

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2021.02.002

初始温度和压力对乙炔分解爆炸参数影响的实验研究^{*}

高 凯 熊新宇 凤文桢 解立峰 韩志伟 李 斌
南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 为研究乙炔气体的分解爆炸参数,以电石法制备的乙炔为对象,采用20 L圆柱形爆炸罐,以熔断丝(20 J)作为点火源,通过实验研究了初始温度、初始压力对乙炔分解爆炸相关参数的影响规律。结果表明:初始压力为0.095~0.200 MPa时,乙炔最大分解爆炸压力及最大分解爆炸压力上升速率随初始压力的增大而增大,且初始压力超过0.140 MPa后,增幅变大;初始温度在40~80℃范围内,乙炔临界分解爆炸压力、最大分解爆炸压力及最大分解爆炸压力上升速率随初始温度的升高而减小。

[关键词] 乙炔;初始温度;初始压力;分解爆炸

[分类号] X932

Experimental Study on Effect of Initial Temperature and Pressure on Decomposition Explosion Parameters of Acetylene

GAO Kai, XIONG Xinyu, FENG Wenzhen, XIE Lifeng, HAN Zhiwei, LI Bin
School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] In order to study decomposition explosion parameters of acetylene gas, the acetylene gas produced by industrial calcium carbide method was taken as the research object, a 20 L cylindrical tank was used as the explosion vessel, and the fusing wire (20 J) was used as the ignition source. Effects of initial temperature and initial pressure on the relevant decomposing explosion properties of acetylene gas were studied by experiments. The results show that when the initial pressure is in the range of 0.095-0.200 MPa, the maximum decomposition explosion pressure and the maximum rise rate of decomposition explosion pressure increase with the increase of initial pressure, and when initial pressure exceeds 0.140 MPa, the rise amplitude of the curve becomes larger. Critical decomposition explosion pressure, the maximum decomposition explosion pressure, and the rising rate of the maximum decomposition explosion pressure of acetylene decrease with the increase of initial temperature under the initial temperature changing from 40℃ to 80℃.

[KEYWORDS] acetylene; initial temperature; initial pressure; decomposing explosion

引言

乙炔(C_2H_2)又称电石气,在有机化学工业中有着重要的作用。它是现代合成塑料、橡胶、纤维、医药、农药、染料、树脂和溶剂等许多有机产品的基础原料。乙炔在金属切割、喷镀、表面淬火等方面也有着广泛应用。

工业上可用煤、石油或天然气作为燃料生产乙

炔,生产方法主要包括电石法烃类裂解法、天然气部分氧化法和煤直接制取乙炔法等。由于我国石油和天然气资源较贫乏,煤炭资源虽丰富,但用等离子体热解煤的技术尚不成熟,所以目前国内生产乙炔主要是采用电石法^[1-5]。乙炔是危险性极大的易燃易爆气体,在工业生产、储存和加工利用乙炔的过程中,难免会因受压过高或意外能量释放而发生分解爆炸事故。

目前,有关乙炔燃爆特性的研究有很多。朱云

^{*} 收稿日期:2020-08-16

基金项目:江苏省研究生科研与实践创新计划项目(KYCX19_0256)

第一作者:高凯(1995-),女,硕士研究生,主要从事气体爆炸相关研究。E-mail:michelle1995jun@163.com

通信作者:李斌(1984-),男,博士,副研究员,主要从事多相爆轰相关研究。E-mail:libin@njust.edu.cn

峰等^[6]采用爆轰管分析了初始压力对乙炔分解爆炸压力及最小点火能的影响。郭璐等^[7]对加入部分杂质(微量氧气、硫化氢、铁锈、氮气等)的乙炔的放热情况、最小点火能和燃爆参数进行了实验研究,得出杂质对乙炔发生分解爆炸的影响。王犇等^[8]主要研究了乙炔/空气混合气的燃爆特性及氮气对乙炔分解爆炸的抑制效果。Holtappels 等^[9]采用 2.8 L 圆柱形爆炸容器考察了在不同压力和温度条件下乙炔混合物的稳定性,测试了 C_2H_2/N_2 、 C_2H_2/CO_2 、 C_2H_2/H_2 、 C_2H_2/NH_3 和 C_2H_2/C_2H_4 等混合物在不同压力和温度下的爆炸极限。Mizutani 等^[10]在 1 L 圆柱形密闭容器中实验研究了乙炔在 $-60 \sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 0.2 MPa 压力条件下的分解爆炸特性。

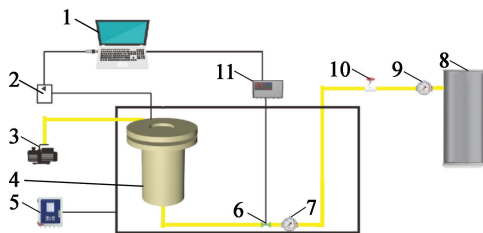
乙炔的临界分解压力随容器直径的增加而降低。乙炔气体发生爆炸主要表现为两方面,除了与空气混合可形成爆炸性混合物外,由于自身化学性质极不稳定,在没有氧化剂的条件下也会分解进而发生爆炸反应^[11-13]。

上述文献对于乙炔分解爆炸参数影响因素的实验研究较少,进行本研究可以弥补这方面的不足,从而为避免乙炔发生分解爆炸事故提供技术支撑。

1 实验部分

1.1 系统装置

实验装置如图 1 所示。采用圆柱形密闭罐作为测试装置,其容积为 20 L、最大耐压为 7 MPa。



1 - 压力数据采集系统;2 - 信号调理仪;3 - 真空泵;4 - 密闭罐;5 - 温度控制系统;6 - 电磁阀;7 - 压力表;8 - 乙炔发生装置;9 - 压力表;10 - 高压球阀;11 - 点火控制器。

图 1 乙炔分解爆炸实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of acetylene decomposition explosion experimental system

所用乙炔气体在乙炔发生装置中产生,乙炔发生装置内底部放置电石,内部上方放置水,中间安装电磁阀从而控制上方进水量。产生的乙炔气体经由发生装置侧壁的气体管路通入测试装置,并通过气体管路上的电磁阀控制乙炔气体进气量,通过电脑

来控制电磁阀开关。点火源位于 20 L 反应罐中心,熔断丝(20 J)用来点火熔断,隔离变压起爆器用来接通直流电源给熔断丝通电,使其熔断释放能量,熔断丝释放能量的大小由其长度决定。反应容器上表面安装压力表(量程为 $0 \sim 0.5\text{ MPa}$),用来观察罐内压力示数,并通过分别控制两个电磁阀来调节实验系统的初始压力。将 20 L 反应容器置于温度控制系统内,从而实现对反应系统初始温度的调节控制。测试系统主要包括压力传感器、热电偶。PCB113B 系列压力传感器,量程为 1 000 psi (68 MPa);PT100 防爆热电偶,测量范围为 $-200 \sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。并采用瑞士 Elsys 数据采集仪器来采集压力数据。

1.2 实验步骤

连接实验系统各部分,每次实验前均需进行气体密闭性调试。对整个实验系统进行抽真空处理后,打开气体发生装置内部的电磁阀,保证电石和水的充分接触反应。开启气体管路的电磁阀,确保乙炔气体进入反应装置并达到一定的压力。打开温度控制系统,调节实验初始温度后点火引爆,并记录压力变化。按照预定工况条件分别进行实验。参照欧盟标准判断爆炸发生与否,即压力超过实验初始压力的 7% 作为发生爆炸的判断依据^[8]。若每次实验后未发现压力超过初始压力的 7% 且温度未明显升高时,需再次重复。若重复 5 次结果仍未改变,则未发生爆炸。

2 结果与分析

2.1 初始压力对乙炔分解爆炸参数的影响

2.1.1 初始压力对乙炔最大分解爆炸压力的影响

图 2 为乙炔气体在初始温度分别为 $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下最大爆炸压力随初始压力变化的曲线。从图 2 可以看出,随着初始压力的增大,不同温度下乙炔分解爆炸压力均呈现增大趋势。

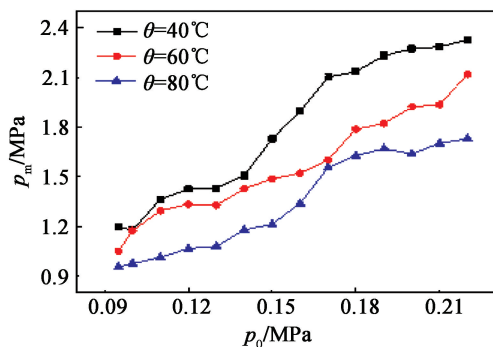


图 2 乙炔分解 p_m-p_0 变化曲线

Fig. 2 p_m-p_0 curve of acetylene decomposition

可燃气体在密闭容器中发生爆炸时所产生的最大压力 p_m 取决于初始压力和爆炸前、后气体的物质的量变化和温度变化^[14], 即

$$p_m = \frac{n_e T_e}{n_0 T_0} p_0 \quad (1)$$

式中: n_e 为反应终态气体的物质的量; T_e 为反应终态气体的温度; n_0 和 T_0 分别为反应初态气体的物质的量和温度; p_0 为初始压力。

在一定的初始压力和初始温度条件下, 爆炸反应最终的火焰温度是一定的。因此, 从式(1)可看出, 最大爆炸压力 p_m 与初始压力 p_0 成正比关系。此外, 初始压力增大, 使得反应容器内乙炔气体密度变大, 单位体积内参与分解的分子数量增多, 大大增加了自由基的碰撞概率及能量的传递效率, 加速了乙炔分解反应速率, 因而使得最终爆炸压力变大。

图3为不同温度条件下乙炔最大分解压力上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 随初始压力 p_0 变化的趋势图。可以看出, 最大分解压力上升速率同样与初始压力成正比关系, 初始压力增大的过程中, 上升速率大体呈增长趋势。

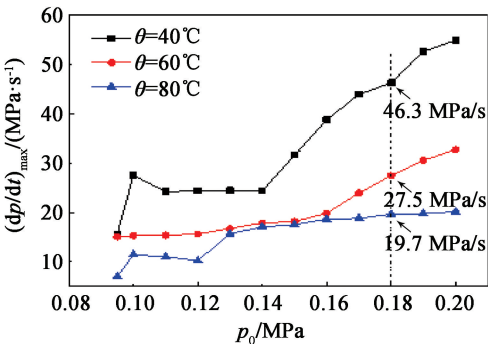


图3 乙炔分解的 $(dp/dt)_{\max}$ - p_0 变化曲线
Fig. 3 $(dp/dt)_{\max}$ - p_0 curves of acetylene decomposition

管状密闭容器中, 气体爆炸压力的上升速率^[14]可表示为

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max} = \frac{\alpha K_r}{L} \left(\frac{p_m}{p_0} - 1\right) p_0 \quad (2)$$

式中: α 为湍流速度; K_r 为实验测定的参考燃烧速度; L 为容器的长度。将式(1)代入式(2), 得到

$$\left(\frac{dp}{dt}\right)_{\max} = \frac{\alpha K_r n_e T_e}{L n_0 T_0} \left(\frac{n_e T_e}{n_0 T_0} - 1\right) p_0 \quad (3)$$

可以看出, 最大分解压力的上升速率与初始压力成线性正比关系。则乙炔初始压力增大, 最大分解压力的上升速率也随之增大。且在大于 0.14 MPa 后, p_0 对于最大压力上升速率影响较大。根据反应动力学原理^[15], 参与反应的分子碰撞机会增加

且新自由基产生速度加快, 从而加快火焰扩散速度, 系统内最大分解爆炸压力到达的速率随之增大。

2.1.2 初始压力对乙炔到达最大分解爆炸压力所需时间的影响

图4为不同温度下到达乙炔最大分解压力所需的时间 t_m 与初始压力 p_0 之间的关系变化曲线。图4中, 不同温度下 t_m 均随 p_0 的增大而减小。

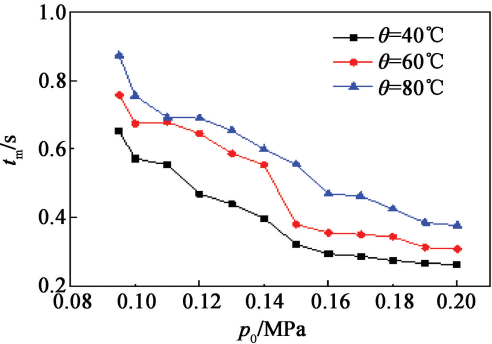


图4 乙炔分解的 t_m - p_0 变化曲线
Fig. 4 t_m - p_0 curve of acetylene decomposition

分解反应从开始发生至达到最大爆炸压力的时间变短, 即乙炔发生分解反应的速率变快。根据化学动力学理论, 反应速率可表示为

$$v = k C_A^\alpha \cdot C_B^\beta \quad (4)$$

式中: A 和 B 为反应物; α 和 β 为反应物对应的化学计量数; v 为反应速率; k 为速率常数。

可见, 化学反应的速率与反应物的浓度以及速率常数 k 成正比关系^[11]。在初始温度和压力等环境条件一定的情况下, 通常速率常数 k 不变。因此, 当系统内反应气体的密度增大时, 乙炔分解的化学反应速率增大, 到达最大分解爆炸压力的时间缩短。 p_0 低于 0.14 MPa 时, 由于初始压力比较低, 火焰传播速度较慢, 火焰向容器壁的部分热量损失较多^[10], 则爆炸压力的增幅较小, 且到达最大爆炸压力的速度较慢, 最终最大分解爆炸压力较小。

2.2 初始温度对乙炔分解爆炸参数的影响

2.2.1 初始温度对乙炔临界分解压力的影响

工业生产乙炔过程中的温度可达 40℃ 以上, 且实际运行中产生静电的能量较小。采用点火能量约为 20 J 的熔断丝通电熔断后释放能量, 考察了温度为 40~80℃ 范围内乙炔临界分解压力的变化。在没有与空气混合的情况下, 乙炔气体在某一特定温度和点火能量下, 刚好能发生分解爆炸反应的初始压力即为该温度和点火能量下的临界分解压力。表1为各初始温度下乙炔气体在 20 L 爆炸容器内发生分解爆炸对应的临界初始压力。

从表1中发现, 初始温度升高时, 乙炔分解的临

表 1 不同初始温度下乙炔气体分解
爆炸的临界初始压力

Tab.1 Critical initial pressure of decomposition
explosion of acetylene gas at different initial
temperatures

初始温度/℃	40	60	80
临界初始压力/MPa	0.093	0.090	0.075

界初始压力呈下降趋势。40℃对应的临界初始压力为 0.093 MPa;温度升高到 80℃后,临界初始压力减小到 0.075 MPa。在温度升高的情况下,乙炔分子 C≡C 键获得的能量极不稳定,使得分解反应加快;且分子可获得的活化能增加,活化乙炔分子增加,进而分子动能增加,使活化分子具有更大的冲击能量,爆炸反应容易进行;在原来不能使火焰蔓延的乙炔气体浓度下,燃烧反应得以发生。从而增大了乙炔分解危险性,使得温度升高时爆炸更容易发生。

2.2.2 初始温度对乙炔分解爆炸压力的影响

同样,主要考察了 40~80℃范围内初始温度变化对于乙炔分解爆炸特性的影响。从图 2 中可以看出,在 40~80℃温度范围内,最大爆炸压力 p_m 随初始温度的升高而降低。这是因为初始温度升高时,点火源附近的乙炔分子获得内能,增大了反应速度。但反应气体体积膨胀,反应物质的总质量变小,分子内能转化为动能,使得反应气体分子间距变大,能量传递发生损耗且传递效率降低。同时,初始温度升高,使得链式反应中反应物质和生成物质的温度梯度减小,单位体积内反应区和未反应区之间的传热也减少,导致最大分解爆炸压力减小。

图 5 为初始压力为 0.18 MPa 下乙炔分解爆炸压力随时间的变化曲线。从图 5 也可看出,40℃对应的乙炔最大分解爆炸压力为 2.1 MPa,而 60℃和 80℃下对应的最大分解爆炸压力则依次减小,分别

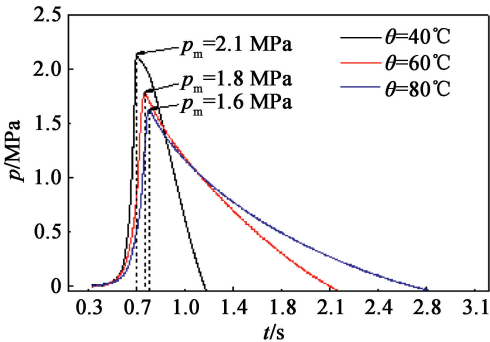


图 5 初压 0.18 MPa 时乙炔分解的 $p-t$ 曲线
Fig.5 $p-t$ curve of acetylene decomposition
under the initial pressure of 0.18 MPa

为 1.8、1.6 MPa。
2.2.3 初始温度对乙炔分解爆炸最大压力上升速率的影响

从图 3 可看出,初始压力为 0.18 MPa 且点火能量不变的情况下,40、60℃和 80℃对应的最大分解压力上升速率分别为 46.3、27.5 MPa/s 和 19.7 MPa/s。Mizutani 等^[10]在 1 L 圆柱形容器中研究发现,初始温度在 -60~30℃范围内,乙炔的最大分解爆炸压力的上升速率随初始温度的升高而降低。在 40~80℃下也同样得出此变化规律。可见,在 -60~80℃下,初始温度对乙炔最大压力上升速率的影响规律相似。

除了可以得到初始温度对乙炔分解爆炸压力的影响规律之外,图 5 中也呈现了初始压力 0.18 MPa 时,不同初始温度下乙炔到达最大分解压力所需的时间。在初始温度为 40℃下,到达最大分解压力所需的时间最短,80℃下为最长。且在图 4 中也可看出,40℃下的 t_m 曲线位于最下方,80℃对应的则在最上方。在初始压力 p_0 不变和定容 V 的条件下,根据气体状态方程 $p_0V = nRT_0$,初始温度增大时, n 减小,即反应容器内乙炔气体分子量减少,空间气体密度变小;因此,分解反应速率变慢,导致最大压力的上升速率减小,到达最大分解压力所需的时间延长。

3 结论

通过在 20 L 爆炸罐中对初始温度为 40~80℃、初始压力为 0.095~0.200 MPa 下的乙炔相关分解爆炸参数变化规律的实验研究发现:

- 1) 初始压力为 0.095~0.200 MPa 时,乙炔最大分解爆炸压力及最大分解爆炸压力的上升速率随初始压力的增大而增大,到达乙炔最大分解爆炸压力的时间则随初始压力的增大而减小;
- 2) 初始温度为 40~80℃范围内,乙炔临界分解爆炸压力、最大分解爆炸压力及最大分解爆炸压力的上升速率随初始温度的升高而减小。

参 考 文 献

[1] 陈磊. 电石法乙炔生产中电石单耗的影响因素分析[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(6): 56, 60.
CHEN L. Analysis of factors affecting the single consumption of calcium carbide in acetylene production by electrolytic method [J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(6): 56, 60.

[2] 张玲明. 生产乙炔的爆炸危险性研究与对策[J]. 化工管理,2017(21):174.

[3] 李彬. 干法乙炔工艺装置的安全运行经验[J]. 氯碱工业,2017,53(3):25-26.

LI B. Experience in safe operation of dry-process acetylene production facility[J]. Chlor-Alkali Industry, 2017, 53(3): 25-26.

[4] 杨金荣. 电石水解法制乙炔火灾爆炸危险性分析与对策[J]. 化学工程与装备,2012(9):177-179.

[5] 余黎明,丁丽芳. 电石法乙炔生产工艺中的防火防爆[J]. 化工生产与技术,2011,18(2):51-53.

[6] 朱云峰,孙峰,李亚辉,等. 压力对乙炔分解爆炸过程的影响规律[J]. 安全、健康和环境,2019,19(11):49-52.

ZHU Y F, SUN F, LI Y H, et al. The effect of pressure on the decomposition and explosion of acetylene [J]. Safety Health & Environment, 2019, 19(11): 49-52.

[7] 郭璐,徐徽,朱云峰,等. 杂质对乙炔气体分解爆炸的影响研究[J]. 现代化工,2019,39(增刊):153-157.

GUO L, XU H, ZHU Y F, et al. Study on influence of impurities on decomposition and explosion of acetylene gas [J]. Modern Chemical Industry, 2019, 39 (Suppl.):153-157.

[8] 王犇,曹居正,马翔,等. 乙炔燃爆特性的研究[J]. 安全与环境学报,2012,12(3):168-171.

WANG B,CAO J Z,MA X,et al. Study of the characteristic features of the acetylene explosives[J]. Journal of Safety and Environment,2012,12(3):168-171.

[9] HOLTAPPELS K, SCHÖNBUCHER A. Inert gas and fuel gas influence on the pressure limits of stability of acetylene [J]. Chemical Engineering & Technology, 2003, 26(11): 1142-1146.

[10] MIZUTANI T, MIYAKE A, MATSUI H, et al. Decomposing deflagration properties of acetylene under low temperatures [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2007, 20(4/5/6): 688-690.

[11] GOLOVASTOV S, GOLUB V, MIKUSHKIN A. Stability of acetylene-propane-butane and acetylene-hydrogen gas mixtures subjected to shock wave action[J]. Fuel, 2014, 126: 213-218.

[12] BULLERWELL J, KENCHENPUR A, WHIDDEN T K. Stability of acetylene/methane and acetylene/hydrogen/methane gas mixtures at elevated temperatures and pressures[J]. Fuel, 2010, 89(1):254-256.

[13] MITU M, PRODAN M, GIURCAN V, et al. Influence of inert gas addition on propagation indices of methane-air deflagrations [J]. Process Safety & Environmental Protection, 2016(102):513-522.

[14] 吴志远,谭迎新,胡双启,等. 城镇燃气爆炸强度与初始压力的关系研究[J]. 安全与环境学报,2013,13(1):195-198.

WU Z Y, TAN Y X, HU S Q, et al. On the relation between the initial pressure and the explosion intensity of the coal gas [J]. Journal of Safety and Environment, 2013,13(1):195-198.

[15] 张守中. 爆炸基本原理[M]. 北京:国防工业出版社,1988.



《爆破器材》再次入编《中文核心期刊要目总览》

据《中文核心期刊要目总览》2020 年版编委会通知:《爆破器材》入编《中文核心期刊要目总览》2020 年版(即第 9 版)武器工业类的核心期刊。

《中文核心期刊要目总览》由北京大学图书馆出版,每 3 年进行 1 次评审,是国内影响力较大的期刊评价依据。本次评选列出了 74 个学科,以定量评价和定性评审相结合的方法完成。定量评价指标体系采用了被摘量(全文、摘要)、被摘率(全文、摘要)、被引量、他引量(期刊、博士论文)、影响因子、他引影响因子、5 年影响因子、5 年他引影响因子、特征因子、论文影响分值、论文被引指数、互引指数、获奖或被重要检索系统收录、基金论文比(国家级、省部级)、Web 下载量、Web 下载率 16 个评价指标,选作评价指标统计源的数据库及文摘刊物达 48 种,统计到的文献数量共计 142 亿余篇次,涉及期刊 13 764 种。参加核心期刊评审的学科专家 1 万多位。经过定量筛选和专家定性评审,从我国正在出版的中文期刊中评选出 1 990 种核心期刊。

衷心感谢本刊编委、审稿专家的精心指导和鼎力支持!

衷心感谢长期关心关注本刊的广大作者和读者。我们将以更加热情周到的工作态度为大家提供服务。期待大家一如既往地关注本刊,惠赐佳作。

《爆破器材》编辑部