

高温高压条件下可燃气体爆炸极限测定 标准对比研究

任常兴¹ 蒋乐章² 王玥¹ 张网¹ 张欣¹ 郭歌¹

(1. 应急管理部天津消防研究所; 2. 天津理工大学环境科学与安全工程学院)

摘要: 可燃气体(蒸气)爆炸极限是表征其燃烧爆炸可能性的重要参数之一,也是安全预警阈值设定的主要依据,高温高压下爆炸极限测定与常温常压下有较大差异。本文从测定范围、测定装置、测定原理、点火方式、判定依据等方面对比分析了国内外爆炸极限的测定标准,重点比较了高温高压条件下爆炸现象的判定标准及方法。该研究对高温高压下爆炸极限的测定及相关标准制修订具有重要意义。

关键词: 爆炸极限,可燃气体,高温高压,测定标准,爆炸标准

DOI编码: 10.3969/j.issn.1674-5698.2023.02.012

Comparative Study on Determination Standards for the Explosion Limits of the Combustible Gas at High Temperature and Pressure

REN Chang-xing¹ JIANG Yue-zhang² WANG Yue¹

ZHANG Wang¹ ZHANG Xin¹ GUO Ge¹

(1. Tianjin Fire Research Institute of MEM;

2. School of Environmental Science and Safety Engineering, Tianjin University of Technology)

Abstract: The explosion limits of combustible gases (vapors) are one of the important parameters to describe the possibility of combustion and explosion, and also the main basis for setting the safety warning threshold. The determination of explosion limits at high temperature and pressure are quite different from that at normal temperature and pressure. In this paper, the Chinese and foreign determination standard for explosion limits are compared and analyzed from the aspects of measurement scope, measurement apparatus, determination principle, ignition method and explosion criterion, and the determination standard and method of explosion phenomenon at high temperature and pressure are also compared. This study is of great significance to the determination of the explosion limits and the revision of relevant standards.

Keywords: explosion limit, combustible gas, high temperature and pressure, determination standards, explosion criterion

基金项目: 本文受推荐性国家标准计划项目(项目编号: 20204955-T-469)、天津市科技重大专项与工程项目(项目编号: 18ZXQSF00020)资助。

作者简介: 任常兴, 博士, 副研究员, 主要从事消防标准化、工业防火防爆技术及应用、火灾风险评估与消防规划等方面研究工作。

1 引言

爆炸极限是表征可燃性气体(蒸气)燃烧爆炸特性的重要参数之一,也是爆炸性气体环境风险预警指标设定的主要依据。国内外相关学者多聚焦在常温常压下可燃气体的爆炸极限研究,针对高温高压条件下可燃气体的爆炸极限研究相对较少。张欣等^[1,2]开展了5L、20L球式和管式爆炸极限测定装置和判定标准对比研究,张小良等^[3]分析了国内外爆炸极限测试装置的研究现状,大部分装置适用于常压或低压条件下的爆炸极限,不能开展高温高压条件下可燃性气体爆炸极限测试,并自行设计了1.5L柱状耐10.0MPa爆炸极限实验装置。刘欣等^[4]实验研究了采油现场可燃气体混合物在40℃~60℃和1MPa~10MPa下的爆炸极限,喻健良等^[5]采用20L球形爆炸实验装置研究了高温高压下CO₂和N₂对可燃气体爆炸极限的影响,上述研究均表明高温高压试验条件对可燃气体的爆炸上限影响较大。Craven A D等^[6]研究了80℃、120℃和150℃温度条件下0.9MPa~3.5MPa压力范围内典型可燃气体的爆炸极限,B.Vanderstraeten等^[7]进一步研究了200℃以下5.5MPa压力条件下甲烷混合气体的爆炸极限。

注空气采油过程中在地层高温高压环境下形成的可燃混合气易引发火灾或爆炸事故^[4],化工生产工艺过程也存在大量高温高压条件可燃性气体(蒸气)聚集的场所或容器,如:2019年广西“10·15”树脂合成反应釜爆炸事故,2018年宜宾“7·12”咪草烟反应釜爆炸等。此外,近年来储能火灾爆炸事故频发,如:“4.16”北京储能电站火灾爆炸事故,美国UL 9540A《标准电池储能系统热失控的测试方法》^[8]要求测定高温高压条件下的锂电池热失控气体的爆炸极限。可见,高温高压条件下可燃气体爆炸极限的测定非常必要,对准确识别风险、科学选择监测监控仪表、合理采用惰化抑爆等安全措施具有重要意义。由于高温高压条件下可燃性气体或蒸气的爆炸极限测定较常温常压下具有相当大的差异,现有常压下爆炸极限测定装置及测定方法无法满足测定要求,且点火方式、判定依据等完全不同,有必要进一步规范高温高压条件下爆炸极限的测定装置、测定方法,尤其是爆炸现象的判定依据。

2 测定方法标准对比

可燃气体(蒸气)爆炸极限是表征其爆炸可能性浓度范围的重要参数,通常是在实验室标准规定的实验环境和条件下进行测定,与气体混合的均匀性、点火方式及能量范围、爆炸容器的几何形状和尺寸等因素有关。按照标准规定的方法引燃可燃气体(蒸气)和空气混合气后,即使未形成火焰传播,也不能完全认为该混合气不会发生爆炸,通常所测定的爆炸极限并非气体的固有属性,与实际爆炸环境密切相关。爆炸极限可用于可燃气体危险性分类,爆炸性环境允许可燃气体浓度及预警阈值的确定、通风和供热系统计算以及受限空间作业、动火作业时安全浓度的确定等。可燃气体爆炸极限是建筑设计防火规范中生产和储存物品的火灾危险性分类的重要依据,也是石油化工可燃气体检测报警设计关键判定阈值。

关于爆炸极限的术语定义和说法不尽相同。我国GB/T 12474《空气中可燃气体爆炸极限测定方法》标准定义可燃气体和空气组成的混合气遇火源即能发生爆炸的可燃气体最低浓度为爆炸下限(lower explosion limit, LEL),最高浓度为爆炸上限(upper explosion limit, UEL)^[9],爆炸现象的判定以火焰传播情况判定。GB/T 27862-2011《化学品危险性分类实验方法气体和气体混合物燃烧潜力和氧化能力》定义与空气的均匀混合物在火焰刚刚开始传播时的气体或气体混合物的最低浓度为空气中可燃下限(lower flammability limit, LFL),最大浓度为可燃上限(upper flammability limit, UFL),可燃下限与高限值之间的浓度范围称为“可燃范围”,也被称为“爆炸范围”^[10]。GB/T 21844《化合物(蒸气和气体)易燃性浓度限值的标准实验方法》定义为在测试条件下能使火焰在可燃物和气态氧化剂的均相混合物中传播的最小可燃物浓度为燃烧下限浓度(lower limit of flammability or lower flammable limit, LFL),最大可燃物浓度为燃烧上限浓度(upper limit of flammability or upper flammable limit, UFL)。笔者认为,广义上讲爆炸上限和爆炸下限测定时混合气体呈现燃烧状态,以火焰传播方式、初始压力或温度提升量判定,与可

燃范围、易燃性浓度限值等是一样的,建议统称为“爆炸极限”。

对于常温常压下可燃气体爆炸极限测定标准主要有GB/T 12474^[9]、EN 1839^[10]等,高温常压相关标准包括GB/T 21844^[9]、ASTM E681^[9]和EN 1839^[9]等;高温高压下爆炸极限测定标准主要是ASTM E 918^[9],欧盟标准给出了高温高压条件下爆炸极限的测定标准草案prEN 17624^[10],我国相关的标准正在制定中。国内外可燃气体(蒸气)爆炸极限的主要测定方法标准件见表1。

2.1 测定范围

从爆炸极限标准测定范围来看,常压下空气中

爆炸极限测定(GB/T 12474、GB/T 27262、USBM、ISO 10156)没有给出温度范围,通常可以测定标准大气压条件下室温至50℃可燃气体的爆炸极限。欧盟防爆指令2014/34 (ATEX)涉及爆炸性气体环境中可燃气体和空气混合物的压力范围为0.0008MPa和0.0011MPa,温度范围为-20℃至60℃,因此常压条件下低温条件爆炸极限测定也十分必要。从初始温度条件来看,可分为3个范围:室温至150℃(GB/T 21844、ASTM E 681)、室温至200℃(DIN 51649、EN 1829、ASTM E 918)和室温至400℃。目前现行标准初始温度要求均在200℃以下,可满足大部分工艺条件爆炸性气体环境测试要求。从初始

表1 现行爆炸极限测定方法标准比较

标准体系	测定方法	应用范围	测定装置	点火装置	判定标准
中国标准	GB/T12474-2008/ ISO 10156:1996, NEQ	常压下空气中爆炸 极限	管式装置:硬质玻 璃反应管,管内径 60mm±5mm,管长1 400mm±50mm,壁厚 ≥2mm	电火花引燃,放电电极 距离底部≥100mm,间 距为3~4mm	目测火焰:火焰非常迅 速传播至管顶;一定的 速度缓慢传播
	GB/T 21844-2008/ ASTM E 681:04, IDT	室温至150℃和常 压下易燃性浓度极 限,燃烧上限LEL 及下限浓度UFL	5L/12L长颈玻璃瓶	中心点火:10mm长熔 丝;或电火花电极间隙 6~10mm;或高压电弧 6mm间距,30mA等;化 学点火引燃	目测观察火焰传播:到 达瓶壁或至少离器壁 13mm运动沿瓶壁传播 ≥90°
	GB/T27262-2011/ ISO10156:2010, IDT	空气中可燃范围/ 爆炸范围:可燃上 限、可燃下限	厚玻璃圆筒,内径 ≥50 mm,高度≥300 mm	火花发生器,电极间距5 mm,10J/次	目测火焰是否通过反应 管传播,火焰分离并传 播,传播至少10cm为易 燃。氢气可采用温度测 量探针
美国标准	USBM法(U.S. Bureau of Mines)	常温常压(空气中 爆炸极限)	管式装置:柱形玻璃 管,管内径50 mm,长 度1 500 mm	底部电火花或明火引燃	目测火焰传播不低于 1.5m
	ASTM E 681	常温高温(室温至 150℃)	球式装置:5 L球形玻 璃容器,内径222 mm	中心电火花引燃, 15kV,持续0.4s,约4J	目测不低于0.2m
	ASTM E 918	高温高压(室温至 200℃,初始压力 不大于1.38MPa)	金属容器,容积V≥1 L,内径D≥76 mm	115V电熔丝	初始压力提升量不低于 7%
欧盟标准	DIN 51649	常压,室温至200 ℃	管式装置:柱形玻璃 管,管内径60 mm,管 长300 mm	点火化引燃(5J), 15kV电极距离底部60 mm,持续0.5 s	目测火焰分离
	EN 1839	常压,室温至 200℃	管式装置:柱形玻 璃管,长度L≥300 mm,内径D80±2mm 球式装置:球形或圆 柱形体积V≥5L,长径 比1~1.5	管式:高压电火花引 燃,持续0.2s,约2J球 式:10~20J熔丝,间距 5mm,截面2.5~7mm ²	管式测定:目测火焰传 播0.1m 球式测定:初始压力提 升5%
	prEN 17624	高温高压(室温 至400℃,常压至 10.0 MPa)	球形装置,1L、3L、 5L和10L	感应火花、表面间隙火 花或爆炸桥丝	不大于0.2 MPa时5%初 始压力,0.2MPa以上时 为2%初始压力,均不含 点火源的压力提升量

压力条件来看,目前现行ASTM E 918标准可达1.38 MPa,其余标准均为常压条件下测定。欧盟标准草案EN 17624,初始温度提升至400 °C,初始压力(p_i)提升至10.0MPa且分为 $0.1\text{MPa} \leq p_i < 0.5\text{Ma}$ 、 $0.5\text{MPa} \leq p_i < 5.0\text{Ma}$ 和 $p_i \geq 5.0\text{MPa}$,主要是测定表征初始温度和初始压力对爆炸上限的显著影响。

2.2 测定装置

爆炸极限的测定装置从容器形状来看,可以分为管式装置(T)和球式装置(B,含圆柱形)。管式测试装置如:GB/T 12474、GB/T 27262、USBM、DIN 51649等,球式装置可为球形不锈钢爆炸罐、圆柱形容容器(长径比1至1.5)以及短颈瓶等。从测试装置容积来看,从1L、3L、5L、10L、12L、16L、20L和1000L不等,GB/T 12474、GB/T 21844、USBM法、ASTM E 681、DIN 51649和prEN 17624等规定了容器容积,GB/T 27262、ASTM E 918、EN 1839等给出了最小容积限定,尤其是欧盟EN 1839标准要求球形或圆柱形体积不低于5L。由于爆炸容器表面冷却和淬熄效应,测试装置容器不可过小(通常不低于5L),同时考虑高温高压初始条件下爆炸的危险性,初始压力越高越应避免容器过小。对于高温高压初始条件下测定,prEN 17624草案对于初始压力 $0.5\text{MPa} \leq p_i < 5.0\text{Ma}$ 时,测定容器不小于3.0L,初始压力 $p_i \geq 5.0\text{MPa}$ 时测试容器不小于1.0L,ASTM E 918也要求不小于1.0L。笔者建议采用5L、12L和20L测试装置,目前国内比较常用,也便于相关测定数据比对。此外,建议测定装置和安装在爆炸容器上的附件,如:阀门、点火器、压力和温度传感器等应能够承受不低于15倍初始压力的最大超压;若测定氧化能力高于空气的氧化剂混合物,则测试容器和设备应能承受不低于30倍于初始压力的最大超压。

2.3 测定原理

在给定的初始温度和初始压力条件下,将一定体积分数的可燃气体(蒸气)与空气预先混合于爆炸反应容器内,以电火花或电热丝等点火器引燃,通过判断是否发生爆炸现象,系统地改变可燃气体(蒸气)的浓度直至测得发生爆炸的最低、最高浓度。对于可燃气体充入通常采用分压法进行配气,高温高压条件下可燃气体充入理论上分压法不适

用,通常先测定常温常压下的爆炸极限,然后逐步升温升压,建议升温级差应不大于50 °C,升压级差应不大于0.1MPa。

2.4 点火方式

高温高压条件下的点火装置通常要求比常温常压下的性能高,一些普通点火源在高温高压条件下较难引燃可燃气体混合物,通常采用高能电火花或高温热丝引燃,且其引燃能量足够引燃可燃气体,并对混合气体爆炸压力的提升作用影响不大,以免影响爆炸现象的判定。

点火装置推荐采用电火花、电熔丝或高温热丝等引燃。高温高压条件下爆炸极限测定往往出现普通点火花引不燃现象,与电离空气的密度有关,需要较高的能量。目前点火源能量不好标定,按电点火源电流和电压等计算确定的能量并非全部贡献于引燃爆炸性混合气体,且不确定性较大,不易给出点火源能量范围,且能量过大对爆炸现象判定有影响。高温高压条件下爆炸现象识别通常以初始爆炸压力提升量来判定,点火源不可对初始压力提升量贡献过大,否则在压力提升量判定中应减去点火源本身的贡献量。目前涉及高温或高压状态爆炸极限测定的标准,常压高温ASTM E 681和GB/T 21844推荐采用电火花(间隙6~10mm)、高压电弧(6mm间隙,30mA)或化学点火,EN 1839推荐采用高压电火花(持续0.2s)或电熔丝,ASTM E918推荐N-12Y火花塞,prEN 17624推荐采用电火花、电熔丝、熔爆桥丝等。笔者认为不应限制点火源类型,可对点火源初始压力贡献量进行限制,或者初始压力提升量中减去点火源引起的压力增量。高温高压下点火源的选择是一个复杂问题,对爆炸现象本身判定又影响比较大,在测试装置调试过程中需要不断改进和完善。

2.5 判定依据

爆炸现象判定的重要依据是火焰传播,常温常压下爆炸极限测定方法如:GB/T 12474以目测火焰传播情况来判定;对于常压高温爆炸极限测定,我国GB/T 21844和美国标准ASTM E 681均采用目测或视频图像判定火焰传播角度判定,欧盟标准EN 1839管式法采用目测观察火焰传播来判定(如图1所示),球式法采用爆炸压力增量(初始压力5%提

升)来判定。火焰分离传播至少100mm,若形成火焰光环(晕)需要传播到测定容器顶部或至少传播至240mm。对于高压高温条件下火焰传播判定不便观测,通常以爆炸过程压力增量和温度增量来判定,ASTM E 918以始压力提升量不低于7%来判定,欧盟标准草案prEN 17624判定更为详细,如式(1)所示。

$$\begin{aligned} p_i \leq 2 \text{ 时, } p_{ex}/p_i &\geq 1.05 + p_{is}/p_i - 1 \\ p_i > 2 \text{ 时, } p_{ex}/p_i &\geq 1.02 + p_{is}/p_i - 1 \\ \text{或 } \Delta T &\geq 100^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (1)$$

式中, p_i 为测试初始压力, p_{ex} 为测试过程的最大爆炸超压, p_{is} 为点火源本身导致的超压, ΔT 为爆炸过程导致的温度提升。



(a) 火焰分离



(b) 火焰光环(晕)

图1 火焰分离和火焰光环(晕)

笔者建议以爆炸压力提升量判定为主,辅助爆炸过程温度提升量,对于一些低可燃气体,如:氨气等,压力提升量不明显,可采用爆炸温度提升量来判定,需要大量实验测试进行数据比对验证,以确定爆炸现象的判定阈值。文献测试结果表明,无论采用何种爆炸现象判定标准(如:目测火焰传

播,3%、5%或7%初始压力提升等),甲烷和丙烷的爆炸极限范围是一致的,对于高可燃性气体(如:氢气)的测试结果差异显著。

3 结论和建议

(1)可燃气体(蒸气)爆炸极限标准测定方法是基于实验室规定条件下的可燃性浓度范围测定,对于爆炸性气体环境实际工况需要进行危险性识别和评估分析。可燃气体爆炸极限测定应给出依据的测定标准、测定装置形状及容积、点火方式等重要影响因素。

(2)爆炸极限测定装置分为管式装置和球式装置,管式装置以火焰传播目测为主,球式装置以爆炸压力提升量判定为主。对于高温高压条件下爆炸极限测定,相关标准均给出了测定装置的最小容积,情况允许宜采用较大容积进行测定,安全区间压力越高越应选择较大容器测定,均不应小于1.0 L。

(3)可燃混合气体的引燃方式和引燃能量对爆炸极限的测定尤为重要,球式测定装置现行标准以3%、5%和7%初始爆炸压力提升量作为判定依据,对于低可燃气体和无火焰的可燃气体应采用温度提升量来判定,需要进行实验验证以确定温度判定阈值。建议针对测定的初始压力和初始温度,建立低压、中压和高压爆炸现象判定标准,并考虑点火源对初始压力的贡献量。

(4)高温高压条件下爆炸极限测定过程中,要识别评估分析化学不稳定性气体或各组分相互间会发生反应的混合气体危险性,一些卤烃类气体高温分解可能导致爆炸极限范围突变。同时,要采取足够的安全措施并做好个人防护。

(下转第100页)

参考文献

- [1] 赵儒南.《数字经济伙伴关系协定》背景下中国—东盟数字经济合作新路径[J]. 广西社会科学, 2022(09):56–63.
- [2] 米若璇.《欧盟与日本经济伙伴关系协定》中的数字贸易规则研究[D]. 重庆: 西南政法大学, 2020.DOI:10.27422/d.cnki.gxzf.2020.001013.
- [3] 任宏达. 数字贸易国际规则的多元发展与中国元素——以中国申请加入《数字经济伙伴关系协定》为视角[J]. 中国发展观察, 2021(24):46–48+52.
- [4] 杨嘉帆,陈页,潘恩荣. 关于人工智能技术、伦理和标准的思考[J]. 标准科学, 2021(S1):28–36.
- [5] 杨丽娟. 基于标准的数字贸易网络治理对策研究[J]. 标准科学, 2021(S1):146–156.
- [6] 王瑛,李舒婷,张劭鹏.《数字经济伙伴关系协定(DEPA)》的特点、影响及应对策略[J]. 广西财经学院学报, 2022, 35(02):33–42.
- [7] 盘和林. 中国为什么申请加入《数字经济伙伴关系协定》[J]. 小康, 2022(04):22–23.
- [8] 李敏,马伟峰,周禄松. 中国申请加入《数字经济伙伴关系协定(DEPA)》对浙江的启示[J]. 浙江经济, 2022(01):56–57.
- [9] 赵畅颀,彭德雷. 全球数字经贸规则的最新发展与比较——基于对《数字经济伙伴关系协定》的考察[J]. 亚太经济, 2020(04):58–69+149.DOI:10.16407/j.cnki. 1000–6052. 2020.04.006.
- [10] 扈罗全. 技术性贸易措施体系中的共性问题及其应对分析[J]. 标准科学, 2019(07):25–27+34.
- [11] 我国全面推进加入《数字经济伙伴关系协定》谈判[J]. 中国注册会计师, 2022(09):5–6.

(上接第77页)

参考文献

- [1] 张欣, 任常兴, 张琰,等. 三种测试装置与判定标准对比研究可燃气体爆炸[J]. 消防科学与技术, 2018, 37(7):863–866.
- [2] 任常兴,张欣,张琰,等.可燃气体及混合物爆炸极限影响特征研究[J].消防科学与技术.2017,36(11).1500–1503.
- [3] 张小良, 刘晓晨, 刘婷婷,等. 可燃气体爆炸极限测试装置现状及探索[J]. 应用技术学报, 2018, 18(3):224–227.
- [4] 刘欣, 苏杭, 屈波,等. 高温高压条件下可燃性气体爆炸极限的试验研究[J]. 安全与环境学报, 2018, 18(5):1783–1787.
- [5] 喻健良, 于小哲, 姚福桐,等. 高温高压下惰性气体对乙烷爆炸极限影响研究[J]. 安全. 健康和环境, 2019, 19(10):1–5.
- [6] Craven A D, Foster M G. The limits of flammability of ethylene in oxygen, air and air–nitrogen mixtures at elevated temperatures and pressures[J]. 1966, 10(2):95–100.
- [7] B. Vanderstraeten, D. Tuerlinckx, J. Berghmans, et al. Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997,56(3):237–246.
- [8] UL 9540A–2019. Test Method for Evaluating Thermal Runaway Fire Propagation in Battery Energy Storage Systems[S].
- [9] GB/T 12474–2008.空气中可燃气体爆炸极限测定方法[S].
- [10] GB/T 27862–2011. 化学品危险性分类试验方法 气体和气体混合物燃烧潜力和氧化能力[S].
- [11] GB/T 21844–2008. 化物和(蒸气 and 气体) 易燃性浓度限值的标准试验方法[S].
- [12] EN 1839–2017. Determination of the explosion limits and the limiting oxygen concentration(LOC) for flammable gases and vapours[S].
- [13] ASTM E681–2009. Standard Test Method for Concentration Limits of Flammability of Chemicals (Vapors and Gases)[S].
- [14] ASTM E 918–1983. Standard practice for determining limits of flammability of chemicals at elevated temperature and pressure[S].
- [15] prEN 17624. Determination of explosion limits of gases and vapours at elevated pressures, elevated temperatures or with oxidizers other than air[S].
- [16] Jaimes, Daniel Jimmy. Determination of lower flammability limits of mixtures of air and gaseous renewable fuels at elevated temperatures and pressures. 2017, UC Irvine Electronic Theses and Dissertations.
- [17] Jaimes D J . Determination of lower flammability limits of mixtures of air and gaseous renewable fuels at elevated temperatures and pressures[D]. UC Irvine Electronic Theses and Dissertations, 2017.
- [18] Holtappels, K. Report on the experimentally determined explosion limits , explosion pressures and rates of explosion pressure rise – Part 1 : methane , hydrogen and propylene. Explosion,2006,1(8),1–149.