

# 爆炸极限实验系统研制及二甲醚/ HFC125 的可燃性研究

张可, 吴江涛, 高辉, 薛征欣

(西安交通大学动力工程多相流国家重点实验室, 710049, 西安)

**摘要:** 根据 ASTM E681-04 及 ANSI/ASHRAE Standard 34-2007 标准, 建立了一套全自动可燃性气体爆炸极限实验系统. 该系统实际配气比例与设定比例的误差不超过  $\pm 0.1\%$ , 配气比例的不确定度小于  $0.5\%$ . 对几种常见制冷剂的爆炸极限进行了测试, 验证了系统的准确性. 对二甲醚/HFC125 混合气体的爆炸极限进行了实验研究, 结果表明, 加入 HFC125 后二甲醚的可燃性范围减小, 当 HFC125 与二甲醚的体积比为 4.6 时达到临界抑爆点, 但 HFC125 含量较低时对二甲醚的阻燃作用不明显. 该测试结果为将二甲醚作为一种环保型制冷剂进行推广应用提供了安全参考.

**关键词:** 爆炸极限; 二甲醚; HFC125

**中图分类号:** TB663; O643.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-987X(2010)07-0028-05

## Flammability Limits Measurement System and Flammability of Dimethyl Ether/HFC125

ZHANG Ke, WU Jiangtao, GAO Hui, XUE Zhengxin

(State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** A fully automated system for testing the flammability limits of vapor and gases was established according to ASTM E681-04 and ANSI/ASHRAE Standard 34-2007. The measurement system consists of a vacuum unit, a mixing chamber, a humidity control, a combustion chamber and the control software. The deviation between the absolute ratio by volume and the setting value is less than  $\pm 0.1\%$ , and the uncertainty of the mixed ratio is below  $0.5\%$ . The reliability of the system was verified by comparing experimental data of several common refrigerants. The flammability limits of dimethyl ether/HFC125 mixtures were determined. The results show that the flammability range of the mixture decreases with the increase of HFC125, and there is a critical explosion suppression point at a volume ratio of 4.6(HFC125) : 1. However, the inert effect of HFC125 with lower content is not obvious. The test result is of great value for the application of dimethyl ether as a green refrigerant.

**Keywords:** flammability limit; dimethyl ether; HFC125

爆炸极限是描述可燃气体危险性的重要指标. 目前国际上尚无统一的测量可燃性气体爆炸极限的标准, 对于常压下的测试, 国外主要有美国的 ASTM E681 标准和德国工业标准 DIN 51649, 国内也有 GB/T 12474-90 标准. 各标准的不同主要在于

爆炸容器的尺寸以及与之相应的点火条件. ASTM 标准使用 5 L 的球形玻璃烧瓶, DIN 标准使用直径为 60 mm、长度为 300 mm 的玻璃管, 国标使用直径为 60 mm、长度为 1 400 mm 的玻璃管. 1992 年, 美国采暖、制冷与空调工程师协会对 ASTM E681 标

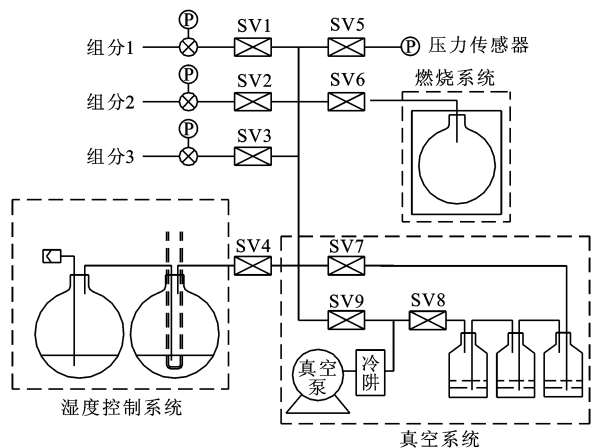
准进行了修订,针对卤代烃类难燃气体提出使用 12 L 球形玻璃烧瓶作为爆炸容器。

二甲醚是一种性能优良的基本化工原料,作为一种比较理想的发动机替代燃料,二甲醚已经被广泛研究和应用,本课题组也曾对二甲醚的热物性做了详细和全面的研究<sup>[1]</sup>。二甲醚的臭氧层破坏潜能(ODP)和全球变暖潜能(GWP)均为 0,是一种潜在的环保型替代制冷剂。本课题组对二甲醚作为替代制冷剂的应用进行了研究<sup>[2-4]</sup>,并申请了多项专利<sup>[5-6]</sup>。与 HC290、HC600a 等 HCs 环保型制冷工质类似,二甲醚容易燃烧,且可燃性范围较宽,安全问题成为制约二甲醚应用的重要原因。二甲醚一般与其他制冷剂组成混合工质应用,HFC125 是常用的阻燃型制冷工质,其热力学性质与二甲醚比较接近,可与二甲醚组成混合工质。通过对文献的调研,发现二甲醚/HFC125 混合气体的爆炸极限数据还未见公开报道,因此本文对其燃烧爆炸性能进行了实验研究,为二甲醚/HFC125 混合制冷剂的应用提供了数据基础。

## 1 爆炸极限测试系统

课题组曾开发出能够测试各种可燃性气体爆炸极限的实验系统<sup>[4,7-8]</sup>,但是该系统实验时需要大量的手工操作,不能实现自动化测试。由于本文主要研究制冷剂气体的可燃性,因此在已有的经验基础上,根据 ASTM E681-04 及 ANSI/ASHRAE Standard 34-2007 标准设计了一套全自动可燃性气体爆炸极限实验系统,可测试单组分气体、二元及三元混合气体在空气中的爆炸极限。本文研制的实验系统也可用于煤矿瓦斯、城镇燃气、化学化工等领域防爆的研究。图 1 是爆炸极限实验系统图,系统由燃烧系统、真空系统、配气系统、空气湿度控制系统以及自动化控制软件组成。

燃烧系统由爆炸容器、点火系统、磁力搅拌器和恒温箱组成。图 2 是爆炸容器结构图。根据 ASTM 标准,爆炸容器使用约 12 L 的硅硼酸盐球形玻璃烧瓶。可燃性气体与空气混合物的点火采用电火花放电的点火方式,使用电压为 15 kV、最大通过电流为 30 mA 的变压器作为点火电源,点火能量约为 10 J,点火时间为 0.4 s。点火电极为直径 1 mm 的钨丝,电极间距为 6.4 mm,置于距瓶底 1/3 处,电极支撑杆为直径 3 mm 的不锈钢杆,使用环氧树脂将其封于直径为 8 mm 的玻璃管中。为保证可燃性气体与空气均匀混合,参照标准中的尺寸制作了磁力搅拌



SV1~SV9:电磁阀

图 1 爆炸极限实验系统图

器,搅拌器放置在玻璃烧瓶底部。为了研究可燃性气体在不同温度下的爆炸极限,将烧瓶置于专门制作的恒温箱中,使得本系统可以测试可燃性气体从室温至 150 ℃ 的爆炸极限,恒温箱使用 PT100 铂电阻测温,恒温箱的温度稳定性和均匀度均优于  $\pm 3$  ℃。可燃性气体与空气混合物发生剧烈爆炸时,会从烧瓶中释放出大量气体,如不及时泄压,可能会损坏恒温箱和烧瓶,因此在恒温箱侧面开一活门,在燃烧气体释放的同时,该活门可以自动打开。恒温箱前门面板安装了观察窗,观察窗为聚碳酸脂材料,透过观察窗可以看到整个烧瓶内的燃烧情况。

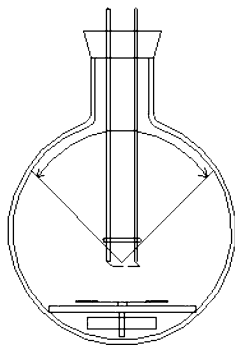


图 2 爆炸容器结构图

真空系统由真空泵、冷阱、废气过滤系统组成。实验前先对爆炸容器及管路进行抽真空,抽至约 50 Pa 后开始实验,停止抽真空后容器在 10 min 内压力变化小于 100 Pa。点火结束后,先对爆炸容器进行抽真空,然后使用干空气对容器吹扫 3 次。由于 HFCs 制冷剂燃烧生成的 HF 具有很强的腐蚀性,因此燃烧结束后将燃烧产物先通过 3 个装有稀碱液的玻璃瓶。但是,这样同时会将大量水蒸气抽入真空泵中,影响真空泵的性能,因此在真空泵前加一冷

阱,由液氮进行冷却,可对真空泵进行保护。

本文设计的配气系统可配制单组分气体、二元及三元混合气体与空气的混合物。图 1 中 SV1~SV9 为电磁阀,被测气体组分经过减压阀减压后,根据设定值由电磁阀控制依次加入爆炸容器。配气根据理想气体分压定律,通过测量加入气体各组分的压力比,得出混合气体中各组分的体积比。配气使用的压力传感器精度为 0.1%,在实验中,实际得到的配气比例与设定比例的误差一般不超过 0.1%。实验前需要对压力传感器进行标定,以保证实际配制得到的混合气体中各组分比例的测量误差不超过  $\pm 0.5\%$ 。

ANSI/ASHRAE Standard 34-2007 标准中要求将空气的湿度控制在每克空气中含有 0.008 8 g 水蒸气,相当于 23 ℃ 时空气的相对湿度为 50%。本文参照 ASTM E681 中给出的湿度控制方法,将空气通过两个 22 L 装有饱和硝酸钙溶液的球形玻璃烧瓶,使用恒温浴将硝酸钙溶液维持在 21 ℃,即可保证达到标准中的湿度。

实验系统由测试软件完全自动化控制,图 3 是自动化软件截图。软件使用 Microsoft Visual C++ 开发,运行于 Windows 操作系统。实验前只需要输入各可燃性气体与空气的体积比,即可自动完成气体的配比和混合。

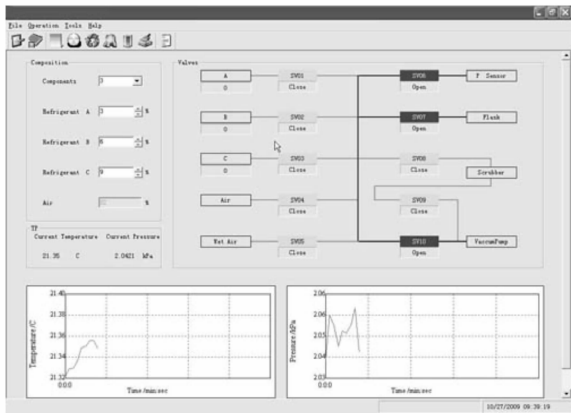


图 3 自动化软件截图

## 2 实验系统检验

为验证本系统的可靠性和准确度,对几种常用可燃性制冷剂及二甲醚的爆炸极限进行了测试。混合气体是否可燃根据目测观察的方法判断,气体点燃后,火焰向上传播的同时向外扩散至玻璃瓶内壁面。由于燃烧过程非常短暂,在可燃的上下限附近约能持续 1 s,因此在实验中需要对燃烧过程进行

CCD 摄像,通过对 CCD 摄像的逐帧回放判断是否可燃。图 4 是燃烧的 CCD 照片。根据图 2 中标出的夹角判断气体是否点燃,若图中点火中心位置到燃烧最大边界连线间的夹角大于 90 ℃,表明混合气体可燃。可燃性气体在上下限附近燃烧时,燃烧一般比较平稳,有时会伴随轻微的爆炸声。

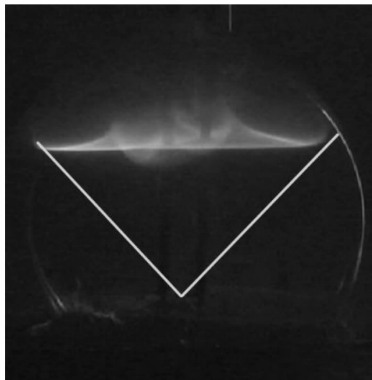


图 4 燃烧的 CCD 照片

表 1 为使用本系统测试得到的几种常见可燃制冷剂爆炸极限,测试温度为 23 ℃,在不同的测量时间内,本地大气压约在 95~97 kPa 之间波动。将实验结果与国外文献测试结果进行了比较,发现 HFC152a、HC600a、HFC32 的爆炸极限与文献值非常接近,证明了本系统实验结果的可靠性。

二甲醚可燃上限的实验结果与文献值有一定的差异,利用课题组以前的实验系统所测得的上限值为 17.3%,与本次实验结果相差 4.7%。在本次实验中,发现二甲醚在可燃性上限附近很大一个区间内燃烧时均产生淡蓝色的火焰,且火焰的颜色非常浅,以至于上限值不容易确定。根据实验现象推断,可能是由于二甲醚在接近可燃性上限燃烧时压力变化较小,而以前的可燃性实验系统是以压力变化为判断依据的,所以导致测得的上限值偏低。

表 1 部分可燃性气体爆炸极限实验结果

| 可燃性气体   | $\varphi/\%$ |                           |           |
|---------|--------------|---------------------------|-----------|
|         | 实验值          | 文献值                       | 偏差        |
| HFC152a | 4.42~17.60   | 4.32~17.35 <sup>[9]</sup> | 0.10~0.25 |
| HC600a  | 1.78~8.50    | 1.80~8.40 <sup>[10]</sup> | 0.02~0.10 |
| HFC32   | 13.7~27.2    | 13.0~27.0 <sup>[11]</sup> | 0.7~0.2   |
| 二甲醚     | 3.42~21.00   | 3.30~26.20 <sup>[9]</sup> | 0.12~5.20 |
|         |              | 3.83~17.30 <sup>[4]</sup> | 0.40~3.70 |

### 3 二甲醚与 R125 混合物的实验结果

HCs 制冷剂是性能优良的环保型制冷剂,是替代 R22 的理想工质,然而 HCs 气体的易燃性限制了其推广使用.在实际使用中,HCs 制冷剂经常与一定比例的 HFCs 阻燃剂配制成混合工质使用,以减小其可燃性带来的危险.目前,广泛应用的 HFCs 阻燃剂主要有 HFC134a、HFC125 和 HFC227ea,在本课题组申请的专利中<sup>[5]</sup>,提出了由 HFC125、二甲醚等组成的混合制冷剂.为研究 HFC125 对二甲醚燃烧性能的影响,本文对二甲醚与 HFC125 混合气体的可燃性进行了实验研究.

图 5 是加入 HFC125 后二甲醚的爆炸极限,从图中可以看出,加入 HFC125 后,二甲醚的可燃性范围明显缩小,但 HFC125 含量较低时对二甲醚的抑爆作用比较有限.当 HFC125 与二甲醚的体积比  $\gamma$  达到 4.6 时,混合气体达到了临界抑爆点. HFC125 的加入明显降低了二甲醚的爆炸上限,但与  $N_2$ 、 $CO_2$  等惰性气体有所不同,当向可燃性气体中加入  $N_2$  和  $CO_2$  后,可燃性气体的爆炸下限基本保持不变<sup>[12-13]</sup>,而向二甲醚中加入 HFC125 后,二甲醚的爆炸下限也有所降低,这与阻燃剂的阻燃机理有关.

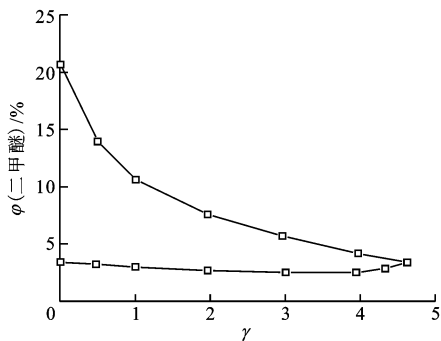


图 5 加入 HFC125 后二甲醚的爆炸极限

$N_2$ 、 $CO_2$  是纯粹的惰性气体,在起阻燃作用时不会发生化学反应,而 HFCs 阻燃剂在起阻燃作用时,有可能与可燃性气体或空气发生化学反应,从而影响可燃性气体的可燃范围.实际上,常用的 HFCs 阻燃剂并不是完全不可燃的,如 HFC134a 在富氧条件下会发生燃烧,或在常压下当温度达到  $280\text{ }^{\circ}\text{C}$  时在空气中可达到临界抑爆点,或在常温条件下当压力增大到一定程度时也会燃烧<sup>[14]</sup>,甚至全部不可燃的 HCFCs 制冷剂气体在一定条件下也可能发生燃烧<sup>[15]</sup>,如 HCFC22 处于常温 and  $34.5\text{ kPa}$  时,当其在空气中的体积分数达到  $65\%$  时也会燃烧.因此,

必须正确认识 HFCs 阻燃剂的作用,了解其阻燃范围,避免可能发生的危险事故.

### 4 结 论

根据 ASTM E681 - 04 及 ANSI/ASHRAE Standard 34-2007 标准,建立了一套全自动可燃性气体爆炸极限实验系统.该系统主要用于制冷剂的爆炸极限研究,同时也可用于煤矿瓦斯、城镇燃气、化学化工等领域的可燃性研究.通过新研制的实验系统对二甲醚与 HFC125 混合气体的爆炸极限进行了实验研究,了解了 HFC125 对二甲醚可燃性的影响.从实验结果来看,随着在混合气体中体积比的提高,HFC125 能有效减小二甲醚的可燃范围,但 HFC125 含量较低时对二甲醚的抑爆作用比较有限.本文的测试结果为将二甲醚作为环保型制冷剂进行安全应用提供了数据参考.

#### 参考文献:

- [1] 吴江涛. 高精度流体热物性测试实验系统的研制及二甲醚热物理性质的研究 [D]. 西安:西安交通大学能源与动力工程学院, 2003.
- [2] 毕胜山,陈强,吴江涛,等. 空调制冷剂 R1270/R227ea/DME 的热力学性能分析 [J]. 华北电力大学学报, 2009,36(3):6-9.  
BI Shengshan, CHEN Qiang, WU Jiangtao, et al. Thermodynamic analysis of the refrigerant mixture R1270/R227ea/DME [J]. Journal of North China Electric Power University, 2009,36(3):6-9.
- [3] 何茂刚,李铁辰,刘志刚. 二甲醚作为冰箱制冷剂的实验研究 [J]. 西安交通大学学报, 2004,38(3):221-225.  
HE Maogang, LI Tiechen, LIU Zhigang. Experimental study on the refrigerators with refrigerant dimethyl ether [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2004, 38(3):221-225.
- [4] 陈欣,毕胜山,吴江涛. 二甲醚、甲烷及二甲醚甲烷混合物的爆炸极限实验研究 [J]. 工程热物理学报, 2009,30(8):1267-1270.  
CHEN Xin, BI Shengshan, WU Jiangtao. The explosion limit of dimethyl ether, methane and their mixtures [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2009,30(8):1267-1270.
- [5] 吴江涛,毕胜山,陈强,等. 一种含 DME 的环保混合制冷剂: 中国,101381596A [P]. 2009-03-11.
- [6] 毕胜山,吴江涛,陈强,等. 一种空调用环保混合制冷剂: 中国, 101381595A [P]. 2009-03-11.

- [7] 鞠飙,何茂刚,刘志刚. 可燃性混合工质制冷剂的爆炸极限研究 [J]. 工程热物理学报, 2000, 21(6): 680-682.
- JU Biao, HE Maogang, LIU Zhigang. Theoretical and experimental studies on explosion limits of flammable mixed refrigerants [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2000, 21(6): 680-682.
- [8] 刘志刚,吴江涛,褚英杰. 制冷剂 HFC32/HFC125/HFC152a 的热力学性能分析 [J]. 西安交通大学学报, 2005, 39(1): 1-5.
- LIU Zhigang, WU Jiangtao, CHU Yingjie. Thermodynamic analysis of the refrigerant mixture HFC32/HFC125/HFC152a [J]. Journal of Xi'an Jiaotong University, 2005, 39(1): 1-5.
- [9] KONDO S, TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, et al. A study on flammability limits of fuel mixtures [J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 155(3): 440-448.
- [10] KONDO S, TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, et al. Flammability limits of multi-fluorinated compounds [J]. Fire Safety Journal, 2006, 41(1): 46-56.
- [11] GROSSHANDLER W L, DONNELLY M K, WOM-ELDORF C. Flammability measurements of difluoromethane [J]. Journal of Heat Transfer, 2000, 122(1): 92-98.
- [12] KONDO S, TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, et al. Extended Le Chatelier's formula and nitrogen dilution effect on the flammability limits [J]. Fire Safety Journal, 2006, 41(5): 406-417.
- [13] KONDO S, TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, et al. Extended Le Chatelier's formula for carbon dioxide dilution effect on flammability limits [J]. Journal of Hazardous Materials, 2006, 138(1): 1-8.
- [14] DIETLEN S, HIERONYMUS H, PLEWINSKY B, et al. Explosion behavior of the 'non-flammable' CFC substitute 1, 1, 1, 2-tetrafluoroethane (R134a) [J]. Chemical Engineering and Processing, 1995, 34(3): 141-149.
- [15] SAND J R, ANDRJESEKI D L. Combustibility of chlorodifluoromethane [J]. ASHRAE Journal, 1982, 24(5): 38-40.

(编辑 荆树蓉)