME 属于易燃气体,与助燃气体混合会有燃烧爆炸的危险,从而造成人员伤亡与财产损失。因此,对二甲醚在不同介质与条件下的爆炸极限的研究对工业安全防护具有现实意义。二甲醚/氧气(DME/O_2)混合物的爆炸以及爆轰特性已有报道[3-4,11-13],但二甲醚/空气(DME/air)混合物在氩气(Ar)稀释下的爆炸特性(如爆炸极限、最大爆炸压力、最大爆炸压力上升的速率等),以及 Ar 稀释浓度对爆炸特性的影响等鲜有报道。另一方面,B. Zhang 等[14-18]的研究表明,Ar 的纯度通常高于其他惰性气体(如 N_2),并且在高温下具有稳定的物理和化学性质,因此 Ar 在研究抑制爆炸等领域通常被用作性能良好的惰化介质。鉴于此,本文中首先对 DME/air 混合物在不同初始压力下的爆炸特性进行研究,然后分析不同的 Ar 稀释浓度对 DME/air 混合物爆炸特性的影响规律,以期本文的实验结果可为深入认识 DME 的爆炸特性及其安全防护提供依据。

1 实 验

1.1 实验装置

实验中采用 20 L 球形爆炸测试系统,如图 1 所示,包括爆炸容器、控制与数据采集系统。控制箱包括可编程控制器、电火花发生器、触控屏、压力采集接线端子板等。可编程逻辑控制器(PLC)、触控屏和计算机通过局域网相连,实验过程控制由 PLC 实现。容器内的压力变化过程经压力传感器和变送器转

* **收稿日期**:2014-01-06;**修回日期**:2014-05-29
基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室开放基金项目(KFJJ15-03M);
中央高校基本科研业务项目(222201314030)
第一作者:高慧会(1988—),女,硕士研究生;**通讯作者**:张 博,bzhang@ecust.edu.cn。

变为电信号，由数据采集系统捕捉并保存于计算机。通过分析压力－时间曲线，可得到最大爆炸压力 p_{max} 和最大爆炸压力上升速率 $(dp/dt)_{max}$。

1.2 实验过程

(1)连接装置，设置仪器参数；(2)进入数据库维护界面，新建测试卡片，并输入测试信息；(3)对 20 L 球形爆炸容器抽真空；(4)打开气瓶阀门进气；(5)混气后，依次按下高压电源、充电、电源保护、静电点火按钮；(6)压缩空气，吹扫爆炸容器，并准备下次实验。

进行 DME 混合物爆炸参数测量时，按体积比例进行可燃混合气的配气，实验按照分压定律充入不同的气体来配置所需浓度的混合物。实验进行前进行精确度的检验，即使用 DME 浓度 x(DME)为 6.5%(最佳当量比，$\varphi=1$)的 DME/air 混合物，并测得其 p_{max} 为 1.057 8 MPa，与文献[3]中 DME 相同浓度时获得的数据($p_{max}=0.99$ MPa)接近，并且误差小于 10%，视为满足测试精度要求。

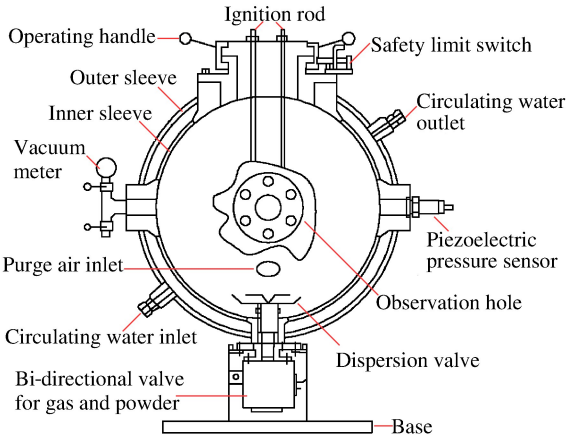

图 1 20 L 球形爆炸测试装置结构示意图

Fig. 1 Structural diagram fo the 20-L spherical vessel for explosion test

2 实验结果及分析

2.1 最大爆炸压力

2.1.1 DME/air 混合物

图 2 给出了不同初始压力下，DME 浓度不同的 DME/air 混合物的最大爆炸压力曲线。

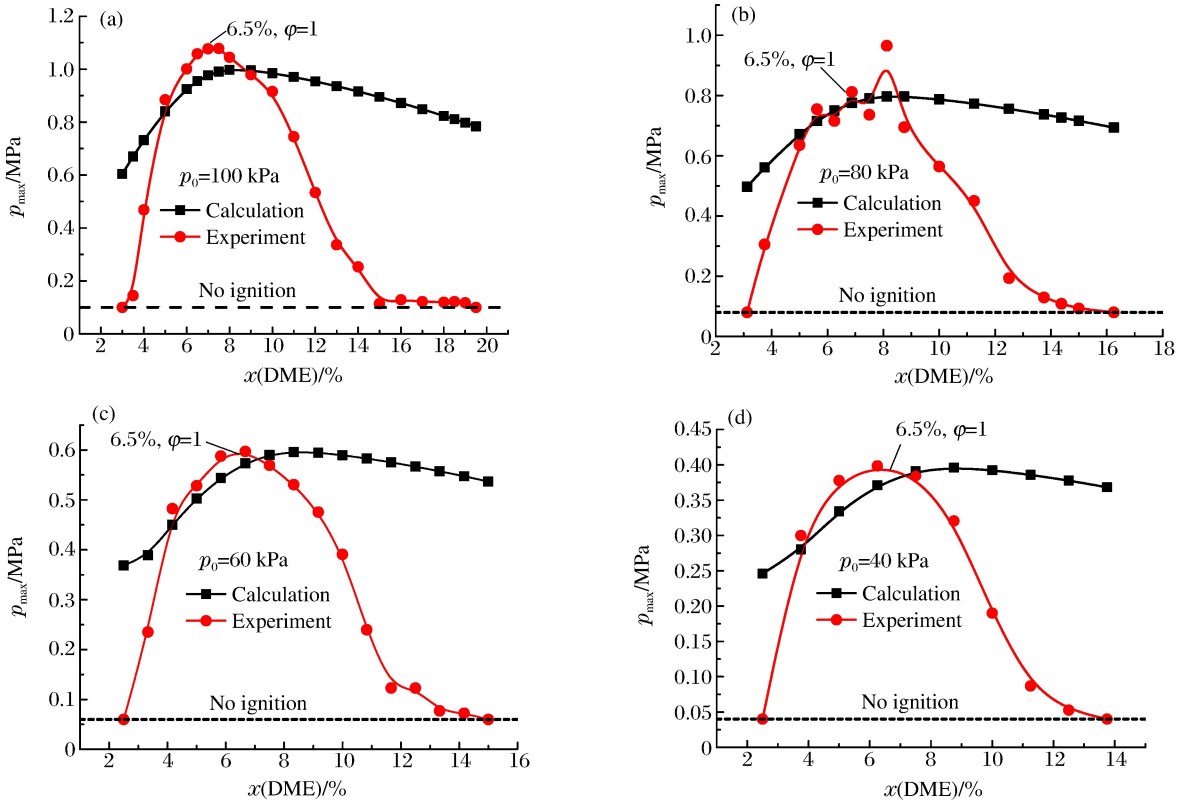

图 2 不同初始压力时，DME 浓度不同的 DME/air 混合物的最大爆炸压力

Fig. 2 Maximum explosion pressure of DME-air mixtures varied with DME concentrations at different initial pressures

图 2 表明：在理想当量比($\varphi=1$)附近，实验值与理论值较接近，但当混合物当量比远离理想当量比时，实验值和理论值有明显的差异。这是由于 GASEQ 最大爆炸压力的理论计算基于混合物绝热爆炸的假设，在理想当量比时，燃料和氧气接近完全反应，接近绝热爆炸；而在贫燃和富燃状态下，环境和热损失对爆炸影响较大，因此并非为理想绝热爆炸，故导致实验值和理论值的明显差异。测量了不同初始压力下 DME/air 混合物的 p_{max}，发现 $p_0=100$，80，60，40 kPa 时，p_{max} 分别为1 078.1、965.1、597.0和398.4 kPa，可见 DME/air 混合物最大爆炸压力随初始压力的降低而降低。

由表 1 可知，p_0 的下降极大地降低了 DME/air 混合物的爆炸上限 $x(DME)_{UEL}$：p_0 从 100 kPa 降到 40 kPa，$x(DME)_{UEL}$ 由 19.00%降到 12.50%，下降幅度为 34.2%。而爆炸下限 $x(DME)_{LEL}$ 始终维持在 3.50%～3.75%，p_0 对其几乎无影响。由此可见，初始压力降低对 DME/air 混合物爆炸上限影响较大。

表 1　不同初始压力下 DME/air 混合物的爆炸上限和下限

Table 1　Upper and lower explosion limits of DME-air mixtures at different initial pressures

p_0/kPa	$x(DME)_{LEL}$/%	$x(DME)_{UEL}$/%	p_0/kPa	$x(DME)_{LEL}$/%	$x(DME)_{UEL}$/%
100	3.50	19.00	60	3.33	14.17
80	3.75	15.00	40	3.75	12.50

2.1.2　DME/air/Ar 混合物

图 3 给出了不同 DME 初始浓度 $x(DME)_0$ 的 DME/air 混合物中，加入不同浓度的 Ar 后的最大爆炸压力曲线。由图 3 可见，随着 Ar 浓度的不断增大，DME/air 混合物的最大爆炸压力也逐渐降低，爆炸极限范围也相应缩小，表明 Ar 对于混合物的爆炸具有良好的惰化作用。

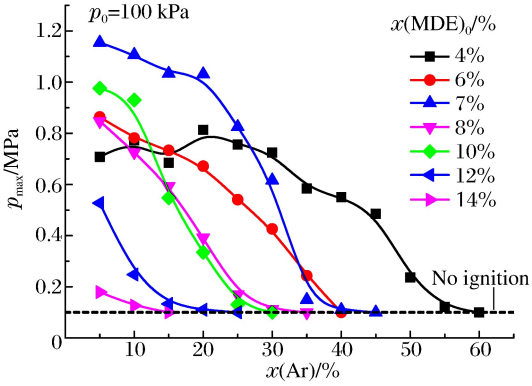

图 3　DME 初始浓度不同的 DME/air 混合物中加入 Ar 后最大爆炸压力随 Ar 浓度的变化

Fig. 3　Maximum explosion pressure of DME-air-Ar mixtures with different initial concentrations of DME varied with the concentration fo Ar

2.2　最大爆炸压力上升速率

2.2.1　DME/air 混合物

可燃气体(或蒸汽)和空气达到最佳混合比时，燃烧速度最大。当增加或减少可燃气体浓度时，燃烧速度都会减小。最大爆炸压力上升速率是衡量燃烧速度的尺度，也是衡量爆炸强度的重要指标。图 4 给出了不同初始压力下，DME/air 混合物的最大爆炸压力上升速率$(dp/dt)_{max}$随 DME 浓度的变化曲线。由图 4 可知：$(dp/dt)_{max}$与混合物中可燃气体的浓度有关，在理想当量比($\varphi=1$)附近$(dp/dt)_{max}$达到最大值；p_0 较高时，$(dp/dt)_{max}$也较大。由图 2 和 4 可知，DME/air 混合物的 p_{max} 和$(dp/dt)_{max}$都出现在理想当量比附近，但这 2 个最大值并非出现在相同浓度处。

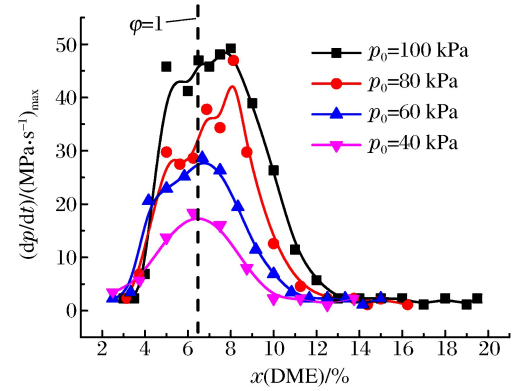

图 4　不同初始压力下 DME/air 混合物的最大爆炸压力上升速率随 DME 浓度的变化

Fig. 4　Maximum rise rate of explosion pressure of DME-air mixtures varied with the concentrations of DME at different initial pressures

2.2.2　DME/air/Ar 混合物

图 5 给出了 $p_0=100$ kPa 时，DME 浓度不同的 DME/air 混合物中加入 Ar 稀释后的 DME/air/Ar 混合物最大爆炸压力上升速率曲线。从图 5 可以看出，对于富燃状态($\varphi>1$)的 DME/air 混合物，最大爆炸压力上升速率随着 Ar 加入量的增大而减小。而对比图 3 和图 5 发现，对于贫燃状态(如 DME 浓度为 4%)的 DME/air 混合物，Ar 的稀释浓

度增加没有起到明显的惰化作用,反而在一定范围内提高最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率。这是由于在定容爆炸容器中,Ar 稀释浓度的增加会改变混合物原有的当量比,对于贫燃 DME/air 混合物,随着 Ar 稀释浓度的增加,DME 和氧气重新达到最佳的混合比(即理想当量比)状态,而此时 Ar 的稀释浓度一般都小于 20%,混合物燃料-氧气的混合浓度对爆炸参数的贡献大于 Ar 的惰化作用。因此,最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率在一定范围内出现上升的趋势,但随着 Ar 稀释浓度的进一步增加(>20%),Ar 的惰化作用起主导作用,爆炸参数值逐渐下降。

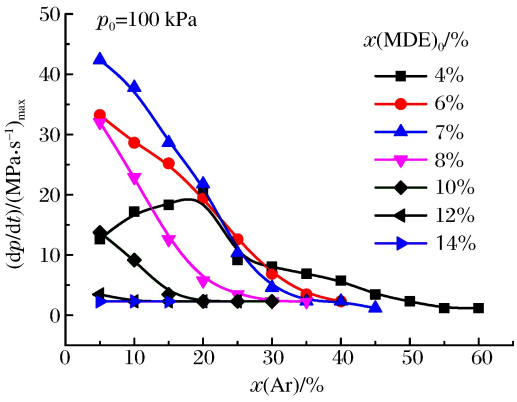

图 5 DME 初始浓度不同的 DME/air 混合物中加入 Ar 后最大爆炸压力上升速率随 Ar 浓度的变化

Fig. 5 Maximum rate of explosion pressure rise varied with volume fraction of Ar for DME/air mixture

3 结 论

(1)DME/air 混合物的爆炸压力和爆炸压力上升速率与混合物中 DME 的浓度呈“∩”形关系,最大值出现在理想当量比附近;(2)初始压力的下降明显降低了 DME/air 混合物的爆炸上限,而对其爆炸下限影响不显著;(3)Ar 的稀释对富燃 DME/air 混合物的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率有显著的惰化作用,但对贫燃 DME/air 混合物,Ar 稀释浓度的增加改变原有混合物的当量比,DME 和氧气重新达到最佳的混合比状态,此时混合物燃料-氧气的混合浓度对爆炸参数的贡献大于 Ar 的惰化作用,导致最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率在一定范围内出现上升趋势;(4)Ar 稀释浓度大于 20%时,Ar 的惰化作用起主导作用,DME/air/Ar 混合物的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率逐渐下降。

参考文献:

[1] Semelsberger T A, Borup R L, Greene H L. Dimethyl ether (DME) as an alternative fuel[J]. Journal of Power Sources. 2006,156(2):497-511.

[2] Arcoumanis C, Bae C, Crookes R, et al. The potential of dimethyl ether (DME) as an alternative fuel for compression-ignition engines: A review[J]. Fuel, 2008, 87(7):1014-1030.

[3] Mogi T, Horiguchi S. Explosion and detonation characteristics of dimethyl ether[J]. Journal of Hazardous Materials, 2009,164(1):114-119.

[4] Ng H D, Chao J, Yatsufusa T, et al. Measurement and chemical kinetic prediction of detonation sensitivity and cellular structure characteristics in dimethyl ether-oxygen mixtures[J]. Fuel, 2009,88(1):124-131.

[5] 黄震,乔信起,张武高,等.二甲醚发动机与汽车研究[J].内燃机学报,2008,26(增刊):15-125.
Huang Zhen, Qiao Xin-qi, Zhang Wu-gao, et al. Research and development of a DME engine and vehicle[J]. Transactions of CSICE, 2008,26(suppl):15-125.

[6] 李德钢,黄震,乔信起,等.二甲醚燃料均质压燃燃烧研究[J].内燃机学报,2005,23(3):193-198.
Li De-gang, Huang Zhen, Qiao Xin-qi, et al. Study on HCCI combustion fueled with DME[J]. Transactions of CSICE, 2005,23(3):193-198.

[7] 李伟,张希良.国内二甲醚研究述评[J].煤炭转化,2007,30(3):88-95.
Li Wei, Zhang Xi-liang. Review of dimethyl ether reseaches in China[J]. Coal Conversion, 2007,30(3):88-95.

[8] Vries J D, Lowry W B, Serinyel Z, et al. Laminar flame speed measurements of dimethyl ether in air at pressures up to 10 atm[J]. Fuel, 2011,90(1):331-338.

[9] Fast G, Kuhn D, Class A G, et al. Auto-ignition during instationary jet evolution of dimethyl ether (DME) in a high-pressure atmosphere[J]. Combustion and Flame, 2009,156(1):200-213.

[10] Zhang Ni, Di Ya-ge, Huang Zuo-hua, et al. Experimental study on combustion characteristics of N_2-diluted diethyl ether-air mixtures[J]. Energy and Fuels, 2009,23(12):5798-5805.

[11] Pan Lun, Hu Er-jiang, Zhang Jia-xiang, et al. Experimental and kinetic study on ignition delay times of DME/

H_2/O_2/Ar mixtures[J]. Combustion and Flame, 2014,161(3):735-747.

[12] Chen Rong, Wang Hui-tao, Wang Hua. Different oxygen levels of dimethyl ether combustion influence numerical simulation[J]. Procedia Engineering, 2012,31:934-940.

[13] Dagaut P, Daly C, Simmie J M, et al. The oxidation and ignition of dimethyl ether from low to high temperature (500－1600 K): Experiments and kinetic modeling[J]. Symposium (International) on Combustion, 1998,27(1): 361-369.

[14] Zhang Bo, Xiu Guang-li, Bai Chun-hua. Explosion characteristics of argon/nitrogen diluted natural gas-air mixtures[J]. Fuel, 2014,124:125-132.

[15] Zhang B, Kamenskihs V, Ng H D, et al. Direct blast initiation of spherical gaseous detonations in highly argon diluted mixtures[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2011,33(3): 2265-2271.

[16] Zhang B, Mehrjoo N, Ng H D, et al. On the dynamic detonation parameters in acetylene-oxygen mixtures with varying amount of argon dilution[J]. Combustion and Flame, 2014,161(5):1390-1397.

[17] Zhang B, Ng H D, Lee J H S. The critical tube diameter and critical energy for direct initiation of detonation in C_2H_2/N_2O/Ar mixtures[J]. Combustion and Flame, 2012,159(9):2944-2953.

[18] Zhang B, Ng H D, Mével R, et al. Critical energy for direct initiation of spherical detonations in H_2/N_2O/Ar mixtures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011,36(9):5707-5716.

[19] Morley C. Gaseq: A chemical equilibrium program for windows[M/OL]. [2013-10-26]. http://www.c.morley.dsl.pipex.com

Explosion characteristics of dimethyl ether/air/argon mixtures

Gao Hui-hui[1,2], Zhang Bo[1], Qiao Jian-jiang[1], Yang Shao-peng[1], Chen Ting[1], Chen Xiao[1]

(1. *State Environmental Protection Key Laboratory of Environmental Risk Assessment and Control on Chemical Process, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*;
2. *Safety Engeering & Consulting Co. LTD, East China University of Science and Technology, Shanghai* 200237, *China*)

Abstract: Explosion characteristics of dimethyl ether (DME)/air and DME/air/ argon (Ar) mixtures were studied by using a 20-L spherical explosion-containment vessel under different initial conditions. This paper analyzed the effects of different initial conditions (e.g., pressures, Ar dilution) on the explosion parameters including explosion limits, maximum explosion pressure and maximum rise rate of explosion pressure. A dome-shaped relationship was found between maximum explosion pressure and DME concentration. And there lies a dome-shaped relationship between maximum explosion pressure rise rate and DME concentration. Their maximum values appear in the vicinity of the stoichiometric composition. Lowering the initial pressure can significantly decrease the upper flammability limit, but has no influence on the lower explosion limit. For fuel-rich DME/air mixtures, Ar dilution can greatly decrease the maximum explosion pressure and the maximum rise rate of explosion pressure. For fuel-lean ones, in a certain range of Ar concentration, the maximum explosion pressure and the maximum rise rate of explosion pressure increase with the increasing of Ar concentration. And these explosion parameters decrease eventually with the increasing of Ar concentration over 20%.

Key words: mechanics of explosion; explosion limits; explosion-containment vessel; dimethyl ether (DME); argon; maximum explosion pressure; maximum rate of pressure rise

(责任编辑　张凌云)