

文章编号: 1001-1455(2007)04-0339-06

混合工质贮罐外泄可燃性分析*

杨 昭, 彭继军, 赖建波
(天津大学热能研究所, 天津 300072)

摘要: 建立了含可燃组元混合制冷剂气相液相空间动态泄漏模型, 分析了泄漏混合工质的可燃性, 提出了一种新的判别泄漏过程中燃烧爆炸危险性增减的方法, 研究结果有助于分析和预测生产、储藏、运输过程中含可燃组分罐装混合工质的泄漏事故。

关键词: 爆炸力学; 泄漏模型; 可燃性分析; 混合制冷剂; 质量泄漏速度

中图分类号: O381 **国标学科代码:** 130 · 3510 **文献标志码:** A

1 引 言

臭氧层破坏^[1]和温室效应^[2]问题的提出加速了制冷剂替代进程, 越来越多混合工质应用于制冷空调热泵装置。和纯工质泄漏相比, 非共沸混合工质泄漏不仅会改变混合物组分的比例, 降低系统运行性能, 而且还可能因为泄漏导致不燃混合工质变成可燃, 增加安全隐患。混合工质泄漏问题一直被各国专家学者关注。在国外, 一些学者提出可燃制冷剂泄漏模型, 并对其燃烧爆炸危险性进行评估^[3-5]。国内也开展了大量的理论与实验研究^[6-8], 得出许多重要的、有指导意义的结论。本文中, 在前人工作的基础上, 以生产、储藏、运输过程中储罐内混合制冷剂为研究对象, 建立混合工质的动态泄漏模型, 分析泄漏对混合制冷剂可燃性的影响, 为考察泄漏对混合制冷剂的燃烧爆炸范围和强弱的影响奠定基础。

2 泄漏模型的建立

以单泄漏源、有限孔、有限时间混合工质泄漏为研究对象, 建立气相液相空间动态泄漏模型, 分析泄漏对二元、三元混合制冷剂可燃性的影响。混合制冷剂的泄漏是一个非稳态不可逆热力过程, 受环境参数及其他诸多因素的影响, 泄漏示意图如图 1 所示。为便于分析, 建立以下基本假设:

- (1) 泄漏系统为定容系统, 系统容积不随外界条件变化;
- (2) 泄漏前储罐内外达到能量平衡, 制冷剂和环境温度相同;
- (3) 两相系统泄漏过程中, 气液两相保持平衡;
- (4) 缝隙面积不变, 储罐承压能力足够强;
- (5) 制冷剂为非理想流体, 参数符合状态方程描述, 本文

选用 CSD(Carnahan-Starling-de Santis) 状态方程。

混合制冷剂动态泄漏的数学描述如式(1), 计算结果表明: 液相空间泄漏时混合工质各组分的质量百分含量几乎没有变化, 说明液相空间泄漏不会改变混合工质的可燃性; 气相空间泄漏时各参数变化很快。

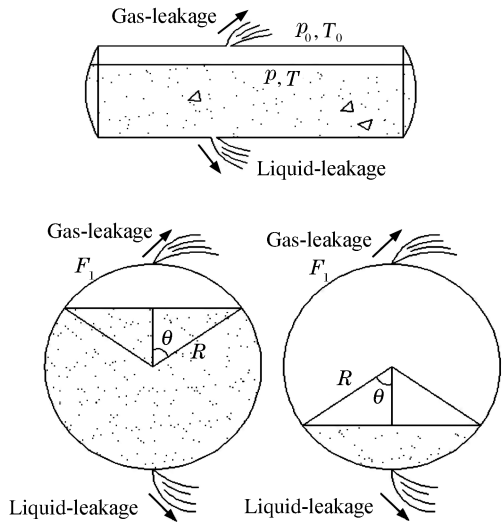


图 1 储罐泄漏示意图
Fig. 1 Sketch of tank leakage

* 收稿日期: 2006-03-16; 修回日期: 2006-07-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(50376048); 教育部博士点基金项目 20030056027

作者简介: 杨 昭(1960—), 女, 教授, 博士生导师。

式(1)中: a_1 和 a_2 分别为气液相空间制冷剂与外界环境的对流换热系数(W/m^2), F_1 和 F_2 分别为气液相空间制冷剂与外界环境的换热面积(m^2), φ_i^v 、 φ_i^l 和 Ψ_i 分别为 i 组分气、液相逸度系数和相平衡常数, m 、 m_L 、 m_V 分别为剩余总制冷剂质量(kg)、剩余液相制冷剂质量(kg)、剩余气相制冷剂质量(kg), y_i 和 x_i 分别为 i 组分气液相摩尔百分含量, ω 为泄漏速度^[8](m/s), ρ_v 为气相制冷剂密度(kg/m^3), ρ 为液相空间泄漏时制冷剂密度(kg/m^3), R 为当量半径(m), τ 为泄漏时间(s), r 为气化潜热(kJ/kg), B 为储罐长度(m), F 为储罐表面积(m^2), T_0 为环境温度(K), T 为罐内制冷剂温度(K), c_p 为质量定压热容($\text{kJ}/(\text{kg}\cdot\text{K})$), p 为罐内制冷剂压力(Pa), p_b 为饱和压力(Pa)。

$$\left. \begin{aligned} m_L + m_V &= m \\ dm &= \omega \rho F_0 d\tau \\ r dm_L &= [a_1 F_1 + a_2 (2\pi RB + 2\pi R^2 - F_1)] \cdot \\ & (T_0 - T) d\tau - m c_p dT \\ \left. \begin{aligned} \frac{m}{\rho_L B} &= \frac{180 - \theta}{180} \pi R^2 + R^2 \sin\theta \cos\theta \\ F_1 &= \frac{\pi R \theta B}{90} + 2 \left(\frac{\pi R^2 \theta}{180} - R^2 \sin\theta \cos\theta \right) \end{aligned} \right\} \frac{m}{\rho B} > \frac{\pi R^2}{2} \\ \left. \begin{aligned} \frac{m}{\rho_L B} &= \frac{\theta}{180} \pi R^2 - R^2 \sin\theta \cos\theta \\ F_1 &= \frac{(180 - \theta) \pi R B}{90} + 2 R^2 \sin\theta \cos\theta \end{aligned} \right\} \frac{m}{\rho B} < \frac{\pi R^2}{2} \quad (1) \\ \varphi_i^v y_i &= \varphi_i^l x_i \\ \Psi_i &= \frac{y_i}{x_i} \\ \sum y_i &= 1 \\ \sum x_i &= 1 \\ \frac{m_L}{\rho_L} + \frac{m_V}{\rho_V} &= \text{constant} \end{aligned}$$

3 可燃性分析

伴随组分浓度变化的混合工质泄漏使泄漏初始时刻不燃的混合工质在泄漏过程、泄漏后可能变为可燃^[5],分析混合工质泄漏的可燃性具有重要意义。

泄漏时混合工质的可燃性体现在 2 个部分,一是泄漏到外部环境制冷剂的可燃性;二是储罐内剩余液相制冷剂的可燃性。泄漏到环境中的可燃混合制冷剂在满足燃烧爆炸的 3 个条件时可能发生危险事故,具有直接的燃烧爆炸危险性;储罐内剩余可燃液相混合制冷剂充灌到制冷空调系统后不但降低系统制冷性能,而且埋下安全隐患,具有潜在危险性。分析泄漏对储罐混合工质可燃性影响需综合考虑直接和潜在 2 种危险,本文研究的是气相空间泄漏对储罐内剩余混合工质可燃性增减的影响(潜在危险)。

3.1 二元混合工质

含有一种可燃组分的二元混合工质可分为 2 类:(1)可燃组分沸点低,阻燃组分高沸点;(2)可燃组分沸点高,阻燃组分沸点低。沸点是影响混合制冷剂泄漏过程的最重要因素,沸点高低决定泄漏过程中混合工质各组分质量分数的增减。设计算条件为:罐体容积为 0.77 m^3 ,初始温度为 300 K ,初始充灌率为 0.5 ,泄漏孔径 = 1 mm ,制冷剂与环境的传热系数为 $10 \text{ W}/\text{m}^2$,气相空间泄漏的计算结果如图 2~3。

由 $M_{R32} : M_{R134a} = 0.3 : 0.7$ 组成的二元混合工质中,可燃组分 R32 在泄漏开始有最大浓度,该浓度低于燃烧爆炸极限浓度(0.56),且随泄漏的进行逐渐减小。由此可知 $M_{R32} : M_{R134a} = 0.3 : 0.7$ 组成的混合制冷剂泄漏时没有燃烧爆炸危险,且混合制冷剂安全性增加。将泄漏问题一般化,假设燃烧爆炸极限浓度介于低沸点制冷剂初始液相浓度和初始气相浓度之间(图 2 中燃烧爆炸极限浓度为 0.4,图中 η 表示泄漏率),泄漏前期环境中混合制冷剂可燃,随泄漏的进行,低沸点可燃组分质量分数减少,并于某时刻后小于燃烧爆炸极限浓度,混合制冷剂变为不可燃;剩余液相混合制冷剂在整个泄漏过程中保持不可燃。假设燃烧爆炸极限浓度低于低沸点组分初始液相浓度(图 2 中燃烧爆炸极限浓度为 0.2,图中 η 表示泄漏率),泄漏前期环境中储罐内剩余液相混合制冷剂均可燃,随着泄漏的进行两者可燃性降低,在某一时刻液相制冷剂中可燃组分浓度首先达到燃烧爆炸极限浓度,液相制冷剂变为不可燃。再经

过一段时间,气相制冷剂中可燃组分达到燃烧爆炸极限浓度,气相制冷剂变为不可燃。通过分析泄漏对低沸点可燃组分二元混合工质可燃性的影响,可得出以下结论:(1) 泄漏初始时刻燃烧爆炸危险性最大;(2) 泄漏使混合制冷剂安全性增加。

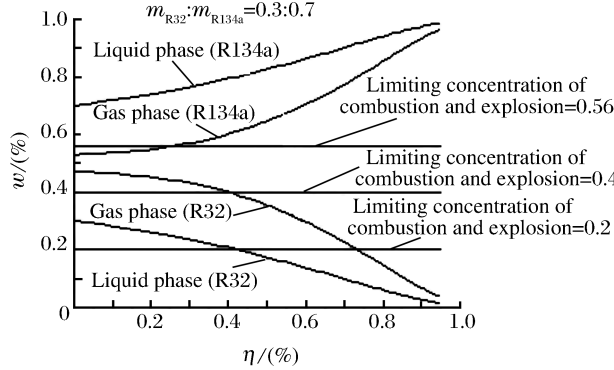


图 2 可燃组分为低沸点时各组分浓度随泄漏率的变化
Fig. 2 Concentration of compositions as a function of leakage rate for the flammable content with low boiling point

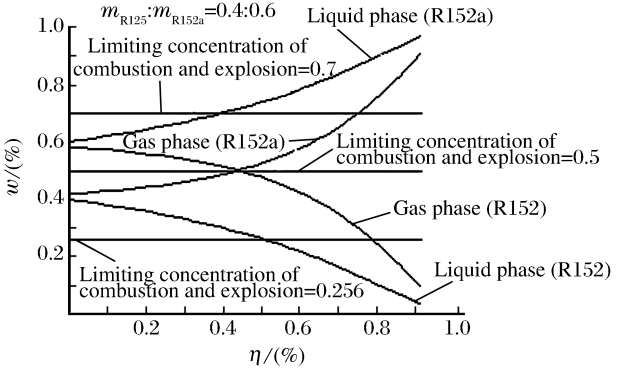


图 3 可燃组分为高沸点时各组分浓度随泄漏率的变化
Fig. 3 Concentration of compositions as a function of leakage rate for the flammable content with high boiling point

在由 $M_{R125} : M_{R152a} = 0.4 : 0.6$ 组成的二元混合工质的泄漏过程中,环境中和储罐内剩余液相混合制冷剂可燃组分 R152a 的浓度始终高于燃烧爆炸极限浓度(0.256),且随泄漏的进行逐步增大。由此可知该混合制冷剂泄漏时有燃烧爆炸的危险,且危险性逐步增大。抛开计算条件的特殊性,假设燃烧爆炸极限浓度介于高沸点制冷剂初始液相浓度和初始气相浓度之间(图 3 中燃烧爆炸极限浓度为 0.5,图中 η 表示泄漏率),泄漏前期环境中混合制冷剂不可燃,随着泄漏的进行,高沸点组分百分含量增加,在某一时刻后大于燃烧爆炸极限浓度,混合制冷剂变为可燃;剩余液相混合制冷剂在整个泄漏过程中始终保持可燃。假设燃烧爆炸极限浓度高于高沸点组分初始液相浓度(图 3 中燃烧爆炸极限浓度为 0.7,图中 η 表示泄漏率),泄漏前期环境中、储罐内剩余液相混合制冷剂均不可燃,随着泄漏的进行,两者燃烧爆炸危险性增加。液相制冷剂中可燃组分浓度在某一时刻首先达到燃烧爆炸极限浓度。再经过一段时间,气相制冷剂中可燃组分达到燃烧爆炸极限浓度。分析泄漏对高沸点可燃组分混合工质可燃性的影响可以得出以下结论:(1) 可燃组分为高沸点的二元混合制冷剂泄漏初始时刻燃烧爆炸危险性最小;(2) 泄漏使混合制冷剂危险性增加。

以上分析表明,为了避免生产、储藏、运输、使用过程中二元混合工质的可燃组分产生燃烧爆炸危险,新开发的二元混合工质需尽量满足以下 2 个基本条件:(1) 混合工质中低沸点组分为可燃工质,高沸点组分为阻燃工质;(2) 新工质在最不利情况下不可燃。

3.2 三元混合工质

按可燃组元个数和沸点高低将三元混合工质分为图 4 的几种。和二元混合工质相比,三元混合工质泄漏过程、泄漏对混合工质可燃性的影响更复杂。在此领域研究颇多,但没有形成好、通用性强的泄漏混合工质可燃性增减判别法则。在本文中,提出一种新的判别泄漏过程中混合工质可燃性增减的方法。

3.2.1 一种可燃两种阻燃

设三元混合工质由 $A_1、A_2、A_3$ 组成: A_1 为可燃组分; $A_2、A_3$ 为阻燃组分。根据质量守恒定律,泄漏过程中各相混合制冷剂满足

$$dm_1 + dm_2 + dm_3 = 0 \tag{2}$$

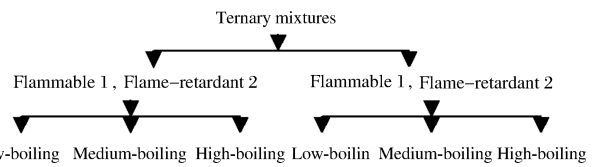


图 4 三元混合工质分类
Fig. 4 Classification of ternary mixtures

泄漏三元混合工质可燃性增减判别式为

$$f = \frac{dm_2}{k_2} + \frac{dm_3}{k_3} - dm_1 = dm_2 \left(1 + \frac{1}{k_2}\right) + dm_3 \left(1 + \frac{1}{k_3}\right) \quad (3)$$

式中： $m_1、m_2、m_3$ 为 $A_1、A_2、A_3$ 的质量百分含量， $k_2、k_3$ 分别为 m_1 和 $m_2、m_1$ 和 m_3 组成二元混合工质位于燃烧爆炸极限时的浓度比 ($k = \text{阻燃组分质量}/\text{可燃组分质量}$)，常数。当 $f > 0$ ，三元混合工质可燃性减弱；当 $f = 0$ ，三元混合工质可燃性不变；当 $f < 0$ ，三元混合工质可燃性增加。

(1) 可燃组分为低沸点三元混合工质

当 $t_b^1 \ll t_b^2 < t_b^3$ (t_b 为标准大气压下的沸点)，有 $dm_1 < 0、dm_2 > 0、dm_3 > 0$ ，代入式(3)得 $f > 0$ ，气相空间泄漏时三元混合工质可燃性减弱。

当 $t_b^1 < t_b^2 \ll t_b^3$ ，有 $dm_1 < 0、dm_2 < 0、dm_3 > 0$ ， $|dm_3| > |dm_2|$ ，此时若 $k_2 > k_3$ ， $f > 0$ ，气相空间泄漏时三元混合工质可燃性减弱；若 $k_2 < k_3$ ，有

$$\begin{cases} \text{当 } \frac{dm_2}{dm_3} > -\frac{1+1/k_3}{1+1/k_2}, f > 0, \text{可燃性减弱} \\ \text{当 } \frac{dm_2}{dm_3} = -\frac{1+1/k_3}{1+1/k_2}, f = 0, \text{可燃性不变} \\ \text{当 } \frac{dm_2}{dm_3} < -\frac{1+1/k_3}{1+1/k_2}, f < 0, \text{可燃性增强} \end{cases} \quad (4)$$

典型泄漏过程如图 5 所示。

(2) 可燃组分为高沸点三元混合工质

当 $t_b^2 < t_b^3 < t_b^1$ ，有 $dm_1 > 0、dm_2 < 0、dm_3 < 0$ ，代入式(3)得 $f < 0$ ，气相空间泄漏时三元混合工质可燃性增强。

当 $t_b^2 < t_b^3 < t_b^1$ ，有 $dm_1 > 0、dm_2 < 0、dm_3 > 0$ ， $|dm_3| < |dm_2|$ ，若 $k_2 < k_3$ ， $f < 0$ ，气相空间泄漏时三元混合工质可燃性增强；若 $k_2 > k_3$ ，则有与式(4)相同的结论，典型泄漏过程如图 6 所示。

(3) 可燃组分为中沸点三元混合工质

当 $t_b^2 < t_b^1 \ll t_b^3$ ，有 $dm_1 < 0、dm_2 < 0、dm_3 > 0$ ， $|dm_3| > |dm_2|$ ，若 $k_2 > k_3$ ， $f > 0$ ，气相空间泄漏时三元混合工质可燃性减弱；若 $k_2 < k_3$ ，则有与式(4)相同的结论，典型泄漏过程如图 7 所示。

当 $t_b^2 \ll t_b^1 < t_b^3$ ，有 $dm_1 > 0、dm_2 < 0、dm_3 > 0$ ， $|dm_3| < |dm_2|$ ，若 $k_2 < k_3$ ， $f < 0$ ，气相空间泄漏时三元混合工质可燃性增强；若 $k_2 > k_3$ ，则有与式(4)相同的结论，典型泄漏过程如图 8 所示。

3.2.2 两种可燃一种阻燃

设三元混合工质由 $A_1、A_2、A_3$ 组成，根据质量守恒定律，泄漏过程中各相混合制冷剂满足式(2)，泄漏三元混合工质可燃性增减判别式为

$$f = k_1 dm_1 + k_2 dm_2 - dm_3 = (1 + k_1) dm_1 + (1 + k_2) dm_2 \quad (5)$$

式中： $m_1、m_2、m_3$ 是 $A_1、A_2、A_3$ 的质量百分含量， $k_1、k_2$ 分别为 m_1 和 $m_3、m_2$ 和 m_3 组成二元混合工质位于燃烧爆炸极限时的浓度比 ($k = \text{阻燃组分质量}/\text{可燃组分质量}$)，常数。当 $f > 0$ ，三元混合工质可燃性增强；当 $f = 0$ ，三元混合工质可燃性不变；当 $f < 0$ ，三元混合工质可燃性减弱。

(1) 阻燃组分为高沸点三元混合工质

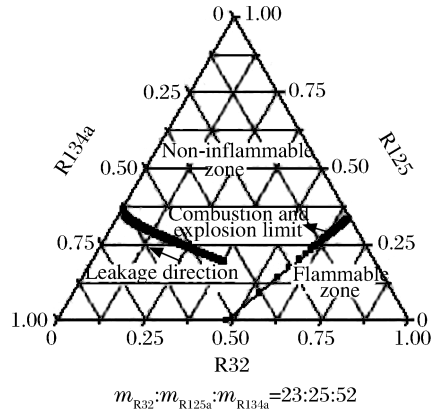


图 5 低沸点可燃组分混合工质质量浓度随泄漏率的变化

Fig. 5 Change in mass concentration of mixtures with leakage for flammable content with low boiling point

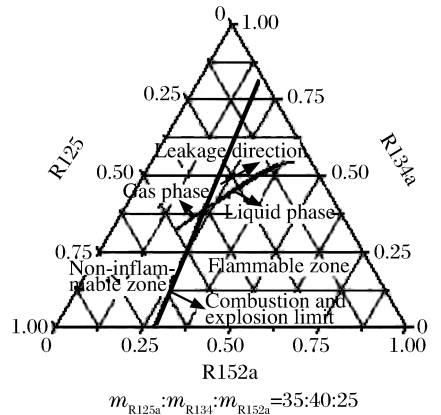


图 6 高沸点可燃组分混合工质质量浓度随泄漏的变化

Fig. 6 Change in mass concentration of mixtures with leakage for flammable content with high boiling point

当 $t_b^1 < t_b^2 < t_b^3$, 有 $dm_1 < 0, dm_2 < 0, dm_3 > 0$, 代入式(5)得 $f < 0$, 气相空间泄漏时三元混合工质可燃性减弱。

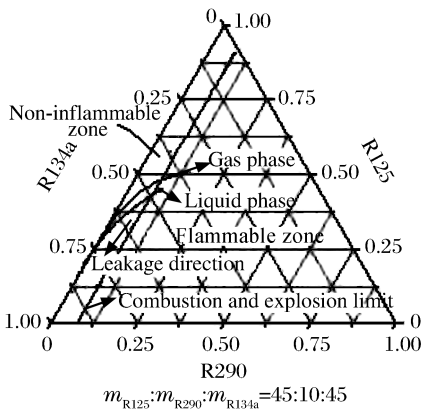


图 7 中沸点可燃组分混合工质质量浓度随泄漏率的变化

Fig. 7 Change in mass concentration of mixtures with leakage for flammable content with medium boiling point

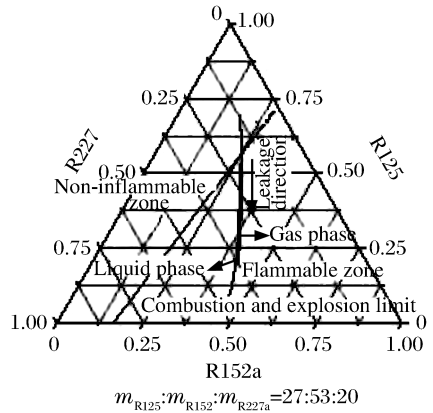


图 8 中沸点可燃组分混合工质质量浓度随泄漏率的变化

Fig. 8 Change in mass concentration of mixtures with leakage for flammable content with medium boiling point

当 $t_b^1 < t_b^2 < t_b^3$, 有 $dm_1 < 0, dm_2 > 0, dm_3 > 0$, $|dm_1| > |dm_2|$, 若 $k_1 > k_2, f < 0$, 气相空间泄漏时三元混合工质可燃性减弱; 若 $k_1 < k_2$

$$\begin{cases} \text{当 } \frac{dm_1}{dm_2} > -\frac{1+k_2}{1+k_1}, f > 0, \text{可燃性增强} \\ \text{当 } \frac{dm_1}{dm_2} = -\frac{1+k_2}{1+k_1}, f = 0, \text{可燃性不变} \\ \text{当 } \frac{dm_1}{dm_2} < -\frac{1+k_2}{1+k_1}, f < 0, \text{可燃性减弱} \end{cases} \quad (6)$$

(2) 阻燃组分为低沸点三元混合工质

当 $t_b^3 < t_b^1 < t_b^2$, 有 $dm_1 > 0, dm_2 > 0, dm_3 < 0$, 代入式(5)得 $f > 0$, 气相空间泄漏时三元混合工质可燃性增强。

当 $t_b^3 < t_b^1 < t_b^2$, 有 $dm_1 < 0, dm_2 > 0, dm_3 < 0$, $|dm_1| < |dm_2|$, 若 $k_1 < k_2, f > 0$, 气相空间泄漏时三元混合工质可燃性增强; 若 $k_1 > k_2$, 则有与式(6)相同的结论。

(3) 阻燃组分为中沸点三元混合工质

当 $t_b^1 < t_b^3 < t_b^2$, 有 $dm_1 < 0, dm_2 > 0, dm_3 > 0$, $|dm_1| > |dm_2|$, 若 $k_1 > k_2, f > 0$, 气相空间泄漏时三元混合工质可燃性减弱; 若 $k_1 < k_2$, 则有与式(6)相同的结论。

当 $t_b^1 < t_b^3 < t_b^2$, 有 $dm_1 < 0, dm_2 > 0, dm_3 < 0$, $|dm_1| < |dm_2|$, 若 $k_1 < k_2, f > 0$, 气相空间泄漏时三元混合工质可燃性增强; 若 $k_1 > k_2$, 则有与式(6)相同的结论, 典型泄漏过程如图 9 所示。

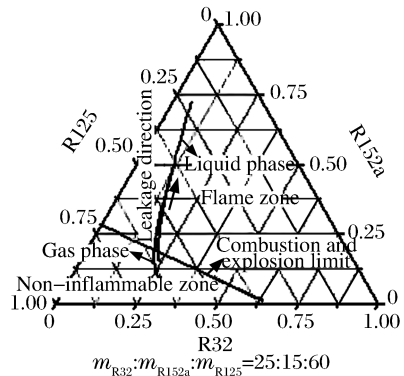


图 9 中沸点阻燃组分混合工质质量浓度随泄漏的变化

Fig. 9 Change in mass concentration of mixtures with leakage for flame-retardant content with medium boiling point

4 结 论

混合工质泄漏是一个复杂的物理过程, 受组分物理性质、初始温度等内外因素影响很大, 泄漏对混合工质可燃性有很大影响, 通过分析得出以下结论:

(1) 对于可燃组分为低沸点的二元混合工质, 泄漏初始时刻燃烧、爆炸危险性最大, 且危险性随着泄漏的进行逐步减弱;

(2) 对于阻燃组分为低沸点的二元混合工质, 泄漏初始时刻燃烧、爆炸危险性最小, 泄漏使混合制冷剂危险性增加;

(3) 对于三元混合工质, 泄漏时制冷剂可燃性变化很复杂, 受组分多少、沸点高低影响很大。

参考文献:

- [1] Salawitch R J. Ozone depletion: A greenhouse warming connection[J]. *Nature*, 1998, 392: 551-552.
- [2] Rowland F S, Molina M J. Ozone depletion: 20years after the alarm[J]. *Chemical & Environment*, 1994, 8: 15-20.
- [3] Colbourne D, Suen K O. Appraising the flammability hazards of hydrocarbon refrigerants using quantitative risk assessment model Part I: Modeling approach[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2004, 27: 774-783.
- [4] Colbourne D, Suen K O. Appraising the flammability hazards of hydrocarbon refrigerants using quantitative risk assessment model Part II: Modeling evaluation and analysis[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2004, 27: 784-793.
- [5] Johansson A, Lundqvist P. A method to estimate the circulated composition in refrigeration and heat pump systems using zeotropic refrigerant mixtures[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2001, 24: 798-808.
- [6] 谭周芳. R32/R134a 混合工质泄漏对系统性能的影响[J]. *制冷*, 2000, 19(1): 26-29.
TAN Zhou-fang. Effects of mixtures leakage on refrigeration system performance[J]. *Refrigeration*, 2000, 19(1): 26-29.
- [7] YANG Zhao, TIAN Guan-san, ZHAO Yi, et al. Performance and dynamic flammability of R32/134a mixtures in water to water heat pump[J]. *Energy*, 2002, 27: 127-134.
- [8] 杨昭, 童春荣, 张世钢, 等. 低沸点可燃组元混合物贮运过程动态可燃特性[J]. *燃烧科学与技术*, 2001, 7(3): 254-258.
YANG Zhao, TONG Chun-rong, ZHANG Shi-gang, et al. Research on dynamic flammability for mixture containing lower boiling point flammable components during store and transportation[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2001, 7(3): 254-258.

Flammability analysis of mix-refrigerant release from a tank

YANG Zhao^{*}, PENG Ji-jun, LAI Jian-bo

(*Thermal energy research institute of Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: Dynamic model of mix-refrigerant including flammable components leaking from vapor and liquid space was established. The influence of leakages on the flammability of mix-refrigerant was analyzed. A new method judging the burnable fatalness of mix-refrigerant increase or decrease in the process of leakages was put forward. Results can be useful to evaluate and forecast leakage accidents in the process of manufacturing, storing and transporting flammable, explosive mix-refrigerants.

Key words: mechanics of explosion; release model; flammability analysis; mix-refrigerant; discharge rate

* Corresponding author: YANG Zhao
E-mail address: zhaoyang@tju.edu.cn
Telephone: 86-22-27890627