

可燃蒸汽爆炸极限装置及工业应用的研究

秦宝刚,袁向前*,宋宏宇,曹 可

(华东理工大学化学工程联合国家重点实验室,上海200237)

摘要:为了研究甲醇蒸气在氧气中的爆炸特性,研发一套爆炸实验装置。装置采用注射器直接注入可燃液体的配气方式,加热套加热的方式,根据定容爆炸机理,采用爆破片爆破作为判据。结果表明,甲醇爆炸极限实验值和文献数据对比绝对偏差为0.5%(体积分数),表明装置的可靠性。最大含氧量与爆炸极限是相互对应的。随着温度、压力升高,最大含氧量变低。利用NRTL方程,得到质量分数85%甲醇水溶液的温度和饱和蒸气压的曲线。结合爆炸极限实验压力与温度曲线,得到安全操作区,为工业应用提供安全操作范围和理论依据。

关键词:甲醇;氧气最大含氧量;爆炸极限;工业应用

中图分类号:X932

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)01-0160-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.01.038

Explosive limits device of flammable liquefied vapors and its industrial application

QIN Bao-gang, YUAN Xiang-qian*, SONG Hong-yu, CAO Ke

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: To study the explosion characteristics of methanol vapor in oxygen, a set of explosion experimental device is developed. The flammable liquid is injected into equipment directly. Heating jacket is adopted. According to the constant volume explosion mechanism, rupture disk is used as a criterion of the explosion. The results show that the absolute error of explosion limit between the experimental results and the literature data of methyl alcohol is less than 0.5 vol%, which indicates the accuracy of device. The maximum oxygen content (MOL) and the explosion limit are corresponding to each other. As the temperature and pressure rise, the MOL are shifted down. The saturated vapor pressure curve of 85% methanol aqueous solution at different temperature is made by using NRTL equation. Combined with experimental explosion limit curve of pressure and temperature, a safe operation area is obtained, which provides a safe operating range and the theoretical basis for industrial application.

Key words: methyl alcohol; oxygen; the maximum allowable oxygen content; explosion limit; industrial application

甲醇(CH₃OH)作为工业原料和溶剂,属于易燃易爆品,其蒸气在空气中爆炸极限研究有很多。但是对甲醇蒸气在变温变压的氧气中的爆炸极限研究较少,由于工业氧化反应的应用,开展以下爆炸研究。

爆炸极限实验装置有很多,不同国家和机构在爆炸容器和实验装置采用不同的标准。最早的爆炸极限装置是由美国矿物局(USBM)在1952年由Coward等^[1]提出并由Zabetakis^[2]在1965年改进的一套装置。美国材料与试验协会(American Society of Testing and Materials)的ASTM E681测试法^[3],最新版ASTM E681—09标准,以混合气体点火后火焰向上传播角度为90°作为爆炸的判断标准。我国目前采用的标准是GB/T 12474—2008^[4],爆炸极限是由火焰传播浓度和不传播浓度的算数平均值计算得到的。欧洲爆炸装置最新标准是EN 1839—

2012^[5],而其中又包括2种完全不同的装置,即EN 1839(T)和EN1839(B)。在这些标准的基础上,国内外很多研究者又进行了很多新的探索。2003年,Takahashi等^[6]研究不同直径和不同高度的管状爆炸装置,得出采用直径至少为30 cm和高度至少为60 cm,才能获得准确的爆炸极限数据。Coronado等^[7]和石玉琦等^[8]采用将液体打入蒸发器后,再进入爆炸装置。王乐等^[9]采用引射和打循环的方法进行配气。张可等^[10]采用注射器直接注入的方式^[10]。Coward等^[1]最早提出爆炸极限随着温度和压力的提高,爆炸下限变低,爆炸上限变高。Van等^[11]和Kondo等^[12-13]经过实验发现,爆炸极限随温度和压力的变化是呈线性变化的。胡八一等^[14]、樊保龙等^[15]和田贯三等^[16]提出在定容爆炸装置中,爆炸时压力是初始压力的7~8倍。Carson等^[17]、张增亮等^[18]以及Zlochower等^[19]提出最大允

收稿日期:2016-06-23

作者简介:秦宝刚(1990-),男,硕士生;袁向前(1956-),男,副教授,研究方向为过程开发,通讯联系人,021-64253027, yuanxiangqian@ecust.edu.cn。

氧量研究爆炸极限的观点。

本研究创新之处,根据定容爆炸机理,不同初始压力采用不同爆破压力的爆破片作为爆炸极限的判据。采用注射器直接进料的方式,避免液体的损失,使用了搅拌装置和加热套直接加热的方式。研究最大含氧量与爆炸极限、温度、压力的关系,以及如何调节含氧量来避开爆炸范围是研究的重点。爆炸极限实验结果和饱和蒸气压理论计算值相结合得到安全操作区,为工业应用提供理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

甲醇:AR,国药化学试剂有限公司。

高纯氧气:上海化工院青浦特种气体有限公司。

1.2 实验测试装置

本装置是依照 EN 1839(T) 和 华东理工大学 实验平台装置^[20] 的结合,并参考工业生产装置。本装置根据定容爆破时的压力是初始压力的 7~8 倍,以爆破片爆破作为判据来确定是否达到爆炸极限。每次会选择承受压力大小不同的爆破片作为观察对象,选择爆破片承受最大压力定位初始压力的 2 倍,如初始压力为 0.1 MPa,会选择承受压力最大为 0.2 MPa 的爆破片。采用真空直接注射进料的方式确保所需液体都进入爆炸装置。为了液体能够气化和模拟反应条件下的爆炸情况,爆炸装置外有电加热套。为了气相混合均匀,加了搅拌装置。实验装置如图 1 所示。

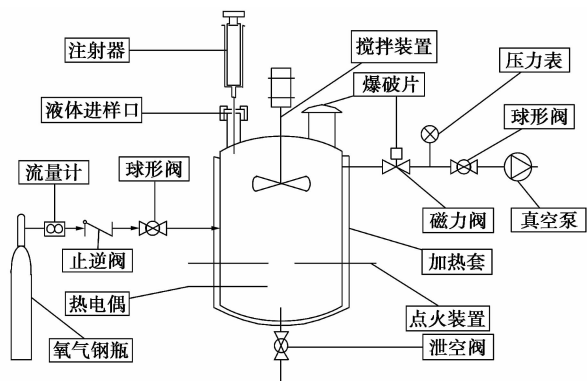


图 1 实验装置原理图

1.3 实验步骤

(1) 系统抽空:先将进料阀门关闭,依次打开真空泵阀门、电磁阀,然后打开真空泵开关将气室抽真空。抽真空之后,先关闭真空泵,再关闭真空泵阀,10 min 后观察压力表示数变化小于 0.1 kPa,然后进行下一步试验。

(2) 进料:通过该温度下饱和蒸气压计算得到需要加入溶液量,此过程是用注射器为称量容器并通过天平称量,注射器前后质量差来控制进料量。

(3) 升温:通过电加热套加热升温。升温过程中,密切注意气室温度和压力,达到预定温度,记录下温度和压力表示数。

(4) 进氧:通过观察压力表示数变化,进氧后的压力通过被测液体和氧气的配比计算得到。

(5) 搅拌:开启搅拌装置,并搅拌 10~15 min,搅拌均匀后,关闭搅拌装置,此过程密切关注压力表变化,若变化小于 0.1 kPa,可继续试验。

(6) 点火试爆:混合气在爆炸室充分混合后,用高频电火花点火并观察是否爆炸。爆炸时爆炸室上方爆破片会先爆破,压力也发生 5% 以上变化时算为爆炸。

(7) 确定爆炸极限:改变混合气体的组成比例,重复以上实验步骤观察是否爆炸。当样品气相分压改变小于 0.1 kPa 时,混合气由不爆炸转变为爆炸,此爆炸点为爆炸极限。

2 实验结果与分析

2.1 实验装置的检验

为了检验系统测试的准确性,先测定甲醇在空气中 298 K 条件下的爆炸极限与文献数据进行对比,结果见表 1。

表 1 甲醇爆炸极限实验结果与文献值对比

项目	爆炸下限/%	爆炸上限/%
实验值	6.46	36.25
文献值	6.0	36.0
绝对偏差	+0.46	+0.25

实验表明,本装置测定数据与文献数据绝对偏差小于体积分数 0.5%,表明装置的可靠性。

2.2 甲醇在氧气中爆炸极限

甲醇在温度为 298 K 氧气中的爆炸极限,结果见表 2。

表 2 甲醇在氧气中的爆炸极限

物料	温度/K	爆炸下限/%	爆炸上限/%
甲醇	298	6.76	56.25

由表 1 和表 2 得出甲醇在空气和氧气中的爆炸极限相比差别很大。从中可以得出氧气含量对爆炸上限的影响比爆炸下限的影响更大。在氧气中的爆

炸极限比空气的爆炸极限要宽泛得多,说明爆炸的可能性更大,所以有必要进一步研究工况条件下的爆炸极限。

2.3 工业条件下的研究

由于工业生产时采用的是质量分数为 85% 甲醇水溶液在温度为 343 K、压力为 0.3 MPa 氧气中进行的,所以首先研究该条件的爆炸极限。由表 2 和表 3 数据对比得出,温度对爆炸极限的影响很大。有水蒸汽的存在,爆炸下限有了很大的提高,但是对爆炸上限影响不是很大。工业操作条件是在爆炸上限附近,以下实验主要对爆炸上限进行研究,结果见表 3。

表 3 质量分数 85% 甲醇水溶液在氧气中的爆炸极限

物料	温度/K	爆炸下限/%	爆炸上限/%
甲醇	343	19.42	65.76

2.4 甲醇水溶液的不同温度下爆炸极限

本文中通过分别研究质量分数 85% 甲醇水溶液不同温度,然后通过调节氧气含量来研究最大含氧量与温度、压力、爆炸极限之间的关系,结果见表 4。

表 4 在不同温度和压力的氧气中的最大含氧量与爆炸上限

温度/°C	绝对压力/MPa	氧气含量/%	爆炸上限/%
65	0.116	30	64.24
70	0.135	23	65.56
75	0.154	20	66.16
80	0.181	18	67.03
85	0.210	16	67.8
90	0.290	15	68.87

2.5 实验结果分析

2.5.1 温度与压力、最大含氧量与爆炸极限的关系

温度与压力是实际生产中真正可以测量的数值,所以研究它们之间的关系对实际生产是非常有用的。压力是随着温度升高而升高,但是在 85°C 前后直线斜率不一样,在 85°C 时,出现拐点。当温度 65°C 时,压力超过 0.116 MPa 时,就会发生爆炸,所以可以调节进氧量来控制压力。当压力为 0.2 MPa 时,可以看到温度小于 85°C 就会发生爆炸,所以可以调节加热量来调节温度,详情见图 2。爆炸极限与最大含氧量近似呈直线关系,说明研究爆炸极限和最大含氧量是一一对应关系,如图 3 所示。

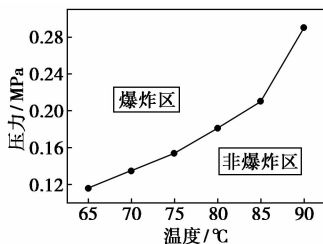


图 2 温度与压力的关系

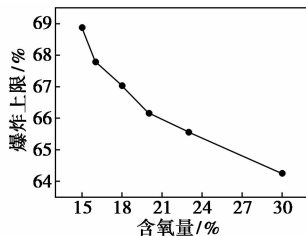


图 3 爆炸上限与最大含氧量关系

2.5.2 爆炸极限、最大含氧量分别与温度和压力之间的关系

最大含氧量随着温度和压力的升高而减小。随着温度的升高,最大含氧量呈直线变小,见图 4(a)。随着压力的升高,在压力为 0.2 MPa 时,直线出现拐点,即在 0.2 MPa 前后直线的斜率不一致,见图 4(b)。爆炸上限随着温度和压力的升高而增大。随着温度升高,爆炸上限呈直线变大,见图 5(a)。随着压力的升高,爆炸上限也出现拐点,在 0.2 MPa 前后直线的斜率不一致,见图 5(b)。

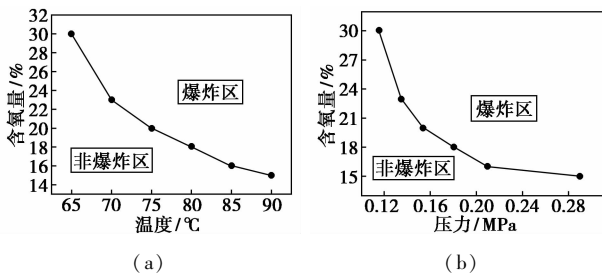


图 4 最大含氧量与温度、压力的关系

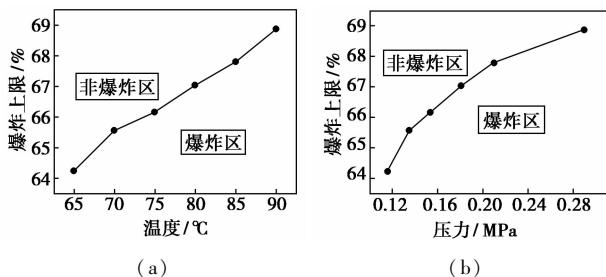


图 5 爆炸上限与温度、压力的关系

2.6 工业应用

理论上操作工艺参数只要非爆炸区内选择就

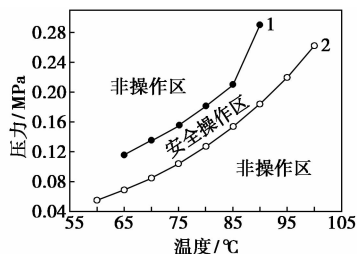
可解决爆炸的问题,比如反应温度选择为 75℃、反应总压控制在 0.1 MPa,就可以在安全条件下操作,消除甲醇与氧气的爆炸问题。但在实际连续氧化过程中,同时也必须避免甲醇在沸腾条件下操作,否则甲醇会不断沸腾跑出反应罐,不能起到溶剂的作用。

首先,通过 Antoine 方程,算出纯甲醇和水在不同温度下的饱和蒸气压,然后通过 NRTL 方程计算质量分数 85% 甲醇水溶液不同温度下的饱和蒸气压,结果见表 5。

表 5 甲醇、水和质量分数 85% 甲醇水溶液在不同温度下的饱和蒸气压

温度/℃	甲醇饱和蒸气压/MPa	水饱和蒸气压/MPa	85% 甲醇水溶液饱和蒸气压/MPa
60	0.084	0.020	0.055
65	0.102	0.025	0.069
70	0.124	0.031	0.085
75	0.149	0.039	0.104
80	0.178	0.047	0.127
85	0.212	0.058	0.153
90	0.251	0.070	0.184
95	0.296	0.085	0.220
100	0.346	0.101	0.262

通过质量分数 85% 甲醇水溶液饱和蒸气压数据(见表 5)和爆炸极限实验结果曲线(见图 2)相结合,可以得到 3 个区域,如图 6 所示。在最上方区域,为质量分数 85% 甲醇水溶液蒸气与氧形成爆炸区域,属于非操作区。在最下方,由于甲醇水溶液反应处于沸腾状态,不利于反应,也属于非操作区。只有处于二曲线之间,属于安全操作区。因此,工业连续氧化工艺操作安全参数就应选择在该区域。



1—实验爆炸极限数据;2—质量分数 85% 甲醇水溶液

图 6 85% 甲醇水溶液的安全操作区

3 结论

(1)通过研究国内外最新的爆炸极限装置,以及近几年液体蒸气爆炸极限的研究成果并结合华东

理工大学爆炸实验平台,开发出这套操作简便、易于观察的爆炸实验装置。利用该装置测试甲醇在空气中爆炸极限和文献数据对比绝对偏差小于体积分数 0.5%,说明系统可靠性。

(2)甲醇在氧气中的爆炸极限比在空气中的范围更宽,更容易发生爆炸。最大含氧量与爆炸极限近似呈直线关系。爆炸极限随着最大含氧量的升高而呈现直线的下降。研究爆炸极限与最大含氧量起到相同的成效。

(3)最大氧含量随着反应体系温度和压力的升高而降低,随着温度变化呈现近似直线变化。然而随着压力的变大开始是直线变化,随着压力升到一定值时,最大含氧量会出现拐点变化,之后压力再增大,又近似呈直线关系,拐点前后直线斜率不一样。

(4)通过 NRTL 方程计算质量分数 85% 甲醇水溶液的不同温度下饱和蒸气压曲线,进而和爆炸实验压力与温度曲线相结合,得到安全操作区,从而为工业氧化反应提供安全操作范围和理论依据,避免发生爆炸。

参考文献

- [1] Coward H F, Jones G W. Limits of flammability of gases and vapors [J]. Bulletin, United States, Bureau of Mines, 1952, 503: 1-9.
- [2] Zabetakis M G. Flammability characteristics of combustible gases and vapors [J]. Bulletin, United States, Bureau of Mines, 1965, 627 (7): 1-121.
- [3] ASTM E681—2009. America standard test method for concentration limits of flammability of chemicals (vapors and gases) [S].
- [4] GB/T 12474—2008. 空气中可燃气体爆炸极限测定方法 [S].
- [5] EN1839—2012. Determination of explosion limits of gases and vapours [S].
- [6] Takahashi A, Urano Y, Kondo S. Effect of vessel size and shape on experimental flammability limits of gases [J]. Journal of Hazardous Materials, 2003, 105: 27-37.
- [7] Coronado C J R, Jr J A C, Andrade J C, et al. Flammability limits of hydrated and anhydrous ethanol at reduced pressures in aeronautical applications [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 280: 174-184.
- [8] 石玉琦, 陈光明. 制冷剂与润滑油混合可燃性实验研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2012.
- [9] 王乐, 姜夏冰, 张景林. 可燃气体(液体蒸气)爆炸测试装置的改进研究 [J]. 中国安全科学学报, 2008, 18(12): 89-95.
- [10] 张可, 朱龙华. 可燃性液体爆炸极限实验系统的研制 [J]. 工程热物理学报, 2016, 37(1): 21-24.
- [11] Van den Schoor F, Verplaetsen F. The upper explosion limit of lower alkanes and alkenes in air at elevated pressures and temperatures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 128: 1-9.

式3种。板式催化剂以不锈钢金属板压成的金属网为基材,将 TiO_2 、 V_2O_5 等混合物黏附其上,经压制煅烧组装成块,具有优良的耐磨性能;蜂窝式催化剂是将 TiO_2 与 V_2O_5 等活性金属氧化物以陶瓷挤出设备制成的匀质催化剂,具有较高的活性组分;波纹式催化剂以玻璃纤维加强的 TiO_2 为基材将 WO_3 、 V_2O_5 等活性成分浸渍到催化剂的表面,具有降低 SO_2 氧化率的特点。针对玻璃窑烟气低含量 SO_x ,高含量 NO_x 的特性,以及前置静电除尘器捕捉后的低粉尘性,玻璃脱硝催化剂选取蜂窝式的催化剂。

2.2 SCR 氨水脱硝工艺

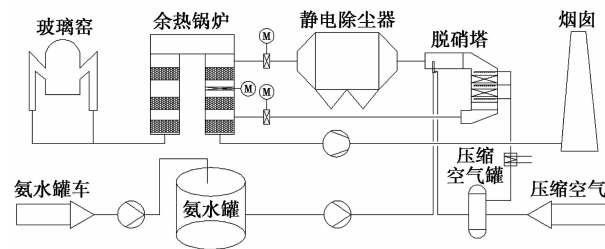


图1 氨水脱硝工艺流程图

图1为SCR氨水工艺,质量分数20%~25%氨水通过卸氨泵进入氨水罐进行储存,氨水罐通过氨水输送泵将氨水不断输入双流体喷枪,辅以压缩空气进行雾化,待氨水在烟气中雾化、蒸发、混合,进入SCR塔内参与脱硝反应。氨水的投加量可以通过防爆变频泵或管路调节阀的开度实现精度调节。氨水为易挥发液体,挥发的氨气具有强烈的气味,对人的眼睛和嗅觉产生敏感的刺激,卸氨过程中应佩戴防毒面具,另外氨区应设置洗眼器或冲洗水等安全措施。脱硝反应是一个放热反应,理论上喷氨脱硝SCR出口温度略高于入口温度,但实际过程中因SCR塔入口氨水蒸发吸热及环境热损均带走一部分热量,SCR出口烟气温度可能会略低于其入口。在催化剂选型计算中,脱硝温度应该按氨水蒸发引起烟气降温后的温度进行催化剂体积的设计。氨水

耗量由烟气量、烟气水含量、进/出口 NO_x 浓度及氨逃逸等决定,计算过程如下:

$$m_{(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})} = Q \times (1 - \omega_{\text{H}_2\text{O}}) \times [(\omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})} - \omega_{\text{NO}_x(\text{Outlet})}) / \omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})}] + (\omega_{(\text{NH}_3)} / \omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})}) \times (M_{\text{NH}_3} / 22.4\varphi)$$

式中, Q 为烟气流量, m^3/h ; $\omega_{\text{H}_2\text{O}}$ 为烟气含水质量分数,%; $\omega_{\text{NO}_x(\text{Inlet})}$ 为进口 NO_x 质量分数, 10^{-6} ; $\omega_{\text{NO}_x(\text{Outlet})}$ 为出口 NO_x 质量分数, 10^{-6} ; $\omega_{(\text{NH}_3)}$ 为氨逃逸, 10^{-6} ; $\varphi_{(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O})}$ 为氨水质量分数,%。

2.3 SCR 液氨脱硝工艺

图2为SCR液氨工艺,液氨通过液氨压缩机进入液氨储罐,液氨储罐通过液氨输送泵将液氨不断输送至液氨蒸发器,经40~60℃水浴加热,产生的氨气进入氨气缓冲罐,缓冲罐出口设置调节阀与SCR出口的在线监测连锁,控制氨气的投加量,为安全考虑,氨气进入喷氨格栅前,需要由低风量高压的风机将氨气稀释成 $\leq 5\%$ 的氨气/空气混合气。因液氨为易燃易爆液体,液氨储罐需单独隔离,并设置自动连锁的紧急喷淋装置、氨气泄露检测器、洗眼器等装置。

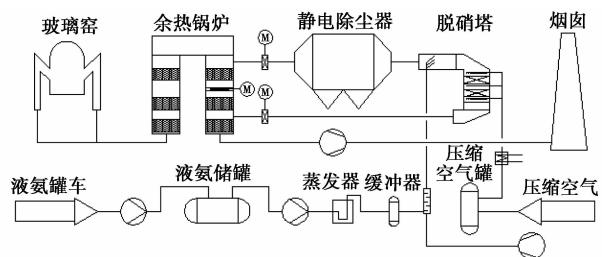


图2 液氨脱硝工艺流程图

液氨耗量计算同上述公式,仅将 $\varphi_{\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}}$ 取为100%即可。

稀释风量计算如下:

$$q = m_{\text{NH}_3} / (\rho_{\text{NH}_3} \cdot \alpha)$$

式中, q 为稀释风量, m^3/h ; α 为稀释后氨气体积分数,%。

(上接第163页)

- [12] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A. On the temperature dependence of flammability limits of gases[J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187: 585-590.
- [13] Kondo S, Takahashi A, Takizawa K. On the pressure dependence of flammability limits of $\text{CH}_2 = \text{CF}_3$, CH_2F_2 and methane[J]. Fire Safety Journal, 2011, 46: 289-293.
- [14] 胡八一, 刘仓理. 浅谈提高爆炸容器使用安全性的技术措施[J]. 中国安全科学学报, 2001, 11(5): 25-27.
- [15] 樊保龙, 胡双启. 可燃液体蒸汽爆炸特性试验装置[D]. 太原: 中北大学, 2007.

- [16] 田贯三, 马一泰, 杨昭. 可燃制冷剂爆炸理论与燃烧爆炸抑制机理的研究[D]. 天津: 天津大学, 2000.
- [17] Carson P A, Mumford C J. The Safe Handling of Chemicals in Industry[M]. New York: Longman Scientific & Technical, 1995: 11-15.
- [18] 张增亮, 李萃梅. 常见工业可燃气体(液体)最大允许氧含量的特性研究[J]. 煤炭学报, 2007, 32(5): 513-516.
- [19] Zlochower I A, Green G M. The limiting oxygen concentration and flammability limits of gases and gas mixtures[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2009, 22(4): 499-505.
- [20] 熊焰, 虞大红. 可燃性气体爆炸极限测定基础教学型实验的开发[J]. 实验室研究与探索, 2010, 29(11): 250-253. ■