

DOI: 10.11883/bzycj-2024-0359

O₂/CO₂ 气氛下 CO₂ 对乙炔可燃下限的影响

李家瑶¹, 梁容真^{1, 2}, 胡贤忠^{1*}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 雷沃重工集团有限公司, 山东 青岛 266500)

摘要: 为探究清洁燃料乙炔在 O₂/CO₂ 气氛下的可燃下限, 在 5L 圆柱体爆炸反应装置中实验测得了乙炔的可燃下限。随 CO₂ 体积分数增加(14%-85%), 乙炔可燃下限的实验值从 2.64% 增长到 3.93%, 在较小的范围内呈线性增加。与其他烃类燃料相比, 可燃下限呈现烷烃 > 烯烃 > 炔烃, 表明炔烃具有更大燃烧范围。基于极限层流速度法计算模型, 建立了适用于乙炔可燃下限的预测模型。通过实验数据的验证, 该模型准确可靠。使用该模型讨论了 CO₂ 的热力学、化学、输运效应对可燃下限的影响机理。结果表明: 热力学效应平均占比在 64%, 化学效应占比 35%, 输运效应占比 1%。

关键词: 乙炔; O₂/CO₂; 可燃下限; 极限层流速度法

中图分类号: O389; TK16

国标学科代码: 13035

文献标识码: A

Study of the effect of CO₂ on the lower flammability limit of acetylene in O₂/CO₂ atmosphere

LI Jiayao¹, LIANG Rongzhen², HU Xianzhong^{1*}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Lovol Heavy Industry Group Co., Ltd., Qingdao 266500, China.)

Abstract: Oxy-fuel combustion is one of the effective means to reduce greenhouse gases. In order to grasp the combustion characteristics of the clean fuel acetylene in O₂/CO₂ atmosphere and to investigate the effect of different concentrations of CO₂ on the lower flammable limit of acetylene, the lower flammable limit of acetylene was experimentally measured in a 5L cylindrical explosive reaction device. With the increase of CO₂ concentration from 14% to 85%, the experimental value of the lower flammable limit of acetylene increased from 2.64% to 3.93%, which was linearly increased in a small range. Compared with hydrocarbon fuels such as ethylene, ethane, and propylene, the lower flammability limit presents alkanes > olefins > alkynes, indicating that alkynes have a larger combustion range and a higher hazard factor. Based on the calculation model of limiting laminar flame velocity method, a prediction model applicable to the lower flammability limit of acetylene was established. Through the verification of experimental data, the average absolute error of this prediction model using the USC II combustion reaction mechanism is at 0.52%, and the model is accurate and reliable. In order to explain the reason for the existence of the lower flammability limit from the perspective of the competition between the temperature rise of the heat generation from fuel consumption and the temperature drop of the heat dissipation from the expansion of the fuel body, the thermodynamic, chemical, and transport effects of CO₂ on the lower flammability limit are discussed by using the model and modifying the combustion reaction mechanism of USC II to introduce the virtual substances FCO₂, TCO₂, and MCO₂, and comparing the flammability limits of the three virtual substances as well as those of the five atmospheres of N₂ and CO₂. The thermodynamic, chemical and transport

*收稿日期: 2024-09-23; 修回日期: 2024-12-31;

基金项目: 辽宁省自然科学基金项目 (2023-1SBA-100); 中央高校基本科研业务费 (N2425018)

第一作者: 李家瑶 (1999-), 男, 硕士研究生, E-mail: 2201654@stu.neu.edu.cn;

通信作者: 胡贤忠 (1984-), 男, 博士, 副教授, E-mail: huxz@smm.neu.edu.cn.

effects of CO₂ on the lower flammability limit were discussed. The results show that the average proportion of thermodynamic effect is 64%, chemical effect is 35% and transportation effect is 1%.

Keywords: Acetylene; O₂/CO₂; Lower flammability limit; Limiting laminar velocity method

在“双碳”目标的伟大愿景下,发展清洁能源及利用先进能源利用技术降低温室气体的排放对推动经济社会的可持续发展具有重要意义^[1]。其中,乙炔(C₂H₂)具有较广的可燃范围,在25°C、101.325kPa且空气助燃的条件下,其可燃极限为2.42%-77.31%^[2]。与其他气体燃料相比,乙炔具有火焰温度高、火焰速度快和能量释放大等优势。我国大约95%的乙炔是通过电石法制得的^[3],来源于非石油资源是非碳能源,有望在内燃机中得到应用^[4-5]。先进能源利用技术中,O₂/CO₂燃烧技术是一种具有广阔应用前景的CO₂减排技术。此技术使用纯氧做氧化剂,碳氢类燃料燃烧产物仅有H₂O和CO₂,产物经脱水后得到的高浓度CO₂,能够大幅度降低碳捕集与封存成本。将清洁能源乙炔与O₂/CO₂燃烧技术有机结合起来,理论上可实现CO₂零排放。因此,研究C₂H₂/O₂/CO₂混合物的燃烧特性对实际应用有着重要意义。

可燃极限是一种重要的燃烧特性,包括可燃下限(Lower flammability limit, LFL)和可燃上限(Upper flammability limit, UFL)。LFL和UFL间的燃料浓度为可燃区间。相较于O₂/N₂气氛,燃料在O₂/CO₂气氛下的燃烧特性差别很大。这是由于CO₂高比热容和直接参与燃烧反应所导致的。O₂/CO₂气氛下气体燃料的可燃极限与空气气氛下大不相同。目前,针对O₂/CO₂气氛下燃料的可燃极限包括甲烷^[6-7]、乙烷^[8]、丙烷^[9](高温高压)等常见气体燃料可燃极限的实验测量。Cheng^[10]等探究CO₂对NH₃/H₂/air混合物可燃极限的影响,发现随CO₂体积分数升高,爆炸下限升高且其对H、OH影响显著。Tian^[11]等研究了CO₂存在下R1234yf-空气混合物的可燃极限,分析了极限氧浓度与可燃比等燃烧特性。Kim^[12]等通过实验探究CO₂稀释下H₂/CO/air混合物的可燃极限,得出CO₂因热容及化学动力学效应,对可燃性下限稀释作用强于N₂的结论。陈肯等^[13]研究了甲烷与氢气混合气体在O₂/CO₂气氛下的可燃下限,探究CO₂浓度和掺氢比对CH₄/H₂混合气体可燃下限的影响。Kumuk^[14]探究了CO₂稀释对甲烷燃烧动力学的影响,表明稀释剂的热效应增加了火焰熄灭的趋势。现有的研究中缺少乙炔在O₂/CO₂气氛下可燃极限的研究。目前关于乙炔可燃极限的研究主要集中在其他燃烧条件下。Bazalan^[15]实验探究压力对乙炔可燃极限的影响。Zhao^[2]通过实验测量和勒夏特列定律得到乙炔/甲烷、乙炔/乙烯混合物常温常压空气燃烧下可燃性极限数据。Wang^[16]使用USC Mech II机理计算C₂H₂-空气混合物的层流火焰速度和火焰结构。Xu^[17]等人研究了CO、OH自由基变化、烟灰形成特性与C₂H₂火焰当量比及CO₂加入量的关系。

现有研究显示,在高CO₂浓度下可燃极限的研究多聚焦于常规气体燃料,针对乙炔这类具有应用前景的清洁能源的相关探究则相对匮乏。乙炔在O₂/CO₂气氛下可燃下限的研究依旧处于空白阶段。乙炔作为清洁燃料在新型能源利用技术上的应用十分重要,因此需要对其燃烧特性-可燃下限进行探究,为后续实际应用提供可靠的基础数据。本文首先在5L圆柱体爆炸容器中对O₂/CO₂气氛下乙炔可燃下限进行实验探究,然后基于极限层流燃烧速率法建立了乙炔可燃下限的预测模型,最后理论分析了CO₂的比热、化学反应性和传输特性对可燃下限的影响机理。

1. 研究方法

1.1 实验测量

图1为实验装置示意图,由爆炸容器、精密压力表、真空泵、通风橱以及气瓶和多个阀门组成。圆柱体爆炸容器上安装有厚度15mm可承受4.0Mpa压力的可视防爆玻璃窗;14kV脉冲电压点火器的点火电极置于爆炸容器中心,短路电流为30mA,电火花持续时间0.4s,可提供168J能量,满足欧盟标准(EN1839)中建议点火电压13kV-16kV、短路电流20-30mA。且点火能量超过20-30J,对

可燃极限没有明显影响，点火能量足够高，可以避免因点火能量而产生误差；泄压阀直接与爆炸容器相连，每次测量前打开，用来泄掉爆炸产生的压力；精密真空压力表与爆炸容器直接相连，测量范围为-0.1MPa~0MPa，精度等级0.4。通过分压法来控制气体在爆炸容器内体积比。排气系统中真空泵将爆炸容器内抽至真空。C₂H₂、O₂、CO₂由气瓶提供，气体纯度均为99.9%。

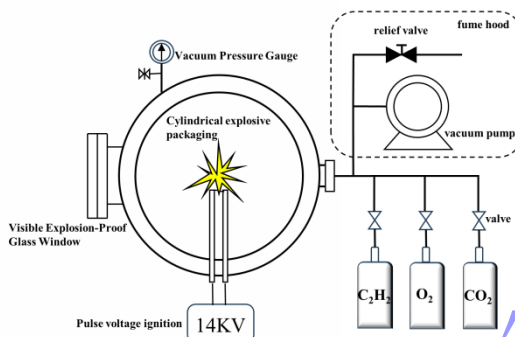


图 1. 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of the experimental setup

开始实验前对整套实验设备进行气密性检测，防止设备漏气。实验时，首先将爆炸容器及各个气路抽至真空。依次通入 C₂H₂、CO₂、O₂，根据分压法^[18]，各组分分压比等于体积浓度之比。配气完成后，爆炸容器内压力与大气压持平（0MPa）。静置 10min 待气体完全预混。最后，使用脉冲电压点火器对混合气进行点火。通过可视化防爆玻璃窗来判断是否点火成功。

可燃下限的判断方法依据欧盟标准（EN1839）^[19]，即通过可视窗观察爆炸容器内火焰传播情况。火焰传播即为可燃，火焰未传播为燃料浓度未达到可燃下限导致无法燃烧。当反应容器内气体被点燃时，会有明亮蓝色火焰从容器中心传播至爆炸容器内壁；当未传播时仅会在电极附近产生短暂光环。每个实验点测量 5 组，取火焰稳定传播与未传播的临界浓度为可燃下限值。可燃极限值由式(1)确定。

$$LFL = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2}, \quad \#(1)$$

式中，LFL 为可燃下限值； α_1 为火焰传播的最低燃料浓度； α_2 为火焰未传播的最高燃料浓度。

初始温度波动、压力测量和可重复性误差是本实验误差的主要来源，引用对本试验系统的不确定度分析^[9]，实验的综合误差 E（式 2）。

$$E = \sqrt{E_1^2 + E_2^2 + E_3^2} = 2.17\%, \quad \#(2)$$

其中初始温度变化引起的误差 E₁ 小于 1%，压力测量 E₂ 的最大误差为 1.65%，实验重复性的误差 E₃ 在 1% 以内。

1.2 可燃极限预测模型

本文使用极限层流燃烧速度法^[20]来预测可燃下限，此方法是一种适用于气体燃料预测可燃极限的新方法。此方法定义可燃极限的存在是损失热量与正常火焰传播过程之间的竞争引起的。当燃烧时两个竞争力，浮力与燃烧力平衡时，燃料的浓度等于该条件下的可燃极限。本研究基于此方法，建立了乙炔在 O₂/CO₂ 气氛下可燃下限的计算模型，并与实验数据进行比对。

此处的燃烧力是指负责推动向外冷空气而定义的一种力，其数值上等于穿过传播火焰区域的动能梯度，通过式（3）计算。产物气体密度低于反应物，诱发自然对流，浮力由式（4）计算。浮力与燃烧力相互竞争，得出此工况下的极限层流燃烧速度 (Su_{lim})，由式（5）计算：

$$\text{Combustion force (燃烧力)} = \frac{\Delta(E)}{\Delta x} = \frac{\frac{1}{2}\rho_b S_b^2 - \frac{1}{2}\rho_u S_u^2}{\frac{\partial}{S_u}} = \frac{S_u^3 \rho_u}{2\partial \rho_b} (\rho_u - \rho_b) \#(3)$$

$$\text{Buoyancy force (浮力)} = (\rho_u - \rho_b)g \#(4)$$

$$Su_{lim} = \sqrt[3]{2\partial g \frac{\rho_b}{\rho_u}} \#(5)$$

其中 x 是传播方向, E 是动能, s_u 和 s_b 分别是未燃烧气体和已燃烧气体的层流火焰速度, ∂ 是热扩散系数, ρ_u 和 ρ_b 分别是未燃烧气体和已燃烧气体的密度, g 为重力加速度取 9.8m/s^2 。

本文为了实现该算法求解出乙炔在不同 CO_2 浓度下的可燃下限, 用到的求解软件为开源代码 Cantera。具体预测程序流程如图 2 所示: 通过 Python 调用 Cantera 软件中的“层流燃烧速度模型”, 读取反应动力学文件来计算给出的某一特定工况下的燃料燃烧的层流火焰速度(S_u); 通过模型计算出未燃和已燃燃料的密度、有效热扩散率, 带入公式 (5), 得出此工况下的极限层流燃烧速度($S_{u,lim}$)。

将 S_u 与 $S_{u,lim}$ 进行对比, 当 S_u 大于 $S_{u,lim}$ 则减小燃料浓度值, 当 S_u 小于 $S_{u,lim}$ 则加大燃料浓度值, 直到某浓度值下, S_u 无限逼近该工况下 $S_{u,lim}$, 直至二者速度之差小于 $S_{u,lim}$ 的 1%, 此时可得出可燃下限值。

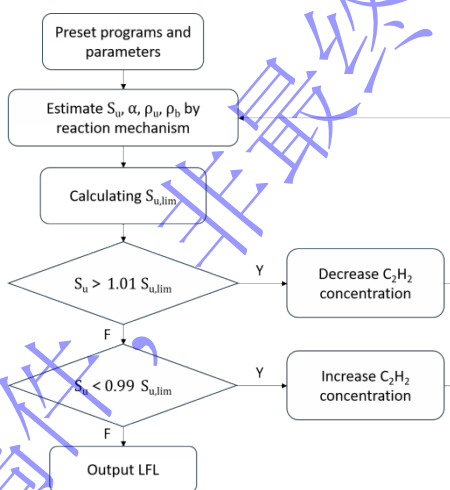


图 2 极限层流燃烧速度法原理图

Fig.2 Schematic diagram of the limiting laminar burning velocity method

计算中使用了五种不同详细机理(表 1)进行计算, 包括 USC II 机理、GRI-Mech 3.0 机理、Davis 机理、San Diego 机理和 Wang 机理。

表 1 乙炔常用燃烧反应机理

Table 1 Common Combustion Reaction Mechanisms for Acetylene			
序号	机理名称	时间	反应/物种数量
1	USC Mech II	2007	784/112
2	GRI-Mech 3.0	1999	325/53
3	Davis	2017	469/71
4	San Diego	2014	247/50
5	Wang	1999	529/75

2. CO₂ 对 C₂H₂ 可燃下限的影响

2.1 实验结果

图 3 为 101.325kPa、298K 条件下，乙炔(C₂H₂)、乙烯(C₂H₄)、乙烷(C₂H₆)、丙烯(C₃H₆)在 O₂/CO₂ 气氛下可燃下限的实验测量结果。横坐标为稀释气(CO₂)体积分数，定义为 $V_{CO_2}/(V_{CO_2} + V_{O_2})$ ；纵坐标为可燃下限。

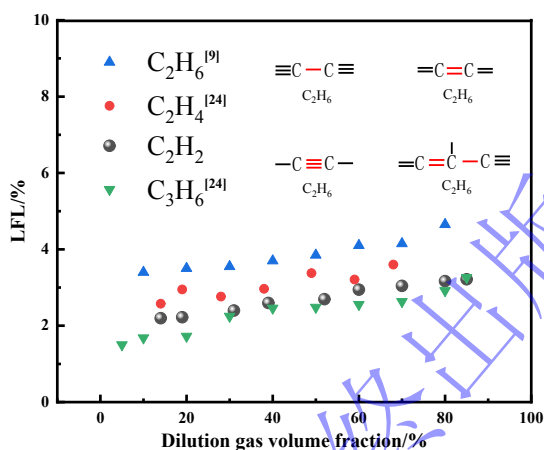


图 3 可燃下限实验值

Fig. 3 Experimental values of lower flammability limit

随着 CO₂ 浓度的增加，不同碳氢燃料的可燃下限在较小范围内呈现增加趋势。当 CO₂ 体积分数从 14% 增加到 85% 时，乙炔的可燃下限实验值从 2.19% 增加到 3.21%。当 CO₂ 体积分数逐步上升时，其首要作用是显著增加了混合气体的比热。同时，CO₂ 还会参与部分特定的化学反应，进而对燃烧过程产生抑制作用，最终导致可燃下限呈现出小幅度升高趋势。实验结果表明可燃下限呈现烷烃 > 烯烃 > 炔烃，可燃下限越低，在一定程度上意味着该类物质在较低浓度下即可被点燃，显示出相对较高的燃烧敏感性与潜在风险倾向。且相同碳原子数量下，氢原子含量越高，可燃下限越低，其中碳碳单键键能 348 kJ/mol，碳碳双键键能 614 kJ/mol，碳碳三键键能 835 kJ/mol。碳碳三键的能量虽高但相对不稳定，容易在特定条件下断裂，从而释放出能量，这种特性使得乙炔在较低浓度下就能与氧气发生反应，形成火焰。

2.2 CO₂ 对 C₂H₂ 可燃下限的影响

图 4 中的实线为可燃下限的预测结果，散点为可燃下限实验值。使用 5 种不同反应机理得出五条预测乙炔 LFL 曲线。预测结果与实验结果之间误差大小用平均绝对误差表示如下：

$$I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |E_i - C_i|, \quad \#(6)$$

根据可燃极限预测准确度对 5 种详细反应机理进行排序。准确度由高到低依次是：USC II 机理 ($I = 0.52\%$)；GRI 3.0 机理 ($I = 0.56\%$)；San Diego 机理 ($I = 0.68\%$)；Wang 机理 ($I = 0.76\%$)；Davis 机理 ($I = 0.89\%$)。结果表明，USC II 机理最为准确，预测精度较高。讨论分析采用 USC II 机理进行。

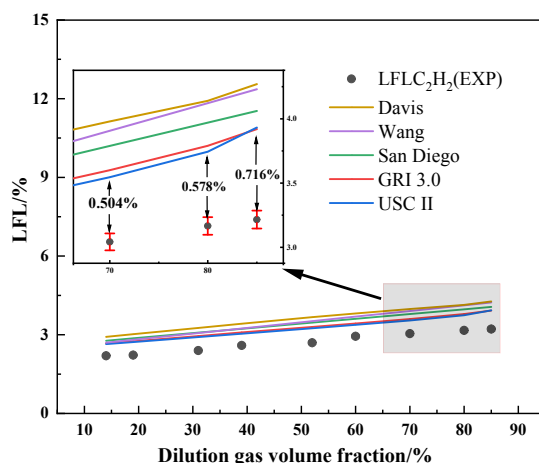


图 4 可燃下限的实验值(点)及预测值(线)

Fig. 4 Experimental (point) and predicted (line) values of lower flammability limits

可燃极限实际就是火焰核能不能充分发展边界的问题，在燃烧过程中，由点火电极形成的球形火焰芯向外扩散，火焰面向未燃气体推进，而未燃气体在火焰上方移动并在浮力作用下向上传播，此时的火焰面就涉及到两个力的平衡，即上述介绍中提及的浮力与燃烧力之间的平衡，本质上是燃料消耗发热导致的温升与已燃气体膨胀散热引发的温降相互竞争的问题。当两个力达到平衡时此时的燃料浓度为可燃极限。由图 5 可知，在不同 CO₂ 浓度下可燃极限处燃烧力与浮力几乎一致，且随着 CO₂ 浓度升高燃烧力与浮力都呈现上升趋势，这是因为 CO₂ 分子量较 O₂、C₂H₂ 的大，降低了混合气体的密度，从而使浮力上升，因此需要更多的燃料来提供燃烧力来达到可燃极限，因此在宏观上表现为可燃下限的升高。

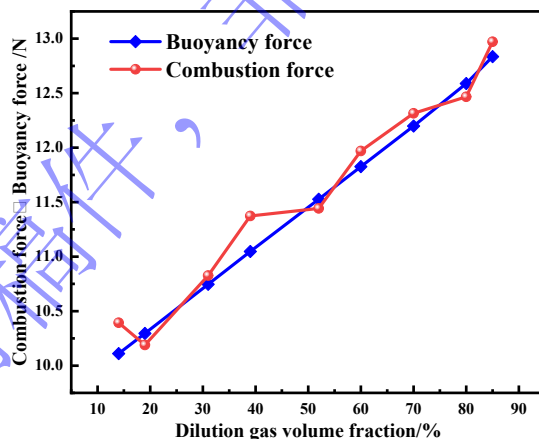


图 5 浮力燃烧力变化曲线

Fig.5 Change curve of buoyancy combustion force

为定量分析出 CO₂ 对可燃下限的影响机制，引入三种虚拟物质：FCO₂、TCO₂、MCO₂；并定义三个参数 φ_{therm} 、 φ_{chem} 、 φ_{tran} 来定量表示热、化学、输运效应对可燃下限的影响：

引入 FCO₂，FCO₂ 具有和 CO₂ 相同的热力学和传输特性，但是参与的反应速率为零 CO₂ 的化学效应对 LFL 的影响根据(式 7)计算。

$$\varphi_{chem} = LFL_{CO_2} - LFL_{FCO_2} \quad \#(7)$$

引入 TCO₂，TCO₂ 具有 FCO₂ 相同的热力学和化学特性，但是输运特性与 N₂ 的相同。Zhang^[22] 等人指出 N₂ 稀释对火焰传播的影响完全归结为热效应。因此，选择 N₂ 作为衡量 CO₂ 输运效应的基准。

对比 $C_2H_2/O_2/FCO_2$ 和 $C_2H_2/O_2/TCO_2$ 即可分离出 CO_2 输运效应(式 8)的影响。对比 $C_2H_2/O_2/TCO_2$ 和 $C_2H_2/O_2/N_2$ 即可分离出 CO_2 热效应(式 9)对可燃下限的影响。

$$\varphi_{tran} = LFL_{FCO_2} - LFL_{TCO_2} \quad \#(8)$$

$$\varphi_{therm} = LFL_{TCO_2} - LFL_{N_2} \quad \#(9)$$

图 6 为 C_2H_2 在四种稀释气氛下对应的可燃下限，除了氮气气氛下可燃下限随稀释气浓度而降低，其余四种燃烧氛围下 C_2H_2 的可燃下限均随着稀释气浓度的升高而增加。图 7 为不同 CO_2 体积分数时热力学、化学和输运效应的影响，可以看出在 C_2H_2 的可燃下限处，三种效应均随着 CO_2 浓度升高而变高，且经过计算得到 $\sum\varphi_{chem} = 2.68$ 、 $\sum\varphi_{tran} = 4.93$ 、 $\sum\varphi_{therm} = 0.12$ ；进一步推导出热力学效应平均占比在 64%；化学效应 35%；运输效应 1%， CO_2 的热力学效应占比最大，且随着 CO_2 浓度增加而大幅度增加，其次是化学效应，而输运效应占比一直保持在较低水平，因此下面主要对 CO_2 的热力学效应、化学效应做进一步分析。

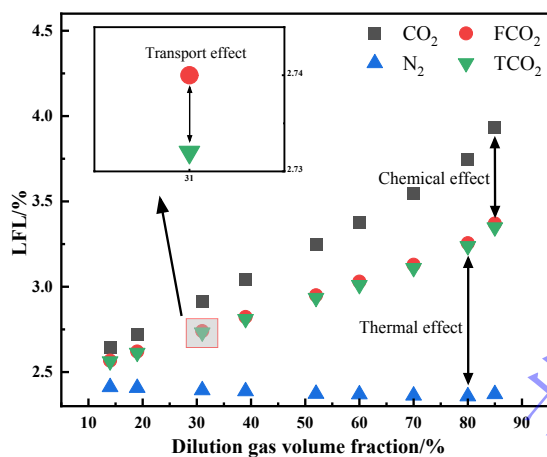


图 6 不同稀释气氛下的可燃下限

Fig. 6 Lower flammability limits in different dilution atmospheres

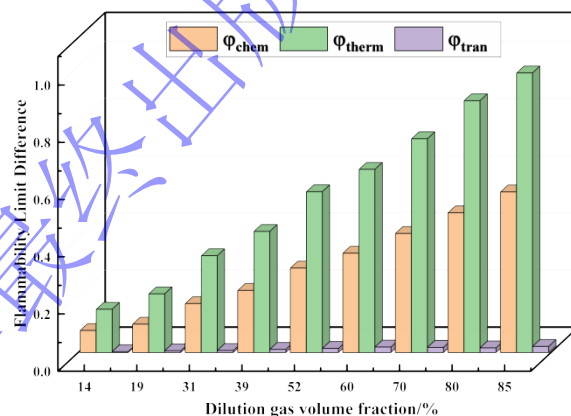


图 7 不同 CO_2 浓度时三种效应影响

Fig. 7 Effects of three effects at different CO_2 concentration

2.2.1 CO_2 热力学效应对可燃下限的影响

通过对比 O_2/TCO_2 与 O_2/N_2 气氛下 C_2H_2 的可燃下限，定量分析 CO_2 的热效应。随着 CO_2 浓度增加，热力学效应大幅度增加且始终是影响可燃下限的主导因素。热效应主要是由 $C_2H_2/O_2/CO_2(N_2)$ 混合物比热容不同导致的，图 8 为定压比热容随温度、稀释气浓度变化曲面。可以看出 CO_2 、 N_2 的比热容随温度升高而增加，且 CO_2 增加幅度远大于 N_2 。

O_2/CO_2 气氛下， $C_2H_2/O_2/CO_2$ 混合气的比热随 CO_2 体积分数的增加而增加。比热容升高会导致气体吸收更多热量，造成火焰温度降低，这意味着 CO_2 能够吸收更多的燃烧热，使得提供给链式反应的能量不足，燃烧性能减弱，需要更多的 C_2H_2 燃料来提供能量。因此， C_2H_2 的可燃下限逐步升高。 O_2/N_2 气氛下的比热容随稀释气浓度增加而降低，因此 N_2 气氛下 C_2H_2 可燃下限小幅度降低。随着稀释气浓度的持续增加， CO_2 、 N_2 两种气氛下 C_2H_2 可燃下限的差值呈现逐渐增大的趋势。这一差值的变化反映了两种气氛对可燃下限影响程度的差异在不断扩大，从热力学角度而言，意味着热力学效应在整个燃烧体系中的影响逐步增强，其在燃烧过程中的作用愈发显著。

当 CO_2 体积分数从 14% 增加到 85% 时，可燃下限由 2.19% 增至 3.21%，绝对增长值为 1.02%，热效应在该增长幅度中的占比约 64%，由此导致可燃下限增长值约 0.653%，这表明热效应在可燃下限

增长中具有重要作用。

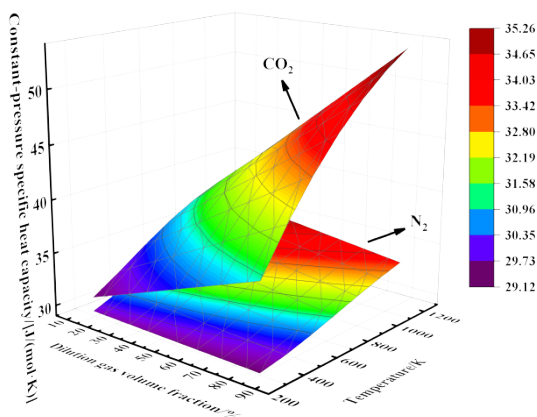
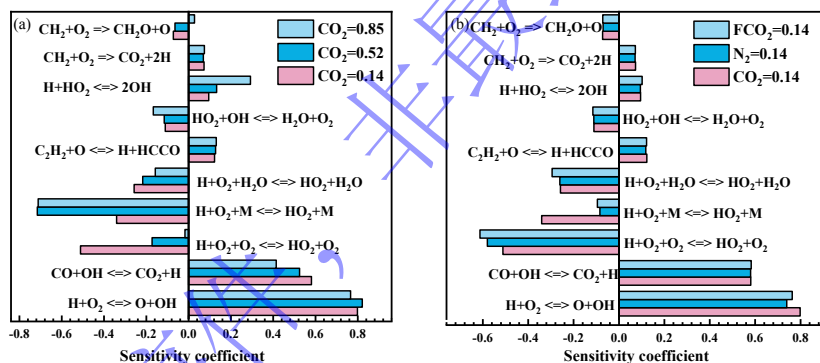


图 8 定压比热容随温度、稀释气占比变化曲面

Fig. 8 Constant-pressure specific heat capacity with temperature, dilution gas percentage change surface

2.2.2 CO₂ 化学效应对可燃下限的影响

通过对比 CO₂ 与 FCO₂ 稀释条件下的可燃下限，定量分析 CO₂ 的化学效应对可燃下限的影响。由图 6 可知，FCO₂ 稀释条件下增长速度小于 CO₂，因此 CO₂ 的化学效应随 CO₂ 浓度升高而变大。为深入探究化学角度中 CO₂ 影响，对不同 CO₂ 浓度以及不同燃烧气氛下各反应对层流火焰速度的敏感性分析。



(a)—Sensitivity analysis at different CO₂ concentrations (b)—Sensitivity analysis under different dilution atmospheres.

图 9 不同 CO₂ 浓度及不同气氛可燃下限处的敏感性分析

Fig. 9 Sensitivity analysis at different CO₂ concentrations and lower flammability limits of different atmospheres

图 9(a)为不同 CO₂ 浓度下可燃下限处对层流火焰速度的敏感性分析，CO₂ 主要参与的反应为 $\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}$ ，消耗大量 H 自由基同时生成 CO，降低了总燃烧反应速率和反应放热^[23]，随着 CO₂ 浓度的升高，此反应敏感性系数逐步降低。主要抑制反应中，在低 CO₂ 浓度时， $\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{O}_2$ 为主要抑制反应，随着 CO₂ 浓度增加，O₂ 浓度不断降低，从而导致抑制反应向三体反应 $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ 移动。图 9(b)是不同稀释气氛下对层流火焰速度的敏感性分析，主要的促进燃烧反应均为 $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ ，抑制反应为 $\text{H} + \text{O}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{O}_2$ 。不同气氛不同反应的敏感性系数仅在三体碰撞反应 $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ 中有较大区别，O₂/CO₂ 气氛下的明显大于其他两种气氛。在燃烧基元反应中，三体反应是一种影响化学反应进程但不影响生成物种类的一类反应，CO₂ 是一种具有较高三体碰撞系数的分子，因此研究高浓度 CO₂ 下三体效应对可燃下限的影响是非常有必要的。根据图 9(a)可燃下限处敏感性分析，得出反应 $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ 为最关键的三体反应，远高于其他三体反应，将 USC II 详细机制中反应 $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{M}$ 中 CO₂ 的三体效率由 2.18 修改为 0，得到虚拟物质 MCO₂。对比 C₂H₂/O₂/CO₂ 和 C₂H₂/O₂/MCO₂ 即可分离出 CO₂ 三体效应(式 10)对可燃下限的影响。

$$\varphi_M = LFL_{CO_2} - LFL_{MCO_2} \quad \#(10)$$

由图 10 可知，三体效应呈线性增加，CO₂ 体积分数在 85% 左右出现转折下降。三体碰撞反应中，N₂ 和 CO₂ 分子均可作为第三体与链式反应中的高能自由基发生碰撞，高能自由基的能量在碰撞过程中被惰性分子吸收，燃烧反应基本被抑制。与 N₂ 相比，CO₂ 具有更高的三体碰撞系数，因此在燃烧时增强了反应 H+O₂+M ⇌ HO₂+M，并在一定程度上抑制了分支反应 H+O₂ ⇌ OH+O，消耗更多的 H 自由基，为保证燃烧需要提供更多燃料来支持燃烧，故可燃下限升高。

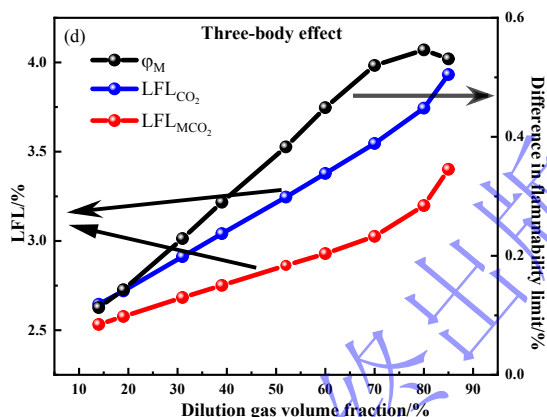
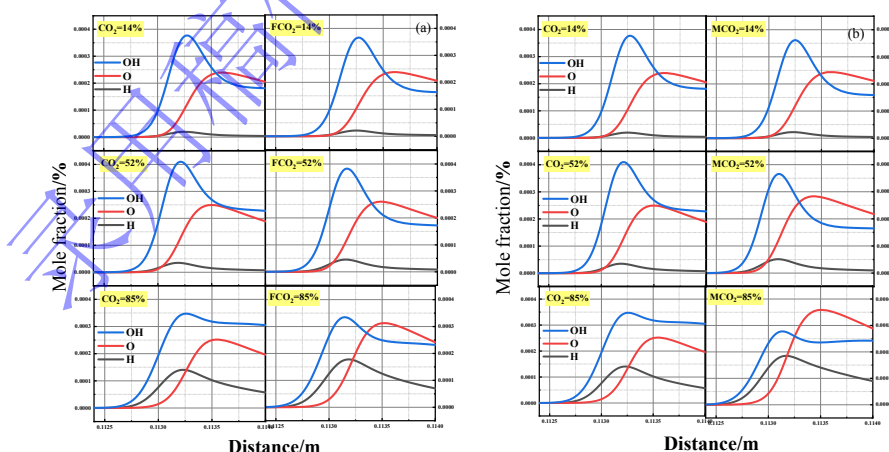


图 10 三体效应对可燃下限影响

Fig.10 Three-body effect on lower flammability limits

图 11(a) 显示了 CO₂ 和 FCO₂ 在体积分数为 14%、52%、85% 时 H、OH 和 O 自由基沿火焰坐标的分布。对比两种稀释气氛下的自由基变化曲线以及 FCO₂ 气氛下自由基峰值摩尔数与 CO₂ 对比 (表 2)，结合 CO₂ 反应的敏感性分析，CO₂+H ⇌ CO+OH 是最重要的反应，CO₂ 的化学效应主要对 H 自由基的浓度抑制作用上。而 CO₂+O ⇌ CO+O₂、CO₂+OH ⇌ CO+HO₂ 的敏感性系数低，影响较小，因此 O 与 OH 的自由基浓度变化不明显。通过表 2 中数据可以看出，CO₂ 的化学性主要体现在较高浓度 CO₂ 下对 H 自由基峰值浓度抑制作用上。



(a) CO₂ vs. FCO₂ atmosphere (b) CO₂ vs. MCO₂ atmosphere

图 11 不同气氛下主要自由基 OH、O、H 摩尔分数变化曲线

Fig. 11 Variation curves of OH, O and H molar fractions of major radicals under different atmospheres

图 11(b) 显示了 CO₂ 和 MCO₂ 在体积分数为 14%、52%、85% 时 H、OH 和 O 自由基沿火焰坐标的分布。在稀释气浓度在 52% 时，MCO₂ 气氛下 OH 自由基峰值浓度最高处相较于 CO₂ 气氛有所提前，

且峰值浓度有着较大的下降；O 自由基相对提升。由表 2 可以看出 CO₂ 气氛下 H 自由基峰值浓度仅为 MCO₂ 气氛下的 0.681，说明 CO₂ 三体效应在体积分数为 52% 时大大抑制了 H 的自由基浓度，而在 85% 处这个比例上升到了 0.76，解释了三体效应在较高 CO₂ 浓度下出现下降的原因。

当 CO₂ 体积分数从 14% 增加到 85% 时，可燃下限由 2.19% 增至 3.21%，绝对增长值为 1.02%，化学效应在该增长幅度中的占比约 35%，由此导致可燃下限增长值约 0.357%，化学效应所引发的增长值在整个增长幅度中占有相当比例，与热效应相互配合，共同促成了可燃下限随 CO₂ 浓度增加而增长的现象。

表 2 自由基峰值摩尔分数比例

Table 2 Ratio of peak molar fractions of free radicals

稀释气浓度 (%)	$\frac{MAX_{H_{CO_2}}}{MAX_{H_{FCO_2}}}$	$\frac{MAX_{O_{CO_2}}}{MAX_{O_{FCO_2}}}$	$\frac{MAX_{OH_{CO_2}}}{MAX_{OH_{FCO_2}}}$	$\frac{MAX_{H_{CO_2}}}{MAX_{H_{MCO_2}}}$	$\frac{MAX_{O_{CO_2}}}{MAX_{O_{MCO_2}}}$	$\frac{MAX_{OH_{CO_2}}}{MAX_{OH_{MCO_2}}}$
	14	0.928	1.001	1.03	0.881	0.983
52	0.769	0.959	1.07	0.681	0.881	1.12
85	0.79	0.805	1.038	0.76	0.702	1.251

3. 结 论

本文对乙炔在 O₂/CO₂ 气氛下的可燃下限进行了实验研究和计算。首先使用 5L 圆柱体型爆炸容器测量 C₂H₂ 在 O₂/CO₂ 气氛下的可燃下限。使用极限层流速度法对 O₂/CO₂ 气氛可燃下限进行预测，定量分析了高浓度 CO₂ 的热效应、化学效应和输运效应对可燃下限的影响。主要结论如下：

(1) 随着 CO₂ 浓度的增加，C₂H₂ 可燃下限的实验值从 2.19% 增加到 3.21%，呈小幅度线性增加。

(2) 高浓度 CO₂ 对燃烧的影响均为抑制，宏观表示可燃下限随 CO₂ 浓度升高而升高。其中，在 C₂H₂ 可燃下限处，CO₂ 的热效应占比约 64%，导致可燃下限增长值约 0.653%，是影响乙炔可燃下限的首要因素。化学效应占比约 35%，导致可燃下限增长值约 0.357%，高浓度 CO₂ 通过反应 CO+OH \rightleftharpoons CO₂+H 消耗大量 H 自由基，从而降低总燃烧反应速率与反应放热，对 O、OH 自由基影响较小。同时，CO₂ 的三体效应主要借助反应 H+O₂+M \rightleftharpoons HO₂+M 作用于燃烧过程，且随 CO₂ 浓度升高而增强，主要抑制 H 自由基浓度，在高 CO₂ 浓度时对 O 自由基产生影响，对 OH 自由基影响微弱。输运效应仅占总影响的 1% 左右，导致可燃下限增长值约 0.01%，对燃烧的影响极小。

参考文献：

- [1]. 李旭东, 谭青博, 赵浩辰, 等. 碳达峰背景下中国电力行业碳排放因素和脱钩效应[J]. 中国电力, 2024, 57(05): 88-98. DOI: 10.11930/j.issn. Li X D, TAN Q B, Zhao H C, et al. Carbon emission factors and decoupling effects in China's power sector under the background of carbon peaking [J]. Electric Power, 2024, 57(05): 88-98. DOI: 10.11930/j.issn.
- [2]. Zhao F, Rogers W J, Mannan M S. Experimental measurement and numerical analysis of binary hydrocarbon mixture flammability limits [J]. Process Safety and Environmental Protection, 2009, 87.2, 94-104. DOI: 10.1016/j.psep.2008.06.003.
- [3]. 尹林虎, 任小荣, 马利云, 等. 乙炔生产工艺应用与推广[J]. 江西化工, 2018. 01-14: 39-41. DOI: 10.3969/j.issn.1008-3103.2018.01.014. Yin L H, Ren X R, Ma L Y, et al. Application and promotion of acetylene production process [J]. Jiangxi chemical Industry, 2018, 01-14: 39-41 DOI: 10.3969/j.issn.1008-3103.2018.01.014.

- [4]. Nguyen G V ,Dager B ,Chhillar A , et al. Desirability-based optimization of dual-fuel diesel engine using acetylene as an alternative fuel [J].Case Studies in Thermal Engineering,2024,59104488. DOI: 10.1016/j.csite.2024.104488
- [5]. Radhakrishnan K L, Praveen A, Meenakshi R R, et al. Optimization of biodiesel yield and performance investigations on diesel engine powered with hydrogen and acetylene gas injected with enriched Jojoba biodiesel blend [J].International Journal of Hydrogen Energy,2024,50(PB):502-523. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2023.09.166
- [6]. Hu X Z, Yu Q B ,Sun N, et al. Effects of high concentrations of CO₂ on the lower flammability limits of oxy-methane mixtures [J]. Energy & Fuels, 2016, 30.5, 4346-4352. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00492.s001.
- [7]. Hu X Z, Yu Q B, Sun Y S. Effects of carbon dioxide on the upper flammability limits of methane in O₂/CO₂ atmosphere [J]. Energy, 2020, 208, 118417. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118417.
- [8]. Song D E, Hu X Z. Effects of CO₂ on the flammability limits of ethane in O₂/CO₂ atmosphere [J]. Fuel, 2022, 324, 124543. DOI:10.1016/j.fuel.2022.124543.
- [9]. Hu, X Z, Xie Q H, Yu Q B, et al. Effect of Carbon Dioxide on the lower flammability limit of propane in O₂/CO₂ atmosphere [J]. Energy & Fuels, 2020, 34.4, 4993-4998. DOI: 10.1016/j.fuel.2021.122023.
- [10]. Cheng F, Li B, Luo Z, et al. Effect of CO₂ on the explosion limit parameters and kinetic characteristics of ammonia-hydrogen-air mixtures [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2024, 92105480-105480. DOI:10.1016/j.jlp.2024.105480
- [11]. Tian Y, Bai M, Li Y, et al. Effects of N₂ and CO₂ on the flammability of 2,3,3,3-tetrafluoropropene at elevated temperatures [J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2023, 83. DOI:10.1016/j.jlp.2023.105024.
- [12]. Kim, T, Bukar, M, Basnet, S, Magnotti, G. Effects of O₂ concentration of O₂/CO₂ co-flow on the flame stability of non-premixed coaxial jet flame [J]. Fuel, 2024.371,132114. DOI:10.1016/j.fuel.2024.1321141.
- [13]. 陈肯,张一泽,孙肇林,等.O₂/CO₂气氛下CH₄/H₂可燃下极限的实验研究[J].冶金能源, 2019, 38(06): 31-36. DOI: 10.3969/j.issn.1001-1617.2019.06.008.
Chen K, Zhang Y Z, Sun Z L, et al. Experimental study on the lower limit of CH₄/H₂ flammability under O₂/CO₂ atmosphere [J]. Metallurgical Energy, 2019, 38(06), 31-36. DOI: 10.3969/j.issn.1001-1617.2019.06.008.
- [14]. Kumuk O. CO₂, Ar, and He dilution effects on combustion dynamics and characteristics in a laboratory-scale combustor [J]. Fuel, 2024, 369, 131745. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.131745.
- [15]. Bazalan, B. B. Effect of pressure on the flammability limits of acetylene [D]. Diss. Bachelors thesis report, Universiti Malaysia Pahang, 11, 2012.
- [16]. Wang H, You X, Joshi A V, et al. USC Mech Version II. High-Temperature Combustion Reaction Model of H₂/CO/C₁-C₄ Compounds. http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm, May 2007.
- [17]. Xu K W, He C L, Yin J Z, et al. Relevance of soot formation characteristics to equivalence ratio and CO₂ addition of acetylene flame [J]. Powder Technology, 2022, 412, 117978. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117978.
- [18]. Standardization IOF. ISO 6141: 2015, Gas analysis-contents of certificates for calibration gas mixtures [S].
- [19]. European Committee for Standardization. EN 1839 2003, Determination of explosion limits of gases and vapours [S].
- [20]. Pio G ,Salzano E .Evaluation of safety parameters of light alkenes by means of detailed kinetic models [J].Process Safety and Environmental Protection,2018,119131-137. DOI: 10.1016/j.psep.2018.07.024.
- [21]. 梁容真.单组分气体燃料在 O₂/CO₂ 气氛下的可燃极限研究[D].沈阳: 东北大学冶金学院, 2020.
Liang Rong-zhen, Study on the Flammability Limit of Single-component Gas Fuel at O₂/CO₂ Atmosphere [D]. Shenyang: School of Metallurgy, Northeastern University, 2020.
- [22]. Zhang Y, Shen W F, Zhang H, et al. Effects of inert dilution on the propagation and extinction of lean premixed syngas/air flames [J]. Fuel , 2015, 157, 115-121. DOI: 10.1007/978-981-10-4615-5_7.
- [23]. Hu E J, Xue J, 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, 4242–52. DOI: 10.1021/ef300535s.