

文章编号:2095-0411(2018)01-0028-07

有毒气体对含菌超细水雾降解与抑制甲烷爆炸的影响研究

杨克¹, 张平¹, 纪虹², 左嘉琦¹, 郝永梅¹, 邢志祥¹

(1.常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2.常州大学 石油工程学院, 江苏 常州 213016)

摘要:通过搭建小尺寸实验平台,研究了含甲烷氧化菌的超细水雾对含有一定体积分数的一氧化碳、硫化氢、二氧化硫的甲烷气体爆炸的降解与抑制效果,分析了甲烷降解率、甲烷单加氧酶活性的变化以及甲烷爆炸过程的变化状况。单因素实验结果表明单一的CO、H₂S或者SO₂对含菌超细水雾降解甲烷并无明显影响;多因素实验结果表明 $\varphi(\text{CO}):\varphi(\text{H}_2\text{S}):\varphi(\text{SO}_2)=0.1\%:0.003\,3\%:0.025\%$ 时,有毒混合气体对实验管道内甲烷降解率产生了明显的抑制作用,使得甲烷的降解率下降。有毒气体对甲烷爆炸的火焰外观形态并未产生明显影响,爆炸产生的火焰经历了“指形”——“郁金香形”——“指形”的变化过程,整个过程火焰呈现亮黄色,这与含甲烷氧化菌的超细水雾中含有大量的钠离子有关。

关键词:甲烷氧化菌;超细水雾;有毒气体;甲烷单加氧酶

中图分类号:TD 712

文献标志码:A

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2018.01.005

Experimental Study on Impacts of Poisonous Gas on Methane Degradation and Explosion Inhibition by Ultra-Fine Water Mist Containing Bacteria

YANG Ke¹, ZHANG Ping¹, JI Hong², ZUO Jiaqi¹, HAO Yongmei¹, XING Zhixiang¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 2. School of Petroleum Engineering, Changzhou University, Changzhou 213016, China)

Abstract: By setting up a small-sized experimental platform, the impacts of the ultra-fine water mist containing methane-oxidizing bacteria on the degradation and explosion of the methane gas with a certain volume fraction of CO, H₂S, SO₂ are studied, the methane degradation efficiency, the activity change of methane monooxygenase and the change of methane explosion process are analyzed. The single-factor experimental result indicates that single CO, H₂S or SO₂ has no obvious effects on the methane degradation of the ultra-fine water mist containing methane-oxidizing bacteria. The multi-factor

收稿日期:2017-09-24。

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51704041, 51574046);安全生产重特重大事故防治关键技术科技项目(jiangsu-0015-2017AQ, 0003-2016AQ)。

作者简介:杨克(1982—),男,山西陵川人,博士,讲师。E-mail: yangke@cczu.edu.cn

experimental result indicates that the methane degradation efficiency and the activity of MMO come to the lowest when the volume fraction of CO , H_2S and SO_2 is 0.1%, 0.003 3% and 0.025%, respectively. The methane degradation efficiency is decreased obviously. Poisonous gas has no obvious effects on the flame appearance, the flame produced by the explosion experiences the changing process of “finger-type” — “tulip-type” — “finger-type”, the flame appears luminous yellow during the whole process, which relates to a mass of sodion of the ultra-fine water mist containing methane-oxidizing bacteria.

Key words: methane-oxidizing bacteria; ultra-fine water mist; poisonous gas; methane monooxygenase

超细水雾抑爆技术近年来受到国内外学者的关注^[1-7]。国内外学者通过在超细水雾中添加化学试剂的形式改善超细水雾的抑爆效果^[8-10]。近年来,甲烷氧化菌作为一种环境友好型生物添加剂,因其能够有效氧化甲烷,将甲烷转化为二氧化碳和水而备受关注^[11-13],传统地处置甲烷往往是直接将甲烷氧化菌菌液涂抹在煤岩表面或灌注到煤层的方式,这种方式导致甲烷氧化菌菌液在重力作用下不均匀流动,不利于甲烷氧化菌捕集离散态的甲烷气体,势必影响甲烷的降解率。采用超细水雾携带该细菌可以解决其分布不均的问题,但是由于煤层中本身含有一定量的有毒气体(一氧化碳,硫化氢,二氧化硫),这些毒性气体对甲烷氧化菌的降解率和甲烷单加氧酶活性的影响需要进一步研究。本研究针对含甲烷氧化菌的超细水雾降解与抑制含一定比例的有毒气体的甲烷-空气混合气体的爆炸性能进行科学研究,以期对矿井瓦斯治理和天然气管道安全输送提供理论指导。

1 实验部分

1.1 实验装置

本研究所采用的实验装置系统如图 1 所示。该系统包括超细水雾发生系统、爆炸实验管道、气体输送系统、信号采集与处理系统等四部分。其中爆炸实验管是长度为 1m,宽度和高度均为 5cm 的长方体亚克力材质制成,一端采用边长 5cm 的矩形法兰和密封垫密封,其中左侧中心留孔 10mm 以便连接气体输送系统。气体输送系统包括 40L 的高纯度压缩甲烷气体钢瓶 1 个,空气压缩机 1 台,通过相应的管道通入左侧中心留孔,采用日本山武 D08-3B/ZM 型气体质量流量控制器获取一定体积分数的甲烷-空气混合气体,气体流量控制阀可以调节通入气体流量控制器的的气体流量。高频脉冲点火系统由点火控制器和高热能点火器组成,点火电压为 6kV。

1.2 实验步骤及工况

实验中初始压力为标准大气压 0.1MPa,初始环境温度为 15℃。在实验时,将爆炸实验管道内部抽为真空,甲烷气瓶和空气压缩泵打开,开启气体质量流量控制器,调节气体流量控制阀,开启超细水雾发生器电源后产生含甲烷氧化菌的超细水雾,预混甲烷/空气混合气体携带其进入爆炸实验管道,确保实验工况所规定的甲烷体积分数后,关闭甲烷气体控制阀和空气压缩机控制阀。按照表 1 不同实验组的预处理时间后开启超细水雾发生系统电源,启动压力采集系统及其相关工作站,达到相关的预处理时间后,立刻启动引爆系统,实时测量受限空间内部压力变化状况。实验过程中,检测到的压力传感器信号途经信号采集系统传送至计算机,以便进行后续处理。实验结束后,实验管道内部通风 15min,再开始第 2 次实验。

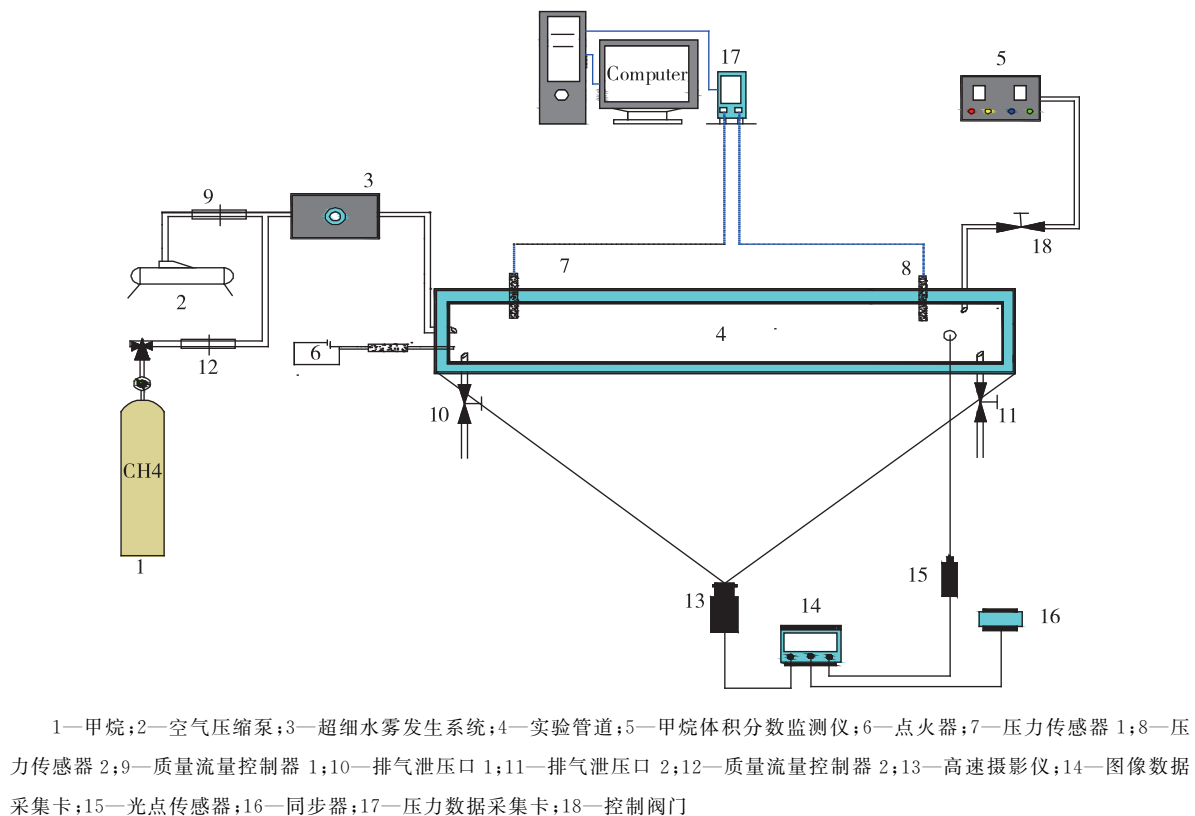


图 1 实验平台示意图

《煤矿安全规程》(2016 版)对矿井有害气体的最高允许浓度做出规定, $\varphi(\text{CO}) < 0.0024\%$, $\varphi(\text{H}_2\text{S}) < 0.00066\%$, $\varphi(\text{SO}_2) < 0.0005\%$ 。本研究选择含甲烷氧化菌的超细水雾对 9.5% 的甲烷/空气混合气体进行降解与抑爆实验。

对于预处理阶段实验,先在实验管道内注入体积分数为 9.5% 的甲烷,然后注入不同种类不同体积分数的有毒气体。对于单因素实验,实验注入 $\varphi(\text{CO})$ 为 0.12%,0.24%,0.36%,0.48%,0.6%,分别是《煤矿安全规程》(2016 版)最高允许浓度的 50,100,150,200,250 倍,分别记为工况 CO-1、工况 CO-2、工况 CO-3、工况 CO-4、工况 CO-5。

实验注入 $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ 为 0.0066%,0.0132%,0.033%,0.0528%,0.066%,分别是《煤矿安全规程》(2016 版) H_2S 气体最高允许体积分数的 10,20,50,80,100 倍,分别记为工况 H_2S -1、工况 H_2S -2、工况 H_2S -3、工况 H_2S -4、工况 H_2S -5。实验注入 $\varphi(\text{SO}_2)$ 为 0.005%,0.01%,0.025%,0.04%,0.05%,分别是《煤矿安全规程》(2016 版) SO_2 气体最高允许体积分数的 10,20,50,80,100 倍,分别记为工况 SO_2 -1、工况 SO_2 -2、工况 SO_2 -3、工况 SO_2 -4、工况 SO_2 -5。对于多因素实验,以不含 CO, H_2S , SO_2 气体仅含甲烷气体的工况作为对照,记为工况 CH。其余 4 组均以高于《煤矿安全规程》(2016 版)对矿井有害气体的最高允许浓度一定的倍数进行设置。以上各个工况,在降解时间 12h 后测定 CH_4 含量以及甲烷单加氧酶活性。每个工况重复 3~5 次以确保准确性。

对于引爆阶段实验,继续喷雾 6.3mL,立刻引爆,采用高速摄影仪捕捉火焰传播过程,研究含菌超细水雾对甲烷爆炸的影响。实验工况见表 1。

2 结果与分析

2.1 甲烷氧化菌的形貌

甲烷氧化菌是以甲烷作为唯一碳源和能源进行同化和异化代谢的微生物,可以在有氧条件下,通过甲烷单加氧酶将甲烷氧化代谢成 CO₂ 和 H₂O,并在此过程中获得生长所需的能量,而且甲烷氧化菌的分布范围广泛,耐受性强,能够在酸、碱、盐、高温、低温、缺乏营养等极端条件下生存^[14-16]。这些特点为其降解瓦斯,降低瓦斯浓度,间接抑制瓦斯爆炸提供了科学支撑。图 2(a)为甲烷氧化菌菌落的固态培养基,肉眼可见甲烷氧化菌菌落为乳白色,圆形,微突起,直径约为 0.5mm 以内,不透明,较湿润,菌落边缘较整齐。从图 2(b)可以看出甲烷氧化菌菌株外观呈现长椭圆状,菌体直径约为 0.5~2.0μm。

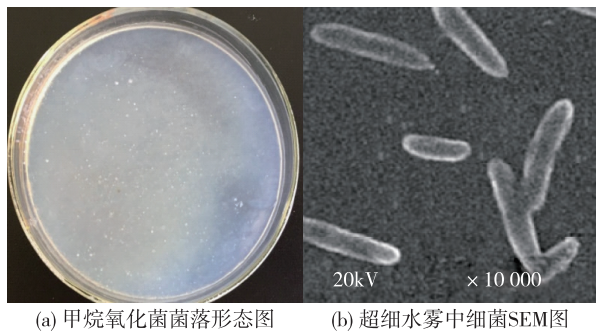


图 2 甲烷氧化菌菌落形态图与超细水雾中细菌 SEM 图

2.2 有毒气体对甲烷气体的降解率的影响

甲烷单加氧酶活性是表征甲烷氧化菌氧化甲烷能力大小的重要参数。图 3 展示了不同 $\varphi(\text{CO})$ 对甲烷降解率和 MMO 活性的影响。不难看出 $\varphi(\text{CO})$ 从 0 增加到 0.12%, 甲烷的降解率从 60.3% 升高至 60.7%, 甲烷单加氧酶(MMO)的活性参数环氧丙烷从 2.40nmol/(min·mg) 升高至 2.71nmol/(min·mg), 表现出一定的刺激作用。伴随 $\varphi(\text{CO})$ 的继续升高, 甲烷单加氧酶的活性保持在 2.23~2.54nmol/(min·mg) 之间, 甲烷降解率并未出现明显的下降趋势, 而是呈现缓慢上升的趋势, 甲烷单加氧酶活性的变化并对甲烷降解率未造成明显影响。因此, $\varphi(\text{CO})$ 的增加并未对甲烷降解率的持续上升产生明显影响。

图 4 展示了不同 $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ 气体对甲烷降解率和 MMO 活性的影响。从图中可以看出, 伴随着

表 1 CO, H₂S 与 SO₂ 单因素实验设计

工况	$\varphi/\%$			
	CH ₄	CO	H ₂ S	SO ₂
CH	9.5			
CO-1	9.5	0.12		
CO-2	9.5	0.24		
CO-3	9.5	0.36		
CO-4	9.5	0.48		
CO-5	9.5	0.60		
H ₂ S-1	9.5		0.006 6	
H ₂ S-2	9.5		0.013 2	
H ₂ S-3	9.5		0.033	
H ₂ S-4	9.5		0.052 8	
H ₂ S-5	9.5		0.066	
SO ₂ -1	9.5			0.005
SO ₂ -2	9.5			0.01
SO ₂ -3	9.5			0.025
SO ₂ -4	9.5			0.04
SO ₂ -5	9.5			0.05

表 2 多因素实验设计

样品名称	$\varphi/\%$			
	CH ₄	CO	H ₂ S	SO ₂
CH	9.5			
MIX-0	9.5	0.002 4	0.000 66	0.000 5
MIX-1	9.5	0.048	0.0132	0.01
MIX-2	9.5	0.012	0.02	0.002 5
MIX-3	9.5	0.012	0.003 3	0.01
MIX-4	9.5	0.1	0.003 3	0.025

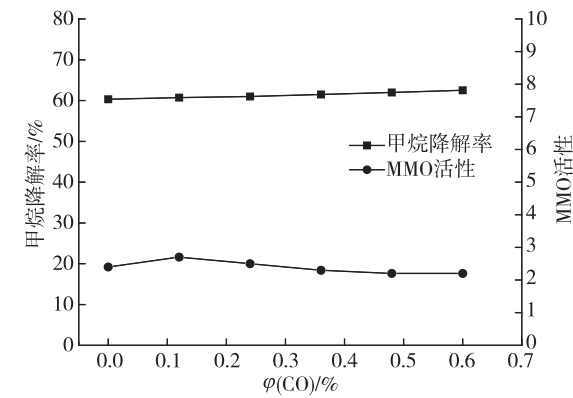


图 3 不同 $\varphi(\text{CO})$ 对甲烷降解率和 MMO 活性的影响

$\varphi(\text{H}_2\text{S})$ 从 0 增加至 0.066%, 实验管道内甲烷的降解率从 60.2% 增加至 61.8%, 甲烷单加氧酶(MMO)的活性从 2.40nmol/(min · mg) 升高至 2.91nmol/(min · mg)。可以看出, $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ 的增加造成甲烷单加氧酶(MMO)的活性呈现缓慢升高的趋势, 但其改变并未明显影响甲烷的降解率持续升高的趋势。

图 5 展示了不同 $\varphi(\text{SO}_2)$ 对甲烷降解率和 MMO 活性的影响。从图中可以看出, 伴随着 $\varphi(\text{SO}_2)$ 从 0 增加至 0.05%, 实验管道内甲烷的降解率从 60.2% 升高至 62.1%, 甲烷单加氧酶(MMO)的活性从 2.50nmol/(min · mg) 升高至 2.91nmol/(min · mg)。由此可见, $\varphi(\text{SO}_2)$ 的增加造成甲烷单加氧酶(MMO)的活性呈现缓慢升高的趋势, 但其改变并未明显影响甲烷的降解率持续升高的趋势。

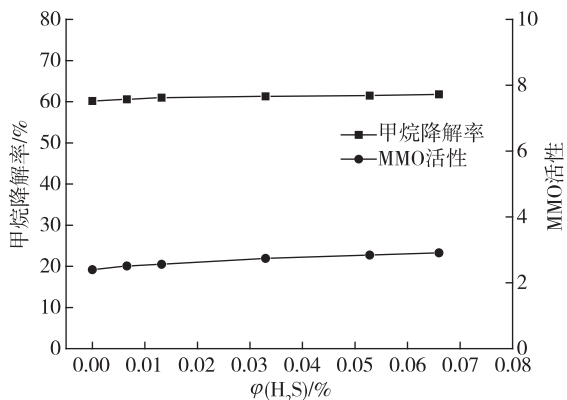


图 4 不同体积分数的 H_2S 对甲烷降解率和 MMO 活性的影响

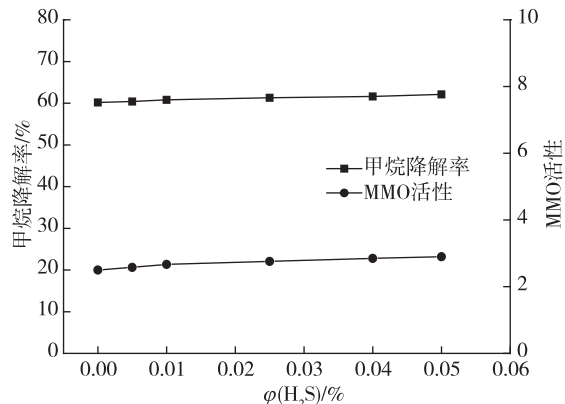


图 5 不同体积分数的 SO_2 对甲烷降解率和 MMO 活性的影响

图 6 表明不同体积分数的混合气体对甲烷降解率的影响。MIX-0 组的甲烷降解率与 MMO 活性与对照组 CH(甲烷降解率为 62.7%, 甲烷单加氧酶(MMO)的活性为 2.94nmol/(min · mg))相比, 甲烷降解率为 62.6%, 甲烷单加氧酶(MMO)的活性为 2.92nmol/(min · mg), 分别比对照组 CH 减少了 0.1% 和 0.02nmol/(min · mg), 可以看出并无明显差异, 而 MIX-0 组的 CO , H_2S , SO_2 的体积分数是以《煤矿安全规程》(2016 版)对矿井有害气体的最高允许浓度设置的, 因此, 该标准下的混合气体 CO , H_2S , SO_2 对甲烷的降解率并无显著影响。相对于参照组 CH, 5 种混合气体实验组

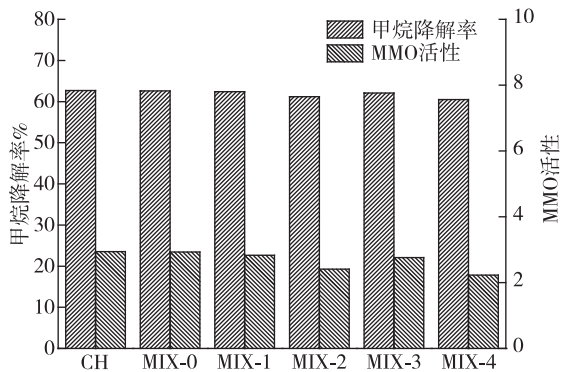


图 6 不同体积分数的混合气体对甲烷降解率和 MMO 活性的影响

中, 甲烷降解率与 MMO 活性均表现为一定程度的下降, 以 MIX-4 组的甲烷降解率与 MMO 活性最低, 其甲烷降解率为 60.5%, 甲烷单加氧酶(MMO)的活性为 2.23nmol/(min · mg), 甲烷降解率和甲烷单加氧酶(MMO)的活性分别比参照组 CH 减少了 2.2% 和 0.71nmol/(min · mg)。不同体积分数的混合气体均对实验管道内甲烷降解率产生了一定的抑制作用, 甲烷单加氧酶(MMO)活性的降低的同时, 甲烷降解率也出现了下降的趋势。

2.3 有毒气体对甲烷爆炸抑制的影响

图7以MIX-4为例,展示了工况MIX-4第2阶段甲烷降解后,2次喷雾量为6.3mL时,降解时间为12h,点火时刻为第12h的甲烷爆炸管道内部火焰变化状况。当施加雾化量达到6.3mL时可见超细水雾弥散于实验管道中,直接启动引爆电极,肉眼可见橙黄色火焰从实验管道内靠近点火电极的一端迅速传播至另一端,直至冲破安全泄压阀的PVC薄膜。对于爆炸过程的观测,本文采用高速摄像机开展捕捉。从图7中可以看出,在引爆后的180ms内甲烷爆炸火焰明显受到含菌超细水雾的扰动。第20ms时刻火焰表现为“指形”,

随后30~55ms火焰前缘发生变形,出现短暂的“郁金香”火焰,第60ms又变为“指形”火焰。“郁金香”火焰的成因是由于火焰前锋引起的反向气流和火焰前部后面的涡流之间的相互作用。Bogdan展开的实验中,通过PIV图像表明火焰传播过程中反向气流和涡流的存在^[17]。火焰极速传播过程中,火焰前端后部的反向流动导致出现两个对称的小涡流,反向流动随着火焰加速传播进一步增强,导致对称的小涡流被激发。对称的小涡流以高于火焰前缘的速度向火焰前缘迅速移动。伴随对称涡流向向前移动并逐渐接近火焰前缘,其曲率半径逐渐增加,最终导致外观呈现“指形”的火焰转变为“平面形”火焰。由于涡流强度增加,侧壁附近的火焰传播速度高于火焰前缘,最终演变为“郁金香形”火焰。在第100ms时刻,火焰前锋变平,并演化为“指形”火焰,直至抵达最左端冲破PVC薄膜。整个过程火焰呈现亮黄色,这与甲烷氧化菌的超细水雾中含有大量的钠离子有关。通过各工况的第二阶段引爆实验表明,有毒气体对甲烷爆炸的火焰外观形态并未产生明显影响。



图7 $\varphi(\text{CH}_4)$ 为9.5%时,喷雾量为6.3L时的甲烷爆炸管道内部火焰变化

3 结 论

含甲烷氧化菌的超细水雾抑制甲烷爆炸是一个复杂的过程,包含了物理、化学、生物作用。本文展开相关实验得出的结论如下:

1)甲烷氧化菌菌落的固态培养基,肉眼可见甲烷氧化菌菌落为乳白色,圆形,微突起,直径约为0.5mm以内,不透明,较湿润,菌落边缘较整齐。甲烷氧化菌菌株外观呈现长椭圆状,菌体直径约为0.5~2.0 μm 。

2)单因素实验结果表明单一的 CO 、 H_2S 或者 SO_2 对含菌超细水雾降解甲烷并无明显影响,甲烷降解率呈现缓慢上升趋势,未见下降趋势。多因素实验结果表明 $\varphi(\text{CO})$ 为0.1%, $\varphi(\text{H}_2\text{S})$ 为0.0033%, $\varphi(\text{SO}_2)$ 为0.025%时,甲烷降解率与MMO活性最低,分别为60.5%和2.23nmol/(min·mg)。 $\varphi(\text{CO})\text{:}\varphi(\text{H}_2\text{S})\text{:}\varphi(\text{SO}_2)=0.1\%\text{:}0.0033\%\text{:}0.025\%$ 时,有毒混合气体对实验管道内甲烷降解率产生了明显的抑制作用,使得甲烷的降解率下降。

3)有毒气体对甲烷爆炸的火焰外观形态并未产生明显影响,含菌超细水雾作用下的甲烷爆炸火焰经历了“指形”—“郁金香形”—“指形”的变化过程,整个过程火焰呈现亮黄色,这与甲烷氧化菌的超细水雾中含有大量的钠离子有关。

参考文献:

- [1]ADIGA K C, ROBERT F, HATCHER J, et al. A computational and experimental study of ultra fine water mist as a total flooding agent[J]. Fire Safety Journal, 2007, 42(2): 150-160.
- [2]ADIGA K C, HEATHER D W, RAMAGOPAL A, et al. Implications of droplet breakup and formation of ultra fine mist in blast mitigation[J]. Fire Safety Journal, 2009, 44(3): 363-369.
- [3]林滢,李孝斌,宋久壮. 超细水雾抑制瓦斯爆炸的可行性研究[J]. 矿业安全与环保, 2006, 33(4): 15-17.
- [4]CAO X Y, REN J J, BI M S, et al. Experimental research on the characteristics of methane/air explosion affected by ultrafine water mist[J]. Journal of Hazardous Materials, 2017, 324: 489-497.
- [5]CAO X Y, REN J J, BI M S, et al. Experimental research on methane/air explosion inhibition using ultrafine water mist containing additive[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2016, 43: 352-360.
- [6]CAO X Y, REN J J, ZHOU Y H, et al. Suppression of methane/air explosion by ultrafine water mist containing sodium chloride additive[J]. Journal of Hazardous Materials, 2015, 285: 311-318.
- [7]ZHANG P P, ZHOU Y H, CAO X Y, et al. Mitigation of methane/air explosion in a closed vessel by ultrafine water fog[J]. Safety Science, 2014, 62: 1-7.
- [8]裴蓓,余明高,陈立伟,等. CO₂-双流体细水雾抑制管道甲烷爆炸实验[J]. 化工学报, 2016(7): 3101-3108.
- [9]余明高,朱新娜,裴蓓,等. 二氧化碳-超细水雾抑制甲烷爆炸实验研究[J]. 煤炭学报, 2015(12): 2843-2848.
- [10]谷睿,王喜世,许红利. 超细水雾抑制甲烷爆炸的实验研究(英文)[J]. 火灾科学, 2010(2): 51-59.
- [11]张瑞林,崔学锋. 厌氧微生物降解原煤体吸附甲烷试验研究[J]. 煤炭科学技术, 2016, 44(5): 155-159.
- [12]田坤云,崔学锋,张瑞林. 低氧条件下好氧型微生物降解煤吸附甲烷实验[J]. 中国安全生产科学技术, 2016, 12(4): 30-34.
- [13]田坤云,张瑞林,崔学锋. 微生物治理煤矿瓦斯的现状和问题[J]. 煤炭技术, 2016, 35(6): 135-137.
- [14]陈东科,王璐,金龙哲,等. 利用微生物技术治理煤矿瓦斯的研究展望[J]. 矿业安全与环保, 2005, 32(6): 49-50.
- [15]侯晨涛. 煤矿瓦斯的微生物治理技术[J]. 煤田地质与勘探, 2007, 35(4): 30-33.
- [16]TANG J X, MAO F, GUO Z J, et al. Study on gas control in coal mine by methanotrophic bacteria [J]. Advanced Materials Research, 2012, 602/603/604: 1309-1312.
- [17]BOGDAN P, ALAIN C, BERNARD V. Tulip flame—the mechanism of flame front inversion[J]. Combustion & Flame, 2014, 161(12): 3051-3062.

(责任编辑:殷丽莉)