

二甲醚进入城镇燃气领域适用规范的探讨

□ 中国市政工程华北设计研究总院 (300074) 赵自军 严荣松 项友谦

摘要: 通过对二甲醚作为化工用品时的储存、运输描述,并综合其各种性质的研究结果,指出进入城镇燃气民用领域可以参照执行对液化石油气的管理规定,或者在液化石油气篇中补充一些关于二甲醚的相关条款是可行的。

关键词: 二甲醚 城镇燃气 规范 腐蚀

Discussion the Applicable Code of Dimethyl Ether for City Gas

North China Municipal Engineering Design & Research Institute Zhao zijun, Yan Rongsong, Xiang Youqian

Abstract: By describing the way of supplying and storing for dimethyl ether as a chemical and comprehensive the results of research for its characters, the text points out that DME into the field of civilian towns could be in the light of the management of liquefied petroleum gas or gets some supplements on the relevant clauses for DME in liquefied petroleum gas is feasible.

Keywords: Dimethyl ether Town gas Code Corrosion

1 引言

二甲醚并不是近日发现的新物质,我国早在25年前,就将二甲醚列入了常用的化学制品。其作为化工产品的生产、储存、运输、应用已经有丰富的经验。

本文分析探讨二甲醚作为城镇燃气用途适用规范选择的问题。

主要通过对二甲醚的基本性质分析并结合理论计算、试验数据、工程实践例证,阐述二甲醚的基本物理性质和爆炸危险性。研究认为二甲醚应用于城镇燃气领域与液化石油气、天然气具有类似或相近的属性,在腐蚀性方面有一定的异同点。在储存与应用方面可以按照建筑设计防火规范及燃气设计规范中对液化石油气、天然气规定的相关条款执行,对于管路附件以及系统中的非金属件做出一些补充规定即可暂时

应对在城镇燃气领域应用现行规范缺失的问题。

2 基本性质分析

二甲醚与液化石油气(丙烷、丁烷)和天然气(甲烷)的性质比较见表1。

通过表1可以看出^[1-5]:

二甲醚气相华白数与天然气偏差3.2%。燃烧特性与天然气类似,在气体燃烧应用方面,按照城镇燃气常规计算公式及经验,能满足用户的热工特性设计要求。

二甲醚的沸点、临界温度、气化潜热、饱和蒸气压介于丙烷、丁烷之间。在常温下压力储存状态为液态,常温常压下气化为气态。我国液化石油气是丙丁烷的混合物,从物理性质上讲二甲醚与我国液化石油

气完全接近。

表1 二甲醚、甲烷、丙烷、丁烷性质

	二甲醚	甲烷	丙烷	丁烷
分子量	46.069	16.043	44.097	58.124
液态密度/($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	667	585	599	445
沸点/ $^{\circ}\text{C}$	-24.9	-161.5	-42.1	-0.5
高热值/($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)	61.97	37.78	95.65	126.21
华白数/($\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3}$)	49.10	50.73	76.84	87.53
临界温度/ $^{\circ}\text{C}$	126.8	-82.6	96.7	152.0
临界压力/MPa	5.37	4.60	4.25	3.80
着火温度/ $^{\circ}\text{C}$	350	540	450	365
气化潜热/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	466.9	509.9	425.7	385.2
20 $^{\circ}\text{C}$ 蒸汽压/MPa	0.53	—	0.83	0.21
最大火焰传播速度/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	0.50	0.38	0.42	0.38
爆炸极限/%	3.4~27	5.0~15	2.1~9.5	1.5~8.5

3 二甲醚的火灾危险性分析

依照国家标准《危险货物分类和品名编号》(GB6944-2005)和《常用危险化学品的分类及标志》(GB 13690-92),二甲醚作为化学品与液石油气、天然气一样,都属于危险化学品^[6-8]。GB13690-92将危险化学品分为8类,第1类:爆炸品;第2类:压缩气体和液化气体;第3类:易燃液体;第4类:易燃固体、自燃物品和遇湿易燃物品;第5类:氧化剂和有机过氧化物;第6类:毒害品;第7类:放射性物质;第8类:腐蚀品。

其中标准规定的第2类,压缩气体和液化气体是指压缩、液化或加压溶解的气体,并应符合下述两种情况之一者: a.临界温度低于 50°C ,或在 50°C 时,其蒸气压力大于 294kPa 的压缩或液化气体; b.温度在 21.1°C 时,气体的绝对压力大于 275kPa ,或在 54.4°C 时,气体的绝对压力大于 715kPa 的压缩气体;或在 37.8°C 时,蒸气压力大于 275kPa 的液化气体或加压溶解的气体。

在国家发布的危险品名录上,将二甲醚与天然气、液化石油气同属规定在第2类第一项易燃气体中。产品代码为:21008天然气[含甲烷的;液化的]

液化天然气1972,21053石油气[液化的]液化石油气1075,21040(二)甲醚 1033。

GB 15603-1995《常用化学危险品贮存通则》中按化学品的类别,规定了相关的贮存的基本要求、贮存场所的要求、贮存安排及贮存量限制、消防措施等条款。

GB50016-2006《建筑设计防火规范》中根据储存物品的性质和储存物品的可燃数量等因素,把储存物品分为甲、乙、丙、丁、戊类。根据规范对储存物品火灾危险性特征描述,二甲醚、液化石油气、天然气火灾危险分类见表2^[9-10]。

表2 储存物火灾危险性分类

物质名称	闪点/ $^{\circ}\text{C}$	空气中的爆炸极限/%		火灾危险性类别
		下限	上限	
二甲醚	-41.11	3.4	27.0	甲类
甲烷	-190	5.0	15	甲类
丙烷	-104	2.1	9.5	甲类
丁烷	-60	1.5	8.5	甲类

从表2可以得出,作为爆炸危险性介于液化石油气和天然气之间,二甲醚与液化石油气的属性基本相近。

从上面的论述,我们可以看出二甲醚作为进入国家名录的化学危险品不是无法可依,而是规范明确:GB 13690-92《常用危险化学品的分类及标志》、GB 15603-1995《常用化学危险品贮存通则》,在工程设计上执行GB50016-2006《建筑设计防火规范》相关条款规定。

二甲醚作为城镇燃气应用执行GB50016-2006《建筑设计防火规范》或参照GB50028-2006《城镇燃气设计规范》中关于液化石油气的规定条款执行是可行的。

4 储存罐及民用钢瓶设计压力参数分析

根据Perry's 化工手册(第七版)中饱和蒸气压力关系式^[11]:

$$P = \exp(C_1 + C_2/T + C_3 \ln T + C_4 T^{C_5})$$

式中: T —液化气体的温度, K;

P —液化气体的饱和蒸气压力, Pa;

C —系数。

二甲醚、丙烷等液化可燃气体也可以准确的计算,介质的系数见表3。

表3 二甲醚及液化石油气各种组分的系数

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5
二甲醚	44.704	-3525.6	-3.4444	5.4574E-17	6
丙烷	59.078	-3492.6	-6.0669	1.0919E-5	2

假定二甲醚的组分为100%二甲醚,液化石油气的组分按100%丙烷计,则不同温度下二甲醚与液化石油气的计算饱和蒸气压力见表4。

表4 不同温度下二甲醚与液化石油气的计算饱和蒸气压力

	0℃	10℃	20℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃	80℃
二甲醚	0.27	0.37	0.53	0.68	0.89	1.15	1.45	1.81	2.23
液化石油气	0.47	0.64	0.84	1.08	1.37	1.72	2.12	2.59	3.13

二甲醚储罐设计时,其设计温度、设计压力按现行标准《钢制压力容器》GB150-1998、《钢制球形储罐》GB12337-1998和国家现行《压力容器安全技术监察规程》规定执行。

设计温度系指球罐在正常操作情况,在相应设计压力下,设定的受压元件的金属温度,其值不得低于元件金属可能达到的最高金属温度^[12-14]。

设计压力系指在相应设计温度下用以确定储罐厚度的压力,亦即标注在铭牌上的储罐设计压力,其值不得小于工作压力。一般取工作压力的1.0~1.1倍。

二甲醚,设计温度取50℃,工作压力为1.05 MPa,则二甲醚储罐的设计压力为1.20 MPa。

液化石油气设计温度与二甲醚相同。液化石油气的工作压力为1.62 MPa;液化石油气的储罐设计压力为1.77 MPa。则,液化石油气储罐的设计压力约为二甲醚储罐设计压力的1.5倍。

钢瓶参照按《液化石油气钢瓶》GB5842-2006技术要求,工作温度为-40℃~60℃。

二甲醚钢瓶的工作压力为1.4 MPa,液化石油气钢瓶的工作压力为2.1 MPa。则,液化石油气钢瓶的工作压力是二甲醚钢瓶工作压力的1.5倍。

综上所述,二甲醚的储存设备的工作压力比液化石油气储存设备低,二甲醚作为城镇燃气在城镇内部的储存、运输的压力设计参数参照执行液化石油气相关标准或依据相关标准选择更低的压力是可行的。

5 二甲醚对液化石油气常用橡胶腐蚀性分析

一般用于液化石油气系统的橡胶普遍为丁腈橡胶。耐介质腐蚀性指标没有统一规定,一般执行相关产品中的规定条款。主要有下面两个标准^[15-16]:

GB7512-2006《液化石油气瓶阀》中规定:橡胶密封圈在温度为23℃±2℃的正戊烷溶液中浸泡70h后,体积膨胀率不大于25%或收缩率不大于1%或质量损失率不大于10%。

CJ 50-2001《家用瓶装液化石油气调压器》中规定:橡胶件在20℃±5℃的正戊烷液体中浸泡72h,取出5min内重量变化率与体积变化率均不应超过20%,在取出24h后重量变化率与体积变化率均不应超过10%。

参照标准对现有管道中的丁腈橡胶进行耐二甲醚浸泡测试,结果见表5。

表5 丁腈橡胶浸泡数据

浸泡介质	测试项目	
	浸泡72h后在空气中放置24h变化率	
	重量变化率 Δ_g (%)	
	样品1	样品2
正戊烷	-1.8	-2.1
20%二甲醚和80%丙烷混和液	-13.2	-13.4
50%二甲醚和50%丙烷混和液	-17.0	-16.8
二甲醚	-17.6	-17.4

从浸泡试验结果可知,市场上的丁腈橡胶制品对液化石油气的耐腐蚀性明显优于二甲醚。

同济大学根据橡胶在二甲醚气相介质下的腐蚀情况,探讨了二甲醚利用现有设备装置储存、输配和应

用的可行性,结果见表6。

经半年试验,样品的几何尺寸没有变化,但是煤气调压器皮膜的表面发现有一些明显的污迹。在气相介质情况下,随着时间变化材料的质量变化也明显增大,橡胶密封圈与煤气调压器皮膜的重量变化达到1.36%~2.76%。

表6 非金属材料耐腐蚀试验重量变化数据

材料	试验气相介质	试验天数	重量变化率/%
填充 聚四氟乙烯	含2%DME的人工燃气	110	<0.010
	50%DME+50%人工燃气	175	<0.010
	纯DME气体	110	<0.071
丁腈橡胶 密封圈	含2%DME的人工燃气	110	<1.36
		175	<1.48
	50%DME+50%人工燃气	110	<1.47
		175	<1.66
	纯DME气体	110	<1.85
		175	<2.76
煤气调压器 皮膜	含2%DME的人工燃气	110	<1.17
		175	<1.60
	50%DME+50%人工燃气	110	<1.54
		175	<1.63
	纯DME气体	110	<1.84
		175	<2.02

华北设计研究院用常规液化石油气系统,瓶装二甲醚在天然气灶具上日常使用一年,拆开调压器观察皮膜,除皮膜表面无光泽外无其他明显异常。

试验表明,二甲醚应用到常规燃气系统气相使用时,对调压器皮膜或瓶阀设备中的密封圈是有一定的影响,短期内应用不会造成较大安全事故。

因此,在既有燃气系统中直接应用二甲醚,需强化对系统中橡胶件的安全检查和管理,来满足二甲醚的实际应用。

6 新配方橡胶制品的试验数据

事实上分别耐二甲醚腐蚀和液化石油气腐蚀的橡胶配方及制品都是成熟的。而民用燃气系统的特殊性

要求得到更充分的安全保障。技术上要求,研发同时耐两种介质的橡胶制品。

因二甲醚与液化石油气的腐蚀性能具有差异,二甲醚对耐液化石油气的丁腈橡胶具有严重腐蚀现象,而部分耐二甲醚的材质,对液化石油气的抗性不足。

经过一段时间的研究,耐二甲醚和液化石油气溶解腐蚀的材料已有,而且部分厂家已有成形样品,样品在耐二甲醚与液化石油气方面性质良好,见表7。

表7 新材质浸泡数据

浸泡介质	测试项目		
	浸泡72h后在空气中 放置24h变化率		
	重量变化率 Δg (%)		
	新材质1	新材质2	新材质3
正戊烷	0.205	0	0.205
20%二甲醚和80%丙烷混和液	-0.2	-2.4	1.4
50%二甲醚和50%丙烷混和液	-0.5	-1.3	1.4
二甲醚	-0.08	-8.58	-0.07

上述3组数据代表来自3个不同企业的橡胶制品。从试验结果上看,新研发橡胶制品已经具备了良好的同时耐两种介质的性能。应用到燃气系统中,其可靠度大幅度的提高。为二甲醚进入城镇燃气系统提供了一定的技术保障,适用于在新建系统或改扩建系统中采用。

7 二甲醚在城镇燃气领域工程应用实例

2001年久泰能源建厂,投产后便将纯二甲醚瓶装投放市场供应民用,进行了一定规模的应用推广。灌装站每天约灌装二甲醚燃气50瓶,二甲醚灶具的使用时间最长已达7年,对长期使用的灶具进行检测,未发现灶具方面出现问题。与经销商进行的定期回访中也未发现问题,从未收到用户投诉。

久泰能源职工食堂自建厂以来,一直使用二甲醚作为燃料,燃料供应使用天然气化方式,直接从二甲醚球罐连接管路到厨房,自建厂以来即投入使用,5年来一直使用正常。

二甲醚加气站于2007年5月正式投入使用，目前供久泰能源自己的二甲醚汽车加注二甲醚燃料使用，现已累计加注纯二甲醚24 000kg。

另据久泰相关资料，在2007年7月份道达尔集团在法国实验室二甲醚实验基础上在镇江市场进行的一次小范围二甲醚和液化石油气混合液市场实际使用试验，试验时间为6个月，试验用户75户，没有发现大的或根本不能使用问题。

从实际使用情况来看，二甲醚对现有系统具有腐蚀性是肯定的，但是在短期内，腐蚀影响是可控的。现在研发的耐两种介质的材料更新选用，将使安全可靠性能进一步提高。

8 结束语

二甲醚作为一种新型燃气独立供应或作为应急气源成为城镇燃气能源的补充，有着重要的战略意义。

我国已经有丰富的二甲醚储存运输实践，并有相关的规范标准约束，不是无章可循，而是有法可依。当二甲醚进入城镇燃气民用领域可以参照执行对液化石油气的管理规定，或者在液化石油气篇中补充一些关于二甲醚的相关条款是可行的。当然，从安全、发展的角度考虑，编制适用的二甲醚工程应用技术规程，完善二甲醚应用相关标准、规程还是十分必要；同时，新材料的研究，正在为二甲醚作为调峰气源与其它城镇燃气掺混应用提供可能。

参考文献

- 1 逢进，马亮. 二甲醚的制造及其燃烧应用[J]. 煤气与热力，2007，22(3)：235-238
- 2 广宏. 二甲醚作为城市燃气的可行性分析[J]. 煤气与热力，2006；26(3)：17-18
- 3 陈卫国，胡娟. 二甲醚的开发与应用[J]. 城市燃气，2006；(5)：3-14
- 4 王启，项友谦等. 二甲醚在城镇燃气领域的应用前景[J]. 煤气与热力，2007；27(5)：24-27
- 5 王启，严荣松，渠艳红. 二甲醚火焰传播速度的试验研究[J]. 煤气与热力，2007；27(3)：36-38
- 6 GB6944-2005 危险货物分类和品名编号[S]
- 7 GB 13690-92常用危险化学品的分类及标志[S]
- 8 GB 15603-1995常用化学危险品贮存通则[S]
- 9 GB50028-2006 城镇燃气设计规范[S]
- 10 GB50016-2006 建筑设计防火规范[S]
- 11 R. H. Perry, D. W. Green. Perry's Chemical Engineering Handbook (Seventh Edition) [M]. McGraw - Hill Companies, 2001
- 12 GB 150-1998 钢制压力容器[S]
- 13 GB 12337-1998 钢制球形储罐[S]
- 14 国家技术监督局. 压力容器安全技术监察规程[S]
- 15 GB7512-2006 液化石油气瓶阀[S]
- 16 CJ 50-2001家用瓶装液化石油气调压器[S]

天津市燃气集团与华润集团战略合作

2010年6月28日，天津市燃气集团举行与华润燃气集团战略合作协议签字仪式。天津市委常委、常务副市长杨栋梁出席了签字仪式，并会见了专程来津参加签字仪式的华润集团董事长宋林一行。

天津市燃气集团经过多年努力，已经实现了燃气管网对全市所有区县的全覆盖，共有燃气用户200多万户，高、中、低压燃气管网超过8 000km，对确保全市燃气的安全稳定供应、促进经济社会发展起着重要的主导和保障作用。华润集团是在香港注册的大型

央企，也是中国在海外最大的综合性企业，有着雄厚的实力和良好声誉。华润燃气是华润集团旗下的骨干企业，目前在国内投资的城市燃气企业达60余家，是目前国内大型城市燃气供应商之一。此次双方签约进行战略合作，将本着“优势互补、规范运作、互利共赢、共同发展”的原则，促进天津燃气事业更好更快发展，共同为改善本市能源结构、节能减排、推进天津低碳经济发展、打造生态宜居城市做出贡献。

(高继德)