文章编号:1673-5005(2019)06-0098-06

# 高压高温甲烷-空气混合物爆炸极限试验

任韶然',黄丽娟',张 亮',王 煜',裴树峰',魏 勇<sup>2</sup>,肖 嚞<sup>2</sup> 毓<sup>2</sup> 陈

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院,山东青岛 266580; 2. 中国石油吐哈油田公司勘探开发研究院,新疆吐鲁番 838200)

摘要:通过室内试验,研究甲烷-空气混合物在0.1~20 MPa和25~100 ℃条件下的爆炸极限和理论临界氧含量。采 用高能量的通电钨丝点火系统,按照逐步逼近法获取爆炸极限点。基于试验数据,建立甲烷-空气混合物的高压高 温爆炸极限预测模型。结果表明:随着初始压力和温度升高,甲烷的爆炸下限降低,爆炸上限显著增加,爆炸极限范 围扩大,爆炸所需的最低临界氧含量降低,爆炸风险增加;甲烷-空气混合物在 20 MPa 和 100 ℃条件下的爆炸极限 为 2. 87% ~ 64. 40%、爆炸所需理论临界氧含量可降低至 5. 74%。爆炸上限处为贫氧状态、反应后有 CO 生成、爆炸 下限处为富氧状态,反应产物多为 CO<sub>2</sub>。

关键词:甲烷爆炸;注空气;高压高温;爆炸极限;临界氧含量;爆炸点火

中图分类号·TE 38 文献标志码·A

引用格式:任韶然,黄丽娟,张亮,等. 高压高温甲烷-空气混合物爆炸极限试验[J]. 中国石油大学学报(自然科学 版),2019,43(6):98-103.

REN Shaoran, HUANG Lijuan, ZHANG Liang, et al. Experiment on explosion limits of methane-air mixtures at high pressure and high temperature [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(6):98-103.

# Experiment on explosion limits of methane-air mixtures at high pressure and high temperature

REN Shaoran<sup>1</sup>, HUANG Lijuan<sup>1</sup>, ZHANG Liang<sup>1</sup>, WANG Yu<sup>1</sup>, PEI Shufeng<sup>1</sup>, WEI Yong<sup>2</sup>, XIAO Yu<sup>2</sup>, CHEN Chu<sup>2</sup>

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development of Tuha Oilfield Company, PetroChina, Turpan 838200, China)

Abstract: The explosion limits and theoretical critical oxygen volume fraction of methane-air mixtures at high pressure (up to 20 MPa) and high temperatures (up to 100 °C) were measured in the laboratory via explosion experiments. Electrically powered tungsten wires with high ignition energy were used as ignition sources, and an approximation method was adopted in the determination of the explosion limits. Based on the experimental data, a high pressure and high temperature explosion limit prediction model for methane-air mixtures was established. The experimental results indicate that as the initial pressure and temperature increase, the lower explosion limit (LEL) of methane in air is slightly reduced, while the upper explosion limit (UEL) is significantly increased, and the theoretical critical oxygen volume fraction is gradually reduced. The explosion limits of methane arevaried linearly and logarithmically with temperature and pressure, respectively. The explosion limit of methane-air mixtures at 20 MPa and 100 °C is 2.87% to 64.40%, and the theoretical critical oxygen volume fraction is as low as 5.74%. In addition, at near the UEL points, some CO can be generated after the explosion reaction due to lack of oxygen, while at near LEL, the reaction products mostly consist of CO<sub>2</sub> since oxygen is sufficient in the gas mixture.

Keywords: methane explosion; air injection; high pressure and high temperature; explosion limits; critical oxygen volume fraction; explosion ignition

收稿日期:2018-12-20

作者简介:任韶然(1960-),男,教授,博士,博士生导师,泰山学者特聘教授,研究方向为注气提高采收率、CO,地质埋存和新能源开发。E -mail:rensr@upc.edu.cn

高压注空气提高采收率工艺作为一种二次或三 次采油技术在中轻质油藏中具有广泛的应用前 景[1-2],但油田管理和工程技术人员对注空气过程中 的爆炸风险担心有余[36]。爆炸发生的3个条件包 括可燃气体积分数在爆炸极限内、充足的氧气和能 量足够高的点火源[7],高压注气过程发生爆炸的主 要风险常见于注入井和生产井,油藏中的天然气组 分侵入注入井中,或者注入空气中的氧气未完全消 耗而发生气窜进入到生产井中都会造成爆炸事故。 国内外针对甲烷/天然气的爆炸极限研究多集中于 小于2 MPa 的初始压力,缺少高压高温条件下的爆 炸试验数据,但压力和温度对可燃气的爆炸极限有 重要的影响<sup>[8-10]</sup>,关系到天然气的安全开采和应用。 研究甲烷或天然气在高压高温下的爆炸极限是高压 注空气安全生产的关键,同时在天然气内燃机设计 和防爆安全中,甲烷的爆炸特性和爆炸极限数据也 是必不可少的。笔者结合油田现场注空气工况,进 行高压高温条件下(0.1~20 MPa, 25~100 ℃)的 甲烷爆炸极限试验,研究压力和温度对爆炸极限的 影响规律,建立高压高温爆炸极限和临界氧含量的 预测模型。

## 1 爆炸试验装置和方法

#### 1.1 试验装置

试验装置由高压高温反应釜、高能点火系统、气 瓶、数据采集系统、真空泵和压缩机系统组成,如图 1 所示。其中反应釜容积 645 mL,内腔有效长度 362 mm,内径 50 mm,壁厚 32.5 mm,可以忽略壁面 淬火的影响<sup>[11-12]</sup>。爆炸容器最大可以承受 160 MPa 的极限压力,远高于试验中产生的峰值爆炸压力,保 证了试验过程的安全。关于爆炸试验中使用的点火 源,Zabetakis<sup>[13]</sup>指出,电火花作为点火源有时可能 缺少能量,在之前的试验中采用10J的汽车引擎电 火花点火,结果证明在大于5 MPa时不能产生击穿 空气的电火花[14],而高能量的钨丝点火方式在很多 可燃气爆炸试验中得到应用[15-16]。本试验采用 24 V和400W的直流点火器,点火是通过加热一根直 径1.2 mm 的螺旋钨丝实现的,点火钨丝置于容器 的一端,火焰水平传播,可以模拟油田井筒或天然气 内燃机等管状空间发生的爆炸,钨丝通过电极连接 到外部,内电极间距为1.688 cm,当钨丝的电阻为1  $\Omega$ 时,点火系统能在6s内释放约3400J的能量,远 大于任何一种火花点火系统,钨丝提供的能量足以 克服甲烷的最小点火能量[17-18]。



Fig. 1 Experimental set up

试验中用到的气体全部由中国青岛天源气体制 造公司提供,气体纯度及仪器精度:甲烷、空气中的 氧气、空气中的氮气体积分数分别为 99.99%、 21%、79%,气相色谱(450-GC)精度为 500×10<sup>-6</sup>, 压力传感器精度为 0.01 MPa,温度传感器精度为 0.1℃。

## 1.2 试验方法

高压高温甲烷-空气混合物的爆炸试验步骤如下:

(1)在试验开始前,首先检查管线和阀门的气 密性,再对反应釜抽真空,并用首先注入的空气冲洗 溶器两次。

(2)通过烘箱加热反应釜至温度达到试验温度,根据考虑压缩因子 z<sup>[19]</sup>的气体状态方程利用道尔顿气体分压定律计算混合气体中甲烷和空气的体积分数,按照混合比和压力注入甲烷和空气,爆炸下限处为甲烷注入空气,爆炸上限处为空气注入甲烷。等待 20 min 以上确保甲烷和空气混合物点火前在爆炸容器中处于均匀平衡状态<sup>[20]</sup>。

(3)对配置好的混合气体取样进行气体色谱检测,减小配气误差。

(4)加热钨丝点火,同时压力传感器和温度传 感器分别记录爆炸峰值压力和试验温度。

试验中采用逐步逼近法测试爆炸的上、下限,爆 炸极限值采用爆炸点和不爆炸点的平均值。爆炸上 限是指爆炸点的可燃气最高体积分数和不爆炸点的 可燃气最低体积分数之间的平均值;爆炸下限是指 爆炸点的可燃气最低体积分数和不爆炸点的可燃气 最高体积分数之间的平均值<sup>[21]</sup>。每个试验的体积 分数配比重复两次以上,以确保数据的可重复性。

爆炸下限处,当 $|C_{gn}+C_{lf}|<0.1%$ 时:  $L_{p,T}=(C_{gn}+C_{lf})/2.$  (1) 爆炸上限处,当 $|C_{\text{sf}}+C_{\text{ln}}|<1%$ 时:

$$U_{p,T} = (C_{\rm ef} + C_{\rm ln})/2.$$
<sup>(2)</sup>

式中, $L_{p,T}$ 和 $U_{p,T}$ 分别为温度 $T(\mathbb{C})$ 和压力p(MPa)时的甲烷爆炸下限和爆炸上限,%; $C_{gn}$ 和 $C_{ln}$ 分别为不爆炸混合物中甲烷的最大和最小体积分数,%;  $C_{gf}$ 和 $C_{lf}$ 分别为爆炸混合物中甲烷的最大和最小体积分数,%。

# 2 试验结果分析

#### 2.1 爆炸极限试验

爆炸极限是可燃物的一种物理化学属性,与化 合物的热值相关,热值越大爆炸下限越低。爆炸下 限指的是一定体积分数的可燃物在引爆点与足够的 氧气发生反应,其生成的热量能够补偿向引爆点周 围的热损失,并使反应向周围扩散形成连锁反应即 爆炸,这个临界可燃物体积分数即为其爆炸下限。 超过爆炸上限不会爆炸的原因是可燃物体积分数太高,热损失大,反应热不足以促使形成连锁反应。爆 炸极限需要通过试验测试,但与压力、温度、爆炸容 器大小、点火能量、点火器位置等有关,有一些标准 试验方法<sup>[22]</sup>。除压力、温度影响较大以外,其他因 素的影响较小,因此重点研究初始压力和温度对甲 烷爆炸极限的影响。

## 2.1.1 压力影响

当甲烷-空气混合物处于高压时,气体分子间的 距离被压缩,恒定容积内的活化分子数增加,碰撞概 率增加,分子间传热和化学反应相对容易,燃烧热增 加而热损失明显降低。0.1~20 MPa、25~100 ℃条件 下甲烷的爆炸上、下限随压力的变化如图 2 所示。从 图 2 中可以看出,在高压下甲烷的爆炸上限随着压力 的增加而呈对数关系地增加,爆炸下限呈对数下降, 甲烷的爆炸极限范围相比低压下大幅度变宽。



图 2 0.1~20 MPa、25~100 ℃条件下甲烷的爆炸上、下限随压力的变化



#### 2.1.2 温度影响

当温度升高时,气体分子的动能增加,分子热运 动更剧烈,碰撞更频繁,恒定容积内能够参与反应的 活化基团增加。5~20 MPa、25~100 ℃条件下甲烷 的爆炸上、下限随温度的变化如图 3 所示。温度对 甲烷的爆炸极限有重要影响,爆炸极限与温度呈线 性关系,随着温度的增加,爆炸上限显著升高,爆炸 下限降低,甲烷的爆炸极限范围相应变宽。

根据 GB-T 12474-2008 标准(空气中可燃气体爆炸极限测定方法)<sup>[22]</sup>,试验中爆炸上限和下限处按照逐步逼近法点火试爆的体积分数步长分别为 1% 和 0.1%,同时考虑压力测试、气体压缩因子对爆炸极限计算结果的影响,爆炸上限和下限处甲烷体积分数测试的误差分别为 0.5% 和 0.05%。

#### 2.1.3 爆炸峰值压力及气体组分变化

甲烷和空气混合物在常温高压下爆炸极限处的峰值爆炸压力如图 4 所示。显然,爆炸峰值压力随着初始压力的升高而升高,在较高的初始压力下存在更多的可燃气体可以参与爆炸反应,在燃烧过程中会产生较大的热量,高压下所具有的爆炸能量和破坏性更大。此外爆炸下限处可燃气体不足,爆炸风险不大,爆炸后的峰值压力普遍低于爆炸上限处。

爆炸反应前后气体组分发生了变化,产生了 CO<sub>2</sub>和少量的 CO。当甲烷体积分数在爆炸下限附 近时,过量的氧气让甲烷能够充分燃烧。因此反应 产物中的 CO 可以忽略不计,主要是 CO<sub>2</sub>。然而,甲 烷在爆炸上限附近燃烧时燃料过量而氧气不足,反 应不充分,一部分可燃气体发生不完全燃烧,CO 含



图 3 5~20 MPa、25~100 ℃条件下甲烷的爆炸上、下限随温度的变化

Fig. 3 Variation of upper explosion limit and lower explosion limit of methane with temperature in air at initial pressure from 5 to 20 MPa and initial temperature from 25 to 100 °C





Fig. 4 Ratio of peak explosion pressure to initial pressure of methane-air mixtures at near explosion points with initial pressure ranging from 0. 1 to 20 MPa and initial temperature at 25 ℃

## 2.2 高压高温甲烷爆炸极限模型

2.2.1 高压高温爆炸上、下限预测模型

基于高压高温的甲烷-空气爆炸试验数据,得 到爆炸极限对数回归公式,爆炸下限、上限的回归系 数分别为0.9928和0.9914,反映出较好的拟合结 果,爆炸极限对数回归公式为

 $L_{p,T} = (L_0 - 0.3361(\ln p + 2.281))(1 - 0.9445/\Delta H(T - 25)),$ (3)

$$U_{p,T} = (U_0 + 7.554(\ln p + 2.135))(1 + 2.0836/ \Delta H(T - 25)).$$
(4)

式中,  $L_0$  和  $U_0$  分别为 25 ℃、0.1 MPa 时甲烷的爆 炸下限(4.95%)和爆炸上限(15.51%);p 为初始压 力, MPa;T 为初始温度, C;H 为甲烷常温常压下的 燃烧热(802.3 kJ/mol)<sup>[9]</sup>。

甲烷在 25 ℃、0.1 MPa 下的爆炸极限为 4.95% ~15.51%,理论临界氧含量为 9.90%;在 100 ℃、20 MPa 下的爆炸极限为 2.87% ~64.40%,爆炸所需的理论临界氧含量降低至 5.74%。

2.2.2 甲烷爆炸的理论临界氧含量模型

氧气作为爆炸中的助燃剂可被视为安全防爆的 重要参数,当甲烷在爆炸极限范围内,临界氧含量是 甲烷-空气混合物爆炸所需的最低氧气体积分数。 甲烷在空气中的体积分数处于爆炸下限附近时,氧 气是充足的属于富氧状态,但爆炸反应所需要的最 低理论临界氧含量可以按照可燃气体爆炸下限处完 全燃烧所需的氧气体积分数计算:

$$C_n H_m + \left(n + \frac{m}{4}\right) O_2 = n C O_2 + \frac{m}{2} H_2 O,$$
 (5)

$$C_{0_2} = L_{p,T} \left( n + \frac{m}{4} \right). \tag{6}$$

式中,n和m分别为烷烃气体中的C原子和H原子数; $C_0$ 为理论临界氧含量,%。

对甲烷来说,一个甲烷分子需要2个氧气分子 才能产生完全燃烧反应,但氧气体积分数越高,反 应越容易进行,爆炸燃烧越完全,一般发动机都采 用过氧燃烧的方法,提高热效率。甲烷爆炸所需 的实际临界氧含量也可以通过试验测试,但比较 复杂,需要添加额外的 N<sub>2</sub> 或采用减氧空气,且影 响因素较大,存在误差。文献[6]中测试过常温常 压下甲烷爆炸的临界氧含量为 11.7%,理论值为 10%。临界氧含量的理论值与实测值的差别被称 为点火系数影响,一般高能量引爆源测试的临界 氧含量低一些,所以取其理论值,对油田现场注空 气工艺相对安全。如图5所示,高压下甲烷-空气 混合物的理论临界氧含量逐渐降低,且与初始压 力呈对数关系,发生爆炸所需的氧含量减少意味 着更大的爆炸隐患,在注空气采油过程中对各个 环节(空气注入系统、注入井、生产井、地面集输系 统)的安全氧含量的监测标准将更为严格。在油 田现场应用注空气工艺提高采收率时氧含量应该 满足高压高温下安全防爆的要求。减氧空气在大 港等油田得到了应用,目前减氧指标为8%,不但 能防止爆炸,而且能有效降低氧腐蚀。





# 3 结 论

(1) 在压力为 0.1~20 MPa、温度为 25~100 ℃ 的条件下, 甲烷的爆炸极限为 2.87%~64.40%。 在所研究的压力和温度范围内,随着压力的增加,爆 炸上限和爆炸下限分别呈对数增加和减小趋势;随 着温度的升高,爆炸下限逐渐下降,爆炸上限显著上 升,在 25~100 ℃条件下线性地随温度变化。

(2)爆炸的峰值压力随初始压力的增大而增 大,且上限处的峰值爆炸压力高于下限。当甲烷体 积分数接近爆炸下限时,氧气和燃烧反应充足,爆炸 后的气体中的 CO 可以忽略不计,主要是 CO<sub>2</sub>,但在 爆炸上限附近,甲烷燃烧所需的氧气量不足,燃烧反 应不充分,爆炸后出现更多的 CO。

(3)基于室内试验结果建立的高温高压下的爆 炸极限预测模型,可以预测不同压力、温度条件下的 甲烷爆炸极限。高压下临界氧含量随着初始压力的 升高而降低,并呈对数关系降低,发生爆炸所需的氧 含量减少意味着存在更大的爆炸隐患。

#### 参考文献:

- REN S R, GREAVES M, RATHBONE R R. Air injection LTO process: an IOR technique for light oil reservoirs[J]. SPEJ, 2002,7(1):90-99.
- [2] NIU B L, REN S R, LIU YH, et al. Low-temperature oxidation of oil components in an air injection process for improved oil recovery [J]. Energy & Fuels, 2011, 25 (10):4299-4304.
- [3] HUANG L J, PEI S F, WANG Y, et al. Assessment of flammability and explosion risks of natural gas-air mixtures at high pressure and high temperature [J]. Fuel, 2019,247:47-56.
- [4] HUANG L J, WANG Y, PEI S F, et al. Effect of elevated pressure on the explosion and flammability limits of methane-air mixtures [J]. Energy, 2019,186:115840.
- [5] CHEN Z Y, WANG L, DUAN Q, et al. High pressure air injection for improved oil recovery: low-temperature oxidation models and thermal effect[J]. Energy & Fuels, 2013,27(2):780-786.
- [6] 于洪敏,左景栾,任韶然,等.注空气采油油井产出气
   体燃爆特性[J].中国石油大学学报(自然科学版),
   2010,34(6):99-103.

YU Hongmin, ZUO Jingluan, REN Shaoran, et al. Explosion characteristics of oil well produced gas by air injection for improved oil recovery[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010,34(6):99-103.

[7] 吕鑫,岳湘安,吴永超,等.空气-泡沫驱提高采收率技术的安全性分析[J].油气地质与采收率,2005,12
 (5):48-50,89.

LÜ Xin, YUE Xiang'an, WU Yongchao, et al. Safety analysis of air-foam flooding enhanced oil recovery technology [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2005,12(5):48-50,89.

- [8] GIERAS M, KLEMENS R, RARATA G, et al. Determination of explosion parameters of methane-air mixtures in the chamber of 40 dm<sup>3</sup>, at normal and elevated temperature[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2006, 19(2):263-270.
- KONDO S, TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, et al. On the temperature dependence of flammability limits of gases
   J. Journal of Hazardous Materials, 2011, 187 (1): 585-590.
- [10] MITU M, BRANDES E. Influence of pressure, temperature and vessel volume on explosion characteristics of ethanol/air mixtures in closed spherical vessels[J]. Fuel, 2017, 203:460-468.

- [11] ZABETAKIS M G, RICHMOND J K. The determination and graphic representation of the limits of flammability of complex hydrocarbon fuels at low temperatures and pressures [J]. Symposium on Combustion, 1953, 4 (1): 121-126.
- [12] BRITTON L G. Using heats of oxidation to evaluate flammability hazards [J]. Process Safety Progress, 2002, 21 (1):31-54.
- [13] ZABETAKIS M G. Flammability characteristics of combustible gases and vapours [M]. Washington, DC: US Bureau of Mines, 1965:2-4.
- [14] 李海奎,李磊兵,张亮,等.空气驱过程中爆炸极限影响因素及预测模型[J].油气地质与采收率,2015,22
   (1):111-117.

LI Haikui, LI Leibing, ZHANG Liang, et al. Influential factors and model prediction forexplosion limits during air flooding[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2015,22(1):111-117.

- [15] van DEN S F, VERPLAETSEN F. The upper flammability limit of methane/hydrogen/air mixtures at elevated pressures and temperatures [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2007,32(13):2548-2552.
- [16] TAKAHASHI A, URANO Y, TOKUHASHI K, et al. Fusing ignition of various metal wires for explosion limits measurement of methaner/air mixture [J]. Journal of

Loss Prevention in the Process Industries, 1998, 11 (5):353-360.

- [17] BJERKETVEDT D, BAKKE J R, WINGERDEN K V. Gas explosion handbook [J]. Journal of Hazardous Materials, 1997,52(1):1-150.
- [18] CUI G, ZENG W P, LI Z L, et al. Experimental study of minimum ignition energy of methane/air mixtures at elevated temperatures and pressures [J]. Fuel, 2016, 175:257-263.
- [19] BRADLEY H B. Petroleum engineering handbook [M]. TX, USA: Society of Petroleum Engineers, 1987.
- [20] LI Z M, GONG M Q, SUN E, et al. Effect of low temperature on the flammability limits of methane/nitrogen mixtures[J]. Energy, 2011,36(9):5521-5524.
- [21] VANDERSTRAETEN B, TUERLINCKX D, BERGH-MANS 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.
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国 国家标准化管理委员会. 空气中可燃气体爆炸极限 测定方法:GB/T12474-2008[S]. 北京:中国标准出 版社,2008:1-3.

(编辑 李志芬)