

DOI: 10.11883/bzycj-2024-0359

# O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下 CO<sub>2</sub> 对乙炔可燃下限的影响\*

李家瑶<sup>1</sup>, 梁容真<sup>1,2</sup>, 胡贤忠<sup>1</sup>

(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 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下的可燃下限, 在 5 L 圆柱体爆炸反应装置中进行实验, 测得了乙炔的可燃下限。随着 CO<sub>2</sub> 的体积分数从 14% 增加到 85%, 乙炔的可燃下限从 2.64% 增长到 3.93%, 在较小的范围内呈线性增加。烷烃、烯烃和炔烃的可燃下限依次降低, 表明炔烃具有更大的燃烧范围。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。通过实验数据验证了该模型的可靠性, 采用该模型讨论了 CO<sub>2</sub> 的热力学、化学、输运效应对可燃下限的影响。结果表明: 热力学效应的平均占比为 64%, 化学效应占比 35%, 输运效应占比 1%。

**关键词:** 乙炔; O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>; 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

文献标志码: A

## Effect of CO<sub>2</sub> on the lower flammability limit of acetylene in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere

LI Jiayao<sup>1</sup>, LIANG Rongzhen<sup>1,2</sup>, HU Xianzhong<sup>1</sup>

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

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

**Abstract:** Oxy-fuel combustion is one of the effective means to reduce greenhouse gases. To grasp the combustion characteristics of the clean fuel acetylene in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere and to investigate the effect of different CO<sub>2</sub> volume fraction on the lower flammable limit of acetylene, the lower flammable limit of acetylene was experimentally measured in a 5 L cylindrical explosive reaction device. With the increase of CO<sub>2</sub> volume fraction 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 of alkanes, olefins, alkynes decrease sequentially, 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. 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, this study examines the thermodynamic, chemical, and transport effects of CO<sub>2</sub> on the lower flammability limit. The combustion reaction mechanism of USC II is modified to incorporate the virtual substances FCO<sub>2</sub>, TCO<sub>2</sub>, and MCO<sub>2</sub>, and comparing the flammability limits of the three virtual substances as well as those of the five atmospheres of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub>. The thermodynamic, chemical and transport effects of CO<sub>2</sub> on the lower flammability limit were discussed. The results show that the average

\* 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(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, 2201654@stu.neu.edu.cn

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

proportion of thermodynamic effect is 64%, chemical effect is 35% and transportation effect is 1%.

**Keywords:** acetylene; O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>; lower flammability limit; limiting laminar velocity method

在“双碳”的伟大愿景下,发展清洁能源和采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<sup>[1]</sup>。其中,乙炔(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)具有较广的可燃范围,在25℃、101.325 kPa且空气助燃的条件下,其可燃极限为2.42%~77.31%<sup>[2]</sup>。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<sup>[3]</sup>,来源于非石油资源,即非碳能源,有望在内燃机中得到应用<sup>[4-5]</sup>。在先进能源利用技术中,O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃烧技术是一种具有广阔应用前景的CO<sub>2</sub>减排技术。此技术使用纯氧作为氧化剂,碳氢类燃料的燃烧产物仅有H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>,产物经脱水后得到的高浓度CO<sub>2</sub>,能够大幅降低碳捕集与封存成本。将清洁能源乙炔与O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>燃烧技术有机结合起来,理论上能实现CO<sub>2</sub>零排放。因此,研究C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>混合物的燃烧特性对实际应用有重要意义。

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与UFL间的燃料浓度为可燃区间。相较于O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>气氛,燃料在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下的燃烧特性差别很大。这是由于CO<sub>2</sub>高比热容和直接参与燃烧反应所导致的。O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>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O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下燃料的可燃极限实验测量包括甲烷<sup>[6-7]</sup>、乙烷<sup>[8]</sup>、丙烷<sup>[9]</sup>(高温高压)等。Cheng等<sup>[10]</sup>探究了CO<sub>2</sub>对NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/air混合物可燃极限的影响,发现随着CO<sub>2</sub>体积分数的升高,爆炸下限升高,且其对H、OH的影响显著。Tian等<sup>[11]</sup>研究了CO<sub>2</sub>存在下R1234yf-空气混合物的可燃极限,分析了极限氧浓度和可燃比等燃烧特性。Kim等<sup>[12]</sup>通过实验探究了CO<sub>2</sub>稀释下H<sub>2</sub>/CO/空气混合物的可燃极限,得出了CO<sub>2</sub>因比热容及化学动力学效应,对可燃性下限的稀释作用强于N<sub>2</sub>的结论。陈肯等<sup>[13]</sup>研究了甲烷与氢气混合气体在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下的可燃下限,分析了CO<sub>2</sub>体积分数和掺氢比对CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>混合气体可燃下限的影响。Kumuk<sup>[14]</sup>探究了CO<sub>2</sub>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。目前,缺少乙炔在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下可燃极限的研究,关于乙炔可燃极限的研究主要集中在其他燃烧条件下。Bazalan<sup>[15]</sup>通过实验探究了压力对乙炔可燃极限的影响。Zhao等<sup>[2]</sup>通过实验和勒夏特列定律得到了乙炔/甲烷、乙炔/乙烯混合物在常温常压空气燃烧下的可燃极限。Wang等<sup>[16]</sup>使用USC Mech II机理计算了C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-空气混合物的层流火焰速度和火焰结构。Xu等<sup>[17]</sup>研究了CO、OH自由基变化、烟灰形成特性与C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>火焰当量比及CO<sub>2</sub>加入量的关系。

现有研究显示,在高CO<sub>2</sub>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研究相对匮乏。乙炔在O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>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。本文中,首先在5 L圆柱体爆炸容器中对O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下乙炔的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乙炔可燃下限的预测模型,最后理论分析CO<sub>2</sub>的比热容、化学反应性和传输特性对可燃下限的影响,以期后续乙炔的实际应用提供可靠的基础数据。

## 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15 mm可承受4.0 MPa压力的可视防爆玻璃窗;14 kV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30 mA,电火花持续时间为0.4 s,可提供168 J能量,满足欧盟标准(EN1839)<sup>[18]</sup>建议的点火电压13~16 kV、短路电流20~30 mA。且点火能量超过20~30 J,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产生的误差;泄压阀直接与爆炸容器相连,每次测量前打开,用以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-0.1~0 MPa,精度等级为0.4。通过分压法来控制气体在爆炸容器内的体积比。排气系统中的真空泵将爆炸容器的内部抽至真空。C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>由气瓶提供,气体纯度均为99.9%。

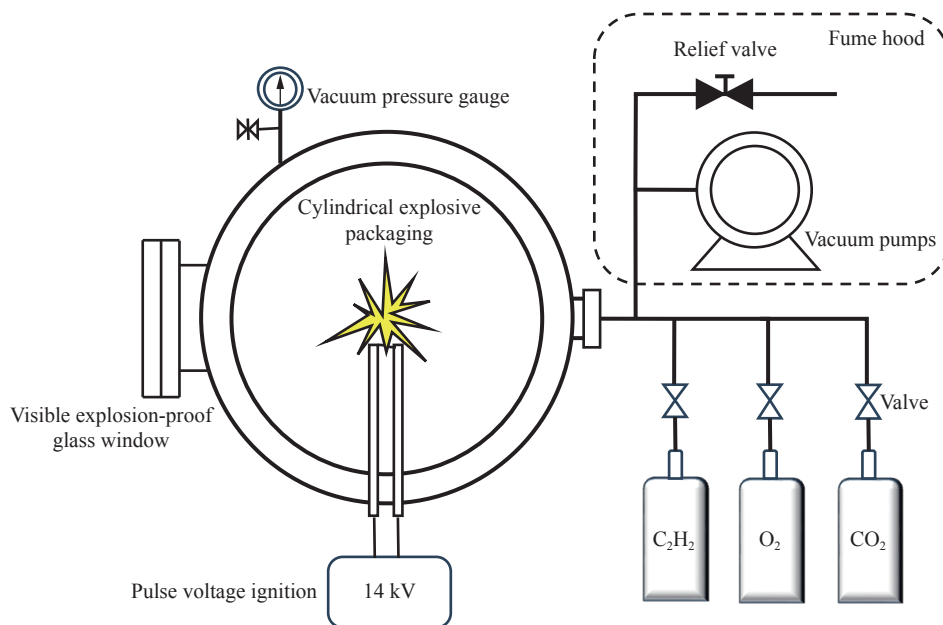


图1 实验装置示意图

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 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>,根据分压法<sup>[19]</sup>,各组分的分压比等于体积分数之比。配气完成后,爆炸容器内压力与大气压持平(0 MPa)。静置 10 min,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。

可燃下限点的判断方法依据欧盟标准(EN1839),即通过可视窗观察爆炸容器内的火焰传播情况。火焰传播即为可燃,火焰未传播,则燃料体积分数未达到可燃下限,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体积分数为可燃下限。可燃下限可表示为:

$$l_{in} = \frac{\alpha_1 + \alpha_2}{2} \quad (1)$$

式中:  $l_{in}$  为可燃下限,  $\alpha_1$  为火焰传播的最低燃料体积分数,  $\alpha_2$  为火焰未传播的最高燃料体积分数。

初始温度波动、压力测量和可重复性误差是误差的主要来源,基于系统的不确定度分析<sup>[9]</sup>,实验的综合误差( $E$ )可表示为:

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

式中:  $E_1$  为初始温度变化引起的误差,取 1.00%;  $E_2$  为压力测量的最大误差,取 1.65%;  $E_3$  为实验重复性误差,取 1.00%。根据式(2),  $E=2.17\%$ 。

## 1.2 可燃极限预测模型

使用极限层流燃烧速度法<sup>[20]</sup>来预测可燃下限,该方法是一种适用于预测气体燃料可燃极限的新方法。该方法中,可燃极限是由损失热量与正常火焰传播过程之间的竞争引起的。燃烧时,2个竞争力,浮力与燃烧力平衡时,燃料的体积分数等于该条件下的可燃极限。基于该方法,建立了乙炔在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下可燃下限的计算模型,并与实验数据进行比对。

燃烧力( $F_c$ )是指负责推动冷空气向外的力,其数值上等于穿过传播火焰区域的动能梯度,可表示为:

$$F_c = \frac{\Delta(E_k)}{\Delta x} = \frac{\frac{1}{2}\rho_b s_b^2 - \frac{1}{2}\rho_u s_u^2}{\frac{D}{s_u}} = \frac{s_u^3}{2D} \frac{\rho_u}{\rho_b} (\rho_u - \rho_b) \quad (3)$$

式中:  $x$  为传播方向,  $E_k$  为动能,  $s_u$  和  $s_b$  分别为未燃烧气体和已燃烧气体的层流火焰速度,  $D$  为热扩散系数,  $\rho_u$  和  $\rho_b$  分别为未燃烧气体和已燃烧气体的密度。当产物气体密度低于反应物时, 诱发自然对流, 浮力 ( $F_b$ ) 可表示为:

$$F_b = (\rho_u - \rho_b)g \quad (4)$$

式中:  $g$  为重力加速度, 取  $9.8 \text{ m/s}^2$ 。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 ( $s_{u,lim}$ ):

$$s_{u,lim} = \sqrt[3]{2Dg\frac{\rho_b}{\rho_u}} \quad (5)$$

基于开源代码 Cantera, 求解乙炔在不同 CO<sub>2</sub> 体积分数下的可燃下限。具体的预测程序如图 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, 代入式 (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, 若  $s_u$  大于  $s_{u,lim}$  则减小燃料体积分数, 若  $s_u$  小于  $s_{u,lim}$  则加大燃料体积分数, 直到某体积分数下,  $s_u$  无限逼近该工况下  $s_{u,lim}$ , 两者的速度之差小于  $s_{u,lim}$  的 1%, 得出燃料的可燃下限。

对 5 种不同的乙炔常用燃烧反应机理(表 1) 进行计算, 包括 USC Mech II 机理、GRI-Mech 3.0 机理、Davis 机理、San Diego 机理和 Wang 机理。

## 2 CO<sub>2</sub> 对 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 可燃下限的影响

### 2.1 实验结果

图 3 为 101.325 kPa、298 K 条件下, 乙炔 (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)、乙烯 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sup>[21]</sup>、乙烷 (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>)<sup>[9]</sup>、丙烯 (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sup>[21]</sup> 在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下可燃下限 (LFL) 的实验结果。横坐标为稀释气 (CO<sub>2</sub>) 体积分数, 定义为  $V_{CO_2}/(V_{CO_2} + V_{O_2})$ , 其中  $V_{CO_2}$  和  $V_{O_2}$  分别为 CO<sub>2</sub> 和 O<sub>2</sub> 的体积; 纵坐标为可燃下限。

随着 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加, 不同碳氢燃料的可燃下限在较小范围内呈现升高趋势。当 CO<sub>2</sub> 体积分数从 14% 增加到 85% 时, 乙炔的可燃下限从 2.19% 增大到 3.21%。当 CO<sub>2</sub> 体积分数逐步上升时, 其首要作用是显著增加了混合气

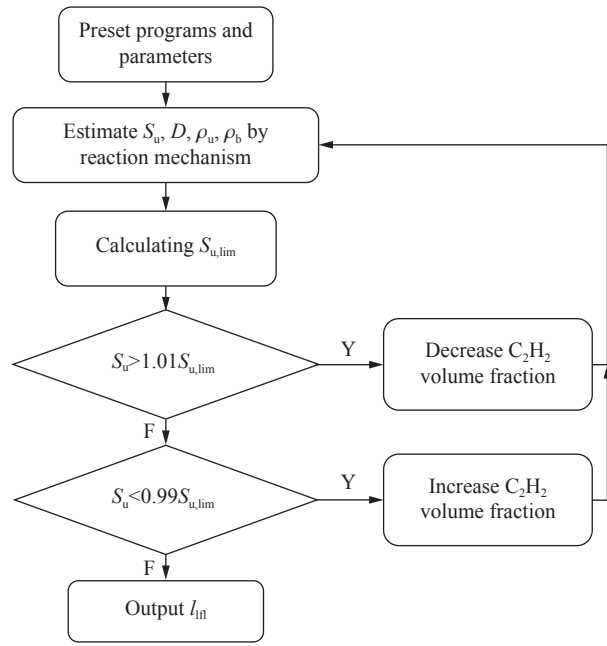


图 2 极限层流燃烧速度法原理图

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

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	年份	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

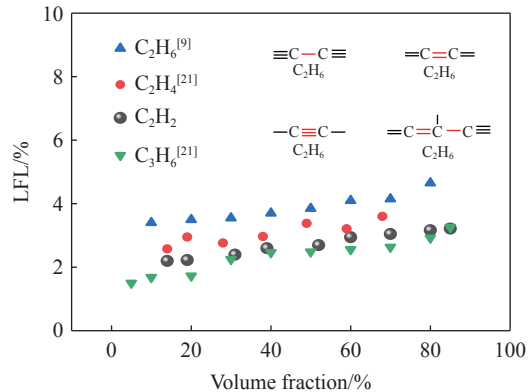


图 3 可燃下限的实验值

Fig. 3 Experimental values of lower flammability limit

体的比热。同时, CO<sub>2</sub> 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小幅度升高趋势。实验结果表明: 烷烃、烯烃和炔烃的可燃下限依次下降, 可燃下限越低, 意味着该类物质在较低体积分数下即可被点燃, 显示出较高的燃烧敏感性与潜在的风险。相同碳原子数量下, 氢原子含量越高, 可燃下限越低, 其中碳碳单键的键能为 348 kJ/mol, 碳碳双键的键能为 614 kJ/mol, 碳碳三键的键能为 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体积分数下就能与氧气发生反应, 形成火焰。

## 2.2 CO<sub>2</sub> 对 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 可燃下限的影响

图 4 为可燃下限的预测结果(实线)和实验值(散点), 5 条预测的乙炔 LFL 曲线对应 5 种不同的反应机理。预测结果( $C_{c,i}$ )与实验结果( $E_{c,i}$ )之间的平均绝对误差( $I$ )可表示为:

$$I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |E_{c,i} - C_{c,i}| \quad (6)$$

式中:  $i$  为第  $i$  个条件下数据点,  $n$  为实验总组数。根据可燃极限的预测准确度, 对 5 种反应机理进行排序, 准确度由高到低依次是: USC Mech 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 Mech II 机理最为准确, 预测精度较高, 因此, 后续的讨论分析均采用 USC Mech II 机理。

可燃极限实际上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 1.2 节中的浮力与燃烧力之间的平衡, 它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。两个力达到平衡时的燃料体积分数为可燃极限。图 5 为不同 CO<sub>2</sub> 体积分数下可燃极限处的燃烧力和浮力, 两者几乎一致。随着 CO<sub>2</sub> 体积分数的升高, 燃烧力与浮力都呈现上升趋势, 这是因为 CO<sub>2</sub> 分子量较 O<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 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以达到可燃极限, 在宏观上表现为可燃下限的升高。

为定量分析 CO<sub>2</sub> 对可燃下限的影响机制, 引入 3 种虚拟物质: FCO<sub>2</sub>、TCO<sub>2</sub>、MCO<sub>2</sub>, 并定义 3 个参数  $\varphi_{\text{therm}}$ 、 $\varphi_{\text{chem}}$ 、 $\varphi_{\text{tran}}$  来定量表示热、化学、输运效应对可燃下限的影响。

引入 FCO<sub>2</sub>, FCO<sub>2</sub> 具有与 CO<sub>2</sub> 相同的热力学和传输特性, 但是其参与的反应速率为零。CO<sub>2</sub> 的化学效应对 LFL 的影响可表示为:

$$\varphi_{\text{chem}} = l_{\text{in,CO}_2} - l_{\text{in,FCO}_2} \quad (7)$$

式中:  $l_{\text{in,CO}_2}$  和  $l_{\text{in,FCO}_2}$  分别为 CO<sub>2</sub> 和 FCO<sub>2</sub> 的可燃下限。

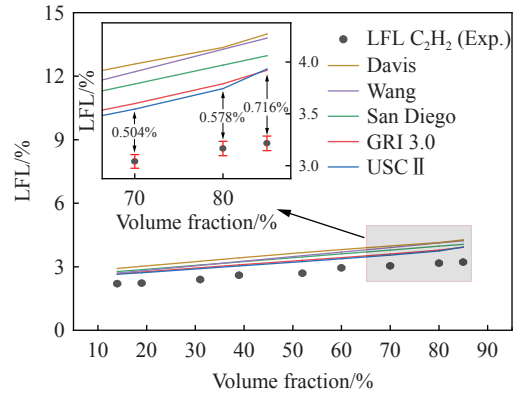


图 4 可燃下限的实验值(点)及预测值(线)

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

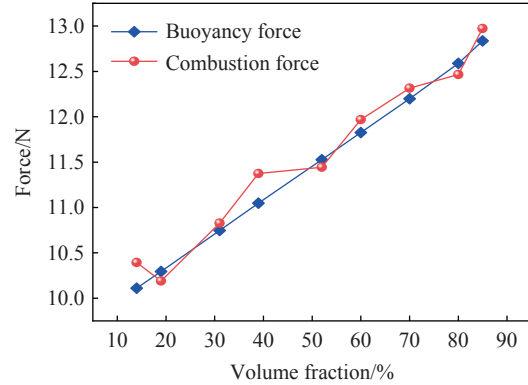


图 5 浮力燃烧力变化曲线

Fig. 5 Change curves of buoyancy combustion force

引入 TCO<sub>2</sub>, TCO<sub>2</sub> 具有与 FCO<sub>2</sub> 相同的热力学和化学特性, 但是其输运特性与 N<sub>2</sub> 的相同。Zhang 等<sup>[22]</sup> 指出, N<sub>2</sub> 稀释对火焰传播的影响归结为热效应, 因此, 选择 N<sub>2</sub> 作为衡量 CO<sub>2</sub> 输运效应的基准。对比 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/FCO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/TCO<sub>2</sub> 即可分离出 CO<sub>2</sub> 输运效应对可燃下限的影响:

$$\varphi_{\text{tran}} = l_{\text{fl,FCO}_2} - l_{\text{fl,TCO}_2} \quad (8)$$

式中:  $l_{\text{fl,TCO}_2}$  为 TCO<sub>2</sub> 的可燃下限。对比 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/TCO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 即可分离出 CO<sub>2</sub> 热效应对可燃下限的影响:

$$\varphi_{\text{therm}} = l_{\text{fl,TCO}_2} - l_{\text{fl,N}_2} \quad (9)$$

式中:  $l_{\text{fl,N}_2}$  为 N<sub>2</sub> 的可燃下限。

图 6 为 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在 4 种稀释气氛下的可燃下限, 随着稀释气体积分数的升高, 除了氮气气氛下可燃下限降低, 其余 3 种燃烧氛围下 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的可燃下限均升高。图 7 为不同 CO<sub>2</sub> 体积分数时热力学、化学和输运效应对 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的可燃下限的影响。可以看出,  $\varphi_{\text{therm}}$ 、 $\varphi_{\text{chem}}$ 、 $\varphi_{\text{tran}}$  均随着 CO<sub>2</sub> 体积分数升高而变高, 经过计算得到  $\sum \varphi_{\text{chem}} = 2.68$ 、 $\sum \varphi_{\text{tran}} = 4.93$ 、 $\sum \varphi_{\text{therm}} = 0.12$ ; 进一步推导出热力学效应的平均占比约为 64%, 化学效应占比为 35%, 输运效应占比为 1%。CO<sub>2</sub> 的热力学效应占比最大, 且随着 CO<sub>2</sub> 体积分数增加而大幅度增加, 其次是化学效应, 而输运效应的占比一直保持在较低水平, 因此, 主要对 CO<sub>2</sub> 的热力学效应和化学效应作进一步分析。

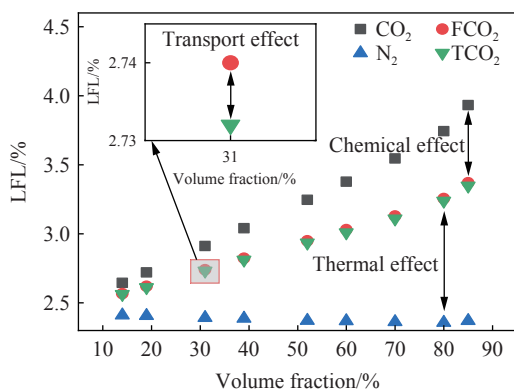


图 6 不同稀释气氛下的可燃下限

Fig. 6 Lower flammability limits in different dilution atmospheres

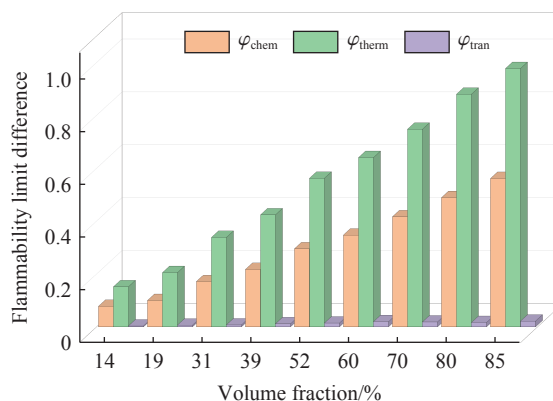


图 7 不同 CO<sub>2</sub> 体积分数时 3 种效应对可燃下限的影响

Fig. 7 Influence of three effects on the lower flammability limit at different CO<sub>2</sub> volume fractions

### 2.2.1 CO<sub>2</sub> 热力学效应对可燃下限的影响

通过对比 O<sub>2</sub>/TCO<sub>2</sub> 与 O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的可燃下限, 定量分析 CO<sub>2</sub> 的热效应。随着 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加, 热力学效应大幅度增加, 热力学效应始终是影响可燃下限的主导因素。热效应主要是由 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>(N<sub>2</sub>) 混合物比热容不同导致的, 图 8 为比定压热容随温度、稀释气浓度变化的曲面。可以看出, CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 的比热容随温度的升高而增加, 且 CO<sub>2</sub> 的增加幅度远大于 N<sub>2</sub>。

O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 混合气的比热容随 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加而增加。比热容升高导致气体吸收更多热量, 造成火焰温度降低, 这意味着 CO<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 燃料来提供能量, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的可燃下限逐步升高。O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 气氛下, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气的比热容随稀释气体积分数的增加而降低, N<sub>2</sub> 气氛下, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 可燃下限小幅度降低。随着稀释气体积分数的持续增加, CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub> 两种气氛下, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 可燃下限的差值逐渐增大。这反映了 2 种气氛对可燃下限影响程度的差异不断扩大, 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。

由图 3 可知, 当 CO<sub>2</sub> 体积分数从 14% 增加到 85% 时, 可燃下限由 2.19% 升高至 3.21%, 绝对增长值

为 1.02%, 热效应在该增长幅度中的占比约为 64%, 可燃下限增长值约为 0.65%, 说明热效应在可燃下限的增长中具有重要作用。

### 2.2.2 CO<sub>2</sub> 化学效应对可燃下限的影响

通过对比 CO<sub>2</sub> 与 FCO<sub>2</sub> 稀释条件下的可燃下限, 定量分析 CO<sub>2</sub> 的化学效应对可燃下限的影响。由图 6 可知, FCO<sub>2</sub> 稀释条件下可燃下限的增长速度小于 CO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 的化学效应对可燃下限的影响随 CO<sub>2</sub> 体积分数的升高而变大。为深入探究化学角度中 CO<sub>2</sub> 的影响, 对不同 CO<sub>2</sub> 体积分数以及不同燃烧气氛下各反应对层流的火焰速度进行敏感性分析。

图 9(a) 为不同 CO<sub>2</sub> 体积分数下可燃下限处对层流火焰速度的敏感性系数。CO<sub>2</sub> 主要参与的反应为 CO+OH $\rightleftharpoons$ CO<sub>2</sub>+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<sup>[23]</sup>, 随着 CO<sub>2</sub> 体积分数的升高, 此反应敏感性系数逐步降低。在低 CO<sub>2</sub> 体积分数时, H+O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ HO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> 为主要抑制反应, 随着 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加, O<sub>2</sub> 体积分数不断降低, 从而导致抑制反应向三体反应 H+O<sub>2</sub>+M $\rightleftharpoons$ HO<sub>2</sub>+M 移动。图 9(b) 为不同稀释气氛下对层流火焰速度的敏感性系数。主要的促进燃烧反应均为 H+O<sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ O+OH, 抑制反应为 H+O<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ HO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>。不同气氛不同反应的敏感性系数仅在三体碰撞反应 H+O<sub>2</sub>+M $\rightleftharpoons$ HO<sub>2</sub>+M 中有较大区别, 该反应中, O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下的敏感性系数明显大于其他 2 种气氛。在燃烧基元反应中, 三体反应影响化学反应进程但不影响生成物种类, CO<sub>2</sub> 是一种具有较高三体碰撞系数的分子, 因此, 研究高体积分数 CO<sub>2</sub> 下三体效应对可燃下限的影响十分必要。由图 9(a) 可知, 反应 H+O<sub>2</sub>+M $\rightleftharpoons$ HO<sub>2</sub>+M 为最关键的三体反应, 远高于其他三体反应。将 USC II 机制中反应 H+O<sub>2</sub>+M $\rightleftharpoons$ HO<sub>2</sub>+M 的 CO<sub>2</sub> 的三体效率由 2.18 修改为零, 得到虚拟物质 MCO<sub>2</sub>。对比 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/MCO<sub>2</sub>, 即可分离出 CO<sub>2</sub> 三体效应对可燃下限的影响( $\varphi_M$ ):

$$\varphi_M = l_{\text{lim,CO}_2} - l_{\text{lim,MCO}_2} \quad (10)$$

式中:  $l_{\text{lim,MCO}_2}$  为 MCO<sub>2</sub> 的可燃下限。

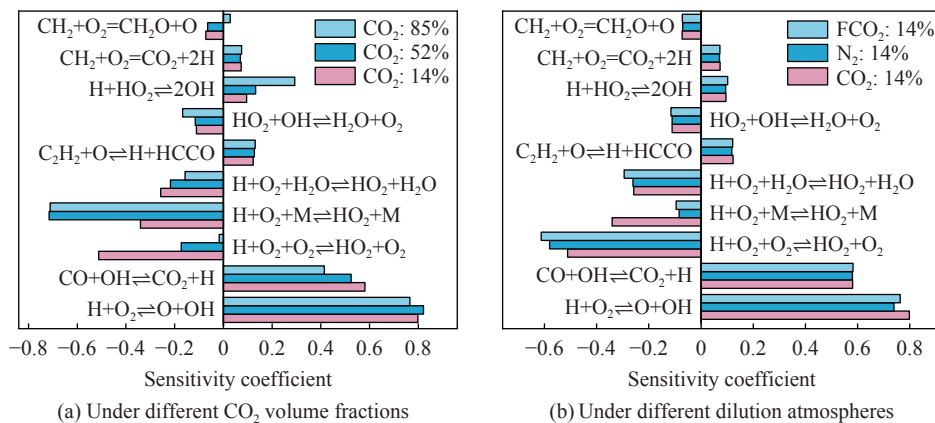


图 9 不同 CO<sub>2</sub> 体积分数及不同气氛可燃下限处的敏感性分析

Fig. 9 Sensitivity analysis at different CO<sub>2</sub> volume fractions and lower flammability limits of different dilution atmospheres

图 10 为三体效应对可燃下限的影响, 可以看出, 随着稀释气体体积分数的增加, 三体效应线性增加, 并在 CO<sub>2</sub> 体积分数为 85% 时出现转折下降。三体碰撞反应中, N<sub>2</sub> 和 CO<sub>2</sub> 分子均可作为第三体与链式反

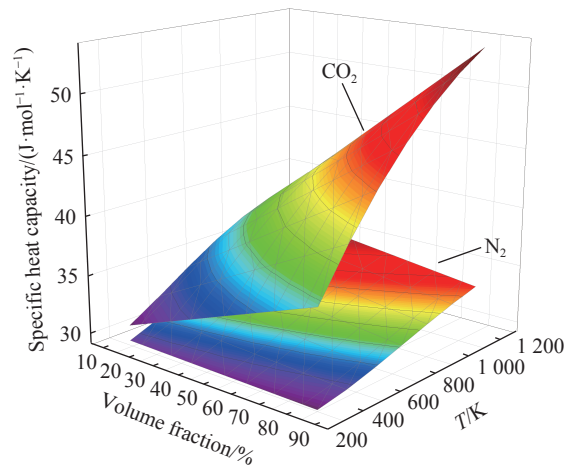


图 8 比定压热容随温度、稀释气占比变化的曲面

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

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 N<sub>2</sub> 相比, CO<sub>2</sub> 具有更高的三体碰撞系数, 因此, 在燃烧时增强了反应 H+O<sub>2</sub>+M $\rightleftharpoons$ HO<sub>2</sub>+M, 并在一定程度上抑制了分支反应 H+O<sub>2</sub> $\rightleftharpoons$ OH+O, 消耗更多的 H 自由基, 为保证燃烧, 需要提供更多燃料以支持燃烧, 故可燃下限升高。

图 11(a) 显示了 CO<sub>2</sub> 和 FCO<sub>2</sub> 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 2 种稀释气气氛下的自由基变化曲线以及 FCO<sub>2</sub> 气氛下自由基峰值摩尔数与 CO<sub>2</sub> 对比(表 2), 结合 CO<sub>2</sub> 反应的敏感性分析, CO<sub>2</sub>+H $\rightleftharpoons$ CO+OH 是最重要的反应。CO<sub>2</sub>+O $\rightleftharpoons$

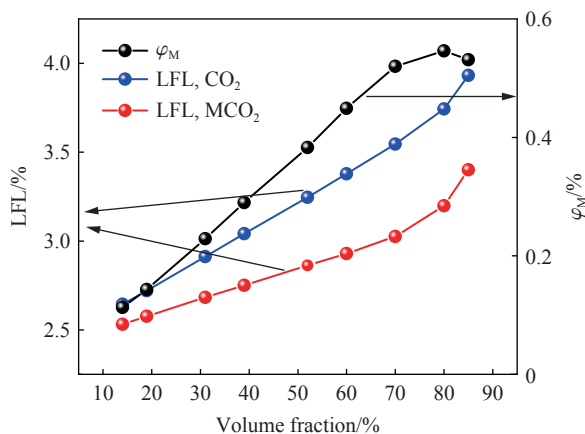


图 10 三体效应对可燃下限的影响

Fig. 10 Three-body effect on lower flammability limits

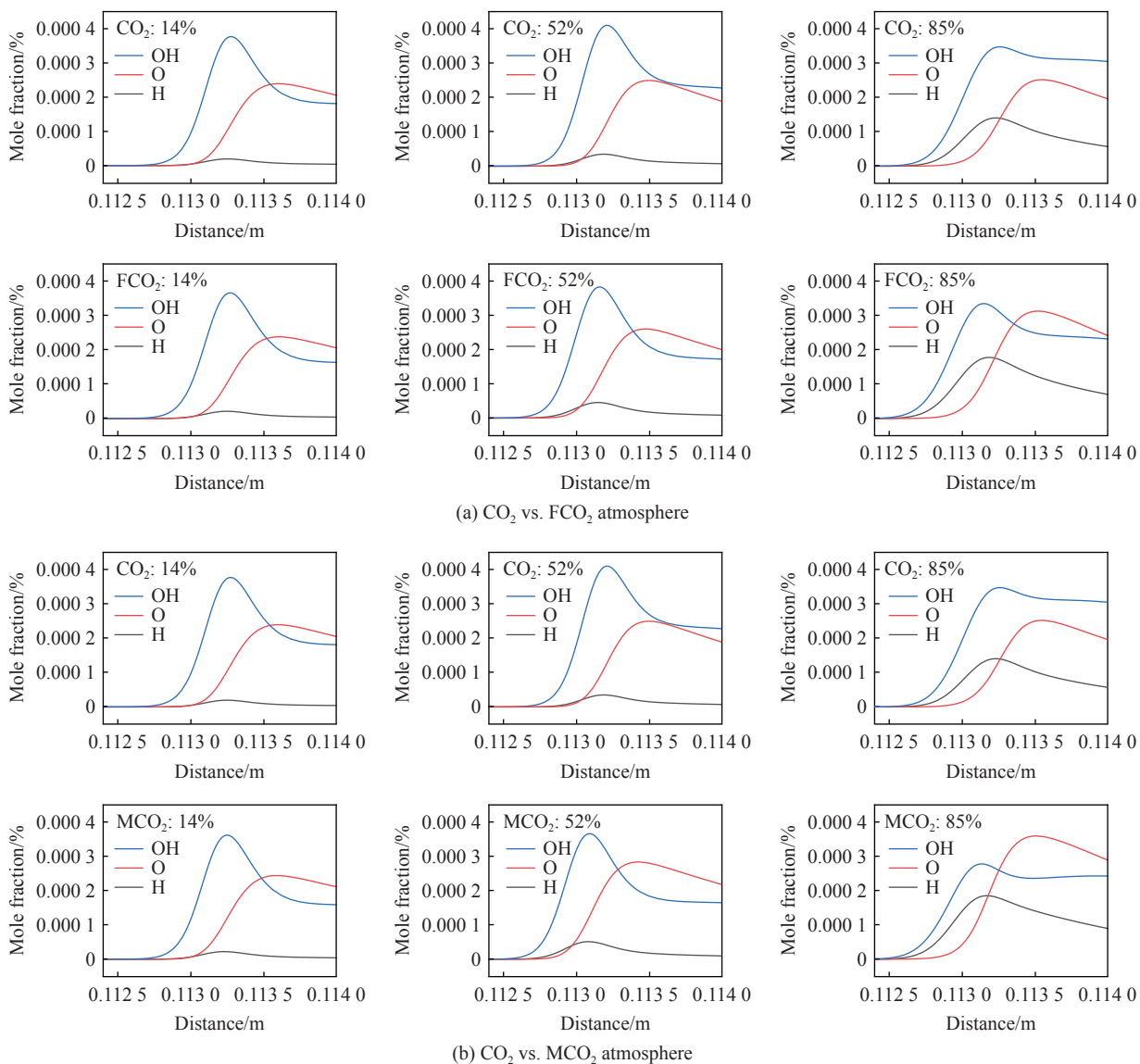


图 11 不同气氛下主要自由基 OH、O、H 摩尔分数变化曲线

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



CO+O<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>+OH ⇌ CO+HO<sub>2</sub> 的敏感性系数低,影响较小,因此 O 与 OH 的自由基摩尔分数变化不明显。从表 2 可以看出,CO<sub>2</sub> 的化学性主要体现在较高体积分数 CO<sub>2</sub> 下对 H 自由基峰值摩尔分数的抑制作用上。

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 体积分数/%	自由基峰值摩尔分数比					
	H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> FCO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> FCO <sub>2</sub>	OH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : OH <sub>2</sub> FCO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : H <sub>2</sub> MCO <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : O <sub>2</sub> MCO <sub>2</sub>	OH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> : OH <sub>2</sub> MCO <sub>2</sub>
14	0.928	1.001	1.030	0.881	0.983	1.042
52	0.769	0.959	1.070	0.681	0.881	1.120
85	0.790	0.805	1.038	0.760	0.702	1.251

图 11(b) 显示了 CO<sub>2</sub> 和 MCO<sub>2</sub> 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。在稀释气体积分数为 52% 时, MCO<sub>2</sub> 气氛下 OH 自由基峰值体积分数的最高处相较于 CO<sub>2</sub> 气氛有所提前, 且峰值体积分数下降幅度较大; O 自由基峰值体积分数的最高处相对上升。从表 2 可以看出, CO<sub>2</sub> 气氛下 H 自由基峰值体积分数仅为 MCO<sub>2</sub> 气氛下的 0.681, 说明 CO<sub>2</sub> 三体效应在体积分数为 52% 时大大抑制了 H 的自由基体积分数, 而在 85% 处该自由基峰值摩尔分数比上升到了 0.76, 解释了三体效应在较高 CO<sub>2</sub> 体积分数处对可燃下限影响下降的原因。

当 CO<sub>2</sub> 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为 35%, 可燃下限增长值约为 0.36%, 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 CO<sub>2</sub> 体积分数的增加而增长的现象。

### 3 结 论

对乙炔在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下的可燃下限进行了实验研究和计算。使用 5 L 圆柱体型爆炸容器测量了 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下的可燃下限; 使用极限层流速度法对 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 气氛下的可燃下限进行预测, 定量分析了高体积分数 CO<sub>2</sub> 的热效应、化学效应和输运效应对可燃下限的影响, 得到以下主要结论。

(1) 随着 CO<sub>2</sub> 的体积分数从 14% 增加到 85%, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 可燃下限的实验值从 2.19% 增加到 3.21%, 呈小幅度线性增加趋势。

(2) 高体积分数 CO<sub>2</sub> 对燃烧的影响均为抑制, 宏观表现为可燃下限随 CO<sub>2</sub> 体积分数的升高而升高。其中, 在 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 可燃下限处, CO<sub>2</sub> 的热效应占比约为 64%, 导致可燃下限增长约 0.65%, 是影响乙炔可燃下限的首要因素。化学效应占比约为 35%, 导致可燃下限增长约为 0.36%。高体积分数 CO<sub>2</sub> 通过反应 CO+OH ⇌ CO<sub>2</sub>+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, CO<sub>2</sub> 的三体效应主要借助反应 H+O<sub>2</sub>+M ⇌ HO<sub>2</sub>+M 作用于燃烧过程, 其随 CO<sub>2</sub> 体积分数的升高而增强, 抑制了 H 自由基体积分数, 在高 CO<sub>2</sub> 体积分数时对 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(5): 88–98. DOI: 10.11930/j.issn.1004-9649.202306019.  
LI X D, TAN Q B, ZHAO H C, et al. Carbon emission factors and decoupling effects of China's power industry under the background of carbon peak [J]. *Electric Power*, 2024, 57(5): 88–98. DOI: 10.11930/j.issn.1004-9649.202306019.
- [2] ZHAO F M, 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(1): 39–41. DOI: 10.14127/j.cnki.jiangxihuagong.2018.01.014.  
YIN L H, REN X R, MA L Y, et al. Application and popularization acetylene production [J]. *Jiangxi Chemical Industry*, 2018(1): 39–41. DOI: 10.14127/j.cnki.jiangxihuagong.2018.01.014.
- [4] NGUYEN V G, 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, 59: 104488. DOI: 10.1016/j.csite.2024.104488.
- [5] LAWRENCE K R, ANCHUPOGU P, REDDYGARI M 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: 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 CO<sub>2</sub> on the lower flammability limits of oxy-methane mixtures [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(5): 4346–4352. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.6b00492.
- [7] HU X Z, YU Q B, SUN Y S. Effects of carbon dioxide on the upper flammability limits of methane in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere [J]. *Energy*, 2020, 208: 118417. DOI: 10.1016/j.energy.2020.118417.
- [8] SONG D E, HU X Z. Effects of CO<sub>2</sub> on the flammability limits of ethane in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> 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 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(4): 4993–4998. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.0c00601.
- [10] CHENG F M, LI B B, LUO Z M, et al. Effect of CO<sub>2</sub> on the explosion limit parameters and kinetic characteristics of ammonia-hydrogen-air mixtures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2024, 92: 105480. DOI: 10.1016/j.jlp.2024.105480.
- [11] TIAN Y, BAI M Q, LI Y X, et al. Effects of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> on the flammability of 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene at elevated temperatures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2023, 83: 105024. DOI: 10.1016/j.jlp.2023.105024.
- [12] KIM T, BUKAR M, BASNET S, et al. Effects of O<sub>2</sub> concentration of O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> co-flow on the flame stability of non-premixed coaxial jet flame [J]. *Fuel*, 2024, 371: 132114. DOI: 10.1016/j.fuel.2024.132114.
- [13] 陈肯, 张一泽, 孙肇林, 等. O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>可燃下极限的实验研究 [J]. *冶金能源*, 2019, 38(6): 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 flammability limits of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> in O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere [J]. *Metallurgical Energy*, 2019, 38(6): 31–36. DOI: 10.3969/j.issn.1001-1617.2019.06.008.
- [14] KUMUK O. CO<sub>2</sub>, 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 pressure on the flammability limits of acetylene [D]. Pahang: Universiti Malaysia Pahang, 2012.
- [16] WANG H, YOU X Q, JOSHI A V, et al. High-temperature combustion reaction model of H<sub>2</sub>/CO/C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> compounds [EB/OL]. [2024-09-23]. [http://ignis.usc.edu/USC\\_Mech\\_II.htm](http://ignis.usc.edu/USC_Mech_II.htm).
- [17] XU K W, HE C L, YIN J Z, et al. Relevance of soot formation characteristics to equivalence ratio and CO<sub>2</sub> addition of acetylene flame [J]. *Powder Technology*, 2022, 412: 117978. DOI: 10.1016/j.powtec.2022.117978.
- [18] SIST EN 1839: Determination of explosion limits of gases and vapours and determination of the limiting oxygen concentration (LOC) for flammable gases and vapours [S]. SIST, 2017.
- [19] ISO. ISO 6141: 2015 Gas analysis-contents of certificates for calibration gas mixtures [S]. Geneva: ISO, 2015.
- [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, 119: 131–137. DOI: 10.1016/j.psep.2018.07.024.
- [21] 梁容真. 单组分气体燃料在 O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>气氛下的可燃极限研究 [D]. 沈阳: 东北大学, 2020. DOI: 10.27007/d.cnki.gdbeu.2020.002827.  
LIANG R Z. Study on the flammability limit of single-component gas fuel at O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> atmosphere [D]. Shenyang: Northeastern University, 2020. DOI: 10.27007/d.cnki.gdbeu.2020.002827.
- [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: 10.1016/j.fuel.2015.05.007.
- [23] HU E J, JIANG X, HUANG Z H, et al. Numerical study on the effects of diluents on the laminar burning velocity of methane-air mixtures [J]. *Energy & Fuels*, 2012, 26(7): 4242–4252. DOI: 10.1021/ef300535s.

(责任编辑 王晓双)