

DOI: 10.11883/bzycj-2023-0224

氢气-甲烷-乙醇混合燃料的爆炸压力特性*

郭宏展, 张 衍, 王筱蓉

(江苏科技大学机械工程学院, 江苏 镇江 212003)

摘要: 在初始温度为 400 K, 不同的初始压力(0.1、0.2、0.4 MPa)、乙醇体积分数(20%、50%、80%)和当量比(0.8~1.4)下, 采用定容燃烧弹对氢气-甲烷-乙醇的爆炸特性进行研究。将实验中获得的原始电压信号转换为压力数据并进行高斯滤波降噪处理, 通过爆炸压力、压力上升率、爆炸指数和爆炸时间等相关参数来分析爆炸特性, 这些参数可以用于评估可燃物爆炸强烈程度, 同时对燃料的层流燃烧速度、敏感性和反应路径进行分析。结果表明: 随着初始压力的增加, 预混燃料的爆炸压力峰值、最大压力上升速率、爆炸指数和爆炸时间均显著增加。乙醇比例的增加会降低最大压力上升速率和爆炸指数, 但会增加爆炸压力和爆炸时间。燃料在不同的初始压力和乙醇比例下, 总在当量比为 1.2~1.3 之间达到爆炸压力峰值、最大压力上升速率、爆炸指数的极大值和爆炸时间的极小值。此外, 灵敏度分析表明预混燃料的爆炸反应程度与燃烧过程中生成的 H 和 OH 自由基数量有很大关系。总体而言, 研究获得的爆炸指数在大多数工况下均低于 20 MPa·m/s, 表明该燃料处于相对安全水平。

关键词: 氢气-甲烷-乙醇; 爆炸特性; 爆炸压力; 爆炸指数; 敏感度系数

中图分类号: O389; O642.1

国标学科代码: 13035

文献标志码: A

Explosion pressure characteristics of hydrogen-methane-ethanol mixtures

GUO Hongzhan, ZHANG Yan, WANG Xiaorong

(College of Mechanical Engineering, Jiangsu University of Science and Technology,
Zhenjiang 212003, Jiangsu, China)

Abstract: In the future, the use of bioethanol for hydrogen production in integrated hydrogen production and hydrogenation stations, along with its transportation through natural gas pipelines, will become the mainstream approach. However, the mixture of fuels poses risks related to storage and pipeline transportation, and in the presence of an ignition source, it can lead to explosive accidents. Therefore, studying the explosion characteristics of hydrogen-methane-ethanol mixture fuels is of paramount importance. In this study, the explosion characteristics of hydrogen-methane-ethanol mixtures were investigated using a 1.94 L constant-volume combustion bomb. Experiments were conducted under various initial conditions, including an initial temperature of 400 K, different initial pressures (0.1, 0.2, 0.4 MPa), and equivalence ratios (0.8–1.4). Mixtures with ethanol volume fractions of 20%, 50%, and 80% were examined. Detailed data analysis involved parameters such as explosion pressure, pressure rise rate, explosion index, and explosion time. These parameters were used to assess the intensity of combustible material explosions. Additionally, fundamental combustion characteristics were explored, including laminar burning velocity, sensitivity, and reaction pathways of the fuel. The results revealed that with an increase in initial pressure, the explosion pressure peak, maximum pressure rise rate, explosion index, and explosion time of the premixed fuel significantly increased. An increase in ethanol content lowered the maximum pressure rise rate and explosion index but raised the explosion pressure and time. Regardless of initial pressure and ethanol content, the fuel consistently reached its peak explosion pressure,

* 收稿日期: 2023-06-28; 修回日期: 2023-08-30

基金项目: 江苏省自然科学基金(BK20180982)

第一作者: 郭宏展(2000—), 男, 硕士, 511203391@qq.com

通信作者: 王筱蓉(1982—), 女, 博士, 教授, ghz18755780815@163.com

maximum pressure rise rate, explosion index, and minimum explosion time within an equivalence ratio range of 1.2–1.3. Moreover, sensitivity analysis indicated that at high pressures and low ethanol ratios, more H and OH radicals were produced during the fuel reaction process. From the reaction pathway diagram, it is evident that the radical quantity decreases with an increase in ethanol content, explaining the increased explosion index at high pressure and low ethanol ratios. Overall, the obtained explosion index remains below 20 MPa·m/s in most operating conditions, signifying that the fuel operates at a relatively safe level.

Keywords: hydrogen methane ethanol; explosion characteristics; explosion pressure; explosion index; sensitivity coefficient

由于煤、石油等传统的化石能源存在稀缺和高碳排放问题,因此研究绿色可再生改善能源问题至关重要^[1-2]。在双碳目标下,可再生清洁能源的发展倍受关注,其中氢能作为最受青睐的清洁能源,具有来源广泛、安全可控、高效灵活和低碳环保等诸多优势,将会是清洁能源的最重要组成部分^[3-4]。从氢能产业发展来看,未来“绿氢”将占氢气总量的 2/3,因此绿氢的制取将成为主流方向^[5]。而生物乙醇制氢方法因其获取简单、成本低廉、来源广泛、存储与运输方便、能在低温范围内发生且具有可再生性成为了制取绿氢的最有效的方法^[6]。同时,为了实现安全、高效的氢气大规模运输,混氢天然气输送技术被提出并成为研究领域的重点,其可以避免庞大的输氢管网建设投资。而鉴于氢气腐蚀天然气管道带来的安全问题,按目前技术水平,建议掺氢体积比例不高于 20%^[7]。此外,天然气掺氢后可能引起泄漏速率加快、可燃范围增大和燃烧速率加快等问题,甚至造成爆炸的危险。从现有的技术角度来看,乙醇制氢大多数在封闭空间中进行制取,而乙醇的挥发性和过滤装置易泄漏将导致制取的氢气中可能混有乙醇,这就使得输送气体的高压储存装置内存在氢气/甲烷/乙醇混合燃料,同时混氢天然气管道运输过程中气体分布并不均匀,局部的乙醇含量无法确切知晓,所以有必要对混氢天然气中局部乙醇密的集程度进行爆炸特性研究以保证其安全运输和储存。

爆炸峰值压力、最大升压率、爆炸时间和爆燃指数等爆炸特性是衡量可燃混合物爆炸强度和运输储存安全性的重要指标,其中爆燃指数大小决定了爆炸的严重程度,是设计化学品储存罐、安全阀以及通风口、高压高温燃烧室和炉的依据。目前,许多学者在初始压力和初始温度对爆炸特性综合作用方面进行了研究。Zhang 等^[8]实验和模拟研究了球形压力容器中氢气/空气预混气的爆炸特性,揭示了初始压力对爆炸压力、压力上升速率及爆炸场的影响。Li 等^[9]研究了五种燃料(乙醇、1-丁醇、1-戊醇、2-戊醇、3-戊醇)分别与空气混合的爆炸特性,并给出了爆炸压力和最大压力上升率分别与初始温度压力之间的线性关系。Mitu 等^[10]在封闭球形容器中研究了不同初始条件下乙醇/空气混合物的爆炸参数,发现爆炸压力、最大压力上升率与初始压力呈线性相关。Oppong 等^[11]利用定容燃烧弹研究了 2-甲基咪唑/空气混合气的爆炸特性,并可视化了爆炸压力和最大压力上升率与初始压力之间的线性关系。Li 等^[12]研究了氢气体积分数和初始压力对氢气/甲烷/空气混合燃料爆炸特性的影响,指出添加氢气会增大最大压力上升速率。Hu 等^[13]对正丁醇/异辛烷混合物爆炸特征参数进行了分析,发现爆炸压力和爆炸时间随着温度的升高而降低,但最大压力上升速率没有明显变化。Zhang 等^[14]对常压下甲烷/二甲醚/空气混合物的爆炸特性进行了研究,发现二甲醚会使得爆炸压力、最大压力上升率增加。

此外,也有部分学者从火焰形貌和燃料组分方向对火焰爆炸特性进行了研究。Zheng 等^[15]用透明管道研究了氢气/空气混合物的爆炸特性,揭示了火焰结构和爆炸超压的变化规律。时高龙等^[16]对甲烷/氧气/氮气预混气体爆炸火焰与压力的耦合振荡特性进行了研究,得到爆炸火焰与压力耦合振荡规律。余明高等^[17]用管道探究了障碍物阻塞率梯度对甲烷爆炸特性的影响,发现障碍物阻塞率梯度对甲烷爆炸特性具有重要影响。Sun 等^[18]还研究了湍流化学计量甲烷/氢混合物的爆炸行为,发现在层流条件下,甲烷/氢气的爆炸程度较轻,但在湍流条件下的爆炸极其危险。Cammarota 等^[19-20]研究了氢气对甲烷和乙醇爆炸的影响,发现添加体积分数为 10% 的氢气对爆炸压力和压力上升速率的影响不显著。韦双明等^[21]利用定容燃烧室研究各组分浓度及当量比对氢气/二甲醚甲烷/空气预混气的爆炸特性,研究发现,高氢气浓度、低甲烷浓度及化学当量比下的工况爆炸指数较大。

尽管在燃料爆炸研究方面有许多进展,但对三元混合燃料的爆炸特性研究较少,特别是对氢气/甲烷/乙醇混合燃料爆炸特性的研究几乎空白。事实上,三元混合气体相比于单一气体和二元混合气体的爆炸特性更为复杂,由于各种气体的反应活性和扩散性各不相同,所以针对由多种气体组成的混合气体爆炸特性的研究要更加详细,考虑更多的影响因素。因此本文利用定容燃烧室研究初始压力、燃料组分、当量比对氢气/甲烷/乙醇预混燃料爆炸的影响,通过对实验爆炸压力数据的分析,确定燃料在高温高压下的爆炸峰值压力、最大升压率、爆炸时间和爆燃指数等爆炸特性参数的变化规律,此外从火焰层流燃烧速度和自由基敏感性分析的角度深刻分析燃烧或爆炸现象的动力学和演变过程,为氢气/甲烷/乙醇三元混合气体储存装置安全设计提供理论指导,并评估该气体在管道运输过程中的爆炸危险性。

1 实验装置和数据处理

1.1 实验装置

图 1 为实验系统结构图。该实验系统由以下几个模块组成:定容燃烧室、纹影摄影系统、点火系统、数据采集系统和气体排放与供应系统。利用定容燃烧室,可使燃料在受控条件下进行燃烧反应,以获取燃料的燃烧性能、热值、燃烧速率等关键参数^[44]。本实验的定容燃烧室呈正方体结构,容量为 1.94 L,相对的两侧装有耐高温及透光性强的石英玻璃视窗,其视窗直径为 90 mm,用于进行光学信号采集。通过 PID 控制器来控制内壁上均匀分布的加热电极,对定容燃烧室内进行加热,并采用 K 型热电偶(精度 $\pm 0.75\%$ 范围内)测量可燃混合物的温度。燃烧室内均匀地达到预设的初始温度 T_0 和压力 p_0 后,采用两根直径 0.4 mm 的铂金电极丝,连接点火控制系统和点火线圈共同控制点火,引燃混合气体。使用 Keller LEX1 压力表和 Kistler 6115C 压力传感器(误差为总量的 $\pm 0.5\%$)分别测量初始压力和动态压力。本实验使用的空气由体积分数为 79% 的氮气和 21% 的氧气组成,所有气体的摩尔分数至少为 99.9%,同时实验的初始温度设置为 400 K,初始压力选择为 0.1、0.2 和 0.4 MPa。每个工况下至少进行 3 次实

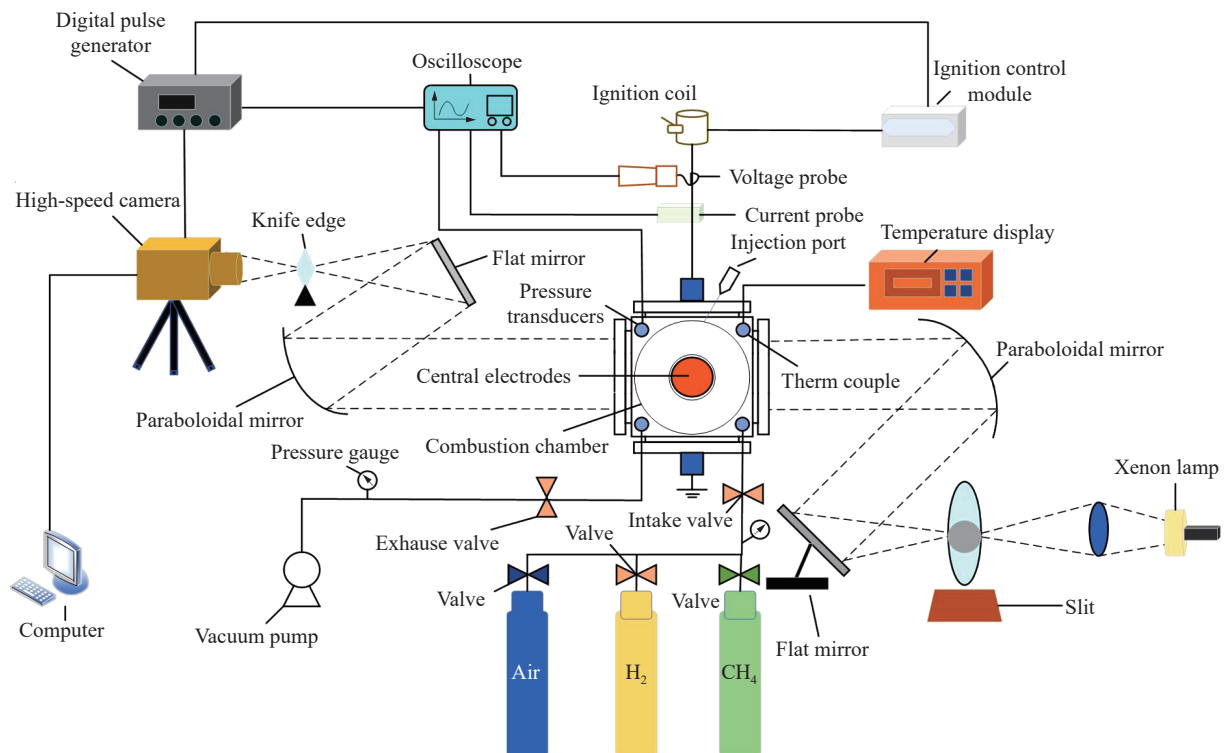


图 1 实验系统结构

Fig. 1 Structure schematic of experimental system

验, 以确保实验的重复性和准确性。当量比 Φ 定义为:

$$\Phi = \frac{F/A}{(F/A)_{st}} \quad (1)$$

式中: F 和 A 分别为实际燃料和空气在混合系统中的体积分数; F/A 为实际燃料与空气的体积比, $(F/A)_{st}$ 为燃料与空气在理论状态下完全燃烧时的体积比。本实验的当量比 Φ 范围为 0.8~1.4, 区间为 0.1。

本次实验中设定 C_2H_5OH 占燃料的体积分数 φ 为 20%、50%、80%, H_2 和 CH_4 的体积比固定为 1:4, 符合目前掺氢技术水平。Zhou 等^[22] 用类似的方法研究了不同成分氢气/一氧化碳/甲烷生物合成气的层流火焰速度。Wei 等^[23] 也用类似的方法研究了氢气富集对二甲醚/甲烷燃料层流燃烧特性的影响。

1.2 数据处理

爆炸压力峰值 p_{max} 、最大压力上升速率 $(dp/dt)_{max}$ 和爆炸指数 K_G 以及爆炸时间 t_c (点火时刻与峰值压力时刻之间的间隔) 是被用来评估可燃混合气体爆炸特性的重要参数^[24-25], 这些参数对于压力、温度、可燃混合气的成分以及燃烧室容积等初始条件的变化很敏感^[26-27]。其中, 爆炸指数 K_G 用以表征可燃混合气体的爆炸强度, 以排除燃烧室几何形状的影响^[28], 其定义为:

$$K_G = \left(\frac{dp}{dt} \right)_{max} V^{\frac{1}{3}} \quad (2)$$

式中: V 为燃烧室容积。根据 K_G 值, 可燃混合物按照爆炸危险等级可以分为 St-1 ($K_G < 20 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$)、St-2 (K_G 介于 20~30 $\text{MPa} \cdot \text{m/s}$ 之间) 和 St-3 ($K_G > 30 \text{ MPa} \cdot \text{m/s}$) 三个危害等级^[29]。

实验过程中由于压力传感器的通道噪声效应, 导致实验获取的原始压力曲线是振荡的, 直接用来确定爆炸参数是不准确的。为了消除这种振荡影响, 获取直观可用的压力曲线, 采用高斯滤波, 得到滤波后的 p_{fil} , 而原始压力数据与滤波处理的典型图例如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 爆炸压力自点火开始稳定上升, 达到压力峰值后开始出现下降的趋势, 这是当火焰传播过程中前锋面不断膨胀直至接触到燃烧室壁面时, 由于壁面传热产生热损失, 导致压力开始下降。压力上升率在达到峰值后, 由于热损失加剧和燃烧压力迅速下降, 压力上升率开始降低并最终在燃烧过程完成时变为负值。

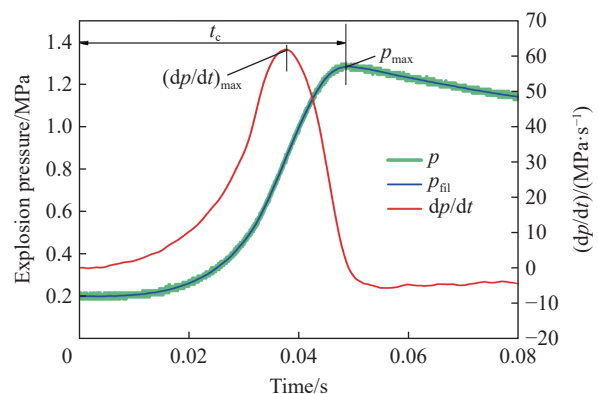


图 2 爆炸参数示意图

Fig. 2 Schematic diagram of explosion parameters

2 结果和讨论

2.1 爆炸压力

图 3 显示了初始压力 $p_0=0.4 \text{ MPa}$ 、 C_2H_5OH 占燃料的体积分数 $\varphi=20\%$ 时, 不同当量比 Φ 下爆炸压力随时间的变化曲线。不同的 p_0 、 φ 和 Φ 下都表现相似的规律。燃料在燃烧初期, 由于热量释放的限制, 压力缓慢增大。随后的快速燃烧阶段, 压力迅速升高, 直至达到最大值 p_{max} 。最后阶段, 由于热量从燃烧室壁面传出, 压力会缓慢降低。从图中可以看出, 随着当量比增大, 爆炸压力先增大后略有减小, 而爆炸时间变化趋势

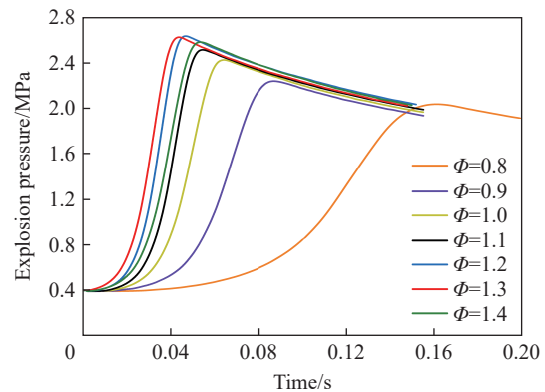


图 3 爆炸压力随时间变化规律

Fig. 3 Explosion pressure changing with time

却与之相反。

图 4 描述了在初始压力 $p_0=0.4$ MPa、当量比 $\Phi=1$ 时, 不同 C_2H_5OH 体积分数 φ 下爆炸压力随时间的变化曲线。从图 4 可以看出随着 φ 增加, 爆炸压力峰值 p_{max} 没有显著变化, 仅仅是略有增加, 这是因为 φ 增加使得预混火焰燃烧的稳定性更好, 这将有助于维持持续的燃烧反应, 减少了不稳定燃烧导致的热能损失, 从而导致 p_{max} 略有增加。图 5 给出了在 $\varphi=20\%$ 、 $\Phi=1$ 时, 不同压力下的爆炸压力曲线。从图中可以明显看出 p_{max} 随着 p_0 的增大而显著增大。原因在于一方面初始压力较低时, 爆炸释放的热能较低, 从而导致爆炸压力较低; 而另一方面 p_0 增加时, 可燃混合物气体密度增加, 气体粒子之间会相互靠拢, 从而增大了气体粒子之间的相互碰撞频率, 增强了气体粒子之间的动能和爆炸压力。Oppong 等^[11]、Cui 等^[30]和 Zhang 等^[31] 对于这种现象也给出了类似的解释。

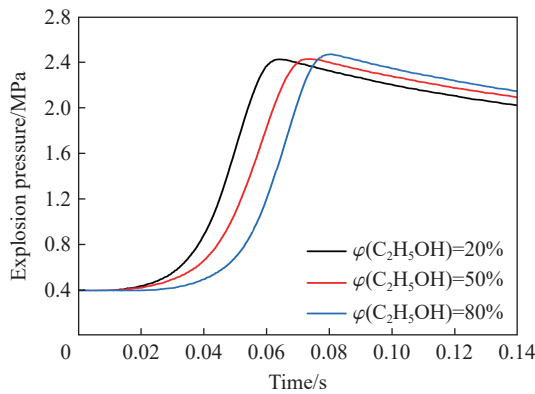


图 4 $p_0=0.4$ MPa、 $\Phi=1$ 时 C_2H_5OH 体积分数 φ 对爆炸压力曲线的影响

Fig. 4 Effect of the volume fraction of C_2H_5OH (φ) on explosion pressure while $p_0=0.4$ MPa and $\Phi=1$

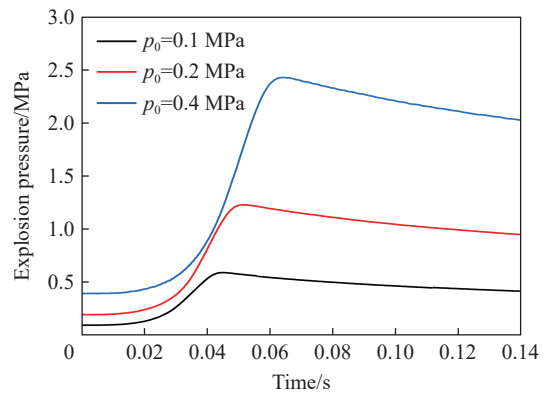


图 5 $\varphi=20\%$ 、 $\Phi=1$ 时初始压力 p_0 对爆炸压力曲线的影响

Fig. 5 Effect of the initial pressure (p_0) on explosion pressure while $\varphi=20\%$ and $\Phi=1$

峰值爆炸压力 p_{max} 可以用来量化容器内爆炸冲击波的能量分布^[32]。所以, 可采用 p_{max} 来评估爆炸产生的热能。图 6 展示了实验各工况下的爆炸压力峰值 p_{max} 随当量比 Φ 的变化。总体而言, 爆炸压力峰值均随着 Φ 的增加先增大后减小, 在 Φ 在 1.2~1.3 之间达到峰值。这主要是由于随着 Φ 的增加, 燃料量增加, 燃烧更加剧烈, 燃烧释放热能增多, p_{max} 逐渐增大, 而由于定容燃烧室中氧气不足导致燃烧不完全以及释放热量减少, 一些富混合物的 p_{max} 略有降低。Cui 等^[30]、Li 等^[33]、Hu 等^[13] 和 Xu 等^[34] 对爆炸压力随当量比的变化也有类似的解释。此外, 在 p_0 相同的情况下, φ 的变化并没有导致爆炸压力峰值出现较为明显的改变, 进一步表明 $H_2-CH_4-C_2H_5OH$ 混合燃料中的成分变化对于 p_{max} 影响较小。图 7 展示了在

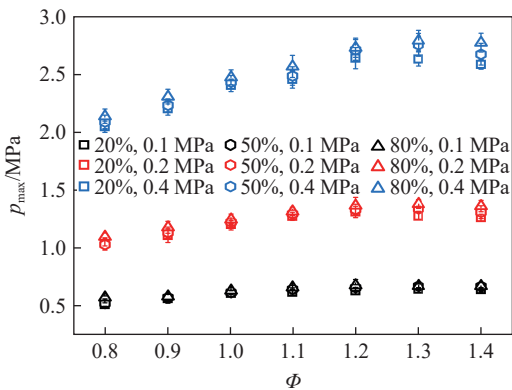


图 6 当量比 Φ 对压力峰值 p_{max} 的影响

Fig. 6 Effect of the equivalence ratio Φ on the peak pressure p_{max}

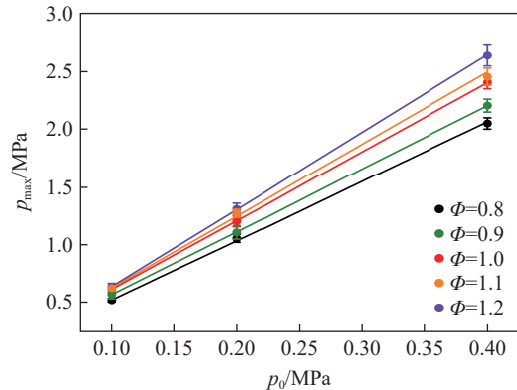


图 7 初始压力 p_0 对压力峰值 p_{max} 的影响

Fig. 7 Effect of initial pressure p_0 on the peak pressure p_{max}

$\varphi=20\%$ 时 p_0 对 p_{\max} 的影响。可以看出 p_{\max} 与 p_0 具有直观的线性关系, 而 Oppong 等^[11] 和 Mitu 等^[35] 发现不同燃料的爆炸压力峰值随初始压力的变化中也呈现出类似的规律。

2.2 爆炸压力上升率和爆炸指数

图 8 给出了 $\varphi=20\%$ 、 $p_0=0.4$ MPa、 Φ 为 0.8~1.4 时爆炸压力上升率随时间的变化。由图可知, 不同条件下的压力上升率都表现出相似的规律, 且由于定容燃烧室壁面传热存在不可忽略的热损失, 导致爆炸压力降低, 最终 dp/dt 变为负值。此外 dp/dt 随着 Φ 增大先增大后减小, 在 $\Phi=1.3$ 时达到峰值, 可见 dp/dt 对 Φ 十分敏感。

不同 C_2H_5OH 体积分数 φ 下 dp/dt 随时间的变化如图 9 所示。图中可以发现 φ 增加时, dp/dt 降低。主要原因在于 φ 越大, 混合气体的反应活性和扩散能力较弱, 导致了总体的基元反应中的主要活性基 H 自由基的比例下降, 使得总体反应的速度减慢, 延长了爆炸反应时间, 导致最大压力上升率降低。

图 10 给出了在 $\varphi=20\%$ 、 $\Phi=1$ 时, 不同 p_0 下的 dp/dt 。从图中可以明显看出 dp/dt 随 p_0 的增大而增大。这主要是由于当 p_0 增大时, 混合气体燃烧释放的热量也会增多。此外, 如图 11 所示, $p_0=0.1$ MPa 时火焰前锋面的光滑表面, 而 $p_0=0.4$ MPa 时火焰前锋面出现较多的胞状结构, 火焰不稳定性增强, 这会产生较大的压力波动, 促进 $(dp/dt)_{\max}$ 进一步增大^[34]。

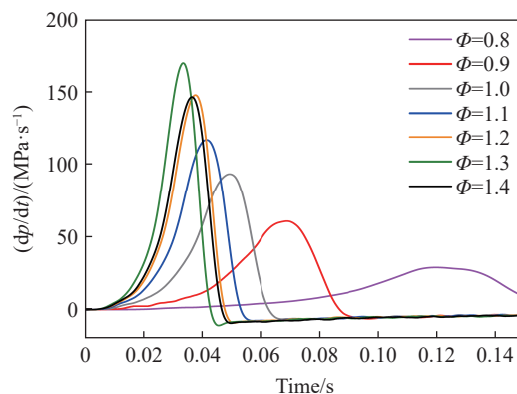


图 8 爆炸压力上升率随时间的变化曲线

Fig. 8 Pressure rising rate by explosion changing with time

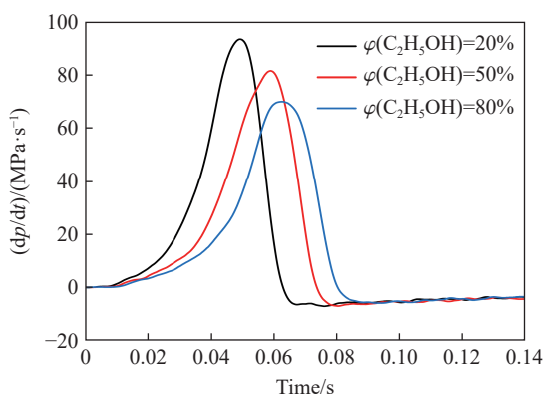


图 9 不同 C_2H_5OH 体积分数 φ 下压力上升速率曲线

Fig. 9 Pressure rise rate changing with time at different ethanol volume fractions (φ)

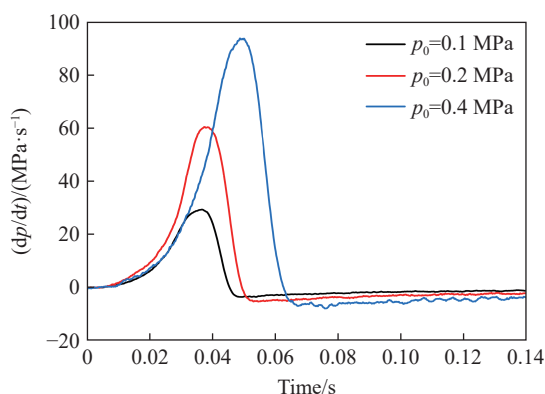


图 10 不同初始压力 p_0 条件下的爆炸压力上升速率曲线

Fig. 10 Explosion pressure rise rate curve at different initial pressures (p_0)

根据最大压力上升率 $(dp/dt)_{\max}$, 可以估算爆炸指数 K_G ^[14]。图 12 给出了实验各工况下的最大压力上升率 $(dp/dt)_{\max}$ 和爆炸指数 K_G 随当量比 Φ 的变化。从图中可以明显看出, K_G 与 $(dp/dt)_{\max}$ 随 Φ 变化趋势与 p_{\max} 变化一致, 均是先增大后减小, 在 Φ 为 1.2~1.3 时达到峰值, 而与之相反, φ 较大时 $(dp/dt)_{\max}$ 相比于 φ 较小时要低。同时, 随着 p_0 的增大 $(dp/dt)_{\max}$ 急剧增加, 且不同其他条件下 $(dp/dt)_{\max}$ 之间的差异也随之增大。主要是由于 p_0 较大时, 一方面燃料量增加, 导致燃烧释放热量增加, 进而 $(dp/dt)_{\max}$ 增大; 另一方面, 火焰传播更加不稳定, 导致 $(dp/dt)_{\max}$ 增大。此外, 在 p_0 较大时, 富燃区域相较于贫燃区域对 C_2H_5OH 比例的变化更为敏感, 这是因为预混燃料在高压下会产生更加不稳定的火焰, 而随着 Φ 的增大, H_2 比例增加, 因此在富燃区域产生更加不稳定且传播剧烈的火焰, 从而导致 K_G 与 $(dp/dt)_{\max}$ 的变化更加强烈。爆炸指数 K_G 的等级 (St-1、St-2、St-3) 由国家消防局定义, 是爆炸装置设计和安全评价的基础, 其数值越高爆炸

危险性越强, Li 等^[12] 将其用于评价煤油气混合物的爆炸指数。在所有的实验工况下, H₂-CH₄-C₂H₅OH 燃料的爆炸指数大部分都低于 20 MPa·m/s, 处于中低爆炸指数水平, 但是也存在一些工况处于较高爆炸指数等级, 在这些工况下容易发生爆炸, 设计存储装置要充分考虑到这一点。图 13 给出了在 $\phi=20\%$ 时, p_0 对 $(dp/dt)_{\max}$ 的影响。可以看出, p_0 较大时, $(dp/dt)_{\max}$ 较大, 并且在一定程度上与 p_0 值呈现线性关系。

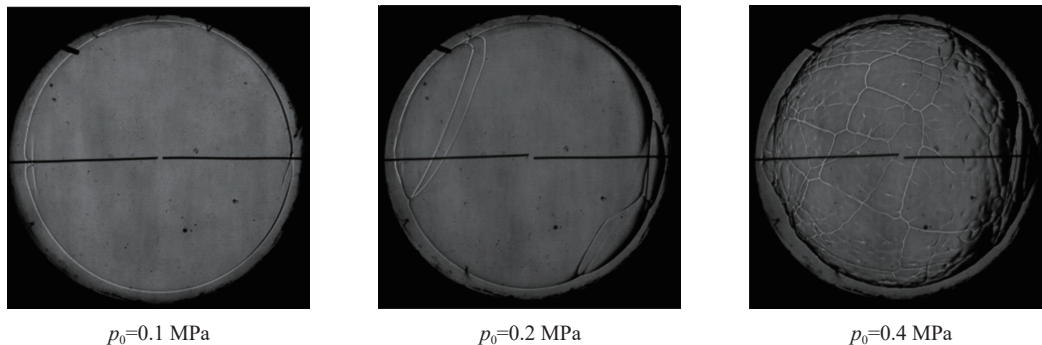


图 11 火焰不稳定图像

Fig. 11 Flame instability image

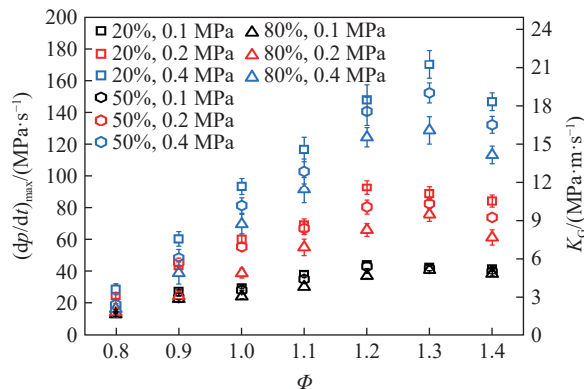


图 12 最大压力上升速率 $(dp/dt)_{\max}$ 和爆炸指数 K_G
Fig. 12 Maximum pressure rise rate $((dp/dt)_{\max})$ and explosion index (K_G)

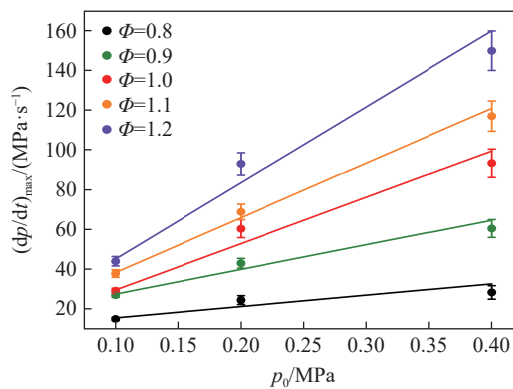


图 13 初始压力 p_0 对爆炸压力上升率峰值 $((dp/dt)_{\max})$ 的影响
Fig. 13 Effect of initial pressure (p_0) on the peak rate of explosion pressure rise $((dp/dt)_{\max})$

2.3 爆炸时间和层流燃烧速度

爆炸时间 t_c 表示火焰达到爆炸压力峰值 p_{\max} 的时刻, 在燃烧装置的安全性评价和设计中起着至关重要的作用。图 14 显示了不同当量比、 $p_0=0.1, 0.4$ MPa、 $\phi=20\%, 50\%$ 和 80% 条件下的爆炸时间 t_c 。可以发现各工况下 t_c 均随着 ϕ 的增加先降低后略有增加, 在 ϕ 为 $1.2\sim 1.3$ 时爆炸时间最小。原因在于贫混合物中燃料量较少, 爆炸不太活跃, 从而导致 t_c 较大; 而对于富混合物由于含氧量较少, 燃烧反应不剧烈, 导致 t_c 增大。当 p_0 增大时, t_c 增加, 这与 Xu 等^[34] 的研究中爆炸时间随初始压力的变化结论类似。此外, 爆炸时间随着 ϕ 的增加而增加, 这与图 9 中得到的结论相符。图 15 更直观地描述了 $\phi=20\%$ 时, p_0 对 t_c 的影响, 可以看出, 随着 p_0 的增大, t_c 增大, 贫燃料区域对压力变化表现更敏感。

采用压力原始数据来确定所研究条件下的实验燃烧速度。初始条件下的层流燃烧速度 (laminar burning velocity) 可以根据 $S_L(p)$ 曲线采用外推法评估^[11,36-37]:

$$S_L = \frac{1}{p_{\max} - p_0} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{4\pi}{3V} \right)^{-\frac{1}{3}} \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left[1 - \left(\frac{p_0}{p} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \left(\frac{p_{\max} - p}{p_{\max} - p_0} \right) \right]^{-\frac{2}{3}} \frac{dp}{dt} \quad (3)$$

式中: S_L 为当前工况下的实际层流燃烧速度, 通过非线性拟合可以得出最合理的值作为该工况下燃料的层流燃烧速度, γ 为未燃烧混合物比热。

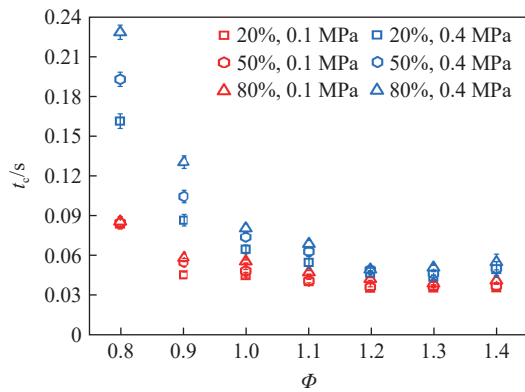


图 14 爆炸时间随当量比的变化曲线

Fig. 14 Curve of explosion time with equivalence ratio

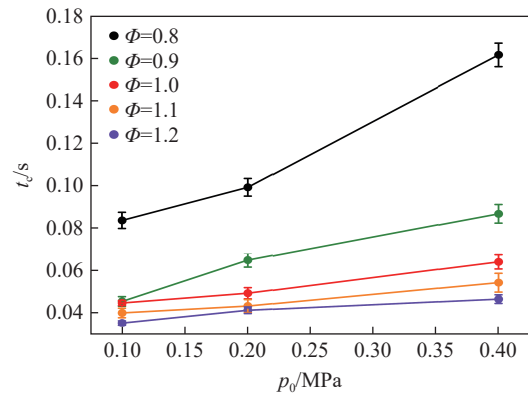


图 15 初始压力对爆炸时间的影响

Fig. 15 The effect of initial pressure on explosion time

本研究中使用的化学模型是通过整合 GRI-Mech 3.0^[38] 和 Marinov^[39] 的 C₂H₅OH 氧化反应模型得到的, 利用 Chemkin-Pro 中的相关模块可以计算层流燃烧速度的理论值。为了验证所选择机理和实验装置的可靠性和准确性, 图 16 将本文 300 K 和 0.1 MPa 下 H₂-CH₄ 混合物(体积比为 1 : 4, 即本文中 $\varphi=0$ 的情形)的层流燃烧速度实验和模拟结果与相关文献中其他学者的实验结果进行了对比^[38,40-41]。从图中可以看出, 实验和模拟结果与文献结果吻合较好。因此该方法和结果是可靠的。

图 17 分别展示了 $\varphi=80%$ 时层流燃烧速度的模拟结果与实验数据对比。可以看出, 实验得到的层

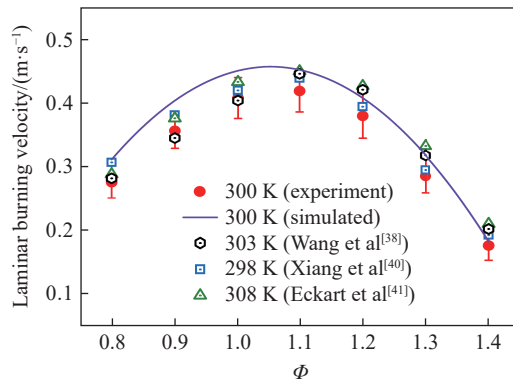


图 16 本文方法得到的层流燃烧速度与文献 [38, 40-41] 的对比

Fig. 16 Laminar burning velocity according to this paper compared with the result from reference [38, 40-41]

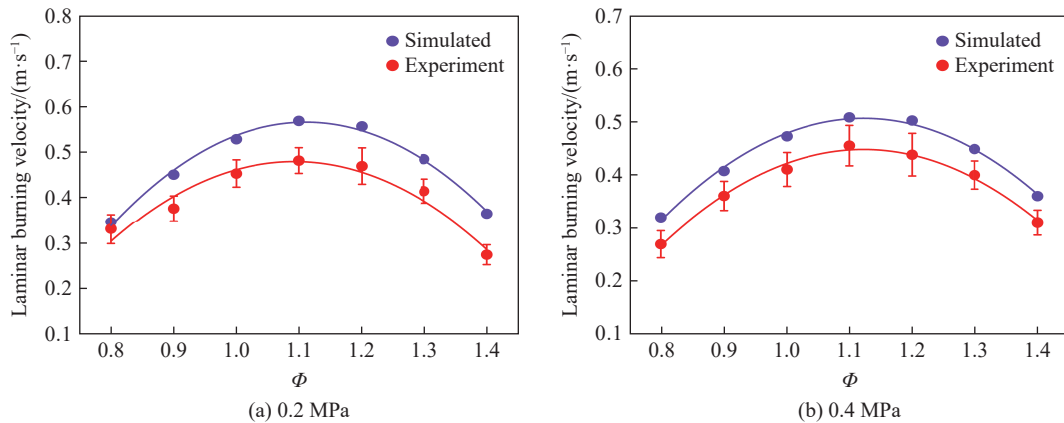


图 17 H₂/CH₄/C₂H₅OH 实验和模拟层流燃烧速度的比较

Fig. 17 Comparison of experimental and simulated results of laminar combustion velocity

流燃烧速度往往略低于模拟结果, 这是由实际操作中不可避免的误差导致的了, 但本文实验和理论的结果在变化趋势上基本一致, 对建立或者完善该三元混合燃料化学反应动力学机理具有一定价值的参考。

2.4 敏感性分析及反应路径研究

敏感性分析通常用于化学动力学研究, 以评估最活跃的燃烧中间体或中间体的影响燃烧过程中的程度。从本质上讲, 灵敏度分析可以用来预测预混料的爆炸性能。敏感性参数 s 的表达式为:

$$s = \frac{k_i}{S_L} \frac{dS_L}{dk_i} \quad (4)$$

式中: k_i 和为第 i 组工况的灵敏度系数。

图 18 和图 19 分别给出了不同 φ 和 p_0 下的灵敏度数据。灵敏度系数为正, 表明燃烧速度随常数速率的增加而增加。从图 18~19 的变化规律中可以推断, 链支反应 R1: $H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$, R24: $CO + OH \rightleftharpoons CO_2 + H$ 和链终止反应 R96: $CH_3 + H \rightleftharpoons CH_4 + M$, R8: $H_2O + M \rightleftharpoons H + OH + M$ 是影响混火焰最敏感的反应。正向反应 R1 涉及 H 的氧化生成 OH, 对预混燃料燃烧速度有很大影响, 其次是定速反应 R24。因此, 在所有条件下, 链支反应 R1 的燃烧速度最快^[42]。R24 反应将燃烧产生的 CO 转化为 CO_2 , 从而控制了碳氢燃料的氧化速率。相反 R96 和 R8 反应对燃料的燃烧速度有负影响。因此, R96 和 R8 大大减缓或抑制了燃烧速度。增加 R1 和 R24 反应会减慢燃烧现象释放能量的速度。此外, 燃料的爆炸反应程度与 H 和 OH 自由基数量有很大关系^[43], 其对维持链式反应至关重要。在图 18 中, $\varphi=20\%$ 下 R1 产生的 OH 自由基远远高于其他两个组分, 同时 R24 产生的 H 自由基相差无几, 而各个组分的 R8 消耗的 H、OH 自由基相同, R96 的正反应在 φ 较小时受抑制更高, 此时 p_{max} 较大。同理, 在图 19 中, 高压下的 H、OH 自由基产生更多, 而消耗受到的抑制更大, 因此高压下燃料的爆炸压力峰值显著增加。

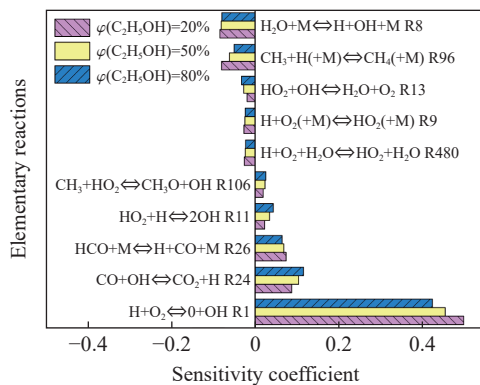


图 18 不同 C_2H_5OH 体积分数 φ 下的灵敏度数据 (400 K, 0.1 MPa, $\Phi=1.2$)

Fig. 18 Sensitivity coefficient at different volume fractions (φ) under the condition of 400 K, 0.1 MPa, $\Phi=1.2$

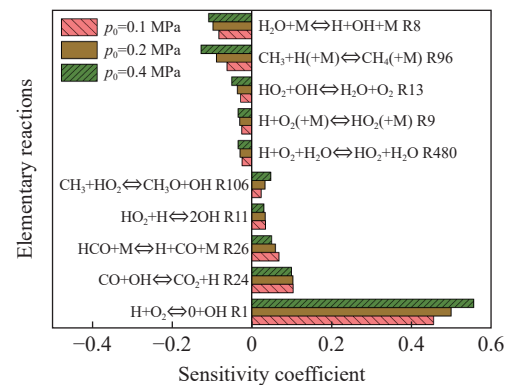
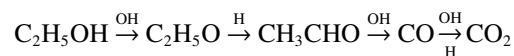


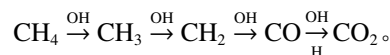
图 19 不同初始压力 p_0 下的灵敏度数据 (400 K, $\varphi=50\%$, $\Phi=1.2$)

Fig. 19 Sensitivity coefficient of at different pressures under the condition of (400 K, $\varphi=50\%$, $\Phi=1.2$)

结合燃烧过程中的关键反应和自由基的作用, 构建了混合燃料在 0.1 MPa、400 K、 $\Phi=1.2$ 时不同掺混比的路径, 如图 20 所示。每个节点之间的相对速率表示参与该过程的单个自由基的转化率。与图 18 和图 19 中一致, 燃料的主要反应途径包括脱氢、聚合和氧化。对于 C_2H_5OH 而言, 其主要反应途径为:



对于 CH_4 而言, 其主要反应为:



当 φ 从 20% 增大到 80% 时, C_2H_5OH 主反应中的 OH 自由基引导的相对转化通量从 22.5% 增加到 28.7%, $C_2H_5OH \rightarrow C_2H_5O$ 的总转化量从 30.2% 增加到 35.6%, 同时 CH_4 主反应中的 OH 自由基引导的相对转化通量从 29.3% 增加到 44.0%, 这反映出随着燃料中 C_2H_5OH 占比的增加, 燃烧过程中的 H、OH 自由基含量大大减小, 使得燃烧反应更加缓慢, 也与上文 φ 增大, K_G 降低的结果相互印证。

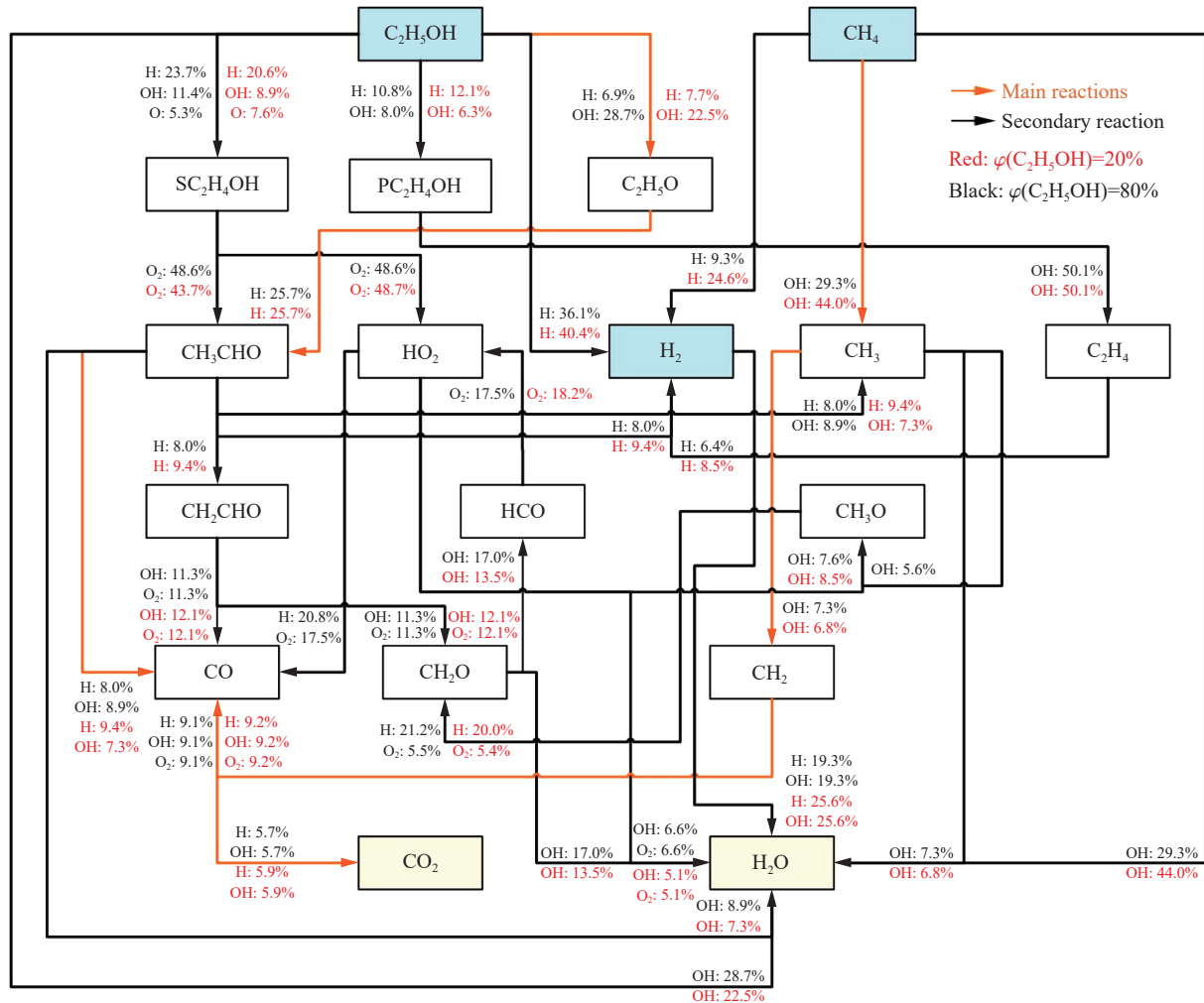


图 20 不同 C_2H_5OH 体积分数(φ)的反应路径图(0.1 MPa, 400 K, $\Phi=1.2$)

Fig. 20 The reaction pathway due to different volume fractions (φ) under the condition of 0.1 MPa, 400 K and $\Phi=1.2$

3 结论

采用定容燃烧室, 在初始温度 400 K, 不同的初始压力(0.1、0.2、0.4 MPa)、乙醇体积分数(20%、50%、80%)和当量比(0.8~1.4)条件下对氢气-甲烷-乙醇燃料的爆炸特性进行了实验研究。主要结论如下:

(1) 预混燃料在当量比处于 1.2~1.3 范围内时, 爆炸压力峰值、爆炸指数和最大压力上升速率均达到最大值, 而爆炸时间最小;

(2) 燃料的爆炸压力峰值、最大压力上升、爆炸指数和爆炸时间均随初始压力增大而增大, 但是随着乙醇体积分数变化却不相同, 爆炸压力和爆炸时间随着乙醇体积分数增加呈现增大的趋势, 而最大压力上升率和爆炸指数呈现相反的趋势;

(3) 灵敏度分析表明, 影响氢气-甲烷-乙醇燃料层流燃烧速度的主要分支反应是 R1, 而 R96 是一个

重要的链终止反应;增大压力将会使得 R1 反应增强,生成更多 OH 自由基,同时 R96 反应的抑制效果增强,消耗的 H 自由基更少,最终使得反应更加剧烈,爆炸压力峰值增加;降低乙醇体积分数也会达到类似效果,这从反应路径中更能直观看出;

(4) 在所有实验工况下,爆炸指数均小于 22 MPa·m/s,处于相对安全水平。

参考文献:

- [1] ALANNE K, CAO S L. An overview of the concept and technology of ubiquitous energy [J]. *Applied Energy*, 2019, 238: 284–302. DOI: 10.1016/j.apenergy.2019.01.100.
- [2] SUN X Y, LIU H L, DUAN X B, et al. Effect of hydrogen enrichment on the flame propagation, emissions formation and energy balance of the natural gas spark ignition engine [J]. *Fuel*, 2022, 307: 121843. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121843.
- [3] ORUC O, DINCER I. Assessing the potential of thermo-chemical water splitting cycles: a bridge towards clean and sustainable hydrogen generation [J]. *Fuel*, 2021, 286: 119325. DOI: 10.1016/j.fuel.2020.119325.
- [4] SHARMA Y C, KUMAR A, PRASAD R, et al. Ethanol steam reforming for hydrogen production: latest and effective catalyst modification strategies to minimize carbonaceous deactivation [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 74: 89–103. DOI: 10.1016/j.rser.2017.02.049.
- [5] ABDIN Z, ZAFARANLOO A, RAFIEE A, et al. Hydrogen as an energy vector [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, 120: 109620. DOI: 10.1016/j.rser.2019.109620.
- [6] MA Y, WANG X R, LI T, et al. Hydrogen and ethanol: production, storage, and transportation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(54): 27330–27348. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.027.
- [7] NYKYFORCHYN H, UNIGOVSKYI L, ZVIRKO O, et al. Pipeline durability and integrity issues at hydrogen transport via natural gas distribution network [J]. *Procedia Structural Integrity*, 2021, 33: 646–651. DOI: 10.1016/j.prostr.2021.10.071.
- [8] ZHANG Y, CAO W G, SHU C M, et al. Dynamic hazard evaluation of explosion severity for premixed hydrogen–air mixtures in a spherical pressure vessel [J]. *Fuel*, 2020, 261: 116433. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116433.
- [9] LI Q, CHENG Y, HUANG Z H. Comparative assessment of the explosion characteristics of alcohol-air mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2015, 37: 91–100. DOI: 10.1016/j.jlp.2015.07.003.
- [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. DOI: 10.1016/j.fuel.2017.04.124.
- [11] OPPONG F, XU C S, LUO Z Y, et al. Evaluation of explosion characteristics of 2-methylfuran/air mixture [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2019, 62: 103954. DOI: 10.1016/j.jlp.2019.103954.
- [12] LI Y C, BI M S, LI B, et al. Effects of hydrogen and initial pressure on flame characteristics and explosion pressure of methane/hydrogen fuels [J]. *Fuel*, 2018, 233: 269–282. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.06.042.
- [13] HU E J, TIAN H Z, ZHANG X Y, et al. Explosion characteristics of *n*-butanol/iso-octane-air mixtures [J]. *Fuel*, 2017, 188: 90–97. DOI: 10.1016/j.fuel.2016.10.002.
- [14] ZHANG B, NG H D. Explosion behavior of methane–dimethyl ether/air mixtures [J]. *Fuel*, 2015, 157: 56–63. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.04.058.
- [15] ZHENG L G, ZHU X C, WANG Y L, et al. Combined effect of ignition position and equivalence ratio on the characteristics of premixed hydrogen/air deflagrations [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(33): 16430–16441. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.189.
- [16] 时高龙, 温小萍, 王发辉, 等. 预混气体爆炸火焰与压力的耦合振荡特性 [J]. *化工学报*, 2019, 70(7): 2811–2818. DOI: 10.11949/0438-1157.20190070.
- [17] SHI G L, WEN X P, WANG F H, et al. Coupling oscillation characteristics of premixed gas explosion flame and pressure [J]. *CIESC Journal*, 2019, 70(7): 2811–2818. DOI: 10.11949/0438-1157.20190070.
- [17] 余明高, 马梓茂, 韩世新, 等. 障碍物阻塞率梯度对甲烷爆炸特性影响研究 [J]. *化工学报*, 2021, 72(10): 5430–5439. DOI: 10.11949/0438-1157.20210525.
- YU M G, MA Z M, HAN S X, et al. Study on influence of obstacle blockage rate gradient on methane explosion

- characteristics [J]. *CIESC Journal*, 2021, 72(10): 5430–5439. DOI: 10.11949/0438-1157.20210525.
- [18] SUN Z Y. Experimental studies on the explosion indices in turbulent stoichiometric H_2/CH_4 /air mixtures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(1): 469–476. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.02.094.
- [19] CAMMAROTA F, DI BENEDETTO A, DI SARLI V, et al. Combined effects of initial pressure and turbulence on explosions of hydrogen-enriched methane/air mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2009, 22(5): 607–613. DOI: 10.1016/j.jlp.2009.05.001.
- [20] CAMMAROTA F, DI BENEDETTO A, DI SARLI V, et al. The effect of hydrogen addition on the explosion of ethanol/air mixtures [J]. *Chemical Engineering Transactions*, 2012, 26: 405–410. DOI: 10.3303/CET1226068.
- [21] 韦双明, 余明高, 裴蓓, 等. 三元混合气体燃料爆炸特性实验研究 [J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 451–460. DOI: 10.11949/0438-1157.20211256.
- WEI S M, YU M G, PEI B, et al. Experimental study on explosion characteristics of ternary mixed gas fuel [J]. *CIESC Journal*, 2022, 73(1): 451–460. DOI: 10.11949/0438-1157.20211256.
- [22] ZHOU Q, CHEUNG C S, LEUNG C W, et al. Effects of fuel composition and initial pressure on laminar flame speed of $H_2/CO/CH_4$ bio-syngas [J]. *Fuel*, 2019, 238: 149–158. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.10.106.
- [23] WEI S M, YU M G, PEI B, et al. Effect of hydrogen enrichment on the laminar burning characteristics of dimethyl-ether/methane fuel: experimental and modeling study [J]. *Fuel*, 2021, 305: 121475. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.121475.
- [24] FAGHIH M, GOU X L, CHEN Z. The explosion characteristics of methane, hydrogen and their mixtures: a computational study [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 40: 131–138. DOI: 10.1016/j.jlp.2015.12.015.
- [25] ZHOU Q, CHEUNG C S, LEUNG C W, et al. Explosion characteristics of bio-syngas at various fuel compositions and dilutions in a confined vessel [J]. *Fuel*, 2020, 259: 116254. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.116254.
- [26] ZHANG L, MA H H, PAN J, et al. Effects of hydrogen addition on the explosion characteristics of n-hexane/air mixtures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(3): 2029–2038. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.11.085.
- [27] DAI T K, ZHANG B, LIU H. On the explosion characteristics for central and end-wall ignition in hydrogen-air mixtures: a comparative study [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(60): 30861–30869. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.06.213.
- [28] LIU Y, ZHANG Y G, ZHAO D F, et al. Effects of initial temperature and pressure on explosion characteristics of propane-diluent-air mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2021, 72: 104585. DOI: 10.1016/j.jlp.2021.104585.
- [29] National Fire Protection Association. Guide for venting of deflagrations: NFPA 68 [R]. USA: National Fire Protection Association, 2002.
- [30] CUI G, WANG S, LIU J G, et al. Explosion characteristics of a methane/air mixture at low initial temperatures [J]. *Fuel*, 2018, 234: 886–893. DOI: 10.1016/j.fuel.2018.07.139.
- [31] ZHANG B, XIU G L, BAI C H. Explosion characteristics of argon/nitrogen diluted natural gas-air mixtures [J]. *Fuel*, 2014, 124: 125–132. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.01.090.
- [32] SHEN X B, ZHANG B, ZHANG X L, et al. Explosion characteristics of methane-ethane mixtures in air [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2017, 45: 102–107. DOI: 10.1016/j.jlp.2016.11.012.
- [33] LI Q Q, CHENG Y, JIN W, et al. Comparative study on the explosion characteristics of pentanol isomer-air mixtures [J]. *Fuel*, 2015, 161: 78–86. DOI: 10.1016/j.fuel.2015.08.027.
- [34] XU C S, WANG H Y, LI X L, et al. Explosion characteristics of a pyrolysis biofuel derived from rice husk [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 324–333. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.01.101.
- [35] MITU M, GIURCAN V, RAZUS D, et al. Temperature and pressure influence on ethane-air deflagration parameters in a spherical closed vessel [J]. *Energy Fuels*, 2012, 26(8): 4840–4848. DOI: 10.1021/ef300849r.
- [36] DAHOE A E, DE GOEY L P H. On the determination of the laminar burning velocity from closed vessel gas explosions [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2003, 16(6): 457–478. DOI: 10.1016/S0950-4230(03)00073-1.
- [37] SHEN X B, XIU G L, WU S Z. Experimental study on the explosion characteristics of methane/air mixtures with hydrogen addition [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, 120: 741–747. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.04.040.

- [38] WANG X, FU J Q, XIE M K, et al. Numerical investigation of laminar burning velocity for methane-hydrogen-air mixtures at wider boundary conditions [J]. *Aerospace Science and Technology*, 2022, 121: 107393. DOI: 10.1016/j.ast.2022.107393.
- [39] MARINOV N M. A detailed chemical kinetic model for high temperature ethanol oxidation [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, 31(3): 183–220. DOI: 10.1002/(SICI)1097-4601(1999)31:3<183::AID-KIN3>3.0.CO;2-X.
- [40] XIANG L K, JIANG H T, REN F, et al. Numerical study of the physical and chemical effects of hydrogen addition on laminar premixed combustion characteristics of methane and ethane [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(39): 20501–20514. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.11.040.
- [41] ECKART S, PIZZUTI L, FRITSCHÉ C, et al. Experimental study and proposed power correlation for laminar burning velocity of hydrogen-diluted methane with respect to pressure and temperature variation [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(9): 6334–6348. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2021.11.243.
- [42] OPPONG F, XU C S, LUO Z Y, et al. Investigating the explosion of ethyl acetate in the presence of hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(39): 20400–20407. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.12.136.
- [43] 周康泉. 容弹上用定容法测量层流燃烧速度的研究 [D]. 杭州: 浙江大学, 2019: 9–11.
ZHOU K Q. The research of measuring the laminar burning velocity using CVM in the constant volume burning vessel [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2019: 9–11.

(责任编辑 王小飞)