



卤代烷气体灭火剂促进抑制瓦斯燃爆特性试验

王涛 董哲 盛禹淮 南凡 杨哲 杨鹏 孟帆 罗振敏

引用本文：

王涛, 董哲, 盛禹淮, 等. 卤代烷气体灭火剂促进抑制瓦斯燃爆特性试验[J]. 煤炭科学技术, 2024, 52(4): 265–274.
WANG Tao, DONG Zhe, SHENG Yuhuai. Experiment on the promoting-inhibiting effects on methane explosion by using haloalkanes[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 265–274.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.12438/est.2023-1793>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

惰性气体对KHCO₃冷气溶胶甲烷抑爆性能的影响研究

Research on synergistic effect of inert gas on methane explosion suppression performance of KHCO₃ cold aerosol
煤炭科学技术. 2021, 49(2): 145–152 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2021.02.018>

瓦斯抑爆材料及机理研究进展与发展趋势

Research progress and development trend of gas explosion suppression materials and mechanism
煤炭科学技术. 2021, 49(8): 114–124 <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/e4f04382-d119-49cf-b755-58c3dd1315d4>

角联管网瓦斯爆炸超压演化及火焰传播特性研究

Study on methane explosion overpressure evolution law and flame propagation characteristics in diagonal pipe networks
煤炭科学技术. 2021, 49(1): 257–263 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2021.01.022>

低浓度含氧瓦斯爆炸动力特性及防控关键技术

Dynamic characteristics of low-concentration oxygen-containing gas explosion and prevention and control key technologies
煤炭科学技术. 2020, 48(10) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/3f85d0b6-8665-4c14-bf75-34bdef2b920d>

煤尘组分对瓦斯/煤尘复合爆炸下限的影响研究

Influence study of coal dust composition on the lower explosion limit of hybrid mixture of gas and coal dust
煤炭科学技术. 2020, 48(2) <http://www.mtkxjs.com.cn/article/id/d5760132-cf13-4c0a-b5c9-fdf0abcf6c3e>

基于声谱图和SVM的煤矿瓦斯和煤尘爆炸识别方法

Recognition method of coal mine gas and coal dust explosion based on sound spectrogram and SVM
煤炭科学技术. 2023, 51(2): 366–376 <https://doi.org/10.13199/j.cnki.est.2022-2050>



关注微信公众号，获得更多资讯信息



移动扫码阅读

王 涛,董 哲,盛禹淮,等.卤代烷气体灭火剂促进-抑制瓦斯燃爆特性试验[J].煤炭科学技术,2024,52(4):265-274.
WANG Tao, DONG Zhe, SHENG Yuhuai, et al. Experiment on the promoting-inhibiting effects on methane explosion by using haloalkanes[J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 265-274.

卤代烷气体灭火剂促进-抑制瓦斯燃爆特性试验

王 涛,董 哲,盛禹淮,南 凡,杨 哲,杨 鹏,孟 帆,罗振敏
(西安科技大学 安全科学与工程学院,陕西 西安 710054)

摘要:瓦斯爆炸是严重威胁煤矿安全生产的主要灾害之一,开发高效的瓦斯抑爆技术可有效提升瓦斯爆炸事故防控水平,而其重点在于抑爆材料的作用性能。为系统研究典型卤代烷气体灭火剂对瓦斯爆炸的作用效果,采用试验测试和理论分析相结合的方法,系统研究了七氟丙烷(C_3HF_7)、六氟丙烷($C_3H_2F_6$)和三氟甲烷(CHF_3)等典型卤代烷气体对甲烷燃爆特性的影响,分别利用20 L球形爆炸装置和自研本生灯层流火焰传播速度系统测试了卤代烷对甲烷爆炸压力参数和层流燃烧速度的作用效果。得到了爆炸压力峰值、最大升压速率、层流燃烧速度等特征参数变化规律和层流火焰形貌演化特性。结果表明:富氧工况下卤代烷随添加体积分数的增大而对甲烷燃爆过程表现出明显的促进-抑制双重作用。在化学当量条件下,仅 C_3HF_7 对甲烷爆炸压力峰值、最大升压速率有先促进后抑制的作用, CHF_3 和 $C_3H_2F_6$ 均表现出抑制作用;3种卤代烷气体对甲烷层流燃烧速度均表现出抑制作用。在贫氧工况中,3种卤代烷气体对甲烷的爆炸压力峰值,最大升压速率和层流燃烧速度均表现出抑制作用。整体而言, $C_3H_2F_6$ 和 C_3HF_7 对甲烷爆炸压力特征参数和层流燃烧速度的抑制效果优于 CHF_3 。理论分析结果显示,富氧工况下卤代烷随掺混体积分数的增大而表现出的促进-抑制双重作用,可归因于其对体系反应过程中热释放特性的提升与其主要含F中间产物对H、O和OH等关键自由基的抑制之间的竞争结果。研究结果为瓦斯爆炸防治相关理论研究和技术开发提供一定的理论依据。

关键词:瓦斯爆炸;卤代烷;爆炸抑制;促爆作用;爆炸压力;层流燃烧速度

中图分类号:TD712 **文献标志码:**A **文章编号:**0253-2336(2024)04-0265-10

Experiment on the promoting-inhibiting effects on methane explosion by using haloalkanes

WANG Tao, DONG Zhe, SHENG Yuhuai, NAN Fan, YANG Zhe, YANG Peng, MENG Fan, LUO Zhenmin
(College of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China)

Abstract: Methane explosion is one of the major disasters that seriously threaten the safety of coal mine production, the development of efficient methane explosion suppression technology can effectively improve the prevention and control level of methane explosion accidents, and its focus is on the function of explosion suppression materials. In order to systematically study the effect of typical haloalkanes extinguishing agents on methane explosion, the effects of typical haloalkanes such as heptafluoropropane (C_3HF_7), hexafluoropropane ($C_3H_2F_6$) and trifluoromethane (CHF_3) on the ignition and explosion characteristics of methane were systematically studied by combining experimental tests and theoretical analysis. The effects of haloalkanes on methane explosion pressure parameters and laminar burning velocity were tested by a 20 L spherical explosive vessel and a self-developed Bunsen burner laminar flame propagation velocity system. The variation laws of peak explosion pressure, maximum pressure rise rate, laminar burning velocity, and laminar flame morphology evolution were obtained. The results show that with the increase of the added volume fraction, the haloalkanes had a double effect of promoting and

收稿日期:2023-11-28 责任编辑:宫在芹 DOI: 10.12438/cst.2023-1793

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52004208)

作者简介:王 涛(1988—),男,河南周口人,副教授,硕士生导师,博士。E-mail: christfer@xust.edu.cn

通讯作者:罗振敏(1976—),女,山东兗州人,教授,博士生导师,博士。E-mail: zmluo@xust.edu.cn

inhibiting the methane explosion process. Under the chemical equivalent condition, only C_3HF_7 can first promote and then inhibit the peak explosion pressure and maximum pressure rise rate of methane, while CHF_3 and $C_3H_2F_6$ can inhibit the effect. The three haloalkanes all showed inhibition on the combustion rate of methane laminar flow. In the oxygen-poor condition, the three haloalkanes inhibited the peak explosion pressure, the maximum pressure boost rate, and the laminar burning velocity of methane. In general, $C_3H_2F_6$ and C_3HF_7 have better inhibition effects on methane explosion pressure characteristic parameters and laminar burning velocity than CHF_3 . The theoretical analysis results show that the double effect of promoting and inhibiting the haloalkanes with the increase of the mixture volume fraction can be attributed to the competition between the improvement of the heat release characteristics of the system reaction and the inhibition of the key free radicals such as H, O, and OH by the main intermediates containing F. The results of this paper provide a theoretical basis for the theoretical research and technical development of methane explosion prevention and control.

Key words: methane explosion; haloalkane; explosion suppression; explosion promotion; explosion pressure; laminar burning velocity

0 引言

瓦斯爆炸是严重威胁煤矿安全生产的主要灾害之一^[1],为有效预防和控制瓦斯爆炸事故导致的严重后果,国内外学者们对瓦斯爆炸防控理论和技术开展了大量基础研究,极大提升了矿井瓦斯爆炸事故的防控水平^[2-3]。其中,抑爆技术是爆炸防控领域的主要方式之一,其有效性取决于抑爆材料的作用性能^[4-6]。近年来,学者们已系统研究了细水雾^[7-8]、惰性气体^[9-11]、粉体抑制剂^[12-15]和泡沫金属^[16-17]等抑制瓦斯爆炸的宏观作用规律,并对其抑制机理进行了理论分析。细水雾从物理抑制和化学阻化2个方面作用于瓦斯爆炸进程^[18-19],惰性气体可以稀释甲烷和 O_2 的体积分数,降低瓦斯爆炸强度与危险性^[20]。粉体抑爆剂可由其物化性质差异性分为2类:一类粉体在瓦斯爆炸过程中通过自身热解吸收热量降低爆炸反应区温度,从而惰化爆炸链式反应进程;另一类粉体热解产物能够与瓦斯爆炸反应进程中的关键自由基结合,以抑制爆炸链式反应的进行^[21-22]。而泡沫金属对瓦斯爆炸的抑制可归因于其多孔结构对燃烧波和冲击波传播过程中的削弱作用^[23]。

除上述抑爆材料外,卤代烷因其灭火效率较高等特点而引起学者们关注,并将其应用于燃爆防控领域^[24]。KOPYLOV等^[25]的试验结果显示,添加体积分数3%的 CHF_3 之后,预混丙烷-空气爆炸压力峰值大幅降低。CONG等^[26]研究了三氟甲烷-甲烷-氧气-稀释剂混合体系在宽当量比范围内层流燃烧速度变化特征,发现预混气体的层流燃烧速度随 CHF_3 的增加而降低。DONG等^[27]研究结果表明, C_3HF_7 对甲烷爆炸压力有较好的抑制效能。化学当量工况下, C_3HF_7 能降低甲烷的层流燃烧速度。但AZATYAN等^[28]研究表明,富氧工况下部分卤代烷气体增大了乙烯-空气的最大爆炸压力;且 C_3HF_7 等在一定程度上提升了预混甲烷-空气体系的爆炸压力峰值。

整体而言,现有研究结果表明若干卤代烷气体对瓦斯爆炸的影响表现出促进和抑制的双重特征,而关于这一双重作用规律的认识尚不明确。笔者利用标准20 L爆炸容器和自研的本生灯试验装置,以 CHF_3 、 C_3HF_7 和 $C_3H_2F_6$ 为典型卤代烷气体,系统研究了其对宽化学计量比范围内甲烷燃爆特性的影响。得到了卤代烷种类和添加量对富氧、化学当量和贫氧工况下甲烷燃爆压力参数的作用规律,并结合其层流燃烧速度参数分布特征,分析了卤代烷促进-抑制甲烷燃爆的阶段性特征。研究结果对于提升瓦斯爆炸灾害防治技术水平具有一定的理论意义和实践指导价值。

1 试验方法及过程

1.1 试验装置与测试流程

利用20 L球形爆炸装置进行甲烷-卤代烷-空气爆炸压力参数测试,试验装置结构如图1所示。整套系统包括20 L球型爆炸容器、控制系统、配气系统、点火系统和数据采集系统等。试验测试过程中,首先用真空泵将爆炸罐内压力抽至25 kPa。根据道尔顿分压原理,将预先设定的混合气体由配气系统依次充入爆炸罐内,并将其静置300 s以使其均匀混合,点火同步控制系统自动采集爆炸压力参数变化过程。每次试验结束后,为减弱卤代烷产物氢氟酸对容器内壁的腐蚀作用,采用 $NaHCO_3$ 饱和水溶液对罐体内壁进行擦拭,并用热风枪对罐体进行烘干。每组试验重复3次以减少试验误差。

预混甲烷-卤代烷-空气体系的层流燃烧速度利用自研本生灯装置进行测量,试验装置结构如图2所示。整套装置主要包括:本生灯燃烧器、输气系统(由聚乙烯四氟管、玻璃转子流量计组成)和安全系统(在各支路上设定单向阀和阻火器)。其中,本生灯燃烧器主体选用内径6 mm,高度800 mm的不锈钢管,以满足层流预混条件。

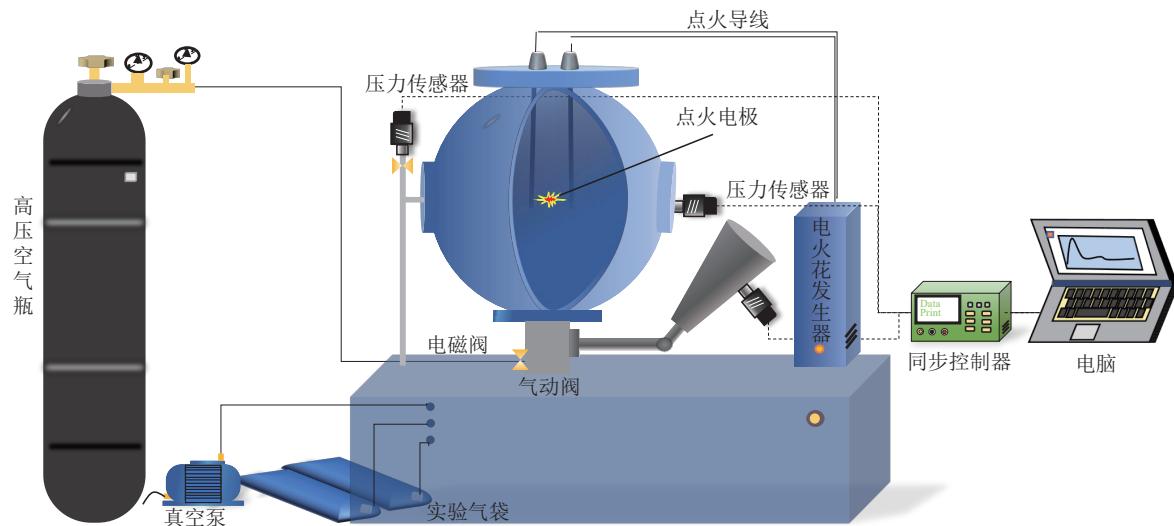


图 1 20 L 球型爆炸系统结构
Fig.1 Schematic of 20 L spherical vessel

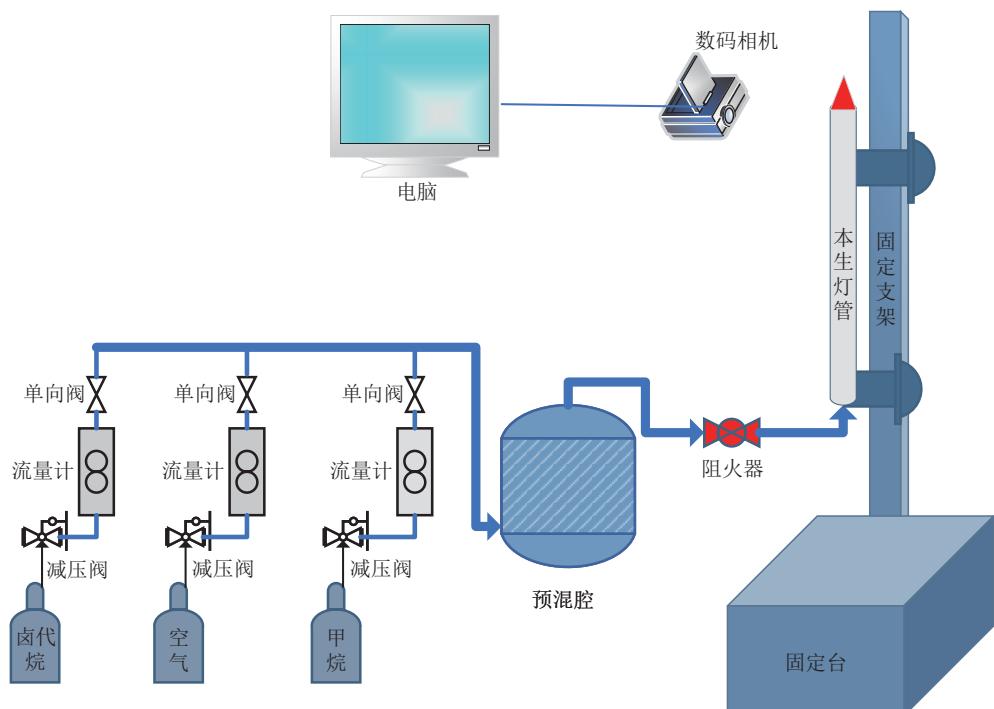


图 2 本生灯装置结构
Fig.2 Schematic of Bunsen burner

层流燃烧速度测试过程中,首先通入空气 2 min 以检查试验系统的气密性。接着按不同当量比下对应体积比通入甲烷-卤代烷-空气 3 min 以确保各支路气体预混均匀,然后用打火枪进行点火,待预混体系火焰稳定后利用数码相机拍摄,由计算机处理得出不同工况下的层流燃烧速度。

1.2 数据处理与试验工况

层流燃烧速度 S_L 基于本生灯火焰的面积法来确定。根据质量守恒:

$$S_L = Q/A \quad (1)$$

式中: Q 为气体体积流量, L/min ; A 为火焰面积, m^2 。

气体体积流量 Q 和火焰面积 A 影响层流燃烧速度。为保证预混体系是层流状态,由雷诺数确定管道出口处流速,从而确定体积流量 Q ,其计算公式如下:

$$Re = \frac{\rho_{\text{mix}} V_{\text{exit}} d}{\mu_{\text{mix}}} \quad (2)$$

式中: ρ_{mix} 为混合气体的密度, kg/m^3 ; V_{exit} 为出口流速,

m/s ; d 为管道直径, m ; μ_{mix} 为混合气体的动力黏度, $(N\cdot s)/m^2$; 其中 μ_{mix} 根据式(3)^[29] 进行计算:

$$\mu_{mix} = \frac{\sum (\mu_i Y_i \sqrt{M_i})}{\sum (Y_i \sqrt{M_i})} \quad (3)$$

式中: μ_i 为混合气体 i 组分气体的动力黏度, $(N\cdot s)/m^2$; Y_i 为混合气体 i 组分气体的体积分数, %; M_i 为混合气体 i 组分气体的分子量。

处理本生灯预混气体形成的锥形火焰面积 A 是层流燃烧速度准确性的关键。其处理的主要步骤有: 用数码相机拍照获取原始火焰图像; 将火焰图像进行灰度处理; 将灰度图像处理为二值图像; 用数学函数将二值图像的像素点进行轮廓捕捉。按照图片与实际尺寸进行比例对照, 算出火焰面积 A 。针对每个试验工况进行多次试验取平均值, 以减少试验误差。主要步骤如图3所示。

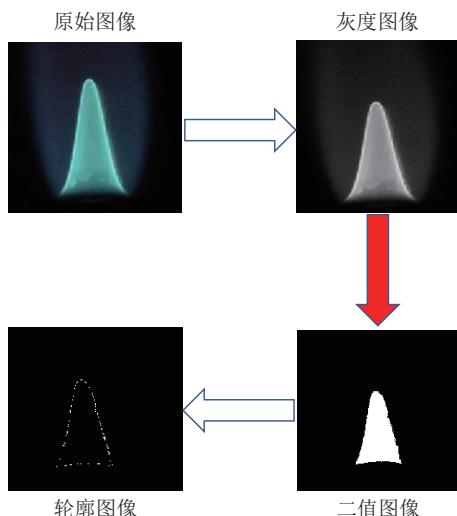


图3 层流火焰图片处理流程

Fig.3 Laminar flame picture processing process

文中爆炸压力参数得出根据道尔顿分压法在当量比 0.8、1.0 和 1.2 下, 不同体积分数的卤代烷、空气和甲烷通入 20 L 球爆炸罐内。具体试验工况见表1。

表1 不同试验工况所用气体体积

Table 1 Volume fractions of gases for experiments %

当量比 φ	0.8	1.0	1.2
甲烷添加量/%	7.8	9.5	11.2
卤代烷抑爆添加量/%	1~17	1~17	1~17
层流燃烧速度卤代烷添加量/%	1~9	1~9	1~9

为确定自主搭建本生灯燃烧层流燃烧系统可靠性, 用本生灯试验装置测定甲烷-空气预混气体在常温常压宽当量比下层流燃烧速度与之前学者试验

数据进行比较^[30~40]。如图4所示, 得到了较好的一致性。

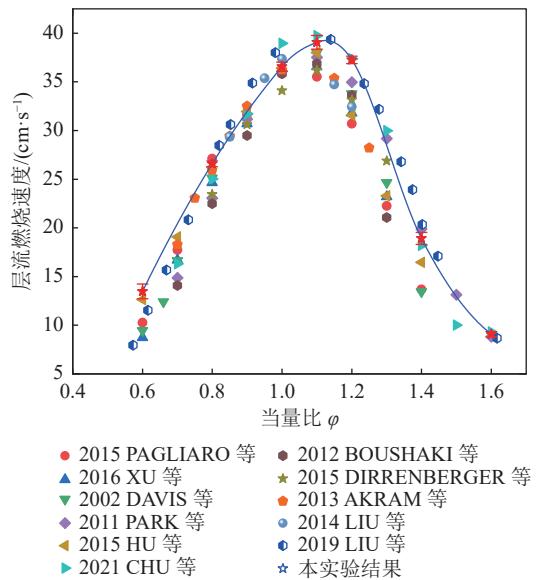


图4 预混甲烷-空气层流燃烧速度测试结果^[30~40]

Fig.4 Comparison of methane laminar burning velocity with references data^[30~40]

2 结果与讨论

2.1 爆炸压力及最大升压速率

图5表示在富氧($\varphi=0.8$)、化学当量($\varphi=1.0$)和贫氧($\varphi=1.2$)工况下, 3种卤代烷气体种类和添加量对甲烷-空气爆炸压力峰值和最大升压速率的影响。如图所示, 在富氧条件($\varphi=0.8$)下, 3种卤代烷对甲烷最大爆炸压力及最大升压速率均有轻微升高后下降趋势。 $C_3H_2F_6$ 、 C_3HF_7 和 CHF_3 体积分数在 1%, 2% 和 4% 时, 较未添加卤代烷时峰值压力分别提高了 8.6%、8.4% 和 6.1%, 最大升压速率增高了 5.9%, 14.3% 和 5.1%。这说明在富氧条件下加入卤代烷对甲烷爆炸有促进作用。此后, 随着 3种卤代烷气体添加量的增大, 甲烷爆炸压力峰值和最大升压速率值单调减小。在 $C_3H_2F_6$ 、 C_3HF_7 和 CHF_3 体积分数均为 8% 时, 较未添加卤代烷时峰值压力分别降低了 48.8%、23.7% 和 6.5%, 最大升压速率依次下降 51.9%、34.7% 和 31.3%。这是由于甲烷-空气体系中的卤代烷添加量较小时, 提升了甲烷燃爆进程中的热释放量, 从而加快反应系统的反应速率和能量释放速率, 致使压力峰值增大^[41]。且当压力足够高时, 链式反应生成产物具有燃料的性质^[32~33]。之后随卤代烷添加量的增大, 其对甲烷爆炸链式反应进程的阻断占据主导作用, 呈现出抑制作用效果。

在化学当量($\varphi=1.0$)工况下, C_3HF_7 添加体积分

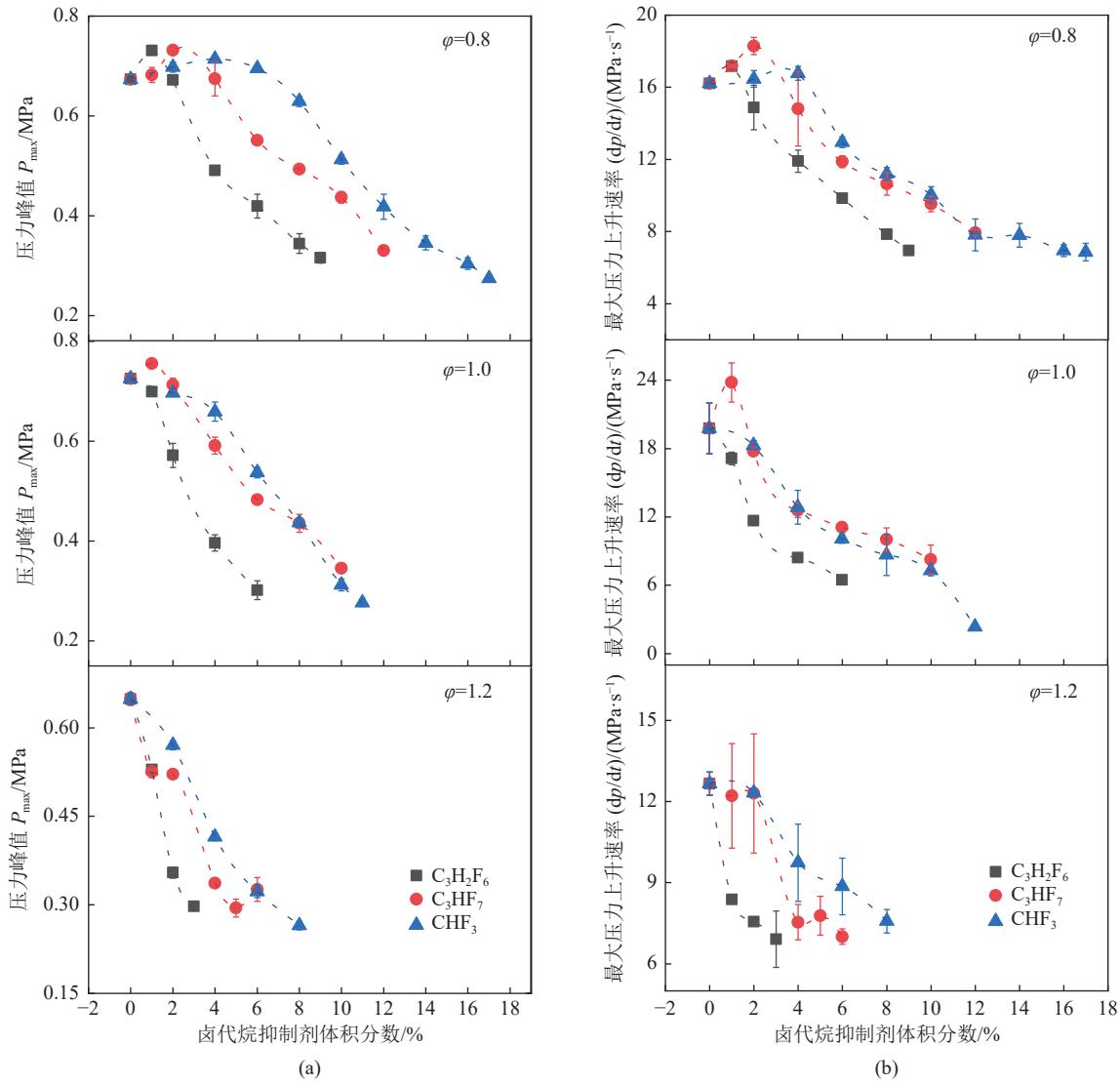


图 5 预混甲烷-卤代烷-空气爆炸压力
Fig.5 Pressure of premixed methane-haloalkanes-air mixtures

数小于 2% 时对甲烷爆炸具有促进作用, 而 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$ 和 CHF_3 均表现为抑制作用。添加体积分数为 6% 时, $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$, C_3HF_7 和 CHF_3 分别使甲烷爆炸压力峰值下降了 55.7%、33.4% 和 26.0%, 最大升压速率下降了 67.2%、43.8% 和 49%。显示 3 种卤代烷在当量比较富氧条件下表现出更好的抑制效果, 且 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$ 的抑爆效能最好。在贫氧条件下 ($\phi=1.2$), 所选卤代烷气体对甲烷爆炸仅呈现抑制作用。这是由于此时卤代烷的化学抑制占据主导作用, 爆炸产生的大量热量被卤代烷吸收, 造成卤代烷热解, 热解产生的大量含氟自由基消耗甲烷爆炸链式反应的 H 、 O 、 OH 自由基, 从而中断爆炸反应链。此外, 大量自由基消耗产生惰性分子 HF , 进一步降低甲烷爆炸强度^[27]。整体而言, 同等添加量下 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$ 对贫氧甲烷-空气体系的爆炸压力峰值和最大升压速率值抑制作用最强, 其次为 C_3HF_7 和 CHF_3 。

2.2 层流火焰形貌特性

2.1 节爆炸试验测试结果显示, 所选 3 种卤代烷气体灭火剂均随掺混体积分数的升高而对富氧体系甲烷表现出不同程度的促进-抑制双重作用规律。为进深入分析这一现象, 以气相燃烧爆炸关键基础参数之一的层流燃烧速度为切入点, 通过试验测试了卤代烷-甲烷-空气预混体系的层流速度变化特征。如前文所述, 卤代烷对甲烷爆炸的促进主要分布于掺混体积分数 $< 5\%$ 时。因而, 开展层流燃烧速度测试时, 3 类卤代烷气体的体积分数范围为 0~9%。其中, 层流燃烧速度值的测试通过火焰面积法得出以减少试验误差。试验结果显示, 层流火焰形貌特征在一定程度上表明了卤代烷气体对甲烷燃烧进程的促进和抑制作用规律, 如图 6 所示。

未添加卤代烷气体时, 层流预混甲烷-空气火焰

呈蓝色,且从富氧到贫氧工况其亮度先增强后变暗,而锥形火焰高度先降低后升高。这是因为一方面在富氧工况下,所需要空气流量较大,在达到稳态时(即未燃气体的流量等于火焰速度)火焰就会被拉伸变高;另一方面此时燃料在整个体系占比较少,导致呈现火焰亮度有所变暗。在化学当量条件下,所需空气流量较富氧工况少,且燃料得到充分燃烧从而形成锥形火焰明亮且高度变低。在贫氧条件下,由于燃料的不完全燃烧导致未燃气体较化学当量条件下多,火焰会被拉伸变高且亮度有所变暗。这也证明在化学当量工况下,甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度最大。

在富氧体系中,随着卤代烷气体掺混比例的增大,火焰高度先降低后上升,火焰亮度先变亮后变暗。说明卤代烷气体的添加会提升甲烷-空气的层流燃烧速度。这是因为在富氧条件下,卤代烷的加入会使绝热火焰温度升高,反应体系速率加快,且绝热火焰温度随着卤代烷中氢氟比的增加而增大^[42]。

在化学当量状态下,预混体系锥形火焰的亮度较富氧条件下更强,且火焰高度明显下降。随着卤代烷气体量增大,蓝色锥形火焰高度逐渐增高,形成的火焰锥角更加平滑,火焰外焰会出先橙红色颗粒,且火焰外焰出现“雾化”模糊现象,火焰底端收缩得更加尖锐。这是卤代烷气体的掺混后甲烷不完全燃烧而引发。

在贫氧条件下,火焰亮度较化学当量工况时有所下降,但比富氧情况下要明亮,而火焰高度变化的最为显著。这说明在富燃情况下,卤代烷气体增加对预混气体的层流燃烧速度抑制效果最为明显。

2.3 层流燃烧速度

图7a为富氧条件下,3种卤代烷气体对甲烷层流燃烧速度的影响规律。与2.1节爆炸压力参数分布规律相似,卤代烷气体掺混后甲烷层流燃烧速度呈现出先增加后减小的趋势。其中CHF₃、C₃H₂F₆、C₃HF₇掺混比例2%时达到最大促进效果,对照组层流速度分别增加了2.1、2.0、2.2 cm/s。这是因为卤代烷的添加使绝热火焰温度升高,反应速率增大只是含氟物种的自由基链式反应停止所表现出来的抑制作用之间的竞争关系^[43-44]。在掺混比例大于3%后,体系的层流燃烧速度逐步减小,呈现出抑制效果。在掺混比例9%时,CHF₃、C₃H₂F₆、C₃HF₇分别对 $S_{L\phi}$ =0.8减小8.7、11.2和11.7 cm/s。

化学当量和贫氧条件下,如图7b、图7c所示,3种卤代烷气体均对甲烷层流燃烧速度起到抑制作用。在图7b化学当量工况,随着卤代烷掺混比例的增加到9%时,CHF₃、C₃H₂F₆、C₃HF₇分别对 $S_{L\phi}$ =1.0减小了29.4%、33.5%和35.1%。在图7c中,在掺混比例加入至9%时,CHF₃、C₃H₂F₆、C₃HF₇分别对 $S_{L\phi}$ =1.2减小了60.2%、62.6%和65.8%。表明在富燃条件下,卤代烷气体对甲烷层流燃烧速度有更好的抑制效果。

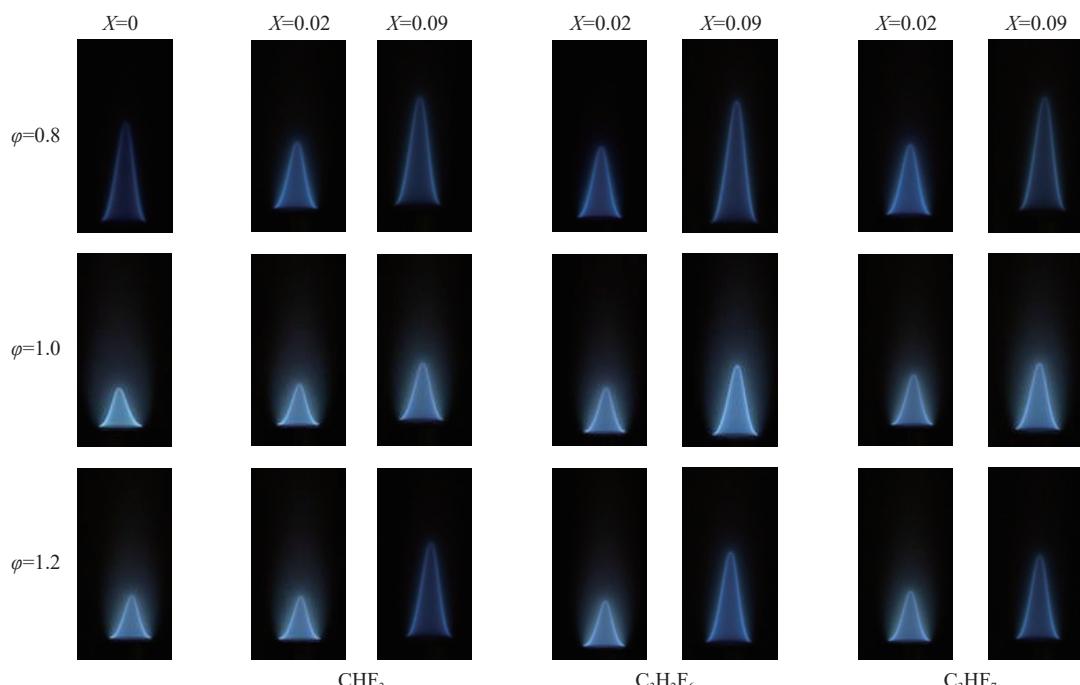


图6 预混甲烷-卤代烷-空气体系层流火焰形貌特征
Fig.6 Flame morphology of premixed methane-haloalkanes-air mixtures

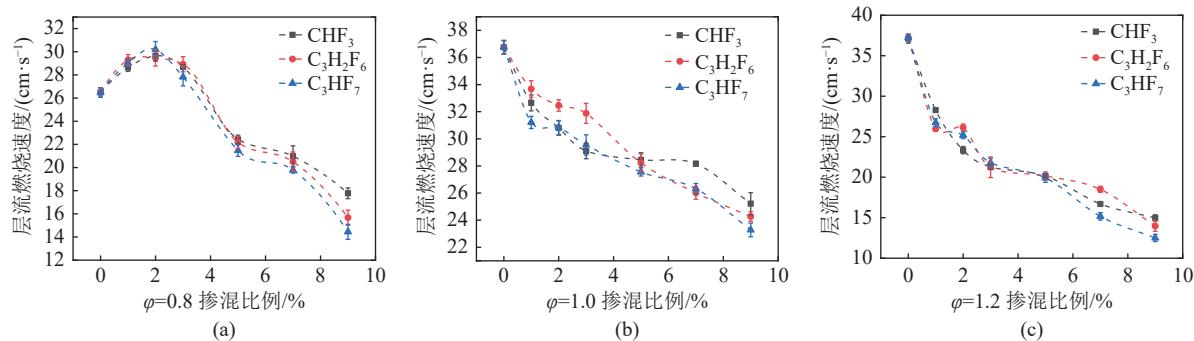


图 7 预混甲烷-卤代烷-空气体系层流燃烧速度

Fig.7 Laminar burning velocity of premixed methane-haloalkanes-air mixtures

且在抑制效果都遵循 $\text{C}_3\text{HF}_7 > \text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6 > \text{CHF}_3$ 。这是由于此时卤代烷气体对甲烷的化学抑制占主导作用, 含氟基团在反应中争夺 OH、H 和 O 自由基, 从而中断链式反应, 在宏观表现为层流燃烧速度和爆炸压力参数的减小。

2.4 卤代烷促进-抑制瓦斯燃爆机理讨论

如 2.1—2.3 节所述, 密闭容器内抑爆试验和预混层流燃烧速度测试试验均表明, 卤代烷对瓦斯燃烧爆炸具有促进-抑制的双重作用特征。需要指出的是, 由于 2 种试验测试原理的不同, 测试具体结果具有一定差异性。如化学当量工况下, 六氟丙烷添加体积分数大于 6% 时预混体系不再具有爆炸性, 即不能被引爆。而层流燃烧速度测试试验中, 掺混比例大于 6% 的六氟丙烷后预混体系层流燃烧速度值大幅降低。

3 种卤代烷抑制甲烷燃爆的作用机理方面, 主要通过物理冷却、稀释惰化、以及阻尼甲烷燃烧链式反应动力学进程等实现。在物理冷却和稀释惰化方面, 卤代烷的加入不仅稀释了甲烷的体积分数, 降低了甲烷与氧气的碰撞概率, 而且吸收了反应区的部分热量, 进一步降低了反应速率^[45]。卤代烷抑制剂对甲烷燃烧链式反应的阻尼, 即其对甲烷燃爆进程的化学抑制作用, 主要为卤代烷及其含氟热解产物与甲烷燃烧爆炸进程中关键自由基和基元反应的结合所引发的链式反应进程变化。甲烷-空气预混体系中的卤代烷添加至一定比例后, 其受热分解产生的含氟产物会大量结合 H、O 和 OH 等关键自由基并生成相对稳定的 HF, 使得 H、O 和 OH 关键自由基浓度下降, 对全局链式反应具有阻尼作用^[46]。具体而言, CHF_3 在链引发阶段结合 H、O 等关键自由基而生成 CF_3 、 CF_2 等中间产物, 并进一步由 $\text{CF}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$ 、 $\text{CF}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{HF}$ 等基元反应进程减少关键自由基的量, 以此起到抑制燃烧反应的作用^[47]。 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$ 对甲烷燃爆的抑制作用机理在于, 其

在 600~800 °C 温度下热解产生 CF_3 、 $\text{CF}_2 = \text{CHF}$ 等基团^[48-49]。其中, $\text{CF}_2 = \text{CHF}$ 亦可与甲烷燃烧进程中的关键自由基 H、O 和 OH 等结合, 从而产生抑制效果。而 C_3HF_7 抑制甲烷燃爆进程中的关键基元反应为 $\text{CF}_3 + \text{H} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$ 、 $\text{CF}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{CFO} + \text{HF}$ 和 $\text{CF}_2 + \text{H} \rightarrow \text{CF} + \text{HF}$ 等^[50]。3 种卤代烷气体对甲烷的主要化学抑制作用如图 8 所示。

在富氧工况下, 当预混甲烷-空气体系中加入的卤代烷体积分数较小时, 含氟自由基相关基元反应的热释放效应促使体系释热量增大, 层流燃烧速度加快且绝热火焰温度升高^[44,46], 在宏观特征方面表现为爆炸压力参数的上升。由于不同卤代烷在爆炸反应进程中起主导作用的热释放基元反应的种类和放热量有所不同, 导致其爆炸促进效果存在差异。在这一过程中, CHF_3 的主要促进基元反应为 $\text{CF}_3\text{H} \rightarrow \text{CF}_2 + \text{HF}$ 和 $\text{CF}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CF}_2\text{O} + \text{O}$ ^[46]; C_3HF_7 为 $\text{CHF} + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CHF} = \text{CF}_2$ 和 $\text{CHF}_2 + \text{CF}_2 \rightarrow \text{CHF} = \text{CF}_2 + \text{F}_2$ ^[50]。随预混体系中添加卤代烷体积分数的增加, 含氟热解产物对甲烷燃爆进程中关键自由基 H、O 和 OH 结合所导致的抑制效应占据主导作用, 呈现对体系链式反应进程的阻尼效果, 从而减小了体系层流燃烧速度, 在宏观层面表现为爆炸压力参数值的下降。整体而言, 富氧工况下卤代烷随掺混体积分数的增大而表现出促进-抑制双重作用的原因, 在于其对体系反应过程中热释放特性的提升与其对 H、O 和 OH 等关键自由基的抑制之间的竞争结果。

3 结 论

1) 在富氧工况下, CHF_3 、 C_3HF_7 和 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$ 卤代烷气体随添加量的增大而对甲烷爆炸压力参数和层流燃烧速度具有促进-抑制的双重作用, 且 C_3HF_7 的促进效果最为显著。

2) 在贫氧条件下, 甲烷爆炸压力参数和层流燃

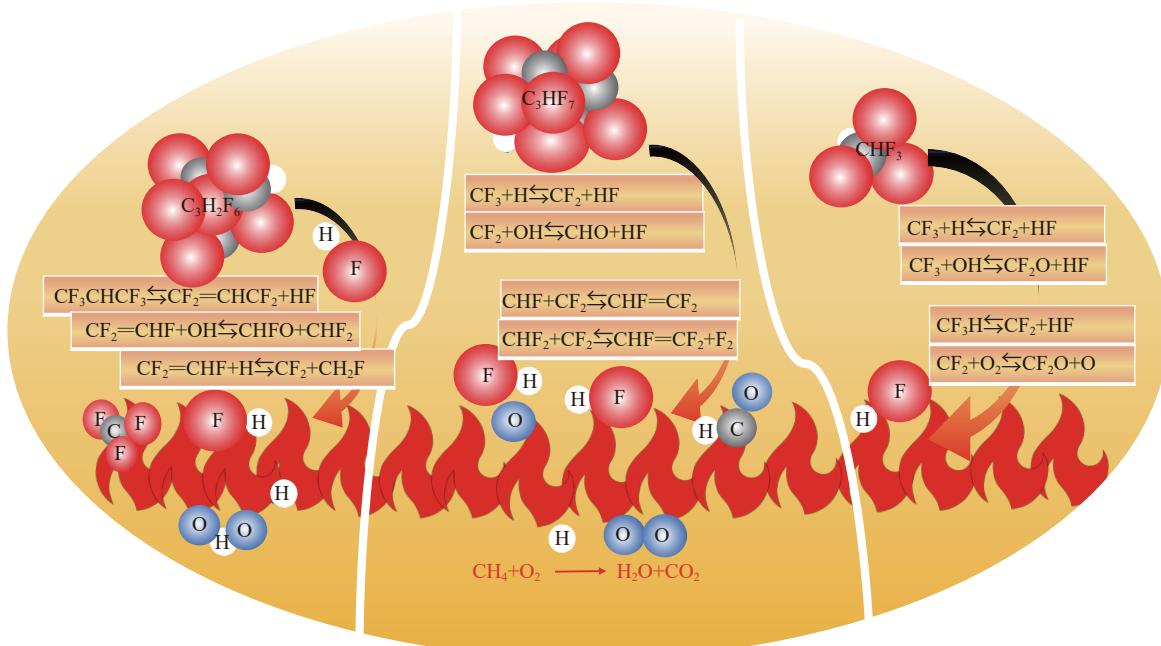


图8 卤代烷抑制机理示意

Fig.8 Inhibition mechanism of haloalkanes

烧速度随着 CHF_3 、 C_3HF_7 和 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$ 体积分数的增加而单调减小,仅表现为抑制作用。

3)富氧工况下卤代烷随掺混体积分数的增大而表现出的促进-抑制双重作用,可归因于其对体系反应过程中热释放特性的提升与其对 H 、 O 和 OH 等关键自由基的抑制之间的竞争结果。

参考文献(References):

- [1] 邓军,周佳敏,白祖锦,等.瓦斯对煤低温氧化过程微观结构及热反应性的影响研究[J].煤炭科学技术,2023,51(1):304-312.
DENG Jun, ZHOU Jiamin, BAI Zujin, et al. Effect of gas on microstructure and thermal reactivity of coal during low temperature oxidation[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1) : 304-312.
- [2] 裴蓓,康亚祥,余明高,等.点火延迟时间对 CO_2 -超细水雾的抑爆特性影响[J].化工学报,2022,73(12):5672-5684.
PEI Pei, KANG Yaxiang, YU Minggao, et al. Effect of ignition delay time on explosion suppression characteristics of CO_2 -ultrafine water mist[J]. CIESC Journal, 2022, 73 (12): 5672-5684.
- [3] 程方明,南凡,罗振敏,等.瓦斯抑爆材料及机理研究进展与发展趋势[J].煤炭科学技术,2021,49(8):114-124.
CHENG Fangming, NAN Fan, LUO Zhenmin, et al. Research progress and development trend of gas explosion suppression materials and mechanism[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(8): 114-124.
- [4] 石必明,牛宜辉,张雷林,等.角联管网瓦斯爆炸超压演化及火焰传播特性研究[J].煤炭科学技术,2021,49(1):257-263.
SHI Biming, NIU Yihui, ZHANG Leilin, et al. Study on methane explosion overpressure evolution law and flame propagation characteristics in diagonal pipe networks[J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(1): 257-263.
- [5] 余明高,阳旭峰,郑凯,等.我国煤矿瓦斯爆炸抑爆减灾技术的研究进展及发展趋势[J].煤炭学报,2020,45(1):168-188.
YU Minggao, YANG Xufeng, ZHENG Kai, et al. Progress and development of coal mine gas explosion suppression and disaster reduction technology in China[J]. Journal of China Coal Society, 2020, 45(1): 168-188.
- [6] 秦波涛,蒋文婕,史全林,等.矿井粉煤灰基防灭火技术研究进展[J].煤炭科学技术,2023,51(1):329-342.
QIN Botao, JIANG Wenjie, SHI Quanlin, et al. Research progress on fly ash foundation technology to prevent and control spontaneous combustion of coal in mines[J]. Coal Science and Technology, 2023, 51(1): 329-342.
- [7] 苏洋,罗振敏,王涛. CO_2 /海泡石抑爆剂对氢气/甲烷爆炸特性参数的影响[J].化工进展,2022,41(11):5731-5736.
SU Yang, LUO Zhenmin, WANG Tao. Effect of CO_2 /sepiolite explosion suppressant on hydrogen/methane deflagration characteristic parameters[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2022, 41(11): 5731-5736.
- [8] 裴蓓,李世梁,韦双明,等. N_2 /超细水雾抑制甲烷爆炸点火和火焰传播特性[J].中国矿业大学学报,2023,52(2):329-341.
PEI Pei, LI Shiliang, WEI Shuangming, et al. Inhibition effect on the ignition and flame propagation characteristic of methane explosion by N_2 /ultrafine water mist[J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(2): 329-341.
- [9] 罗振敏,苏彬,王涛,等.矿井瓦斯控爆技术及材料研究进展[J].中国安全生产科学技术,2019,15(2):17-24.
LUO Zhenmin, SU Bin, WANG Tao, et al. Research progress on explosion control technology and materials of mining gas[J]. Journal of Safety Science and Technology, 2019, 15(2): 17-24.

- [10] 张迎新, 吴 强, 刘传海, 等. 惰性气体 N_2/CO_2 抑制瓦斯爆炸试验研究[J]. 爆炸与冲击, 2017, 37(5): 906–912.
ZHANG Yingxin, WU Qiang, LIU Chuanhai, *et al.* Experimental study on coal mine gas explosion suppression with inert gas N_2/CO_2 [J]. *Explosion and Shock Waves*, 2017, 37(5): 906–912.
- [11] 郭成成, 王 飞, 刘红威, 等. 惰性气体-细水雾抑制瓦斯爆炸对比分析[J]. 煤矿安全, 2018, 49(6): 164–167.
GUO Chengcheng, WANG Fei, LIU Hongwei, *et al.* Comparative analysis of gas explosion suppression by water mist of inert gas[J]. *Safety in Coal Mines*, 2018, 49(6): 164–167.
- [12] 王 燕, 林 森, 李 忠, 等. 惰性气体对 $KHCO_3$ 冷气溶胶甲烷抑爆性能的影响研究[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49(2): 145–152.
WANG Yan, LIN Sen, LI Zhong, *et al.* Research on synergistic effect of inert gas on methane explosion suppression performance of $KHCO_3$ cold aerosol[J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(2): 145–152.
- [13] 余明高, 王雪燕, 郑 凯, 等. 催化型复合粉体抑爆剂抑制瓦斯爆炸压力试验研究[J]. 煤炭学报, 2021, 46(10): 3212–3220.
YU Minggao, WANG Xueyan, ZHENG Kai, *et al.* Experimental investigation of gas explosion suppression by catalytic composite powder inhibitor[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(10): 3212–3220.
- [14] 丁 超, 王信群, 徐海顺, 等. 喷射超细 ABC 粉体对瓦斯爆炸的抑制与增强作用[J]. 煤炭学报, 2021, 46(6): 1799–1807.
DING Chao, WANG Xinqun, XU Haishun, *et al.* Suppression and enhancement of methane/air explosion by discharge of ultrafine ABC powders[J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(6): 1799–1807.
- [15] 纪文涛, 张国涛, 杨帅帅, 等. 惰性粉体抑制瓦斯/煤尘复合爆炸特性及机理研究 [J/OL]. 煤炭科学技术: 1–10 [2024–01–30]. DOI: 10.12438/cst.2023-1411.
JI Wentao, ZHANG Guotao, YANG Shuaishuai, *et al.* Study on the characteristics and mechanism of inert powder inhibition of gas/coal dust compound explosion[J/OL]. *Coal Science and Technology*: 1–10[2024–01–30]. DOI: 10.12438/cst.2023-1411.
- [16] 张亚平, 张拴伟, 王建国, 等. 热管泡沫复合结构抑爆新技术探讨[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(7): 141–144, 177.
ZHANG Yaping, ZHANG Shuanwei, WANG Jianguo, *et al.* Discussion on new explosion suppression technology with heat pipe foam composite structure[J]. *Coal Science and Technology*, 2018, 46(7): 141–144, 177.
- [17] 战 友, 朱亚威, 孙建华, 等. 泡沫金属板腔体添加剂的抑爆效果研究[J]. 煤炭科学技术, 2018, 46(4): 153–157, 163.
ZHAN You, ZHU Yawei, SUN Jianhua, *et al.* Study on suppression effect of foam blocking device cavity additive[J]. *Coal Science and Technology*, 2018, 46(4): 153–157, 163.
- [18] 杨 克, 纪 虹, 邢志祥, 等. 含草酸钾的超细水雾抑制甲烷爆炸的特性[J]. 化工学报, 2018, 69(12): 5359–5369.
YANG Ke, JI Hong, XING Zhixiang, *et al.* Characteristics on methane explosion suppression by ultrafine water mist containing potassium oxalate[J]. *CIESC Journal*, 2018, 69(12): 5359–5369.
- [19] 余明高, 吴丽洁, 万少杰, 等. 含 NaCl 荷电细水雾对甲烷爆炸火焰传播的抑制特性[J]. 化工学报, 2017, 68(11): 4445–4452.
YU Minggao, WU Lijie, WAN Shaojie, *et al.* Inhibition characteristics on methane explosion flame propagation affected by charged water mist containing sodium chloride additive[J]. *CIESC Journal*, 2017, 68(11): 4445–4452.
- [20] 范宝春 李鸿志. 惰性颗粒抑爆过程的数值模拟[J]. 爆炸与冲击, 2000, 20(3): 208–214.
FAN Baochun, LI Hongzhi. Numerical simulations of explosion suppression by inert particles[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2000, 20(3): 208–214.
- [21] LU Chang, ZHANG Yunpeng, ZHU Han, *et al.* Spurting $NH_4H_2PO_4$ powder to prevent the propagation of gas explosion along the duct[J]. *Combustion Science and Technology*, 2021, 193(14): 2534–2552.
- [22] LUO Zhenmin, WANG Tao, TIAN Zhihui, *et al.* Experimental study on the suppression of gas explosion using the gas–solid suppressant of CO_2/ABC powder[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2014, 30: 17–23.
- [23] 王 健, 余靖宇, 凡子尧, 等. 组合多孔介质与氮气幕协同抑制瓦斯爆炸试验研究[J]. 爆炸与冲击, 2023, 43(10): 185–194.
WANG Jian, YU Jingyu, FAN Ziyao, *et al.* Experimental study on the synergistic suppression of gas explosion by combined porous media and nitrogen curtain[J]. *Explosion and Shock Waves*, 2023, 43(10): 185–194.
- [24] LUO Zhenmin, NAN Fan, CHENG Fangming, *et al.* Experimental study on CO_2/CF_3I suppression of methane-air explosion and flame propagation[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2023, 83: 105002.
- [25] KOPYLOV S N, KOPYLOV P S, ELTYSHEV I P, *et al.* Characteristics of the Development of a Chain Thermal Explosion when Burning Gas Mixtures under Atmospheric Pressure[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2020, 14: 587–591.
- [26] CONG Beihua, QI Fei, LIAO Guangxuan, *et al.* Experimental study on inhibition of low pressure premixed flat methane-oxygen flames by trifluoromethane[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50: 1429–1434.
- [27] DONG Zhangqiang, LIU Lijuan, CHU Yanyu, *et al.* Explosion suppression range and the minimum amount for complete suppression on methane-air explosion by heptafluoropropane[J]. *Fuel*, 2022, 328: 125331.
- [28] AZATYAN V V, SHEBEKO Y N, SHEBEKO A Y, *et al.* Promotion and inhibition of the combustion of methane in oxidative gases with various oxygen concentrations by fluorinated hydrocarbons[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 4: 760–768.
- [29] ZHEN H S, LEUNG C W, CHEUNG C S, *et al.* Characterization of biogas-hydrogen premixed flames using Bunsen burner[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(25): 13292–13299.
- [30] LIU Ling, DU Zhiming, ZHANG Tianwei, *et al.* The inhibition/promotion effect of $C_6F_{12}O$ added to a lithium-ion cell syngas premixed flame[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(39): 22282–22300.

- [31] CHU Huaqiang, XIANG Longkai, MENG Shun, *et al.* Effects of N_2 dilution on laminar burning velocity, combustion characteristics and NO_x emissions of rich CH_4 -air premixed flames[J]. *Fuel*, 2021, 284: 119017.
- [32] PAGLIARO J L, LINTERIS G T, SUNDERLAND P B, *et al.* Combustion inhibition and enhancement of premixed methane-air flames by halon replacements[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(1): 41-49.
- [33] XU Wu, JIANG Yong, REN Xingyu. Combustion promotion and extinction of premixed counterflow methane/air flames by $C_6F_{12}O$ fire suppressant[J]. *Journal of Fire Sciences*, 2016, 34(4): 289-304.
- [34] DAVIS S G, QUINARD J, SEARBY G. Markstein numbers in counterflow, methane-and propane-air flames: a computational study[J]. *Combustion and Flame*, 2002, 130(1-2): 123-136.
- [35] PARK O, VELOO P S, LIU N, *et al.* Combustion characteristics of alternative gaseous fuels[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(1): 887-894.
- [36] HU Erjiang, LI Xiaotian, MENG Xin, *et al.* Laminar flame speeds and ignition delay times of methane-air mixtures at elevated temperatures and pressures[J]. *Fuel*, 2015, 158: 1-10.
- [37] BOUSHAKI T, DHUE Y, SELLE L, *et al.* Effects of hydrogen and steam addition on laminar burning velocity of methane-air premixed flame: experimental and numerical analysis[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(11): 9412-9422.
- [38] DIRRENBERGER, LE GALL H, BOUNACEUR R, *et al.* Measurements of laminar burning velocities above atmospheric pressure using the heat flux method application to the case of n-pentane[J]. *Energy & Fuels*, 2015, 29(1): 398-404.
- [39] AKRAM M, SAXENA P, KUMAR S. Laminar burning velocity of methane-air mixtures at elevated temperatures[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 3460-3466.
- [40] LIU Z, KIM N I. An assembled annular stepwise diverging tube for the measurement of laminar burning velocity and quenching distance[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(6): 1499-1506.
- [41] SHEBEKO Y N, AZATYAN V V, BOLODIAN I A, *et al.* The influence of fluorinated hydrocarbons on the combustion of gaseous mixtures in a closed vessel[J]. *Combustion and Flame*, 2000, 121(3): 542-547.
- [42] KOPYLOV S N, KOPYLOV P S, ELTYSHEV I P, *et al.* Trifluoromethane destruction mechanism in methane-oxygen flame[C]//Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 2023, 1086: 187-192.
- [43] PAGLIARO J L, LINTERIS G T. Hydrocarbon flame inhibition by $C_6F_{12}O$ (Novec 1230): Unstretched burning velocity measurements and predictions[J]. *Fire Safety Journal*, 2017, 87: 10-17.
- [44] BABUSHOK V I, LINTERIS G T, MEIER O C. Combustion properties of halogenated fire suppressants[J]. *Combustion and Flame*, 2012, 159(12): 3569-3575.
- [45] MI Hongfu, SHAO Peng, LUO Nan, *et al.* Determination of CF_3CHFCF_3 suppression effects on premixed hydrogen-methane deflagration via experiment and simulation[J]. *Fuel*, 2024, 358: 130190.
- [46] WANG Tao, SHENG Yuhuai, YU Yingying, *et al.* Experimental investigation and numerical analysis on the confined deflagration behavior of methane-air mixtures within the suppression of typical haloalkanes[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2024, 183: 87-98.
- [47] ZHOU Xiaomeng, ZHOU Biao. Comprehensive theoretical and experimental studies on the CF_3H fire - extinguishing mechanism[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2011, 29(7): 1335-1350.
- [48] 周晓猛, 周彪, 陈涛, 等. 六氟丙烷的热解过程及其动力学灭火机理[J]. 燃烧科学与技术, 2011, 17(5): 381-387.
- ZHOU Xiaomeng, ZHOU Biao, CHEN Tao, *et al.* Pyrolysis Process of 1, 1, 1, 3, 3-Hexafluoropropane and Its Fire Suppression Mechanism[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2011, 17(5): 381-387.
- [49] LEI Baiwei, HE Binbin, XIAO Bowen, *et al.* Effects of N_2 and 1, 1, 1, 3, 3-hexafluoropropane ($C_3H_2F_6$) on Inhibition of coal flames[J]. *Journal of Energy Resources Technology*, 2020, 142(10): 102304.
- [50] OSORIO C, MORONES A, HARGIS J W, *et al.* Effect of C_2HF_5 and C_3HF_7 on methane and propane ignition and laminar flame speed: experimental and numerical evaluation[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2017, 48: 21-31.