

碳酸钾改性干水--六氟丙烷抑制甲烷爆炸特性

王涛 孟帆 弋伟斋 田晓月 李睿康 苏彬 刘利涛 罗振敏

Coupling Inhibition Effects of Dry Water Modified by Potassium Carbonate and Hexafluoropropane on Methane Explosion

WANG Tao, MENG Fan, YI Weizhai, TIAN Xiaoyue, LI Ruikang, SU Bin, LIU Litao, LUO Zhenmin

引用本文:

王涛, 孟帆, 弋伟斋, 等. 碳酸钾改性干水-六氟丙烷抑制甲烷爆炸特性[J]. 高压物理学报, 2025, 39(4):045301. DOI: 10.11858/gywlxb.20240927

WANG Tao, MENG Fan, YI Weizhai, et al. Coupling Inhibition Effects of Dry Water Modified by Potassium Carbonate and Hexafluoropropane on Methane Explosion[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2025, 39(4):045301. DOI: 10.11858/gywlxb.20240927

在线阅读 View online: https://doi.org/10.11858/gywlxb.20240927

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

强点火作用下C₂HF₇对甲烷--空气爆炸的抑制

Inhibition of Methane–Air Explosion by C_3HF_7 under Strong Ignition

高压物理学报. 2020, 34(2): 025201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20190826

环境温度对多相混合物爆炸特性影响的实验研究

Experimental Study on the Effects of Ambient Temperature on Explosion Characteristics of Multiphase Mixtures 高压物理学报. 2019, 33(4): 045202 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20180648

细水雾协同滑动装置对甲烷/空气预混气体爆炸特性的影响

Influence of Water Mist and Sliding Device on Explosion Characteristics of Premixed Methane/Air 高压物理学报. 2021, 35(5): 055202 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20210718

丝瓜络对甲烷/空气预混气体的阻火抑爆性能

Fire and Explosion Suppression Performance of Luffa Sponge in Premixed Methane/Air Gas 高压物理学报. 2021, 35(6): 065202 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20210778

CO2-多孔材料协同抑制甲烷爆炸特性

Co-Inhibition of Methane Explosion by CO₂-Porous Materials

高压物理学报. 2024, 38(1): 015201 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230730

多种材质障碍物对甲烷-氢气预混燃气的促爆影响

Effect of Various Material Obstacles on the Promoting Explosion of Methane-Hydrogen Premixed Gas 高压物理学报. 2024, 38(1): 015202 https://doi.org/10.11858/gywlxb.20230682 DOI: 10.11858/gywlxb.20240927

碳酸钾改性干水-六氟丙烷抑制甲烷爆炸特性

王 涛,孟 帆,弋伟斋,田晓月,李睿康,苏 彬,刘利涛,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:爆炸抑制技术是减轻瓦斯爆炸事故灾后影响的重要手段。为探究两相复合抑爆剂的 抑制效果,选取碳酸钾改性干水粉体和六氟丙烷(C₃H₂F₆)气体为抑爆介质,通过试验研究了 二者复配影响下甲烷爆炸压力和时间参数的变化规律,并对其协同抑爆机理开展了理论分析。 试验结果表明,在富燃工况下,甲烷爆炸的快速燃爆时间和持续燃烧时间随着碳酸钾改性干水 和C₃H₂F₆配比的增加而增加,碳酸钾改性干水大幅提升了C₃H₂F₆的抑制效果。贫燃、化学当量 比和富燃工况下,气-固两相抑制剂的临界抑爆配比分别为5%-6g、3%-6g、1%-4g。理论分析结果 显示:复配抑爆剂对甲烷爆炸的物理抑制作用表现为稀释可燃物浓度、降低反应体系温度和稀 释氧浓度;化学抑制作用方面,碳酸钾和C₃H₂F₆热解产生的KCO₃、KOH、OH和含氟基团降低 了甲烷爆炸链式反应产生的关键自由基浓度。研究结果可为清洁抑爆材料及相应抑爆技术的研 发提供理论依据。

关键词:甲烷爆炸;改性干水;六氟丙烷;爆炸特性;抑制机理

中图分类号:O389; O521.9; X932 文献标志码:A

瓦斯爆炸具有突发性和灾难性等特点,是煤矿安全生产过程中亟须解决的一大难题^[1]。针对这一 难题,国内外学者研究了各类抑爆材料的作用效果^[2-6],常见的抑爆介质有细水雾、粉体、惰性气体及卤 代烃等^[7-9]。细水雾主要通过汽化稀释、冷却降温等效应降低化学反应速率^[10-11],达到抑制爆炸的目 的。粉体抑爆材料的种类、粒度和热物性对甲烷抑爆效果具有较大的影响^[12-13]。钾盐、钠盐卤化物等 化学试剂被广泛应用于爆炸抑制^[14-17]。干水材料作为新型灭火剂,具有比传统粉末抑制剂更显著的抑 制效果^[18],诸多学者从干水粉体的粒径、改性剂、改性材料质量比等方面研究了其抑爆/灭火性能^[19-24]。 改性干水材料除了通过吸收热量和稀释氧气进行物理抑制外,其热解产物还可以通过在整个链式反应 中消耗 OH·、H·和O·自由基实现化学抑制^[25]。惰性气体通过稀释氧气和减弱自由基的有效碰撞次数, 减缓爆炸反应速率^[26-29]。卤代烷同样在抑制火焰传播和降低易燃气体爆炸压力方面具有较好的效果^[30-31], 研究结果表明,六氟丙烷(C₃H₂F₆)比C₃HF₇和 CHF₃表现出更好的抑制效果^[32]。

近年来,为解决单组分抑爆剂性能受限的问题,学者们开展了双组分复配惰化抑爆研究,探索了复 配种类和添加量等因素对可燃气体燃爆的抑制效果,结果表明,双组分抑制剂在抑制可燃气体爆炸过 程中起着协同作用。孟祥卿^[33]的实验结果显示,气-固两相抑制剂对甲烷具有优良的抑爆效果。Zhao等^[34] 研究了不同 N₂/多组分粉末浓度和比例抑制甲烷爆炸的机制。田志辉^[35]研究发现,CO₂与 Mg(OH)₂协 同抑制瓦斯爆炸时存在一定的耦合作用。Luo 等^[36]揭示了 ABC 粉与 CO₂之间的协同增效效应,发现 复配后的抑制效果优于单组分抑制效果的叠加。

整体而言,国内外学者针对甲烷爆炸抑制材料和技术已经开展了大量研究,揭示了其抑制甲烷爆 炸的作用规律,取得了丰硕的成果,但关于双组分抑制剂的协同抑爆机理研究还有待完善。目前对于 钾盐改性干水和 C₃H₂F₆复配抑爆剂抑制甲烷爆炸的影响还未开展系统的研究。为进一步提升抑爆材

 ^{*} 收稿日期: 2024-11-03; 修回日期: 2024-11-29
 基金项目: 国家自然科学基金(52004208, 52304252)
 作者简介: 王 涛(1988-), 男, 博士, 教授, 主要从事工业燃爆灾害防控研究. E-mail: christfer@xust.edu.cn

料作用效能,在前期研究的基础上,本工作选取单组分抑爆性能良好的碳酸钾改性干水和 C₃H₂F₆2种 典型抑制剂^[32],通过试验测试研究其复配工况在贫燃、化学当量比和富燃条件下抑制甲烷爆炸压力和 时间参数的作用规律,得到不同复配工况下的临界抑爆配比,结合理论分析揭示碳酸钾改性干水与 C₃H₂F₆的协同抑制机理,以期为研发高效抑爆剂和工程防护应用提供理论依据。

1 试验系统与方法

1.1 试验装置与测试流程

通过 20 L 球形爆炸试验系统测试了碳酸钾改性干水和 C₃H₂F₆ 组成的双组分复配抑制剂对甲烷爆 炸压力参数、时间参数及临界抑爆添加量等参数的影响。该设备主要由密封式爆炸罐、点火系统、配 气系统和数据采集系统(控制单元和采集单元)组成,试验装置如图1所示。



Fig. 1 Schematic diagram of the 20 L spherical explosion test system

试验过程中:首先,称取一定质量的干水材料装入粉尘仓;然后,将试验系统抽真空至25 kPa,依据 道尔顿分压定律,将预设的混合气体依次充入爆炸罐内,静置 300 s 使其均匀混合;接下来,喷入干水材 料并点火,喷粉压力设置为1 MPa,点火方式采用高压电火花点火,点火能量设定为3.6 J,点火延迟时间 和电弧维持时间均为60 ms;最后,数据采集系统自动采集爆炸压力参数。每次试验后抽真空清理残余 气体,然后利用工业吸尘器和毛巾清理罐体内壁和点火电极。每组试验进行3次重复测试,以保证试 验结果的可靠性。

1.2 试验样品与工况

本研究所用气体有高纯甲烷(CH₄)、C₃H₂F₆和高压空气,粉体为采用高速剪切搅拌法制备的碳酸钾 改性干水材料。在疏水型气相二氧化硅与去离子水的质量比为 12:100、高速搅拌转速为5 500 r/min、 搅拌时间为 300 s、碳酸钾改性剂质量分数为 10% 的条件下,制备出的干水粒径分布均匀、形态良好、 流动性佳,且未出现破裂的情况^[25]。图 2(a)为碳酸钾改性干水实物照片,图 2(b)为其显微图像。试验 工况如表 1 所示,其中: *φ*_{C3H2F6}为 C₃H₂F₆ 的体积分数,*m* 为碳酸钾改性干水的添加质量。3 种化学计量比 (*φ*=0.8, 1.0, 1.2)条件下,气-固两相抑制剂的添加量控制至完全抑制甲烷爆炸为止。





(a) Samples

(b) Microscope image图 2 碳酸钾改性干水材料

Fig. 2 Dry water modified by potassium carbonate

表 1 试验工况 Table 1 Test conditions

| Compounding ratios | $arphi_{ m C_{3}H_{2}F_{6}}/0_{0}$ | m/g | Compounding ratios | $\varphi_{ m C_{3}H_{2}F_{6}}/0_{0}$ | m/g |
|--------------------|------------------------------------|-----|--------------------|--------------------------------------|-----|
| 1%-2 g | 1 | 2 | 5%-2 g | 5 | 2 |
| 1%-4 g | 1 | 4 | 5%-4 g | 5 | 4 |
| 1%-6 g | 1 | 6 | 5%-6 g | 5 | 6 |
| 3%-2 g | 3 | 2 | 7%-2 g | 7 | 2 |
| 3%-4 g | 3 | 4 | 7%-4 g | 7 | 4 |
| 3%-6 g | 3 | 6 | 7%-6 g | 7 | 6 |

对 3 种化学计量比的甲烷/空气预混气体各进行 3 次重复试验,得到其压力-时间演化曲线,如图 3 所示。可以看出,压力峰值误差的算术平均值仅为 3.182 kPa,表明 20 L 球形爆炸试验系统的重复性良好,试验结果可靠。



图 3 甲烷/空气预混气体在 3 种化学计量比下爆燃的压力-时间演化曲线 Fig. 3 Pressure-time evolution curves of methane/air premixed gas deflagration at three equivalence ratios

2 碳酸钾改性干水-C₃H₂F₆抑制甲烷爆炸试验

2.1 爆炸压力参数

图 4 和图 5 分别给出了 3 种化学计量比下不同比例碳酸钾改性干水-C₃H₂F₆ 复配抑爆剂抑制甲烷 爆炸的最大爆炸压力(*p*_{max})和最大爆炸压力上升速率((*dp/dt*)_{max})演化曲线。当 C₃H₂F₆ 的添加量一定时, 随着碳酸钾改性干水抑制剂添加量的增加,最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率呈现明显的下降趋 势,说明与甲烷的化学计量比无关。当处于贫燃状态、碳酸钾改性干水添加量一定时,1% 和 3% 体积 分数的 C₃H₂F₆ 增大了甲烷爆炸的最大爆炸压力,呈现促爆效应。这是由于卤代烷提升热释放量的作用 大于其在甲烷爆炸链式反应进程中的阻尼作用^[32]。当气-固两相抑制剂中 C₃H₂F₆ 的体积分数为 5% 时, 抑制效果最好,碳酸钾改性干水添加量达到 6 g 时,甲烷爆炸的最大爆炸压力降低了 58.3%。随着碳酸









钾改性干水添加量的增加,甲烷爆炸的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率抑制作用并未大幅提升,说明该条件下的气-固两相抑制剂中,C₃H₂F₆起主要抑制作用。

在化学当量比条件下,随着 C₃H₂F₆体积分数的增加,甲烷爆炸的最大爆炸压力随之减小,与固相抑制剂的添加量无关。随着气-固两相抑制剂添加量的增加,甲烷爆炸的最大爆炸压力上升速率逐渐降低。当 C₃H₂F₆的体积分数为 3%、碳酸钾改性干水添加量为 6 g 时,甲烷爆炸的最大爆炸压力达到最小值 0.44 MPa,降低了 38.8%,最大爆炸压力上升速率与未添加抑爆剂相比降低了 78.7%。

当处于富燃状态时,气-固两相抑制剂表现出突出的抑制效果。在 C₃H₂F₆的体积分数为 1%、碳酸 钾改性干水添加量为 4g时,甲烷爆炸的最大爆炸压力与未添加抑爆剂时相比降低了 48.6%,最大爆炸 压力上升速率降低了 51.7%。这是由于,在富燃状态下甲烷不完全燃烧,使得气-固两相抑制剂对甲烷 爆炸的抑制效果较好,所需抑制剂较少。

2.2 爆炸时间参数

图 6 和图 7 分别给出了 3 种化学计量比条件下复配抑爆剂抑制甲烷爆炸的爆炸压力峰值时间(t_c) 和升压速率峰值时间(t_b)的分布规律。在贫燃和化学计量比条件下,甲烷爆炸的爆炸压力峰值时间和 升压速率峰值时间具有相同的变化规律。当 C₃H₂F₆ 的体积分数一定时,随着碳酸钾改性干水抑制剂添 加量的增加,爆炸压力峰值时间和升压速率峰值时间先增大后减小。在贫燃状态下,当碳酸钾改性干 水添加量一定时,体积分数为 1% 和 3% 的 C₃H₂F₆ 增强了甲烷的燃烧反应;随着 C₃H₂F₆ 的增加,氟化自 由基参与了反应,产生了抑制作用,延长了爆炸反应时间。气-固两相抑制剂中 C₃H₂F₆ 的体积分数为 5% 时,复配抑爆剂对甲烷爆炸的爆炸压力峰值时间和升压速率峰值时间的抑制效果最佳。当碳酸钾 改性干水添加量由 0 g 增加到 6 g 时,甲烷爆炸的爆炸压力峰值时间和升压速率峰值时间分别延长到 1 976.8 和 1 577 ms,极大地延长了甲烷爆炸的时间参数。



Fig. 6 Peak pressure time of methane inhibited by composite suppressants



Fig. 7 Peak pressure rising rate time of methane inhibited by composite suppressants

在化学计量比条件下,当C₃H₂F₆的体积分数一定时,甲烷爆炸的爆炸压力峰值时间随着碳酸钾改 性干水添加量的增加先增长后缩短。当C₃H₂F₆的体积分数为1%和3%时,甲烷爆炸压力峰值时间均 在碳酸钾改性干水添加量为4g时达到最大值,分别为962.1和1497.0ms,增长了669.0%和1096.7%。 当气-固两相抑制剂的配比为0%-4g、1%-4g、3%-4g时,甲烷爆炸的升压速率峰值时间达到最大值,分 别为1195.1、855.2、1333.0ms,与未添加抑爆剂时相比分别增长了713.0%、481.8%、806.8%。气-固两 相抑制剂的配比为3%-4g时表现出良好的抑制效果。

在富燃状态下,贫瘠的氧含量导致爆炸过程中甲烷不完全燃烧,少量抑爆剂就极大地延长了甲烷 爆炸时间。气-固两相抑制剂的配比为1%-4g时,甲烷爆炸压力峰值时间达到最大值1519.0 ms,与未添 加抑爆剂时相比增长了605.2%。而当配比为0%-4g时,甲烷爆炸的升压速率峰值时间达到最大值,增 长了742.9%。

2.3 临界抑爆配比

表 2 给出了碳酸钾改性干水和 C₃H₂F₆ 复配抑制剂的配比及抑爆结果,最终数据是在 3 次平行重复 试验未爆炸和 3 次平行重复试验中至少一次爆炸而取最小配比获得。贫燃状态下,气-固两相抑制剂的 抑爆配比为 5%-6 g; 化学计量比条件下,气-固两相抑制剂的抑爆配比为 3%-6 g; 富燃状态下,气-固两相 抑制剂的抑爆配比为 1%-4 g。

表3为不同配比条件下C₃H₂F₆-碳酸钾改性干水复配抑爆剂对3种化学计量比条件下的临界抑爆 量。从表3可以看出,随着甲烷体积分数的增加,其完全惰化所需的气-固两相抑制剂配比逐渐减小。 与C₃H₂F₆单独作用时相比,气-固两相抑制剂中碳酸钾改性干水的添加极大程度地提升了C₃H₂F₆的抑 制效果。

| Compounding ratio | Test results | | | |
|-------------------|--------------|---------------|---------------|--|
| Compounding ratio | φ=0.8 | <i>φ</i> =1.0 | <i>φ</i> =1.2 | |
| 1%-2 g | Exploded | Exploded | Exploded | |
| 1%-4 g | Exploded | Exploded | Exploded | |
| 1%-6 g | Exploded | Exploded | Unexploded | |
| 3%-2 g | Exploded | Exploded | Unexploded | |
| 3%-4 g | Exploded | Exploded | Unexploded | |
| 3%-6 g | Exploded | Exploded | Unexploded | |
| 5%-2 g | Exploded | Unexploded | Unexploded | |
| 5%-4 g | Exploded | Unexploded | Unexploded | |
| 5%-6 g | Exploded | Unexploded | Unexploded | |
| 7%-2 g | Unexploded | Unexploded | Unexploded | |

表 2 复配抑爆工况及抑爆结果

Table 2 Coupling inhibition conditions and the corresponding test results

表 3 抑制甲烷爆炸的临界配比

Table 3 Critical compounding ratios for methane explosion suppression

| φ | $arphi_{\mathrm{C_3H_2F_6}}$ /% | Critical compounding ratio |
|-----------|---------------------------------|----------------------------|
| 0.8 | 10 | 5%-6 g |
| 1.0 | 7 | 3%-6 g |
| 1.2 | 4 | 1%-4 g |

碳酸钾改性干水-C₃H₂F₆抑制甲烷爆炸机理分析 3

3.1 单组分抑制甲烷爆炸机理分析

甲烷-空气燃烧过程中涉及H、OH及O等活性基团的产生和消耗的基元反应。本研究中,碳酸钾 改性干水的组分为 SiO2、H2O 和 K2CO3, 在碳酸钾改性干水抑制甲烷爆炸过程中, SiO2 和去离子水并不 参与化学反应。碳酸钾热解产生大量活性基团,有效降低甲烷爆炸的链式反应进程,同时,分解产物 CO2和H2O在一定程度上也起到了窒息作用。碳酸钾的关键热解基元反应如表4所示。

| Table 4 Key elementary reactions for the pyrolysis of potassium carbonate ^[37] | | | |
|---|--------------------|--|--|
| Reactions | Indexing factor | $E_a/(\mathbf{J}\cdot\mathbf{mol}^{-1})$ | |
| KCO ₃ +H=KOH+CO ₂ | 3×10 ¹² | 70 040.2 | |
| KCO ₃ +O=KO ₂ +CO ₂ | 5×10 ¹² | 52 509.2 | |
| KHCO ₃ +KO=K ₂ CO ₃ +OH | 6×10 ¹² | 122 549.4 | |
| KHCO ₃ +KOH=K ₂ CO ₃ +H ₂ O | 3×10 ¹² | 157 569.4 | |
| KCO ₃ +KO=K ₂ CO ₃ +O | 7×10 ¹² | 87 529.3 | |
| KCO ₃ +KO ₂ =K ₂ CO ₃ +O ₂ | 1×10 ¹³ | 52 509.2 | |
| K ₂ CO ₃ +M=K ₂ O+CO ₂ +M | 5×10 ¹⁶ | 1 417 957.6 | |
| K ₂ CO ₃ +OH=KCO ₃ +KOH | 3×10 ¹⁴ | 192 547.7 | |
| K ₂ CO ₃ +O=K ₂ O ₂ +CO ₂ | 3×10 ¹⁴ | 192 547.7 | |

| | 表 4 | 碳酸钾热解的关键基元反应 ^[37] |
|---------|----------------|--|
| Table 4 | Key elementary | reactions for the pyrolysis of potassium carbonate ^[37] |

Ferguson 等^[38]、谈玲华等^[39]、Barry 等^[40] 系统分析了 $C_3H_2F_6$ 的热解过程,发现在一定温度下, $C_3H_2F_6$ 会吸收能量发生化学键断裂的化学反应。

$$CF_3CH_2CF_3 + M \to CF_3 = CHCF_2 + HF$$
(1)

$$CF_3CH_2CF_3+M \rightarrow CF_3CH_2CF_2+F$$
 (2)

$$CF_3CH_2CF_3 + M \to (CF_3)_2CH_2 + H$$
(3)

$$CF_3CH_2CF_3 + M \to CF_3CH_2 + CF_3 \tag{4}$$

$$CF_3CH_2CF_3+M \rightarrow CF_2+CFH_2CF_3$$
 (5)

$$CF_3CH_2CF_3 + OH \rightarrow (CF_3)_2CH + H_2O$$
(6)

$$CF_2 = CHCF_2 + M \rightarrow CF_2 = CH + CF_3$$
(7)

C₃H₂F₆在抑制甲烷-空气预混体系爆炸进程中,会产生大量的CF₃、CF₂和F等含氟基团,含氟基团 与甲烷爆炸过程中产生的关键自由基结合,生成HF和CO₂等稳定性物质。根据上述反应化学方程式, 总结C₃H₂F₆抑制甲烷爆炸夺取关键自由基的反应步骤为

$$CF_3CH_2CF_3+2O_2+2OH+2H \rightarrow 3CO_2+6HF$$
(8)

3.2 协同抑制甲烷爆炸机理分析

3.2.1 物理抑制作用

图 8 为碳酸钾改性干水-C₃H₂F₆协同抑制甲烷爆炸的综合作用示意图。其中,物理抑制作用主要通 过降低可燃物浓度、反应体系温度和氧的浓度来实现。C₃H₂F₆通过降低反应体系中氧气和甲烷的浓度 实现其物理抑制作用。碳酸钾改性干水材料的物理抑制作用如下:在抑爆过程中,碳酸钾改性干水材 料中的去离子水快速蒸发吸热,使反应体系降温冷却。去离子水蒸发产生的水蒸气和二氧化硅粉体有 效稀释了反应区周围的氧气,阻尼爆炸火焰的燃烧,使得自由基产生量下降,从而达到抑爆的目的。同 时,碳酸钾在甲烷爆炸的高温条件下开始分解并吸收热量,爆炸区域内热量积累速率减慢,致使火焰传 播速率和冲击波速率下降。分解产物中的 CO₂ 为惰性气体,在一定程度上降低了局部氧浓度,对爆炸



图 8 碳酸钾改性干水-C₃H₂F₆对甲烷爆炸的作用示意图

Fig. 8 Explosion inhibition mechanism of the dry water modified by potassium carbonate-C₃H₂F₆ mixtures

火焰起到窒息作用,致使爆炸反应速率降低;分解产物中的H₂O吸收周围爆炸反应区的热量,降低火焰 温度,并在吸热后形成水蒸气,再次降低爆炸反应区的氧浓度,以窒息的方式削弱火焰的发展。

3.2.2 化学抑制作用

对于钾盐粉体甲烷爆炸,钾盐粉体受热分解产生 KCO₃、KOH、OH、KO、KO₂和K₂O₂等活性基团, 这些活性基团与甲烷爆炸链式反应中产生的 H 和 OH 等自由基结合,生成 CO₂、K₂O 和 H₂O 等稳定物 质,有效降低了链式反应中关键自由基的浓度,减缓反应进程。另一方面,碳酸钾改性干水粉体与自由 基发生碰撞和吸附,降低了自由基的浓度,减缓了甲烷爆炸链式反应,对爆炸起到了化学抑制的作用。

添加 C₃H₂F₆后,含氟自由基对 H、OH、O 等活性基团的清除作用是抑制燃烧的主要因素。C₃H₂F₆ 在热解过程中会产生大量的 CF₃、CF₂、CFO、CF₂O、CHF 和 F 等含氟基团,含氟基团与 H、OH、O 等关 键自由基生成相对稳定的 HF 和 CO₂ 等产物,中断链式反应,抑制了燃烧反应。当 H、OH、O 等爆炸关 键自由基的减少速率大于生成速率时,爆炸链式反应将被终止,此时甲烷爆炸抑制成功。

4 结 论

(1)碳酸钾改性干水-C₃H₂F₆复配抑爆剂中C₃H₂F₆的体积分数一定时,甲烷爆炸的最大爆炸压力和 最大爆炸压力上升速率随着碳酸钾改性干水抑制剂添加量的增加呈现明显下降趋势。在富燃状态下, 甲烷爆炸的快速燃爆时间和持续燃烧时间随着碳酸钾改性干水和C₃H₂F₆的增加而增大。与C₃H₂F₆单 独作用相比,碳酸钾改性干水的添加极大程度地提升了C₃H₂F₆的抑制效果,为高效抑爆剂的研发提供 了参考。

(2)碳酸钾改性干水-C₃H₂F₆复配抑爆剂因其中气、固抑爆剂在甲烷燃爆进程中的耦合作用,极大 地提升了抑爆效能,对于工程防护有较高的应用价值。贫燃状态下气-固两相抑制剂的临界抑爆配比 为5%-6g,化学计量比条件下的临界抑爆配比为3%-6g,富燃状态下的临界抑爆配比为1%-4g。

(3)碳酸钾改性干水和 C₃H₂F₆ 主要通过降低可燃物浓度、降低反应体系温度和氧浓度来实现对甲烷爆炸的物理抑制。碳酸钾改性干水通过对反应体系冷却降温和降低反应区的氧浓度来阻尼甲烷爆炸链-热反应的进程。C₃H₂F₆ 通过降低反应体系中氧气和甲烷的浓度,产生物理抑制的效果。碳酸钾和 C₃H₂F₆ 热解产生大量的 KCO₃、KOH、OH 和含氟基团,与甲烷爆炸链式反应中产生的 H 和 OH 等自由基结合,生成 CO₂、K₂O、HF 和 H₂O 等较稳定的产物,降低了关键自由基的浓度,从而产生化学抑制的效果。

参考文献:

[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 J, ZHOU J M, BAI Z J, 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] FAN W P, GAO Y, ZHANG Y M, et al. Experimental studies and modeling on flame velocity in turbulent deflagration in an open tube [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 129: 291–307.
- [3] HUANG L J, WANG Y, PEI S F, et al. Effect of elevated pressure on the explosion and flammability limits of methane-air mixtures [J]. Energy, 2019, 186: 115840.
- [4] SUN X X, LU S X. On the mechanisms of flame propagation in methane-air mixtures with concentration gradient [J]. Energy, 2020, 202: 117782.
- [5] YI W, WEN X P, GUO Z D, et al. Experimental study on the propagation characteristics of hydrogen/methane/air premixed flames in a narrow channel [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(9): 6377–6387.
- [6] SKŘÍNSKÝ J, OCHODEK T, VEREŠ J, et al. The effect of low temperature on the explosion characteristics of a methane/air mixtures [J]. Energy Reports, 2022, 8(Suppl 15): 303–308.

- [7] 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 F M, NAN F, LUO Z M, et al. Research progress and development trend of gas explosion suppression materials and mechanism [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(8): 114–124.
- [8] JI H, LU R J, YANG K, et al. Experimental study on methane explosion suppression by heptafluoropropane drived modified ABC powder [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2023, 170: 623–635.
- [9] WANG T, YANG P, YI W Z, et al. Effect of obstacle shape on the deflagration characteristics of premixed LPG-air mixtures in a closed tube [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2022, 168: 248–256.
- [10] 裴蓓,李世梁,韦双明,等. N₂/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 B, LI S L, WEI S M, et al. Inhibition effect on the ignition and flame propagation characteristic of methane explosion by N₂/ultrafine water mist [J]. Journal of China University of Mining & Technology, 2023, 52(2): 329–341.
- [11] 杨克,张平,邢志祥,等. 含 NaCl 超细水雾抑制甲烷爆炸实验研究 [J]. 中国安全生产科学技术, 2019, 15(3): 86–91.
 YANG K, ZHANG P, XING Z X, et al. Experimental study on methane explosion suppression by ultrafine water mist containing NaCl additive [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2019, 15(3): 86–91.
- [12] LIU R Z, ZHANG M C, JIA B S. Application of gas explosion nanometer powder suppression material in coal mine safety [J]. Integrated Ferroelectrics, 2021, 217(1): 240–254.
- [13] 覃欣欣, 司荣军, 李润之. 抑爆剂面密度对瓦斯爆炸传播抑制效果的影响 [J]. 煤矿安全, 2016, 47(12): 168-171. QIN X X, SI R J, LI R Z. Influence of surface density of explosion suppression agent on inhibiting effect of gas explosion propagation [J]. Safety in Coal Mines, 2016, 47(12): 168-171.
- [14] LUO Z M, SUN Y L, WANG T, et al. Synergistic inhibition of H₂/CH₄ explosions by CO₂/modified KHCO₃ powder [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2023, 86: 105197.
- [15] ZHENG L G, WANG Y L, YU S J, et al. The premixed methane/air explosion inhibited by sodium bicarbonate with different particle size distributions [J]. Powder Technology, 2019, 354: 630–640.
- [16] 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]. 煤炭科学技术, 2024, 52(11): 337–345.
 JI W T, ZHANG G T, YANG S S, et al. Study on the characteristics and mechanism of inert powder inhibition of gas/coal dust compound explosion [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(11): 337–345.
- [17] YANG K, LI L K, JI H, et al. Experimental study of NaHCO₃/modified vermiculite composite powder for methane explosion suppression [J]. Fuel, 2024, 378: 132808.
- [18] CHEN J S, CHEN K, SHI W X, et al. The preparation of novel core-shell suppressor and its suppression mechanism on coal dust explosion flame [J]. Fuel, 2022, 313: 122997.
- [19] CHEN X F, FAN A, YUAN B H, et al. Renewable biomass gel reinforced core-shell dry water material as novel fire extinguishing agent [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2019, 59: 14–22.
- [20] TIAN S Y, QIN B T, MA D, et al. Suppressive effects of alkali metal salt modified dry water material on methane-air explosion [J]. Energy, 2023, 285: 129547.
- [21] LEE E, SON H, CHOI Y. Elucidating the effects of particle sizes on the fire extinguishing performance of core-shell dry water [J]. Korean Journal of Chemical Engineering, 2020, 37(10): 1642–1648.
- [22] 吴佩利. 改性干水粉体制备及灭火性能研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2022.
 WU P L. Study on preparation and fire extinguishing performance of modified dry water powder [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2022.
- [23] WANG Q H, MA C, DENG J, et al. Gas explosion suppression by ammonium dihydrogen phosphate-modified dry water powder [J]. Powder Technology, 2023, 416: 118228.
- [24] ZHENG X Z, KOU Z Z, LIU S K, et al. Preparation and properties of a new core-shell-modified gel dry-water powder [J]. Powder Technology, 2023, 422: 118493.
- [25] WANG T, YANG Z, YANG P, et al. The deflagration suppression effect of ammonium salt-modified dry water on methane-air mixtures: an experimental investigation [J]. Powder Technology, 2024, 434: 119313.
- [26] 程方明, 南凡, 肖旸, 等. CF₃I和 CO₂ 抑制甲烷-空气爆炸实验研究 [J]. 爆炸与冲击, 2022, 42(6): 065402.
 CHENG F M, NAN F, XIAO Y, et al. Experimental study on the suppression of methane-air explosion by CF₃I and CO₂ [J].

Explosion and Shock Waves, 2022, 42(6): 065402.

- [27] LIANG H, YAN X Q, SHI E H, et al. Flame evolution and pressure dynamics of premixed stoichiometric ammonia/ hydrogen/air in a closed duct [J]. Fuel, 2024, 363: 130983.
- [28] 王保. 20 L 球内惰气抑制甲烷-乙烯与空气预混爆炸特性研究 [D]. 淮南: 安徽理工大学, 2022.
 WANG B. Study on the performance of 20 L inert gas in a sphere to suppress the premixed explosion of methane-ethylene with air [D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2022.
- [29] 王燕, 林森, 李忠, 等. 惰性气体对 KHCO₃ 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 Y, LIN S, LI Z, et al. Research on synergistic effect of inert gas on methane explosion suppression performance of KHCO₃ cold aerosol [J]. Coal Science and Technology, 2021, 49(2): 145–152.
- [30] DONG Z Q, LIU L J, CHU Y Y, et al. Explosion suppression range and the minimum amount for complete suppression on methane-air explosion by heptafluoropropane [J]. Fuel, 2022, 328: 125331.
- [31] 杨克, 陈舒佳, 邢志祥, 等. 七氟丙烷与障碍物对甲烷爆炸耦合影响的试验研究 [J]. 中国矿业大学学报, 2023, 52(4): 750-760.

YANG K, CHEN S J, XING Z X, et al. Experimental study of the coupling effect of heptafluoropropane and obstacle on the methane explosion [J]. Journal of China University of Mining and Technology, 2023, 52(4): 750–760.

- [32] 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 T, DONG Z, SHENG Y H, et al. Experiment on the promoting-inhibiting effects on methane explosion by using haloalkanes [J]. Coal Science and Technology, 2024, 52(4): 265-274.
- [33] 孟祥卿. 气/固两相抑制剂的甲烷抑爆特性研究 [D]. 焦作: 河南理工大学, 2019.
 MENG X Q. Suppression characteristics of gas/solid two-phase inhibitors on methane explosion [D]. Jiaozuo: Henan Polytechnic University, 2019.
- [34] ZHAO T L, CHEN X K, LUO Z M, et al. Effect of N₂ inerting on the inhibition of methane explosions by a multicomponent powder [J]. Fuel, 2023, 337: 127203.
- [35] 田志辉. 气-固混合抑制剂对矿井瓦斯的抑爆实验研究 [D]. 西安: 西安科技大学, 2013.
 TIAN Z H. Suppressing experimental study on mine methane explosion by the gas-solid mixied inhibitors [D]. Xi'an: Xi'an University of Science and Technology, 2013.
- [36] LUO Z M, WANG T, TIAN Z H, et al. Experimental study on the suppression of gas explosion using the gas-solid suppressant of CO₂/ABC powder [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2014, 30: 17–23.
- [37] BABUSHOK V I, LINTERIS G T, HOORELBEKE P, et al. Flame inhibition by potassium-containing compounds [J]. Combustion Science and Technology, 2017, 189(12): 2039–2055.
- [38] FERGUSON J D, JOHNSON N L, KEKENES-HUSKEY P M, et al. Unimolecular rate constants for HX or DX elimination (X=F, Cl) from chemically activated CF₃CH₂Cl, C₂H₅CH₂Cl, and C₂D₅CH₂Cl: threshold energies for HF and HCl elimination [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2005, 109(20): 4540–4551.
- [39] 谈玲华, 李勤华, 冒爱琴, 等. 六氟丙烷热分解性能及机理研究 [J]. 南京理工大学学报 (自然科学版), 2010, 34(5): 691-695.
 TAN L H, LI Q H, MAO A Q, et al. Thermal decomposition properties and mechanism of hexafluoropropane [J]. Journal of Nanjing University of Science and Technology (Natural Science), 2010, 34(5): 691-695.
- [40] BARRY J, LOCKE G, SCOLLARD D, et al. 1,1,1,3,3,-pentafluorobutane (HFC-365mfc): atmospheric degradation and contribution to radiative forcing [J]. International Journal of Chemical Kinetics, 1997, 29(8): 607–617.

Coupling Inhibition Effects of Dry Water Modified by Potassium Carbonate and Hexafluoropropane on Methane Explosion

WANG Tao, MENG Fan, YI Weizhai, TIAN Xiaoyue, LI Ruikang, SU Bin, LIU Litao, LUO Zhenmin

(School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: Explosion suppression technology plays a vital role in reducing the hazardous effect of gas explosion incidents. This study aimed to investigate the explosion suppression effect of two-phase composite inhibitor mixtures of hexafluoropropane and dry water modified by potassium carbonate. The explosion pressure and time parameters of methane-air mixtures were obtained experimentally. Then the synergistic mechanisms on methane explosion suppression was analyzed theoretically. Results of the experiments shows that the combustion time of methane-air mixtures increase with the rising ratio of dry water modified by potassium carbonate in the coupled inhibitors. Dry water modified by potassium carbonate greatly enhanced the explosion suppression effect of $C_3H_2F_6$. The critical inhibition ratios of gas-solid inhibitors are 5%-6 g, 3%-6 g, and 1%-4 g for fuel-lean, stoichiometric, and fuel-rich methane-air mixtures, respectively. Moreover, the physical inhibition effects of the dilution in the premixed mixtures and the reduction in the flame temperature, as well as the chemical suppression effect, synergistically inhibit the deflagration of methane-air mixtures. In terms of the chemical inhibition, it is KCO₃, KOH, OH and fluorine-containing groups that produced by the pyrolysis of potassium carbonate and $C_3H_2F_6$ reduce the concentration of key radicals of methane explosion. The results of the work will help to providing the theoretical basis for the development of more effective explosion-suppressant and promoting the related explosion-suppressing technology.

Keywords: methane explosion; modified dry water; hexafluoropropane; explosion characteristics; inhibition mechanism