

文章编号: 1001-1455(2010)05-0523-06

含 CO₂天然气的可燃极限与燃爆压力*

钱新明¹, 郑远攀², 张应安³, 王峰³,

张德平³, 冯长根¹, 刘振翼¹, 黄平¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081;

2. 郑州轻工业学院计算机与通信工程学院, 河南 郑州 450002;

3. 中国石油吉林油田分公司采油工艺研究院, 吉林 松原 138000)

摘要: 采用改进的 Hartmann 管作为测试主体测试了室温常压下含 CO₂天然气的可燃极限和燃爆压力, 得到了含 CO₂天然气在三角坐标系下的可燃性图表和燃爆压力的变化规律。研究表明: 与纯天然气相比, 含 CO₂天然气可燃范围缩小, 燃爆威力降低; 当泄漏天然气与 air 的混合物中 CO₂的体积分数超过 13.86% 时, 混合气体将失去燃爆性; 处于燃爆范围的 CH₄/air/CO₂ 3 组分混合气体, 燃爆压力随 CO₂与 CH₄体积分数比的增大而减小。

关键词: 爆炸力学; 可燃极限; Hartman 管; 天然气; 燃爆压力; CO₂

中图分类号: O389; X937

国标学科代码: 130 · 3599; 620 · 3020

文献标志码: A

1 引言

众多的高含 CO₂天然气井中, CO₂体积分数在 3.27%~99.77% 之间, 而 CH₄的体积分数则在 0.14%~90.00% 之间。常规天然气的主要成分是 CH₄, 高含 CO₂天然气^[1]的主要成分是 CH₄和 CO₂。CH₄的存在使含 CO₂天然气具有燃爆可能性。含 CO₂天然气燃爆特性的研究报道较少, 一般假定含 CO₂天然气的燃爆特性与 CH₄的类似, 但该假设与实际不符, 特别是在 CO₂含量增大的情况下, 因此有必要通过实验等手段来确定含 CO₂天然气的燃爆特性。H. F. Coward 等^[2]测试了常压室温下用 CO₂稀释过的 air 中 CH₄的可燃极限, 得知 CH₄在 CO₂体积分数超过 25% 的 air 中不可燃。L. Dupont 等^[3]使用 20 L 球形爆炸容器测试了由 50% CH₄和 50% CO₂组成的混合气体在饱和水蒸气环境下的燃爆特性(测试压力为常压, 测试温度为 30~70 °C), 得知超过 70 °C, 随温度升高而增加的饱和水蒸气含量足以完全惰化由 50% CH₄和 50% CO₂组成的混合气体。实验中的混合气体在以压力上升速率作为评判标准的对比中, 燃爆烈度比纯 CH₄的小 3 倍。

预防可燃气体火灾或爆炸的最安全的方法是防止可燃性混合物的存在, 这种方法需要对可燃区域有详细的了解。三角形可燃性图表是用来显示可燃性区域最有用的图表, 可以快速、方便地确定可燃性混合物是否存在^[4]。但对含 CO₂天然气而言, 目前还没有这种三角形可燃性图表。针对 CH₄与 CO₂混合状况下可燃极限的结果, 一般有 2 种表示方法: 1 种是以 CO₂在 CO₂/air 混合物中的体积分数为横坐标, 以 CH₄在 CO₂/CH₄/air 混合物中的体积分数为纵坐标做图^[5]; 另 1 种表示方法是以 CO₂与 CH₄的体积分数比为横坐标, 以 CO₂与 CH₄的体积分数之和为纵坐标做图^[6], 但这 2 种燃爆区域图都不便于在工业实践中应用。目前也没有针对含 CO₂天然气其他燃爆特征如燃爆压力等的研究。本文中拟通过实验确定含 CO₂天然气的以三角坐标表示的燃爆范围图和燃爆压力特征, 为含 CO₂酸性天然气田的开发中涉及的安全范围划定等安防措施提供科学依据。

* 收稿日期: 2009-07-13; 修回日期: 2009-10-27

基金项目: 国家科技重大专项项目(2008ZX05054); 国家重点基础研究发展计划(973)项目(2006CB705800); 中国石油重大科技专项项目(07-02Z-01)

作者简介: 钱新明(1967—), 博士, 教授, 博士生导师。

2 实 验

2.1 测试原理

如果由 3 组分(或者可以视为 3 组分)系列构成的混合气体可以划分为可燃气体(F)、助燃气体(S,本文中指 air)和惰性气体(I),则用三角坐标图表示的 3 组分系列混合气体燃爆范围如图 1 所示^[6]。

确定含惰性成分的可燃气体在 air 中的燃爆范围需要 4 个关键坐标点,即如图 1 中点 X_1 (下限)、 X_2 (上限)、 X_{12} (下限)和 X_{22} (上限)所示,其中 X_1 和 X_2 表示不含惰性组分时可燃气体 F 的燃爆极限, X_{12} 和 X_{22} 表示在惰性气体 I 的某个等值线(这个等值线不唯一,本文中取 10%)上可燃气体 F 的燃爆极限。分别连接代表下限的 2 个点 X_1 、 X_{12} 和代表上限的 2 个点 X_2 、 X_{22} 构成 2 条直线,2 条直线交于点 C,则三角形区域 X_1CX_2 即为可燃/惰性气体混合物在 air 中的燃爆范围。点 C 的惰性气体坐标值表示 3 组分气体中如果惰性成分超过该值,则无论可燃气体 I 与 air 的成分如何变化,混合气体都将失去燃爆性。

2.2 实验系统

实验系统由输配气系统、可编程逻辑控制器(PLC)系统、爆炸容器(改进的 Hartmann 管)、点火系统以及动态数据采集分析系统组成,其总体构成如图 2 所示。

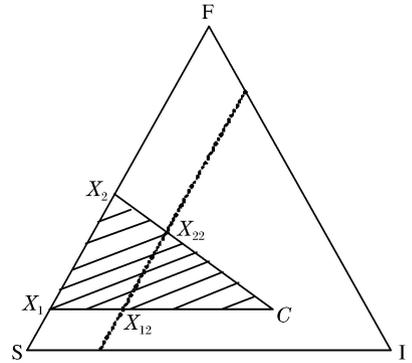


图 1 3 组分混合气体燃爆范围示意图

Fig. 1 Schematic diagram of flammability region for gas mixture consisting of three components

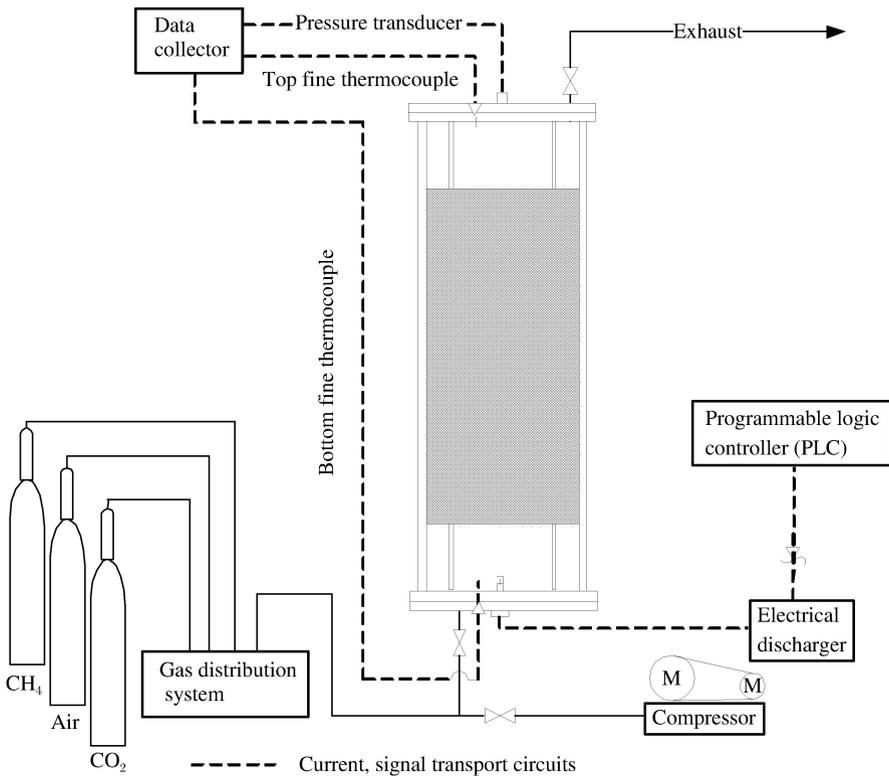


图 2 实验系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus

可燃气体中的点火源启动后,火焰倾向于从点火源中心向各个方向传播,而可燃极限受火焰传播方向的影响。从工业安全的角度考虑,火焰传播方向最好是向上的,因为在这种条件下测得的可燃极限范围比同等条件下向下传播火焰或者水平传播火焰的极限范围宽。本文中点火源位于燃爆装置的底部,符合这一原则^[2,7]。

2.3 燃爆判据

燃爆的发生与否主要有目测、温度临界值、压力临界值等 3 种判断方法。实验燃爆容器上没有观测孔,因此,不能采用目测的方法。另外,燃爆容器的绝热条件不理想,决定了采用温度临界值的可信度不高。综合考虑,采用观测压力和温度信号相结合的办法判断燃爆,点火后压力上升超过 7% 作为判断的主要依据,这是国际上比较通用的判据^[7-9]。

2.4 实验步骤

气体的燃爆特性受实验条件的影响很大,如高温、高压条件下气体的可燃下限降低而上限升高,因此,初始条件应尽可能地接近所考虑的实际工况^[3,10-11]。实验中初始压力是 101.325 kPa,初始温度是 14 °C。实验的基本思路是“预设条件→点火测试→采集和分析数据”,具体步骤是:(1)配气;(2)检测装置的气密性;(3)气体置换;(4)排空 Hartmann 管;(5)输气;(6)开启数据记录仪;(7)点火并测试参数。

3 结果

3.1 三角形可燃性图表

对可燃极限采用逐步逼近法,通过测试寻找极限值。实验中 CH₄ 在 air 中和 CO₂ 体积分数为 10% 的混合气体中的燃爆极限分别为 5.10%~13.73% (见图 1 中点 X₁ 和 X₂) 和 6.5%~8.5% (见图 1 中点 X₁₂ 和 X₂₂)。依据本文 2.1 节的 3 组分混合气体燃爆范围测定原理,可以确定 CH₄/air/CO₂ 混合气体的燃爆范围如图 3 中三角形区域 X₁CX₂ 所示,其中 φ(CH₄) 为混合气体中 CH₄ 的体积分数,φ(air) 为混合气体中 air 的体积分数,φ(CO₂) 为混合气体中 CO₂ 的体积分数。

3.2 燃爆压力

含 CO₂ 天然气的燃爆压力与纯 CH₄ 的燃爆压力对比如表 1 所示,其中 p 为燃爆压力。由表 1 可以明显看出,CO₂ 的加入显著降低了同样 CH₄ 含量的混合气体的燃爆烈度。

实验中测得的燃爆压力随 CH₄ 与 CO₂ 体积分数比变化的情形图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看出,处于燃爆范围的 CH₄/air/CO₂ 混合气体,随着 CH₄ 与 CO₂ 体积分数比的增加,燃爆压力增大。燃爆压力反映了气体的燃爆强度,最大火焰温度也能反映燃爆强度。根据已有的关于 CH₄/CO₂ 混合气体在 air 中的燃爆火焰温度与 CH₄/CO₂ 体积分数比的关系绘制的散点图如图 4(b) 所示^[5]。图 4 从燃爆压力和火焰温度的角度说明燃爆烈度与 CH₄ 和 CO₂ 的体积分数比正相关。

表 1 CO₂ 含量对 CH₄ 燃爆烈度的影响

Table 1 Effect of content of CO₂ on explosion violence of CH₄

φ(CH ₄)	φ(CO ₂)	p	φ(CH ₄)	φ(CO ₂)	p	φ(CH ₄)	φ(CO ₂)	p	φ(CH ₄)	φ(CO ₂)	p
/%	/%	/kPa									
6	0	323.9	8	0	522.2	10	0	532.4	10	2.5	432.3
6	4	320.3	8	12	331.4	10	2	453.4			

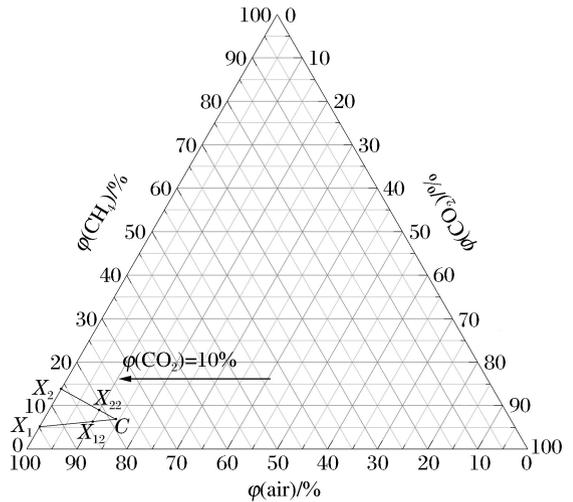


图 3 实验测定的三角形燃爆范围

Fig. 3 Triangular flammability diagram derived from experimental data

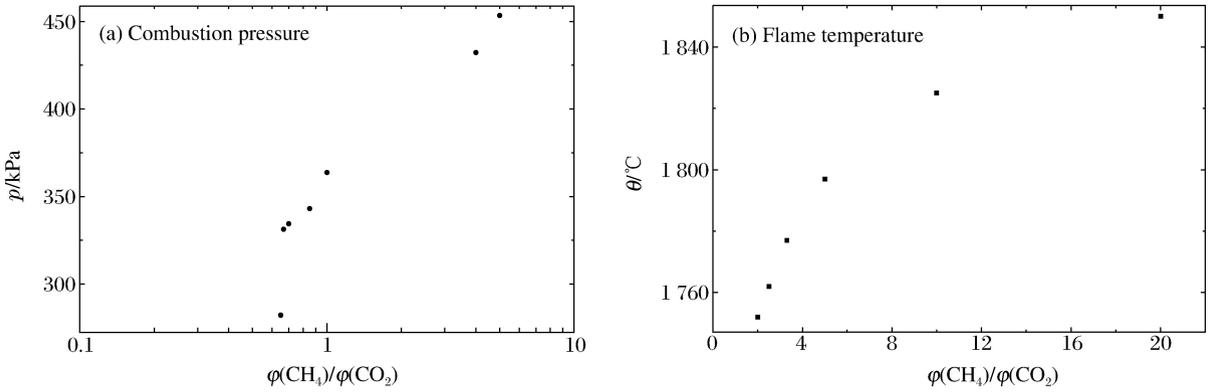


图 4 燃爆压力和火焰温度随 CH₄ 与 CO₂ 体积分数的变化

Fig. 4 Variation of combustion pressure and flame temperature with the volume ratio of CH₄ to CO₂

4 讨 论

4.1 数据可靠性

4.1.1 可燃极限数据

CH₄ 经过 CO₂ 惰化后,其最大安全氧体积分数是 14.5%^[11],设实验中 air 的物质质量比率为 $\varphi(\text{air})$,则应有 $0.21\varphi(\text{air}) \geq 14.5\%$,即 $\varphi(\text{air}) \geq 69\%$,也即 air 的物质质量比率在 69% 以上才可能发生燃爆,同时,air 的物质的量比率最大也不应超过 95%,此时 CH₄ 体积分率太低,不足以支持火焰传播。从 CO₂ 的角度考虑,当 CO₂ 和 air 的物质质量比值大于 25% 时,CH₄ 不可能发生燃爆。设 CO₂ 的含量为 $\varphi(\text{CO}_2)$,则应有 $\varphi(\text{CO}_2) \leq \varphi(\text{air})/4$,即 $\varphi(\text{CO}_2) \leq 23.75\%$,混合气体才有发生燃爆的可能性。从 CH₄ 的方面看,CH₄ 在常温常压 air 中的实测燃爆极限为 5%~15%,根据惰化理论,混入 CO₂ 后,燃爆极限必定进一步缩小。因此,燃爆范围可以确定位于图 5 的阴影区域中。

对比图 3 中的半岛形区域 X₁CX₂ 和图 5 的阴影区域可知,实验测定的燃爆范围(见图 3)几乎完全落在根据极限氧体积分理论、燃爆极限理论以及惰化理论确定的四边形阴影区域中(见图 5),说明实验结果是可靠的。

4.1.2 压力数据

由图 6 可知纯 CH₄ 在 air 中的燃爆压力介于 216~629 kPa,当混合气体的物质质量配比接近于化学计量体积分时,燃爆压力有最大值 629 kPa^[4],在最大燃爆压力的左侧,压力随 CH₄ 含量增加而增大;在最大燃爆压力右侧,随 CH₄ 含量增加而减小。本文不同体积分下燃

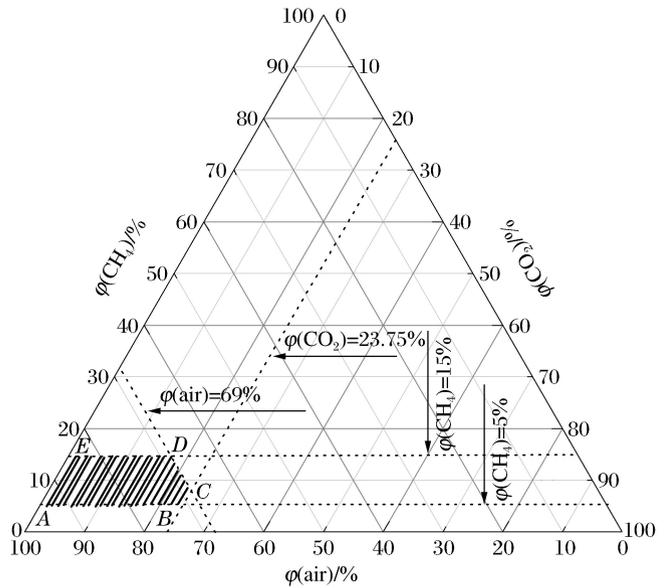


图 5 混合气体燃爆范围估计图

Fig. 5 Prediction of flammability region

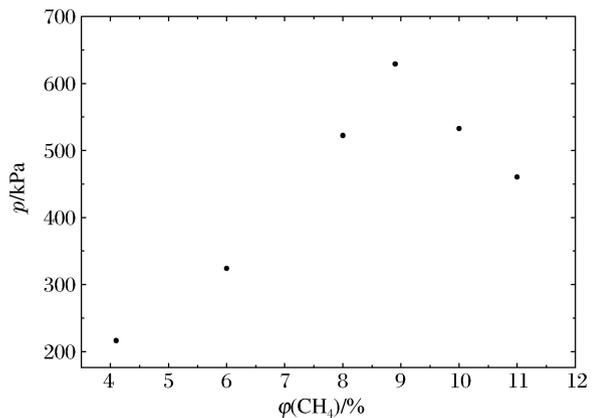


图 6 CH₄ 在 air 中的燃爆压力与体积分数的关系

Fig. 6 Relationship between combustion pressure and its volume fraction in air for CH₄

爆压力的变化趋势与 C. V. Mashuga 等^[4]测得的燃爆压力随体积分数变化的趋势一致。根据 CH₄ 的燃烧反应化学式,得到其化学计量体积分数为 9.5%,而实验中 CH₄ 的最大燃爆压力出现在 CH₄ 体积分数最接近 9.5% 的情况下,定性地说明了实验数据的准确性。另一方面,已有的实验中关于 CH₄ 最大燃爆压力的数据分别是 710、705、670 和 725 kPa,本文测得的最大燃爆压力与已有的研究数据基本一致^[4,11]。综上所述,使用本文所述实验装备测得的压力数据是可靠的。

4.2 可燃极限及燃爆强度分析

含 CO₂ 天然气相对于纯天然气而言,燃爆范围缩小,燃爆威力降低。燃爆范围三角坐标图(见图 3)显示,随 CO₂ 体积分数的增加,CH₄ 燃爆极限范围明显缩小,而且表现出对上限的影响显著,对下限的影响不大的特点。燃爆下限随 CO₂ 加入量的增加而升高,变化较慢;燃爆上限随 CO₂ 加入量的增加而降低,变化较快。这是因为随着 CO₂ 体积分数加大,O₂ 体积分数相对减小,而在 CH₄ 体积分数较大的上限中 O₂ 的体积分数本来已经较小,故惰性气体体积分数稍微增加即产生很大的影响,使上限下降显著。

燃爆上限与燃爆下限在 CO₂ 和 CH₄ 体积分数分别为 13.86% 和 8.14% 时重合而组成三角形区域 X₁CX₂。三角形区域 X₁CX₂ 内即为燃爆区,三角形区域外即为非燃爆区,燃爆上限与燃爆下限相交点为燃爆极限临界点。当 CO₂ 的加入量大于 13.86% 的惰化量时,则无论怎样改变 CH₄ 与 air 的比例,都不会形成燃爆性气体。上述实验结果符合惰性气体对可燃气体的惰化规律^[12-13]。

加入惰性气体 CO₂ 的量到一定程度后必然使混合气体中 O₂ 或 CH₄ 体积分数下降。O₂ 的体积分数低于极限氧体积分数则反应不能产生足够的能量使包括惰性气体在内的整个气体混合物被加热到火焰可以自动传播的程度^[11]。CO₂ 分子会使可燃气体 CH₄ 与 O₂ 分子产生隔离效应,当活化分子撞击惰性气体分子时,则会减少或失去能量,变成非活化分子。依据活化能理论,此种情况下活化中心的销毁数大于产生数进而导致燃爆反应减弱直至终止^[6]。

根据热点火理论,CH₄ 体积分数下降时,由于惰性气体 CO₂ 和 air 含量相对较大,其冷却作用会导致系统热损失增大,反应速率减小,CO₂ 体积分数大到一定程度即大于惰化极限则系统的热损失大于热产生速率,即使某处已经点火,放出的热量也会被惰性气体 CO₂ 吸收,热量不能积聚,燃爆不会发生^[14-15]。

根据链式反应理论,在 CH₄ 和 air 的混合气体中充注惰性气体 CO₂ 导致反应中 CH₄ 的体积分数不足,不能产生足够的 CH₃ 基和 H 基从而使反应链的数目减小,CH₄ 的氧化速率降低,燃爆反应不易发生。另一方面,CO₂ 的参与降低了 O₂ 的含量,不能产生足够的 O 基,链反应中有 O₂ 分子和 O 基参加的支链反应数目减少,反应速率降低直至反应终止^[12]。

5 结 论

实验测试了含 CO₂ 天然气的可燃极限、惰化极限及燃爆压力分布等燃爆特性,根据所得数据绘制了反映 CH₄/air/CO₂ 3 组分气体燃爆范围的三角坐标图并得到以下结论:(1)CH₄/air/CO₂ 3 组分体系的惰化极限是 13.86%;(2)相对于纯天然气,含 CO₂ 天然气燃爆范围缩小,燃爆烈度降低;(3)CH₄/air/CO₂ 3 组分气体的燃爆压力随 CO₂ 与 CH₄ 体积分数比的增大而减小。

参考文献:

- [1] 何生厚. 高含硫化氢和二氧化碳天然气开发工程技术[M]. 北京:中国石化出版社,2008.
- [2] Coward H F, Jones G W. Limits of flammability of gases and vapors[R]. AD0701575,1952.
- [3] Dupont L, Accorsi A. Explosion characteristics of synthesised biogas at various temperatures[J]. Journal of Hazardous Materials, 2006,136(3):520-525.
- [4] Mashuga C V. Determination of the combustion behavior for pure components and mixtures using a 20-liter sphere [D]. Michigan: Michigan Technological University, 1999.
- [5] Lewis B, Von Elbe G. Combustion, Flames and Explosions of Gases[M]. 3rd Edition. Orlando: Academic Press,

Inc., 1987.

- [6] 崔克清. 安全工程燃烧爆炸理论与技术[M]. 北京:中国计量出版社, 2005.
- [7] Vidal M, Rogers W J, Holste J C, et al. A review of estimation methods for flash points and flammability limits [J]. *Process Safety Progress*, 2004, 23(1):47-55.
- [8] Cashdollar K L, Zlochower I A, Green G M, et al. Flammability of methane, propane and hydrogen gases[J]. *Journal of Loss Prevention in Process Industries*, 2000, 13:327-340.
- [9] Liao S Y, Jiang D M, Huang Z H, et al. Approximation of flammability region for natural gas-air-diluent mixture [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 125(1-3):23-28.
- [10] De Smedt G, De Corte F, Notel é R, et al. Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1999, 70(3):105-113.
- [11] Crowl D A, Louvar J F. *Chemical process safety: Fundamentals with applications*[M]. 2nd Edition. Englewood Cliffs, New Jersey: Prentice Hall PTR, 2001.
- [12] 卢捷. 多元混合气体爆炸特性与安全控制研究[D]. 北京:北京理工大学, 2003.
- [13] 田贯三. 可燃制冷剂爆炸理论与燃烧爆炸抑制机理的研究[D]. 天津:天津大学, 2000.
- [14] 冯长根. 热爆炸理论[M]. 北京:科学出版社, 1988.
- [15] 冯长根. 热点火理论[M]. 长春:吉林科学技术出版社, 1991.

Flammable limits and combustion pressure of natural gas containing carbon dioxide*

QIAN Xin-ming¹, ZHENG Yuan-pan², ZHANG Ying-an³, WANG Feng³,
ZHANG De-ping³, FENG Chang-gen¹, LIU Zhen-yi¹, HUANG Ping¹

(1. *State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

2. *School of Computer and Communication Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, Henan, China;*

3. *Production Technology Research Institute, PetroChina Jilin Oilfield Company, Songyuan 138000, Jilin, China)*

Abstract: A modified Hartmann tube was used as the principal part of the experimental setup to test the flammable limits and combustion pressure of natural gas containing carbon dioxide at room temperature and atmospheric pressure. The triangular flammability diagram and the combustion pressure distribution were experimentally obtained for natural gas containing carbon dioxide. Investigated results display that natural gas containing carbon dioxide has a narrower flammability region and lower explosion violence than pure natural gas does. When the volume fraction of carbon dioxide exceeds 13.86% in the mixture gas formed by leaked nature gas and air, the mixture gas can lose flammability. For the methane-air-carbon dioxide mixture gas in the flammability region, the combustion pressure decreases with the volume ratio increase of carbon dioxide to methane.

Key words: mechanics of explosion; flammable limits; Hartmann tube; natural gas; combustion pressure; carbon dioxide

* Received 13 July 2009; Revised 27 October 2009

Supported by the National S&T Major Project (2008ZX05054);

the National Basic Research Program of China (973 Program) (2006CB705800)

Corresponding author: ZHENG Yuan-pan, zyp99-03@qq.com

(责任编辑 张凌云)