DOI: 10.11883/1001-1455(2016)03-0429-04

初始温度对 CO_2 抑爆作用的影响*

何 昆,李孝斌,石英杰
(中国人民武装警察部队学院消防工程系,河北 廊坊 065000)

摘要:将 CO_2 充入的液化石油气中并进行点火,研究不同初始温度下 CO_2 对多元混合气液化石油气爆炸的抑制作用。实验显示:初始温度 15 ℃时 CO_2 体积分数达到 36%时,混合气体退出可爆范围,临界氧浓度为 12.8%;初始温度 50 ℃时 CO_2 体积分数达到 39%时,混合气体退出可爆范围,临界氧浓度为 12.2%。结果表明:CO_2 对液化石油气爆炸的抑制效果在一定程度上要受环境温度的影响。

关键词: 爆炸力学;抑爆;温度;液化石油气;CO_2
中图分类号: O389 **国标学科代码**: 13035 **文献标志码**: A

随着化学工业的发展与民用液化气大量使用,液化气储存使用规模逐步扩大,但是相关事故屡见不鲜。液化石油气、煤气等多元混合气体爆炸灾害的预防及安全储运显得尤为突出和急迫。

对于气体爆炸的防护措施主要有:抑爆、隔爆、泄爆等。其中,抑爆是指在爆炸反应发生之前及时喷洒抑制剂,从而抑制链式反应的发生或热量的积累,是一种常用且有效的手段。抑爆剂从机理上分为物理抑制剂和化学抑制剂,从状态上分为气体、液体蒸汽和固体粉末。其中常用的抑爆剂有 N_2、Ar、H_2O、NaCl 等[1]。关于这些抑爆剂对甲烷、CO 等单一气体爆炸特性的影响,前人作了大量研究[2-10]。而对于多元混合气体的抑爆以及不同初始温度下的抑爆剂的抑爆效果研究还比较少见,研究的深度和广度尚不能满足工业实践需要[11]。

工业生产中,燃烧产生的废气的主要成分是 CO_2,它对环境污染很小,来源广泛,是一种理想的抑爆剂[12]。本文中,通过实验研究不同初始温度下 CO_2 对液化石油气的抑爆性能,以期为多元可燃气体抑爆技术的深入研究提供参考。

1 液化石油气爆炸极限的测定

使用国家标准《GB/T12474-2008 空气中可燃气体爆炸极限测定方法》[13]中规定的实验仪器和实验方法,得到初始温度为 15 ℃时液化石油气的爆炸极限值为 2.2%~10.8%。使用 LeChateLier 法[14]估算该液化石油气的爆炸极限为 2.2%~10.1%,与实验值基本吻合,说明实验结果可信。

在实际液化石油气储藏时,储罐集中放置。当储罐或其附件泄漏着火后,储罐本身以及邻罐会处于受热状态,储罐内液化石油气温度会升高,影响其燃烧爆炸性能。虽然液化石油气燃烧时火焰内部温度为 1 800 ℃,但是液化石油气储存在钢制储罐中,且与发火点有一定距离。因此使用相同的实验仪器和实验方法,测得初始温度为 50 ℃时的爆炸极限为 2.0%~11.9%。

2 不同初始温度下 CO_2 对液化石油气的抑爆实验

2.1 初始温度 15 ℃时 CO_2 抑爆实验结果

在固定配比的液化石油气/空气的混合气体中通入一定量的CO_2,并进行点火实验;改变CO_2含量,

* **收稿日期**: 2014-01-07; **修回日期**: 2014-05-05
基金项目: 国家自然科学基金项目(51104164);武警学院青年教师科研计划项目(QNJS201325);
武警学院博士科研创新计划项目(BSKY201514)
第一作者: 何 昆(1983—),女,硕士,讲师,110165174@qq.com。

进行重复实验。随着CO_2含量的增加，明显观测到火焰传播速度变慢，爆炸声音减小，直到点火后完全不发生反应，记录此时 CO_2 的体积分数，即为该浓度液化石油气的CO_2抑爆体积分数。改变初始混合气体中液化石油气的体积分数，重复上述实验过程，测得不同浓度液化石油气的 CO_2 抑爆体积分数。

实验中液化石油气、CO_2 和氧气的体积分数 φ_1、φ_2 和 φ_3 满足

$$\varphi_3 = (1 - \varphi_1 - \varphi_2) \times 21\% \tag{1}$$

表 1 给出了初始温度 15 ℃时，不同浓度的液化石油气的 CO_2 抑爆体积分数。

表 1 初温 15 ℃时 CO_2 抑爆体积分数

Table 1 Volume fractions of CO_2 explosion suppresion at initial temperature of 15 ℃

No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%	No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%	No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%	No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%
1	2.2	0	20.5	4	5.0	29.0	13.9	7	8.0	13.0	16.6	10	10.8	0	18.7
2	3.0	36.0	12.8	5	6.0	26.0	14.3	8	9.0	8.0	17.4				
3	4.0	33.0	13.2	6	7.0	20.0	15.3	9	10.0	5.0	17.9				

根据数据结果绘制 CO_2 抑爆三角形，如图 1 所示。图 1 中曲线 *ACB* 表示在各液化石油气体积分数下，充入一定量的 CO_2，刚好不发生爆炸时对应的氧气体积分数。由曲线 *ACB* 拟合出抑爆三角形 *ABC*，三个顶点分别为 *A*(2.2，20.5)、*B*(10.8，18.7)、*C*(3.0，12.8)。点 *A*、*B* 表示空气环境中初温 15 ℃时，未通入 CO_2 时的液化石油气的爆炸极限。△*ABC* 中，直线 *AB* 是指初温 15 ℃时空气环境中，未通入 CO_2 时，液化石油气爆炸极限内的各个点；直线 *AC* 是指逐步通入 CO_2 时，逐渐升高的液化石油气下限值；直线 *BC* 是指逐步通入 CO_2 时，逐渐降低的液化石油气上限值；随着通入 CO_2，上下限重合于 *C* 点，液化石油气退出可爆范围。点火能大于最小点火能时，当液化石油气和氧气 2 种气体配比位于△*ABC* 内时都可以发生爆炸现象。

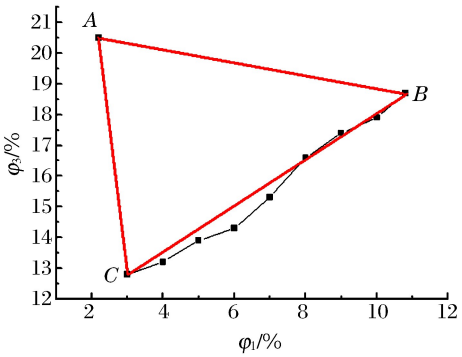

图 1 初始温度为 15 ℃时的抑爆三角形

Fig. 1 Explosion srppresion triangle at the initial temperature of 15 ℃

由图 1 可以看出，△*ABC* 的 *AC* 边倾斜角较大，*BC* 边倾斜角较小，原因为：在爆炸上限附近，助燃气体氧气本来就很少，充入 CO_2，氧气浓度明显下降，爆炸上限下降明显；在爆炸下限附近，助燃气体氧气充足，充入 CO_2 只是主要起了冷却作用，爆炸下限变化不大。当 CO_2 浓度达到 36%时，上下限重合于点 *C*(3.0，12.8)，液化石油气和空气的混合物，退出爆炸范围，临界氧浓度为 12.8%。在临界氧浓度之下液化石油气浓度无论如何变化都不会发生爆炸。

2.2 初始温度 50 ℃时 CO_2 抑爆实验结果

初始温度为 50 ℃时，在不同配比的液化石油气中通入的 CO_2 并进行点火实验。实验观察到，随着 CO_2 含量的增加，火焰由宽变细，颜色由桔红色变淡，声音变小，传播速度变慢。最后得到初始温度为 50 ℃时不同浓度液化石油气下，点火后刚好完全不发生反应时 CO_2 的体积分数。实验结果见表 2。

表 2 初温 50 ℃时 CO_2 抑爆体积分数

Table 2 Volume fractions of CO_2 explosion suppresion at initial temperature of 50 ℃

No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%	No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%	No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%	No.	φ_1/%	φ_2/%	φ_3/%
1	2.0	0	20.6	4	5.0	31.0	13.4	7	8.0	16.0	16.0	10	11.9	0	18.5
2	3.0	39.0	12.2	5	6.0	28.0	13.9	8	9.0	10.0	17.0				
3	4.0	34.0	13.0	6	7.0	21.0	15.1	9	10.0	7.0	17.4				

由表 2 中数据绘制抑爆三角形，如图 2 所示。图 2 可以看出，$\triangle A'B'C'$ 的三个顶点分别为 A'(2.0，20.6)、B'(11.9，18.5)、C'(3.0，12.2)，临界氧气体积分数为 12.2%。当 CO_2 体积分数达到 39%时，上下限重合于 C'(3.0，12.2) 点，液化石油气和空气的混合物，退出爆炸范围。

2.3　分析与讨论

将 15℃时的抑爆三角形$\triangle ABC$ 和 50℃时的抑爆三角形$\triangle A'B'C'$进行比较，如图 3 所示。从图 3 可看出，两个抑爆三角形相似，15 ℃环境下比 50 ℃环境下的抑爆三角形面积要小，临界氧浓度要高。也就是说使用 CO_2 抑爆，15 ℃环境比 50 ℃环境的可爆范围小。具体原因如下：(1) 根据链式反应理论，初始温度升高，反应自由基变的更多更加活泼，氧化还原反应更易于发生。液化石油气中最大键能是 C－H，其键能为 439.3 kJ/mol，作为抑爆气体 CO_2 的分子键能 531.4 kJ/mol。因此，初始温度增加后，前者断裂成反应活性自由基比后者断裂成阻化自由基更容易，致使抑爆三角形面积变大。(2) 根据热爆炸理论和阿累尼乌斯公式[15]，初始温度升高，氧化还原反应速率加快。而CO_2作为吸收反应热的惰性物质，比热容为 0.831 kJ/(Kg·℃)，其吸收热量的能力不随温度变化而变化。从而使液化石油气发生爆炸的可能性增加，抑爆三角形面积变大。

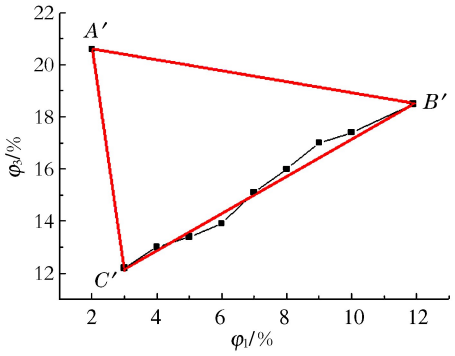

图 2　初始温度为 50 ℃时的抑爆三角形

Fig. 2　Explosion srppresion triangle at the initial temperature of 50 ℃

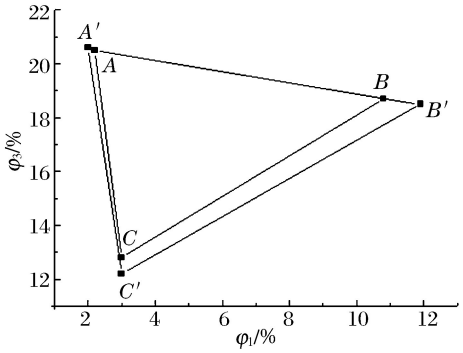

图 3　15 ℃和 50 ℃时的抑爆三角形比较

Fig. 3　Comparison of the explosion suppresion triangles at initial temperature of 15 ℃ and 50 ℃

3　结　论

(1) 初始温度对多元混合液化石油气的爆炸极限有一定的影响：温度升高，爆炸极限范围变宽；(2) 随着初始温度的升高，相同液化石油气浓度下，要达到相同的抑爆效果，消耗的 CO_2 增加，即 CO_2 对液化石油气的抑爆效果随温度升高减弱；(3) 随着初始温度升高，临界氧浓度降低，爆炸危险性增大；相对于 CO_2 对人体的安全浓度值，其达到有效抑爆效果时浓度较高。因此，发生液化石油气泄漏时，如使用 CO_2 扑救，救援人员需携带空气呼吸器等救援设备。

参考文献：

[1]　钱海林，王志荣，蒋军成. N_2/CO_2 混合气体对甲烷爆炸的影响[J]. 爆炸与冲击，2012，32(4)：445-448.
Qian Hailin, Wang Zhirong, Jiang Juncheng. Influence of N_2/CO_2 mixture on methane explosion[J]. Explosion and Shock Waves, 2012, 32(4): 445-448.

[2]　张景林，肖林，寇丽平，等. 气体爆炸抑制技术研究[J]. 兵工学报，2000，21(8)：261-263.
Zhang Jinglin, Xiao Lin, Kou Liping, et al. A study on the suppression of gas-explosion hazards[J]. Acta Armamentarii, 2000, 21(8): 261-263.

[3]　马长安，任建平. 矿井可燃气体爆炸及抑制研究[J]. 煤，2006，15(2)：22-23.
Ma Changan, Ren Jianping. Study of explosion control inside and outside explosion-proof cabinet[J]. Coal, 2006, 15(2): 22-23.

[4]　邱雁，高广伟，罗海珠. 充注惰气抑制矿井火区瓦斯爆炸机理[J]. 煤矿安全，2003，34(2)：8-11.
Qiu Yan, Gao Guangwei, Luo Haizhu. Mechanism of pumping inert gas into mine fire area for inhibition of meth-

ane explosion[J]. Safety in Coal Mines, 2003,34(2):8-11.
[5] 王华,葛岭梅,邓军.惰性气体抑制矿井瓦斯爆炸的实验研究[J].矿业安全环保,2008,35(1):4-7.
Wang Hua, Ge Lingmei, Deng Jun. Experimental study of using inert gas to suppress mine gas explosion[J]. Mining Safety & Environmental Protection, 2008,35(1):4-7.
[6] 张辉,王威,邓军.矿井瓦斯爆炸纳米粉体控制技术的探讨[J].煤矿现代化,2005(2):43-44.
Zhang Hui, Wang Wei, Deng Jun. Discussion on control technique of nanometer powder using in mine gas explosion[J]. Coal Mine Modernization, 2005(2):43-44.
[7] 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,2006,31(5):603-606.
Chen Xiaokun, Lin Ying, Luo Zhenmin, et al. Experimental study on controlling gas explosion by water-depressant [J]. Journal of China Coal Society, 2006,31(5):603-606.
[8] 刘晅亚,陆守香,秦俊.水雾抑制气体爆炸火焰传播的实验研究[J].中国安全科学学报,2003,13(8):72-77.
Liu Xuanya, Lu Shouxiang, Qin Jun. Experimental study on inhibiting the gas explosion flame by water spray[J]. China Safety Science Journal, 2003,13(8):72-77.
[9] 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.
[10] 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.
[11] 郑远攀,景国勋,张亚丽.CH_4/CO_2 混合气体爆燃特性研究进展[J].爆炸与冲击,2012,32(2):203-209.
Zheng Yuanpan, Jing Guoxun, Zhang Yali. A review of explosion characteristics of methane and carbon dioxide gas mixtures[J]. Explosion and Shock Waves, 2012,32(2):203-209.
[12] 吴志远,胡双启,谭迎新.氮气对人工煤气抑爆技术的实验研究[J].陕西科技大学学报,2009,27(2):104-107.
Wu Zhiyuan, Hu Shuangqi, Tan Yingxin. A study on the suppressing technology of explosion of the artificial coal gases[J]. Journal of Shanxi University of Science & Technology, 2009,27(2):104-107.
[13] GB/T12474-2008. 空气中可燃气体爆炸极限测定方法[S].北京:中国标准出版社.
[14] 田贯三,于畅,李兴泉.燃气爆炸极限计算方法的研究[J].煤气与热力,2006,26(3):29-33.
Tian Guansan, Yu Chang, Li Xingquan. Study on calculation method of gas explosion limits[J]. Gas & Heat, 2006,26(3):29-33.
[15] 杜文峰.消防燃烧学[M].北京:警官教育出版社,1996.

Effect of initial temperatures on CO_2 explosion suppression

He Kun, Li Xiaobin, Shi Yingjie
(*The Department of Fire Engineering, Chinese People's Armed Police Forces Academy, Langfang* 065000, *Hebei*, *China*)

Abstract: In this work we studied the effect of CO_2 on explosion suppression for multi-component mixed gas at different initial temperatures by igniting the gas obtained from adding CO_2 to the mixture of LPG and air. Our study indicates that when the volume fraction of CO_2 reaches 36% at the initial temperature of 15 ℃, the mixed gas is beyond the explosive range and the critical volume fraction of oxygen is 12.8%; when the volume fraction of CO_2 reaches 39% at the initial temperature of 50 ℃, the mixed gas is beyond the explosive range, and the critical volume fraction oxygen is 12.2%. The result shows that the effect of CO_2 on the LPG suppression explosion is influenced by temperature to a certain extent.

Key words: mechanics of explosion; explosion suppresion; temperature; LPG; CO_2

(责任编辑 王小飞)