

环境湿度对环氧丙烷蒸气爆炸参数的影响^{*}

谭汝媚^{1,2}, 张 奇¹, 黄 莹¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 西南科技大学环境与资源学院, 四川绵阳 621010)

摘要:从工业安全角度出发,在 5 L 密闭容器中进行了环境湿度(40%和 88%)对环氧丙烷蒸气爆炸特性参数影响的实验研究。研究表明,在环氧丙烷最佳蒸气浓度附近,湿度使最大爆炸压力明显下降,在爆炸极限浓度附近影响不明显;湿度对 7.0%最佳体积浓度环氧丙烷蒸气的最大压力上升速率影响最为明显,其它浓度影响不明显;环氧丙烷蒸气最大爆炸温度和最大爆炸温度上升速率受环境湿度影响相对较小。

关键词:环氧丙烷蒸气;湿度;最大爆炸压力;最大爆炸温度

中图分类号:O383;X932

文献标识码:A

1 引 言

环氧丙烷是较为简单的烷烃类有机含能材料,在常温下极易挥发、凝聚,其分散雾化性能较好,因此在燃料空气炸药和火箭推进剂等方面有着广泛的应用。目前对环氧丙烷的研究主要集中在对其化学反应机理^[1-6]、燃烧爆炸产物特性^[7-8]等方面的研究。

最小点火能、爆炸压力和爆炸温度等是可燃气体/蒸气爆炸的重要特性参数,它们在气相爆炸混合物危险性、危害性评估及如何采取有效措施避免点火源等方面具有重要意义。初始温度、压力和湿度在密闭容器内可燃气体最小点火能的测试中起着十分重要的作用^[9-18],但不同环境条件对爆炸压力和爆炸温度的影响目前还缺少充分的实验数据。

在环氧丙烷的生产和使用过程中,液体环氧丙烷的挥发是不可避免的,考虑到南北方的气候差异以及晴雨天等的天气变化都会造成环境湿度的不同,因此气相环氧丙烷在不同湿度下爆炸压力和爆炸温度的相关实验数据,是进行全面防爆措施设计的基础。本研究在 5 L 密闭爆炸容器中进行了气相环氧丙烷-空气混合物的爆炸实验,得到了 40%和 88%两种湿度下不同浓度环氧丙烷蒸气的爆炸压力和爆炸温度的实验数据。

2 实 验

气体爆炸实验装置主要由点火系统、采集系统和 5 L 圆柱形爆炸容器组成,如图 1 所示。点火系统采用常规的电容储能放电,使用中心点火方式。点火电极为钨电极,曲率半径 0.5 mm,电极间距 1 mm。5 L 爆炸容器高 160 mm,内径 199 mm,装置外加装加热带和温控仪,用于调节容器内的初始温度。采集系统由安装在爆炸容器上的 Kistler 压力传感器、K 型热电偶、电荷放大器、信号处理器、采集卡和瞬态爆炸参数测试软件组成。

^{*} 收稿日期:2012-09-05;修回日期:2012-11-13

基金项目:国家自然科学基金(11072035)

作者简介:谭汝媚(1976—),女,博士研究生,讲师,主要从事事故演化动力学方面研究. E-mail:yiran76@163.com

通讯作者:张 奇(1956—),男,博士,教授,主要从事爆炸安全方面研究. E-mail:qzhang@bit.edu.cn

爆炸过程通过安装在实验容器上的 Kistler 压力传感器和快响应 K 型热电偶进行监测,所有的实验结果都被保存到数据采集卡上。

瞬态温度测试子系统由硬件和软件两部分组成,硬件包括热电偶传感器、信号处理器、数据采集卡、PXI 机箱和机箱控制器等。热电偶的响应时间为毫秒级,能充分满足对温度测试的要求。温度信号通过信号处理器输入到调理模块,经过增益 100 的放大器后,通过一个 2 Hz 的低通滤波器进行滤波。调理后的信号经过补偿导线与数据采集卡相连,实现模拟信号到数字信号的转换。数据卡和机箱的型号分别是 NI PXI-5922 和 XI-1042Q。数据采集系统由控制单位触发,分别以 1 MHz 和 0.1 MHz 的采样频率记录压力信号和温度信号。

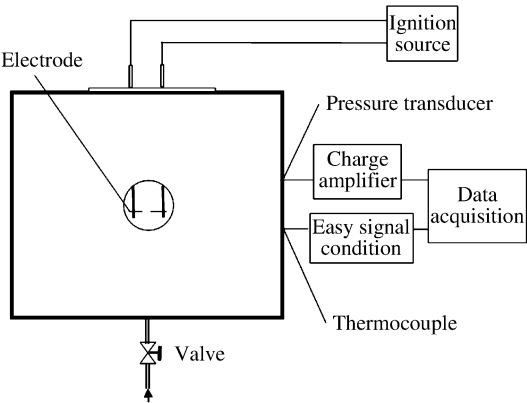


图 1 气体爆炸实验装置
Fig. 1 Explosive experimental devices of gas

3 实验结果与讨论

常温常压下环氧丙烷为液体,其挥发性很强,为了保证实验中的环氧丙烷液体全部挥发成蒸气,用绑在爆炸容器上的加热带和温控仪控制加热温度,达到环氧丙烷的沸点(35 ℃),并持续加热 10~20 min,使其与空气混合均匀。实验的初始温度为 35 ℃。

环境湿度采用地下实验室的天然湿度环境,不同的季节地下室具有不同的湿度条件,而且湿度环境稳定,一年之中相对湿度可在 20%~90%之间变化。每次爆炸实验结束都要用压缩空气对爆炸容器进行吹扫,这样既可以保证容器内无任何上次实验所残留的气体,又可以使爆炸容器内外的环境湿度保持一致。

实验选用 14 μF 电容、943 V 电压的能量值,由 $E=CU^2/2$ 可知,本装置的点火能为 6.23 J。表 1、表 2 分别为 40%、88%相对湿度下不同浓度环氧丙烷蒸气的爆炸参数。

表 1 40%相对湿度下不同浓度环氧丙烷蒸气爆炸参数
Table 1 Explosion parameters of epoxypropane vapor in 40% relative humidity

Volume fraction /(%)	Capacitance /(μF)	Voltage /(V)	Ignition energy /(J)	Maximum pressure /(MPa)	Maximum temperature /(℃)	(dp/dt) _{max} /(MPa/s)	(dT/dt) _{max} /(℃/s)
3.5	14	943	6.23	0.553	838.5	27.0	4 778.9
3.5	14	943	6.23	0.567	879.7	29.1	5 075.5
3.5	14	943	6.23	0.515	860.2	19.2	4 776.6
7.0	14	943	6.32	0.702	825.2	74.0	6 000.7
7.0	14	943	6.23	0.707	833.5	67.8	6 117.8
7.0	14	943	6.23	0.705	809.9	66.0	6 615.7
10.0	14	943	6.23	0.546	759.6	10.6	3 829.3
10.0	14	943	6.23	0.520	769.0	9.3	3 997.0
10.0	14	943	6.23	0.509	769.4	9.5	4 729.7
15.0	14	943	6.23	0.319	608.9	2.3	3 225.9
15.0	14	943	6.23	0.361	662.4	2.8	3 036.2
15.0	14	943	6.23	0.332	605.7	2.3	2 898.1
20.0	14	943	6.23	0.216	624.8	1.5	2 522.0
20.0	14	943	6.23	0.235	615.4	1.4	2 449.3
20.0	14	943	6.23	0.236	626.4	1.4	2 493.6
30.0	14	943	6.23	0.058	496.6	1.2	1 955.5
30.0	14	943	6.23	0.052	507.9	1.0	1 915.6
30.0	14	943	6.23	0.056	492.4	1.1	1 905.5

表 2 88%相对湿度下不同浓度环氧丙烷蒸气爆炸参数

Table 2 Explosion parameters of epoxyp propane vapor in 88% relative humidity

Volume fraction /(%)	Capacitance /(μF)	Voltage /(V)	Ignition energy /(J)	Maximum pressure /(MPa)	Maximum temperature /($^{\circ}\text{C}$)	$(dp/dt)_{\max}$ /(MPa/s)	$(dT/dt)_{\max}$ /($^{\circ}\text{C}/\text{s}$)
3.5	14	943	6.23	0.570	942.4	33.5	6 327.4
3.5	14	943	6.23	0.537	836.8	25.8	5 829.7
3.5	14	943	6.23	0.584	963.3	41.0	6 800.6
3.5	14	943	6.23	0.550	857.6	23.0	5 084.2
7.0	14	943	6.23	0.614	702.4	42.4	5 473.3
7.0	14	943	6.23	0.630	868.5	46.4	5 609.7
7.0	14	943	6.23	0.633	895.5	41.0	6 219.8
10.0	14	943	6.23	0.510	863.4	7.0	4 792.6
10.0	14	943	6.23	0.469	838.9	10.3	5 763.9
10.0	14	943	6.23	0.498	843.8	6.8	4 916.5
15.0	14	943	6.23	0.289	607.0	2.6	2 839.1
15.0	14	943	6.23	0.261	582.5	2.8	2 872.4
15.0	14	943	6.23	0.277	586.7	2.5	2 678.4
15.0	14	943	6.23	0.281	576.0	2.2	2 510.9
20.0	14	943	6.23	0.249	588.6	1.7	1 754.9
20.0	14	943	6.23	0.251	607.9	1.6	2 793.6
20.0	14	943	6.23	0.250	605.3	1.4	2 963.9
30.0	14	943	6.23	0.083	498.1	1.4	1 887.7
30.0	14	943	6.23	0.055	426.0	1.5	1 768.5
30.0	14	943	6.23	0.059	468.6	1.7	1 869.5
30.0	14	943	6.23	0.052	479.2	1.5	1 715.2

环氧丙烷蒸气-空气混合气体在环境相对湿度为 40%和 88%下,最大爆炸压力、最大压力上升速率、最大爆炸温度、最大温度上升速率随环氧丙烷蒸气浓度的变化分别如图 2~图 5 所示。

从图 2 和图 3 可知,在不同湿度下,环氧丙烷蒸气-空气混合物的爆炸压力峰值和最大压力上升速率在浓度为 7.0%(体积分数)时均达到最大,7.0%(体积分数)是环氧丙烷蒸气的最佳爆炸浓度。

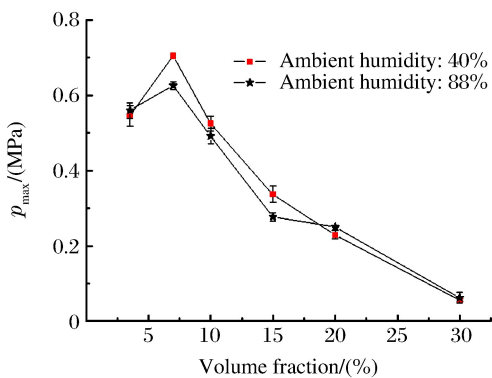


图 2 40%和 88%两种湿度下
爆炸压力峰值随浓度的变化

Fig. 2 Maximum overpressures varying
with volume fractions of epoxyp propane
for humidity 40% and 88%

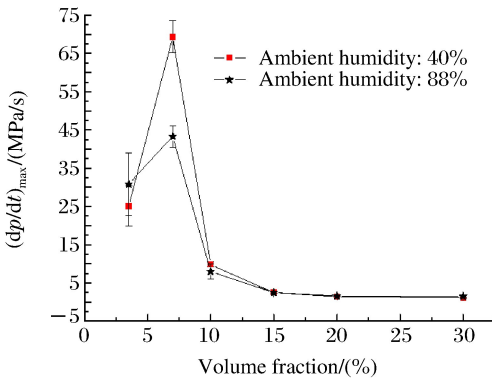


图 3 40%和 88%两种湿度下
最大压力上升速率随浓度的变化

Fig. 3 Maximum rates of pressure rise varying
with volume fractions of epoxyp propane
for humidity 40% and 88%

当湿度从 40% 增加到 88% 时, 7.0%~15.0% (体积分数) 浓度的环氧丙烷蒸气-空气混合物的爆炸压力峰值明显下降 (如图 2), 在最佳体积浓度 7.0% 时的平均最大爆炸压力的最大值从 0.705 MPa 下降到 0.626 MPa; 而接近爆炸极限浓度 (3.5%、20.0% 和 30.0% (体积分数)) 时平均爆炸压力峰值变化不明显。随着湿度的增加, 最大压力上升速率有相似的变化趋势。由图 3 可知, 在浓度为 7.0% (体积分数) 时环氧丙烷蒸气的最大压力上升速率下降最为明显, 大约下降了 40.0%, 其它浓度变化不大。

由图 4 可以看出, 在环境相对湿度为 40% 和 88% 时, 不同浓度环氧丙烷蒸气-空气混合物的爆炸温度峰值的变化趋势略有不同。在相对湿度为 40% 时, 随着环氧丙烷蒸气浓度的增加, 爆炸温度峰值缓慢下降; 但在相对湿度为 88% 时, 浓度为 15.0% (体积分数) 的环氧丙烷蒸气的爆炸温度峰值突然下降。除此之外, 在较低浓度 (3.5% 和 10.0% (体积分数)) 下, 爆炸温度峰值随着湿度的增加而增大; 而浓度较大时, 即 15.0%、20.0% 和 30.0% (体积分数) 浓度的环氧丙烷蒸气-空气混合物的爆炸温度峰值随着湿度的增加而略有减小。最大爆炸温度的最大值由 859.5 °C 上升为 900.0 °C, 最小值由 498.9 °C 下降为 468.0 °C, 增减幅度很小, 说明湿度对环氧丙烷蒸气最大爆炸温度基本没有影响。同样, 从图 5 可以看出, 湿度对最大爆炸温度上升速率的影响也较小。

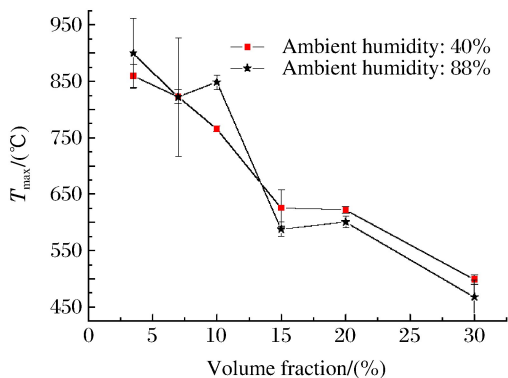


图 4 40% 和 88% 两种湿度下
爆炸温度峰值随浓度的变化

Fig. 4 Maximum temperatures varying
with volume fractions of epoxypropane
for humidity 40% and 88%

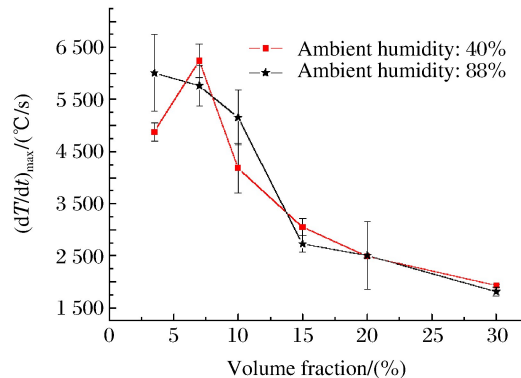


图 5 40% 和 88% 两种湿度下
最大温度上升速率随浓度的变化

Fig. 5 Maximum rates of temperature rise varying
with volume fractions of epoxypropane
for humidity 40% and 88%

最大爆炸压力表征的是系统氧化反应总的发热量, 对于一定的燃料, 最大爆炸压力主要取决于系统的氧含量, 而最大爆炸压力上升速度表征的是氧化反应的速度。环境湿度增加, 说明空气中的水蒸气含量增加, 那么空气中的氧含量必然相对减小, 初始氧浓度降低可能导致爆炸参数的明显下降。水除了可以降低含氧量外, 还能通过吸收化学反应热来降低化学反应速度, 因此正如图 2 和图 3 所示, 随着湿度的增加, 环氧丙烷蒸气-空气混合物的最大爆炸压力和最大压力上升速率都有所下降, 只是下降的幅度不同。体积分数为 7.0% 时爆炸压力和压力上升速率下降较为明显, 可能是因为 7.0% (体积分数) 是环氧丙烷蒸气的最佳浓度, 其氧含量和需氧量达到平衡, 随着含氧量的减小, 爆炸程度会明显降低, 而其它浓度对氧含量不是太敏感, 低浓度时氧含量充足, 氧含量的降低对其影响不大; 而浓度较高时, 由于可燃物过剩, 氧含量的少量减少也没太大影响。

爆炸温度表征的是爆炸产物的温度。湿度的增加, 改变了氧与可燃气体之间的比例, 使之产生不完全氧化的产物, 从而减少了爆炸产物的生成热, 而且水蒸气本身不参与爆炸反应, 只是增加了爆炸产物的总热容, 理论上湿度的增加可能导致爆炸温度和温度上升速率的下降, 但从图 4 和图 5 看到, 这种影响对环氧丙烷蒸气来说并不明显, 说明环境湿度从 40% 增加到 88%, 并不能明显改变环氧丙烷蒸气的最大爆炸温度和最大爆炸温度上升速率。

4 结 论

环境湿度不仅影响可燃气体的最小点火能,而且可能对可燃气体的爆炸参数产生较大影响。当环境湿度从40%增加到88%时,7.0%~15.0%(体积分数)浓度的环氧丙烷蒸气-空气混合物的爆炸压力峰值明显下降,其它浓度受湿度影响较小。而最大压力上升速率在最佳爆炸浓度7.0%(体积分数)时下降最为明显,下降了大约40%,其它浓度则变化不大,但湿度对环氧丙烷蒸气最大爆炸温度和最大爆炸温度上升速率的影响很小。

References:

- [1] Yan Z X. Catalytic mechanism studies on nano-aluminized propylene oxide fast reaction [D]. Chengdu: Sichuan University, 2006. (in Chinese)
炎正馨. 纳米铝粉在环氧丙烷快速反应催化机理研究 [D]. 成都: 四川大学, 2006.
- [2] Jones C Y, Nevers T J. Temperature-dependent distortions of the host structure of propylene oxide clathrate hydrate [J]. J Phys Chem, 2010, 114(9): 4194-4199.
- [3] Lifshitz A, Carmen T. Isomerization and decomposition of propylene oxide studies with single-pulse shock tube [J]. J Phys Chem, 1994, 98(43): 1161-1173.
- [4] Yan Z X, Hu D. Shock-induced thermal behavior of aluminum nano-particles in propylene oxide [J]. J Appl Phys, 2007, 249(5): 101-104.
- [5] Marinov N M, Westbrook C K, Pitz W J. Transport phenomena in combustion [J]. Combust Sci Tech, 1996, 24(3): 118-121.
- [6] Chen M, Bai C H, Liu Q M. Experimental research of deflagration to detonation transition of epoxypropane-aluminum- air mixtures in large-scale tube [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2011, 25(4): 359-364. (in Chinese)
陈 默, 白春华, 刘庆明. 大型水平管道中环氧丙烷-铝粉-空气混合物爆燃转爆轰的实验研究 [J]. 高压物理学报, 2011, 25(4): 359-364.
- [7] Yan Z X, Guo C L, Chang L, et al. Thermal behaviors of aluminum nano-particles fast reaction with propylene oxide [J]. J Energetic Mater, 2008, 16(1): 5-8. (in Chinese)
炎正馨, 郭长立, 常 琳, 等. 纳米铝粉在环氧丙烷快速反应中的热学行为研究 [J]. 含能材料, 2008, 16(1): 5-8.
- [8] Hu D, Wu J H, Yan Z X. Spectral studies on shock ignition of propyl-nitrate [J]. J Energetic Mater, 2005, 13(6): 375-377. (in Chinese)
胡 栋, 吴旌贺, 炎正馨. 硝酸丙酯冲击点火的光谱研究 [J]. 含能材料, 2005, 13(6): 375-377.
- [9] Ono R, Nifuku M, Fujiwara S, et al. Minimum ignition energy of hydrogen-air mixture: Effects of humidity and spark duration [J]. J Electrostatics, 2007, 65(2): 87-93.
- [10] Oancea D, Razus D, Munteanu V, et al. High voltage and break spark ignition of propylene/air mixtures at various initial pressures [J]. J Loss Prev Process Ind, 2003, 16(5): 353-361.
- [11] Kindracki J, Kobiera A, Rarat G, et al. Influence of ignition position and obstacles on explosion development in methane-air mixture in closed vessels [J]. J Loss Prev Process Ind, 2007, 20(4-6): 551-561.
- [12] Randeberg E, Eckhoff R. Measurement of minimum ignition energies of dust clouds in the ≤ 1 mJ region [J]. J Hazard Mater, 2007, 140(1): 237-244.
- [13] Razus D, Brinzea V, Mitu M, et al. Inerting effect of the combustion products on the confined deflagration of liquefied petroleum gas-air mixtures [J]. J Loss Prev Process Ind, 2009, 22(4): 463-468.
- [14] Jones J C. Minimum ignition energies: A fundamental perspective [J]. J Loss Prev Process Ind, 2007, 20(2-4): 183.
- [15] Kurdyumov V, Blasco J, Sánchez A L, et al. On the calculation of the minimum ignition energy [J]. Combust Flame, 2004, 136(3): 394-397.
- [16] Lian P, Gao X, Mannan S. Prediction of minimum ignition energy of aerosols using flame kernel modeling combined with flame front [J]. J Loss Prev Process Ind, 2012, 25(1): 103-113.

- [17] Eckhoff R K, Ngo M, Olsen W. On the minimum ignition energy (MIE) for propane/air [J]. *J Hazard Mater*, 2010, 175(1-3): 293-297.
- [18] Ma Q J, Zhang Q, Pang L. Theoretical model of minimum ignition energy prediction for methane-air mixture [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2012, 26(3): 301-305. (in Chinese)
马秋菊, 张 奇, 庞 磊. 甲烷-空气最小点火能量预测理论模型 [J]. *高压物理学报*, 2012, 26(3): 301-305.
- [19] Wang X Y, Hua J S, Wen S J. Experimental studies on Hugoniot data of methane-air mixtures under shock compression [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2009, 23(4): 315-320. (in Chinese)
王晓燕, 华劲松, 温上捷, 等. 冲击压缩下甲烷-空气混合气体状态参数实验研究 [J]. *高压物理学报*, 2009, 23(4): 315-320.

Ambient Humidity Influence on Explosion Characteristics Parameters of Gaseous Epoxypropane

TAN Ru-Mei^{1,2}, ZHANG Qi¹, HUANG Ying¹

(1. *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

2. *School of Environmental Resources and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China*)

Abstract: To evaluate the hazard of gaseous epoxypropane-air explosions, characteristic parameters of gaseous epoxypropane explosion inside 5 L-sphere closed vessel with 40% and 88% relative humidity were measured. The obtained results show that: Maximum overpressures reduce slightly at near optimum explosion concentration, the others make no difference; a major influence of the initial humidity on maximum rates of pressure rise is observed only at 7.0% in the examined ranges of the gaseous epoxypropane concentrations; and the maximum temperature and the maximum rates of temperature rise are slightly influenced by the initial humidity.

Key words: gaseous epoxypropane; humidity; maximum overpressure; maximum temperature