

初始温度对掺氢天然气可燃下限的影响

尚融雪, 孙浩英, 庄紫喧, 李刚
(东北大学资源与土木工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 实验研究不同初始温度下掺氢天然气可燃下限变化规律, 分析初始温度对掺氢天然气近极限预混燃烧影响机制, 并利用 Le Chatelier 及 Kondo 公式对掺氢天然气可燃下限进行理论计算. 研究发现, 掺氢天然气可燃下限随掺氢比增加逐渐下降, 高温下这种变化趋势更显著; 掺氢天然气可燃下限随初始温度升高近线性下降, 高温下 H 自由基摩尔分数的升高显著增强 $H+O_2=O+OH$ 对近极限预混燃烧过程的主导促进作用. Le Chatelier 公式能较准确预测掺氢天然气可燃下限随掺氢比变化规律. 当掺氢比较低时, Kondo 公式能较准确预测掺氢天然气可燃下限随初始温度近线性变化趋势, 但当掺氢比和初始温度较高时, 掺氢天然气近极限预混燃烧过程主导反应及重要自由基摩尔分数显著变化, 使其预测结果准确性显著降低.

关键词: 可燃下限; 初始温度; 掺氢比; 重要自由基; Le Chatelier 公式

中图分类号: X 932 文献标志码: A 文章编号: 1005-3026(2024)11-1638-07

Effect of Initial Temperatures on Lower Flammability Limits of H_2/CH_4 Mixtures

SHANG Rong-xue, SUN Hao-ying, ZHUANG Zi-xuan, LI Gang

(School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHANG Rong-xue, E-mail: rongxue.shang@foxmail.com)

Abstract: The lower flammability limits of H_2/CH_4 mixtures over a wide range of H_2 fractions are systematic experimentally studied at various initial temperatures. The effect of initial temperatures on the near-limit flames of H_2/CH_4 mixtures is insightfully discussed. In addition, the estimations of the lower flammability limits of H_2/CH_4 mixtures is also calculated using Le Chatelier rule and Kondo's correlation. The results show that the lower flammability limits of H_2/CH_4 mixtures decrease with the growth of H_2 fractions under all measured initial temperatures. The greater declines of lower flammability limits are presented at higher initial temperatures. Moreover, the lower flammability limits of H_2/CH_4 mixtures almost linearly decrease with the increase of initial temperatures. Under the higher initial temperatures, the dominant promotion of $H+O_2=O+OH$ on the near-limit flames of H_2/CH_4 mixtures is enhanced by the significant increase of H radicals. The comparison between the experimental data and calculation results shows that Le Chatelier rule presents satisfactory applications on estimating lower flammability limits of H_2/CH_4 mixtures based on the accurate measurements. Kondo's correlation provides the greater accurate predictions on the linear temperature dependence of the lower flammability limits of mixtures with lower H_2 fractions. However, the considerable distinctions between experimental data and calculation results using Kondo's correlation at higher H_2 fractions under elevated initial temperatures are attributed to the significant variation of the sensitivity of dominant reactions and the mole fractions of vital radicals.

Key words: lower flammable limit; initial temperature; hydrogen fraction; vital radical; Le Chatelier rule

收稿日期: 2023-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51804065); 中国博士后科学基金资助项目(2018M631811).

作者简介: 尚融雪(1987-), 女, 辽宁沈阳人, 东北大学副教授, 硕士生导师; 李刚(1969-), 男, 河南信阳人, 东北大学教授, 博士生导师.

掺氢燃气能源作为有效替代传统石化燃料的新型清洁能源,在实现我国双碳能源转型目标、促进城市终端深度脱碳中发挥着十分重要的作用.向天然气中掺混氢气,能显著提高传统天然气燃烧速度、扩宽其可燃范围,并有效减少燃烧产物污染等^[1].但氢气(H₂)具有燃烧速度快、点火能低、火焰温度高以及易泄漏且泄漏速度快等特点^[2],不同掺氢比及初始温度均会改变其燃烧特性.可燃极限作为评价气体爆炸危险性的重要参数之一,是允许稳态火焰传播可燃气的最小或最大体积分数^[3],是判断燃料火焰稳定性及预混燃气安全性的关键依据.因此,研究不同初始温度、组分浓度等对掺氢天然气可燃极限影响的变化规律,能为掺氢燃气能源的安全高效利用提供重要科学依据.

为准确测量预混燃料可燃极限,研究人员先后提出了标准极限管法、球形传播法等对多组分燃料可燃极限开展了研究.Wierzba等^[4]利用可燃极限管法实验研究了高温下H₂/CO/CH₄混合物在空气中的可燃极限,发现预混燃料可燃范围随着初始温度的升高及掺氢比的增加而变宽;Grune等^[5]使用8.2 L的球形爆炸罐研究了多组分(CO-H₂)-O₂-(H₂O-CO₂-N₂)混合气体在初始压力为0.1 MPa、初始温度分别为443和523 K条件下的可燃极限,发现混合气体的可燃下限随初始温度的升高而降低;Wang等^[6]利用内径为337 mm、体积为20.04 L的球形爆炸罐,研究H₂、CO在O₂、H₂O环境中的可燃下限,发现预混燃料可燃下限随着掺氢比的增加显著下降;寇丽颖等^[7]利用体积为1 L的反应釜测试了初始压力为1~30 MPa、初始温度为313~393 K条件下井筒中伴生气的可燃极限,结果表明在实验条件下,随着初始温度和初始压力的升高,可燃上限增大,可燃下限减小,可燃极限的范围变宽.Li等^[8]通过对冲火焰法在CO₂、N₂稀释和初始温度(293~473 K)下,研究了惰性稀释和初始温度对合成气可燃下限的影响,发现当稀释气体含量超过临界值时,可燃下限会显著升高,且随初始温度的升高而显著下降;姬威威等^[9]采用气相可燃极限测试装置研究CH₄/空气的预混气体在303~373 K,0.1~1.0 MPa时可燃极限的变化规律,结果表明随着初始温度和初始压力的升高,CH₄的可燃极限范围变宽;类似地,朱丕凯^[10]利用球形爆炸实验装置实验研究了不同初始温度(298~473 K)和初始压力(0.2~2.0 MPa)条件下CH₄/空气可燃极限,得

到了类似的结论.通过文献调研发现,尽管学者们开展了大量多组分预混燃气可燃极限研究,但是对于宽范围掺氢比及较高初始温度工况下的有效实验数据仍然有限,限制了可燃极限处化学动力学研究的发展.

为此,本文在常压条件下,利用8 L柱形预混燃气爆炸测试系统实验研究不同掺氢比(x_{H_2})及初始温度(T_0)下,掺氢天然气可燃下限(lower flammable limit, LFL)的变化规律,分析掺氢比及初始温度对掺氢天然气近极限预混燃烧影响机制;并基于实验数据,校核Le Chatelier公式^[11]及Kondo公式^[12]对掺氢天然气可燃下限随掺氢比及初始温度变化规律的预测准确性.

1 实验方法

1.1 实验装置

基于EN1839:2017^[3],搭建了预混燃气可燃极限测试系统.实验系统主要包括配气系统、加热恒温系统、点火系统、爆炸容器和动态数据采集系统等.

实验所使用的爆炸罐体为8 L不锈钢柱形爆炸罐,其中罐体内径207 mm,罐体高240 mm,设计抗爆压力为2.5 MPa.在爆炸罐的顶部连接有压力传感器、热电偶及数显压力表,可测量并记录罐内温度和压力的变化情况.在爆炸罐的中部设有一圆形观察窗,用于观察爆炸罐内部的火焰传播过程.根据EN1839:2017^[3],本实验系统采用熔丝式点火方式.其中,点火熔丝为镍铬合金,直径为0.2 mm,熔点为1 673 K,位于爆炸罐体的中心部位.点火系统隔离变压器的输入电压为220 V,输出电压为直流36 V,以确保点火能量达到10~20 J^[3].

实验装置的配气系统主要由真空泵和压力表等组成.本实验采用分压法配置不同掺氢比的掺氢天然气/空气预混燃气.其中氧化剂为干燥的压缩空气,掺氢天然气由高纯氢气(H₂)及甲烷(CH₄)配制而成,H₂及CH₄纯度均大于99.99%.

定义掺氢天然气中的掺氢比(x_{H_2})如式(1)所示:

$$x_{H_2} = \frac{X_{H_2}}{X_{H_2} + X_{CH_4}} \quad (1)$$

式中: X_{CH_4} 为混合气体中CH₄的摩尔分数; X_{H_2} 为混合气体中H₂的摩尔分数.

在配气的过程中,为减小误差,操作应尽量平稳缓慢,精准地控制、调节气管的阀门,单组分配气精度控制在0.1%(体积分数).为使参与实验的各个组分气体充分混合,配气后需静置3~5 min.

在高温实验中,爆炸罐主要利用电阻丝加热带及温控仪根据实验工况对爆炸罐内的预混气进行加热控制.并使用保温带及保温棉对系统气路及爆炸罐进行恒温保温,确保实验工况下预热温度的温度误差在 ± 3 K以内.实验采集系统主要采用英国 Gensors 压电式压力传感器,精度为0.1%量程(full scale, FS),并通过数据采集软件实时记录爆炸容器内爆炸压力超压曲线.更详细的实验系统描述可参考文献[13-14].

1.2 爆炸判据及实验系统校核

参照 EN1839:2017^[3],校核单组分预混燃气可燃极限测试结果,确定当爆炸超压为5%时,预混燃气发生爆炸,反之则未发生爆炸.为减小实验偶然性误差,实验中将连续测得至少10次未爆炸预混燃气浓度,并在实验极限处进行3次以上有效重复实验,且测试极限的体积分数及超压均没有显著变化.

实验测试误差主要来自配气系统、温控系统的固有误差,以及测试过程的随机误差,依据本实验设备精度以及可燃极限测试方法,本文实验工况下的误差均不超过2%.

利用上述实验系统,实验测试了298 K, 0.1 MPa条件下 CH_4 和 H_2 的可燃下限,其中 CH_4 的可燃下限为5.05%^[13], H_2 的可燃下限为4.22%^[14].通过文献实验数据对比,其他学者使用相似柱形实验装置及爆炸判据获得的 CH_4 可燃下限在5.05%附近^[15], H_2 可燃下限在4.2%附近^[16].本文实验数据与使用相似实验方法的文献数据吻合较好,说明该实验装置可以准确地应用于可燃下限的测量.

2 结果与讨论

2.1 掺氢比的影响

利用搭建的多组分混合气体可燃极限实验系统测量不同初始温度及掺氢比条件下掺氢天然气可燃下限,其中掺氢比分别为0, 0.25, 0.5, 0.75, 1, 初始温度分别为298, 348, 423 K.实验数据如图1所示.

从图中可以看出,在相同的初始温度下,掺氢天然气的可燃下限随着掺氢比的升高而下降,

且随着初始温度的升高,掺氢天然气可燃下限随掺氢比的变化更显著.在 $T_0=298$ K条件下,当掺氢比从0升至1时,掺氢天然气可燃下限由5.05%降至4.22%,下降了16.44%.在较高的初始温度下也出现了类似的趋势,在 $T_0=348$ K条件下,当掺氢比从0升至1时,掺氢天然气可燃下限由4.95%降至3.50%,下降了29.29%;在 $T_0=423$ K的条件下,当掺氢比从0升至1时,掺氢天然气可燃下限由4.55%降至2.38%,下降47.69%.

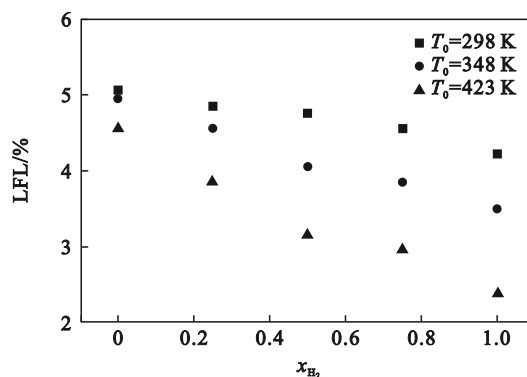


图1 掺氢天然气可燃下限随掺氢比的变化规律
Fig. 1 Lower flammability limits of H_2/CH_4 mixtures with different H_2 fractions

随着燃料中 H_2 组分的增加,预混燃烧绝热火焰温度逐渐升高,使得体系内燃烧反应更剧烈.此外,掺氢比的增加还会显著影响预混燃气在近极限处的化学动力学机理.为此,本文利用 Chemkin-Pro 软件,选用 GRI3.0 机理详细分析了掺氢天然气/空气预混燃气在近极限处预混燃烧化学动力学影响效应. GRI3.0 机理主要以天然气燃烧特性数据为基础,包含53种组分和325个基元化学反应,同时包含 H_2 化学反应机理,经过大量实验验证,已被国内外学者广泛应用于 $\text{H}_2/\text{C}_1\text{-C}_3$ 系统的模拟计算中^[17-18].图2给出了常温下,不同掺氢比的预混燃气近极限燃烧质量燃烧速率敏感性分析结果.图3给出了对应工况下重要自由基H的摩尔分数计算结果.

从计算结果可知,虽然氧化反应 $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$ 的正敏感性系数随着掺氢比的增加有所降低,但其仍对整体预混燃烧起主导促进作用;随着掺氢比的增大,终止反应 $\text{OH}+\text{CO}=\text{H}+\text{CO}_2$ 的正敏感性系数显著降低,使其对整体反应的促进作用逐渐减弱;此外,预混燃气中掺氢比的增加,使得 CH_4 重要的脱氢反应 $\text{O}+\text{CH}_3=\text{H}+\text{CH}_2\text{O}$ 及 $\text{HCO}+\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{CO}$ 的负敏感性系数显著升高,其对整体反应的抑制作用逐渐减弱.结合重要自由

基H的摩尔分数变化规律可知,H自由基的摩尔分数随着掺氢比的增加而增大,H自由基摩尔分数的增加促进了主导氧化反应 $H+O_2=O+OH$ 的进程;同时抑制 CH_3 脱氢反应 $O+CH_3=H+CH_2O$ 及终止反应 $OH+CO=H+CO_2$ 正向进行,使整体反应的作用受到显著影响.

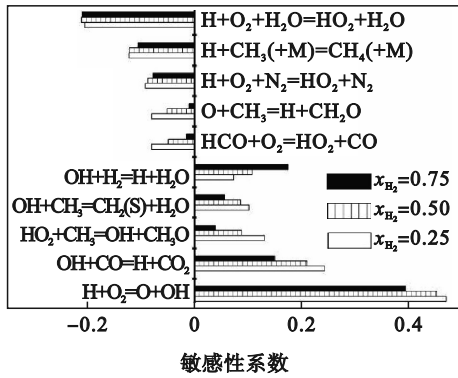


图2 不同掺氢比条件下的掺氢天然气质量燃烧速率敏感性分析

Fig. 2 Sensitivity analysis of mass combustion rate of H₂/CH₄ mixtures with different H₂ fractions

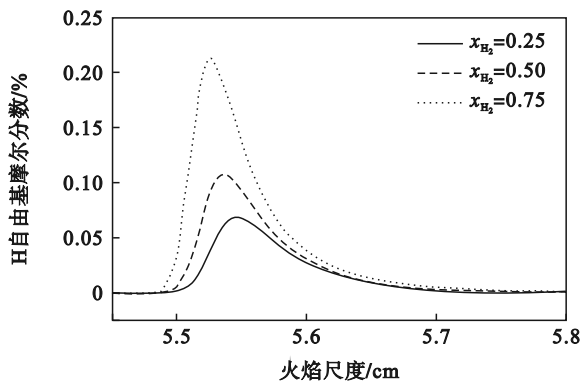


图3 不同掺氢比条件下掺氢天然气预混火焰H自由基的摩尔分数

Fig. 3 Molar fraction of H radical of H₂/CH₄ mixtures with different H₂ fractions

图4给出了使用Le Chatelier公式计算的对应实验工况下掺氢天然气可燃下限理论计算值. Le Chatelier公式作为一种混合物可燃极限的简单估算方法,目前被许多学者应用,来定量地预测混合物的可燃极限.其表达式为

$$LFL_{mix} = \left[\sum_i \frac{V_i}{LFL_i} \right]^{-1} \quad (2)$$

式中:LFL_{mix}为混合气的可燃下限;LFL_i为混合气中第*i*种组分可燃下限;V_i为混合气中第*i*种组分的体积分数.在使用Le Chatelier公式预测高温下预混燃气可燃下限时,LFL_i为本文不同初始温度下测得的单组分可燃下限实验数据.

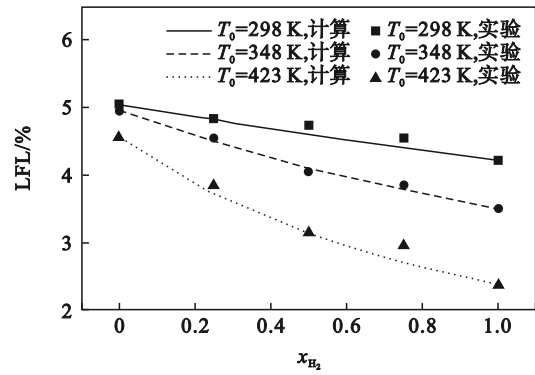


图4 不同掺氢比下掺氢天然气可燃下限 Le Chatelier 公式理论计算值

Fig. 4 Calculation of lower flammability limits of H₂/CH₄ mixtures with different H₂ fractions using Le Chatelier rule

通过将理论计算值与实验数据对比可知,利用Le Chatelier公式得到的掺氢天然气可燃下限预测值与大部分实验数据吻合较好,能够较准确地预测不同初始温度下,掺氢天然气可燃下限随掺氢比的变化规律.在实验掺氢比工况下,随着初始温度的升高,Le Chatelier公式预测值与实验数据的误差逐渐变大.在x_{H₂}=0.25的条件下,当T₀=298 K时,掺氢天然气可燃下限实验值为4.84%,计算值为4.81%,误差仅为0.62%;而当初始温度T₀=348 K时,掺氢天然气可燃下限实验值为4.55%,计算值为4.49%,误差为1.32%;随着初始温度的进一步升高,当初始温度T₀=423 K时,掺氢天然气可燃下限实验值为3.85%,计算值为3.71%,误差为3.64%.同样地,在x_{H₂}=0.75的条件下,当初始温度从298K上升到423 K时,其实验值与理论预测值的误差也从3.30%升高到8.47%.

2.2 初始温度的影响

图5给出了不同掺氢比(x_{H₂}=0,0.25,0.5,0.75,1)条件下,掺氢天然气可燃下限随初始温度变化规律实验结果,其中初始温度为298~423 K.

从实验结果可以看出,在不同掺氢比条件下,掺氢天然气的可燃下限均随着初始温度的升高而不断减小,随着掺氢比的增加,其可燃下限减小得更显著.在x_{H₂}=0的条件下,当初始温度从298 K升高到423 K时,掺氢天然气的可燃下限从5.05%下降到4.55%,下降了9.90%;在x_{H₂}=0.5的条件下,掺氢天然气可燃下限从初始温度为298 K的4.75%下降到初始温度为423 K时的3.15%,下降了33.68%;当x_{H₂}=1时,掺氢天然气可燃下限从初始温度为298 K的4.22%下降到初始温度为

423 K 时的 2.38%, 下降了 43.60%.

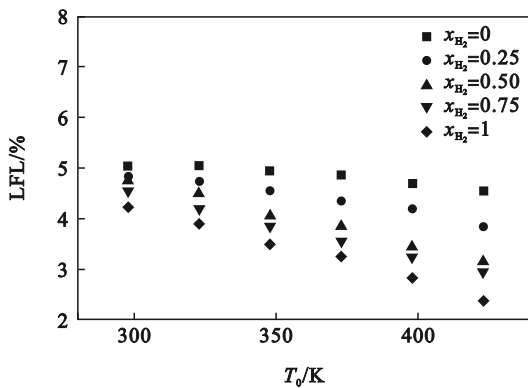


图5 掺氢天然气可燃下限随初始温度的变化规律
Fig. 5 Lower flammability limits of H_2/CH_4 mixtures under different initial temperatures

初始温度的升高,使预混燃料中分子热力学能增加,导致预混燃气火焰更易维持稳定传播.同时,较高的初始温度会使气体分子的平均动能增加,分子间距减小,促使气体扩散速率增加,而扩散速率是影响气体可燃极限的重要因素之一.通常情况下,扩散速率的增加会使得气体可燃极限变宽,因为更多的氧气与可燃物发生反应,使得可燃下限降低.

此外,初始温度变化会影响燃料近极限预混燃烧化学动力学效应,同样利用 GRI3.0 机理,计算不同初始温度下掺氢天然气/空气近极限预混燃烧质量燃烧速率敏感性,如图 6 所示.

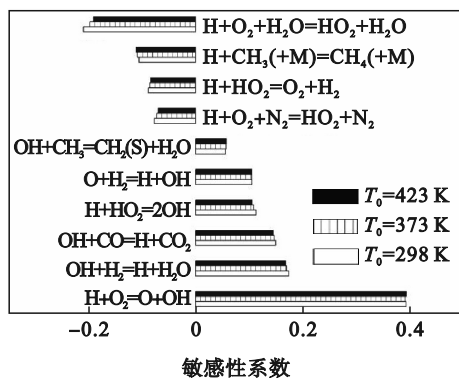


图6 不同初始温度下的掺氢天然气质量燃烧速率敏感性分析

Fig. 6 Sensitivity analysis of mass combustion rate of H_2/CH_4 mixtures under different initial temperatures

由图 6 可知,在不同初始温度下,近极限处预混燃烧的主导反应及其敏感性系数并未发生显著变化,当初始温度从 298 K 升高至 423 K 时,虽然主导促进反应 $H+O_2=O+OH$ 敏感性系数稍有变

化,但由于其正敏感性系数远大于其他反应,其仍为对整体的燃烧进程起到主导促进作用的氧化反应.反应 $H+O_2+N_2=HO_2+N_2$ 为对近极限预混燃烧反应起主导抑制作用的反应,且随着初始温度的升高,该反应的负敏感性系数的绝对值逐渐减小,但仍起主导抑制作用.图 7 给出了不同初始温度下,重要自由基 H 的摩尔分数变化计算结果.作为整个反应体系中最重要自由基, H 自由基的摩尔分数随着初始温度 T_0 的升高显著增大,促进主导氧化反应 $H+O_2=O+OH$ 的正向进行,进而促进该反应对近极限预混燃烧的促进作用.此外,随着初始温度的升高,反应 $H+O_2+H_2O=HO_2+H_2O$ 和 $H+HO_2=O_2+H_2$ 对近极限预混燃烧反应的抑制作用逐渐减弱, H 自由基摩尔分数的升高不断促进这两个反应正向进行,使其对整体燃烧反应的抑制作用进一步减弱.

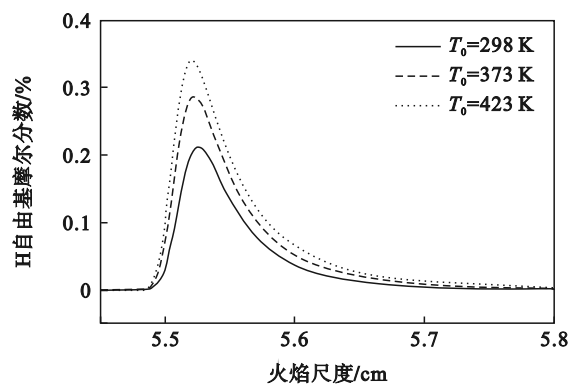


图7 不同初始温度下的掺氢天然气预混火焰 H 自由基摩尔分数

Fig. 7 Molar fraction of H radical of H_2/CH_4 mixtures under different initial temperatures

2.3 理论计算

为分析掺氢天然气可燃下限随初始温度的变化规律,图 8 给出了不同掺氢比条件下,掺氢天然气可燃下限随初始温度的线性变化关系.

从拟合结果可以看出,与其他学者对单组分燃烧可燃下限与初始温度的线性依赖关系相似^[13],实验工况下,不同掺氢比的掺氢天然气可燃下限随初始温度的升高近线性下降.表 1 给出了不同初始温度条件下的线性拟合关系式及线性拟合优度 R^2 计算值.

从表中可以看出,所有实验工况的线性拟合 R^2 计算值均大于 0.94,说明掺氢天然气可燃下限与初始温度具有较高的线性相关性,其他学者在对比其他掺氢预混燃气随初始温度变化规律时,也得到了相似的线性拟合优度^[19].

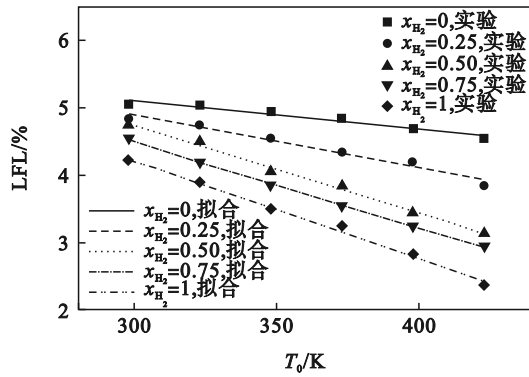


图 8 掺氢天然气可燃下限随初始温度线性拟合结果
Fig. 8 Dependence of initial temperatures on the experimental lower flammability limits of H₂/CH₄ mixtures using linear regression

表 1 线性拟合关系式及拟合优度 R²
Table 1 Fitting correlations and R² of linear regression

掺氢比	拟合关系式	拟合优度 R ²
0	y=-0.004x+6.362	0.942
0.25	y=-0.007x+7.225	0.971
0.5	y=-0.012x+8.635	0.994
0.75	y=-0.012x+8.319	0.998
1	y=-0.014x+8.559	0.994

此外,基于 White 的恒定近极限绝热火焰温度理论研究,Kondo 等^[12]使用 12 L 玻璃爆炸容器测试初始温度为 278~373 K 条件下的可燃性气体可燃极限,并利用获得的实验数据提出了燃料可燃极限-温度依赖关系式,可以通过常温下燃料的可燃极限预测不同初始温度的可燃极限,如式(3)所示.

$$LFL_{T_u} = LFL_{298} - \frac{100C_{p,L}}{Q}(T_u - 298). \quad (3)$$

式中:LFL₂₉₈为 298 K 时燃料的可燃下限,%;C_{p,L}表示未燃预混燃料的比热容,J/(K·mol);Q 表示燃烧热,kJ/mol;T_u表示实验温度.

由文献[12]可知,假设不同初始温度下,碳氢组分预混燃料可燃下限处的火焰温度几乎保持不变,因此在常压及实验温度范围内,预混燃料的 C_{p,L}以及 Q 为常数.因此,可以根据预混燃料中各组分比例分别计算混合燃料的 C_{p,L}以及 Q.其中预混燃气中各组分热力学参数见参考文献[12-13].利用 Kondo 经验公式及相关数据,分别预测不同初始温度条件下掺氢天然气的可燃下限,并计算预测结果与实验数据的相对误差,如表 2 所示.

表 2 Kondo 公式预测误差
Table 2 Prediction errors of the Kondo's correlation %

T ₀ /K	掺氢比 x _{H₂}				
	0	0.25	0.5	0.75	1
323	1.81	0.64	2.39	3.67	0.51
348	1.64	1.09	9.40	7.67	3.31
373	1.46	2.90	11.09	10.80	2.11
398	0.21	3.67	17.66	14.25	5.65
423	1.09	8.98	22.22	18.06	12.18

从表中计算的误差结果可以看出,随着组分中 H₂ 的加入及增加,Kondo 公式预测结果误差逐渐增大.在初始温度 T₀=323 K 时,当掺氢比从 0.25 增加到 0.75 时,计算值与实验数据的误差从 0.64% 增大到 3.67%;在初始温度 T₀=398 K 时,当掺氢比从 0 增加到 0.5 时,计算值与实验数据的误差从 0.21% 增大到 17.66%.此外,随着初始温度的升高,其预测误差也有所增大.在 x_{H₂}=0.5 的条件下,当初始温度从 323 K 升高到 423 K 时,计算值与实验数据的误差从 2.39% 增大到 22.22%;在 x_{H₂}=0.75 的条件下,当初始温度从 323 K 升高到 423 K 时,计算值与实验数据的误差从 3.67% 增大到 18.06%.

与 Le Chatelier 公式相似,Kondo 公式主要基于高温恒定近极限绝热火焰温度的假设,并未考虑混合物作为研究对象的各组分之间的化学耦合作用,因此当燃料的化学反应机理显著变化时,其预测结果的准确性显著降低.此外,H₂ 的扩散系数较大,因此其具有优先扩散的特点,在燃烧过程中,H₂ 反应的耗氧量要远远小于其他燃料,且单位体积放热较低,在可燃下限附近,氧气会优先与燃料中的 H₂ 反应.因此在高掺氢比时 Kondo 公式预测结果准确性显著降低.

由前文对不同掺氢比下掺氢天然气近极限预混燃烧化学动力学特性分析可知,随着掺氢比的增加,虽然影响预混燃烧的主导反应没有显著变化,但是重要反应的敏感性系数和主导反应的敏感性主导顺序发生了较大变化.当掺氢比从 0.25 增加到 0.75 时,反应 OH+H₂=H+H₂O 正敏感性系数显著增大,使其成为对预混燃烧反应起第二位主导促进作用的反应,其对近极限预混燃烧反应的促进主导作用显著增强;另外,随着掺氢比的增加,O+CH₃=H+CH₂O 及 HCO+O₂=HO₂+CO 的负敏感性系数显著升高,其对整体反应的抑制作用逐渐减弱.此外,随着初始温度的升高,虽然

影响近极限处预混燃烧的主导反应及其敏感性系数并未发生显著变化,但对主导反应起主要作用的重要自由基H的摩尔分数发生显著变化,随着掺氢比的增加,H自由基的摩尔分数显著增加,H自由基不仅能够促进反应 $H+O_2=O+OH$ 和 $H+HO_2=2OH$ 的正向进行,影响反应 $H+O_2=O+OH$ 和 $H+HO_2=2OH$ 对预混燃烧的促进作用,同时会促进主导抑制反应 $H+O_2+H_2O=HO_2+H_2O$ 的正向进行,显著影响整体近极限预混燃烧反应化学动力学效应.因此,当初始温度和掺氢比较高时,由Kondo经验公式得到的数据准确度较差.

3 结 论

1) 在相同初始温度下,掺氢天然气可燃下限随掺氢比的增加逐渐下降,且随着初始温度的升高,掺氢天然气可燃下限随掺氢比的变化更显著.在初始温度为298及423 K时,当掺氢比 x_{H_2} 从0升至1时,在可燃下限分别降低了16.44%及47.69%.

2) 随着初始温度的升高,掺氢天然气的可燃下限近线性下降,且所有实验掺氢比工况下,其线性拟合优度均大于0.94.在较高的初始温度下,近极限预混火焰中H自由基摩尔分数的升高,显著增强了主导氧化反应 $H+O_2=O+OH$ 对近极限预混燃烧过程的促进作用,从而显著影响了掺氢天然气的可燃下限.

3) Le Chatelier公式能较准确地预测不同初始温度下掺氢天然气可燃下限随掺氢比的变化规律.但随着初始温度的升高,其预测的准确性有所降低.当掺氢比较低时,Kondo公式能够较准确地预测不同初始温度下的掺氢天然气可燃下限,当掺氢比和初始温度较高时,掺氢天然气近极限预混燃烧过程主导反应及重要自由基H的摩尔分数显著变化,使其预测结果准确性显著降低.

参考文献:

- [1] Ren F, Chu H, Xiang L, et al. Effect of hydrogen addition on the laminar premixed combustion characteristics the main components of natural gas [J]. *Journal of the Energy Institute*, 2018, 5(11): 1-13.
- [2] El-Ghafour S A A, El-dein A H E, Aref A A R. Combustion characteristics of natural gas-hydrogen hybrid fuel turbulent diffusion flame [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(6): 2556-2565.
- [3] EN1839: 2017. Determination of explosion limits of gases and vapours[S]. Standards Policy and Strategy Committee, 2017.
- [4] Wierzbna I, Wang Q. The flammability limits of H_2 -CO- CH_4 mixtures in air at elevated temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2006, 31(4): 485-489.
- [5] Grune J, Breitung W, Kuznetsov M, et al. Flammability limits and burning characteristics of CO- H_2 - H_2O -CO $_2$ -N $_2$ mixtures at elevated temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2015, 40(31): 9838-9846.
- [6] Wang P X, Zhao Y J, Chen Y L, et al. Study on the lower flammability limit of H_2 /CO in O_2 / H_2O environment [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(16): 11926-11936.
- [7] 寇丽颖,张红,刘亚欣,等.高温高压下可燃气体爆炸极限研究[J].世界石油工业,2021,28(5):71-77.
(Kou Li-ying, Zhang Hong, Liu Ya-xin, et al. Study on ignition and detonation characteristics of combustible gas under high temperature and high pressure environment [J]. *World Petroleum Industry Journal*, 2021, 28(5): 71-77.)
- [8] Li S H, Zhang Y, Qiu X L, et al. Effects of inert dilution and preheating temperature on lean flammability limit of syngas [J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(5): 3442-3452.
- [9] 姬威威,苏磊,郭子东,等.温度压力耦合下甲烷爆炸极限变化规律研究[J].消防科学与技术,2017,36(3):305-308.
(Ji Wei-wei, Su Lei, Guo Zi-dong, et al. Research on change rule of methane explosion limit under coupling conditions of temperature and pressure [J]. *Fire Science and Technology*, 2017, 36(3): 305-308.)
- [10] 朱丕凯.环境因素对甲烷爆炸极限浓度的影响研究[J].煤炭技术,2019,38(6):108-111.
(Zhu Pi-kai. Study on influence of ambient factors on methane explosive limit concentration [J]. *Coal Technology*, 2019, 38(6): 108-111.)
- [11] Le Chatelier H, Boudouard O. Limits of flammability of gaseous mixtures [J]. *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1898, 19: 483-488.
- [12] Kondo S, Takizawa K, Takahashi A, et al. On the temperature dependence of flammability limits of gases [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 187(1/2/3): 585-590.
- [13] Shang R X, Li G, Wang Z, et al. Lower flammability limit of H_2 /CO/air mixtures with N $_2$ and CO $_2$ dilution at elevated temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(16): 10164-10175.
- [14] Shang R X, Zhuang Z X, Niu J Y, et al. Experimental study on the lower flammability limit of N $_2$ and CO $_2$ diluted H_2 /CO/air mixtures at high initial pressure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(1): 393-406.
- [15] Cui G, Yang C, Li Z L, et al. Experimental study and theoretical calculation of flammability limits of methane/air mixture at elevated temperatures and pressures [J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 41: 252-258.
- [16] Schroder V, Molnarne M. Flammability of gas mixtures. part 1: fire potential [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 121: 37-44.
- [17] Duan X B, Li Y Y, Liu Y Q, et al. Dilution gas and hydrogen enrichment on the laminar flame speed and flame structure of the methane/air mixture [J]. *Fuel*, 2020, 281: 118794.
- [18] Boushaki T, Dhué Y, Selle L, et al. Effects of hydrogen and steam addition on laminar burning velocity of methane-air premixed flame: experimental and numerical analysis [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, 37(11): 9412-9422.
- [19] Li P, Liu Z, Li M, et al. Experimental study on the flammability limits of natural gas/air mixtures at elevated pressures and temperatures [J]. *Fuel*, 2019, 256: 115950.