

掺氢比和 CO₂ 对掺氢天然气爆炸特性的影响

罗振敏^{1,2}, 南凡^{1,2}, 孙亚丽¹, 程方明^{1,2}, 苏彬^{1,2}, 李睿康^{1,2}, 王涛^{1,2}

(1.西安科技大学 安全科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2.西安市城市公共安全与消防救援重点实验室, 陕西 西安 710054)

摘要: 天然气掺氢技术已被逐渐运用于管道运输, 但掺氢天然气易发生泄漏爆炸事故。文中采用 20L 球形装置研究了掺氢比和添加 CO₂ 对掺氢天然气爆炸压力和火焰传播特性的影响。结果表明: 掺氢比对掺氢天然气爆炸压力和火焰传播速度有促进作用。随着掺氢比增加, 最大爆炸压力逐渐上升, 快速燃爆时间和持续燃烧时间减小, 最大爆炸压力上升速率和火焰传播速度在掺氢比小于 0.5 时逐渐上升, 当掺氢比大于 0.5 时, 最大爆炸压力上升速率和火焰传播速度快速上升。加入 CO₂ 对混合气体爆炸压力和火焰传播速度有抑制作用, 但对高掺氢比的压力参数抑制效果较差。通过反应动力学分析可知, 随着掺氢比增大, 火焰层流燃烧速度和绝热火焰温度逐渐上升, 活性自由基浓度和产物生成速率明显上升, 并且掺混氢气改变了甲烷的反应路径, 当 $X_{H_2} > 0.5$, 反应 R84、R46 和 R3 进入了前十步反应中, 产生了 H 和 OH 自由基, 促进了反应。而 CO₂ 能降低混合气体的层流燃烧速率、绝热火焰温度、活性自由基浓度以及产物生成速率, 但添加 CO₂ 不改变甲烷的反应路径。

关键词: 气体爆炸; 掺氢比; 爆炸抑制; 动力学分析

中图分类号: X932

国标学科代码: 13035

文献标识码: A

Effects of hydrogen ratio and CO₂ on the explosion characteristics of hydrogen-doped natural gas

LUO Zhenmin^{1,2}, NAN Fan^{1,2}, SUN Yali¹, CHENG Fangming^{1,2}, SU Bin^{1,2}, LI Ruikang^{1,2}, WANG Tao^{1,2}

(1. School of Safety Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China;
2. Xi'an Key Laboratory of Urban Public Safety and Fire Rescue, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China)

Abstract: Hydrogen-doped natural gas technology has been gradually used in pipeline transportation, but hydrogen-doped natural gas is prone to leakage and explosion accidents. The study used a 20L spherical device to investigate the effects of hydrogen blending ratio and CO₂ addition on the explosion pressure and flame propagation characteristics of hydrogen-doped natural gas, and the chemical reaction kinetics method was used to analyse the explosion mechanism. The results showed that the hydrogen doping ratio has a promoting effect on the hydrogen-doped natural gas explosion pressure parameters and flame propagation speed. As the hydrogen doping ratio increases, the maximum explosion pressure gradually increases, the rapid burn time and sustained burn time are gradually decreasing. The maximum explosion pressure rise rate and flame propagation speed gradually increase when the hydrogen doping ratio is less than 0.5. When the hydrogen doping ratio is greater than 0.5, the maximum explosion pressure rise rate and flame propagation speed rise rapidly. The addition of CO₂ has an inhibitory effect on the explosion pressure and flame propagation speed of the mixed gas, but the suppression effect on pressure

*收稿日期: 2024-08-13; 修回日期: 2024-12-29;

基金项目: 陕西省教育厅基金项目 (23JP092); 国家自然科学基金 (52174200); 西安科技大学优秀博士学位论文培育计划项目。

第一作者: 罗振敏 (1976-), 女, 博士, 教授. E-mail: zmluo@xust.edu.cn;

通信作者: 南凡 (1993-), 男, 博士研究生, 职称. E-mail: 1538478605@qq.com.

parameters with high hydrogen doping ratio is poor. Through reaction kinetic analysis, it can be seen that as the hydrogen doping ratio increases, the laminar burning velocity and adiabatic flame temperature gradually increase, the concentration of active free radicals and the rate of product increase significantly, and the mixing of hydrogen changes the reaction path of methane. When the hydrogen doping ratio is greater than 0.5, reactions R84, R46 and R3 enter the top ten steps of the reaction, producing H and OH radicals, which promotes the reaction. CO₂ can reduce the laminar burning velocity, adiabatic flame temperature, active free radical concentration and rate of production of the mixed gas, but adding CO₂ does not change the reaction path of methane.

Keywords: gas explosion; hydrogen doping ratio; explosion suppression; kinetic analysis

1 引言

氢能因具有能量大、利用形式多样、零排放等优势受到广泛关注, 掺氢天然气管道输送是解决氢能经济性、规模化、远距跨域输送等难题的有效手段^[1]。天然气的主要成分主要是甲烷, 氢气和甲烷都具有易燃易爆特性^[2,3,4], 一旦在储存、输送和使用过程中发生泄漏, 可能会导致严重的爆炸事故后果。

相较于甲烷, 氢气的密度低、能量高及扩散速度快, 在天然气中掺入氢气后显著影响介质的爆炸特性^[5]。Shen 等^[6-11]研究发现当氢气含量低于 30%对混合气体爆炸的影响较小, 随着氢气量的增加, 混合气体最大爆炸压力上升速率显著上升, 这导致了介质的爆炸风险增加, 因此有必要进行掺氢天然气的抑制研究。惰性气体具有成本低、灭火无残留及惰化效率高的优势, 是一种有效的抑制可燃气体爆炸的方法。CO₂是最常见的惰性抑爆剂, 通过控制爆炸反应条件实现预防爆炸或限制爆炸发展过程、降低爆炸威力、控制爆炸破坏作用^[12-14]。Maria Mitu 等^[15-16]研究了惰性气体 (CO₂、N₂、Ar、He) 对甲烷-空气爆炸极限、最大爆炸压力、最大爆炸压力上升速率以及层流火焰传播速度等参数有较好的抑制效果, 发现 CO₂抑制效果最好, 其次是 N₂、Ar 和 He。Erjiang Hu 等^[17-21]通过实验研和数值模拟研究了惰性气体的抑制机理, 得出 CO₂的抑制机理包括稀释、热扩散和化学效应, 稀释效果占主导地位。Wei H 等^[22]通过数值模拟研究了惰性气体(He、Ar、N₂和 CO₂)对氢气爆炸极限的影响, 结果表明 CO₂对氢气爆炸极限的抑制效果最明显, 反应 H+O₂+M=HO₂+M 对于影响爆炸极限起到了比较关键作用。Li Y C 等^[23-31]研究了惰性气体 (He、Ar、N₂和 CO₂) 对氢气爆炸的抑制作用。结果表明, 惰性气体能降低火焰传播速度和最大爆炸压力, 并将原因归因于比热的增加以及质量和热输运性质的降低。程方明等^[32-34]在透明管道中研究了金属丝网和多孔材料对火焰传播特性的抑制作用和抑制机理。陈晓坤等^[35]研究表明二氧化碳对掺氢比为 10%和 20%的甲烷/氢气混合气体火焰的有抑制作用。

根据学者的研究可知, 掺混氢气对甲烷爆炸有促进作用, 加入惰性气体对甲烷和氢气爆炸压力、火焰传播速度等都有较好的抑制效果, 相同添加量下 CO₂抑制效果最好。但目前掺氢比和 CO₂对甲烷爆炸压力参数和球形火焰传播过程影响研究较少, 且加入氢气和 CO₂对甲烷爆炸反应动力学机理的影响有待进一步研究。因此, 文中在 298 K 和 1.0 atm 的条件下, 研究了化学当量比为 1 时, CO₂和掺氢比对掺氢天然气爆炸压力和火焰传播速度的影响, 并采用 CHEMKIN 模拟软件分析了掺氢比和 CO₂对掺氢天然气爆炸链式反应机理的影响。这将为掺氢天然气爆炸的预防和控制提供新的理论依据。

2 实验装置及方法

2.1 实验装置

文中采用 20L 密闭球形装置进行实验, 实验装置主要由多通道动态配气系统、点火系统和数据采集系统等组成, 如图 1 所示。多通道配气系统由电磁阀控制自动进气, 采用道尔顿分压配气法,

使气体进入 20L 球形装置中预混。充入气体静置 120s 后点火，以消除湍流的影响，并确保混合均匀。点火系统采用 15kV 的高压点火电极，点火电极之间的间距为 3mm，位置在 20L 球形装置的几何中心。使用高频压力传感器检测爆炸过程动态压力，量程为-1~2MPa，数据采集间隔时间为 0.2ms，误差为 0.1KPa。20L 球形实验装置有玻璃视窗（直径为 110mm），高速相机（Phantom V411）通过玻璃视窗采集爆炸火焰传播过程，拍摄频率为每秒 5000 帧。

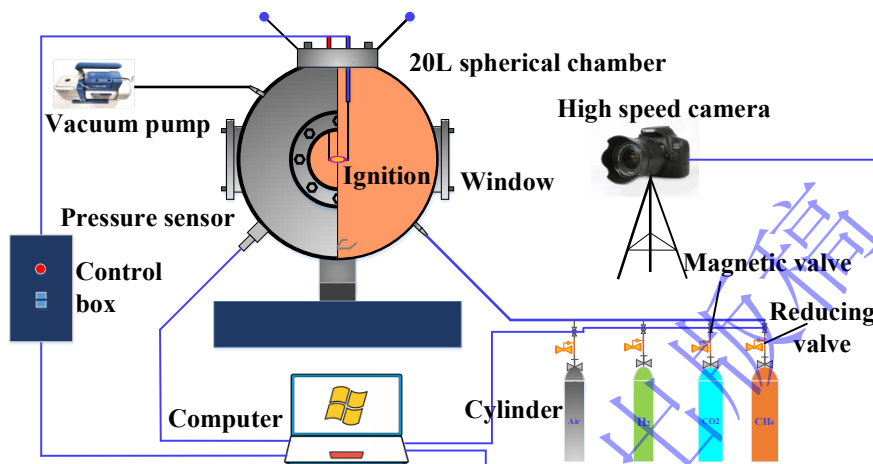


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of experimental device

2.2 工况设置

氢气/甲烷混合气体爆炸与抑爆实验均在 20 L 球型爆炸装置中测试。实验所用气体纯度均大于 99.9%。实验均在常温（298 K）与常压（1.0 atm）条件下进行。氢气/甲烷与空气的比例用当量比 φ 表征。氢气-空气当量比可通过式（1）进行计算，式中 F/A 代表实际燃料体积分数与空气体积分数比例， $(F/A)_{st}$ 代表化学计量浓度下，完全燃烧时理论燃料体积分数与理论空气体积分数所需比例。固定混合气体当量比为 1，其中氢气在混合气体中的体积分数分别为 0、10%、30%、50%、70%、90% 和 100%，并选择体积分数分别为 2%、4%、6% 和 8% 的 CO_2 开展氢气/甲烷爆炸抑制实验，具体含量如表 1 所示。定义 X_{H_2} 为氢气含量在氢气/甲烷混合气体含量的比值，计算公式如式（2）。

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

$$X_{H_2} = \frac{V_{H_2}}{V_{H_2} + V_{CH_4}} \quad (2)$$

其中 V_{H_2} 为氢气体积分数， V_{CH_4} 为甲烷体积分数， X_{H_2} 为氢气占燃料的比例。

表 1 混合气体中氢气和甲烷体积分数

Table 1 Volume fraction of hydrogen and methane in mixed gas

X_{H_2}	H_2 /vol.%	CH_4 / vol.%	CO_2 / vol.%
0	0	9.50	0/2/4/6/8
0.1	1.02	9.18	0/2/4/6/8
0.3	3.36	8.36	0/2/4/6/8
0.5	7.19	7.19	0/2/4/6/8
0.7	12.67	5.43	0/2/4/6/8

0.9	21.98	2.44	0/2/4/6/8
1	29.59	0	0/2/4/6/8

2.3 数值模拟方法

为了获得 CO_2 对氢气/甲烷爆炸的抑制机理，选择 CHEMKIN 中的预混层流火焰速度模块来计算层流燃烧速度，采用相平衡模块计算绝热火焰温度。在模拟中，混合物的初始温度和压力设置为 298 K 和 1.0 atm。实验选择的机理为 GRI3.0，包括 53 种物质和 325 步基元反应步骤^[36]。模拟中允许的最大网格点数为 2500，GRAD 和 CURV 参数都设置为 0.01，保证了模拟结果充分收敛。

可燃气体混合物的实验层流燃烧速度通过 20 L 球形爆炸装置测量^[37-38]，为了消除点火电极和压力的影响，选择半径为 6-25mm 的火焰作为研究对象^[39]。通过等效半径法来计算火焰半径。首先，通过 Matlab 对图像进行处理，求出不同时刻的火焰面积，通过公式(3)计算出等效半径^[40]。

$$R = \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (3)$$

式中： A 为球形火焰面积， R 为球形火焰等效半径。

因为高速图像的拍摄比例不是 1:1，所以在实验之前以精确的处理比例拍摄校准图像，并将获得的火焰半径乘以该比例，以获得真实的瞬时火焰传播半径。向外传播的球形火焰的拉伸火焰速度 S_n 通过以下公式计算：

$$S_n = \frac{dR}{dt} \quad (4)$$

其中 R 是获得的等效半径， t 是时间。可以得到火焰锋面的拉伸率为：

$$\alpha = \frac{1}{A} \frac{dA}{dt} = \frac{2}{R} \frac{dR}{dt} = \frac{2}{R} S_n \quad (5)$$

在火焰传播的早期阶段，火焰表面出现蜂窝状结构之前，火焰传播速度 S_n 和火焰拉伸率 α 之间存在近似线性关系：

$$S_s - S_n = L_b \alpha \quad (6)$$

式中： S_s 为无拉伸火焰传播速度， L_b 为 Markstein 长度。由式 (5) 可知， L_b 的值等于 S_n 对 α 拟合直线斜率的相反数，当 $L_b=0$ 时， α 对 S_n 没有影响；当 $\alpha=0$ 时， $S_s=S_n$ ，即 S_n 和 α 所成的线性关系外推至 $\alpha=0$ 处便可得 S_s 的值。

由火焰前锋面的质量守恒可得：

$$S_u = \frac{\rho_b S_s}{\rho_u} \quad (7)$$

式中： S_u 为无拉伸火焰燃烧速度； ρ_u 和 ρ_b 分别为未燃气体和已燃气体的密度。

3 实验结果与讨论

3.1 氢气/甲烷爆炸压力特性

如图 2 示，为可燃气体爆炸压力特性曲线与压力上升速率曲线，黑色线为爆炸压力曲线，对应 Y 轴左边，红色线为压力上升速率曲线，对应 Y 轴右边。氢气最大爆炸压力 (P_{max}) 为氢气爆炸过程中压力 P 的最大值；最大爆炸压力上升速率 ($(dP/dt)_{max}$) 为氢气爆炸过程中测得的压力上升速率的最大值。最大爆炸超压时间标记为 t_1 ，也被称为快速燃爆时间，是最大爆炸压力时刻与点火时刻的差值；最大爆炸压力上升速率时间标记为 t_2 ，也被称为持续燃烧时间，是最大爆炸压力上升速率时刻与点火时刻的差值。

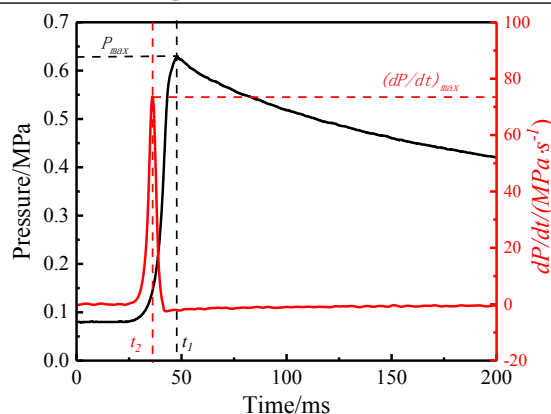
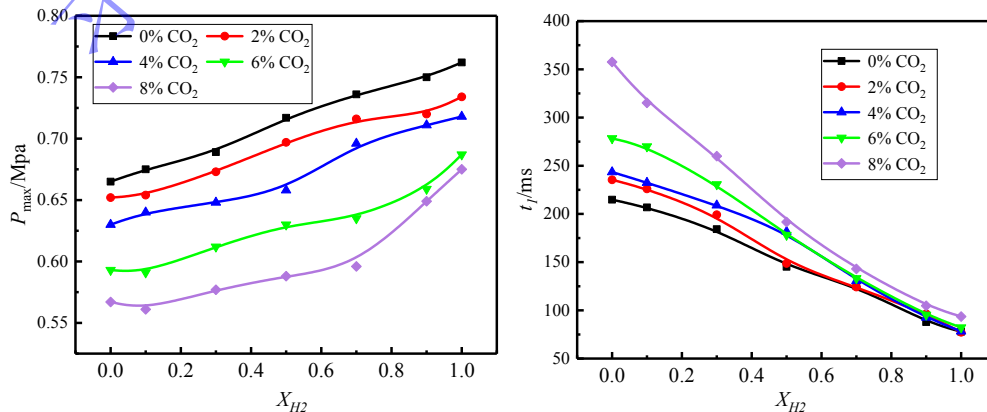


图2 爆燃效应表征参数提取

Fig.2 Extraction of characteristic parameters of deflagration

图3显示了掺氢比对氢气/甲烷爆炸压力参数的影响。分析图中压力曲线可知，未加CO₂时，随着掺氢比增大，混合气体 P_{max} 和 $(dP/dt)_{max}$ 逐渐上升， t_1 和 t_2 逐渐下降。例如， $X_{H_2}=0.5$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时， P_{max} 和 $(dP/dt)_{max}$ 分别上升了6.5%和81.2%， t_1 和 t_2 分别下降32.4%和27.6%。 $X_{H_2}=1$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时， P_{max} 和 $(dP/dt)_{max}$ 分别上升了14.6%和9.5倍， t_1 和 t_2 分别下降63.8%和58.4%。可以看出，掺氢比对 $(dP/dt)_{max}$ 有明显促进作用。这是因为当量比一定时，随着甲烷比例下降，掺混的氢气体积分数明显大于甲烷下降的体积分数。并且掺氢比上升，燃烧反应中的H、O和OH自由基浓度逐渐升高，导致燃烧反应更剧烈，火焰温度升高，所以爆炸压力以及爆炸压力上升速率逐渐升高。而且氢气是一种比甲烷活性更高的气体，燃烧反应速率更快，这导致基元反应速率上升，所以气体快速燃爆时间和持续燃烧时间下降。

添加CO₂时，混合气体 P_{max} 和 $(dP/dt)_{max}$ 逐渐下降， t_1 和 t_2 逐渐上升。这是因为CO₂主要以惰化抑制效果为主，随着CO₂体积分数上升，氧气浓度下降，H、O和OH自由基浓度逐渐下降，所以导致最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率下降。同时，由于CO₂的比热容高于空气的比热容，加入CO₂能吸收一定的热量导致绝热火焰温度下降，降低了基元反应速率，所以气体快速燃爆时间和持续燃烧时间上升。同时也可以看出，CO₂对高掺氢比爆炸压力参数较低掺氢比时抑制效果减弱。例如， $X_{H_2}=0.5$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时，加入2%、4%、6%和8%的CO₂， P_{max} 分别下降了2.8%、8.2%、12.1%和16.9%， $(dP/dt)_{max}$ 分别下降了12.6%、27.4%、46.7%和54.7%， t_1 分别上升了2.3%、25.1%、22.7%和32.0%， t_2 分别上升了4.8%、16.2%、21.8%和35.5%。 $X_{H_2}=1$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时，加入2%、4%、6%和8%的CO₂， P_{max} 分别下降了3.6%、5.8%、9.8%和11.4%， $(dP/dt)_{max}$ 分别下降了3.1%、11.6%、17.8%和23.1%， t_1 分别上升了0.8%、0.5%、5.7%和20.3%， t_2 分别上升了0.3%、0.5%、3.8%和19.3%。这是因为H₂燃烧速度比CH₄快，随着H₂比例升高，要达到相同的抑制效果，需要加入更多的CO₂气体抑制氢气。



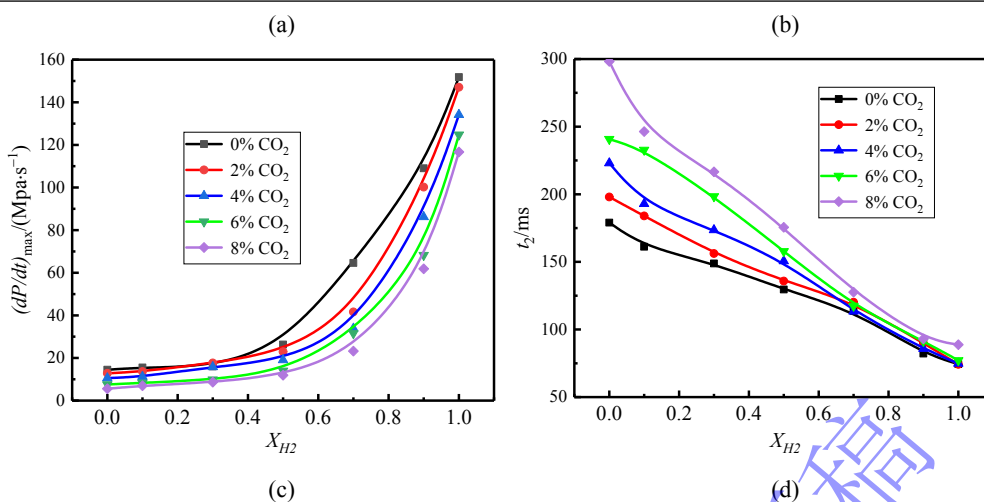


图3 掺氢比和 CO_2 对氢气/甲烷爆炸压力参数的影响

Fig.3 Effects of hydrogen ratio and CO_2 on hydrogen/methane explosion pressure parameters

3.2 氢气/甲烷爆炸火焰传播特性

3.2.1 火焰传播速度

图4为不同掺氢比例下混合气体爆炸火焰传播过程。可燃预混气体在密闭空间的中心被点燃后，火核以球形火焰形状向外传播。未燃烧的混合物存在于火焰构型的外边界，而高温燃烧产物则在火焰区域内产生。随着爆炸火焰的扩散，火焰半径增大。随着掺氢比例的增大，火焰到达视窗边缘的时间逐渐缩短。另外，当 $X_{H_2} < 0.7$ 时，混合气体火焰呈蓝色，当 $X_{H_2} \geq 0.7$ 时，火焰中出现黄色亮斑。图5为 $X_{H_2} = 0.5$ 时 CO_2 对氢气/甲烷混合气体爆炸火焰传播的影响。可以看出随着 CO_2 浓度逐渐增加，相同时间内火焰半径逐渐减小，这说明 CO_2 对火焰传播速度有抑制作用。其他掺氢比时，火焰传播过程类似。

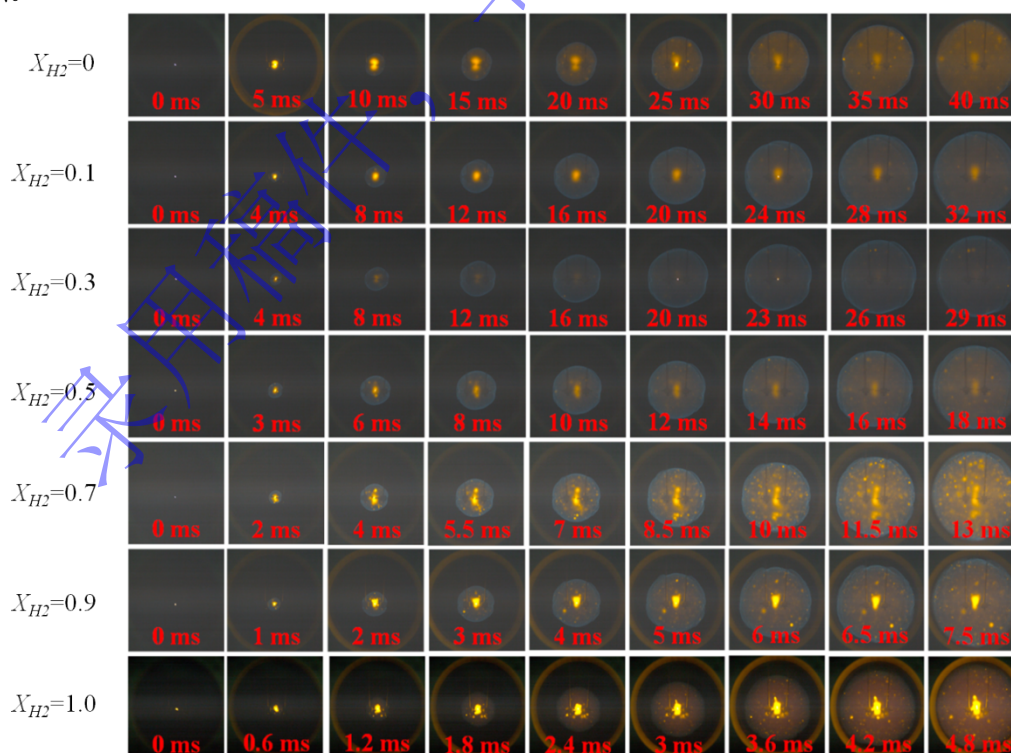


图4 掺氢比对氢气/甲烷爆炸火焰传播过程的影响

Fig.4 Effect of hydrogen doping ratio on hydrogen/methane explosion flame propagation process

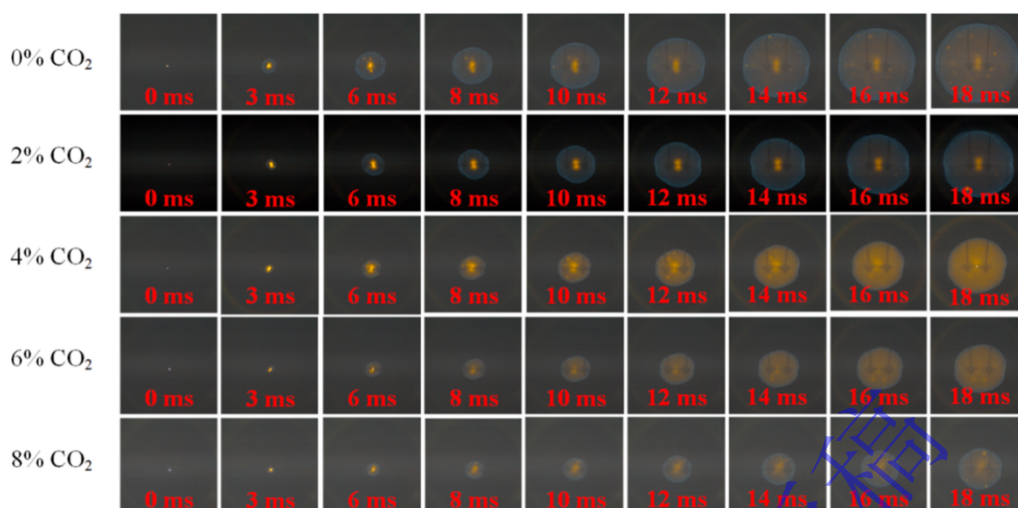


图 5 CO₂ 对氢气/甲烷爆炸火焰传播过程的影响 ($X_{H_2}=0.5$)

Fig.5 Effect of CO₂ on the flame propagation process of hydrogen/methane explosion ($X_{H_2}=0.5$)

图 6 为掺氢比和 CO₂ 对氢气/甲烷火焰传播速度的影响。图 6 (a) 为某一掺氢比的氢气/甲烷混合气体爆炸火焰半径和火焰传播速度变化情况。可以看出随着时间增加，火焰半径单调增大。火焰传播速度在 0~T₁ 时刻波动增大，在 T₁~T₂ 时刻之间逐渐趋于平稳。取 T₁~T₂ 时刻之间的平均值得到不同掺氢比和不同 CO₂ 浓度抑制下的火焰传播速度，可以得到图 6 (b)。由图 6 (b) 可以看出，当 $X_{H_2} < 0.7$ 时，火焰传播速度逐渐增加，当 $X_{H_2} \geq 0.7$ 时，火焰传播速度快速增加。例如，添加 8% 的 CO₂ 时， $X_{H_2}=0.7$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时，火焰传播速度上升了 115.9%， $X_{H_2}=1$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时，火焰传播速度增加了 9.8 倍。这是因为在掺氢比较小时，混合气体爆炸主要由甲烷主导，当掺氢比较高时，氢气爆炸主要由氢气主导。当氢气主导反应时，发生了链分支反应 R3: $O+H_2=H+OH$ ，H、O 和 OH 自由基浓度明显上升，燃烧反应速率上升，导致火焰传播速度上升。随着 CO₂ 浓度逐渐增加，火焰传播速度逐渐减小。例如， $X_{H_2}=0.5$ 时，加入 2%、4%、6% 和 8% 的 CO₂，火焰传播速度分别下降了 6.6%、22.0%、29.4% 和 52.4%。这是因为加入 CO₂ 后，氧气浓度下降，并且加入 CO₂ 能吸收一定的热量导致绝热火焰温度下降，降低了基元反应速率，所以火焰传播速度下降。

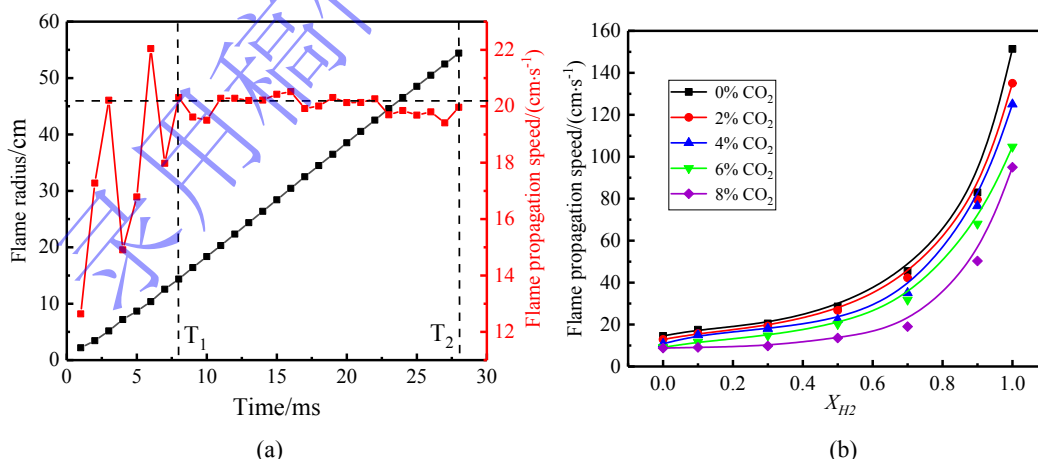


图 6 掺氢比和 CO₂ 对氢气/甲烷火焰传播速度的影响

Fig.6 Effects of hydrogen ratio and CO₂ on hydrogen/methane flame propagation speed

3.3 氢气/甲烷混合气体爆炸动力学分析

3.3.1 层流燃烧速度

图7为氢气/甲烷爆炸火焰层流燃烧速度的实验值与模拟值，图中实线为实验值，模拟值为虚线。可以看出，随着掺氢比的增加，当 $X_{H_2} < 0.7$ 时，混合气体层流燃烧速度先逐渐上升， $X_{H_2} \geq 0.7$ 时，快速上升。随着 CO_2 体积分数的增加，混合气体层流燃烧速度逐渐下降。另外，可以看出模拟值与实验值变化趋势基本一致，下文采用该机理进行初步的化学反应动力学分析[40]。

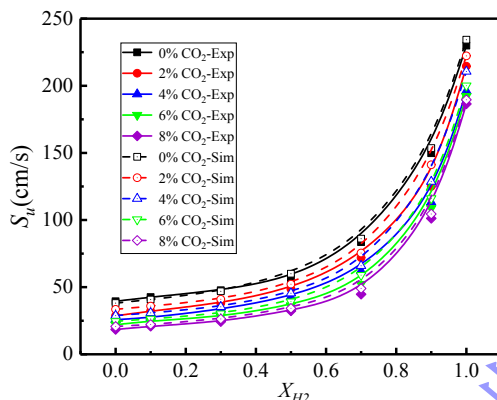


图7 掺氢比和 CO_2 对氢气/甲烷球形火焰层流燃烧速度的影响

Fig.7 Effects of hydrogen ratio and CO_2 on laminar burning velocity of hydrogen/methane spherical flame

3.3.2 绝热火焰温度

图8为掺氢比和 CO_2 对掺氢天然气绝热火焰温度的影响。可以看出，随着掺氢比的增加，绝热火焰温度逐渐增加，在高掺氢比时的绝热火焰温度上升更快。这是因为随着掺氢比的上升，氢气增加的体积分数明显大于甲烷减少的体积分数，导致混合气体燃烧放出的热量增加。随着 CO_2 浓度增加，氢气绝热火焰温度单调降低。这是因为加入 CO_2 一方面能起到稀释效果，使反应总放热量减少，另一方面 CO_2 的比热容大于空气的比热容，加入 CO_2 使得混合体系的比热容上升，能起到冷却吸热作用，从而使得火焰温度降低。

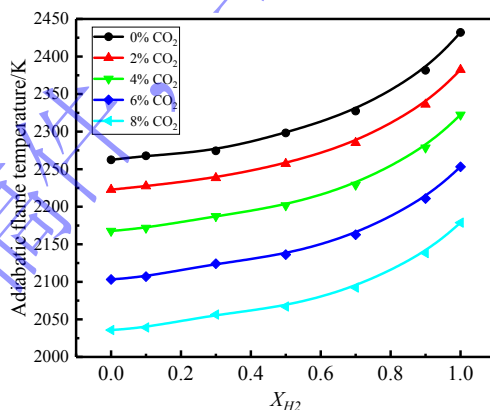


图8 掺氢比和 CO_2 对氢气/甲烷绝热火焰温度的影响

Fig.8 Effects of hydrogen ratio and CO_2 on hydrogen/methane adiabatic flame temperature

3.3.3 活性自由基

大量研究已表明，在燃烧反应过程中H、O和OH自由基的浓度对反应进程具有全局性的影响作用[41-43]。图9为掺氢比和 CO_2 对H、O和OH自由基摩尔分数的影响。可以看出，随着掺氢比的增加，H、O和OH浓度均增加，但均为非线性增长，尤其是H自由基，在掺氢比较低时，增长速度较慢，在掺氢比较高时，增长速度较快。例如，加入8%的 CO_2 时， $X_{H_2}=0.5$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时，H自由基浓度上升了46.7%， $X_{H_2}=1$ 相比 $X_{H_2}=0$ 时，H自由基浓度增加了7.4倍。随着 CO_2 浓度增加，H、O和OH浓度均减小。例如， $X_{H_2}=0.5$ ，加入8%的 CO_2 时，H、O和OH自由基分别下降了37.1%，53.4%和39.5%。

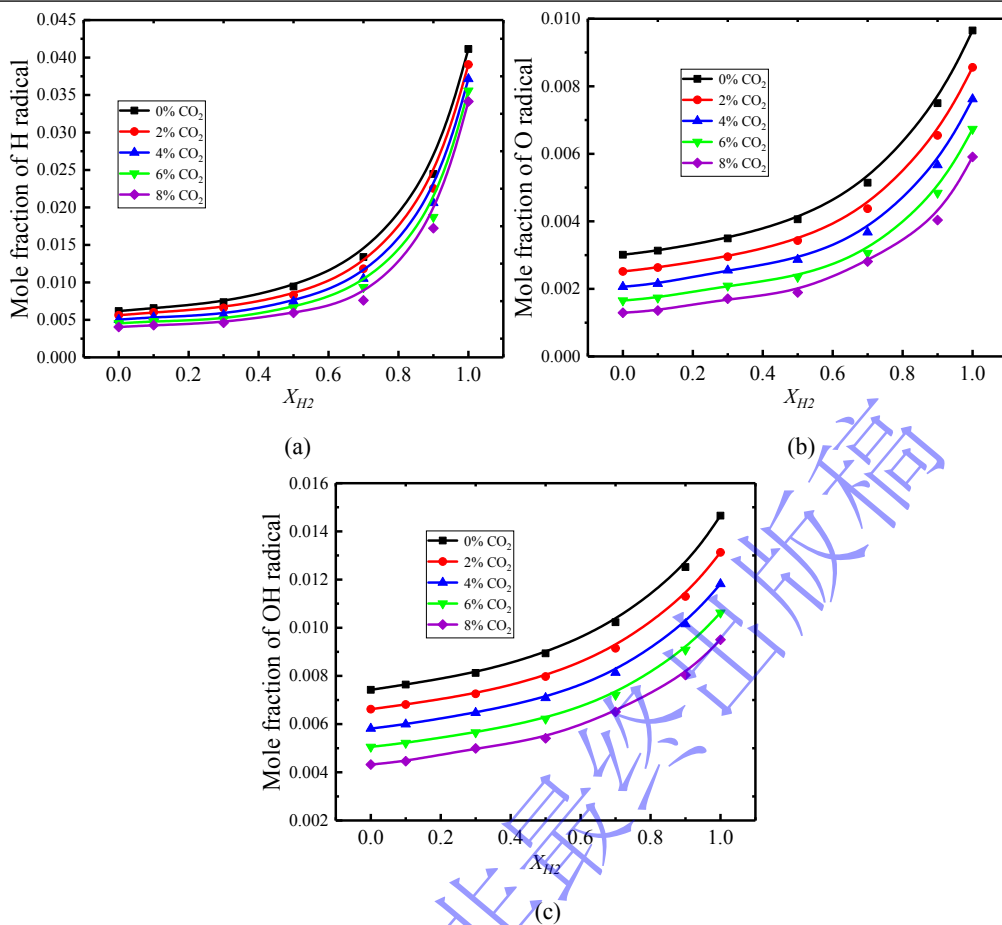


图 9 掺氢比和 CO_2 对 H 、 O 和 OH 自由基浓度的影响

Fig.9 Effects of hydrogen ratio and CO_2 on the concentration of H , O and OH free radicals

图 10 为不同掺氢比和添加不同浓度 CO_2 时，氢气/甲烷的层流燃烧速度与 H 自由基浓度的关系，通过拟合得到了两者之间的关联式。从图中可以明显看出，层流燃烧速度与 H 自由基浓度呈近似线性关系。这说明 H 自由基对层流燃烧速度有明显的影响，所以有必要对 H 自由基的反应速率进行研究。

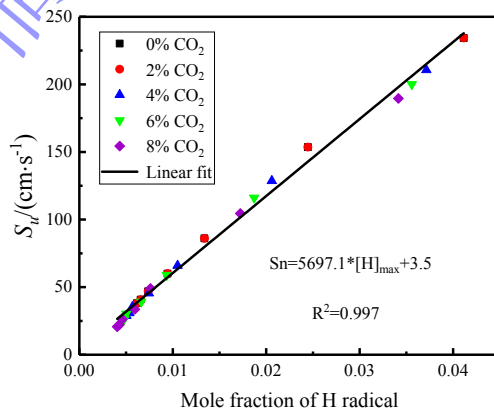


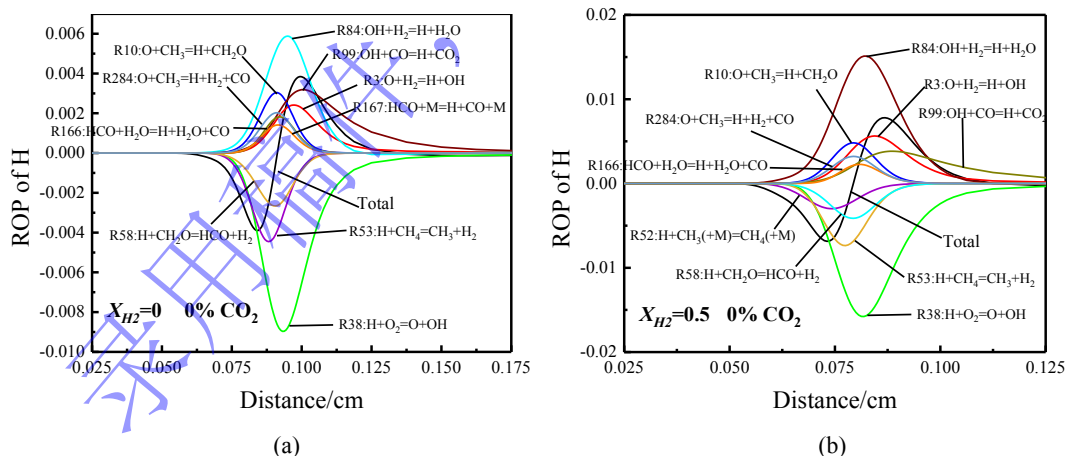
图 10 层流燃烧速度与 H 自由基浓度的关系

Fig.10 The relationship between laminar burning velocity and H radical concentration

3.3.4 产物生成速率

为了进一步探索影响自由基的主要基元反应，采用产物生成速率（Rate of production, ROP）表征了各步基元反应对混合体系 H 自由基的生成/消耗的影响程度。图 11 (a) 为 $X_{H_2}=0$ ，未添加 CO_2 时 H 自由基最大生成/消耗前十的反应步骤。可以看出，此时生成 H 自由基速率最大的反应为 R84，反应速率为 $5.88 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，其次是 R99 和 R10。H 自由基消耗速率最大的反应为 R38，反应速率为 $-8.97 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，其次是 R53 和 R58。总生成速率为 $3.84 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，总消耗速率为 $-3.89 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ 。图 11 (b) 为 $X_{H_2}=0.5$ ，未添加 CO_2 时 H 自由基最大生成/消耗前十的反应步骤。可以看出，H 自由基生成速率最大的反应为 R84，反应速率为 $1.52 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比 $X_{H_2}=0$ 时上升了 158.5%，其次是 R3 和 R10。H 自由基消耗速率最大的反应为 R38，反应速率为 $-1.58 \times 10^{-2} \text{ mole}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比 $X_{H_2}=0$ 时，上升了 76.1%，其次是 R53 和 R58。总生成速率为 $7.80 \times 10^{-3} \text{ mole}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，总消耗速率为 $-6.86 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比 $X_{H_2}=0$ 时，总生成速率上升了 103.1%，总消耗速率上升了 76.3%。可以看出，生成 H 自由基的步骤中 R2 代替 R99 排在第二位，说明加入氢气改变了甲烷的反应路径，并且增加 H 自由基的生成和消耗速率。

图 11 (c) 为 $X_{H_2}=0$ ，添加 8% 的 CO_2 时 H 自由基最大生成/消耗前十的反应步骤。可以看出，此时生成 H 自由基速率最大的反应为 R84，反应速率为 $2.54 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比未添加 CO_2 时下降了 56.8%，其次是 R99 和 R10。H 自由基消耗速率最大的反应为 R38，反应速率为 $-3.52 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比未添加 CO_2 时下降了 60.8%，其次是 R53 和 R58。总生成速率为 $1.63 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，总消耗速率为 $-1.58 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比未添加 CO_2 时总生成速率下降了 57.6%，总消耗速率下降了 59.4%。图 11 (d) 为 $X_{H_2}=0.5$ ，添加 8% 的 CO_2 时 H 自由基最大生成/消耗前十的反应步骤。可以看出，此时生成 H 自由基速率最大的反应为 R84，反应速率为 $6.57 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比未添加 CO_2 时下降了 56.8%，其次是 R3 和 R10。H 自由基消耗速率最大的反应为 R38，反应速率为 $-6.44 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比未添加 CO_2 时下降了 59.2%，其次是 R53 和 R58。总生成速率为 $3.27 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，总消耗速率为 $-2.93 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{cm}^3\text{-sec})$ ，相比未添加 CO_2 时总生成速率下降了 58.1%，总消耗速率下降了 57.3%。这说明加入 CO_2 不改变反应路径，但能降低 H 自由基的生成和消耗速率。



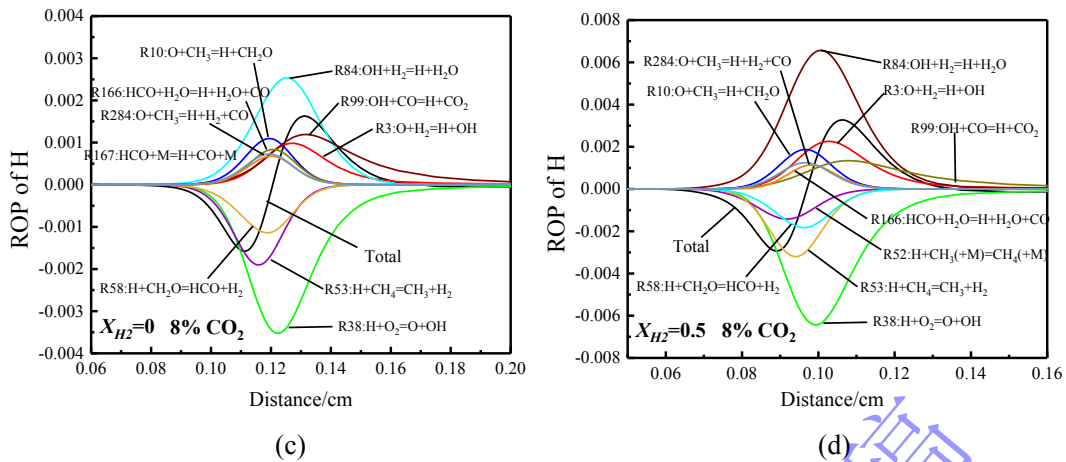


图 11 氢气/甲烷爆炸 H 自由基浓度的生成速率

Fig.11 Production rate of H radical in hydrogen/methane explosion

3.3.5 敏感性分析

如图 12 所示，氢气/甲烷爆炸火焰层流燃烧速度最敏感的 10 步基元反应。敏感性系数为正值的为促进层流燃烧速度的步骤，敏感性系数为负值的为抑制层流燃烧速度的步骤。图 12(a)为掺氢比对敏感性系数的影响。可以看出， $X_{H_2}=0$ 时，敏感性系数为正值的反应中，敏感性系数最大链式反应为支链反应 R38，其次是 R99、R199、R97 等，这些反应主要生成 H、O 和 OH 等活性自由基。敏感性系数为负值的反应中，敏感性系数最大链式反应为链终止反应 R52，其次是 R35、R53 等。随着掺氢比的增加，R38 敏感性系数增加，对层流燃烧速度的促进作用增大，当 $X_{H_2}>0.5$ 时，R38 敏感性系数逐渐减小，而反应 R84、R46 和 R3 进入了前十步反应中，产生了大量的 H、O 和 OH 自由基，促进了反应，并且 R3 是链分支反应，使燃烧反应变得更加剧烈。在负敏感性系数中，R45 敏感性系数随着掺氢比的增加逐渐增大，消耗了 H 自由基，对层流燃烧速度起到了抑制作用。可以看出，掺混氢气使得敏感性系数最大的十步反应发生了改变，敏感性系数增加，对层流燃烧速度起到了促进作用。图 12(b)为添加 CO_2 对敏感性系数的影响。可以看出，添加 CO_2 敏感性系数最大的十步反应基本不发生改变，敏感性系数变化较小。

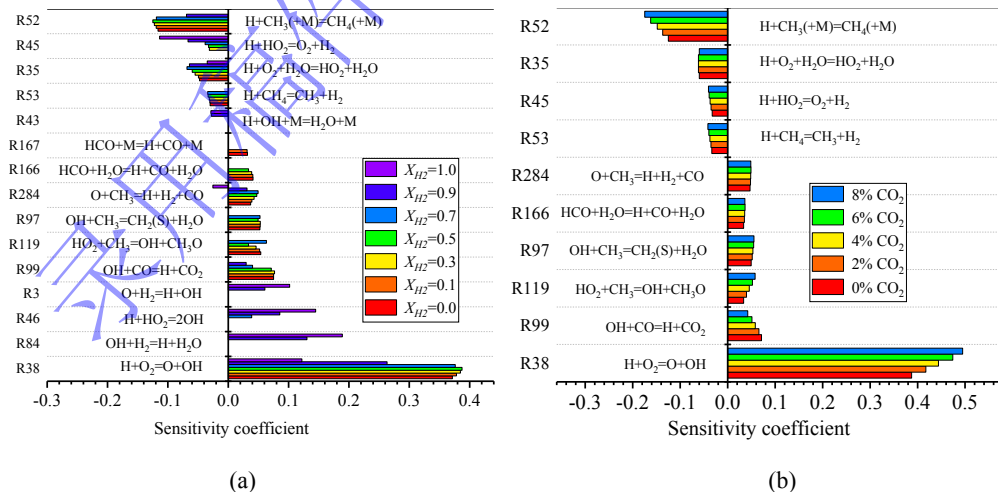


图 12 氢气/甲烷火焰层流燃烧速度敏感性分析

Fig.12 Sensitivity analysis of laminar burning velocity in hydrogen/methane flame

4 结论

(1) 随着掺氢比的增大, 最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率上升, 快速燃爆时间和持续燃烧时间单调减小。随着 CO₂ 浓度增加, 最大爆炸压力和最大爆炸压力上升速率减小, 快速燃爆时间和持续燃烧时间单调增加。掺混氢气对最大爆炸压力上升速率促进作用最显著, CO₂ 对高掺氢比爆炸压力参数抑制效果较弱。

(2) 随着掺氢比的增大, 火焰传播速度逐渐增加, 掺氢比在 0.5 时火焰速度出现拐点。当不加入 CO₂ 时, 掺氢比例由 0 增加到 0.5, 火焰传播速度上升了 95.9%, 当掺氢比例由 0.5 增加到 1.0 时, 火焰传播速度上升了 4.3 倍。随着 CO₂ 浓度升高, 火焰传播速度下降, 加入 8% 的 CO₂ 时, 掺氢比为 0.5 的火焰传播速度下降了 52.4%。

(3) 通过反应动力学分析可知, 随着掺氢比增大, 火焰层流燃烧速率、绝热火焰温度、活性自由基浓度和产物生成速率明显上升, 并且掺混氢气改变了甲烷的反应路径, 当 $X_{H_2} > 0.7$, 反应 R84、R46 和 R3 进入了前十步反应中, 产生了 H、OH 自由基, 促进了反应。而 CO₂ 降低混合气体的层流燃烧速率、绝热火焰温度、活性自由基浓度以及产物生成速率, 但添加 CO₂ 并不改变甲烷的反应路径。

参考文献

- [1] 李敬法, 苏越, 张衡, 等. 掺氢天然气管道输送研究进展[J]. 天然气工业, 2021, 41(04): 137-152. DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2021.04.015.
LI J F, SU Y, ZHANG Y, et al. Research progresses on pipeline transportation of hydrogen-blended natural gas[J]. Natural Gas Industry, 2021, 41(04): 137-152. DOI: 10.3787/j.issn.1000-0976.2021.04.015.
- [2] ZHOU S Y, XIAO J, LUO Z M, et al. Analysis of spontaneous ignition of hydrogen-enriched methane in a rectangular tube[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2024, 40(1-4): 105681. DOI: 10.1016/j.proci.2024.105681
- [3] QU J, WANG R, DENG J, et al. Synergistic inhibition characteristics and kinetics of hydrogen explosion by two-phase suppressant N₂-KHCO₃[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2024, 92: 105487. DOI: 10.1016/j.jlp.2024.105487.
- [4] WANG T, DONG Z, YANG P, et al. Phase change materials as hydrogen explosion suppressants: An experimental and kinetic investigation[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 500: 156996. DOI: 10.1016/j.ccej.2024.156996.
- [5] MOLNARNE M, SCHROEDER V. Hazardous properties of hydrogen and hydrogen containing fuel gases. [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2019, 130: 1-5. DOI: 10.1016/j.psep.2019.07.012.
- [6] 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, 2017.04.040. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2017.04.040.
- [7] SALZANO E, CAMMAROTA F, DI BENEDETTO A, et al. Explosion behavior of hydrogen-methane/air mixtures[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2012, 25(3): 443-447. DOI: 10.1016/j.jlp.2011.11.010.
- [8] 董冰岩, 查裕学, 邹颖, 等. 球形压力容器中甲烷-氢气-空气爆炸过程数值模拟及实验研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2023, 19(03): 157-163. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2023.03.023.
Dong B Y, Cha Y X, Zou Y, et al. Numerical simulation and experimental study of methane-hydrogen-air explosion process in spherical pressure vessel [J]. Journal of Safety Science and Technology, 2023, 19(03): 157-163. DOI: 10.11731/j.issn.1673-193x.2023.03.023.
- [9] MA Q J, Zhang Q, Chen J C, et al. Effects of hydrogen on combustion characteristics of methane in air[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2014, 39(21): 11291-11298. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2014.05.030.
- [10] HUANG Y, CHEN J, ZHANG Q, et al. Effects of hydrogen addition on the confined and vented explosion behavior of methane in air[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2014, 27(1): 65-73. DOI: 10.1016/j.jlp.2013.11.007
- [11] BOURAS F, ATTIA M E H, KHALDI F, et al. Control of methane flame properties by hydrogen fuel addition:

- Application to power plant combustion chamber[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017,42(13): 89 32-8939. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2016.11.146.
- [12] 刘振翼, 李嘉璐, 李鹏亮, 等. 高温高压下 N_2 和 CO_2 对 $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ 混合气抑爆效果研究[J]. *北京理工大学学报*, 2023, 43(02):111-117. DOI:10.15918/j.tbit1001-0645.2022.048.
- LIU Z Y , Li J L, Li P L, et al. Study on the Explosion Suppression Effect of N_2 and CO_2 on $CH_4/C_2H_6/C_3H_8$ Mixtures at High Temperature and High Pressure[J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2023, 43(02): 111-117. DOI: 10.15918/j.tbit1001-0645.2022.048.
- [13] LUO Z, WEI C, WANG T, et al. Effects of N_2 and CO_2 dilution on the explosion behavior of liquefied petroleum gas (LPG)-air mixtures[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 403: 123843. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2020.123843.
- [14] CHEN D, YAO Y, DENG Y. The influence of N_2/CO_2 blends on the explosion characteristics of stoichiometric methane – air mixture[J]. *Process Safety Progress*, 2018. DOI:10.1002/prs.12015.
- [15] MITU, M., et al. Influence of inert gas addition on propagation indices of methane–air deflagrations. *Process Safety and Environmental Protection*, 2016. 102: p. 513-522. DOI: 10.1016/j.psep.2016.05.007.
- [16] LU C, LIU Y, WANG H B, et al. Experimental study of the effects of CO_2/H_2 on the characteristic features of methane/air bursts.[J]. *Journal of Safety and Environment*, 2018, 18(05):1788-1795. DOI: 10.13637/j.issn.1009-6094.2018.05.024.
- [17] HU E, JIANG X, HUANG Z, et al. Numerical study on the effects of diluents on the laminar burning velocity of methane–air mixtures[J]. *Energy & fuels*. 2012, 26, 4242–4252. DOI: 10.1021/ef300535s.
- [18] SIOU Y W, NUNG K L, CHI M S . Effects of flammability characteristics of methane with three inert gases[J]. *Process Safety Progress*, 2010, 29(4):349-352. DOI: 10.1002/prs.10411.
- [19] LIANG Y , ZENG W , HU E . Experimental study of the effect of nitrogen addition on gas explosion[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2013, 26(1):1-9. DOI:10.1016/j.jlp.2012.08.002.
- [20] LI M H, XU J C, WANG C J, et al. Thermal and kinetics mechanism of explosion mitigation of methane-air mixture by N_2/CO_2 in a closed compartment[J]. *Fuel*, 2019, 255. DOI: 10.1016/j.fuel.2019.115747.
- [21] DI BENEDETTO A, DI SARLI V, SALZANO E, et al. Explosion behavior of $CH_4/O_2/N_2/CO_2$ and $H_2/O_2/N_2/CO_2$ mixtures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.120.
- [22] WEI H, XU Z, ZHOU L, et al. Effect of hydrogen-air mixture diluted with argon/nitrogen/carbon dioxide on combustion processes in confined space[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(31): 14798-14805. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.06.038.
- [23] LI Y C, BI M S, HUANG L, et al. Hydrogen cloud explosion evaluation under inert gas atmosphere[J]. *Fuel Processing Technology*, 2018, 180:96-104. DOI: 10.1016/j.fuproc.2018.08.015.
- [24] LI Y C, BI M S, YAN C C, et al. Inerting effect of carbon dioxide on confined hydrogen explosion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(40):22620-22631. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2019.04.181.
- [25] YAN C C, BI M S, LI Y C, et al. Effects of nitrogen and carbon dioxide on hydrogen explosion behaviors near suppression limit[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2020, 67:104228. DOI: 10.1016/j.jlp.2020.104228.
- [26] BASCO A, CAMMAROTA F, DI SARLI V, et al. Theoretical analysis of anomalous explosion behavior for $H_2/CO/O_2/N_2$ and $CH_4/O_2/N_2/CO_2$ mixtures in the light of combustion-induced rapid phase transition[J]. *International journal of hydrogen energy*, 2015, 40(25): 8239-8247. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2015.04.092.
- [27] QIAO L, GU Y, DAHM W J A, et al. Near-limit laminar burning velocities of microgravity premixed hydrogen flames with chemically-passive fire suppressants[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2007, 31(2): 2701-2709. DOI: 10.1016/j.proci.2006.07.012.
- [28] QIAO L, KIM C H, FAETH G M. Suppression effects of diluents on laminar premixed hydrogen/oxygen/nitrogen flames[J]. *Combustion and Flame*, 2005, 143(1-2): 79-96. DOI:10.1016/j.combustflame.2005.05.004.

- [29] HU E J, HUANG Z H, HE J J, et al. Measurement of laminar burning velocities and analysis of flame stabilities for hydrogen-air-diluent premixed mixtures[J]. Chinese Science Bulletin, 2009, 54(5): 846-857. DOI: 10.1007/s11434-008-0584-y.
- [30] QIAO L, GU Y, DAHM W, et al. A study of the effects of diluents on near-limit H₂-air flames in microgravity at normal and reduced pressures[J]. Combustion & Flame, 2007, 151(1-2):196-208. DOI:10.1016/j.combustflame.2007.06.013
- [31] AZATYAN V V, SHEBEKO Y N, SHEBEKO A Y. A numerical modelling of an influence of CH₄, N₂, CO₂ and steam on a laminar burning velocity of hydrogen in air[J]. Journal of loss prevention in the process industries, 2010, 23(2): 331-336. DOI: 10.1016/j.jlp.2009.12.002.
- [32] 程方明, 葛汉漳, 邓军, 等. 金属丝网位置对氢气/甲烷/空气火焰传播特性的影响[J]. 安全与环境学报, 2024, 24(07): 2593-2600. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2023.1586.
- CHENG F M, GE H Z, DENG J, et al. Effect of wire mesh position on the propagation characteristics of hydrogen/methane/air premixed flames in pipelines[J]. Journal of Safety and Environment, 2024, 24(07): 2593-2600. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2023.1586.
- [33] 程方明, 苟籽妍, 罗振敏, 等. 掺氢比例对金属丝网阻抑掺氢甲烷燃烧火焰传播的影响[J]. 爆炸与冲击, 2024, 44(04): 171-180. DOI: 10.11883/bzycj-2023-0295.
- CHENG F M, GOU Z Y, LUO Z M, et al. Effect of hydrogen ratio on inhibition property of wire mesh to propagation of the flame by methane premixed with hydrogen.[J]. Explosion and Shock Waves, 2024, 44(04): 171-180. DOI: 10.11883/bzycj-2023-0295.
- [34] 唐毅, 员亚龙, 李开源, 等. 球形非金属材料对甲烷掺氢爆炸抑制机理研究[J]. 高压物理学报, 2022, 36(06): 182-189. DOI:10.11858/gywllxb.20220609
- TANG Y, YUAN Y, LI K Y, et al. Explosion Suppression Performance of Spherical Non-Metallic Materials for Methane Hydrogen-Doped Syngas Explosion. [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2022, 36(06):182-189. DOI:10.11858/gywllxb.20220609.
- [35] 陈晓坤, 马赛燕, 程方明, 等. 半封闭管道内 CO₂ 对掺氢甲烷燃爆特性的影响[J]. 安全与环境学报, 2023, 23(12): 4279-4286. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2022.2087.
- CHEN X, MA S, CHENG F, et al. Influence of CO₂ on the combustion and explosion characteristics of hydrogen-doped methane in a semi-closed pipe.[J]. Journal of Safety and Environment, 2023, 23(12): 4279-4286. DOI:10.13637/j.issn.1009-6094.2022.2087.
- [36] SMITH GREGORY P, GOLDEN DAVID M, FRENKLACH MICHAEL, et al. Available from: [http:// www. me. Berke -ley. edu/grimech/](http://www.me.berkeley.edu/grimech/).
- [37] LIAO S Y, JIANG D M, CHENG Q. Determination of laminar burning velocities for natural gas[J]. Fuel, 2004; 83(9):1247-50. DOI: 10.1016/j.fuel.2003.12.001.
- [38] LAMOUREUX N, DJEBAILI-CHAUMEIX N, PAILLARD C-E. Laminar flame velocity determination for H₂-air -He-CO₂ mixtures using the spherical bomb method. Exp Therm Fluid Sci 2003;27(4):385- 93. DOI: 10.1016/ S0894 - 1777(02)00243-1.
- [39] 胡二江, 何佳佳, 黄佐华, 等. 氢气-空气-稀释气混合气层流燃烧速度的测定和火焰稳定性分析[J]. 科学通报, 2008, (20): 2514-2525. DOI:10.1360/csb2008-53-20-2514.
- HU E J, HE J J, HUANG Z H, et al. Determination of the laminar burning velocity and flame stability analysis of hydrogen-air-diluted gas mixtures[J]. Chinese Science Bulletin, 2008, (20): 2514-2525. DOI:10.1360/csb2008-53-20-2514.
- [40] WU F, JOMAAS G, LAW C K. An experimental investigation on self-acceleration of cellular spherical flames[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2013, 34(1): 937-945. DOI:10.1016/j.proci.2012.05.06. .
- [41] WANG Z H, WANG S X, WHIDDON R, et al. Effect of hydrogen addition on laminar burning velocity of CH₄/DME mixtures by heat flux method and kinetic modeling[J]. Fuel, 2018, 232(15):729-742. DOI:10.1016/j.fuel.2018.05.146.

- [42] LIU G Y, ZHOU J H, WANG Z H, et al. Adiabatic laminar burning velocities of $C_3H_8-O_2-CO_2$ and $C_3H_8-O_2-N_2$ mixtures at ambient conditions-PART II: Mechanistic interpretation[J]. Fuel, 2020, 276: 117946. DOI:10.1016/j.fuel.2020. 117946.
- [43] BIN SU, ZHENMIN LUO, JUN DENG, et al. Comparative study on methane/air deflagration with hydrogen and ethane additions: Investigation from macro and micro perspectives, Process Safety and Environmental Protection, 174, 2023, 561-573. DOI: 10.1016/j.psep.2023.04.030.

录用稿件，
非最终出版稿