DOI: 10.11883/bzycj-2016-0218

文章编号:1001-1455(2018)02-0353-06

低温工况甲烷最小点火能实验研究*

赵翔宇[1,2,3],李洪波[1,2,3],李自力[1,2,3],崔 淦[1,2,3],付 阳[4]

(1.中国石油大学(华东),山东 青岛 266580;
2.山东省油气储运安全省级重点实验室,山东 青岛 266580;
3.青岛市环海油气储运技术重点实验室,山东 青岛 266580;
4.中国航空油料有限责任公司山东分公司,山东 济南 250107)

摘要:为探索低温工况下甲烷的爆炸特性,利用自行构建的实验装置,测试了温度为-90~0 ℃、压力为0.1~0.5 MPa 的条件下甲烷的最小点火能。研究表明:在研究范围内,随着压力的升高,甲烷的最小点火能减小,且低压时甲烷最小点火能随初始压力的增高减小较快,高压时减小较慢;随着温度的升高,甲烷最小点火能也减小,且低压时甲烷最小点火能随初始温度的增高减小较快,高压时减小较慢;甲烷的最小点火能分别与压力平方的倒数、温度的倒数呈近似线性关系。

关键词:甲烷;最小点火能;低温;压力

中图分类号:O381 **国标学科代码**:13035 **文献标志码**:A

煤层气(coal-bed methane,CBM)又称煤层瓦斯,主要成分是甲烷,归类于非常规天然气[1-2],是优质的化工和能源原料。在对煤层气中甲烷进行低温液化分离的过程中,气体中甲烷浓度有可能穿过爆炸极限,在此过程中甲烷有可能发生爆炸,这对分离提纯系统非常危险。煤层气液化过程中危险性较高的是低温分馏阶段,该过程中,降温后的煤层气经过节流、压力降低、甲烷液化等过程,分离出氧气、氮气,该阶段属于"低温低压"的工况范围。分馏塔顶部气相甲烷含量较少,可能会处于爆炸极限范围内,若遇到零星火花或外界热源,有可能引发燃烧爆炸。为了评估爆炸危险程度,保证安全生产和优化工艺操作过程,有必要讨论可燃性气体在工作环境下(主要是温度和压力)的爆炸特性[3]。

最小点火能这一概念是由 Lewis 等[4],主要是针对气体电火花点火而言。Eckhoff[5]组建了电火花发生器,测量得到丙烷-空气混合气的最小点火能为 0.48 mJ;Sacks 等[6]论证了闪电可以引起矿井下瓦斯气体的点火;Han 等[7]通过数值方法进行了研究,得到当量比、电极间距和电极半径对甲烷-空气混合气体最小点火能、熄灭距离和点火延迟期产生的影响;Kelley 等[8]通过实验得到了不同当量比和不同压力下,火花点火的球形火焰持续传播的最小点火半径。谭迎新等[9]根据标准[10]测得几种可燃气体(液体蒸气)的最小点火能数据。当前通用的标准包括美国试验与材料协会标准[11]、美国汽车工程师学会标准[12]、法国国家标准[13]、以及国际电工委员会标准[14]等。

本文中,通过实验与计算相结合的方法,利用甲烷最小点火能测试装置,对特定工况下的甲烷最小点火能进行测定,并进行数据分析。

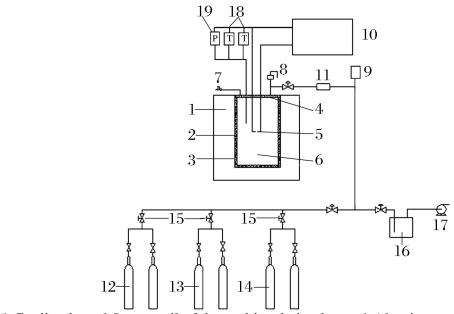
1 测试装置及测试步骤

1.1 实验装置

最小点火能测试装置示意图如图 1 所示。爆炸容器高度为 300 mm,内径为 100 mm,壁厚为 25 mm,能承压 45 MPa。爆炸容器放置于制冷箱内腔中,并带有自动控温系统。可燃气体的初始温度由位于容器中心的快速响应热电偶测试得到,热电偶测温范围为-185~370 ℃,响应时间为 20 μs,耐受压力 34 MPa,瞬间耐高温 1 800 ℃。

* **收稿日期**:2016-07-21; **修回日期**:2016-08-31

第一作者:赵翔宇(1991—),男,硕士研究生; **通信作者**:李洪波,lihongbo@upc.edu.cn。



1 Cooling box; 2 Inner wall of thermal insulation layer; 3 Aluminum powder;
4 Thermal insulation layer of container cover; 5 Ignition electrode; 6 Explosivevessel;
7 sampling valve; 8 Safety valve; 9 Precision pressure gauge; 10 Ignition-data acquisition-system; 11 Flame arrester; 12 Methane gas cylinder; 13 oxygen cylinder;
14 Nitrogen cylinder; 15 Needle valve; 16 Vacuum vessel; 17 Vacuum pump;
18 Fast response thermocouple; 19 Piezoelectric sensor

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental device

可燃气体初始压力通过精密压力计进行测试，压力计的精度等级为 0.02。采用电火花放电，由位于容器中心的两个不锈钢电极放出。爆炸压力通过电荷型压电传感器(Dytran 2300C5)测试得到，传感器的采样频率为 500 kHz，传感器与电荷放大器配合使用。

爆炸温度由快速响应热电偶测试得到，热电偶测温范围为－40～1768 ℃，瞬间耐高温 2100 ℃，耐高压 34 MPa，响应时间 20 μs。本文中，参考标准 BS-EN-1839-2003[11]，当爆炸压力增加了初始压力的 5%即认为发生了爆炸。

在传统的最小点火能测试中，采用的点火能量 E 计算公式为：

$$E = CU^2/2 \tag{1}$$

式中：E 为最小点火能，C 为储能电容，U 为放电电压。

由于电路阻抗和杂散电容的影响，由式(1)得到的结果往往偏大。本文中，装置点火电路如图 2 所示。放电过程中，电流探针和电压探头分别测量通过电极的电流 $i(t)$ 和两侧的电压 $u(t)$，结果由示波器记录。典型的电流和电压-时间曲线如图 3 所示。精确的火花能量计算公式为：

$$E = \int_0^t u(t)i(t)\mathrm{d}t \tag{2}$$

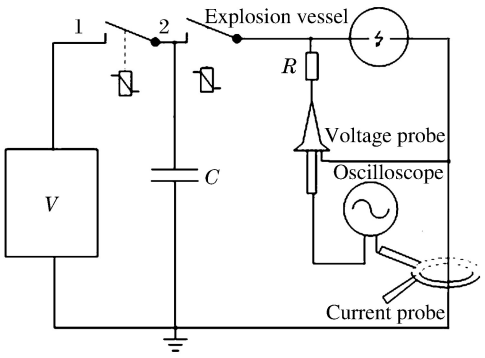


图 2 点火电路

Fig. 2 Ignition circuit

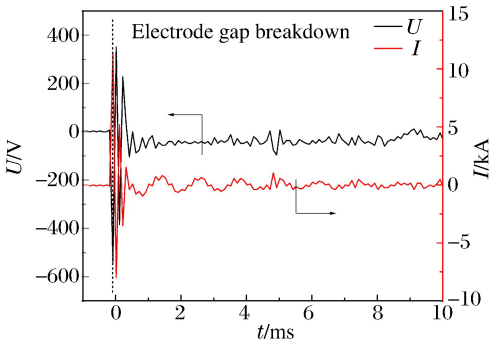


图 3 点火时间-电流-电压曲线

Fig. 3 Ignition time-current-voltage curve

1.2 测试步骤

爆炸容器先用氮气进行吹扫，然后真空泵抽真空。实验气体通过分压法配置，通气的次序为甲烷-空气。在点火前，通过取样阀取少量混合气体，利用气象色谱仪准确测试其浓度作为混合气体浓度。打开制冷装置，使爆炸容器内的气体进行降温至目标温度。然后关闭制冷系统，触发火花发生器。先选择一个足以击穿电极的电压和电容。然后逐渐减小电容值直到连续 25 次放电实验不能点燃气体为止。此时的点火能量为该条件下的最小点火能 E_m，通过式(2)计算得到。在实验中，连续两次放电应保证 15～20 s 的间隔，以使上次的电能充分耗散。

实验完成后，在下一次实验之前，先用 3 倍体积的氮气吹扫容器，然后用真空泵抽真空。为了保证实验的可重复性，每种工况做 3 组平行实验[12]。

2 测试结果及分析

2.1 敏感条件的确定

在所有实验条件的组合中，使得点火能量达到最小的实验条件为敏感条件。本实验中，应考虑的敏

感条件为电极间隙和当量比。通过实验，得到电极间隙和当量比对储存最小点火能 E_m 的影响分别如图 4～5 所示。从图 4 可以看出，存在一个最佳的电极间隙(1 mm)使得点火能量达到最小。从图 5 可以看出，当量比为 1 时点火能达到最小。因此，本文中，所有的实验测试是在电极间隙为 1 mm，当量比为 1 的条件下进行的。

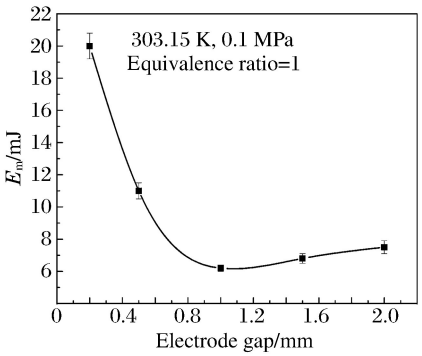


图 4　电极间隙对储存最小点火能的影响

Fig. 4　Effect of electrode gap on storage MIE

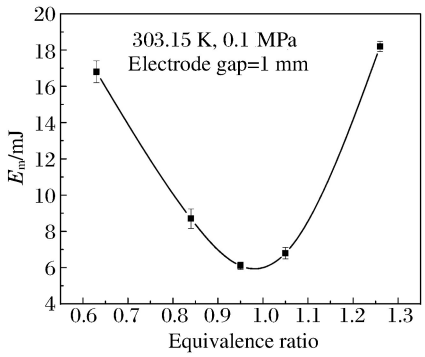


图 5　当量比对储存最小点火能的影响

Fig. 5　Effect of equivalence ratio on storage MIE

2.2　实验装置的验证

图 6 是实验时数据采集系统记录的混合气体成功点燃时的压力-时间曲线，从图 6 可以看出，点火后混合气体压力短时间内迅速上升，压力变化大于初始压力的 5%，故认定混合气体被成功点燃。

表 1 给出了本文得到的甲烷的最小点火能与其他研究人员的结果对比。可以看出，Lewis 等[4]得到的结果最小。但 Eckhoff 等[5]的研究结果表明 Lewis 等[4]提出的值过于保守。Kondo 等[13]提出的结果也偏小，这是因为该结果是他们通过计算得到的，而并非实验。本文实验结果与 Yuasa[14]等人得出的实验结果相近。在误差允许范围内，本文结果与文献[14]的差距不大，因此，本实验中的实验装置是有效的。

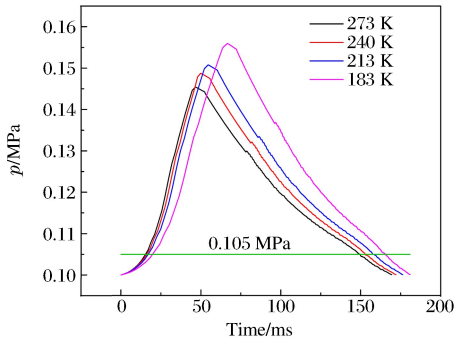


图 6　甲烷爆炸压力-时间采集曲线

Fig. 6　Pressure-time acquisition curve of methane explosion

表 1　本研究结果与其他研究结果对比

Table 1　Comparison of this research result with other research results

来源	E_m/mJ	不确定度	温度/K	压力/MPa	当量比
文献[4]	0.280	\	300	0.1	1
文献[14]	0.500	\	300	0.1	1
文献[13]	0.330	\	300	0.1	1
文献[15]	0.263	\	300	0.1	1
本文	0.49	±0.025	300	0.1	1

2.3　最小点火能测试结果

最小点火能 E_m 的测试结果如表 2 和图 7 所示。表 2 提供了最小点火能的测试值和标准偏差(不确定度)，图 7 显示了通过式(1)计算的结果和通过式(2)积分的结果。由图 7 可知，本文中，实际火花的能量是储能的 10%～20%。

表 2 最小点火能测试结果及标准偏差

Table 2 MIE test results and standard deviation

压力/MPa	E_m/mJ				不确定度			
	183 K	213 K	243 K	273 K	183 K	213 K	243 K	273 K
0.1	0.880	0.720	0.650	0.560	0.0160	0.0160	0.0220	0.0280
0.3	0.102	0.080	0.076	0.068	0.0070	0.0080	0.0110	0.0160
0.5	0.037	0.034	0.030	0.026	0.0014	0.0060	0.0100	0.0090

2.4 压力对最小点火能的影响

图 8 所示为初始压力 p 对最小点火能的影响。数据点是平均值而误差棒是标准偏差。从图 8 可以看出，随着初始压力的增加，最小点火能减小。当初始压力小于 0.3 MPa 时，最小点火能随着压力增加大大减小。而当初始压力大于 0.3 MPa 时，最小点火能随着初始压力增加而缓慢下降。

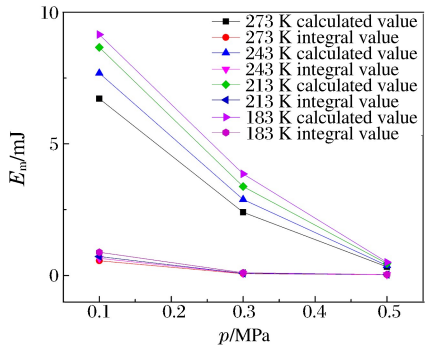


图 7 计算结果与积分结果

Fig. 7 Calculated value and the integral value

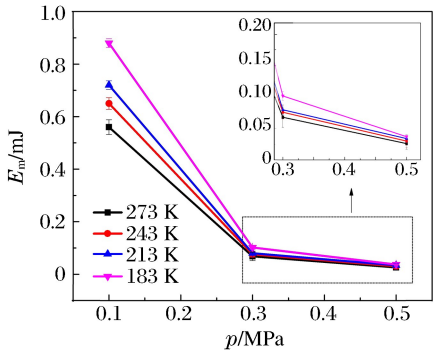


图 8 压力对于最小点火能的影响

Fig. 8 Effect of pressure on MIE

最小点火能 E_m(mJ)随 $1/p^2$(MPa^{-2})的变化关系如图 9 所示。采用线性回归的方法对数据进行处理，可得：

$$E_m=\begin{cases}0.00501+0.00555/p^2 & 273\ \text{K}\\ 0.0042+0.00646/p^2 & 243\ \text{K}\\ 0.00293+0.00717/p^2 & 213\ \text{K}\\ 0.00319+0.00877/p^2 & 183\ \text{K}\end{cases} \tag{3}$$

式(3)的决定系数 $R^2\geqslant 0.999$。式(3)表明，在某一初始温度下，最小点火能与 $1/p^2$ 呈高度线性相关。

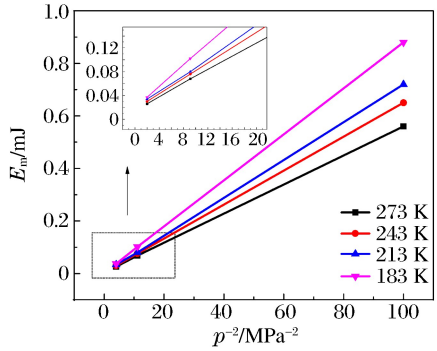


图 9 压力与最小点火能的关系

Fig. 9 Relationship between pressure and MIE

2.5 温度对最小点火能的影响

图 10 为温度(T)对最小点火能的影响。随着温度的增加，最小点火能减小：低压下(如 0.1 MPa)随温度的升高最小点火能大大减小；压力大于 0.1 MPa 时，随着温度的升高最小点火能缓慢减小。

图 11 给出了最小点火能 E_m(mJ)和 $1/T$(K^{-1})的关系。对图中的数据进行线性回归，可得：

$$E_m=\begin{cases}-0.07315+172.96687/T & 0.1\ \text{MPa},\ R^2=0.985\\ 0.000261313+18.11596/T & 0.3\ \text{MPa},\ R^2=0.908\\ 0.00461+3.05121/T & 0.5\ \text{MPa},\ R^2=0.951\end{cases} \tag{4}$$

式(4)表明，最小点火能与 $1/T$ 呈近似线性相关。

2.6 依据实验结果的拟合公式

通过实验数据拟合，可得最小点火能的计算公式：

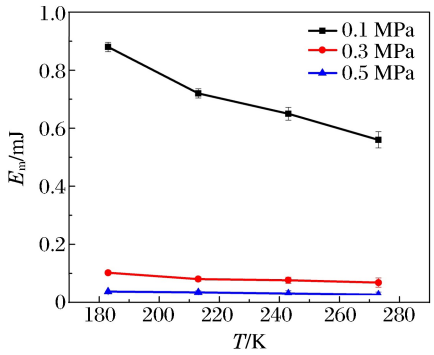


图 10　温度对于最小点火能的影响

Fig. 10　Effect of temperature on MIE

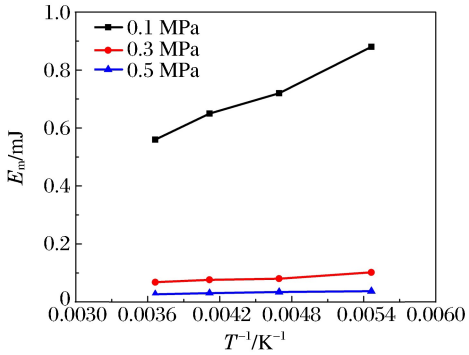


图 11　温度与最小点火能的关系

Fig. 11　Relationship between temperature and MIE

$$E_m = (0.032\,17 + 0.062\,13/p^2)(-0.011\,5 + 27.648\,3/T) \tag{5}$$

式中：E_m 的单位为 mJ，p 的单位为 MPa，T 的单位为 K，校正决定系数 $R^2 = 0.999$。依据公式(5)对最小点火能进行计算，得出实验结果与计算结果的差值要小于实验的标准偏差(不确定度)。因此，拟合得到的公式能够很好地预测一定工况范围内压力和温度升高情形下的最小点火能的值。

3　结　论

本文利用自行构建的实验装置成功测试了－90～0 ℃、0.1～0.5 MPa 工况下甲烷的最小点火能，得到以下主要结论。(1)在上述工况范围内，使甲烷－空气混合气体点火能达到最小的敏感电极间隙为 1.0 mm，敏感浓度为化学计量浓度(当量比为 1)。(2)在上述工况范围内，甲烷最小点火能随初始压力的升高而减小，且低压(小于等于 0.3 MPa)时甲烷最小点火能随初始压力的增高减小较快，高压(大于 0.3 MPa)时减小较慢；另外，甲烷最小点火能与压力平方的倒数呈近似线性关系。(3)在上述工况范围内，甲烷最小点火能随初始温度的升高而减小。且低压(小于等于 0.1 MPa)时甲烷最小点火能随初始温度的增高减小较快，高压(大于 0.1 MPa)时减小较慢；另外，甲烷最小点火能与温度的倒数呈近似线性关系。(4)在上述工况范围内，拟合了甲烷最小点火能关于温度和压力的表达式，该式能较好地预测混合气体初始温度、初始压力变化时甲烷的最小点火能。

参考文献：

[1] KARACAN C Ö, RUIZ F A, COTÈ M, et al. Coal Mine Methane: A review of capture and utilization practices with benefits to mining safety and to greenhouse gas reduction[J]. International Journal of Coal Geology, 2011,86(2/3):121-156.

[2] 钱伯章，朱建芳. 世界非常规天然气资源和利用进展[J]. 天然气与石油，2007,25(2):28-32.
QIAN Bozhang, ZHU Jianfang. Non-regular natural gas resources in the world and utilization progress[J]. Natural Gas and Oil, 2007,25(2):28-32.

[3] VANDERSTRAETEN B, TUERLINCKX D, BERGHMANS J, et al. Experimental study of the pressure and temperature dependence on the upper flammability limit of methane/air mixtures[J]. Journal of Hazardous Materials, 1997,56(3):237-246.

[4] LEWIS B, VON ELBE G. Combustion, flames and explosions of gases[M]. New York: Academic Press, 1961.

[5] ECKHOFF R K, NGO M, OLSEN W. On the minimum ignition energy (MIE) for propane/air[J]. Journal of Hazardous Materials, 2010,175(1/2/3):293-297.

[6] SACKS H K, NOVAK T. A method for estimating the probability of lightning causing a methane ignition in an underground mine[C]// Las Meeting, 2006:931-936.

[7] HAN J, YAMASHITA H, HAYASHI N. Numerical study on the spark ignition characteristics of a methane-air

mixture using detailed chemical kinetics effect of equivalence ratio, electrode gap distance, and electrode radius on MIE, quenching distance, and ignition delay[J]. Combustion & Flame, 2010,157(7):1414-1421.

[8] KELLEY A P, JOMAAS G, LAW C K. Critical radius for sustained propagation of spark-ignited spherical flame [J]. Combust & Flame, 2009,156(5):1006-1013.

[9] 谭迎新,张景林,张小春.可燃气体(或蒸气)爆炸参数测定[J].兵工学报,1995,16(2):56-60.
TAN Yingxin, ZHANG Jinglin, ZHANG Xiaochun. The determination of explosion characteristics of combustible gases(vapors)[J]. Acta Armamentarii, 1995,16(2):56-60.

[10] 可燃气体与易燃液体蒸气最小静电点火能测定方法:GB/T 14288-93[S].

[11] Determination of explosion limits of gases and vapours: BS-EN-1839_2003[S].

[12] TANG C L, ZHANG S, SI Z B, et al. High methane natural gas/air explosion characteristics in confined vessel [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014,278:520-528.

[13] KONDO S, TAKAHASHI A, TOKUHASHI K. Calculation of minimum ignition energy of premixed gases[J]. Journal of Hazardous Materials, 2003,A103:11-23.

[14] YUASA T, KADOTA S, TSUE M, et al. Effects of energy deposition schedule on minimum ignition energy in spark ignition of methane/air mixtures[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2002,29(1):743-750.

[15] WANG B, LIU X, XIE C. Effect of temperature on the minimum ignition energy (MIE) of the hydrocarbon combustible gas[J]. Journal of Safety and Environment, 2016,16(2):92.

Experimental study on the minimum ignition energy of methane at low temperature

ZHAO Xiangyu[1,2,3], LI Hongbo[1,2,3], LI Zili[1,2,3], CUI Gan[1,2,3], FU Yang[4]

(1. *China University of Petroleum (East China), Qingdao* 266580, *Shandong, China*;
2. *Shandong Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Storage and Transportation Safety, Qingdao* 266580, *Shandong, China*;
3. *Qingdao Key Laboratory of Circle Sea Oil & Gas Storage and Transportation Technology, Qingdao* 266580, *Shandong, China*;
4. *Shandong Branch, China National Aviation Fuel, Jinan* 116023, *Shandong, China*)

Abstract: In this paper, we tested the minimum ingition energy (MIE) of methane at low temperature using an experimental apparatus fabricated by ourselves to characterize the explosion of methane at a low temperature ranging from −90 to 0 ℃ and under a pressure ranging from 0.1 to 0.5 MPa. It was found that, within the scope of the study, as the pressure increases, the MIE of methane decreases and does so faster with the increase of the initial pressure under low pressure but more slowly under high pressure; as the temperature increases, the MIE of methane also decreases and does so faster with the increase of the initial temperature at low pressure but more slowly under high pressure; the MIE of methane is approximately linear with the reciprocal of the square of the pressure and the that of the temperature.

Keywords: methane; MIE; temperature; pressure

(责任编辑 王小飞)