

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.03.006

初始温度对甲烷-空气爆炸压力影响的试验研究^{*}

高 娜^① 胡毅亭^① 张延松^②

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] 借助特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统,研究了初始温度对甲烷-空气爆炸压力的影响,初始压力为 0.1 MPa,初始温度变化范围为 298 ~ 473 K。结果表明,甲烷-空气爆炸的最大爆炸压力随初始温度的升高而降低,初始温度由 298 K 升高到 473 K,最大爆炸压力由 0.783 3 MPa 下降到 0.501 2 MPa,下降幅度为 35.89%。初始温度的升高加快了反应速率,缩短了最大爆炸压力到达时间,由 298 K 时的 127.1 ms 缩短到 473 K 时的 85.0 ms。初始温度升高,甲烷-空气最大爆炸压力的上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 呈上升趋势。当初始温度由 298 K 上升至 473 K 时, $(dp/dt)_{\max}$ 升幅并不大,仅为 9.16%;爆炸特征值 K_c 不断增大,其爆炸危险性也随之增大。从反应开始到到达最大爆炸压力这段时间内,爆炸压力上升速率的变化在一定程度上可以反映甲烷-空气爆炸反应速率的变化情况。

[关键词] 初始温度;甲烷-空气;最大爆炸压力;压力上升速率;最大压力到达时间

[分类号] TD712;X932

引言

煤层气的主要成分为甲烷,含量(体积分数)约为 95%,还含有少量的乙烷、二氧化碳、氮气、氦气、氢气等^[1]。煤层气的抽采利用,不仅降低了矿井瓦斯浓度,从而有效减少瓦斯爆炸事故,还可以作为一种清洁的非常规能源走进人们的生活^[2-3]。随着能源需求的持续增长和安全要求的逐渐提高,中国对煤层气开发利用的重视程度逐渐提高^[4-5]。在煤层气的开发利用过程中,由于工艺要求,往往使煤层气处于高温高压等特殊条件下^[6];而在煤层的深度开采过程中,瓦斯也往往处于非常温常压的状态,若发生事故,将造成严重的后果。因此,研究特殊条件下甲烷的爆炸特性,对于评估煤层气利用的安全性及指导煤炭的安全生产都具有重要的意义。

初始温度是影响甲烷爆炸的重要条件之一,初始温度改变,甲烷的爆炸特性也将随之变化。国内外学者针对初始温度对甲烷爆炸反应的影响进行了一些研究^[7-14],然而,在不同试验条件下,甲烷的爆炸特性试验数据至今仍不够完备。Cashdollar 等^[7]在不同容积爆炸罐中测定了不同甲烷浓度下的甲烷爆炸压力及压力上升速率,试验表明,压力上升速率受爆炸容器体积的影响较大。Gieras 等^[8]在 40 dm³ 爆炸罐中试验研究了不同初始温度下甲烷浓度对甲烷爆炸压力及压力上升速率的影响,建立了甲烷最

大爆炸压力与初始温度之间的直线关系。目前为止,国内的相关研究还很少,李润之等^[13]在 20 L 爆炸罐中试验测定不同初始温度条件下瓦斯爆炸压力及最大压力上升速率,然而其仅对试验结果进行了描述性总结,并未进行深入的探讨。

为了进一步探讨初始温度对甲烷爆炸特性的影响,本文研究不同初始温度条件下,基于特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统的试验数据,分析初始温度与甲烷爆炸压力、压力上升速率等的关系,并探讨其影响原因。

1 试验方法

特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统主要包括爆炸罐体、配气系统、抽真空系统、点火系统、加热系统、测试系统、控制系统和数据采集系统。图 1 为该测试系统的主要部分。控制系统通过分析压力和温度传感器采集的数据,来控制加热系统和配气系统,并控制点火系统在罐体中心对气体进行点火操作。系统主要通过爆炸罐体内最底部的加热丝和爆炸罐体夹层中循环的被加热的导热油来完成对试验气体的加热操作。压力数据的采集频率为 5 000 Hz。

试验中的初始温度变化范围为 298 ~ 473 K,环境温度范围为 289 ~ 303 K,环境相对湿度在 60% ~ 90% 之间。

在试验条件下,依次对罐体进行抽真空,按体积

* 收稿日期:2015-11-16

作者简介:高娜(1986-),女,博士,主要从事气体爆炸方面的研究。E-mail:gaona_mxd@163.com

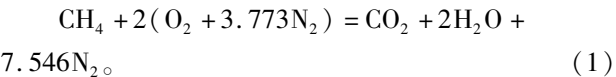


图 1 特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统的主要部分
Fig.1 The main part of 20 L explosion characteristic test system in extraordinary circumstance

分压充入甲烷及空气,并静置约 5 min,以使甲烷和空气充分混合。利用红外甲烷传感器对罐体内混合气体的浓度进行检测,若连续 3 次检测到的浓度均为试验设定值,则认为配气完成。爆炸前,罐体内可燃混合气体均处于静止状态。将混合气体加热至试验温度,并利用高能电火花能量发生器产生的电火花对试验气体进行点火,点火能量均为 10 J。

2 最佳摩尔分数的确定

在甲烷爆炸反应中,化学计量浓度 C_s 就是化学反应式中能被氧气完全氧化为 CO_2 和 H_2O 的甲烷在空气中的摩尔分数。理论上,此摩尔分数时反应完全,燃烧速率最大,且放热最多。甲烷-空气混合气体完全氧化反应可以写为:



根据此反应式,可求得化学计量浓度为:

$$C_s = \frac{1}{1 + 2 \times (1 + 3.773)} \times 100\% = 9.48\%$$

然而在甲烷-空气的实际反应中,由于反应物并不能反应完全,且反应产物可能产生离解及其他反应,反应时燃烧速率最大且放热最多时的甲烷摩尔分数高于其化学计量浓度。甲烷与空气混合物的燃烧速率和放热量均随着甲烷摩尔分数的变化而改变,当甲烷摩尔分数达到一定值时,其基本燃烧速率达到极值,这时的甲烷摩尔分数为最佳值。在最佳值时,甲烷爆炸的威力最大,破坏效应最严重。要深刻认识甲烷爆炸的危险性,就需要研究最佳摩尔分数时甲烷的爆炸特性。一般情况下,可燃气体和空气混合物中甲烷的最佳摩尔分数为其化学计量浓度的 1.1 ~ 1.5 倍。

通过改变常温常压条件下反应中甲烷的摩尔分数,确定最高的甲烷最大爆炸压力,此时的摩尔分数即为此试验系统中甲烷的最佳摩尔分数。最大爆炸压力与甲烷摩尔分数的关系如图 2 所示。由图 2 可知,甲烷摩尔分数为 10.1% 时,甲烷最大爆炸压力

的值最大。因而,在本文的试验系统中,甲烷的最佳摩尔分数为 10.1%。在甲烷爆炸压力的测定中,甲烷的摩尔分数均设定为 10.1%。

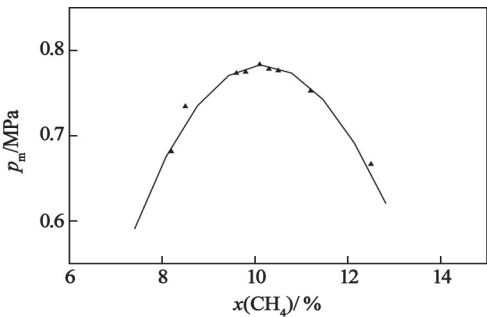


图 2 常温常压下甲烷最大爆炸压力与摩尔分数的关系
Fig.2 Relationship between the maximum explosion pressure and mole fraction of methane at normal temperature and pressure

3 初始温度对甲烷-空气爆炸压力的影响

3.1 甲烷-空气最大爆炸压力

图 3 为 298 K 和 473 K 时甲烷爆炸压力随反应时间的变化曲线。由图 3 可知,爆炸压力在经过一段延迟时间后,迅速上升到最高值,随后缓慢下降。初始温度改变,最大爆炸压力及最大爆炸压力到达时间均改变。甲烷最大爆炸压力由 298 K 时的 0.783 3 MPa 下降为 473 K 时的 0.501 2 MPa,即温度升高 100 K,最大爆炸压力下降了 35.89%。这是因为在其他条件不变的情况下,初始温度的升高减少了单位体积内甲烷-空气混合气体的物质的量,从而减少了反应放出的热量。

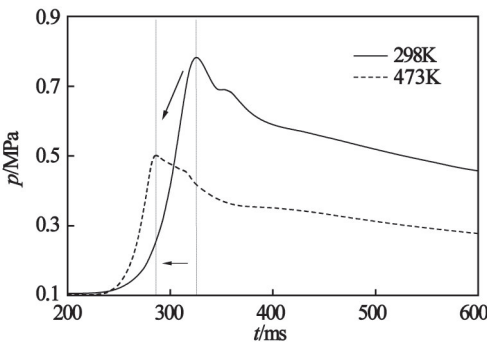


图 3 甲烷爆炸压力曲线
Fig.3 Explosion pressure curves of methane

图 4 给出了 298 ~ 473 K 内,甲烷最大爆炸压力 (本文试验结果和文献[8]研究结果) 及最大爆炸压力到达时间随初始温度的变化曲线。文献[8]得到的最大爆炸压力均高于本文试验值,这是由于:1) 甲烷初始浓度不同;2) 文献[8]中的爆炸容器为非球形,在反应过程中会产生压力叠加的现象。但本

文与文献[8]中最大爆炸压力随初始温度的变化趋势相同。

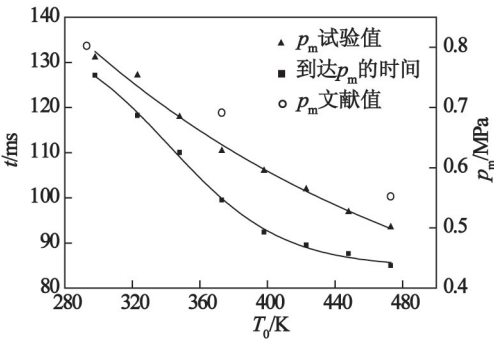


图 4 最大爆炸压力及最大爆炸压力到达时间随初始温度的变化曲线

Fig. 4 Changes of the maximum explosion pressure and its arrival time with different initial temperatures

由图 4 可知,随着初始温度的升高,甲烷最大爆炸压力逐渐降低,最大爆炸压力到达时间缩短。298 K 时,从反应开始到到达最大爆炸压力经历了127.1 ms,而当温度升高到 473 K 时,所需的反应时间仅为 85.0 ms,缩短了 33.1%。低于 423 K 时,初始温度升高使最大爆炸压力到达时间明显缩短;高于 423 K 后,最大爆炸压力到达时间的降低明显变缓。最大爆炸压力到达时间与反应速率直接相关,而反应速率受温度的影响较大。

根据 Arrhenius 理论,温度的升高增加了反应系统的内能,使其中活化分子数增多,且分子运动速度也随之加快,有效碰撞增加,因而反应速率加快,加速了氧化反应向快速的燃烧爆炸反应阶段的转化,从而缩短了最大爆炸压力到达的时间。但是,必须要经过一定的反应时间,爆炸压力才能到达最大值,因而,最大爆炸压力到达时间不可能无限地缩短。

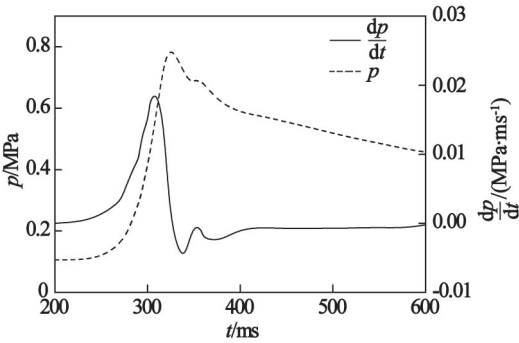
3.2 甲烷-空气最大爆炸压力上升速率

压力上升速率是衡量燃烧速率的标准,其主要与燃烧速率和反应容器体积 V 有关。根据立方根定律^[15]:

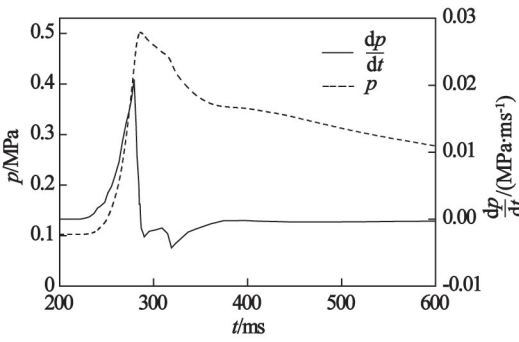
$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max} \cdot V^{\frac{1}{3}} = K_G。$$

(2)

最大压力上升速率与反应器容积直接关系到可燃混合气体爆炸特征值 K_G 的大小,而 K_G 可以用来评价可燃混合气体的爆炸危险程度。根据爆炸压力变化曲线,绘制压力上升速率随反应时间的变化曲线,由该曲线的峰值,确定该温度条件下的最大压力上升速率。图 5 为 298 K 和 473 K 时甲烷-空气爆炸反应的压力上升速率随反应时间的变化曲线,其直观地反映了在反应进行过程中,压力上升速率的变化情况。



(a) 298 K



(b) 473 K

图 5 甲烷爆炸压力及压力上升速率变化曲线

Fig. 5 Changes of explosion pressure and its rising rate of methane

表 1 给出了不同初始温度条件下甲烷-空气爆炸反应中的最大压力上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 和爆炸特征值 K_G 。

由表1可知,最大压力上升速率在试验温度范围内随温度升高呈上升趋势,但变化幅度并不是很

表 1 不同初始温度下最大爆炸压力上升速率及爆炸特征值

Tab. 1 Rising rate of maximum explosion pressure and explosion characteristic value at different initial temperature

T_0 / K	298	323	348	373	398	423	448	473
$(dp/dt)_{\max} / (\text{MPa} \cdot \text{s}^{-1})$	19.10	19.35	19.51	20.01	20.22	20.38	20.67	20.85
$K_G / (\text{MPa} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	5.18	5.25	5.30	5.43	5.49	5.53	5.61	5.66

大,爆炸特征值也逐渐增大,爆炸危险性有所增加。

甲烷燃烧速率的大小取决于甲烷与氧的化学反应速率和接触混合速率。在试验温度范围内,接触混合速率可认为变化不大,所以甲烷燃烧速率主要取决于甲烷与氧的化学反应速率。因此,作为衡量燃烧速率的标准,压力上升速率在一定程度上可以反映甲烷爆炸反应的反应速率,尤其是从反应开始到到达最大爆炸压力这段时间内。由图 5 可以看出,随着初始温度的升高,最大压力上升速率的到达时间缩短,且压力变化趋于平稳的时间也缩短。也可以认为是甲烷爆炸反应在更短的时间内达到最大的反应速率,反应放热速率也相应增大,导致反应在此阶段更加危险。在试验中,压力的变化还受到压力的升高、壁面反射波等因素的影响,故压力上升速率的变化不能完全等同于反应速率的变化。

4 结论

运用特殊环境 20 L 爆炸特性测试系统,在最佳甲烷摩尔分数下,分析初始温度的升高对甲烷-空气混合物爆炸压力的影响,主要得到以下结论:

1)随着初始温度的升高,甲烷-空气爆炸的最大爆炸压力降低。473 K 时的最大爆炸压力较之 298 K 时降低了 35.89%。

2)最大爆炸压力到达时间与反应速率密切相关,反应速率越快,到达时间越短。因此,最大爆炸压力到达时间随初始温度的升高而缩短,从 298 K 时的 127.1 ms,缩短到 473 K 时的 85.0 ms。缩短的反应时间,对安全防护强度提出了更高的要求。

3)从反应开始到到达最大爆炸压力这段时间内,压力上升速率的变化在一定程度上可以反映甲烷-空气爆炸反应速率的变化情况。随着初始温度的升高,最大压力上升速率呈上升趋势,其爆炸特征值 K_G 也不断增大,甲烷-空气的爆炸危险性也随之增大。

参 考 文 献

- [1] GUNTER W D, GENTZIS T, ROTTENFUSSER B A, et al. Deep coalbed methane in Alberta, Canada; a fuel resource with the potential of zero greenhouse gas emissions [J]. *Energy Conversion and Management*, 1997, 38: S217-S222.
- [2] KARACAN C Ö, RUIZ F A, COTÈ M, et al. Coal mine methane: a review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2011, 86(2/3): 121-156.
- [3] 李志凯,秦张峰,吴志伟,等.煤层气治理与利用技术研究开发进展[J].*燃料化学学报*,2013,41(7):787-796.
- LI Z K, QIN Z F, WU Z W, et al. Research and development progresses in the mitigation and utilization of coal bed methane [J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(7):787-796.
- [4] 国家发展和改革委员会.煤层气(煤矿瓦斯)开发利用“十一五”规划[Z].北京:国家发展和改革委员会,2006.
- [5] 国家发展和改革委员会.煤层气(煤矿瓦斯)开发利用“十二五”规划[Z].北京:国家发展和改革委员会,2011.
- [6] 周福勋,赵建涛,张磊,等.含氧煤层气流化床催化燃烧脱氧特性研究[J].*燃料化学学报*,2013,41(5):523-529.
- ZHOU F X, ZHAO J T, ZHANG L, et al. Catalytic deoxidization characteristic of oxygen-bearing coal mine methane in the fluidized bed reactor[J]. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 2013, 41(5):523-529.
- [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] GIERAS M, KLEMENS R, RARATA G, et al. Determination of explosion parameters of methane-air mixtures in the chamber of 40 dm³ at normal and elevated temperature [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2006, 19(2/3):263-270.
- [9] WIEMANN W. Influence of temperature on the explosion characteristics and the neutralisation of methane-air mixture[C]//International Conference of Safety in Mine Research Institutes. English, 1983.
- [10] 赵衡阳.气体和粉尘爆炸原理[M].北京:北京理工大学出版社,1996:23-45.
- [11] 王新,陈网桦,都振华.初始温度和初始压力对气体爆轰参数影响的研究[J].*中国安全科学学报*,2010,20(2):75-79.
- WANG X, CHEN W H, DU Z H. Influence of initial temperature and initial pressure on gas detonation parameters[J]. *China Safety Science Journal*, 2010, 20(2):75-79.
- [12] 伯纳德·刘易斯,京特·冯·埃尔贝.燃气燃烧与瓦斯爆炸:第3版[M].王方,译.北京:中国建筑工业出版社,2010.
- LEWIS B, Von Elbe G. Combustion, flame and explosion of gases:3rd ed [M]. WANG F, translated. Beijing: China Architecture & Building Press, 2010.
- [13] 李润之,黄子超,司荣军.环境温度对瓦斯爆炸压力及压力上升速率的影响[J].*爆炸与冲击*,2013,33(4):415-419.

- LI R Z, HUANG Z C, SI R J. Influence of environmental temperature on gas explosion pressure and its rise rate [J]. Explosion and Shock Waves, 2013, 33 (4): 415-419.
- [14] 路林, 常铭, 苗海燕, 等. 天然气在不同初始温度和初始压力下的燃烧特性研究 [J]. 工程热物理学报, 2009, 30(10): 1771-1774.
- LU L, CHANG M, MIAO H Y, et al. Combustion characteristics of natural gas at various initial temperature and pressure [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009, 30 (10): 1771-1774.
- [15] RAZUS D, MOVILEANU C, OANCEA D. The rate of pressure rise of gaseous propylene-air explosions in spherical and cylindrical enclosures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 139(1): 1-8.

Experimental Research on Methane-air Mixtures Explosion Pressure under Normal and Elevated Initial Temperatures

GAO Na^①, HU Yiting^①, ZHANG Yansong^②

①School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

②Chongqing Research Institute of China Coal Technology & Engineering Group Corporation (Chongqing, 400037)

[ABSTRACT] The influence of initial temperature on the explosion pressure of methane-air mixtures was experimentally investigated at different initial temperature from 298 K to 473 K under the constant initial pressure of 0.1 MPa. Experiments were performed in a closed spherical 20 L vessel with the ignition electrode at the center, which could heat the experimental gas. The results show that the maximum explosion pressure of methane-air mixtures decreases along with the rise of initial temperature. When the initial temperature increases from 298 K to 473 K, the maximum explosion pressure drops from 0.783 3 MPa to 0.501 2 MPa, decreased by 35.89%. Higher initial temperature accelerates the reaction rate, so the reach time of the maximum explosion pressure is shortened from 127.1 ms at 298 K to 85.0 ms at 473 K. In the experimental temperature range, the maximum pressure rise rate $(dp/dt)_{\max}$ increases at elevated initial temperature, but the increase is not large, which is only 9.16%. So the explosion eigen value K_c also increases. During the period from the beginning of the reaction to the time reaching the maximum pressure, the rising rate of explosion pressure, to a certain extent, can reflect the change of the methane-air explosion reaction rate.

[KEY WORDS] initial temperature; methane-air mixtures; the maximum explosion pressure; rising rate of explosion pressure; reach time of the maximum explosion pressure

(上接第 25 页)

- WANG S P. The safety analysis of the step-press-loading charges [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2006, 29(2): 23-25.
- [9] 梁增友. 炸药冲击损伤与起爆特性 [M]. 北京: 电子工业出版社, 2009.
- [10] KRZEWSKI B, BLAKE O, LIEB R, et al. Shear deformation and shear initiation of explosives and propellants [C]// Proceedings of the 12th International Detonation Symposium. San Diego, California, USA, 2002: 1548-1556.
- [11] FIELD J E, PALMER S J P, POPE P H, et al. Mechanical properties of PBX's and their behavior during drop weight tests [C]// Proceedings of the 8th International Detonation Symposium. Albuquerque, New Mexico, 1985: 635-644.

Ignition Mechanism of Step Press Loading Charge under Impact Loading

QU Kepeng, WANG Xiaofeng, HE Chao, WANG Shiying

Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Impact tests of explosive samples with different density distributions were carried out using drop hammer. Based on the analysis of stress and density distribution before and after impact tests, ignition mechanism of step press loading charge was discussed. The results show that the mechanical response of explosive samples are dependent with the inner density distribution, uniform density sample with uniform density distribution can endure bigger load stress than sample with non-uniform density distribution. Shear flow caused by the radial density difference is one of the important reasons causing step press loading charge ignition during the impact loading.

[KEY WORDS] energetic materials; step-press-loading charge; impact test; ignition mechanism