

N₂/CO₂ 协同抑制正丁烷爆炸机理研究

李言省¹, 陈金射^{1,2,3}, 李寒雪¹, 陈海燕^{1,2},

齐千宇¹, 王磊¹, 张仰敏⁴, 亓冠圣^{1,2}

(1. 山东科技大学安全与环境工程学院, 山东 青岛 266590;

2. 山东科技大学露天煤矿灾害防治与生态保护国家重点实验室, 山东, 青岛 266590;

3. 青岛市生产安全火灾事故智能控制工程中心, 山东 青岛 266590;

4. 山东鲁轻安全评价技术有限公司, 山东 济南 250101)

摘要: 正丁烷是一种用途极其广泛的低级烷烃, 它不仅是清洁、高效的能源载体, 更是现代石油化学工业的关键起始原料之一。正丁烷固有的高可燃性与易爆性, 在相关的生产、储存、运输及使用过程中构成了显著的安全挑战。为了有效降低爆炸风险, 利用多视窗气体/粉尘/液雾爆炸抑爆综合试验装置研究了正丁烷-空气混合物的爆炸过程及单一 N₂ 和 N₂/CO₂ 混合气对爆炸过程的抑制作用, 通过改变正丁烷浓度, 确定了正丁烷的最佳爆炸浓度, 并调整惰性气体比例, 得出 N₂/CO₂ 的物理化学协同抑制效果优于单一 N₂ 的物理抑制效果, 利用高速摄像机从火焰速度和火焰结构的变化进一步验证协同抑制效果的优越性。通过 Chemkin 数值模拟, 对正丁烷-空气混合物的爆炸机理及惰性气体协同抑制的抑制机理进行了研究, 结果表明, CO₂ 对反应过程中的 H 自由基和 OH 自由基有很强的抑制作用, 且影响了基元反应的最大 ROP, 为惰化正丁烷爆炸技术提供了实验依据和理论支持。

关键词: 正丁烷爆炸; 火焰传播; 爆炸抑制; 协同效应; CHEMKIN 模拟

Study on the Synergistic Inhibition Mechanism of N₂/CO₂ on n-Butane Explosion

LI Yansheng¹, CHEN Jinshe^{1,2,3}, LI Hanxue¹, CHEN Haiyan^{1,2},

QI Qianyu¹, WANG Lei¹, ZHANG Yangmin⁴, QI Guansheng^{1,2},

(1. College of Safety and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, PR China;

2. State Key Laboratory of Disaster Prevention and Ecology Protection in Open-pit Coal Mines, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, PR China;

3. Qingdao Intelligent Control Engineering Center for Production Safety Fire Accident, Qingdao 266590, Shandong, China;

4. Shandong Luqing Safety Assessment Technology Co., Ltd., Jinan 250101, Shandong, China)

*收稿日期: 2026-01-14; 修回日期: 2026-05-07;

基金项目: 国家自然科学基金 (52374215, 52374216); 山东省自然科学基金 (ZR2025MS907, ZR2023ME074)

第一作者: 李言省 (2002—), 男, 硕士研究生. 505813178@qq.com;

通信作者: 陈金射 (1985—), 男, 博士, 副教授. skd1643@sdust.edu.cn。

Abstract: N-butane is an extremely versatile low-molecular-weight alkane. It serves not only as a clean, efficient energy carrier but also as a key starting material in modern petrochemical industries. Its inherent high flammability and explosive properties pose significant safety challenges during production, storage, transportation, and use. To effectively mitigate explosion risks, a multi-viewpoint gas/dust/liquid mist explosion suppression integrated test apparatus was employed to investigate the explosion process of n-butane-air mixtures and the suppression effects of pure N₂ and N₂/CO₂ mixtures on this process. By varying n-butane concentrations, the optimal explosive concentration was determined. Subsequently, different concentrations of nitrogen and varying mixtures of nitrogen/carbon dioxide were introduced. As the proportion of carbon dioxide increased, the maximum explosion pressure, maximum pressure rise rate, and explosion index of the n-butane-air mixture all decreased progressively. The time to reach peak pressure and the time to reach maximum pressure rise rate were progressively delayed. Adjusting the inert gas ratio revealed that the physicochemical synergistic suppression effect of N₂/CO₂ outperformed the physical suppression effect of N₂ alone. High-speed camera analysis of changes in flame velocity and structure further validated the superiority of this synergistic suppression effect. It was concluded that the physicochemical synergistic suppression effect of N₂/CO₂ outperforms the physical suppression effect of pure N₂. Furthermore, the chemical reaction kinetics of n-butane-air premixed gas under varying conditions was investigated via Chemkin numerical simulation software. The results demonstrate that as the proportion of CO₂ in the inert gas mixture increases, the sensitivity of explosion pressure gradually diminishes, and the explosion reaction rate decreases substantially. In comparison to pure N₂, CO₂ exhibits a stronger synergistic physicochemical inhibitory effect on H radicals and OH radicals during the reaction process. Moreover, it modulates the maximum reaction rate (ROP) of elementary reactions, thereby effectively suppressing the explosion reaction of n-butane premixed gas. This provides experimental evidence and theoretical support for inhibiting n-butane explosion technology.

Key words: N-Butane explosion; Flame propagation; Explosion suppression; Synergistic effect; CHEMKIN simulation

1 引言

近年来, 伴随全球能源需求的持续增长与工业化进程的深入, 正丁烷的市场规模呈现出显著扩张态势。正丁烷 (C₄H₁₀) 作为一种重要的直链烷烃化合物, 因其具有较高的热值、较低的毒性以及广泛的工业应用, 在能源与化工领域扮演着关键角色。然而, 正丁烷的高挥发性使其在环境温度下极易形成易燃蒸气-空气混合物, 其固有的高可燃性与易爆性, 在相关的生产、储存、运输及使用过程中构成了显著的安全挑战另一方面, 丁烷气罐因遭受机械撞击或暴露于异常升高的环境温度下而引发泄漏的事件时有发生记录, 此类事故常伴随严重的人员伤亡后果, 这种市场增长与频繁发生的爆炸事故形成了尖锐矛盾。此类安全问题已成为制约该行业可持续发展的关键瓶颈。

目前防止可燃气体爆炸的措施有很多种, 抑爆是一种相对积极有效的防爆措施。国内外部分学者采用惰性气体进行了可燃气体的抑爆研究^[1-3]。Wang 等、张等及 Li 等^[4-6]研究了不同 N₂/CO₂ 比例对甲烷-空气混合物爆炸压力及爆炸极限的影响。Wei 等^[7]与 Gao 等^[8]通过实验对比了氩/氮/二氧化碳混合气体对氢气-空气混合物受限燃烧过程的影响。结果表明, 随着惰性气体含量的增加, 冲击波逐渐减弱或消失。二氧化碳因其较高的比热容, 更能有效降低反应速率和火焰传播速度。Li 等^[9]研究了 CO₂ 对 H₂ 与空气混合物中不稳定火焰传播的影响, 发现随着 CO₂ 添加量的增加, 流体动力学不稳定性的不稳定效应逐渐减弱。Li 等^[10]获得了不同当量比下氩气、氙气、氮气和二氧化碳稀释的氢/氧混合物的爆炸特性。由于其相对强烈的第三体效应, 二氧化碳是缓解游离氢气云爆炸最有效的气体。Zhong 等^[11]和 Gant 等^[12]的研究表明, 二氧化碳能显著抑制甲烷爆炸, 展现出作为惰性抑制剂的显著效能。罗等^[13]比较了氮气和二氧化碳对液化石油气 (LPG) 的惰化与抑爆效能, 结论指出二氧化碳在 LPG 抑爆性能方面优于氮气。刘等^[14]研究了 N₂ 和 CO₂ 在高温高压条件下对 CH₄/C₂H₆/C₃H₈ 混合物的爆炸抑制效果, 结论表明在所有初始条件下, CO₂ 始终展现出显著优于 N₂ 的惰化效果。Azatyan 等

[15]通过数值模拟研究了多种添加剂 (N_2 、 CO_2 、 H_2O) 对 H_2 与空气混合物层流燃烧速度的影响。模拟结果表明, 三种添加剂均显著抑制层流燃烧速度, 尤其在富混合物条件下效果显著, 主要归因于热效应与化学效应的协同作用。Li 等人[16]采用球形容器, 在环境初始条件下实验研究了富氢丙烷-空气混合物的爆炸行为。其测量结果量化了不同混合物组分下最大爆炸压力及最大压力上升速率。这些研究证实, 惰性气体爆炸抑制作为成熟的防爆措施, 能有效降低反应速率和火焰传播速度。值得注意的是, 现有惰化研究主要集中于氢气-空气混合物、甲烷及液化石油气 (LPG), 尽管对于液化石油气 (LPG) 的抑爆材料开发与丁烷的燃烧机理已有较多研究, 但前者侧重于针对多组分混合物, 后者多聚焦于稳态燃烧工况的反应动力学模拟, 均未能系统揭示正丁烷在突发性爆炸瞬态条件下的压力演化规律、火焰传播行为及爆炸指数变化特性, 正丁烷作为化工原料的相关研究多聚焦基础燃烧特性或单一惰性气体抑爆, 尚未系统揭示 N_2/CO_2 混合体系对正丁烷爆炸的协同抑制机理, 亟待深入探索。

反应机理研究通过阐明燃烧过程中关键基元反应、自由基演化和能量传递途径, 为在微观分子层面分析可燃气体的燃烧行为提供了理论基础。是实现对其宏观燃烧特性进行精确预测与调控的关键。Gao 等人[17]采用 CHEMKIN 18.1 软件中的一维自由传播火焰反应器, 模拟了 CHF_3 与 C_2HF_5 对 H_2 -空气混合物爆炸特性的影响。数值模拟结果表明, 这两种抑制剂均能有效降低反应体系中关键自由基的摩尔浓度, 从而抑制爆炸反应的进行。Rajpara 等人[18]通过数值模拟与实验相结合的方法, 研究了富氢甲烷的燃烧特性。研究表明氢掺混可形成“宽而短”的火焰形态。计算流体力学进展为诸多复杂燃烧现象提供了理性理论解释。例如杨等[19]阐明了特定当量比下封闭管道内氢燃烧中郁金香形火焰的形成机制、关键影响因素及其畸变现象。Hu 等人[20]运用 CHEMKIN-PRO 软件模拟烷烃气体爆炸过程, 重点分析关键自由基反应与基本反应。研究发现羟基自由基对乙烷爆炸的贡献远大于对丙烷和甲烷爆炸的贡献。Zhou 等[21]通过数值模拟开发了一种融合湍流、物种传输及精细化学反应机制的爆炸模型。该模型准确预测了氢气在液化石油气/二甲醚混合物中的爆炸促进动力学。研究表明, 氢气通过引发关键基本反应并改变流场结构, 显著增强了 LPG/DME 混合物的爆炸超压、火焰传播速度及热危害性。Su 等[22]采用 ReaxFF 分子动力学模拟与基于 CHEMKIN 的化学动力学模拟相结合的方法, 揭示了抑制剂 C_2HF_5 抑制乙烯-空气预混爆炸呈现浓度依赖的双重机制。刘等[23]采用 CFD 数值模拟软件 FLACS, 对长直管道内添加 CO_2 、 N_2 和水蒸气抑制甲烷爆炸的超压及振荡过程进行了三维仿真分析。结果表明三种添加气体都能有效抑制爆炸超压的振荡, 其压力振幅和振荡频率均随添加气体体积分数的增加而减小。Liu 等人[24]通过实验与数值模拟相结合的方法, 系统研究了球形氢/氧预混火焰的传播特性。其工作在不同当量比 (ER) 和初始压力条件下, 测定了层流燃烧速度 (LBV) 和临界火焰半径。Lee 等人[25, 26]的实验与计算工作表明, 向 H_2 /空气混合物火焰中掺入氦气可显著降低火焰温度与层流燃烧速度 (LBV), 从而提升火焰的安全性。上述研究证实, 全球众多学者已对各类气体的燃烧与爆炸过程进行模拟分析。但现有研究主要集中于氢气-空气混合物、甲烷及液化石油气/二甲醚混合物的动力学行为与火焰演化规律, 对正丁烷的爆炸特性及抑制机制研究尚显不足。

综上所述, 大量研究致力于不同惰性气体的抑爆效果研究及抑爆机理模拟分析, 但正丁烷的爆炸抑制技术, 特别是利用惰性混合气体实现协同抑制的系统性研究则相对匮乏, 且正丁烷抑爆机理的模拟分析方面缺乏深入探究。为此, 本文利用 N_2/CO_2 混合气体协同抑制正丁烷的爆炸过程, 并采用 CHEMKIN 进行模拟研究, 揭示了单一 N_2 和 N_2/CO_2 混合抑爆的机理差异, 以防范正丁烷在生产工艺中潜在的爆炸风险, 具有显著的工程应用价值和重要的安全实践意义。

2 实验思路

2.1 实验设备

实验采用多视窗气体/粉尘/液雾爆炸抑爆综合试验装置进行, 如图 1 所示。该实验装置主要包括

20L 球形容器、温度控制系统、真空系统、爆炸参数同步采集处理系统、精密能量点火装置、精密配气系统和高速摄像机。

其中，压力传感器的量程为 0~4MPa，精度为±0.25%FS。温度控制系统用于自动实现不同的实验温度，实现爆炸罐体的恒温控制，实验初始温度为室温~150℃，可控精度 0.5℃。真空系统配置抗爆炸冲击过滤器，防止燃烧爆炸产物堵塞管路，污染配气系统。真空范围为 0~100kPa，采用旋片式真空泵。爆炸参数同步采集处理系统配置 4 通道数据采集系统，设定控制参数，试验装置按设定参数自动抽真空、自动将粉尘、可燃气体、可燃液体样品配入 20L 爆炸容器、自动点火自动采集爆炸参数并存储到数据文件。精密配气系统采用分压法精密比例配气，配置独立的精密配气压力传感器及阀门。精密能量点火装置中点火电极位于球形容器的几何中心，点火时通过电火花实现的，电压为 15KV，点火持续时间为 300ms。高速摄像机的采集频率为每秒 5000 帧。

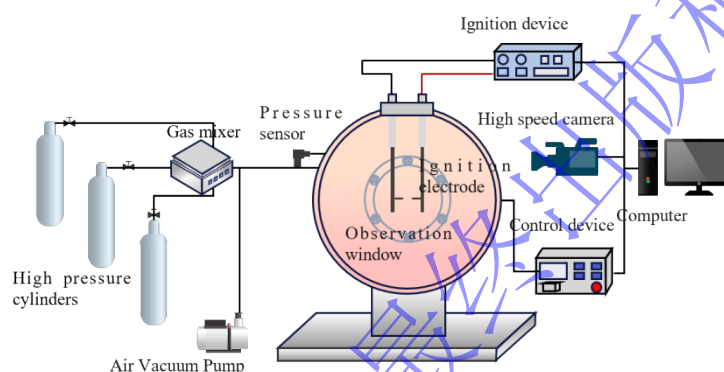


图 1 多视窗气体/粉尘/液雾爆炸抑爆综合试验装置

Fig. 1 Multi-window gas/dust/liquid mist explosion suppression integrated test facility

2.2 实验步骤

在室温和大气压的初始条件下，首先使用真空泵抽空容器，在容器中空气被完全抽出后，根据道尔顿分压定律，将正丁烷和惰性气体引入容器中。待混合物均匀分布后，点燃混合物，采用高速摄像机拍摄混合物爆炸产生的火焰图像。实验结束后，再抽真空三次，为下一次实验提供更准确的实验环境。为了使误差最小化，每个工作条件重复不少于三次。

2.3 实验内容

实验首先分别测试了浓度为 3.4%、3.6%、3.8%、4%、4.2% 正丁烷的爆炸特性和火焰传播特性。然后在加入 3.8% 浓度的正丁烷的条件下，研究了添加 5%、10%、15%、20% 浓度 N_2 对正丁烷爆炸特性和火焰传播特性的影响。最后在加入相同浓度正丁烷的条件下，研究了加入 10% N_2 和 5% CO_2 、7.5% N_2 和 7.5% CO_2 、5% N_2 和 10% CO_2 以及 15% CO_2 时正丁烷爆炸特性的变化。每次实验结束后，通过爆炸参数同步采集处理系统得到爆炸产生的最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率，并通过下式计算其爆炸指数，式中 K 为爆炸指数。

$$K = \left(\frac{dp}{dt} \right)_m \times V^{\frac{1}{3}}$$

2.4 模型选择

化学反应过程中的详细反应步骤无法从实验中获得。因此，使用 CHEMKIN-Pro 软件求解了本文中的简化机理、简化机理的验证和产量 (ROP) 分析，为系统研究正丁烷的化学反应动力学，根据不同的研究目标，分别采用了一维预混火焰模型与零维均质反应器模型进行计算。采用零维均质定容反

应器模型进行压力敏感性分析，模型假设空间内组分与温度均匀分布，忽略输运过程，模拟理想化的密闭爆炸过程。采用一维预混火焰速度求解器计算关键自由基的生成速率（ROP）与主要参与物质分析，该模型耦合了详细化学反应机理与多组分输运特性。

本次模拟初始条件设置为 1 atm 和 1200 K，针对正丁烷-空气混合气体爆炸，选用 USC Mech II（University of Southern California Mechanism II）详细反应机理，该机理包含 111 种组分、784 个基元反应，可精准描述 C1~C4 烷烃的氧化、燃烧及爆炸反应过程。

一维预混层流火焰模型是燃烧研究中的一种理想化模型，它假设火焰在无限大平面上沿法向方向一维传播，燃料和氧化剂在反应前已充分混合，层流火焰速度是这种预混火焰的一个关键参数，它代表了火焰面相对于未燃气体的传播速度，反映了燃料-氧化剂混合物在特定条件下的化学反应速率和热释放特性。通过在不同惰性气体条件下，模拟正丁烷和惰性气体混合物的燃烧过程，得到了燃烧反应过程中自由基 H 和 OH 的摩尔分数变化规律。

3 实验结果与结论

3.1 爆炸特性分析

爆炸压力是爆炸强度最直观的表现。本文对几个关键参数进行了分析，包括峰值压力、最大压力上升速率、峰值压力到达时间、最大压力上升速率到达时间。

表 1 不同浓度下正丁烷的最大爆炸压力

Table 1 Maximum explosion pressure of n-butane at different concentrations

浓度/%	最大爆炸压力/MPa
3.4	0.780
3.6	0.824
3.8	0.841
4.0	0.821
4.2	0.751

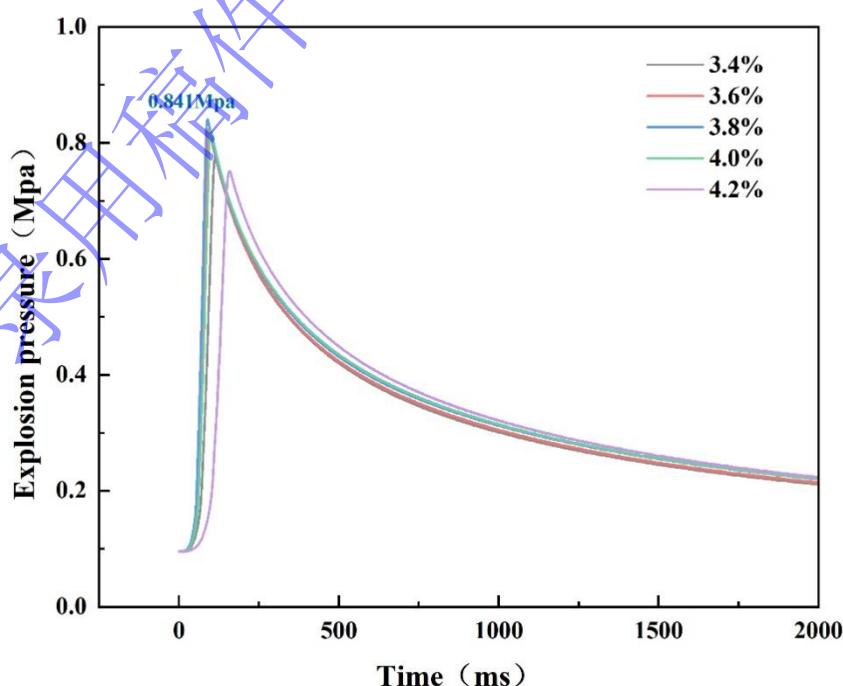


图 2 不同浓度正丁烷-空气混合物的爆炸压力曲线

Fig. 2 Explosion pressure curves for n-butane-air mixtures at different concentrations

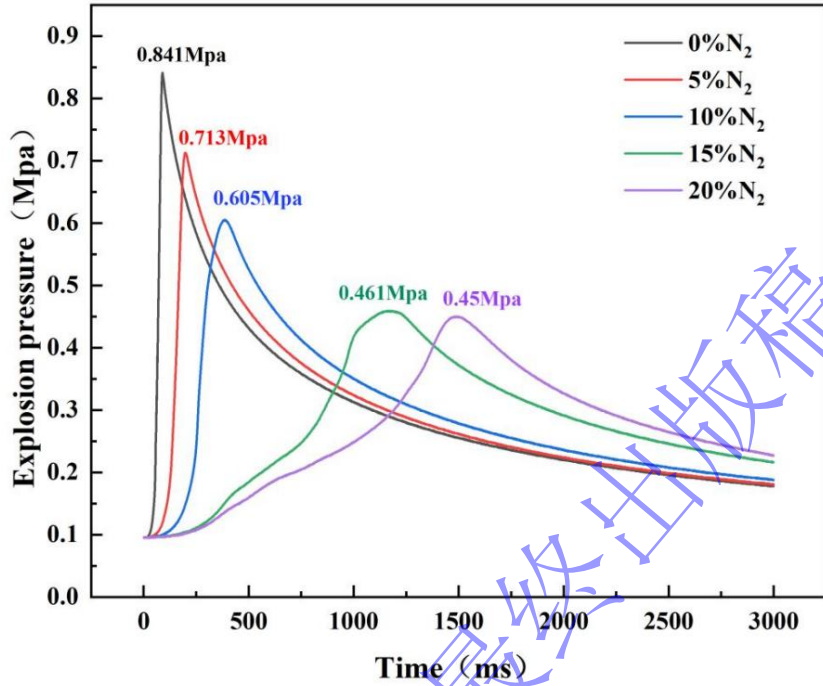


图 3 不同浓度 N₂ 下正丁烷-空气混合物的爆炸压力曲线

Fig. 3 Explosion pressure curves of n-butane-air mixtures at different N₂ concentrations

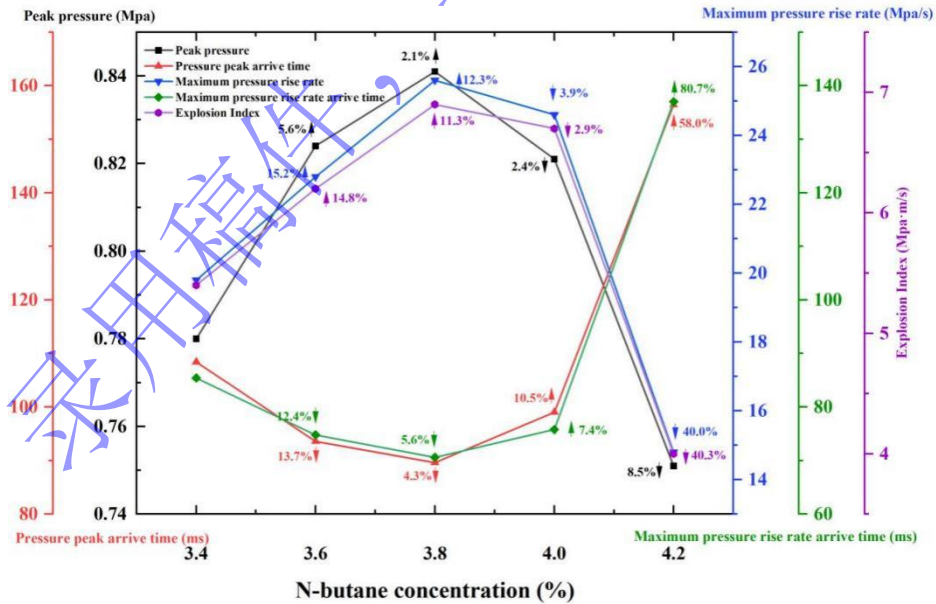


图 4 不同浓度正丁烷-空气混合物的最大爆炸压力、最大压力上升速率、压力峰值到达时间、最大压力上升速率到达时间和爆炸指数

Fig. 4 Maximum explosion pressure, maximum pressure rise rate, pressure peak arrive time, maximum pressure rise rate arrive time, and explosion index for n-butane-air mixtures at different concentrations

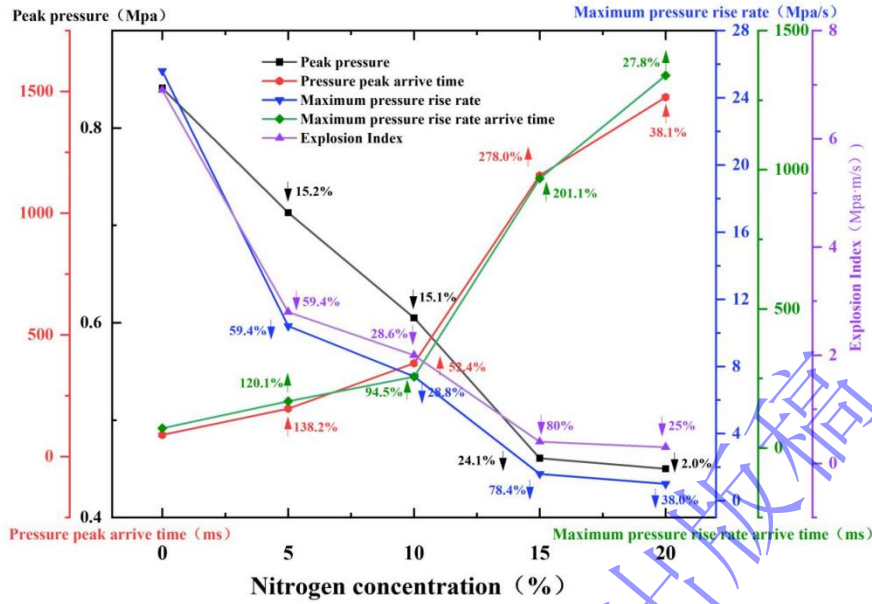


图 5 不同 N_2 浓度下正丁烷-空气混合物的最大爆炸压力、最大压力上升速率、压力峰值到达时间、最大压力上升速率到达时间和爆炸指数

Fig.5 Maximum explosion pressure, maximum pressure rise rate, pressure peak arrive time, maximum pressure rise rate arrive time, and explosion index of n-butane-air mixtures at different N_2 concentrations

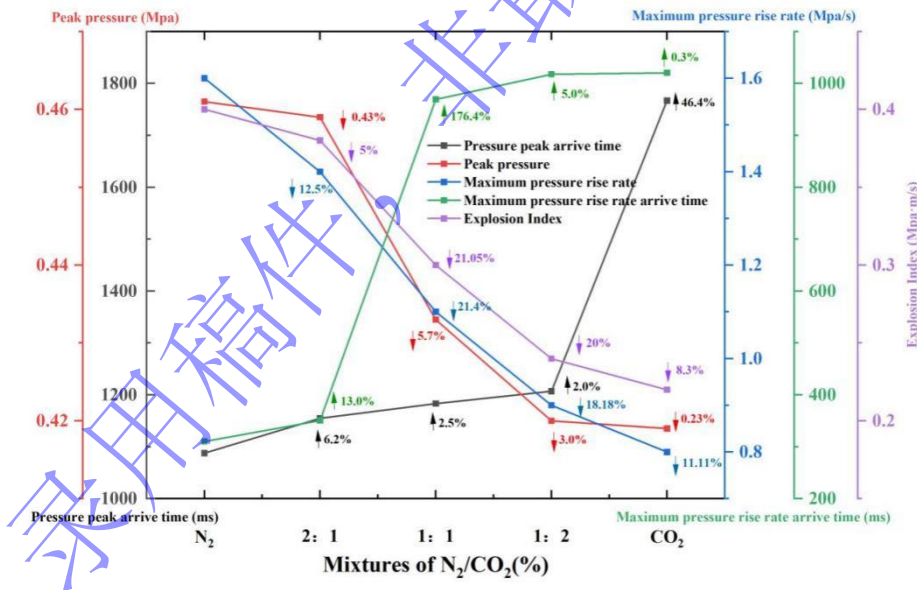


图 6 不同掺混浓度下正丁烷-空气混合物的最大爆炸压力、最大压力上升速率、压力峰值到达时间、最大压力上升速率到达时间和爆炸指数

Fig. 6 Maximum explosion pressure, maximum pressure rise rate, pressure peak arrive time, maximum pressure rise rate arrive time, and explosion index of n-butane-air mixtures at different blending concentrations

在加入 3.8%浓度的正丁烷的条件下，本文研究了常温常压下惰性气体以 0%、5%、10%、15%、20%的比例加入对正丁烷-空气混合物爆炸特性的影响。图 2 显示了不同浓度正丁烷-空气混合物的爆炸压力曲线，由爆炸曲线可以得到最大爆炸压力、最大压力上升速率、压力峰值到达时间和爆炸指数等特征参数，随着正丁烷浓度的增加，最大爆炸压力先上升后下降，当浓度

为 3.8% 时，正丁烷的最大爆炸压力达到最大值 0.841 MPa，因此可得 3.8% 是正丁烷的最佳爆炸浓度，并围绕该浓度的正丁烷进行抑爆研究，图 3、图 4、图 5、图 6 中的正丁烷浓度均为 3.8%。

图 3 展示了不同惰性气体比例下正丁烷-空气混合物的爆炸压力曲线。根据图 3，点火后爆炸过程经历三个阶段：缓慢升压阶段、快速升压阶段和缓慢降压阶段^[27]。惰性气体加入降低了爆炸压力，延迟了压力峰值到达时间，且随着惰性气体添加量的增加，其抑制效果更为显著^[28]。

图 4 显示了不同浓度正丁烷-空气混合物的爆炸特征参数，当正丁烷浓度为 3.8% 时，最大压力上升速率及爆炸指数达到最大值，压力峰值到达时间及最大压力上升速率到达时间到达最低点，这些特征参数随正丁烷浓度增加的变化进一步验证了 3.8% 是正丁烷的最佳爆炸浓度。

图 5 显示了不同惰性气体比例下正丁烷-空气混合物的爆炸特征参数，随着惰性气体比例的增加，峰值压力和最大压力上升速率以及爆炸指数逐渐降低，而峰值压力到达时间和最大爆炸压力上升速率到达时间逐渐增加。图 6 显示了不同惰性气体混合浓度下正丁烷-空气混合物的爆炸特征参数，在惰性气体浓度均为 15% 时，单一 N₂ 影响下的最大爆炸压力为 0.461 MPa，而 7.5% N₂ 和 7.5% CO₂ 混合气体影响下的最大爆炸压力为 0.433 MPa，且相比于对比单一 N₂ 抑制下的最大爆炸压力的降低幅度，不同体积分数单一 N₂ 影响下的降低幅度为 15.2%、15.1%、24.1%、2.0%，混合气体的抑制下的最大爆炸压力的降低幅度为 17.8%、18.2%、25.8%、25.3%，压力抑制幅度显著优于单一 N₂ 抑制条件。相较于单一 N₂ 仅依靠物理稀释与惰化作用，N₂ 与 CO₂ 混合气体在抑爆过程中表现出明显的协同效应，抑爆能力明显优于单一 N₂ 抑制体系。

3.2 火焰传播特性

由于压力和火焰是相互加强的，探索压力和火焰对火焰速度的影响也是抑制爆炸有效性的一个切实的证明。在本文中，火焰的平均传播速度是基于从点火时刻到火焰到达窗口边缘的时间来计算的。

火焰结构与其传播速度存在内在联系。当球形火焰传播时，其拉伸速率降低，导致结构不稳定性增加，最终使火焰分裂成蜂窝状结构。这种蜂窝结构增加了火焰表面积，增强了燃料与氧化剂的接触，从而加速火焰传播速度^[29]。因此，研究火焰结构的变化至关重要。本研究在火焰结构分析中选取三个关键时刻（T1、T2、T3）进行分析：初始时刻（T1）、火焰抵达窗口中点时刻（T2）、火焰接触窗口边缘时刻（T3），T1 为缓慢升压阶段，T2 为快速升压阶段，T3 为峰值压力阶段，选择这三个时刻契合球形火焰的传播规律和爆炸压力的动态变化特征，且兼顾了实验观测的可操作性、数据的可比性和抑爆效果的梯度分析需求。

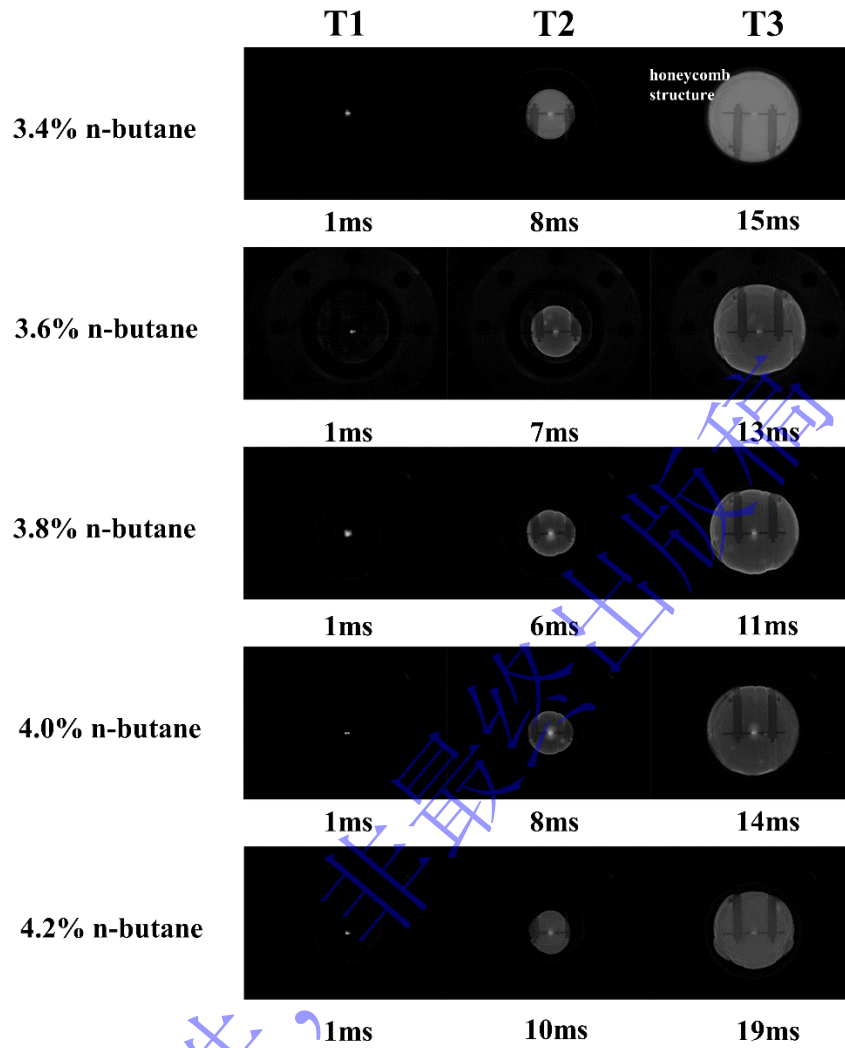


图 7 不同浓度的正丁烷火焰图像

Fig.7 Flame images of n-butane at different concentrations

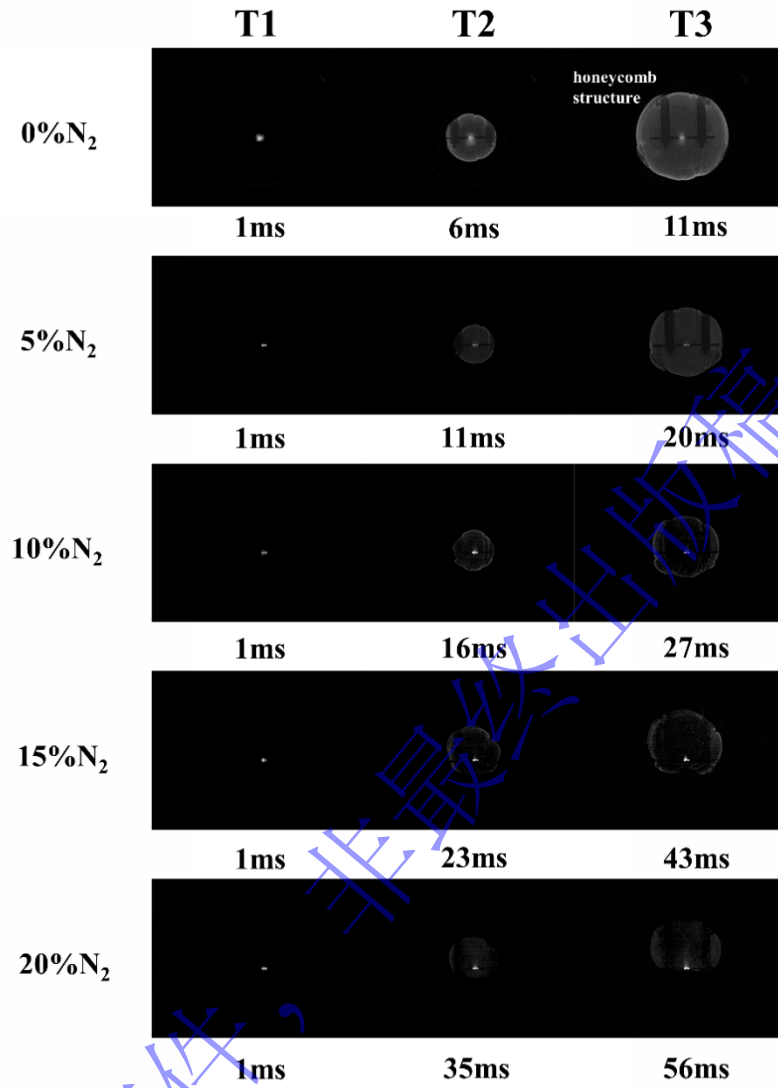


图 8 不同浓度 N₂ 下的正丁烷火焰图像

Fig. 8 Flame images of n-butane under different concentrations of N₂

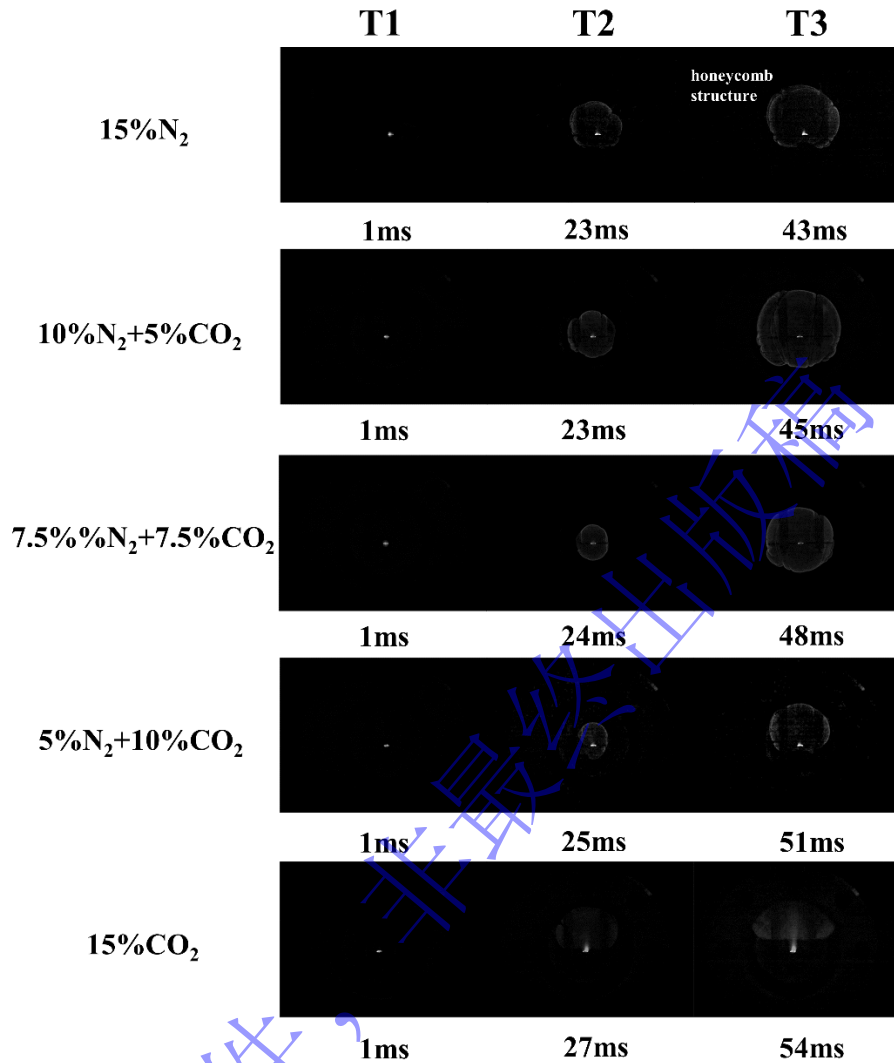


图9 不同浓度惰性混合气体下的正丁烷火焰图像

Fig. 9 Flame images of n-butane under different concentrations of inert mixture gas

图7展示了不同浓度正丁烷爆炸过程中的火焰图像。蜂窝状结构主要由流体动力学不稳定性 and 扩散-热不稳定性共同引发^[30]。如图所示，随着正丁烷浓度逐渐升高，火焰抵达窗口边缘所需时间先缩短后延长。当正丁烷体积分数为3.8%时，火焰顶部的蜂窝结构最为显著。

图8显示了不同浓度的 N_2 对正丁烷爆炸时的火焰图像的影响，10%和15%浓度的 N_2 下，到达T3时刻所用时间分别为27ms和43ms，而相同浓度 CO_2 下，所用时间分别为37ms和54ms， CO_2 作用下的火焰达到T3时刻所用时间要比 N_2 更长。

图9展示了不同惰性气体混合浓度下正丁烷爆炸的球形火焰图像。可以看出，随着 N_2 和 CO_2 混合比例的变化，火焰的传播特性呈现出复杂的非线性行为。在较低掺杂比的情况下，例如15% N_2 或10% N_2 +5% CO_2 ，火焰的结构虽有一定程度的削弱，但仍能维持较为完整的球形形态，并且火焰前锋到达观察窗口的时间延迟相对较短。然而当混合气中 CO_2 的比例逐渐增加时，火焰的形态迅速发生变化，不仅球形火焰的尺寸显著缩小，其表面的褶皱和细胞结构也大幅减少甚至完全消失，在7.5% N_2 +7.5% CO_2 的条件下，火焰的细胞结构完全消失，这表明该比例下的混合气体对火焰传播的抑制作用达到了一个新的临界点。而在更高的掺杂比5% N_2 +10% CO_2 时，虽然火焰的细胞结构尚未完全消失，但其数量已明显减少，同时火焰传播速度也有所下降。这一结果表明，相较于单一 N_2 仅依靠

物理稀释与惰化作用实现抑爆， N_2 与 CO_2 混合气体在抑制正丁烷空气混合物爆炸过程中表现出显著的协同效应。其中， N_2 主要通过降低体系氧浓度、稀释可燃混合气浓度，从物理层面削弱爆炸反应的物质基础；而 CO_2 凭借更高的定压热容可高效吸收爆炸反应热，快速降低体系温度并抑制火焰传播。

3.3 数值模拟结果分析

研究了不同惰性气体条件下 N_2 和 CO_2 混合气对正丁烷空气混合物爆炸行为的影响。为了研究正丁烷预混气体爆炸过程中关键基元反应在不同浓度 N_2/CO_2 混合气下对压力的敏感性，模拟以下六组实验获得相关实验数据，并进行可视化处理，六组实验条件分别为在不添加惰性气体时以及选取 N_2/CO_2 浓度比例取值为 $15\%N_2$ ， $2:1, 1:1, 1:2, 15\%CO_2$ 。图 10 绘制了此类关键基元反应不同惰性气体浓度对压力的一阶敏感性峰值分析图。在物质转化的研究中，核心参与组分的精准解析始终是揭示作用机制的关键路径。为了研究正丁烷在不同惰性条件下爆炸过程中发挥枢纽作用的活性物质，通过分子摩尔组分随时间的占比变化对反应物、中间产物及终端产物进行系统性追踪。特别关注 O_2 、 CO_2 以及时间的变化趋势，旨在分析混合惰性气体的添加对爆炸过程的影响。从分子层面解构复杂体系的物质流变规律，不仅为正丁烷预混气体爆炸提供了分子层面的反应变化依据，更为优化抑制正丁烷预混气体爆炸提供理论支撑。

从本质上讲，正丁烷的燃烧和爆炸是一个复杂的链式反应，在此过程中，自由基 H 、 O 和 OH 起着重要作用。通过分析自由基摩尔分数的变化，得到了这两种惰性气体对爆炸早期的影响。自由基 H 、 O 和 OH 的摩尔分数在左右出现峰值。自由基之间以及自由基与饱和分子之间存在化学相互作用，释放出大量能量。最后，活性分子相互碰撞或与反应器壁碰撞以形成稳定的分子，直到链式反应结束。从燃烧过程中关键基元反应的角度出发，研究惰性气体对正丁烷爆炸的影响，可以掌握惰性气体抑制正丁烷爆炸的机理。

3.3.1 压力敏感性分析

图 10 为关键基元反应不同惰性气体浓度下正丁烷空气预混气体对压力的敏感性峰值分析图。敏感性系数大于零表示该基元反应促进压力的产生，数值越大促进程度越大，敏感性系数小于零表示该基元反应抑制压力的产生，且其绝对值越大抑制程度越大。

$R5$ 、 $R28$ 、 $R48$ 、 $R91$ 、 $R98$ 、 $R207$ 、 $R247$ 、 $R271$ 、 $R300$ 、 $R1105$ 、 $R1131$ 是影响正丁烷空气预混气体爆炸的 11 个主要基元反应，并影响在整个反应过程中的爆炸压力，其爆炸压力敏感性峰值随着惰性混合气体中 CO_2 占比的增加，逐渐增加，且在 CO_2 浓度最高时达到最大值，

$R5$ 、 $R98$ 、 $R207$ 、 $R247$ 、 $R271$ 、 $R1105$ 基元反应敏感性系数大于 0，促进压力增加，其中 $R5$ 对于促进压力增加的敏感性程度更高，该链式反应消耗了大量 $\cdot H$ 自由基生成 $\cdot O$ 与 $\cdot OH$ ，促进了爆炸压力增加，在贫氧条件下， $\cdot H$ 自由基与 O_2 发生的 $R5$ 基元反应的生成速率峰值逐渐减弱。另一方面， $R28$ 、 $R48$ 、 $R91$ 、 $R300$ 、 $R1131$ 则抑制压力上升。随着 CO_2 添加量的增加，对抑制体系内爆炸压力的增加也持续降低， CO_2 通过化学消耗与物理稀释作用，大幅降低 H 、 OH 等关键自由基浓度，削弱了链支化反应对爆炸压力的促进贡献，因此 CO_2 惰化气体占比的增加不仅降低了促进爆炸压力敏感性，同时降低了抑制爆炸压力的敏感性，通过降低全部基元反应的敏感性达到抑制爆炸发生的目的。

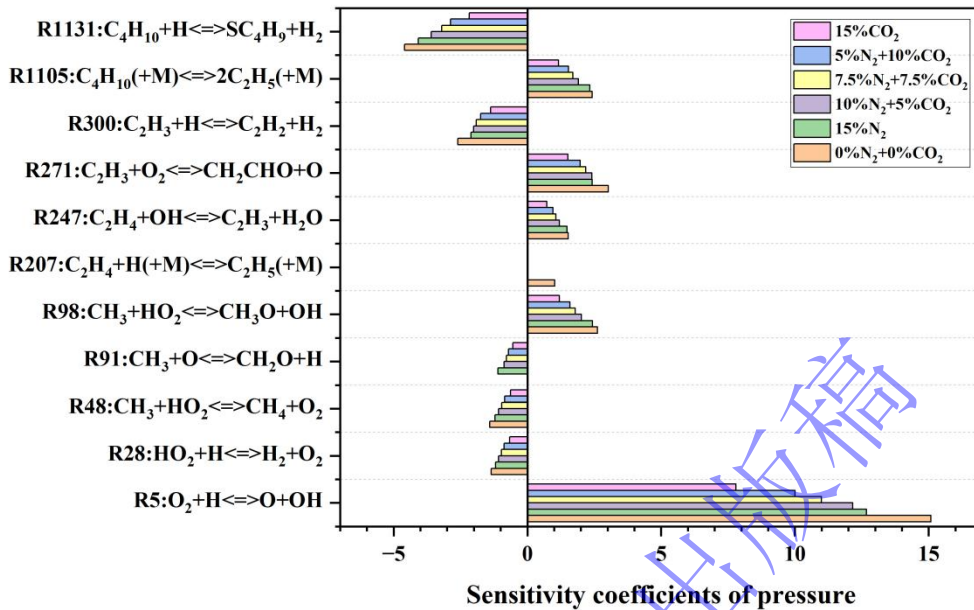


图 10 不同惰性混合气体下的压力敏感系数

Fig.10 Pressure sensitivity coefficient under different Inert mixture gases

3.3.2 关键自由基的生成速率分析

正丁烷空气预混气体的燃烧和爆炸本质上是一个复杂的链式反应，其中自由基 H 和 OH 起着重要作用。图 11 描述了在不同惰性混合气体比例的情况下，化学反应中自由基 H 的生成速率的变化，图中是对 H 自由基影响最大的十个反应，由图可知，产生 H 自由基最明显的是 $H_2+OH\rightleftharpoons H+H_2O$ ，且随着惰性混合气体中 CO₂ 占比的增加，反应强度逐渐降低，各反应的峰值逐渐降低，H 自由基的生产速率随着降低。而消耗 H 自由基最快的反应是 $O_2+H\rightleftharpoons O+OH$ ，在 CO₂ 占比增加时，H 自由基的消耗速率也随之降低，峰值减小。且随着惰性混合气体的加入， $C_2H_2+O\rightleftharpoons HCCO+H$ 、 $C_2H_2+H(+M)\rightleftharpoons C_2H_3(+M)$ 、 $C_2H_4+H\rightleftharpoons C_2H_3+H_2$ 三个基元反应取代了 $CO+OH\rightleftharpoons CO_2+H$ 、 $C_2H_2+O\rightleftharpoons HCCO+H$ 、 $CH_3+O\rightleftharpoons CH_2O+H$ 成为对 H 自由基影响最大的十个反应，减少了 H 自由基的生成以及 H₂O 的产生。由此可见，惰性气体通过降低主导 H 自由基反应的 ROP，直接影响了自由基的摩尔分数，进而间接扰动了自由基燃烧链式反应的进程。

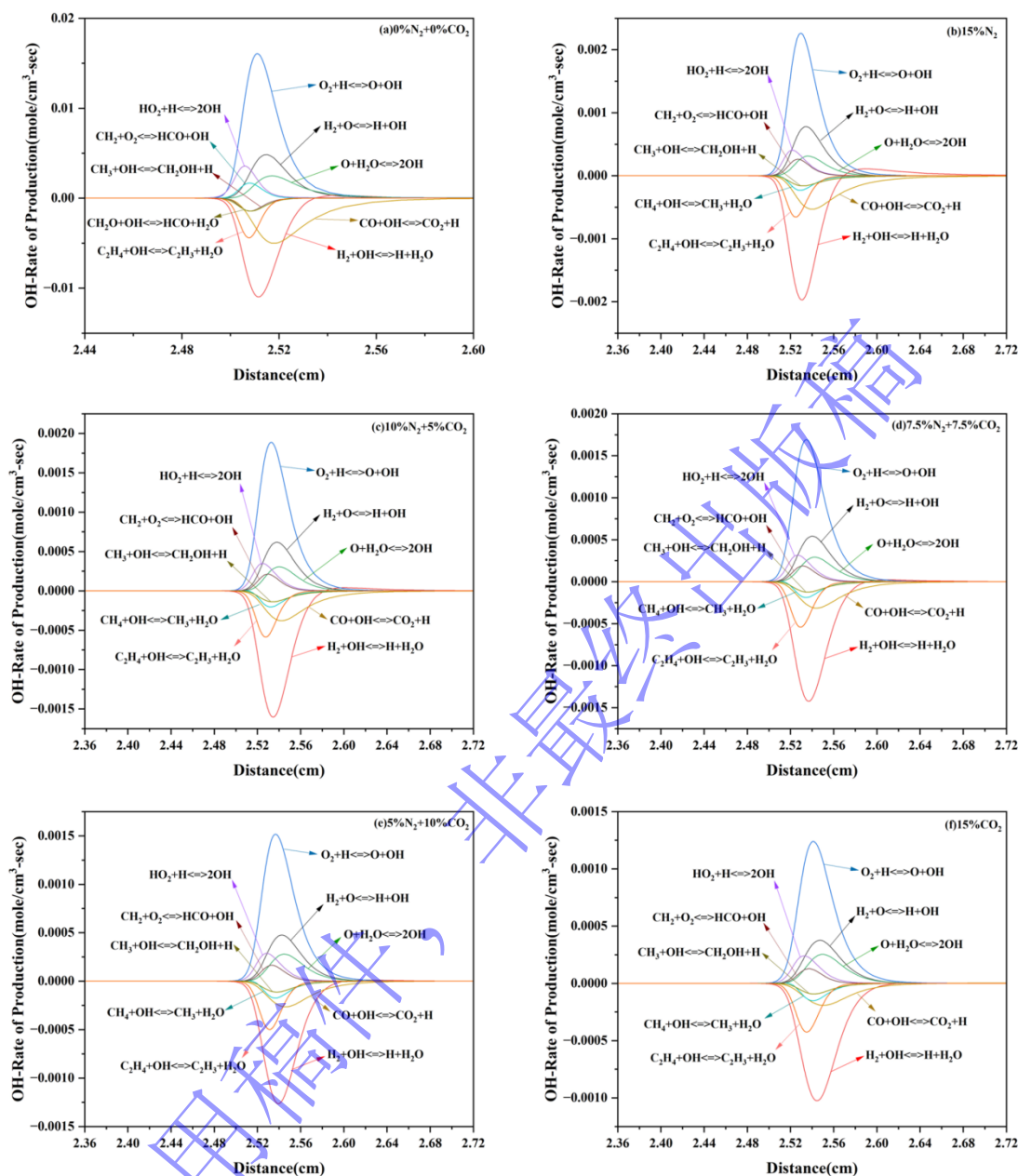


图 12 正丁烷空气预混气体爆炸过程中 OH 自由基生成速率变化

Fig.12 Variation in OH radical formation rate during the explosion of n-butane-air premixed gas

3.3.3 主要参与物质分析

为了研究在不同惰性条件下正丁烷空气预混气体爆炸过程中发挥枢纽作用的活性物质，通过分子摩尔组分随时间的占比变化对反应物、中间产物及终端产物进行系统性追踪，重点关注 CO_2 占比变化对爆炸过程的影响，从分子层面揭示复杂体系的流变行为规律，不仅为正丁烷预混气体的爆炸过程提供了微观反应机制方面的解释，也为优化其爆炸抑制策略奠定了坚实的理论基础。

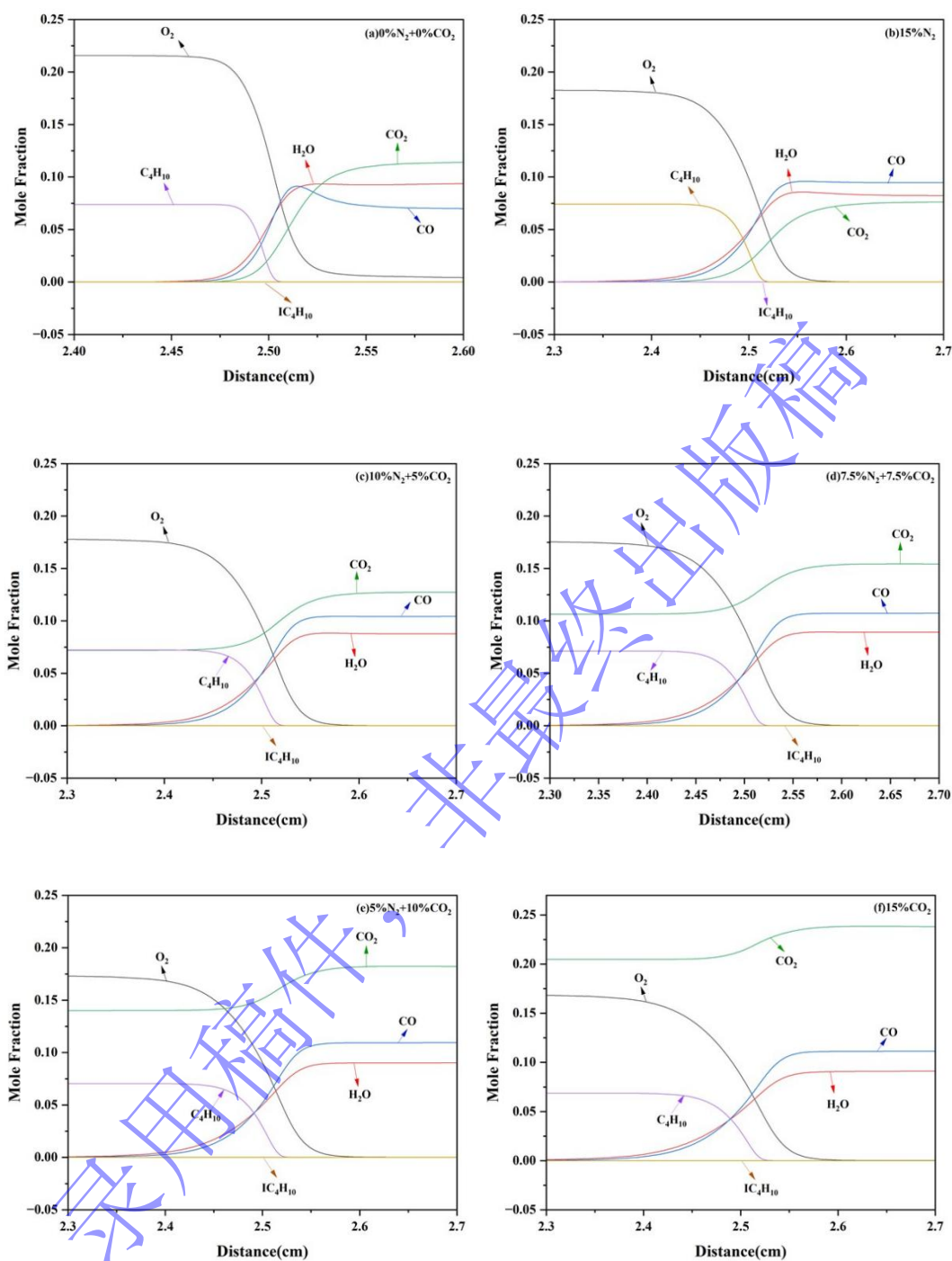


图 13 不同惰性条件下主要参与物质的摩尔分数变化情况

Fig. 13 Changes in molar fractions of key reactants under different inert conditions

由图 13 可以看出，正丁烷空气预混气体爆炸过程中的主要参与物质有 CO_2 、 CO 、 O_2 、 H_2O 、 C_4H_{10} 、 IC_4H_{10} ，其中，随着爆炸过程的进行， C_4H_{10} 摩尔分数在点火阶段陡然降低至一定含量维持不变； O_2 的摩尔分数在经历点火阶段的缓慢下降后，出现大幅度降低，并最终稳定在一定的水平； CO_2 的摩尔分数点火阶段后逐渐上升至一个稳定含量，且随着惰性混合气中 CO_2 占比的增加， CO_2 的上升速度逐渐放缓，从陡然上升演变为缓慢爬行；在没有添加惰性气体的条件下， CO 的摩尔分数在点火阶段后急速上升，然后缓慢下降至一定含量并保持稳定，而在惰性气体

的影响下，爆炸过程中的 CO 的摩尔分数经历了点火阶段后的上升阶段就稳定在一定含量；H₂O 的摩尔分数在经历了急速上升后维持稳定在一定含量。这是因为在点火初期，点火能量会引发部分 O₂、C₄H₁₀ 发生链式反应，生成大量自由基，进而推动反应持续进行；随后进入剧烈爆炸阶段，各组分浓度发生显著变化；最终，系统达到化学平衡状态，各组分浓度趋于稳定。

在爆炸过程中，O₂ 的起始摩尔分数逐渐降低是因为 CO₂ 占比的增加挤占了 O₂ 的摩尔分数，且随着 CO₂ 占比的增加，O₂ 的摩尔分数降低速度逐渐放缓，随着 CO₂ 占比的增加，CO 的生成量呈现上升趋势，而 H₂O 的生成量则逐渐减少。这表明 CO₂ 在一定程度上促进了 CO 和 H₂O 的生成，但其作用机制较为复杂。具体而言，H₂O 摩尔分数随 CO₂ 添加量增加而降低，主要是由于 CO₂ 对整体反应产生抑制效应，导致反应速率和反应程度减弱，从而减少了 H₂O 的生成。另一方面，CO 摩尔分数上升可归因于 CO₂ 参与多个基元反应，这些反应均直接生成 CO。同时，随着 CO₂ 比例提高，体系内 O₂ 浓度相对降低，反应趋于不完全，进一步促使 CO 积累。在反应后期阶段，CO 含量出现下降，这是由于在高温高压条件下，CO 与残余 O₂ 发生反应，重新生成 CO₂。

基于以上分析可以得出，混合气体的抑爆效果并非两种单一抑爆剂的简单叠加，而是存在明显的协同增强作用：CO₂ 通过化学抑制（消耗 H、OH 等自由基）降低反应速率，而 N₂ 主要通过物理稀释和吸热降低氧浓度及火焰温度；两者混合时，CO₂ 的高效化学抑制作用与 N₂ 的物理稀释作用相互补充，在较低总抑爆剂浓度下即可有效阻断链式反应传播。

而且相较于单一 N₂，混合气体特别是加入其中的 CO₂ 可更显著地降低爆炸核心敏感基元反应 R5 (O₂+H<=>O+OH) 的敏感性系数，从根源上削弱链式反应强度；混合体系对 H、OH 等关键活性自由基的淬灭效果远强于单一 N₂，可更高效地中断链式反应传递；组分演化结果进一步证实，混合气体更显著地延缓了正丁烷氧化、O₂ 消耗进程，通过物理惰化与化学淬灭的协同作用，实现了对爆炸过程的多路径强化抑制，因此其抑爆性能显著优于单一 N₂。

4 抑爆机理分析

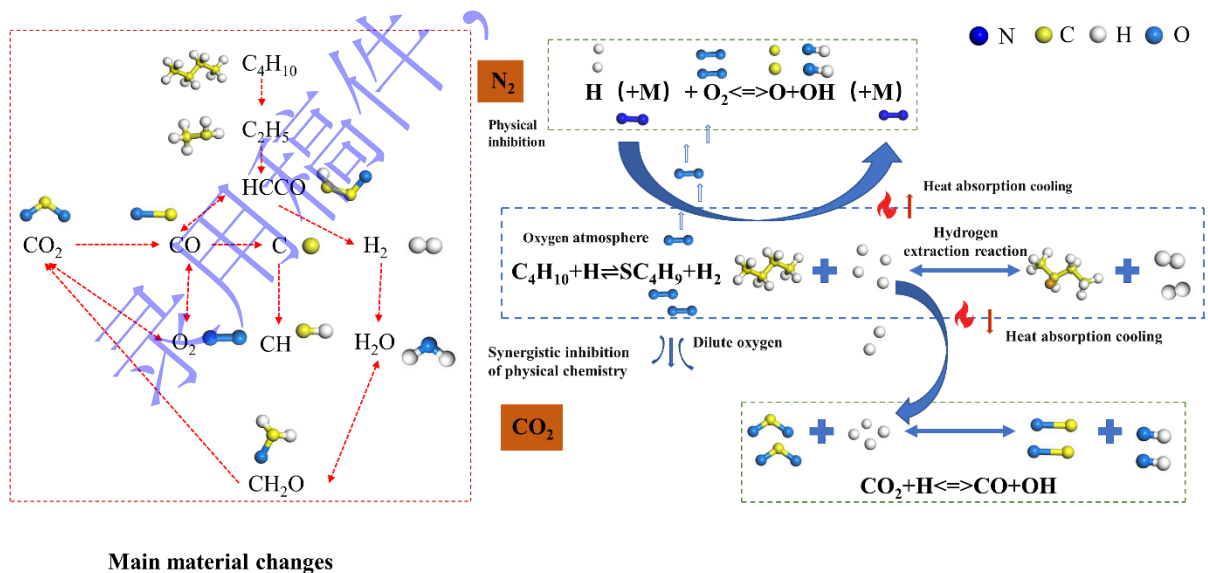


图 14 惰性气体抑制正丁烷爆炸机理图

Fig. 14 N₂/CO₂ suppression mechanism for n-butane explosion

图 14 展示了 N₂ 与 CO₂ 对正丁烷-空气预混气体爆炸过程中的主要物质变化及抑制机理，从图中

可以看出, N_2 主要是通过物理抑制影响爆炸过程, 一方面通过稀释作用降低混合气中氧气的分压, 破坏了反应体系中的氧气环境; 另一方面作为第三个分子 (M) 影响基元反应 $H(+M)+O_2 \rightleftharpoons O+OH(+M)$, 通过大量的物理碰撞, 消耗自由基动能的同时, 减缓了链式反应的传播速度, 并带走了反应体系中大量的热量, 降低了混合气体的温度。而 CO_2 则是通过物理化学协同抑制影响反应体系, 化学抑制方面主要是通过反应 $CO_2+H \rightleftharpoons CO+OH$ 影响反应体系中的 H 自由基和 OH 自由基, 在爆炸过程的不同时间里, 改变 H 自由基和 OH 自由基的生成速率和消耗速率, 进而影响 $C_4H_{10}+H \rightleftharpoons SC_4H_9+H$ 等反应, 对爆炸过程进行化学抑制。

5 结论

本文研究了惰性混合气体 N_2/CO_2 对正丁烷的协同抑制作用, 并结合 Chemkin 模拟建立了一维预混层流火焰速度求解器, 对自由基反应机理和惰性气体协同抑制机理进行了深入分析, 以期降低正丁烷生产工艺中的爆炸风险。

(1) 在室温和大气压的初始条件下, 通过测试不同浓度正丁烷的最大爆炸压力及最大爆炸压力上升速率等参数, 确定 3.8% 正丁烷浓度为最佳爆炸浓度, 并对 3.8% 浓度正丁烷进行惰化试验, 分别加入不同浓度 N_2 及不同混合比例的 N_2/CO_2 混合气体, 可见随着 CO_2 占比的增加, 正丁烷-空气混合物的最大爆炸压力、最大压力上升速率及爆炸指数均在不断降低, 压力峰值到达时间、最大压力上升速率到达时间在不断推迟, 与单一 N_2 相比, N_2/CO_2 协同抑制效果更佳。

(2) 观察不同条件下的火焰传播速度及火焰结构变化, 与单一 N_2 相比, N_2/CO_2 协同抑制下的火焰传播速度显著减缓, 15% N_2 下火焰到达 T3 需要 43ms, 而 7.5% N_2 和 7.5% CO_2 下需要 48ms, 且相比 15% N_2 条件下, 7.5% N_2 和 7.5% CO_2 下的火焰, 其表面的褶皱和细胞结构也大幅减少甚至完全消失。

(3) 借助 Chemkin 数值计算软件研究了不同条件下正丁烷-空气预混气体化学反应动力学过程。结果表明, 随着 N_2/CO_2 混合气体中 CO_2 占比的增加, 其爆炸压力敏感性逐渐降低, 爆炸反应速率大幅降低, 与单一 N_2 相比, CO_2 对反应过程中的 H 自由基和 OH 自由基有更强的物理化学协同抑制作用, 且影响了基元反应的最大 ROP, 有效的抑制了正丁烷预混气体爆炸反应。

参考文献:

- [1] MITU M, PRODAN M, GIURCAN V, et al. Influence of inert gas addition on propagation indices of methane-air deflagrations [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 102: 513-22. DOI:10.1016/j.psep.2016.05.007.
- [2] 路长, 刘洋, 王鸿波, 等. CO_2 、 H_2 对 CH_4 /Air 预混气爆炸特性的影响 [J]. 安全与环境学报, 2018, 18(05): 1788-95. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2018.05.024.
LU C, LIU Y, WANG H B, et al. Experimental study of the effects of CO_2/H_2 on the characteristic features of methane/air bursts [J]. Safety and Environment, 2018, 18(05): 1788-95. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2018.05.024.
- [3] WU S Y, LIN N K, SHU C M. Effects of flammability characteristics of methane with three inert gases [J]. Process Safety Progress, 2010, 29(4): 349-52. DOI: 10.1002/prs.10411.
- [4] WANG Z R, NI L, LIU X, et al. Effects of N_2/CO_2 on explosion characteristics of methane and air mixture [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2014, 31: 10-5. DOI: 10.1016/j.jlpi.2014.06.004.
- [5] 张迎新, 吴强, 刘传海, 等. 惰性气体 N_2/CO_2 抑制瓦斯爆炸实验研究 [J]. 爆炸与冲击, 2017, 37(05): 906-12. DOI:10.11883/1001-1455(2017)05-0906-07.
ZHANG Y X, WU Q, LIU C H, et al. Experimental study on coal mine gas explosion suppression with inert gas N_2/CO_2 . [J]. Explosion And Shock Waves, 2017, 37(05): 906-12. DOI: 10.11883/1001-1455(2017)05-0906-07.
- [6] LI M, XU J, WANG C, et al. Thermal and kinetics mechanism of explosion mitigation of methane-air mixture by

- N_2/CO_2 in a closed compartment [J]. *Fuel*, 2019, 255. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115747.
- [7] WEI H, XU Z, ZHOU L, et al. Effect of hydrogen-air mixture diluted with argon/nitrogen/carbon dioxide on combustion processes in confined space [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(31): 14798-805. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.038.
- [8] GAO H-B, QU Z-G, TAO W-Q, et al. Experimental investigation of methane/(Ar, N_2 , CO_2)-air mixture combustion in a two-layer packed bed burner [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2013, 44: 599-606. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2012.08.023.
- [9] LI Y, BI M, YAN C, et al. Inerting effect of carbon dioxide on confined hydrogen explosion [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(40): 22620-31. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.181.
- [10] LI Y C, BI M S, HUANG L, et al. Hydrogen cloud explosion evaluation under inert gas atmosphere [J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 180: 96-104. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.08.015.
- [11] ZHONG F, LI Q, LI B, et al. Chemical mechanism analysis on flame propagation properties of methane/air deflagration mix-diluted by CO_2+N_2 [J]. *Fuel*, 2024, 361. DOI: 10.1016/j.fuel.2023.130710.
- [12] GANT S E, PURSELL M R, LEA C J, et al. Flammability of hydrocarbon and carbon dioxide mixtures [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2011, 89(6): 472-81. DOI: 10.1016/j.psep.2011.06.017.
- [13] 罗振敏, 解超, 王九柱, 等. N_2 和 CO_2 对液化石油气 (LPG) 惰化抑爆效能对比分析 [J]. *化工进展*, 2019, 38(06): 2574-80. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1788.
- LUO Z M, XIE C, WANG J Z, et al. Comparative analysis of the inert effects of N_2 and CO_2 on LPG explosion. [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(06): 2574-80. DOI: 10.16085/j.issn.1000-6613.2018-1788.
- [14] 刘振翼, 李嘉璐, 李鹏亮, 等. 高温高压下 N_2 和 CO_2 对 $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ 混合气抑爆效果研究 [J]. *北京理工大学学报*, 2023, 43(02): 111-7. DOI: 10.15918/j.tbit1001-0645.2022.048.
- LIU Z Y, LI J L, LI P L, et al. Study on the Explosion Suppression Effect of N_2 and CO_2 on $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ Mixtures at High Temperature and High Pressure. [J]. *Transactions of Beijing institute of Technology*, 2023, 43(02): 111-7. DOI: 10.15918/j.tbit1001-0645.2022.048.
- [15] AZATYAN V V, SHEBEKO Y N, SHEBEKO A Y. A numerical modelling of an influence of CH_4 , N_2 , CO_2 and steam on a laminar burning velocity of hydrogen in air [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2010, 23(2): 331-6. DOI: 10.1016/j.jlp.2009.12.002.
- [16] LI Y, BI M, GAO W, et al. Interaction of flame instabilities and pressure behavior of hydrogen-propane explosion [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 64. DOI: 10.1016/j.jlp.2020.104078.
- [17] GAO M, BI M, YE L, et al. Suppression of hydrogen-air explosions by hydrofluorocarbons [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 145: 378-87. DOI: 10.1016/j.psep.2020.08.036.
- [18] RAJPARA P, SHAH R, BANERJEE J. Effect of hydrogen addition on combustion and emission characteristics of methane fuelled upward swirl can combustor [J]. *International Journal Of Hydrogen Energy*, 2018, 43(36): 17505-19. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.07.111.
- [19] YANG X F, YU M G, ZHENG K, et al. An experimental investigation into the behavior of premixed flames of hydrogen/carbon monoxide/air mixtures in a half-open duct (vol 237, pg 619, 2019) [J]. *Fuel*, 2019, 256. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115993.
- [20] HU S, HONG Z, GAO J, et al. Effect of magnetic field on alkane gas explosions [J]. *Combustion and Flame*, 2022, 246. DOI: 10.1016/j.combustflame.2022.112427.
- [21] ZHOU G, KONG Y, QIAN X, et al. Explosion dynamics and sensitivity analysis of blended LPG/DME clean fuel promoted by H_2 in a confined elongated space [J]. *Fuel*, 2023, 331. DOI: 10.1016/j.fuel.2022.125816.
- [22] SU M Q, CHEN S N, JIANG B Y, et al. Determination the suppression effect and mechanism of C_2HF_5 on premixed

- ethylene-air explosion through experiment and simulation [J]. *Process Safety And Environmental Protection*, 2025, 195. DOI: 10.1016/j.psep.2024.07.058.
- [23] 刘洋, 李展, 方秦, 等. 惰性气体和水蒸气对长直空间燃气爆炸超压及其振荡的抑制作用 [J]. *高压物理学报*, 2021, 35(05): 167-81. DOI: 10.11858/gywlb.20200654.
- LIU Y, LI Z, FANG Q, et al. Inert Gas and Water Vapor Suppressing Overpressure and Its Oscillation of Gas Explosion in Long Straight Space[J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2021, 35(5): 055201. DOI: 10.11858/gywlb.20200654.
- [24] LIU Q, CHEN X, HUANG J, et al. The characteristics of flame propagation in ammonia/oxygen mixtures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 363: 187-96. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2018.09.073.
- [25] LEE J H, LEE S I, KWON O C. Effects of ammonia substitution on hydrogen/air flame propagation and emissions [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(20): 11332-41. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2010.07.104.
- [26] LEE J H, KIM J H, PARK J H, et al. Studies on properties of laminar premixed hydrogen-added ammonia/air flames for hydrogen production [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(3): 1054-64. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.11.071.
- [27] WANG T, LUO Z, WEN H, et al. The explosion enhancement of methane-air mixtures by ethylene in a confined chamber [J]. *Energy*, 2021, 214. DOI: 10.1016/j.energy.2020.119042.
- [28] RAZUS D, BRINZEA V, MITU M, et al. Inerting effect of the combustion products on the confined deflagration of liquefied petroleum gas-air mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2009, 22(4): 463-8. DOI: 10.1016/j.jlp.2009.03.002.
- [29] WEI S, YU M, PEI B, et al. Suppression of CO₂ and H₂O on the cellular instability of premixed methane/air flame [J]. *Fuel*, 2020, 264. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116862.
- [30] 李艳超, 毕明树, 张大为, 等. 热扩散不稳定和流体动力学不稳定对氢气/空气爆炸胞状火焰的影响 [J]. *爆炸与冲击*, 2018, 38(5): 1064-70. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0069.
- LI Y C, BI M S, ZHANG D W, et al. Effects of diffusive-thermal instability and hydrodynamic instability on cellular flame during hydrogen/air explosion[J]. *Explosion And Shock Waves*, 2018, 38(5): 1064-1070. DOI: 10.11883/bzycj-2017-0069.