DOI: 10.11883/1001-1455(2017)03-0453-06

温度、压力对甲烷-空气混合物爆炸极限耦合影响的实验研究*

高 娜[1],张延松[2],胡毅亭[1]

(1.南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094;
2.中煤科工集团重庆研究院有限公司,重庆 400037)

摘要:为了研究不同初始条件对甲烷-空气混合物爆炸极限的影响,利用容积为 20 L 的爆炸罐,在不同初始温度(25~200 ℃)和初始压力(0.1~1.0 MPa)条件下测定了甲烷-空气混合物的爆炸极限。实验结果表明,随着初始温度和初始压力的升高,爆炸上限升高,爆炸下限降低,爆炸极限范围扩大。在实验温度和压力范围内,常压/常温条件下,爆炸上限和下限与初始温度/初始压力呈线性相关。爆炸上限与初始温度的相关性受初始压力的影响,其与初始压力的相关性也与初始温度有关。然而,初始压力/初始温度对爆炸下限的影响与初始温度/初始压力的相关性并不显著。初始温度和初始压力对爆炸极限的耦合影响比单一因素对其的影响大,且相较而言,其对爆炸上限的影响更为显著。本文中绘制了影响曲面来描述初始温度和初始压力如何影响甲烷-空气混合物的爆炸极限。

关键词:爆炸极限;初始压力;初始温度;甲烷-空气混合物

中图分类号:O381 **国标学科代码**:13035 **文献标志码**:A

可燃气体在化工过程及能源发展方面均有广泛的运用。研究可燃气体的燃烧爆炸特性对于火灾爆炸事故的评估及安全生产都具有重要的意义,尤其是在不同环境条件下的燃烧爆炸特性,例如高温高压条件下。能够维持可燃气体火焰传播的最低/最高浓度被称为可燃气体的爆炸下限(lower explosion limit,LEL)/爆炸上限(upper explosion limit,UEL)。燃料的爆炸极限是预测火灾、评估爆炸可能性和设计保护系统的重要依据[1]。尽管有很多不同的数值方法可以确定可燃气体的爆炸极限,例如一维平面模拟、极限火焰温度和极限燃烧速度的应用,但是实验测定在获得特定参数及验证数值结果可靠性方面仍然非常必要[2-4]。爆炸极限随初始条件(例如初始温度、初始压力)的不同而改变。学者们对常温常压下气体及蒸汽的爆炸极限已经进行了一些研究[5-7]。通常认为,常温常压下甲烷在空气中的爆炸下限为 5%,上限为 15%。然而,高温高压条件下甲烷-空气混合物爆炸极限的研究非常有限[6,8-9],而且温度压力对爆炸极限共同影响的研究仅涉及爆炸上限[10-13]。本文中借助特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统,测定不同初始温度(25~200 ℃)和初始压力(0.1~1.0 MPa)条件下甲烷-空气混合物的爆炸上限及下限,研究初始温度和压力对甲烷-空气混合物爆炸极限的耦合影响规律。以期研究结果不仅对煤层气的安全利用及煤矿的安全生产具有指导意义,也为进一步研究多因素耦合影响作用提供参考。

1 实验系统与方法

采用特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统进行高温高压条件下甲烷-空气混合物爆炸极限的实验测定,该实验系统工作原理如图 1 所示。实验系统主要包括容积为 20 L 的爆炸罐体、配气系统、抽真空系统、点火系统、加热系统、控制系统和采集系统 7 部分。爆炸罐体为不锈钢双层球形结构,配气系统根据体积分压原则由电磁阀控制配制实验设定浓度的实验气体,该系统配气精度为±0.1%,实验中运用高

* **收稿日期**:2015-10-26;**修回日期**:2015-12-08
基金项目:国家自然科学基金项目(51274238,51374235)
第一作者:高 娜(1986—),女,博士研究生,gaona_mxd@163.com。

压电点火,点火能量为 10 J。实验中先对罐体进行抽真空,根据设定的初始压力及甲烷浓度,配气系统按体积分压依次充入甲烷和空气。若进行常温下试验,则静置 5 min 左右以使实验气体混合均匀,若进行高温试验,则开启加热系统加热实验气体至实验温度。之后借助罐体中心处的点火电极进行点火,设置 200 ms 的延迟时间以使点火系统在更稳定的状态下进行点火操作。

依据 ASTM 标准[14],以最大爆炸压力超过初始压力 7%的压力升高作为爆炸极限实验的爆炸判据,若连续 3 次实验均未爆炸,则认为此时的甲烷浓度为此条件下的爆炸极限值。为研究初始温度和初始压力对甲烷爆炸极限的影响,罐体内实验气体温度变化范围为 25～200 ℃,压力变化范围为 0.1～1.0 MPa。点火前罐体内的实验气体均处于静止状态。

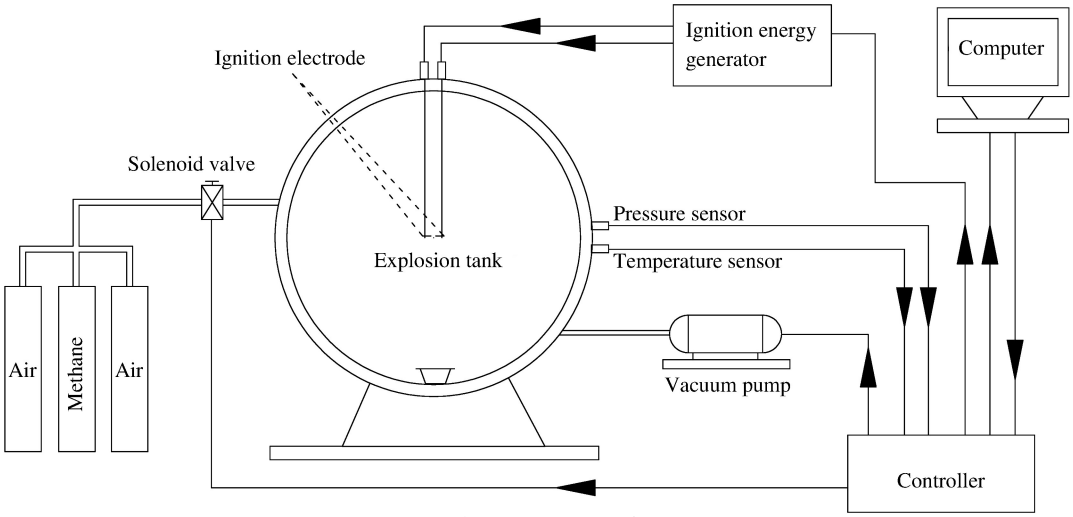

图 1 实验系统原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental system

2 温度、压力单因素的影响

图 2 为甲烷-空气混合物爆炸极限随初始温度和初始压力的变化情况。随着初始温度的升高和初始压力的增大,甲烷-空气混合物爆炸上限升高,爆炸下限降低,爆炸极限范围扩大。

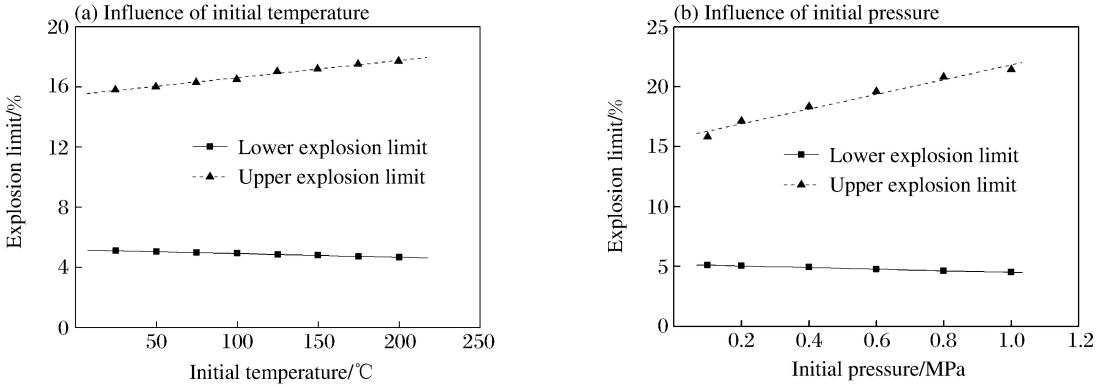

图 2 甲烷-空气混合物爆炸极限随初始温度/初始压力的变化曲线

Fig. 2 Explosion limit of methane-air mixtures varied with initial temperature or pressure

由图 2(a)可知:在常压条件下,当初始温度为 25 ℃时爆炸上限为 15.8%,下限为 5.1%,极限范围为 10.7%;而当初始温度升高至200 ℃时爆炸上限上升为 17.7%,下限下降为 4.6%,极限范围扩大为 13.1%,爆炸极限扩大的百分率为22.4%。由图 2(b)可知:在常温条件下,当初始压力由 0.1 MPa 增加到 1.0 MPa,甲烷-空气混合物爆炸上限上升到 21.4%,下限降低到 4.5%,极限范围扩到到 16.9%,爆

炸极限较常温常压时扩大的百分率为 57.9%。在实验温度和压力范围内，甲烷-空气混合物的爆炸上限和下限与初始温度和初始压力基本呈线性关系：

$$y = A + Bx \tag{1}$$

式中：当 $x = T_0/℃$ 时，$25 \leqslant x \leqslant 200$；当 $x = p_0/\mathrm{MPa}$ 时，$0.1 \leqslant x \leqslant 1.0$。各参数值如表 1 所示。

通过比较各拟合直线的斜率可以看出，初始温度和压力对甲烷-空气混合物爆炸上限的影响要大于其对下限的影响。这是由于在爆炸下限浓度附近，可燃混合气体中甲烷的含量很小，过量的空气作为反应中的惰性气体，一方面阻碍了甲烷与氧气分子的有效碰撞，减少了反应发生的可能性；另一方面吸收反应放热，不利于链式反应的持续及火焰的蔓延。因此，温度的升高和压力的增大虽然使甲烷爆炸下限降低，但由于过量空气的存在，其受影响的程度要小一些。

表 1 拟合函数的参数

Table 1 Parameters for fitting function

y/%	x	A	B	R
UEL	T_0/℃	15.464 3	0.011 4	0.995 5
UEL	p_0/MPa	15.659 7	6.142 4	0.987 6
LEL	T_0/℃	5.142 9	−0.002 5	−0.996 6
LEL	p_0/MPa	5.151 2	−0.666 9	−0.998 5

3　温度、压力的耦合影响

3.1　甲烷-空气混合物爆炸上限

图 3 为压力温度耦合影响下甲烷-空气混合物爆炸上限的变化情况。在不同的初始压力条件下，爆炸上限均随初始温度的上升而升高，变化趋势基本相同，如图 3(a)所示。当处于相同的初始温度时，随着初始压力的升高，单位压力对爆炸上限的影响逐渐减弱。由图 3(b)可知，在不同初始温度条件下，爆炸上限均随初始压力的上升而升高。从变化趋势来看，压力的升高使单位温度升高对爆炸上限产生更大的影响。在相同的初始压力下，随着初始温度的升高，单位温度升高对爆炸上限的影响逐渐减弱。这是由于随着甲烷-空气混合物爆炸上限的升高，反应系统中的氧气含量逐渐减少，处于负氧状态的系统发展成为爆炸系统将更加困难，这就对系统提出了更高的要求，因此，单位温度和单位压力的升高对瓦斯爆炸上限的影响逐渐变小。

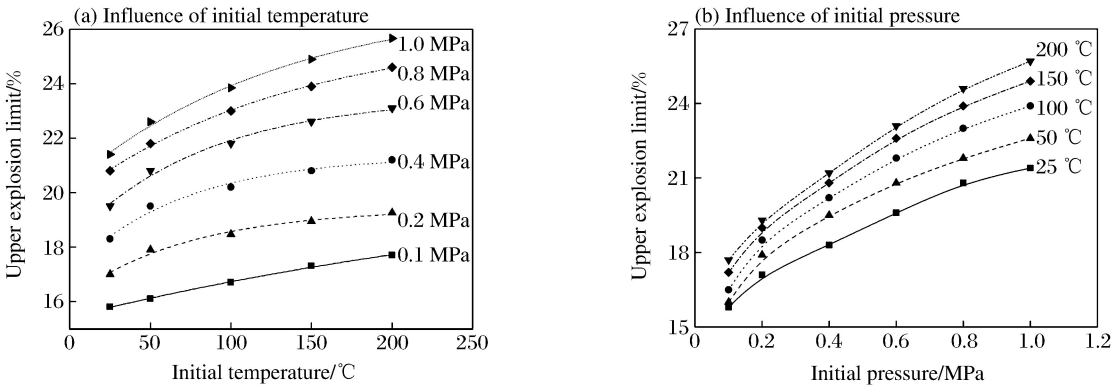

图 3 温度、压力对甲烷-空气混合物爆炸上限的影响曲线

Fig. 3 Upper limit of methane-air mixtures varied with initial temperature or pressure

常温常压条件下，甲烷-空气混合物爆炸上限为 15.8%，当初始温度升高到 200 ℃且初始压力增大到 1.0 MPa 时，爆炸上限上升为 25.7%，上升幅度几乎达到了 62.7%。常压下，当初始温度由 25 ℃升至 200 ℃时，上限的升幅仅为 8.2%；而常温下，当初始压力由 0.1 MPa 增大到 1.0 MPa 时，上限升幅也只为 35.4%。由此可见，甲烷-空气混合物爆炸上限在初始温度和初始压力耦合影响作用下的变化幅度比单一因素影响下的变化幅度大得多，且远大于单一影响因素下变化幅度的加和。为了综合分析初始温度和初始压力对甲烷爆炸上限的耦合影响，以初始温度作为 x 轴、初始压力作为 y 轴、甲烷-空气混合物爆炸上限作为 z 轴得到爆炸上限随初始温度和初始压力的变化曲面，如图 4 所示。该曲面更直观

地反映了初始温度和初始压力对甲烷-空气混合物爆炸上限的耦合影响作用，根据拟合函数：

$$z=z_0-\frac{1}{2}A\ \exp\left[\left(\frac{x-x_c}{w_1}\right)^2+\left(\frac{y-y_c}{w_2}\right)^2\right] \quad (2)$$

可预估实验温度压力范围内的甲烷爆炸上限，式(2)中 $50\leqslant x\leqslant 200$，$0.2\leqslant y\leqslant 1.0$，拟合函数各参数如表 2 所示。

表 2 拟合函数的参数

Table 2 Parameters for fitting function

z	x	y	z_0	A
UEL/%	T_0/℃	p_0/MPa	13.80	12.30
x_c	w_1	y_c	w_2	R^2
263.81	267.86	1.13	0.75	0.998 9

3.2 甲烷-空气混合物爆炸下限

甲烷-空气混合物的爆炸下限随初始温度和初始压力耦合影响的变化情况如图 5 所示。在不同初始压力条件下，爆炸下限均随初始温度的上升而降低；在不同初始温度条件下，下限均随初始压力的增大而降低，且变化趋势均具有较好的一致性。甲烷-空气混合物常温常压时的爆炸下限为 5.1%，当初始条件改变为 200 ℃、1.0 MPa 时爆炸下限下降为 4.1%，下降幅度为 19.6%。而在相同实验条件下，仅初始温度升高至 200 ℃时，爆炸下限下降幅度为 9.8%，而仅初始压力增大至 1.0 MPa 时下降幅度为 11.8%。由此可见，甲烷-空气混合物爆炸下限在初始温度和初始压力耦合影响作用下的变化幅度也比单一因素影响下的变化幅度要大，但其与两者单一影响下的变化幅度的加和基本一致。这是因为在爆炸下限浓度附近，空气的惰性效应是反应进行中的重要阻碍，初始温度的升高和初始压力的增大虽然在一定程度上增加了甲烷分子与氧气分子的有效碰撞，提高了反应速率，有利于链式反应的发展，但是由于甲烷浓度的限制，两者耦合的正反馈效应并不是很明显，因而温度压力对甲烷爆炸下限的影响基本上是两者单一影响效果的叠加。图 6 为初始温度和初始压力对甲烷-空气混合物爆炸下限的耦合影响曲面，拟合曲面的函数表达式为：

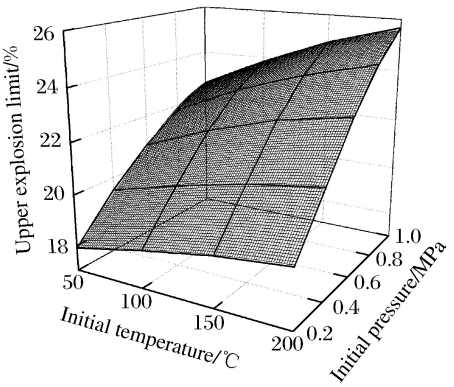

图 4 初始温度和压力对甲烷-空气混合物爆炸上限的耦合影响

Fig. 4 Upper explosion limit surface with initial temperature and pressure for methane-air mixtures

$$z=z_0+A\ \exp\left(-\frac{x}{B}\right)\exp\left(-\frac{y}{C}\right) \qquad 50\leqslant x\leqslant 200,\quad 0.2\leqslant y\leqslant 1.0 \quad (3)$$

根据此式(3)可以求得实验温度压力范围内的甲烷-空气混合物爆炸下限值，拟合函数各参数见表 3。

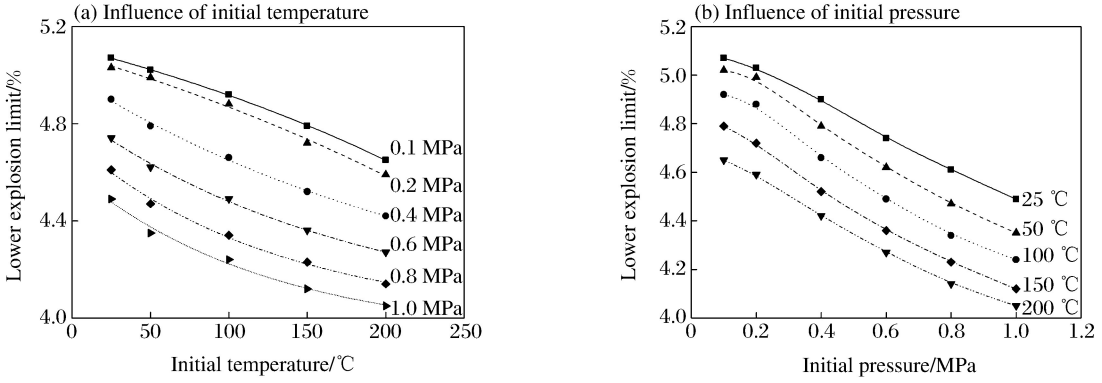

图 5 温度压力对甲烷-空气混合物爆炸下限的影响曲线

Fig. 5 Lower limit of methane-air mixtures varied with initial temperature or pressure

表 3 拟合函数的参数

Table 3 Parameters for fitting function

z	x	y	z_0
LEL/%	T_0/℃	p_0/MPa	3.08
A	B	C	R^2
2.34	587.71	1.81	0.995 3

初始条件为 200 ℃、1.0 MPa 时甲烷-空气混合物的爆炸极限范围为 21.6%，比常温常压时的 10.7%扩大的百分率为 101.9%，扩大的危险浓度范围使甲烷-空气混合气体在高温高压条件下的危险性也有了很大程度的提高，因此，如果甲烷-空气混合气体有处于高温高压条件的可能性，则在生产流程及安全设施上需要对更宽浓度范围的可燃气体进行监管和治理。

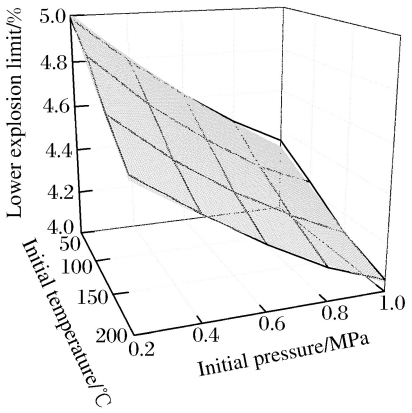

图 6 初始温度和压力对甲烷-空气混合物爆炸下限的耦合影响

Fig. 6 Lower explosion limit surface with initial temperature and pressure for methane-air mixtures

4 结　论

随着初始温度或初始压力的升高，甲烷-空气混合物的爆炸下限降低，爆炸上限升高，爆炸极限范围扩大。在常温常压下，爆炸上限和下限与初始压力、初始温度近似呈线性关系。

在相同的初始温度条件下，随着初始压力的升高，单位压力升高对甲烷-空气混合物爆炸上限的影响逐渐减弱。当初始压力相同时，单位温度升高对爆炸上限的影响随初始温度的升高而减弱。当初始条件改变时，单位温度/压力的升高对爆炸下限的影响变化并不显著。

初始温度和初始压力对甲烷-空气混合物爆炸上限和下限的耦合影响比单因素的影响要大得多。两者对爆炸上限的耦合影响远大于两者单一影响的加和，而对爆炸下限的影响几乎等同于两者单一影响的加和。温度压力与爆炸上限和下限的关系均可用特定的曲面方程进行描述。

为了深入了解爆炸极限与初始条件之间的依赖关系，还需要继续研究更高的温度和压力条件下甲烷-空气混合物等可燃气体的爆炸极限以及其他其他影响因素之间的耦合影响作用。

参考文献：

[1] Coronado C J, Carvalho J A Jr, Andrade J C, et al. Flammability limits: A review with emphasis on ethanol for aeronautical applications and description of the experimental procedure[J]. Journal of Hazardous Materials, 2012, 241-242:32-54.

[2] Van den Schoor F, Verplaetsen F, Berghmans J. Calculation of the upper flammability limit of methane/hydrogen/air mixtures at elevated pressures and temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008, 33(4): 1399-1406.

[3] Van den Schoor F, Verplaetsen F, Berghmans J. Calculation of the upper flammability limit of methane/air mixtures at elevated pressures and temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 153(3):1301-1307.

[4] Van den Schoor F, Hermanns R TE, Van Oijen J A, et al. Comparison and evaluation of methods for the determination of flammability limits, applied to methane/hydrogen/air mixtures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3):573-581.

[5] Coward H F, Jones G W. Limits of flammability of gases and vapors[M]. Washington: United States Government Printing Office, 1952:37-41.

[6] Zabetakis M G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors[M]. Washington: United States Government Printing Office, 1965:20-27.

[7] Cashdollar K L, Zlochower I A, Green G M, et al. Flammability of methane, propane, and hydrogen gases[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2000,13(3/4/5):327-340.

[8] Wierzba I, Ale B B. Rich flammability limits of fuel mixture involving hydrogen at elevated temperature[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2000,25(1):75-80.

[9] Gieras M, Klemens R, Rarata G, et al. Determination of explosion parameters of methane-air mixtures in the chamber of 40 dm^3 at normal and elevated temperature[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2006,19(2/3):263-270.

[10] Cooper C M, Wiezevich P J. Effects of temperature and pressure on the upper explosion limit of methane-oxygen mixtures[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1929,21(12):1210-1214.

[11] Vanderstraeten B, Tuerlinckx D, Berghmans J, et al. Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997,56(3):237-246.

[12] Van den Schoor F, Verplaetsen F. The upper explosion limit of lower alkanes and alkenes in air at elevated pressure and temperature[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,128(1):1-9.

[13] Van den Schoor F, Verplaetsen F. The upper flammability limit of methane/hydrogen/air mixtures at elevated pressure and temperatures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2008,32(13):2548-2552.

[14] ASTM International. Standard test methods for limiting oxygen (oxidant) concentration in gases and vapors: ASTM E2079-07[S]. American Society for Testing and Materials, 2013:1-2.

Experimental study on methane-air mixtures explosion limits at normal and elevated initial temperatures and pressures

Gao Na[1], Zhang Yansong[2], Hu Yiting[1]

(1. *School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing* 210094, *Jiangsu, China*;
2. *Chongqing Research Institute, China Coal Technology and Engineering Group Corporation, Chongqing* 400037, *China*)

Abstract: In order to study the influence of initial conditions on methane-air mixtures explosion limits, the explosion limits of methane-air mixtures were obtained experimentally at different initial temperatures up to 200 ℃ and initial pressures up to 1.0 MPa. The experiments were performed in a closed spherical 20 dm^3 vessel with an ignition electrode at the center. The results show that with the increasing of initial temperature and initial pressure, the upper explosion limit increases, but the lower explosion limit decreases, that is the explosion limit expands. At atmospheric pressure/ambient temperature, the dependences of the upper explosion limit and lower explosion limit on initial temperature and initial pressure are both linear in the experimental temperature-pressure ranges. The dependence of the upper explosion limit on initial temperature/initial pressure is influenced by the initial pressure/initial temperature, but the dependence of the lower explosion limit on those is not influenced obviously. The coupling effects of initial temperature and initial pressure on the upper explosion limit and lower explosion limit are greater than that of a single factor, especially on the upper explosion limit. Surfaces are formed to describe how the initial temperature and initial pressure influence the upper explosion limit and the lower explosion limit of methane-air mixtures.

Keywords: explosion limits; initial pressure; initial temperature; methane-air mixtures

(责任编辑 张凌云)