

主编 邓立三

主审 闫国起 苗 瑜

李金陆 刘道栓

气体检测与计量

QITI JIANCE YU JILIANG



黄河水利出版社

气体检测与计量

主 编 邓立三
主 审 闫国起 苗 瑜
李金陆 刘道栓

黄河水利出版社

· 郑州 ·

内 容 提 要

本书介绍了气体检测基础知识、气体检测的量值溯源和传递、气体传感器技术以及气体检测仪器。在气体传感器技术中主要介绍了半导体型、催化燃烧型、电化学型、离子化检测型、热导型、红外线吸收型和顺磁型传感器技术；在气体检测仪器中介绍了可燃气体检测报警器、催化燃烧式甲烷测定器、光干涉式甲烷测定器、热导式氢分析器、催化燃烧型氢气检测仪、一氧化碳检测报警器、六氟化硫检漏仪、二氧化硫气体检测仪、硫化氢气体检测仪、化学发光法氮氧化物分析仪、甲醛气体检测仪、氧化锆氧分析器、原电池法气体氧分析器、电化学氧测定仪、顺磁式氧分析器、烟气分析仪、汽车排放气体测试仪、呼出气体酒精含量探测器。

本书可供城市燃气、石油、化工、煤炭、冶金、质检等行业中从事气体检测计量及气体检测仪器制造、检定、校准、维修的人员阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

气体检测与计量/邓立三主编. —郑州:黄河水利出版社,
2009.11
ISBN 978 - 7 - 80734 - 738 - 5

I. 气… II. 邓… III. ①气体 - 检测②气体分析 - 计量
IV. O659 TB99

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 189960 号

出 版 社:黄河水利出版社

地址:河南省郑州市顺河路黄委会综合楼 14 层 邮政编码:450003

发行单位:黄河水利出版社

发行部电话:0371- 66026940、66020550、66028024、66022620(传真)

E-mail: hhsclchs@126.com

承印单位:黄河水利委员会印刷厂

开本:787 mm × 1 092 mm 1/16

印张:18.75

字数:433 千字

版次:2009 年 11 月第 1 版

印数:1—1 300

印次:2009 年 11 月第 1 次印刷

定价:55.00 元

前 言

目前,随着我国经济的飞速发展,城市化进程日益加快,人民生活条件得到充分改善,城市燃气迅速推广和普及,个人汽车拥有量急剧增加,形成对石油、化工、煤炭、冶金、能源和原材料的大量需求。人们在充分享受现代化舒适生活的同时,也正在饱尝大量的安全事故和环境恶化的苦果,煤矿瓦斯爆炸、天然气井喷、城市燃气泄漏爆炸、大气环境的破坏、汽车废气的污染、化学有毒有害气体的中毒、酒后驾车的交通事故、进入密闭空间的人员窒息等事故不断发生,每年发生的特别重大安全事故数和因安全事故死亡的人数之多,令人触目惊心。石油、化工、煤矿、道路交通、建筑、能源、危险化学品等领域安全事故的频繁发生,给人民群众的生命与财产造成了重大的损失。造成如此众多事故的原因有很多,造成事故的媒介也有很多,如液体、气体、粉尘等,本书仅讨论气体的检测与计量。开展气体安全检测与监控技术研究,全面提高我国气体安全检测与监控的科学技术水平,对有效减少事故隐患,预防和控制重特大事故的发生,遏制群死群伤和重大经济损失,以及保障国家经济与社会的可持续发展具有重大现实意义。

气体检测仪表种类繁多,涉及的学科和专业面较广,是一门多学科交叉的技术性科学,内容非常广泛。本书较系统地阐述了气体检测与计量所涉及的基本理论、技术原理、计量检定方法,主要介绍了气体检测基础知识、气体检测的量值溯源和传递、气体传感器技术和各类检测报警仪器,对各类气体的基本特性、化学计量基础、配气装置和测量不确定度评定也进行了简要介绍。在介绍气体检测技术时,本书没有介绍气相色谱仪,也没有介绍粉尘的检测知识。本书可以作为城市燃气、石油、化工、煤炭等领域的气体检测计量、质检中心气体报警仪器检定和报警仪器生产单位的培训教材。

本书由河南省质量技术监督局苗瑜高级工程师提出选题、郑州燃气集团邓立三高级工程师担任主编。郑州燃气集团闫国起高级工程师、李金陆高级工程师、刘道栓高级工程师和河南省质量技术监督局苗瑜高级工程师担任本书主审,并提出了许多有益的建议和意见。本书编写过程中,参考了国内多位专家教授的相关著作、文章及研究报告,还得到了河南省计量测试学会王颖华、河南省燃气协会彭皖民和崔亚惠等同仁的大力支持,以及河南汉威电子股份有限公司及省内从事气体检测工作广大同仁的帮助,在此一并表示衷心感谢!

由于作者水平有限,且编写时间紧迫,本书难免有不完善或错误之处,真诚欢迎广大读者提出宝贵意见,批评指正。

邓立三
2009年7月

目 录

前 言

第一章 气体检测基础知识	(1)
第一节 概述	(1)
第二节 可燃气体介绍	(4)
第三节 有毒有害气体介绍	(17)
第四节 化学计量基础	(31)
第五节 气体检测报警仪器分类	(37)
第二章 气体检测的量值溯源和传递	(39)
第一节 概述	(39)
第二节 气体标准物质制备	(43)
第三节 气体标准物质应用	(63)
第四节 气体检测的量值溯源和传递	(70)
第五节 气体检测测量不确定度评定	(79)
第三章 气体传感器技术	(86)
第一节 概述	(86)
第二节 半导体型气体传感器	(92)
第三节 催化燃烧型气体传感器	(100)
第四节 电化学型气体传感器	(106)
第五节 离子化检测型气体传感器	(113)
第六节 热导型气体传感器	(120)
第七节 红外线吸收型传感器	(128)
第八节 顺磁型气体传感器	(140)
第四章 可燃气体检测	(149)
第一节 概述	(149)
第二节 可燃气体检测报警器	(150)
第三节 催化燃烧式甲烷测定器	(154)
第四节 光干涉式甲烷测定器	(159)
第五节 热导式氢分析器	(169)
第六节 催化燃烧型氢气检测仪	(174)
第五章 有毒有害气体检测	(176)
第一节 概述	(176)
第二节 一氧化碳、二氧化碳红外线气体分析器	(176)
第三节 一氧化碳检测报警器	(183)
第四节 六氟化硫检漏仪	(188)

第五节 二氧化硫气体检测仪 (193)

第六节 硫化氢气体检测仪 (196)

第七节 化学发光法氮氧化物分析仪 (202)

第八节 甲醛气体检测仪 (208)

第六章 其他气体检测 (214)

第一节 概述 (214)

第二节 氧化锆氧分析器 (215)

第三节 原电池法气体氧分析器 (225)

第四节 电化学氧测定仪 (232)

第五节 顺磁式氧分析器 (237)

第六节 烟气分析仪 (242)

第七节 汽车排放气体测试仪 (250)

第八节 呼出气体酒精含量探测器 (261)

附表 1 气体安全知识一览表 (267)

附表 2 工作场所空气中化学物质容许浓度 (273)

附表 3 常见可燃气体爆炸极限 (286)

附表 4 常见气体的物理性质 (287)

参考文献 (289)

第一章 气体检测基础知识

第一节 概 述

随着石油、化工、煤炭、冶金等工业快速发展,人民生活条件得到充分改善,与此同时,伴随着工业生产而产生的各种各样有毒有害气体也迅速增加,造成的气体中毒事故也不断增多,对人民的生命财产安全和生存环境构成很大威胁。城市燃气的普及同样伴随着燃烧爆炸事故的不断增加。因此,对可燃气体和有毒有害气体的检测显得尤为重要,确定有毒有害气体的种类和浓度已经成为相关行业的劳动安全和环境保护的重要内容。密闭空间(反应罐、油罐、缺乏良好通风的车间、地下管道、地下排水沟、地下储藏罐、船舱等)是需要进行有害气体检测的重要场所,任何即将进入和已经进入密闭空间进行工作的人员,都必须时刻监测工作场所的可燃气体和有毒有害气体的浓度。石油化工和其他化工企业是有毒有害气体存在较为普遍的场所,从原材料、生产过程到产品储运等各个环节都可能发生易燃易爆气体、有毒有害气体的泄漏。

煤矿是人类最早认识到需要对有毒有害气体进行检测的场所,矿井中可能遇到的有毒气体包括一氧化碳、硫化氢、氮氧化物、二氧化硫等,还包括氧气不足的情况。当然,矿井中存在的甲烷(瓦斯)可能是煤矿工人所遇到的最大威胁,由于甲烷无色无味,所以可能在不知不觉之间达到发生爆炸的浓度。当甲烷积聚到了立即爆炸的浓度,任何火源的出现,比如工人的矿灯都会引起爆炸事故。一氧化碳是矿工们关心的重要危险之一,它也由于缺乏警报特性常常会使工人处于极为危险的浓度之下,使用一些小动物,比如著名的“矿井金丝鸟”,就成为早期定量检测有毒气体无可奈何的方法。随着气体检测技术的不断进步,今天已经有很多检测仪器可以对这些有毒有害气体进行检测和监控。

氧气检测对于进入密闭空间和进入某些低于地面开放空间都十分重要,原因就在于高于空气密度的其他气体,如汽油、硫化氢等会在下方空间聚集,从而置换出空间中的氧气。氧气浓度检测要考虑到两个浓度点:氧气浓度太低会造成窒息;而超过常量的过量氧气,可能会引起燃烧或其他化学反应的加速。在正常空气中氧气的浓度大约是 20.9%,与之平衡的(超过 78%)的主要是氮气,另外还包括少量的水蒸气、一氧化碳和其他微量气体。

大气污染的主要来源是火电厂,其次是钢铁厂、水泥厂、化工厂、化肥厂。其烟气中含有 SO_2 、 NO 、 CO 等有毒有害气体。大量有毒有害气体排入大气,与大气中的 H_2O 、 O_2 发生反应,会生成硫酸、硝酸分子,是形成酸雨的主要原因。酸雨破坏了生态系统平衡,造成土壤酸化和营养成分流失、森林破坏、湖泊酸化、鱼类减少、重金属溶出,危害十分严重。

伴随工业化和城市化的进程,汽车拥有量急剧增加,有害尾气已成为城市大气污染的重要来源,它不断破坏生态环境,危害人类健康,摧毁城市形象并进而妨碍经济发展。汽

车尾气污染已成为城市乃至全球的一大公害。汽车尾气排放指各种燃油车辆排出废气的总称,它含有 100 多种不同的化合物,其中对人危害最大的有一氧化碳(CO)、碳氢化合物(HC)、氮氧化物(NO_x)、铅(Pb)的化合物及碳的颗粒物,它们都是污染环境、伤害人体健康的致癌物质,对城市环境及整个自然生态系统造成极大的破坏,成为威胁人类生存的杀手。因此,汽车排放气体的检测也是亟待解决的课题。

甲醛是一种重要的化工原料和有机溶剂,是制造油漆、塑料、橡胶、染料等的原料。目前,应用于家庭装修的材料中不可避免地含有甲醛。另外,甲醛作为消毒剂、防腐剂、熏蒸剂等也普遍存在于人们的身边,严重危害着人们的健康。甲醛是一种毒性很大的气体,在我国有毒化学品优先控制名单上,甲醛高居第二位。甲醛已经被世界卫生组织确定为致癌和致畸形物质,是公认的变态反应源,也是潜在的强致突变物之一。甲醛对人体呼吸道黏膜和皮肤有强烈的刺激作用,吸入过量的甲醛可导致流泪、流涕、咳嗽等症状,并引发呼吸道疾病。长期接触甲醛常会引起呼吸道疾病、鼻炎癌、结肠癌、月经紊乱、白血病、智力和记忆力下降等,对儿童、孕妇、老人的伤害更为严重。目前,由甲醛造成的室内空气、大气环境和食品污染已引起了人们的高度关注。

在社会飞速发展的同时,各种行驶车辆急剧增加,酒后驾驶造成的交通事故频频发生,在许多国家,车祸已成为第一位意外死亡原因。据事故调查统计,50% ~ 60% 的车祸与饮酒有关。加强对酒后驾驶的查处,是当前减少由酒后驾驶造成的恶性交通事故的重要途径之一,呼出气体酒精检测是现今有效实用的一种技术手段。

随着测量技术、电子技术和计算机技术的发展,我们已经有了各种各样检测和监测气体种类和浓度的方法,但毋庸讳言,拥有一台气体检测仪器或者一套气体检测系统,并不能完成有毒有害气体和可燃气体的检测和监测的所有工作。首先,有毒有害气体和可燃气体的检测是一项复杂的系统工程,我们需要在研究和认识各种有毒有害气体的出现概率、危险性和毒性的基础上,通过确认检测方案、设定报警限度,并切实列出排除危险的应急措施,才能更好地利用各类现有的气体检测技术,确保人员及环境的安全,保证正常生产活动的顺利进行。另外,有毒有害气体的检测也是一项复杂和知识性很强的技术工作。如果对待测环境和环境中可能出现的气体种类、性质、分布、发展没有充分的了解,我们很难选择一个合适的气体监测检测仪器或系统。例如,在选购气体检测仪器的时候,仅仅说“我需要检测一氧化碳浓度”还远远不够,你还要对自己需要检测的环境有更多的了解。比如,可能发生的一氧化碳气体浓度范围和变化趋势如何? 浓度最大可能到多少? 是稳定的还是变化的? 这个环境中还有没有存在其他的气体泄漏的可能? 这些气体是什么性质的气体? 其种类和浓度是否会对这种检测方式构成干扰? 是在一个密闭的还是在一个开放的环境中?

目前,气体检测仪器品种繁多,较为常用的有可燃气体检测报警器、甲烷测定仪、氧气测定仪、一氧化碳测定仪、二氧化碳测定仪、二氧化硫测定仪、硫化氢测定仪、氮氧化物测定仪、甲醛检测仪、烟气分析仪、汽车排放气体测试仪、呼出气体酒精探测器等。虽然检测原理不尽相同,但其计量检测方法相似,气体分析仪器在环境监测、过程分析等方面得到广泛应用。随着人类在利用环境、开发环境和改造环境、发展经济等方面进一步深入,为了安全生产,防止有毒有害气体污染,控制环境污染,治理环境污染,防止环境恶化,气体

检测仪器发挥出越来越重要的作用。为了达到安全生产的目的,大量的可燃气体检测报警器等气体检测仪器得到应用,分布于企业和存在安全隐患场合的各个角落,就像一双双电子眼保护着人类的安全,使相关人员随时掌握着可燃气体泄露情况。对于可燃气体检测报警器的选择,当前使用最广泛的是催化燃烧式可燃气体检测报警器,并且可以根据使用情况选择便携式或固定式可燃气体检测报警器。生产或储存岗位长期运行的泄漏检测选用固定式可燃气体检测报警器,其他像检修检测、应急检测、进入检测和巡回检测等选用便携式(或袖珍式)可燃气体检测报警器。

对于有毒有害气体测定仪的选择也应该严格要求。首先,确认所要检测气体种类和浓度范围。每一个生产部门所遇到的气体种类都是不同的,在选择气体检测仪时就要考虑到所有可能发生的情况。其次,根据使用的场合,选择固定式还是便携式仪器。固定式仪器是在工业装置上和生产过程中使用较多的测定仪。它可以安装在特定的检测点上对特定的气体泄漏进行检测。固定式仪器一般为两体式,传感器和变送器组成的检测头安装在检测现场,电路、电源和显示报警装置组成的二次仪表安装在安全场所,用于监视。固定式仪器在工艺和技术上具有连续、长时间稳定等特点。同时,还要注意将它们安装在特定气体最可能泄漏的部位,比如,要根据气体的相对密度将传感器安装在最有效的高度等。便携式仪器操作方便,体积小,仪器采用碱性电池或充电电池供电,一般可以连续工作近12 h,随身携带非常方便。所以,这类仪器在各类工厂和卫生部门的应用越来越广泛。如果是在开放的场合使用这类仪器,可以使用随身佩戴的扩散式气体检测仪,因为它可以连续、实时、准确地显示现场的有毒有害气体的浓度。这类的新型仪器有的还配有振动警报附件,以避免在嘈杂环境中听不到声音报警。如果是进入密闭空间,比如反应罐、储料罐或容器、下水道或其他地下管道、地下设施、农业密闭粮仓、铁路罐车、船运货舱、隧道等工作场合,在人员进入之前,就必须进行检测,而且要在密闭空间外进行检测。此时,就必须选择带有内置采样泵的多气体检测仪。因为密闭空间中不同部位(上、中、下)的气体分布和气体种类有很大的不同。另外,进入密闭空间后,还要对其中的气体成分进行连续不断的检测,以避免由于人员进入、突发泄漏、温度等变化引起挥发性有机物或其他有毒有害气体的浓度变化。如果用于应急事故、检漏和巡视,应当使用泵吸式、响应时间短、灵敏度和分辨率较高的仪器,这样可以很容易并且快速地判断泄漏点的方位。

可燃气体与有毒有害气体同时存在时,应该选择复合式测定仪,并且测量时应该遵守一定的方法。例如在一个密闭空间,一般意义上可燃气体的相对密度较轻,它们大部分分布于密闭空间的上部,一氧化碳和空气的密度差不多,一般分布于密闭空间的中部,而像硫化氢等较重气体则存在于密闭空间的下部。同时,氧气浓度也是必须检测的种类之一。另外,如果考虑到罐内可能的有机物质的挥发和泄漏,就需要一个可以检测有机气体的检测仪。因此,一个完整的密闭空间气体检测仪应当是一个具有内置泵吸功能,以便可以非接触、分部位检测;具有多气体检测功能,以便检测不同空间分布的危险气体,包括无机气体和有机气体;具有氧检测功能,防止缺氧或富氧;体积小,不影响工人工作的便携式仪器。只有这样才能保证进入密闭空间的工作人员的绝对安全。

对于煤矿的瓦斯,石油化工企业的硫化氢、一氧化碳以及城市燃气中的天然气、人工煤气,要想准确知道其浓度或含量,必须借助于检测仪器,而检测仪器的准确性需要通过

标准气体和配气装置进行量值传递。本书将重点介绍化学计量基础、气体传感器技术、气体检测仪器的检定校准等有关内容。

第二节 可燃气体介绍

一、可燃气体爆炸与燃烧基本概念

爆炸:爆炸是指物质从一种状态,经过物理或化学变化,突然变成另外一种状态,并放出巨大的能量的过程。急剧释放的能量,将使周围的物体遭受猛烈的冲击和破坏。

爆炸下限:爆炸下限是指可燃气体、蒸气或粉尘与空气组成的混合物,遇点火源产生爆炸的最低浓度。

可燃性气体的浓度过低或过高是没有危险的,它只有与空气形成混合气或更确切地说遇到氧气形成一定比例的混合气才会发生燃烧或爆炸,燃烧是伴有发光发热的激烈氧化反应。

发生燃烧(即在点燃后,火焰会由燃点开始扩散)必须符合四个条件:气体中必须含有适量的助燃物(氧气)、适量的可燃物(燃气等)、点火源以及足够能量维持的火链反应。这四个条件一般被称为“火四边体”。如果这四个其中的任何一个没有或不足,燃烧都不可能发生。“火四边体”包括:

- (1)可燃物(气体:燃气等;液体:酒精、汽油、煤油、柴油等;固体:粉尘、纤维粉尘等)。
- (2)助燃物(氧气)。
- (3)点火源(包括明火、电气火花、机械火花、静电火花、高温、化学反应、光能等)。
- (4)能量维持的火链反应。

可燃气体燃烧可以分为两类:一类是扩散燃烧,即挥发的或从设备中喷出、泄漏的可燃气,遇到点火源混合燃烧;另一类是可燃气体与空气混合着火燃烧,这种燃烧反应激烈而速度快,一般会产生巨大的压力和声响,又称之为爆炸。

燃烧与爆炸没有严格的区分。有关权威部门和专家已经对目前发现的可燃气体作了燃烧爆炸分析,制定出了可燃气体的爆炸极限。可燃气体可以发生燃烧的最低体积浓度称为燃烧下限(LFL; Lower Flammable Limit)。空气混合物中可燃气体可能被点燃而后爆炸的最低体积浓度称为爆炸下限(LEL; Lower Explosive Limit)。可以看出,燃烧下限 LFL 和爆炸下限 LEL 两者在定义上并不完全相同,但在实际应用上为方便,可以不加区分,互相替代使用。不同的可燃物有不同的 LFL/LEL,低于 LFL/LEL 的气体或蒸气,由于对氧气的比例太低,不可能发生燃烧和爆炸。

大多数的可燃气体或蒸气还具有一个高限体积浓度,在此浓度值之上,可燃气体也不会发生燃烧和爆炸。燃烧上限(UFL; Upper Flammable Limit)是蒸气和气体在空气中支持燃烧的最大体积浓度。在表述上,它与爆炸上限(UEL; Upper Explosive Limit)通常也不加区分。高于 UFL/UEL 时,因为蒸气或气体同氧气的浓度比例太大,或者说由于氧气不足,以至于无法反应使燃烧扩散,也不会发生爆炸和燃烧。LEL 和 UEL 的关系如图 1-1 所示。

在 LFL/LEL 和 UFL/UEL 之间的差值就是可以燃烧或爆炸的浓度区间。如果符合燃

烧或爆炸的条件,在此浓度区间内的可燃气体或蒸气就会发生燃烧或爆炸。

低于下限,混合气中的可燃气体的含量不足,不能引起燃烧或爆炸;高于上限,混合气中的氧气的含量不足,也不能引起燃烧或爆炸。另外,可燃气体的燃烧或爆炸还与气体的压力、温度、点火能量等因素有关。爆炸极限一般用体积百分比浓度表示。

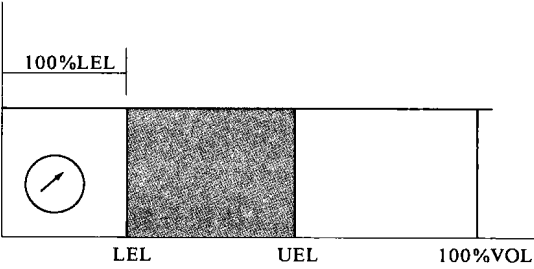


图 1-1 LEL 与 UEL 的关系

二、可燃气体爆炸理论

广义地讲,爆炸可分为核爆炸、物理爆炸和化学爆炸。化学爆炸是反应速度非常快的化学反应。爆炸性混合物,是指两种或两种以上组分组成的爆炸性物质,其组成一是可燃物(还原剂),二是助燃物(氧化剂),这种物质的爆炸实际上是一种化合反应,但少数也含有分解反应。这类爆炸主要包括:混合炸药的爆炸,可燃气体、蒸气及可燃粉尘与空气(或氧气)的混合物所发生的爆炸。这种爆炸实际上是一类快速燃烧反应,即动力燃烧。可燃气体与空气均匀混合,遇火源即发生爆炸,这种混合气通常称为爆炸性混合气体。

(一)爆炸极限理论

燃烧和爆炸从化学反应的角度看并无本质区别。当混合气体燃烧时,燃烧波面上的化学反应可表示为



式中,A、B 为反应物;C、D 为产物;Q 为燃烧热。

A、B、C、D 不一定是稳定分子,也可以是原子或自由基。化学反应过程的能量变化可用图 1-2 表示。初始状态 I 的反应物(A + B)吸收活化能达到活化状态 II,即可进行反应生成终止状态 III 的产物(C + D),并释放出能量 W, $W = Q + E$,其中 E 为活化能。

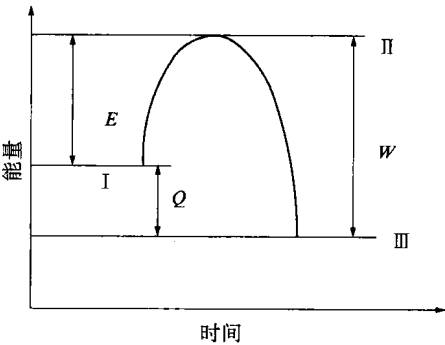


图 1-2 化学反应过程的能量变化

假定反应系统在受能源激发后,燃烧波的基本反应浓度,即反应系统单位体积的反应数为 n,则单位体积放出的能量为 nW。如果燃烧波连续不断,放出的能量将成为新反应的活化能。设活化概率为 $\alpha (\alpha \leq 1)$,则第二批单位体积内得到活化的基本反应数为 $\alpha nW/E$,放出的能量为 $\alpha nW^2/E$ 。后批分子与前批分子反应时放出的能量比 β 定义为燃烧波传播系数,即

$$\beta = \frac{\alpha nW^2/E}{nW} = \alpha \frac{W}{E} = \alpha (1 + \frac{Q}{E}) \tag{1-2}$$

对于燃烧波传播系数 β 的数值:当 $\beta < 1$ 时,表示反应系统受能源激发后,放出的热量越来越少,因而引起反应的分子数也越来越少,最后反应会终止,不能形成燃烧或爆炸。当 $\beta = 1$ 时,表示反应系统受能源激发后均衡放热,有一定数量的分子持续反应。这是决

定爆炸极限的条件(严格说, β 值略微超过 1 时才能形成爆炸)。当 $\beta > 1$ 时,表示放出的热量越来越多,引起反应的分子数也越来越多,从而形成爆炸。

在爆炸极限时, $\beta = 1$,即

$$\alpha(1 + \frac{Q}{E}) = 1 \quad (1-3)$$

假设爆炸下限 L_F (体积分数)与活化概率 α 成正比,则有 $\alpha = KL_F$, K 为比例常数。因此

$$\frac{1}{L_F} = K(1 + \frac{Q}{E}) \quad (1-4)$$

当 Q 与 E 相比 Q 非常大时,式(1-4)可以近似写成

$$\frac{1}{L_F} = K \frac{Q}{E} \quad (1-5)$$

式(1-5)近似地表示出爆炸下限 L_F 与燃烧热 Q 和活化能 E 之间的关系。如果各可燃气体的活化能接近于某一常数,则可近似得出

$$L_F Q = E/K = \text{常数} \quad (1-6)$$

式(1-6)说明爆炸下限与燃烧热近似成反比,也就是说,可燃气体分子燃烧热越大,其爆炸下限就越低。各同系物的 $L_F Q$ 都近于一个常数,表明上述结论是正确的。表 1-1 列出了一些可燃物质的燃烧热和爆炸极限,以及燃烧热和爆炸下限的乘积。本书附表 3 列出了 130 种可燃气体的爆炸极限。利用爆炸下限与燃烧热的乘积成常数的关系,可以推算同系物的爆炸下限。但此法不适用于氢、乙炔、二硫化碳等少数可燃气体爆炸下限的推算。

式(1-6)中的 L_F 是体积分数,文献数据大都为 20 °C 的测定数据; Q 则为摩尔燃烧热。对于烃类化合物,单位质量(每克)的燃烧热 q 大致相同。如果以 mg/L 为单位表示爆炸下限,则记为 L'_F ,有 $L_F = 100L'_F \times \frac{22.4}{1000M} \times \frac{273 + 20}{273}$,于是:

$$L_F = \frac{2.4L'_F}{M} \quad (1-7)$$

式中, M 为可燃气体的相对分子质量。

把式(1-7)代入式(1-6),并考虑到 $Q = Mq$,则可得到

$$2.4qL'_F = \text{常数} \quad (1-8)$$

可见,对于烃类化合物,其 L'_F 近于相同。

(二)影响爆炸极限的因素

爆炸极限不是一个固定值,它受各种外界因素的影响而变化。如果掌握了外界条件变化对爆炸极限的影响,在一定条件下测得的爆炸极限值,就有着重要的参考价值。影响爆炸极限的因素主要有以下几种。

1. 初始温度

爆炸性混合物的初始温度越高,混合物分子内能越大,燃烧反应越容易进行,则爆炸极限范围就越宽。所以,温度升高使爆炸性混合物的危险性增加。表 1-2 列出了初始温度对丙酮和煤气爆炸极限的影响。

表 1-1 可燃物质的燃烧热与爆炸极限

物质名称	$Q(\text{kJ/mol})$	$L_{\text{下}} \sim L_{\text{上}}(\%)$	$L_{\text{下}} Q$	物质名称	$Q(\text{kJ/mol})$	$L_{\text{下}} \sim L_{\text{上}}(\%)$	$L_{\text{下}} Q$
甲烷	799.1	5.0 ~ 15.0	3 995.7	乙丁醇	2 447.6	1.7 ~	4 160.9
乙烷	1 405.8	3.2 ~ 12.4	4 522.9	丙烯醇	1 715.4	2.4 ~	4 117.1
丙烷	2 025.1	2.4 ~ 9.5	4 799.0	戊醇	3 054.3	1.2 ~	3 636.9
丁烷	2 652.7	1.9 ~ 8.4	4 932.9	异戊醇	2 974.8	1.2 ~	3 569.0
异丁烷	2 635.9	1.8 ~ 8.4	4 744.7	乙醛	1 075.8	4.0 ~ 57.0	4 267.7
戊烷	3 238.4	1.4 ~ 7.8	4 531.3	巴豆醛	2 133.8	2.1 ~ 15.5	4 522.9
异戊烷	3 263.5	1.3 ~	4 309.5	糠醛	2 251.0	2.1 ~	4 727.9
己烷	3 828.4	1.3 ~ 6.9	4 786.5	三聚乙醛	3 297.0	1.3 ~	4 284.4
庚烷	4 451.8	1.0 ~ 6.0	4 451.8	甲乙醚	1 928.8	2.0 ~ 10.1	3 857.6
辛烷	5 050.1	1.0 ~	4 799.0	二乙醚	2 502.0	1.8 ~ 36.5	4 627.5
壬烷	5 661.0	0.8 ~	4 698.6	二乙烯醚	2 380.7	1.7 ~ 27.0	4 045.9
癸烷	6 250.9	0.7 ~	4 188.2	丙酮	1 652.7	2.5 ~ 12.8	4 213.3
乙烯	1 297.0	2.7 ~ 28.6	3 564.8	丁酮	2 259.4	1.8 ~ 9.5	4 087.8
丙烯	1 924.6	2.0 ~ 11.1	3 849.3	2-戊酮	2 853.5	1.5 ~ 8.1	4 422.5
丁烯	2 556.4	1.7 ~ 7.4	3 437.2	2-己酮	3 476.9	1.2 ~ 8.0	4 242.6
戊烯	3 138.0	1.6 ~	5 020.8	氰酸	644.3	5.6 ~ 40.0	3 606.6
乙炔	1 259.4	2.5 ~ 80.0	3 150.6	醋酸	786.6	4.0 ~	3 184.0
苯	3 138.0	1.4 ~ 6.8	4 426.7	甲酸甲酯	887.0	5.1 ~ 22.7	4 481.1
甲苯	3 732.1	1.3 ~ 7.8	4 740.5	甲酸乙酯	1 052.1	2.7 ~ 16.4	4 129.6
二甲苯	4 343.0	1.0 ~ 6.0	4 343.0	氢	238.5	4.0 ~ 74.2	954.0
环丙烷	1 945.6	2.4 ~ 10.4	4 569.3	一氧化碳	280.3	12.5 ~ 74.2	3 502.0
环己烷	3 661.0	1.3 ~ 8.3	4 870.2	氨	318.0	15.0 ~ 27.0	4 769.8
甲基环丙烷	4 255.1	1.2 ~	4 895.3	吡啶	2 728.0	1.8 ~ 12.4	1 932.9
松节油	5 794.8	0.8 ~	4 635.9	硝酸乙酯	1 238.5	3.8 ~	4 707.0
醋酸甲酯	1 460.2	3.2 ~ 15.6	4 602.4	亚硝酸乙酯	1 280.3	3.0 ~ 50.0	3 853.5
醋酸乙酯	2 066.9	2.2 ~ 11.4	4 506.2	环氧乙烷	1 175.7	3.0 ~ 80.0	3 527.1
醋酸丙酯	2 648.5	2.1 ~	5 430.8	二硫化碳	1 029.3	1.2 ~ 50.0	1 284.5
异醋酸丙酯	2 669.4	2.0 ~	5 338.8	硫化氢	510.4	4.3 ~ 45.5	2 196.6
醋酸丁酯	3 213.3	1.7 ~	5 464.3	氧硫化碳	548.0	11.9 ~ 28.5	6 472.6
醋酸戊酯	4 054.3	1.1 ~	4 460.1	氯甲烷	640.2	8.2 ~ 18.7	5 280.2
甲醇	623.4	6.7 ~ 36.5	4 188.2	氯乙烷	1 234.3	4.0 ~ 14.8	4 937.1
乙醇	1 234.3	3.3 ~ 18.9	4 050.1	二氯乙烯	937.2	9.7 ~ 12.8	9 091.8
丙醇	1 832.6	2.6 ~	4 673.5	溴甲烷	723.8	13.5 ~ 14.5	9 773.8
异丙醇	1 807.5	2.7 ~	4 790.7	溴乙烷	1 334.7	6.7 ~ 11.2	9 004.0
丁醇	2 447.6	1.7 ~	4 163.1				

表 1-2 初始温度对丙酮和煤气爆炸极限的影响

物质	初始温度(℃)	L_F (%)	L_U (%)
丙酮	0	4.2	8.0
	50	4.0	9.8
	100	3.2	10.0
煤气	20	5.0	13.4
	100	5.45	13.5
	200	5.05	13.8
	300	4.40	14.25
	400	4.00	14.70
	500	3.65	15.35
	600	3.35	16.40
	700	3.25	18.75

2. 初始压力

爆炸性混合物初始压力对爆炸极限影响很大。一般爆炸性混合物初始压力在增压的情况下,爆炸极限范围扩大。这是因为压力增加,分子间更为接近,碰撞几率增加,燃烧反应更容易进行,爆炸极限范围扩大。表 1-3 列出了初始压力对甲烷爆炸极限的影响。在一般情况下,随着初始压力增大,爆炸上限明显提高。在已知可燃气体中,只有一氧化碳随着初始压力的增加,爆炸极限范围缩小。

表 1-3 初始压力对甲烷爆炸极限的影响

初始压力(MPa)	L_F (%)	L_U (%)
0.1013	5.6	14.3
1.013	5.9	17.2
5.065	5.4	29.4
12.66	5.7	45.7

初始压力降低,爆炸极限范围缩小。当初始压力降至某个定值时,爆炸上、下限重合,此时的压力称为爆炸临界压力。低于爆炸临界压力的系统不爆炸。因此,在密闭容器内进行减压操作对安全有利。

3. 惰性介质或杂质

爆炸性混合物中惰性气体含量增加,其爆炸极限范围缩小。当惰性气体含量增加到某一值时,混合物不再发生爆炸。惰性气体的种类对爆炸极限的影响也不同。如甲烷、氩、氦、氮、水蒸气、二氧化碳、四氯化碳对其爆炸极限的影响依次增大。汽油、氮气、燃烧废气、二氧化碳、氟里昂-21、氟里昂-12、氟里昂-11 对其爆炸极限的影响则依次减小。

在一般情况下,爆炸性混合物中惰性气体含量增加,对其爆炸上限的影响比对爆炸下限的影响更为显著。这是因为在爆炸性混合物中,随着惰性气体含量的增加,氧的含量相对减少,而在爆炸上限浓度下氧的含量本来已经很小,故惰性气体含量稍微增加一点,即产生很大影响,使爆炸上限急剧下降。

对于爆炸性气体,水等杂质对其反应影响很大。如果无水,干燥的氯没有氧化功能;干燥的空气不能氧化钠或磷;干燥的氢氧混合物在 1 000 ℃ 时也不会产生爆炸。痕量的水会急剧加速臭氧、氯氧化物等物质的分解。少量的硫化氢会大大降低水煤气及其混合物的燃点,加速其爆炸。

4. 容器的尺寸和材质

实验表明,容器管道直径越小,爆炸极限范围越小。对同一可燃物质,管径越小,火焰传播速度越小。当管径(或火焰通道)小到一定程度时,火焰便不能通过。这一间距称为最大灭火间距,亦称为临界直径。当管径小于最大灭火间距时,火焰便不能通过而被熄灭。

容器大小对爆炸极限的影响也可以从器壁效应得到解释。燃烧是自由基进行一系列连锁反应的结果。只有自由基的产生数大于消失数时,燃烧才能继续进行。随着管道直径的减小,自由基与器壁碰撞的几率增加,有碍于新自由基的产生。当管道直径小到一定程度时,自由基消失数大于产生数,燃烧便不能继续进行。

容器材质对爆炸极限也有很大影响。如氢和氟在玻璃器皿中混合,即使在液态空气温度下,置于黑暗中也会产生爆炸。而在银制器皿中,在一般温度下才会发生反应。

5. 能量

火花能量、热表面面积、火源与混合物的接触时间等,对爆炸极限均有影响。如甲烷在电压 100 V、电流强度 1 A 的电火花作用下,无论浓度如何都不会引起爆炸。但当电流强度增加至 2 A 时,其爆炸极限为 5.9% ~ 13.6%; 3 A 时为 5.85% ~ 14.8%。对于一定浓度的爆炸性混合物,都有一个引起该混合物爆炸的最低能量。浓度不同,引爆的最低能量也不同。对于给定的爆炸性物质,各种浓度下引爆的最低能量中的最小值,称为最小引爆能量,或最小引燃能量。表 1-4 列出了部分气体的最小引爆能量。

光对爆炸极限也有影响。在黑暗中氢与氯的反应十分缓慢,在光照下则会发生连锁反应,引起爆炸。甲烷与氯的混合物,在黑暗中长时间内没有反应,但在日光照射下会发生激烈反应,两种气体比例适当则会引起爆炸。表面活性物质对某些介质也有影响。如在球形器皿中 530 ℃ 时,氢与氧无反应,但在器皿中插入石英、玻璃、铜或铁棒,则会发生爆炸。

(三) 爆炸极限的计算

1. 根据化学计量浓度近似计算

爆炸性气体完全燃烧时的化学计量浓度可以用来确定链烷烃的爆炸下限,计算公式为

$$L_{\text{下}} = 0.55c_0 \tag{1-9}$$

式中, c_0 为爆炸性气体完全燃烧时的化学计量浓度。

如果空气中氧的含量按照 20.9% 计算, c_0 的计算公式则为

$$c_0 = \frac{1}{1 + \frac{n_0}{0.209}} \times 100 = \frac{20.9}{0.209 + n_0} \tag{1-10}$$

式中, n_0 为 1 分子可燃气体完全燃烧时所需的氧分子数。

表 1-4 部分气体的最小引爆能量

气体	体积分数(%)	能量(mJ/mol)
甲烷	8.50	0.280
乙烷	4.02	0.031
丁烷	3.42	0.380
乙烯	6.52	0.016
丙烯	4.44	0.282
乙炔	7.73	0.020
甲基乙炔	4.97	0.152
丁二烯	3.67	0.170
环氧乙烷	7.72	0.105
氧化丙烯	4.97	0.190
甲醇	12.24	0.215
乙醛	7.72	0.376
丙酮	4.87	1.150
苯	2.71	0.550
甲苯	2.27	2.500
氨	21.8	0.770
氢	29.2	0.019
二硫化碳	6.52	0.015

如甲烷完全燃烧时的反应式为 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, 这里 $n_0 = 2$, 代入式(1-10), 并应用式(1-9), 可得 $L_F = 5.2$, 即甲烷爆炸下限的计算值为 5.2%, 与实验值 5.0% 相差不超过 10%。

此法除用于链烷烃以外, 也可用来估算其他有机可燃气体的爆炸下限, 但当应用于氢、乙炔, 以及含有氮、氯、硫等的有机气体时, 偏差较大, 不宜应用。

2. 由爆炸下限估算爆炸上限

常压下 25 °C 的链烷烃在空气中的爆炸上、下限有如下关系

$$L_{\text{上}} = 7.1 L_{\text{F}}^{0.56} \quad (1-11)$$

如果在爆炸上限附近不伴有冷火焰, 上式可简化为

$$L_{\text{上}} = 6.5 \sqrt{L_{\text{F}}} \quad (1-12)$$

把式(1-12)代入式(1-9), 可得

$$L_{\text{上}} = 4.8 \sqrt{c_0} \quad (1-13)$$

3. 由分子中所含碳原子数估算爆炸极限

芳香族烃类化合物的爆炸极限与化合物中所含碳原子数 n_c 有如下近似关系

$$\frac{1}{L_{\text{F}}} = 0.1347 n_c + 0.04343 \quad (1-14)$$

$$\frac{1}{L_{\pm}} = 0.013\ 37n_c + 0.051\ 51 \quad (1-15)$$

4. 根据闪点计算爆炸极限

闪点指的是在可燃液体表面形成的蒸气与空气的混合物,能引起瞬时燃烧的最低温度,爆炸下限表示的则是该混合物能引起燃烧的最低浓度,所以两者之间有一定的关系。易燃液体的爆炸下限可以应用闪点下该液体的蒸气压计算。计算公式为

$$L_{\text{下}} = 100 \times p_{\text{闪}} / p_{\text{总}} \quad (1-16)$$

式中, $p_{\text{闪}}$ 为闪点下易燃液体的蒸气压; $p_{\text{总}}$ 为混合气体的总压。

5. 多组元可燃气体混合物的爆炸极限

两组元或两组元以上可燃气体或蒸气混合物的爆炸极限,可应用各组元已知的爆炸极限按照式(1-17)求取。该式仅适用于各组元间不反应、燃烧时无催化作用的可燃气体混合物。

$$L_m = \frac{100}{\frac{V_1}{L_1} + \frac{V_2}{L_2} + \cdots + \frac{V_n}{L_n}} \quad (1-17)$$

式中, L_m 为混合气体的爆炸极限(%); L_i ($i = 1, 2, \cdots, n$) 为 i 组元的爆炸极限(%); V_i ($i = 1, 2, \cdots, n$) 为扣除空气组元后 i 组元的体积分数(%)。

6. 可燃气体与惰性气体混合物的爆炸极限

对于有惰性气体混入的多组元可燃气体混合物的爆炸极限,可应用下式计算

$$L_m = L_f \times \frac{(1 + \frac{B}{1-B}) \times 100}{100 + L_f \times \frac{B}{1-B}} \quad (1-18)$$

式中, L_m 为含惰性气体混合物的爆炸极限(%); L_f 为混合物中可燃部分的爆炸极限(%); B 为惰性气体含量(%)。

对于单组元可燃气体和惰性气体混合物的爆炸极限,也可以应用式(1-18)估算,只需该组元的爆炸极限代换式(1-18)中 L_f 即可。因为不同惰性气体的阻燃或阻爆能力不同,式(1-18)的计算结果不够准确,但仍不失为有一定参考价值。

7. 压力下爆炸极限的计算

压力升高,物质分子浓度增大,反应加速,释放的热量增多。在常压以上时,爆炸极限多数变宽。压力对爆炸范围的影响,在已知气体中,只有一氧化碳例外,其随着压力增加而爆炸范围变小。从低碳烃化合物在氧气中爆炸上限的研究结果得知,在 0.1 ~ 1.0 MPa 范围内比较准确的是以下实验公式。

$$\text{CH}_4: \quad L_{\pm} = 56.0(p - 0.9)^{0.040} \quad (1-19)$$

$$\text{C}_2\text{H}_6: \quad L_{\pm} = 52.5(p - 0.9)^{0.045} \quad (1-20)$$

$$\text{C}_3\text{H}_8: \quad L_{\pm} = 47.7(p - 0.9)^{0.042} \quad (1-21)$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: \quad L_{\pm} = 64.0(p - 0.2)^{0.083} \quad (1-22)$$

$$\text{C}_3\text{H}_6: \quad L_{\pm} = 43.5(p - 0.2)^{0.095} \quad (1-23)$$

式中, $L_{\pm}$ 为气体的爆炸上限(%); p 为大气压力(0.101 325 MPa)。