DOI: 10.11883/bzycj-2017-0252

甲烷浓度对 PMMA/甲烷混合爆炸下限及预热区厚度的影响*

甘 波[1],高 伟[1],张新燕[1,2],姜海鹏[1],毕明树[1]
(1.大连理工大学化工机械与安全学院,辽宁 大连 116024;
2.山东科技大学矿业与安全工程学院,山东 青岛 271019)

摘要:为探索甲烷体积分数对聚甲基丙烯酸甲酯(polymethyl methacrylate, PMMA)/甲烷混合爆炸下限及预热区厚度的影响,采用半封闭可视化实验装置研究甲烷/PMMA 粉尘混合爆炸火焰传播过程。结果发现,随着甲烷体积分数增加,平均粒径为 28 和 54 μm 的粉尘爆炸下限逐渐降低,平均粒径为 54 μm 的粉尘混合爆炸预热区厚度增大,28 μm 粉尘混合爆炸预热区厚度基本不变。爆炸下限的降低是由于甲烷与 PMMA 粉尘存在协同作用;28 μm 粉尘混合爆炸的预热区厚度不变表明 28 μm 粒子在预热区中完全裂解气化与甲烷气体形成均相的气体预热区。此外,在甲烷体积分数相同时,粉尘质量浓度的增加使得火焰传播速度增大。而在组合当量比一定的条件下,粉尘质量浓度的增加并未使得混合爆炸火焰传播速度增大,而是出现一定的波动变化。

关键词:混合爆炸;爆炸下限;预热区厚度;火焰传播速度;粒径分布
中图分类号:O383; X932 **国标学科代码**:13035 **文献标志码**:A

混合爆炸(可燃性气体与可燃性粉尘共存的混合体系爆炸)事故在煤矿、制药和化工等行业频繁发生,造成大量的人员伤亡和巨大的财产损失。早在 1885 年,Engler[1] 发现,当低于爆炸极限的甲烷气体和低粉尘质量浓度的煤尘共存时就可以发生爆炸。

Torrent 等[2] 在 20 L 密闭容器中进行混合爆炸实验,探索甲烷体积分数对煤尘爆炸威力的影响,发现在煤尘中添加体积分数为 3%的甲烷会导致最大爆炸压力和最大压力上升速率比煤粉爆炸时增大 30%。Chatrathi[3] 利用 1 m^3 爆炸容器研究了丙烷的爆炸特性及丙烷对混合体系(丙烷和玉米粉)爆炸的影响,结果发现丙烷和玉米粉混合体系的爆炸下限均分别低于两者的爆炸下限,同时玉米粉的加入使得丙烷的爆炸上限降低。当丙烷体积分数为 5%,煤尘质量浓度为 100 g/m^3 时,混合爆炸的压力达到最大值,是单一煤尘爆炸时的 2~3 倍。Cashdollar[4-5] 利用 20 L 爆炸容器测量了煤粉的爆炸下限、最大爆炸压力、最大爆炸压力上升速率等爆炸特性参数,指出在煤尘云中加入甲烷时,煤尘云具有更低的爆炸下限,从而更容易被引爆,更加的难以预防。Dufaud 等[6] 指出烟酸和二异丙醚混合体系爆炸比单一纯物质爆炸时具有更大的爆炸压力上升速率,从而强调混合爆炸的危险程度更大。司荣军[7] 在对实际巷道中瓦斯煤尘混合爆炸进行了研究,发现在铺有煤尘段的混合爆炸火焰传播速度明显加快。Liu 等[8] 对一个可视化的爆炸管中甲烷/煤尘混合爆炸的火焰传播特性进行了研究,发现两相混合物爆炸时火焰的传播速度大于煤尘云的火焰传播速度。Bai 等[9] 和陈东梁[10] 采用不同大小和形状的实验装置研究发现甲烷/煤尘混合爆炸火焰从外往内依次为红色、黄色和亮白色发光区,分别对应以甲烷为主的气相燃烧区、以煤尘为主的多相燃烧区和炭燃烧区。

学者们综合爆炸的特性参数,包括混合爆炸下限、最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率等开展了

* **收稿日期**:2017-07-10; **修回日期**:2017-10-18
基金项目:国家自然科学基金(51406023,51674059);中央高校基本科研业务费专项(DUT16QY05)
第一作者:甘 波(1994—),男,硕士研究生,ganbo325@dlut.edu.cn;
通信作者:高 伟(1984—),男,博士,副教授,gaoweidlut@dlut.edu.cn。

大量研究[11-17]，发现可燃气体的加入使得粉尘爆炸的下限降低，同时混合爆炸具有更大的爆炸压力上升速率，然而气体对两相混合爆炸下限的影响规律仍然不明，同时气体对两相火焰结构及传播规律影响的研究也相对匮乏。基于此，本文中通过搭建半封闭可视化实验装置研究甲烷体积分数对 PMMA/甲烷混合爆炸下限及预热区厚度的影响。

1　实验装置与材料

实验装置为方形燃烧管，其结构简图和实物图如图 1 所示。燃烧管长度为 0.5 m，断面为 50 mm ×50 mm，其左右两侧为不锈钢板，前后两侧为了使用高速摄影和纹影系统拍摄火焰传播过程采用厚度为 15 mm 的石英玻璃进行封闭。点火电极为 2 根钨丝，位于燃烧管底部上方50 mm处。点火系统采用高压电极放电，点火能量约为 30 J。燃烧管下部为 1 个可移动的流化床，流化床与 1 个气缸相连，通过电磁阀的开闭实现气缸活塞杆的伸缩，从而实现流化床的移动。燃烧管顶部为 1 个百叶窗，其移动则由另一气缸与电磁阀控制。利用高速摄像机记录火焰传播过程，利用纹影系统探究混合爆炸预热区厚度变化情况。整个系统由可编程逻辑控制器实现各个元件开启及关闭的时间顺序。

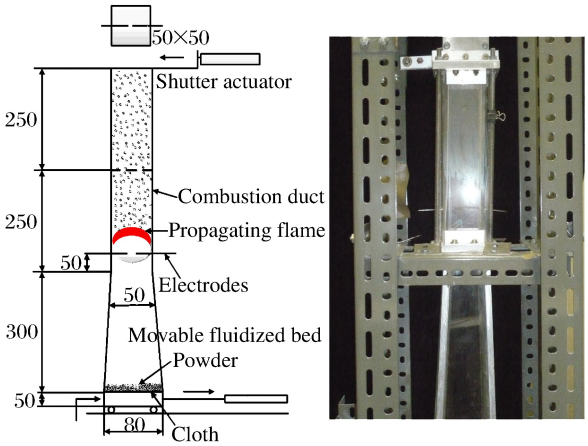


图 1 实验装置(单位为 mm)

Fig. 1 Experimental apparatus (unit in mm)

实验的配气系统则是由混气瓶、真空泵、精度为 0.05%的数显压力表、电磁阀及阀门组成，利用分压法配置一定体积分数的预混气。实验中将粉尘均匀平铺于流化床上，利用混气瓶出来的高速气流携带粉尘进入燃烧管形成均匀分布的粉尘云。未开始喷粉之前，燃烧管顶部为敞开状态。在喷粉气流持续作用 10 s 后，将燃烧管顶部利用气动气缸封闭，同时下部流化床由伸缩气缸移离燃烧管底部形成下部敞开、上部封闭的半封闭燃烧管，此时间隔 0.1 s 点火电极放电产生电火花引燃粉尘，同时煤尘不会因为燃烧产物的膨胀作用推动沉降的粉尘粒子向上运动[18]，因而可以更准确地研究甲烷体积分数对 PMMA/甲烷混合爆炸下限的影响。实验中，当点火电极产生电火花引燃甲烷/PMMA 粉尘云混合物后，只有观察到向上传播的火焰时才能认为混合物被引燃。

实验中配气系统采用纯度为 99.999%的甲烷配置预混气，采用平均粒径分别为 28 和 54 μm 的 PMMA 粉尘粒子为实验粉尘，其粒径分布如图 2 所示。

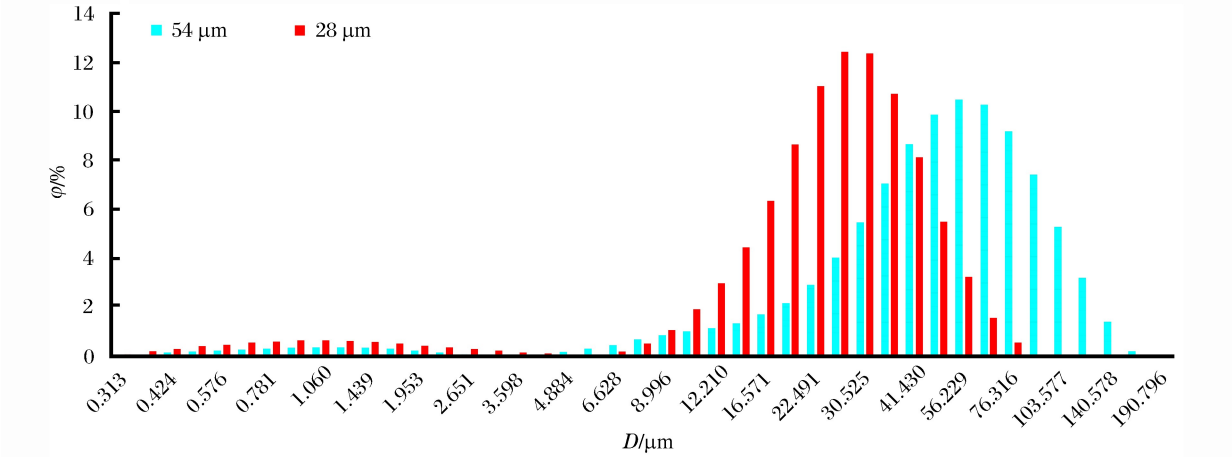


图 2 PMMA 粉尘粒子粒径分布

Fig. 2 PMMA particle size distribution

2　结果与讨论

2.1　两相混合物爆炸下限

图 3 所示为不同甲烷体积分数时，PMMA 粉尘/甲烷两相混合物的爆炸下限。由图 3 可知，当没有添加甲烷气体时，54 μm PMMA 粉尘云的爆炸下限为 35 g/m^3，而粒径较小的 28 μm 粉尘云的爆炸下限为42 g/m^3。粒径较小 PMMA 粉尘云爆炸下限较高的原因在于小粒径粒子随高速分散气流分散后在点火电极放电时仍然具有较高的残存湍流强度。随着加入混合体系中甲烷体积分数的增加，两相混合物爆炸需要的粉尘质量浓度逐渐降低，在甲烷体积分数为 6%时，不需要粉尘即可发生爆炸，该体积分数相比传统气体爆炸极限管测量结果略高，原因同样在于残存湍流降低点火成功的概率。低体积分数甲烷气体的加入明显降低了粉尘的爆炸下限，使得粉尘云在较低质量浓度时就能发生爆炸。同时也可以理解为加入低质量浓度的 PMMA 粉尘降低了甲烷气体的爆炸下限，使得未达到爆炸下限的甲烷气体可爆。这是因为甲烷气体和 PMMA 粉尘之间存在协同作用，即点火电极产生电火花后，粉尘粒子受热热解/挥发出可燃气体与甲烷气体混合形成多元可燃预混气，预混气浓度达到爆炸下限时被引燃，放出热量继续加热粉尘粒子，因而混合物发生爆炸。

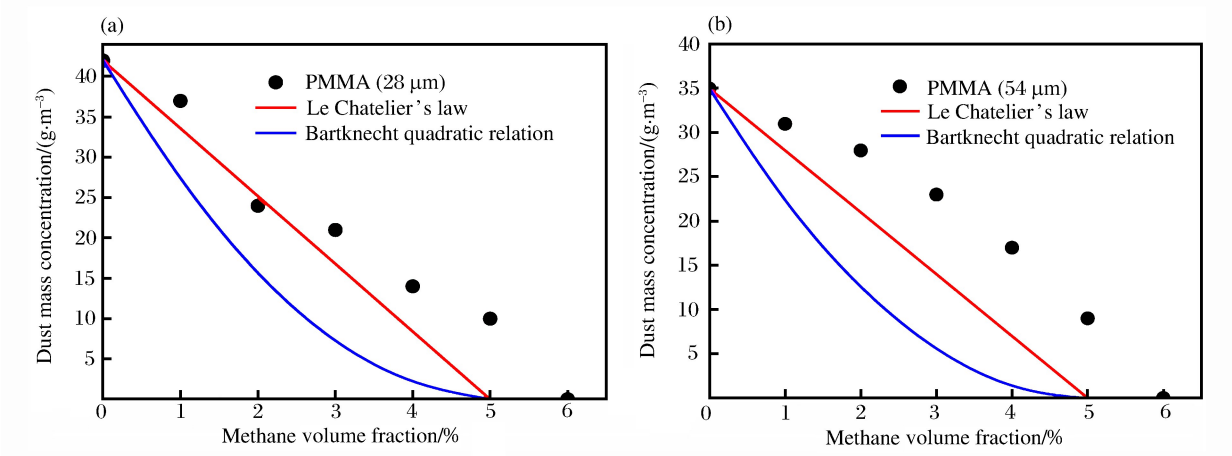


图 3　甲烷/PMMA 粉尘两相混合物的爆炸下限

Fig. 3　Minimum explosible concentrations of PMMA dust and methane hybrid explosion

实验获得的两相混合物的爆炸下限值均高于(除了 28 μm 粉尘加入 2%甲烷)Le Chatelier 定律和 Bartknecht 二次关系式的计算值：

$$C_{\mathrm{hybrid}} = C_{\mathrm{dust}}\left(1 - \frac{C_{\mathrm{gas}}}{C_0}\right) \tag{1}$$

$$C_{\mathrm{hybrid}} = C_{\mathrm{dust}}\left(\frac{C_{\mathrm{gas}}}{C_0} - 1\right)^2 \tag{2}$$

式中：C_{hybrid}为两相混合物爆炸下限时的粉尘质量浓度，g/m^3；C_{dust}为粉尘爆炸下限(28 μm 粉尘云为 42 g/m^3，54 μm 粉尘云为 35 g/m^3)，g/m^3；C_{gas}表示两相混合物中的甲烷体积分数，即两相混合物爆炸下限时的甲烷体积分数；C_0为甲烷气体爆炸下限，为 5%。

由实验获得的混合物的爆炸下限值偏高可能是两方面原因导致的：一方面，Le Chatelier 定律假设加热介质到燃烧温度所需的能量恒定，由实验测得爆炸下限时绝热火焰温度推导得出，对于同一类气体，极限火焰温度值相差很小[19]，而根据 PMMA 粉尘粒径分布图可知，粉尘中粒子粒径大小存在一定的差别和分布，不同粒径粒子热解/挥发所需能量不同，同时 PMMA 粒子热解/挥发出的可燃气不仅只是短链烷烃，Bartknecht 二次关系式是基于甲烷和煤尘混合爆炸推导得出，其适用范围有限；另一方面，Pilão 等[19]采用 22.7 L 爆炸测试球研究甲烷/木粉混合物爆炸也得出混合物的爆炸下限值高于 Le Chatelier 定律和 Bartknecht 二次关系式的计算值，其认为原因可能是粉尘分散不均匀，部分粉尘粘附在爆炸腔内壁。

2.2　预热区厚度

为研究两相混合物爆炸的预热区厚度，实验采用如图 4 所示的表面磨光不锈钢片将凹透镜半面遮挡。图 5 所示为利用表面磨光的不锈钢片半面遮挡凹透镜后得到的甲烷/PMMA 粉尘混合爆炸的火焰形态及纹影图。纹影前沿表示预热区前沿，发光火焰区前沿表示燃烧反应区前沿。因此，纹影前沿与发光火焰区前沿之间的距离即为预热区厚度，表 1 所示为不同甲烷体积分数时两相混合物爆炸的预热区厚度值。随着甲烷体积分数的增加，28 μm 粉尘云预热区厚度变化不大，而 54 μm 粉尘云预热区厚度逐渐增大。当加入相同体积分数的甲烷气体时，54 μm 粉尘云的预热区厚度大于 28 μm 粉尘云。

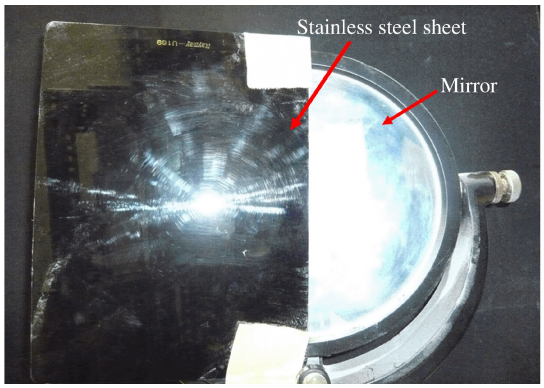


图 4　表面磨光的不锈钢片

Fig. 4　Polished stainless steel sheet surface

在两相混合物的爆炸下限处，由于粒径为 28 μm 的粒子热解/挥发速率大于 54 μm 粉尘粒子的热解/挥发速率，预热区内由粒子热解/挥发出的可燃气体较多，可燃气与甲烷组成的混合气体更容易达到爆炸下限，因而预热区厚度较小。同时，当甲烷体积分数增加时，由于甲烷含量主导预热区内可燃气体分布，维持火焰传播过程，因而甲烷体积分数对 28 μm 粉尘云的预热区厚度基本无影响。而 54 μm 粒子热解/挥发速率慢，并且随着甲烷体积分数增加，粉尘粒子需要较长的热解/挥发时间才能与甲烷形成可燃预混气，因而其预热区厚度大于 28 μm 粉尘云，并随着甲烷体积分数的增加而增大。

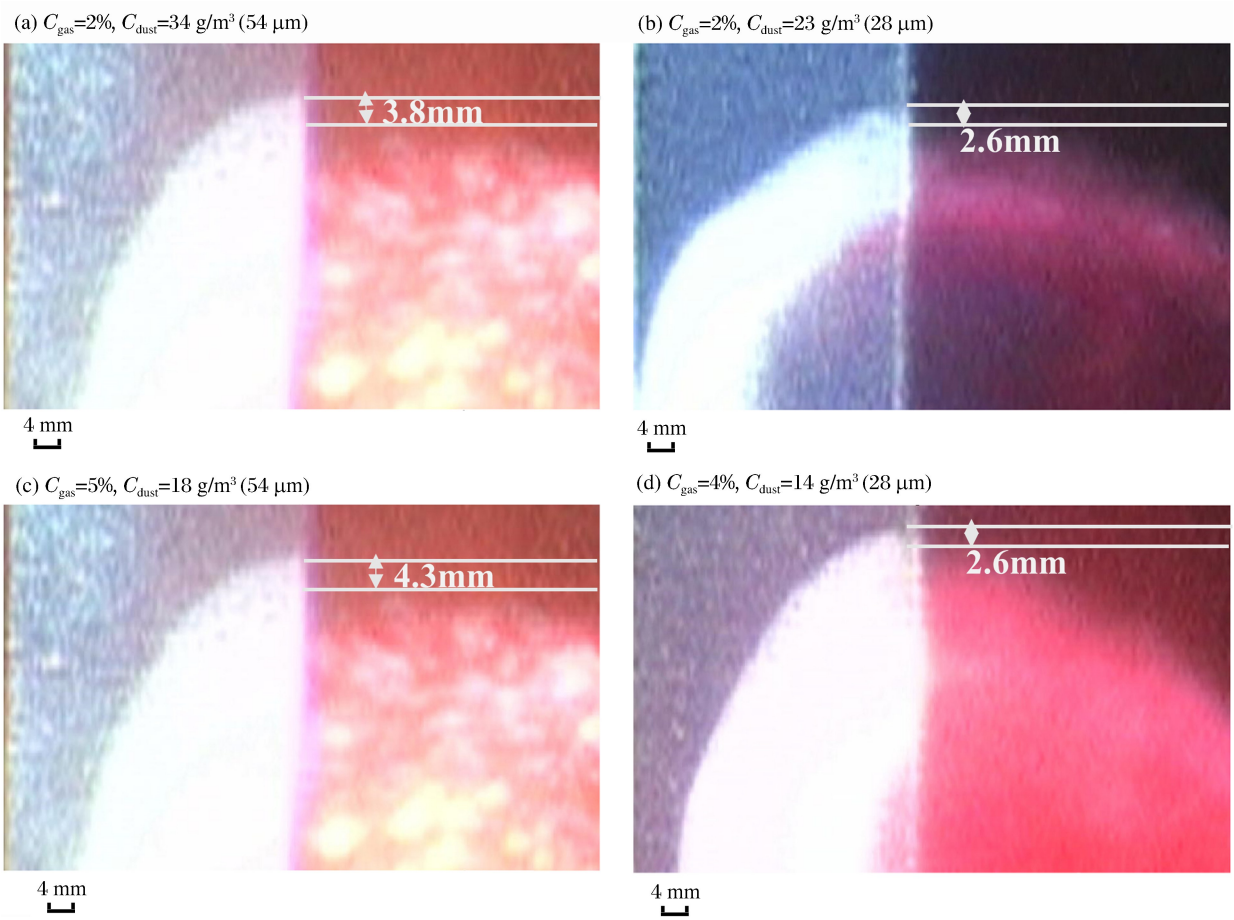


图 5　两相混合物爆炸的火焰形态与纹影图

Fig. 5　Flame configurations of hybrid explosion

平均粒径为 54 μm 的粉尘云的预热区厚度大于 28 μm 的粉尘云，一方面是因为 54μm 粉尘粒子热解/挥发速率低于 28 μm 粉尘粒子，另一方面则是由于 54 μm 粉尘混合爆炸火焰中存在明亮的黄色发光区，其火焰温度更高，可以将热量以热传导和辐射换热的形式传递给离发光火焰区前沿更远的粒子，所以 54 μm 粉尘云的预热区更厚。

表 1 两相混合物爆炸预热区厚度

Table 1 Thickness of preheating zone of hybrid explosion

甲烷体积分数/%	28 μm PMMA 预热区厚度/mm	54 μm PMMA 预热区厚度/mm
0	2.3	3.4
1	2.8	3.4
2	2.6	3.8
3	2.9	4.8
4	2.6	4.3
5	2.6	4.3
6	<0.1	<0.1

结合火焰形态和纹影图推导混合爆炸火焰过程如图 6 所示。发光火焰区将热量主要以热传导和辐射传热的形式传递给预热区内的 PMMA 粒子，粉尘粒子受热后分解为单体甲基丙烯酸甲酯(methyl methacrylate，MMA)，CO_2和甲醇。此后单体 MMA 继续热解产生甲烷、甲醇、丙烯、二甲基丙烯、甲醛和丙酮等可燃气态小分子[20]，可燃气态小分子与甲烷气体混合形成可燃预混气并燃烧。由于 28 μm 粒子粒径较小，所以在火焰前沿的预热区内就已经热解/挥发完全，54 μm 粒子则不能在预热区内热解/挥发完全，会有一部分粒子在发光火焰区内继续热解燃烧，即发光火焰区中的黄色发光区。

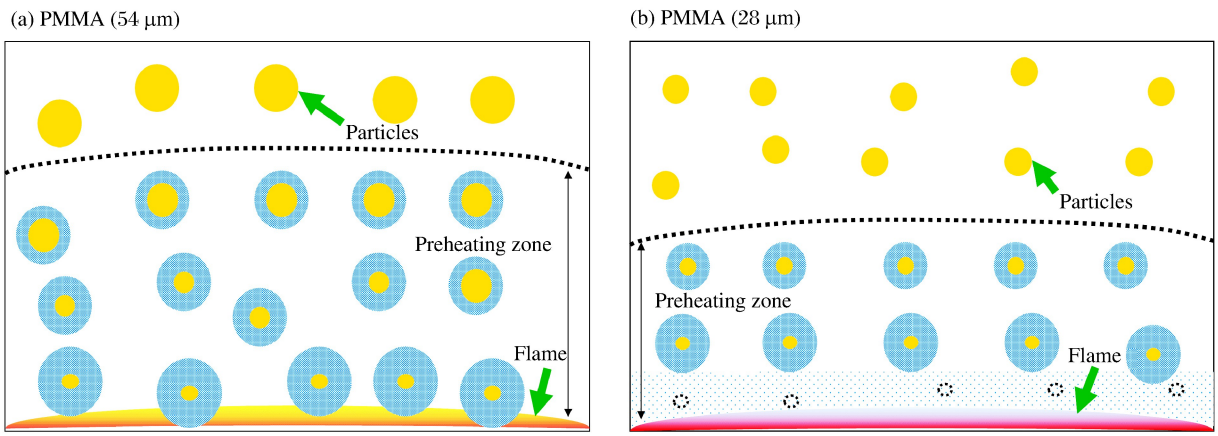


图 6 两相混合物爆炸火焰传播过程

Fig. 6 Flame propagations of hybrid explosions

2.3 火焰传播速度

为探究甲烷体积分数对较高质量浓度粉尘混合爆炸的影响，采用当量比较接近的组合浓度(如表 2 所示)实验并测量两相混合物爆炸的火焰传播速度，组合当量比为：

$$\varphi=\frac{C_{\mathrm{gas}}}{9.5}+\frac{C_{\mathrm{dust}}}{194} \tag{3}$$

式中：φ 为混合体系组合当量比；C_{gas}为两相混合物中的甲烷体积分数，C_{dust}为粉尘混合体系中粉尘质量浓度。

图 7 所示为两相混合物爆炸的火焰传播速度。由图可知，在组合当量比较接近的情况下，随着甲烷体积分数的增加，火焰传播速度不是单调变化。在爆炸下限时，火焰传播速度波动程度较小，而在粉尘质量浓度较高时波动较大，特别是粒径为 54 μm 粉尘云。虽然较高粉尘质量浓度时混合爆炸的火焰传播速度波动大，但是始终高于爆炸下限时的火焰传播速度。这是由于爆炸下限时，粉尘质量浓度较低，

因而粉尘能分布得相对均匀,而粉尘质量浓度较大时,粉尘分散性变差,小粒径粒子数量增多,因而波动较大。同时较高质量浓度的粉尘在预热区内能存在更多的粒子,因而粒子能热解/挥发出更多的可燃气,与甲烷混合后更容易达到可燃极限。

表 2 较高质量浓度时粉尘混合爆炸浓度配比表

Table 2 Concentration ratio of hybrid explosion with high dust concentration

平均粒径/μm	甲烷体积分数/%	PMMA 粉尘质量浓度/(g·m^{-3})	φ
28	0	130	0.67
28	1	100	0.62
28	2	70	0.57
28	3	61	0.61
28	4	37	0.63
28	5	33	0.69
54	0	130	0.67
54	1	110	0.67
54	2	83	0.63
54	3	63	0.64
54	4	54	0.70
54	5	43	0.74

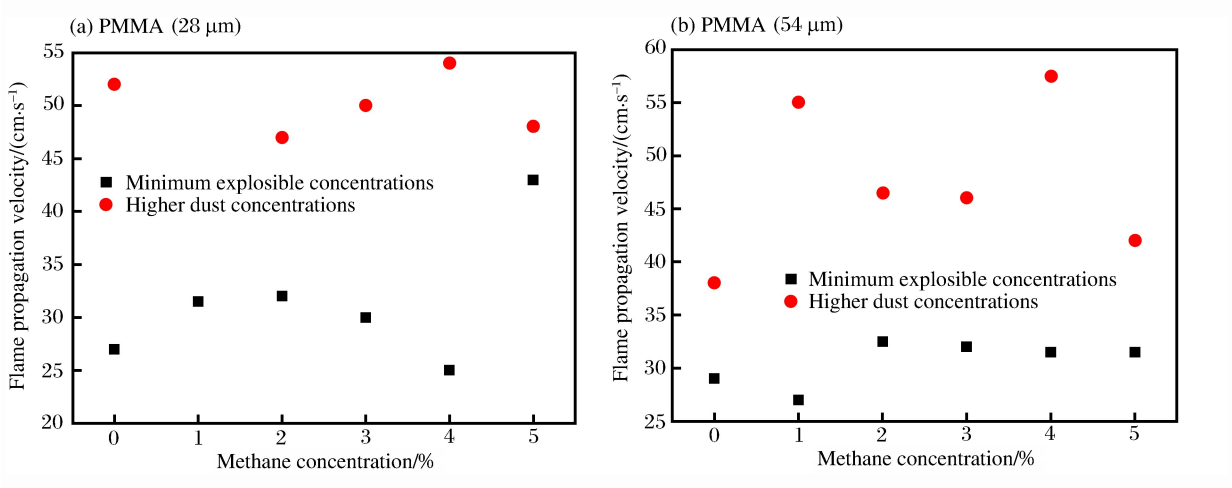


图 7 两相混合物爆炸的火焰传播速度

Fig. 7 Flame propagation velocity of hybrid explosion

3 结　论

通过上部封闭、下部敞开的半封闭燃烧管研究了甲烷体积分数对 PMMA 粉尘/甲烷两相混合物的爆炸下限、预热区厚度和火焰传播速度的影响,结论如下:

(1)随着甲烷体积分数(低于爆炸下限)的增加,PMMA 粉尘的爆炸下限降低,说明甲烷气体促进了 PMMA 粒子的燃烧。换言之,甲烷与 PMMA 粉尘存在协同作用,使得混合爆炸下限降低,因而使得两相混合物的爆炸危险程度和风险增大。

(2)混合物浓度在爆炸下限时,随着甲烷体积分数的增加,28 μm 粉尘两相混合物爆炸的预热区厚度基本无变化,54 μm 时预热区厚度增大且大于 28 μm 粉尘预热区厚度。

(3)在甲烷体积分数相同时,粉尘质量浓度的增加使得火焰传播速度增大。而在组合当量比一定的条件下,粉尘质量浓度的增加并未使得混合爆炸火焰传播速度增大,而是出现一定的波动变化,表现为无明显变化规律,说明混合爆炸使得粉尘的燃烧机理更复杂。

参考文献：

[1] ENGLER C. Beitrage zur kenntniss der staubexplosionen[M]. Chemische Industrie，1885：171-173.

[2] TORRENT J G，FUCHS J C. Flammability and explosion propagation of methane/coal dust hybrid mixtures[C]// Proceedings of the 23rd International Conference of the Safe Mining Research Institute. Washington，1989.

[3] CHATRATHI K. Dust and hybrid explosibility in a 1 m^3 spherical chamber [J]. Process Safety Progress，1994，13(4)：183-189. DOI：10.1002/prs.680130403.

[4] CASHDOLLAR K L. Coal dust explosibility[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries，1996，9(6)：65-76. DOI：10.1016/0950-4230(95)00050-X.

[5] CASHDOLLAR K L. Overview of dust explosibility characteristics[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries，2000，13(3/4/5)：183-199. DOI：10.1016/S0950-4230(99)00039-X.

[6] DUFAND O，PERRIN L，TRAORE M. Dust/vapour explosions：Hybrid behaviours[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries，2008，21(4)：481-484. DOI：10.1016/j.jlp.2007.11.005.

[7] 司荣军. 矿井瓦斯煤尘爆炸传播实验研究[J]. 中国矿业，2008，17(12)，81-84.
SI Rongjun. Experiment study on the propagation laws of gas and coal dust explosion in mine[J]. China Mining Magazine，2008，17(12)：81-84.

[8] LIU Y，SUN J H，CHENG D L. Flame propagation in the hybrid mixture of coal dust and methane[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries，2007，20(4/5/6)：691-697. DOI：10.1016/j.jlp.2007.04.029.

[9] BAI C H，GONG G D，LIU Q M，et al. The explosion overpressure field and flame propagation of methane/air and methane/coal dust/air mixtures[J]. Safety Science，2011，49(10)：1349-1354. DOI：10.1016/j.ssci.2011.05.005.

[10] 陈东梁. 甲烷/煤尘复合火焰传播特性及机理的研究[D]. 合肥：中国科学技术大学，2007.

[11] 喻健良，纪文涛，孙会利，等. 甲烷/石松子粉尘混合体系爆炸下限的变化规律[J]. 爆炸与冲击，2017，37(6)：924-930. DOI：10.11883/1001-1455(2017)06-0924-07.
YU Jianliang，JI Wentao，SUN Huili，et al. Experimental investigation of the lower explosion limit of hybrid mixtures of methane and lycopodium dust[J]. Explosion and Shock Waves，2017，37(6)：924-930. DOI：10.11883/1001-1455(2017)06-0924-07.

[12] 喻健良，孙会利，纪文涛，等. 甲烷/石松子两相混合体系爆炸强度参数[J]. 爆炸与冲击，2018，38(1)：92-97. DOI：10.11883/bzycj-2016-0276
YU Jianliang，SUN Huili，JI Wentao，et al. Explosion severity parameters of hybrid mixture of methane and lycopodium dust[J]. Explosion and Shock Waves，2018，38(1)：92-97. DOI：10.11883/bzycj-2016-0276.

[13] 李润之. 瓦斯煤尘共存条件下的煤尘云爆炸下限[J]. 爆炸与冲击，2018，38(4)：913-917. DOI：10.11883/bzycj-2016-0331.
LI Rruizhi. Minimum explosive concentration of coal dust cloud in the coexistence of gas and coal dust[J]. Explosion and Shock Waves，2018，38(4)：913-917. DOI：10.11883/bzycj-2016-0331.

[14] ADDAI E K，GABEL D，KRAUSE U. Lower explosion limit of hybrid mixtures of burnable gas and dust[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries，2015，36：497-504. DOI：10.1016/j.jlp.2015.02.014.

[15] ADDAI E K，GABEL D，KAMAL M，et al. Minimum ignition energy of hybrid mixtures of combustible dusts and gases[J]. Process Safety and Environmental Protection，2016，102：503-512. DOI：10.1016/j.psep.2016.05.005.

[16] AMYOTTE P R，MINTZ K J，PEGG M J，et al. The ignitability of coal dust-air and methane-coal dust-air mixtures[J]. Fuel，1993，72(5)：671-679. DOI：10.1016/0016-2361(93)90580-U.

[17] DENKEVITS A. Explosibility of hydrogen-graphite dust hybrid mixtures[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries，2007，20：698-707. DOI：10.1016/j.jlp.2007.04.033.

[18] GAO W，MOGI T，RONG J Z，et al. Motion behaviors of the unburned particles ahead of flame front in hexadecanol dust explosion[J]. Powder Technology，2015，271：125-133. DOI：10.1016/j.powtec.2014.11.003.

[19] PILÃO R，RAMALHO E，PINHO C. Explosibility of cork dust in methane/air mixtures[J]. Journal of Loss

Prevention in the Process Industries, 2006,19:17-23. DOI:10.1016/j.jlp.2005.05.001.

[20] ZENG W R, LI S F, CHOW W K. Preliminary studies on burning behaviors of polymethylmethacrylate (PMMA)[J]. Journal of Fire Sciences, 2002,20(4):297-317. DOI:10.1106/073490402027989.

Effect of methane concentration on minimum concentration and thickness of preheating zone in PMMA/methane hybrid explosion

GAN Bo[1], GAO Wei[1], ZHANG Xinyan[1,2], JIANG Haipeng[1], BI Mingshu[1]

(1. *School of Chemical Machinery and Safety Engineering, Dalian University of Technology, Dalian* 116024, *Liaoning, China*;

2. *School of Mining and Safety Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao* 271019, *Shandong, China*)

Abstract: To explore the effects of methane concentration on the minimum explosible concentration and the thickness of preheating zone of polymethyl methacrylate (PMMA)/methane hybrid explosions, we investigated the flame propagations of methane/PMMA hybrid explosions in a semi-closed visualization experimental apparatus. The results showed that the minimum explosible concentration of the dusts with the average particle size of 28 μm and 54 μm decreased with the increase in the methane concentration. This could be attributed to the synergistic effect of methane and PMMA particles, which allowed the explosion of the combustible gases pyrolyzed/volatilized by PMMA particles at a lower concentration. It was also observed that the thickness of the preheating zone of the 54 μm dust increased as the methane concentration increased, while the thickness of the preheating zone of the 28 μm dust did not change remarkably. It was inferred that the 28 μm PMMA particles pyrolyzed/volatilized completely to form a homogeneous preheating zone with methane. Moreover, the flame propagation velocity increased as did the dust concentration with the same methane concentration. Meanwhile, the flame propagation velocity fluctuated with the increase of the methane concentration when the equivalence ratios were approximately the same.

Keywords: hybrid explosion; minimum explosible concentration; preheating zone thickness; flame propagation velocity; particle size distribution

(责任编辑　王易难)