

密闭容器内氢气-甲烷-空气的爆炸特性

梅亮,郭进,黄时凯,王金贵

(福州大学环境与安全工程学院,福建福州350116)

摘要:为了氢气-甲烷混合燃料的安全使用,利用内径和长度皆为300mm的圆柱形密闭容器进行爆炸实验,研究了掺氢比($X_{H_2}=0\sim 100\%$)和当量比($\Phi=0.6\sim 1.4$)对火焰演化和爆炸压力特性的影响,并采用CHEMKIN软件分析了氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度及其敏感性。结果表明,在当量比(Φ)不变的情况下,随着掺氢比(X_{H_2})的增加,最大爆炸压力(p_{max})、最大压力上升速率($(dp/dt)_{max}$)、爆炸指数(K_g)以及层流燃烧速度增大,到达最大压力和最大压力上升速率的时间(t_a 和 t_b)逐渐缩短。点火后,火焰表面由最初的较为光滑,逐步形成蜂窝状的火焰晶格结构。在相同当量比(Φ)下,随着掺氢比(X_{H_2})的增加,从点火到爆炸结束的时间大幅缩短,且在同一时刻,火焰半径增大,火焰表面皱褶增多。反应敏感性计算结果表明,基元反应 $H+O_2 \rightleftharpoons O+OH$ (R38)和 $H+CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$ (R52)对层流燃烧速度的影响最大;关键自由基($H\cdot, O\cdot, OH\cdot$)的最大摩尔分数与层流燃烧速度存在正相关的关系,且掺氢比(X_{H_2})的增加,使得关键自由基的最大摩尔分数显著增大;基元反应R38和 $OH+H_2 \rightleftharpoons H+H_2O$ (R84)是影响关键自由基生成速率(ROP)的主要反应。

关键词:掺氢甲烷;爆炸压力;火焰;层流燃烧速度;化学动力学分析

中图分类号:TJ5;TK123

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2024186

0 引言

氢气作为可再生资源,无毒无害,燃烧产物为水,是极具潜能的清洁能源^[1-2],然而氢气低密度和点火能量低的特点^[3-4],导致其储存和运输的安全性无法得到保障。而以甲烷为主要成分的天然气具有安全性和经济性高等优势,但其燃烧会产生CO₂,加剧温室效应^[5]。将氢气掺混入甲烷中,可以提高甲烷的燃烧性能,减少CO₂的排放^[6-7],降低氢气储运的风险。因此以氢气-甲烷混合燃料作为清洁能源取代传统能源具有极大优势。

但氢气易燃易爆的特性,导致氢气-甲烷混合燃料的安全利用问题仍无法忽视。为了更好探索氢气-甲

收稿日期:2024-07-10;修回日期:2024-08-10

网络出版日期:2024-10-16

基金项目:福建省自然科学基金(2020J01505)

作者简介:梅亮(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料爆炸效应与安全防护研究。e-mail:2319406048@qq.com

通信联系人:王金贵(1987-),男,博士,副教授,主要从事含能材料爆炸效应与安全防护研究。e-mail:wjgfzu@126.com

引用本文:梅亮,郭进,黄时凯,等.密闭容器内氢气-甲烷-空气的爆炸特性[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024186.

MEI Liang, GUO Jin, HUANG Shi-kai, et al. Experimental and Numerical study on the Explosion Characteristics of Hydrogen-Methane-Air in a Closed Vessel [J].

Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024186.

的球形密闭容器中进行氢气-甲烷-空气混合气体爆炸实验, 结果表明, 对于相同 Φ , p_{\max} 、 $(dp/dt)_{\max}$ 、 K_G 随 X_{CH_4} 的增大而减小, 到达最大压力和最大压力上升速率的时间随 X_{CH_4} 的增大而增大。同时学者们也对氢气-甲烷-空气混合气体的层流燃烧速度展开了研究^[13-17], 结果表明, 层流燃烧速度会随着 X_{H_2} 的增加而显著上升。

对掺氢甲烷, 学者们还通过 FLACS、CFD、Fluent 等软件对氢气-甲烷-空气混合气体的爆炸压力(p)、 p_{\max} 、 K_G 以及层流燃烧速度等进行了仿真研究^[18-23]。此外 CHEMKIN 软件也被应用于氢气-甲烷-空气混合气体的化学动力学研究, Liang 等^[24]利用 FFCM-1.0 机制研究表明, 无论 X_{H_2} 和 Φ 如何变化, 促进层流燃烧速度的主要基元反应始终为 R3 ($\text{O} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{OH}$), 而 R15 ($\text{H} + \text{O}_2 (+\text{M}) = \text{HO}_2 (+\text{M})$) 和 R52 ($\text{CH}_3 + \text{H} (+\text{M}) = \text{CH}_4 (+\text{M})$) 始终起主要的抑制作用。同时 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 对层流燃烧速度的影响最大, 当氢气浓度较高时, $\text{H}\cdot$ 总是占主导地位。Hao 等^[25]通过 GRI Mech 3.0 和 USC Mech 2.0 研究表明, 随着 X_{H_2} 由 0% 上升到 2%, 影响 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 的基元反应敏感性变化趋势相同, 其中 R99 ($\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$) 在不同 X_{CH_4} (7%, 9.5%, 11%) 下对 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 生成速率的影响相反, 而 R3 则对爆炸过程中 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 的敏感性和生成速率影响较大。Li 等^[26]利用 GRI Mech 3.0 对较小 X_{H_2} (0~25%) 模拟得知, X_{H_2} 的增大, 对 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 的最大和最终摩尔分数影响较小, 但会大幅缩短反应时间, 且 R156 ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{CH}_2\text{O}$) 和 R155 ($\text{CH}_3 + \text{O}_2 = \text{O} + \text{CH}_3\text{O}$) 会促进 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 的生成, 而 R158 ($2\text{CH}_3 (+\text{M}) = \text{C}_2\text{H}_6 (+\text{M})$) 则起抑制作用。Dong 等^[27]同样基于 GRI Mech 3.0 进行模拟发现, $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 主要由基元反应 R84 ($\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$) 和 R38 ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$) 生成, 且当 X_{H_2} 上升时, $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 的生成速率显著提升。

综上可知, 现有研究大多在较小范围的 X_{H_2} 或 Φ 下对氢气-甲烷-空气混合气体在爆炸压力和火焰图像等宏观特性方面进行研究, 而将氢气-甲烷-空气混合气体在大范围 X_{H_2} 和 Φ 条件下的爆炸压力、火焰演化、层流燃烧速度以及化学动力学分析等相结合的研究较少。为此, 本研究针对不同 X_{H_2} (0~100%) 和 Φ (0.6~1.4) 下的氢气-甲烷-空气预混气体的爆炸压力特性和火焰演变展开研究分析。同时为了研究不同基元反应和自由基对氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度及其敏感性的影响, 利用 CHEMKIN PRO 19.0 通过

GRI Mech 3.0 对氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度及其敏感性进行分析, 从而确定主要基元反应和关键自由基($\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$)对层流燃烧速度的影响, 并对影响 $\text{OH}\cdot$ 、 $\text{H}\cdot$ 、 $\text{O}\cdot$ 生成速率的主要基元反应进行了分析。

1 实验部分

实验主要在不同当量比($\Phi=0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$) 和不同掺氢比($X_{\text{H}_2}=0, 20\%, 40\%, 60\%, 70\%, 80\%, 90\%, 100\%$) 的条件下进行, 当量比 Φ 的定义如式(1)所示:

$$\Phi = \frac{(F/A)_{\text{Actual}}}{(F/A)_{\text{Stoich}}} \quad (1)$$

式中, F 和 A 分别为混合系统中燃料和空气的体积分数, $(F/A)_{\text{Actual}}$ 代表实际燃料与空气的比例, $(F/A)_{\text{Stoich}}$ 代表理论状态下混合系统完全燃烧时燃料与空气的比例。掺氢比 X_{H_2} 的定义如式(2)所示:

$$X_{\text{H}_2} = \frac{V_{\text{H}_2}}{V_{\text{H}_2} + V_{\text{CH}_4}} \quad (2)$$

式中, V_{H_2} 为氢气的体积分数, V_{CH_4} 代表甲烷的体积分数。

1.1 实验气体与装置

实验气体: 氢气与甲烷, 均为 99.999%, 福州新航工业气体有限公司。

实验装置由圆柱形密闭容器、数采系统、点火系统、配气系统、拍摄系统、纹影系统、同步控制系统构成, 如图 1 所示。实验在内径和长度皆为 300 mm 的圆柱形密闭容器内进行, 容器两端皆使用 $\Phi 300 \text{ mm} \times 60 \text{ mm}$

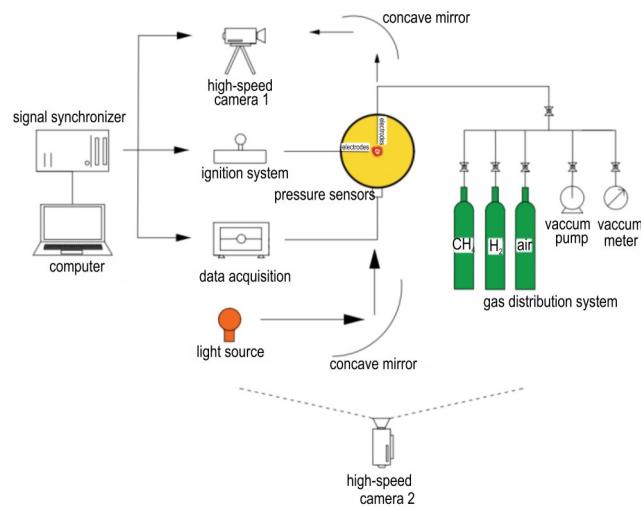


图 1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

的圆形石英玻璃密封,为拍摄火焰纹影提供观测窗口,同时利用高速摄像机进行拍摄,频率为2000 Hz。数据采集仪采样频率为10 kHz。点火采用15 kV脉冲电源,点火能量为500 mJ,点火位置在容器中心。容器底部中心处安装量程为0~1000 kPa的压阻式压力传感器测压。

1.2 实验步骤

实验初始温度为298 K,初始压力为100 kPa,根据道尔顿分压定律^[28]配置所需 X_{H_2} (0~100%)和 Φ (0.6~1.4)下的氢气-甲烷-空气混合物,静置20分钟,使氢气、甲烷和空气均匀混合,由同步控制器同步触发点火、拍摄和纹影系统以及压力数据存储记录仪,所有实验皆重复2次,实验结果取2次实验的平均值。每次实验完成后至少抽4次真空,以清除爆炸产物。

1.3 层流燃烧速度及其敏感性数值模拟

利用CHEMKIN PRO 19.0通过GRI Mech 3.0对氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度及其敏感性进行了分析。为确保结果的准确性,求解梯度和求解曲率均设置为0.01,允许的最大网格节点数设置为2500,计算域上游和下游位置分别设定为0 cm和

0.3 cm,预混燃气质量流量的特征值设置为0.04 g/(cm²·s),同时初始温度和初始压力的设定值与实验工况保持一致。

2 结果与讨论

2.1 爆炸压力特性

实验所获取的氢气-甲烷-空气的压力-时间曲线如图2所示。图2中 t_A 和 t_B 分别表示到达 p_{\max} 和 $(dp/dt)_{\max}$ 所需的时间。

氢气-甲烷-空气在不同 Φ 和不同 X_{H_2} 下的 p_{\max} 和 $(dp/dt)_{\max}$ 如图3所示。图3a和3c表明,在 Φ 不变的情况下, p_{\max} 和 $(dp/dt)_{\max}$ 随着混合气体中 X_{H_2} 的增加而增大,且在 $\Phi=1.4$, $X_{\text{H}_2}=100\%$ 时达到最大值,这与Liu等^[12]的实验结论相似。这是由于随着 X_{H_2} 的增大,化学反应逐步由甲烷和氧气反应主导,转变为以氢气与氧气的反应为主导,从而使得爆炸反应更为剧烈。同时随着 Φ 的增加,可燃物含量逐渐增多,可供参与燃烧反应的可燃物分子数量增加,释放的能量随之增多,从而导致 p_{\max} 和 $(dp/dt)_{\max}$ 增大。且在 $\Phi=1.4$ 时, p_{\max}

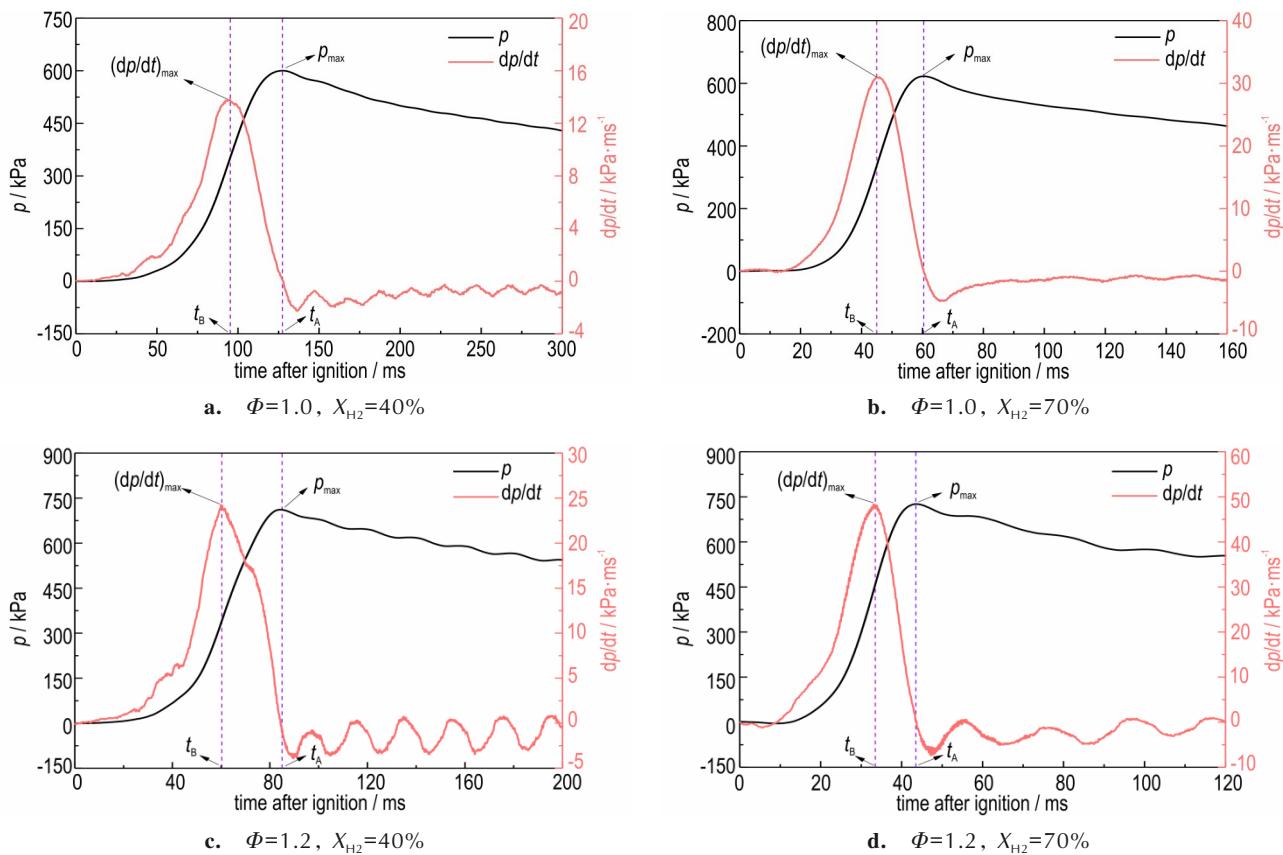


图2 氢气-甲烷-空气的压力-时间曲线

Fig.2 Pressure-time curve of $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$

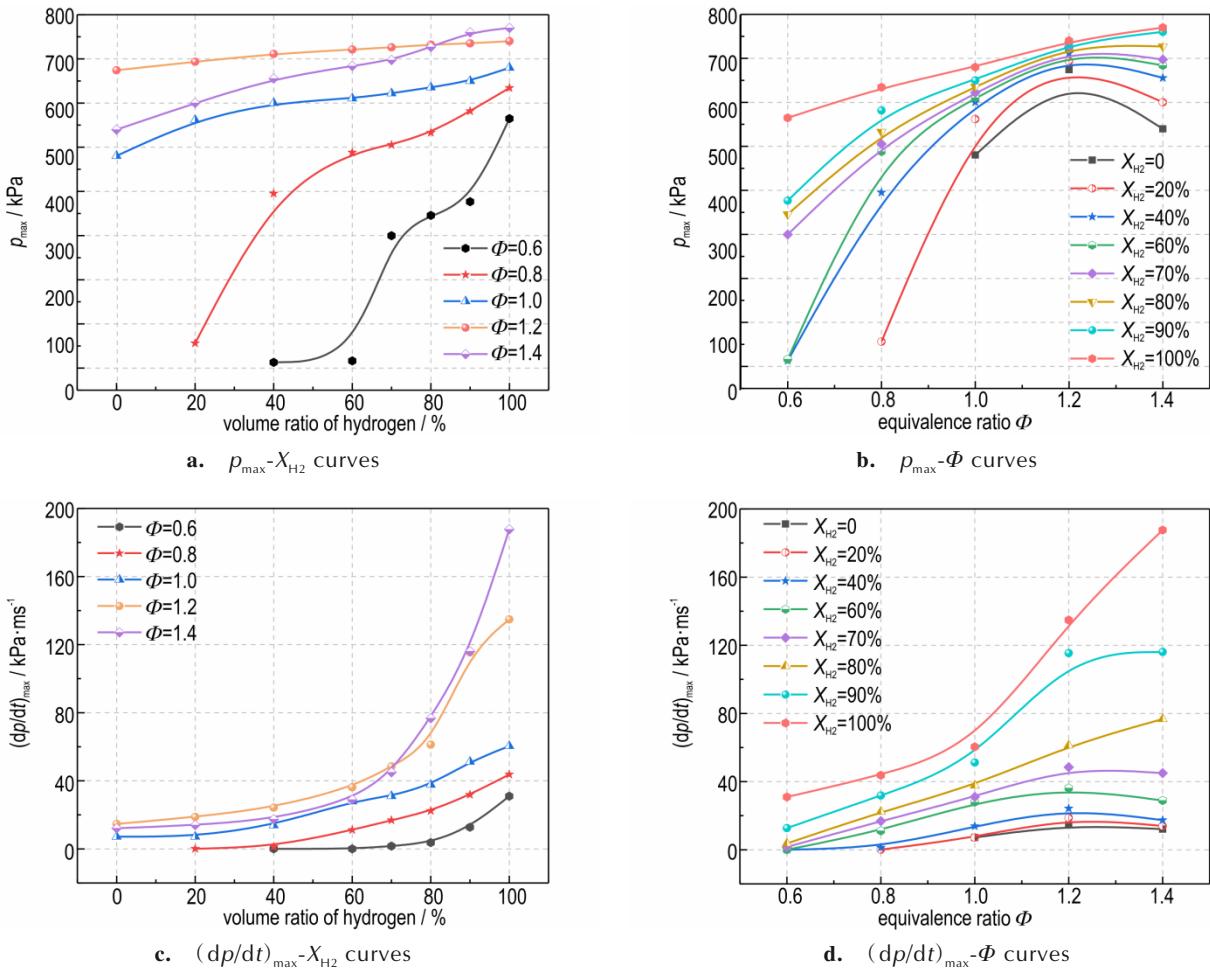


图3 氢气-甲烷-空气预混气体的 p_{max} 和 $(dp/dt)_{max}$

Fig. 3 p_{max} and $(dp/dt)_{max}$ of H_2 -CH₄-air mixture

和 $(dp/dt)_{max}$ 达到峰值, 这是由于反应的中间产物和自由基的生成与消耗达到最优平衡, 促进了燃烧反应的快速进行, 使得能量释放最大化, 导致 p_{max} 和 $(dp/dt)_{max}$ 达到峰值。

由图 3b 可知, 随着 Φ 的增加, 当 X_{H_2} 不超过 80% 时, p_{max} 呈先增大后减少的趋势, X_{H_2} 为 90%、100% 时, p_{max} 随着 Φ 的增加而增大。图 3d 表明, 在 $0 < X_{H_2} \leq 70\%$ 时, $(dp/dt)_{max}$ 随着 Φ 的增加同样呈先增大后减少的趋势, 这是因为 Φ 增加初期, 燃料与氧气的接触更加充分, 致使更多燃料分子与氧气分子反应, 释放更多能量, 从而使 p_{max} 增大。而 Φ 过大时, 混合气中燃料量过多, 氧气量相对不足, 导致燃料无法完全燃烧, 减少了能量的释放, 使 p_{max} 相对降低。而当 X_{H_2} 为 80%、90%、100% 时, $(dp/dt)_{max}$ 则随着 Φ 的增大而增加, 这是由于氢气的燃烧反应活性远高于甲烷, 当 X_{H_2} 过高时, 混合气的整体反应活性提高, 随着 Φ 增加, 大量燃料分子参与反应, 使得反应速率加快, 在短时间内释放出大

量的热量和气体产物, 导致 p_{max} 迅速上升。

由图 3c 可知, 随着 X_{H_2} 的增加, 可将氢气-甲烷-空气爆炸大致分为三个阶段。第一阶段, 即 $0 < X_{H_2} < 40\%$ 时, 由于氢气的掺入, $(dp/dt)_{max}$ 增大, 但因混合气中氢气含量较低, 致使增长速率较慢。第二阶段, 在 $40\% < X_{H_2} < 80\%$ 范围内, 甲烷和氢气的质量比相当, $(dp/dt)_{max}$ 的增长幅度较于第一阶段略有提升。第三阶段, 当 $80\% < X_{H_2} < 100\%$ 时, 此时混合气中氢气比例高, 反应是由氢气与氧气反应主导, 从而使得 $(dp/dt)_{max}$ 大幅度上升。

在不同 Φ 和 X_{H_2} 下氢气-甲烷-空气混合气体到达 p_{max} 和 $(dp/dt)_{max}$ 的时间 (t_A 和 t_B) 的变化趋势如图 4 所示。图 4 结果表明, 在 Φ 不变下, t_A 和 t_B 随 X_{H_2} 的增加而减小, 且 t_A 和 t_B 在氢气含量较低时, 随着 X_{H_2} 的增加, 缩短幅度较大。这是由于随着 X_{H_2} 的增加, 氢气-甲烷-空气混合气体中氢气的比例逐步上升, 从而促使混合气体中氢原子和氧原子的相互扩散速率加快, 致使氢、氧

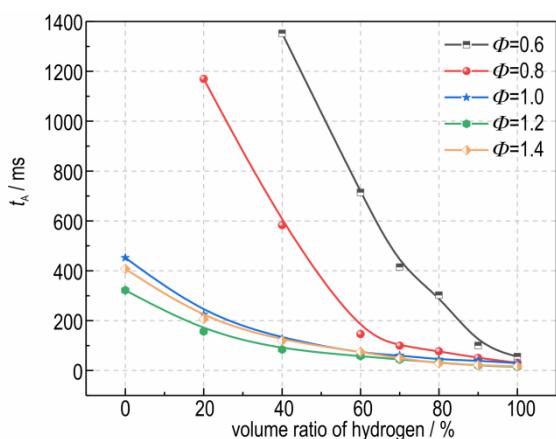
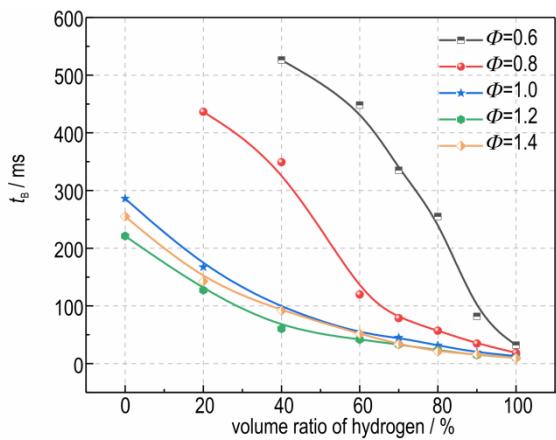
a. time to reach p_{\max} for $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$ mixturesb. time to reach $(dp/dt)_{\max}$ for $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$ mixtures

图4 在不同 Φ 和 X_{H_2} 下氢气-甲烷-空气预混气体到达 p_{\max} 和 $(dp/dt)_{\max}$ 的时间

Fig.4 Duration to reach p_{\max} and $(dp/dt)_{\max}$ for $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$ mixture at different Φ and X_{H_2}

原子迅速相遇并发生化学反应,加快了反应进程。同时由于反应进程加快,可燃物和氧气的消耗速率大幅增加,致使反应所需时间得以大幅缩短,从而更快达到 p_{\max} 。

爆炸指数(K_G)是用于评价气体爆炸强度的重要参数。图5展示了氢气-甲烷-空气混合气体在不同当量比和掺氢比下的爆炸指数(K_G)。通过对比图3c和图5可知,不同 Φ 和 X_{H_2} 下 K_G 的变化规律与 $(dp/dt)_{\max}$ 完全一致。

NFPA 68^[29]将 K_G 分为低危险等级($K_G < 20 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),中危险等级($20 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1} \leq K_G < 30 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)以及高危险等级($K_G \geq 30 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)三个防爆等级。由图5可知,在 Φ 不变的情况下, K_G 随着 X_{H_2} 的增加而增大。当 $\Phi \leq 1.0$ 时, K_G 皆小于 $20 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,处于低危险等级;当 X_{H_2} 达到80%时, $\Phi=1.4$ 的危险等级由低上

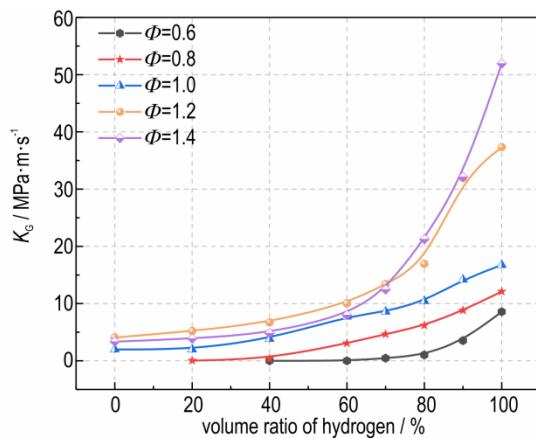


图5 氢气-甲烷-空气混合气体的爆炸指数

Fig.5 Explosion index of $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$ mixture

升到了中危险等级;在 $X_{\text{H}_2} \geq 90\%$ 时, $\Phi=1.2, 1.4$ 的 K_G 皆超过了 $30 \text{ MPa}\cdot\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,达到了高危险等级。由此可知,氢气含量的增加会增大氢气-甲烷-空气混合气体爆炸风险。

2.2 火焰传播及微观结构

$\Phi=1.0$ 和1.2的氢气-甲烷-空气混合气体的火焰图像如图6所示。点火后,火焰表面由最初的较为光滑,逐渐形成蜂窝状的火焰晶格结构。这是由于随着氢气-甲烷-空气混合气体的燃烧,反应进程逐渐加快,火焰锋面的大小和形态出现不规则变化,最终导致火焰表面分裂,形成大量小细胞,使得火焰逐步形成细胞状火焰。在相同 Φ 下,随着 X_{H_2} 的增加,从点火到爆炸结束的时间大幅缩短,且在同一时刻,火焰半径增大,火焰表面裂纹逐渐增多。

$\Phi=1.2$ 时,不同 X_{H_2} 的反应时间最短,火焰纹影结构的变化速率最快,这是由于此时的可燃物和氧气浓度处于最佳浓度,反应进程加快,增加了火焰锋面的不稳定性。由图6可知,在 $\Phi=1.2, X_{\text{H}_2}=20\%$ 的情况下,球形火焰0~50 ms内相对光滑,在50 ms左右到达壁面,大约60 ms时出现少量裂纹及褶皱,60~85 ms内,以容器壁为界逐渐形成蜂窝状的火焰晶格结构,火焰表面的褶皱和起伏大幅增大。这是由于热扩散使得热量从温度较高的火焰中心向温度较低的周边扩散,导致火焰锋面存在温度梯度、热传导不均匀。且氢气、甲烷等燃料与氧气扩散速率不同,影响了火焰锋面的物质分布,使得火焰锋面上不同区域燃料富集程度出现差异。且由于热扩散速率与物质扩散速率不匹配,导致扰动加剧,进一步增大了火焰锋面上的温度和浓度分布的不均匀性,使得火焰锋面开始出现局部的凸起和凹陷。凸起部分温度较高,燃料消耗相对较慢,而凹

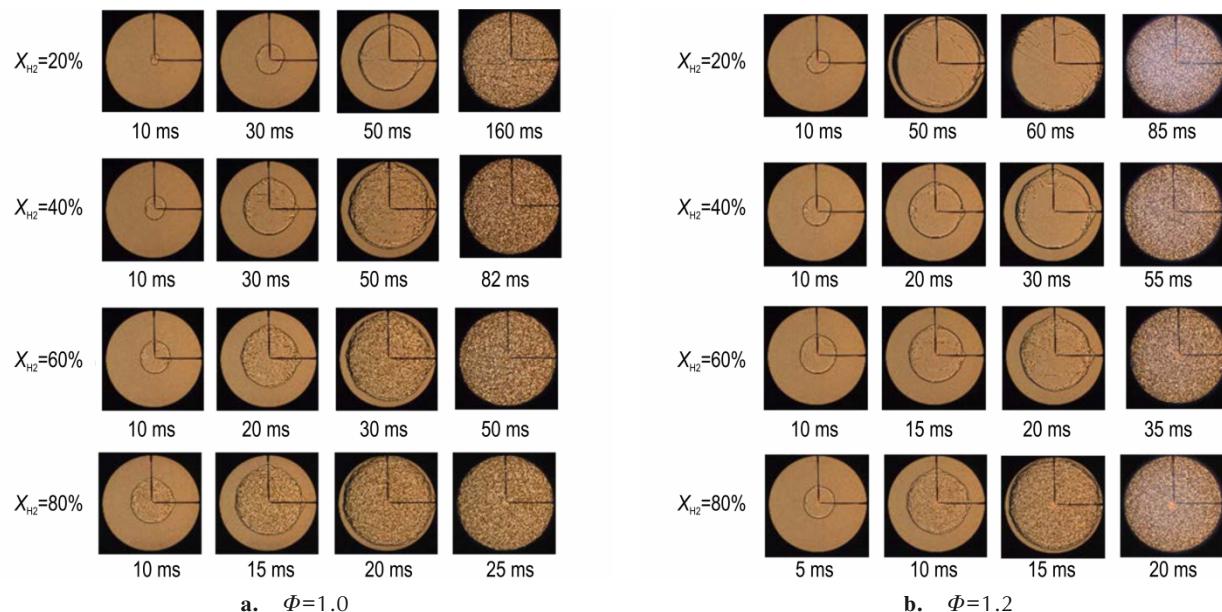


图 6 氢气-甲烷-空气预混气体的火焰图像

Fig.6 Flame images of $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$ mixture

陷部分温度较低, 燃料消耗相对较快。这些凸起和凹陷逐渐连接和合并, 最终形成了类似于蜂窝状的火焰晶格结构。

2.3 层流燃烧速度

研究表明, 层流燃烧速度不仅与 p_{\max} 、 $(dp/dt)_{\max}$ 相关, 也是分析爆炸过程中化学动力学的重要指标, 且爆炸过程是因活性基团之间的相互作用才得以顺利进行^[30-31]。因此为了探究掺氢甲烷的爆炸特性, 运用 CHEMKIN PRO 19.0 软件, 通过 GRI Mech 3.0, 对氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度进行了模拟。

由图 3 和图 7 对比可知, 层流燃烧速度随 Φ 和 X_{H_2} 增加的变化趋势与 p_{\max} 、 $(dp/dt)_{\max}$ 相似。由图 7a 可

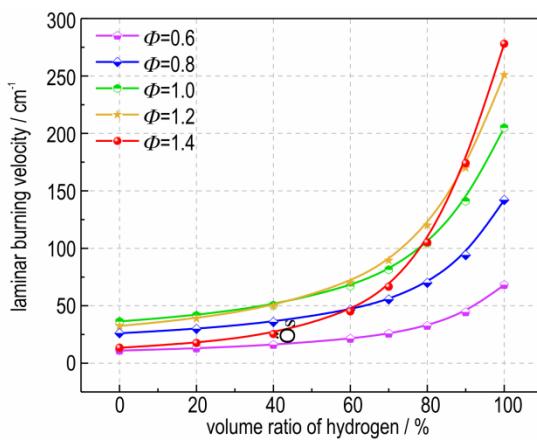
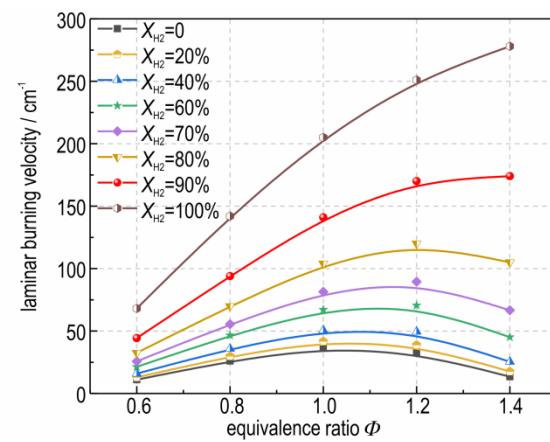
a. trends in laminar burning velocity as X_{H_2}

图 7 氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度

Fig.7 Laminar burning velocity of $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$ mixture

知, 在 Φ 不变的情况下, 层流燃烧速度随着 X_{H_2} 的增加而增大, 且可以将层流燃烧速度划分为和 $(dp/dt)_{\max}$ 相同的三个阶段。即第一阶段, 当 $0 < X_{\text{H}_2} < 40\%$ 时, 由于氢气的掺入, 层流燃烧速度得以上升, 但又因混合气体中氢气的含量较低, 致使增长速率较慢。第二阶段, 在 $40\% < X_{\text{H}_2} < 80\%$ 范围内, 甲烷和氢气的混合比例相近, 层流燃烧速度的增长幅度较于第一阶段略有提升。第三阶段, 当 $80\% < X_{\text{H}_2} < 100\%$ 时, 此时混合气体中氢气的比例较高, 由氢气的化学性质占主导, 从而使得层流燃烧速度大幅度上升。

图 7b 表明, 当 $X_{\text{H}_2} \leq 80\%$ 时, 随着 Φ 的增加, 层流燃烧速度呈先增大后减少的趋势, 当 $X_{\text{H}_2} = 90\%, 100\%$

b. trends in laminar burning velocity as Φ

时,层流燃烧速度随 Φ 的增加而增大,再次证明了层流燃烧速度与 p_{\max} 、 $(dp/dt)_{\max}$ 具有相关性。Huang 等^[17]的实验结果表明,层流燃烧速度会随 X_{H_2} 的增加而增大,且当 X_{H_2} 不超过 80% 时,层流燃烧速度随 Φ 的增加呈先增大后减少的趋势,当 $X_{\text{H}_2}=100\%$ 时,层流燃烧速度随 Φ 的增加而增大。与本研究氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度随 Φ 和 X_{H_2} 变化的模拟结果基本一致。

2.4 敏感性分析

通过CHEMKIN对不同 Φ 和 X_{H_2} 下氢气-甲烷-空气

预混气体层流燃烧速度的敏感性系数进行了模拟,如图8所示。敏感性系数可以体现不同基元反应对层流燃烧速度的影响程度,即敏感性系数的绝对值越大,对层流燃烧速度的影响程度便越高。当敏感性系数为正时,该基元反应对层流燃烧速度起促进作用;相反,若敏感性系数为负数,则该基元反应会抑制层流燃烧速度的增加。为了研究不同基元反应对氢气-甲烷-空气预混气体层流燃烧速度的影响程度,图8分别对不同 Φ 和 X_{H_2} 下影响最大的十个基元反应进行了归纳整理,其中关键基元反应的反应方程如表1所示。

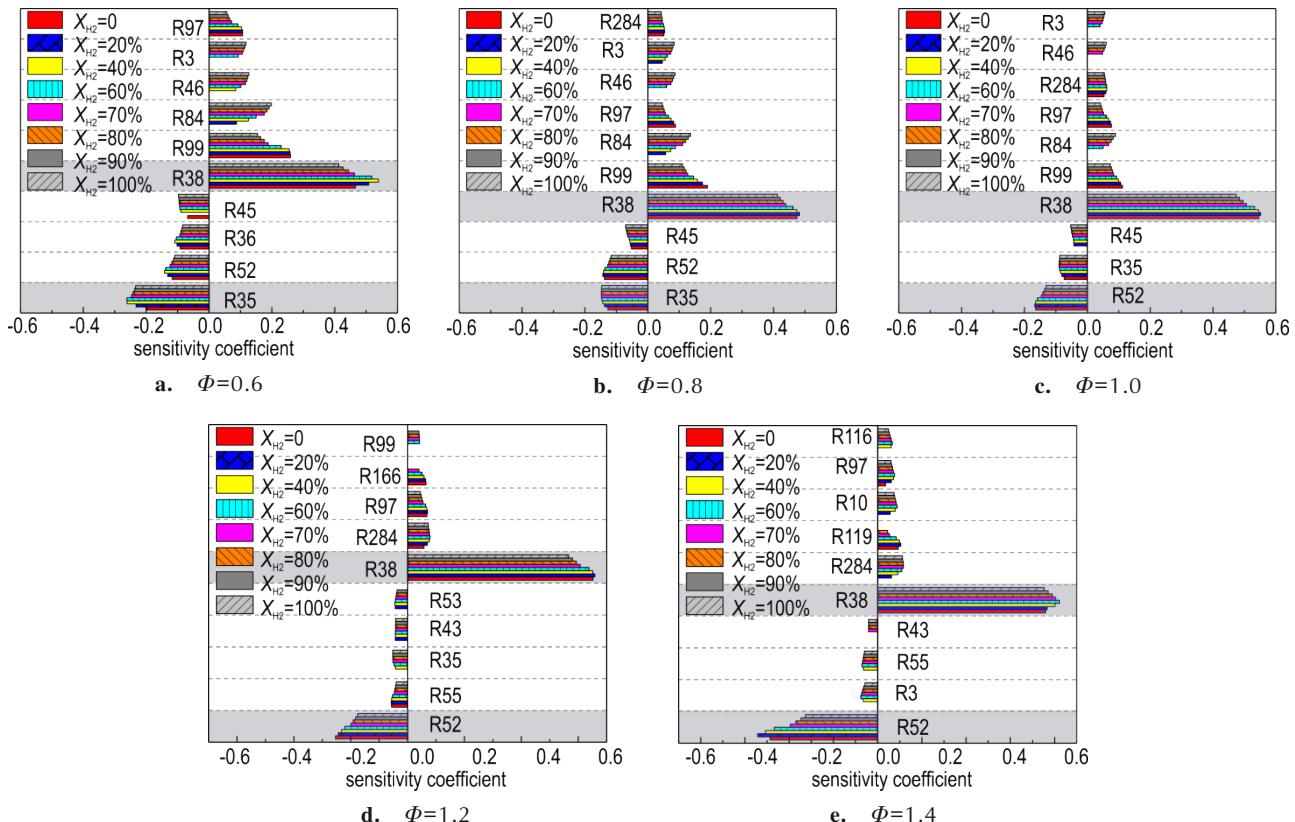


图8 氢气-甲烷-空气预混气体层流燃烧速度的敏感性系数

Fig.8 Sensitivity coefficients of laminar burning velocity of H₂-CH₄-air mixtures

由图 8a 可知, $\Phi=0.6$ 时, 对层流燃烧速度起促进作用的基元反应有: R3、R38、R46、R84、R97、R99; 抑制层流燃烧速度增加的基元反应为: R35、R36、R45、R52。图 8b~8c 表明, 当 $\Phi=0.8, 1.0$ 时, R36 对层流燃烧速度的抑制作用减小, 相反 R284 的促进作用增大。由图 8d 可知, 当 $\Phi=1.2$ 时, R3、R46、R84、R45 对层流燃烧速度的影响减小, R43、R53、R55、R166 的影响增大, 其中 R43、R53、R55 为促进层流燃烧速度增加, R166 则为抑制层流燃烧速度上升。而图 8e 表明, $\Phi=1.4$ 时, R53 和 R99 对层流燃烧速度的影响减小,

R10的促进作用增大,R3由原来的促进层流燃烧速度上升转变为对层流燃烧速度起抑制作用,这是由于随着 Φ 的增加,氧原子的含量逐渐降低,导致反应逆向进行。

此外,无论 Φ 和 X_{H_2} 如何变化,基元反应R38的敏感性系数皆为正且绝对值最大,即对层流燃烧速度的促进作用最强。这是由于R38是 H^+ 与 O_2 发生反应,使得 O_2 转化为大量的 O^- 和 OH^- ,从而大幅促进了层流燃烧速度的上升。由图8a可知, $\Phi=0.6$ 时,基元反应R35的负敏感性系数绝对值最大,即对层流燃烧速

度的抑制作用最强。图 8b 表明, 当 $\Phi=0.8$ 时, 负敏感性系数绝对值最大的基元反应由 R35 转变为 R52, 且由图 8c~8e 可知, 随着当量比的增加, R52 负敏感性系数绝对值远大于其他基元反应。这是由于 R52 中 H^+ 与 $CH_3(+M)$ 自由基(其中 M 为第三体, 即 M 通过与自由基接触促进反应, 但本身不参与化学反应^[32])反应生成 $CH_4(+M)$, 促使反应性较强的 $H\cdot$ 转化为了反应物质 CH_4 , 从而抑制层流燃烧速度的增加。综上, 基元反应 R38 和 R52 对层流燃烧速度的影响最大。Berwal 等^[33]的研究也表明, R38 对层流燃烧速度的促进作用最强, R52 对层流燃烧速度的抑制作用最强, 且随着当量比的增加, R52 的抑制会变得更加明显。

2.5 关键自由基浓度及其生成速率

由表 1 可知, 对氢气-甲烷-空气预混气体层流燃烧速度影响较大的基元反应中皆存在关键自由基 ($OH\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O\cdot$) 的生成和消耗, 同时研究表明, 层流燃烧速度与关键自由基的最大摩尔分数之间存在正相关的关系^[34-37]。为了研究导致关键自由基 ($OH\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O\cdot$) 的生成和消耗的主要基元反应, 通过 CHEMKIN 对不同 Φ 和 X_{H_2} 下关键自由基 ($OH\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O\cdot$) 最大摩尔分数的变化趋势进行了模拟, 如图 9 所示。当 Φ 不

表 1 关键基元反应方程

Table 1 Key elementary reaction equations

Number	Reaction
R3	$O + H_2 \rightleftharpoons H + OH$
R10	$O + CH_3 \rightleftharpoons H + CH_2O$
R11	$O + CH_4 \rightleftharpoons OH + CH_3$
R35	$H + O_2 + H_2O \rightleftharpoons HO_2 + H_2O$
R36	$H + O_2 + N_2 \rightleftharpoons HO_2 + N_2$
R38	$H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$
R43	$H + OH + M \rightleftharpoons H_2O + M$
R45	$H + HO_2 \rightleftharpoons O_2 + H_2$
R46	$H + HO_2 \rightleftharpoons 2OH$
R52	$H + CH_3(+M) \rightleftharpoons CH_4(+M)$
R53	$H + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2$
R55	$H + HCO \rightleftharpoons H_2 + CO$
R84	$OH + H_2 \rightleftharpoons H + H_2O$
R97	$OH + CH_3 \rightleftharpoons CH_2(S) + H_2O$
R98	$OH + CH_4 \rightleftharpoons CH_3 + H_2O$
R99	$OH + CO \rightleftharpoons H + CO_2$
R119	$HO_2 + CH_3 \rightleftharpoons OH + CH_3O$
R166	$HCO + H_2O \rightleftharpoons H + CO + H_2O$
R284	$O + CH_3 = H + H_2 + CO$

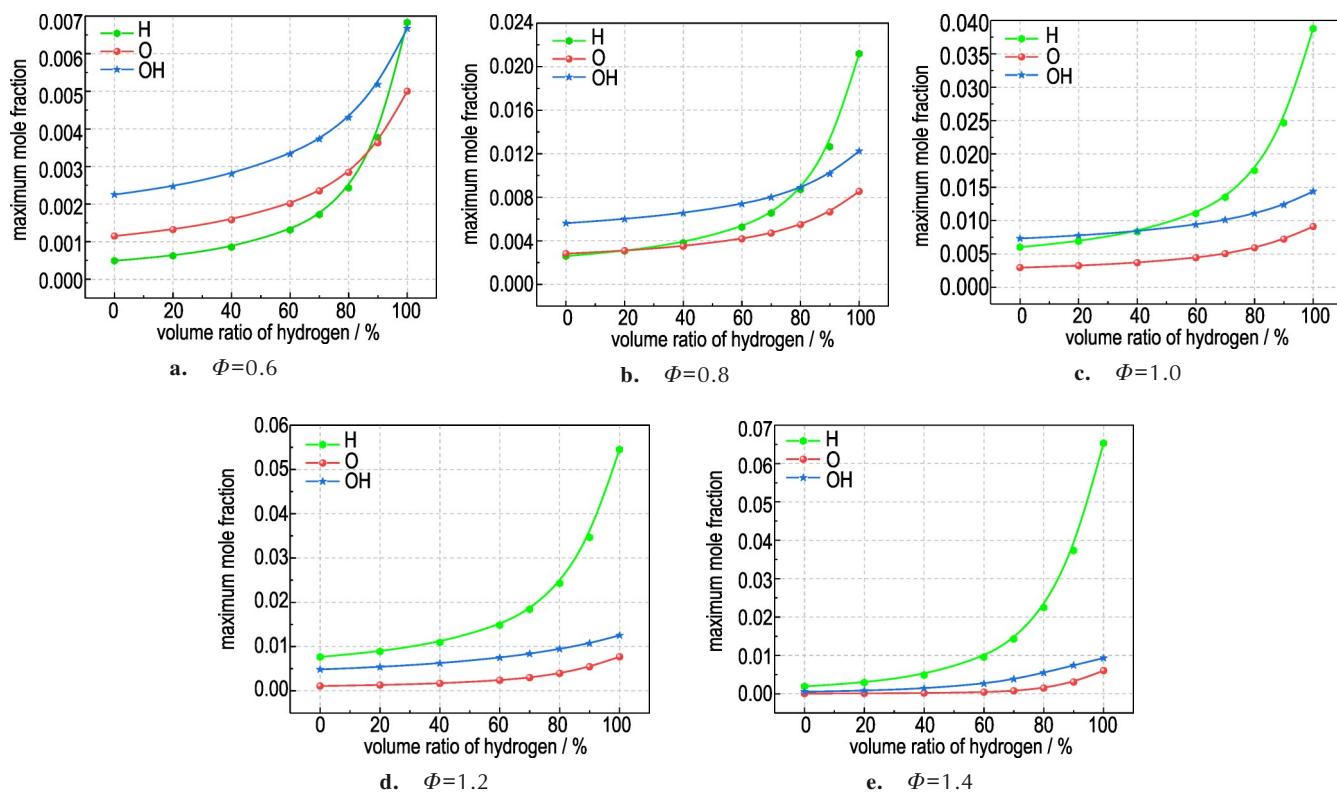


图 9 不同 Φ 和 X_{H_2} 下关键自由基的最大摩尔分数

Fig.9 Maximum molar fractions of key radicals at different Φ and X_{H_2}

变时,随 X_{H_2} 的增大,关键自由基($OH\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O\cdot$)的最大摩尔分数呈增的趋势。由此可见, X_{H_2} 的增加大幅提高了反应活性,促进了反应进程,这与层流燃烧速度的模拟结果相吻合。同时 $H\cdot$ 的最大摩尔分数在 $\Phi=1.4$, $X_{H_2}=100\%$ 时,达到峰值为 6.53×10^{-2} ,而 $OH\cdot$ 和 $O\cdot$ 则在 $\Phi=1.0$, $X_{H_2}=100\%$ 时,最大摩尔分数达到最高点,分别为 1.437×10^{-2} 和 9.1×10^{-3} 。

由图9可知,在相同 Φ 和 X_{H_2} 的条件下, $OH\cdot$ 的最大摩尔分数始终大于 $O\cdot$,而在 X_{H_2} 较大时, $H\cdot$ 的最大摩尔分数始终占据主导地位,与前人研究结果基本一致^[24]。图9(a)表明,当 $\Phi=0.6$ 时,在 X_{H_2} 不超过80%的情况下, $H\cdot$ 的最大摩尔分数最小;而当 $X_{H_2}=90\%$ 时, $H\cdot$ 的最大摩尔分数超过了 $O\cdot$;在 $X_{H_2}=100\%$ 时, $H\cdot$ 的最大摩尔分数达到了最高。而在 X_{H_2} 相同的条件下,随着 Φ 的增加, $H\cdot$ 的最大摩尔分数在三者中所占的比重逐渐加大。

由图9(d)、(e)可知,在 $\Phi=1.2$ 和 1.4 时, $H\cdot$ 的最大摩尔分数始终为三者中的最大值,三种自由基最大摩尔分数的大小关系变为: $H\cdot > OH\cdot > O\cdot$ 。由于 Φ 不变时,三种自由基的最大摩尔分数皆在 $X_{H_2}=100\%$ 时达到最大值,故当 $X_{H_2}=100\%$ 时, $\Phi=0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4$ 的三种自由基最大摩尔分数之和即为各自当量比下的最大值,且分别为: $1.85\times 10^{-2}, 4.198\times 10^{-2}, 6.227\times 10^{-2}, 7.471\times 10^{-2}, 8.064\times 10^{-2}$, 呈增大的趋势,其中 $\Phi=1.4$, $X_{H_2}=100\%$ 时,三种自由基的最大摩尔分数之和最大,与层流燃烧速度的分析结果相吻合。综上可知,关键自由基($OH\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O\cdot$)的最大摩尔分数与氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度随 Φ 和 X_{H_2} 的变化趋势基本一致,再次证明了层流燃烧速度与关键自由基的最大摩尔分数之间存在正相关的关系。

由图10(a)可知,促进 H 基 ROP 的基元反应为

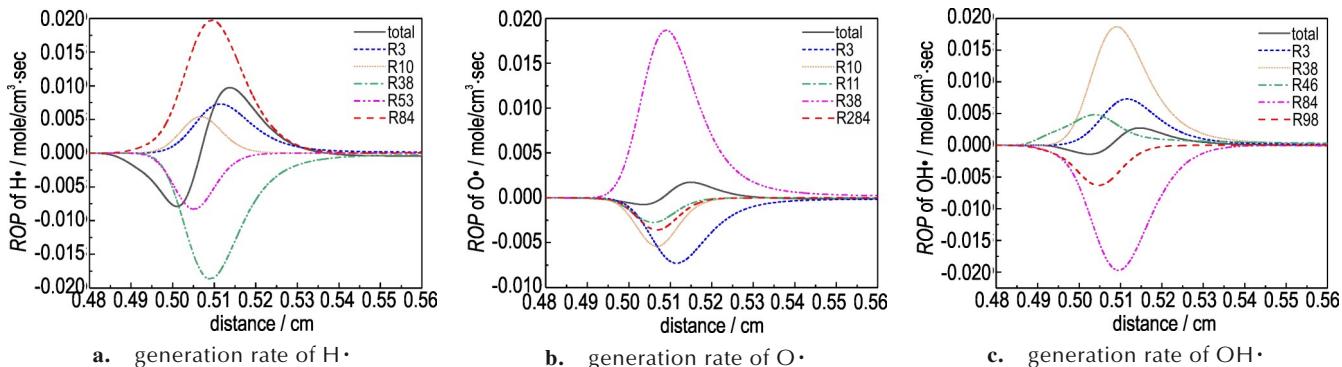


图10 关键自由基($H\cdot$ 、 $O\cdot$ 、 $OH\cdot$)的生成速率

Fig.10 Generation rate of key radicals ($H\cdot$, $O\cdot$, $OH\cdot$)

R3、R10 和 R84, 而 R38 和 R53 则对 $H\cdot$ 的 ROP 起抑制作用。其中,生成 $H\cdot$ 最快的基元反应为 R84, 最大 ROP 为 1.97×10^{-2} mole/cm³·s; 而 R38 为消耗 $H\cdot$ 最快的基元反应,消耗速率最快为 1.86×10^{-2} mole/cm³·s。图 10(b)表明,影响 $O\cdot ROP$ 的基元反应有 R3, R10, R11, R38, R284, 其中仅有 R38 对 $O\cdot$ 基 ROP 的起促进作用, ROP 最大为 1.86×10^{-2} mole/cm³·s, R3 则对 $O\cdot ROP$ 的抑制作用最强,消耗速率最快为 7.20×10^{-3} mole/cm³·s。如图 10(c)所示,R3, R38, R46 对 $OH\cdot$ 的 ROP 起促进作用,且 R38 的促进作用最强, ROP 最大为 1.86×10^{-2} mole/cm³·s, 而抑制 $OH\cdot$ 的 ROP 的基元反应为 R84 和 R98,且 R84 消耗 $OH\cdot$ 最快,消耗速率最快为 1.97×10^{-2} mole/cm³·s。

综上可知,生成 $O\cdot$ 和 $OH\cdot$ 最快的基元反应皆为 R38,而此反应则对 $H\cdot$ 的消耗最大,同样,基元反应 R84 生成 $H\cdot$ 最快,但对 $OH\cdot$ 的消耗最大。Sun 等^[38]也得出 R38 和 R84 是影响关键自由基($OH\cdot$ 、 $H\cdot$ 、 $O\cdot$)生成速率的主要反应的结论。

3 结论

利用内径和长度皆为 300mm 的圆柱形密闭容器,研究了不同 Φ (0.6~1.4)和不同 X_{H_2} (0~100%)下氢气-甲烷-空气预混气体的爆炸特性,同时运用 CHEMKIN 软件对氢气-甲烷-空气预混气体的层流燃烧速度及其敏感性和关键自由基进行了分析,得出以下结论:

(1) 当 X_{H_2} 不超过 80% 时,随着 Φ 的增加, p_{max} 呈先增大后减少的趋势, X_{H_2} 为 90%、100% 时, p_{max} 随着 Φ 的增加而增大。在 $X_{H_2}\leq 70\%$ 时,(dp/dt)_{max}同样随着 Φ 的增加呈先增大后减少的趋势,而当 X_{H_2} 为 80%、90%、100% 时,(dp/dt)_{max}则随着 Φ 的增大而增加。 t_A

和 t_b 随 X_{H_2} 的增加而缩短。可见氢气的掺入,提高了预混气体的反应速率和爆炸强度。

(2)在相同 Φ 和 X_{H_2} 下,随着反应时间的增长,火焰表面逐步形成蜂窝状的火焰晶格结构。在相同 Φ 下,随着 X_{H_2} 的增大,火焰传播速度加快,且在同一时刻,火焰半径增加,火焰表面裂纹逐渐增多。

(3) $X_{H_2} \leq 80\%$ 时,随着 Φ 的增加,层流燃烧速度呈先增大后减少的趋势,当 $X_{H_2}=90\%, 100\%$ 时,层流燃烧速度随 Φ 的增加而增大。其变化趋势与 p_{max} 、 $(dp/dt)_{max}$ 相似,证明了两者具有相关性。层流燃烧速度的敏感性分析表明,基元反应R38对层流燃烧速度的促进作用最大,R52的抑制作用最强。

(4)当 Φ 不变时,关键自由基($OH\cdot, H\cdot, O\cdot$)的最大摩尔分数随 X_{H_2} 的增加而增大,且在 X_{H_2} 较大时, $H\cdot$ 的最大摩尔分数则始终占据主导地位,在 $\Phi=1.4, X_{H_2}=100\%$ 时,三种自由基的最大摩尔分数之和最大,与层流燃烧速度随 Φ 和 X_{H_2} 的变化趋势基本一致,证明了层流燃烧速度与关键自由基的最大摩尔分数之间存在正相关的关系。基元反应R38和R84是影响关键自由基($OH\cdot, H\cdot, O\cdot$)ROP的主要反应。

参考文献:

- [1] LEE J E, JEON K J, SHOW P L, et al. Mini review on H₂ production from electrochemical water splitting according to special nanostructured morphology of electrocatalysts [J]. *Fuel*, 2022, 308: 122048.
- [2] GÜRBÜZ H, AKÇAY H, ALDEMİR M, et al. The effect of euro diesel-hydrogen dual fuel combustion on performance and environmental-economic indicators in a small UAV turbojet engine[J]. *Fuel*, 2021, 306: 121735.
- [3] RUDY W, DABKOWSKI A, TEODORCZYK A. Experimental and numerical study on spontaneous ignition of hydrogen and hydrogen-methane jets in air [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2014, 39(35): 20388–20395.
- [4] ZENG Q, DUAN Q, LI P, et al. An experimental study of the effect of 2.5% methane addition on self-ignition and flame propagation during high-pressure hydrogen release through a tube [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(4): 3381–3390.
- [5] 李孝斌,崔沥巍,张瑞杰,等.甲烷爆炸初期关键自由基化学发光与爆炸压力的耦合关系分析[J].含能材料,2020,28(8):779–785.
LI Xiao-bin, CUI Li-wei, ZHANG Rui-jie, et al. Analysis of Coupling Relationship Between Critical Free Radical and Explosion Pressure in the Initial Stage of Methane Explosion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 779–785.
- [6] BYSVEEN M. Engine characteristics of emissions and performance using mixtures of natural gas and hydrogen[J]. *Energy*, 2007, 32(4): 482–489.
- [7] LI H, KARIM G A. Exhaust emissions from an SI engine operating on gaseous fuel mixtures containing hydrogen [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2005, 30(13–14): 1491–1499.
- [8] 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.
- [9] EMAMI S D, RAJABI M, HASSAN C R C, et al. Experimental study on premixed hydrogen/air and hydrogen-methane/air mixtures explosion in 90 degree bend pipeline[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2013, 38(32): 14115–14120.
- [10] ZHENG K, SONG C, SONG Z, et al. Experimental study on the explosion behavior of nonuniform hydrogen/methane/air mixtures in a duct[J]. *Fuel*, 2024, 368: 131655.
- [11] LI Y, BI M, LI B, et al. Effects of hydrogen and initial pressure on flame characteristics and explosion pressure of methane/hydrogen fuels[J]. *Fuel*, 2018, 233: 269–282.
- [12] LIU L, LUO Z, SU B, et al. Study on the explosion characteristics and flame propagation of hydrogen-methane-air mixtures in a closed vessel[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2024, 87: 105224.
- [13] MARWAAN A L K, YANG J, TOMLIN A S, et al. Laminar burning velocities and Markstein numbers for pure hydrogen and methane/hydrogen/air mixtures at elevated pressures [J]. *Fuel*, 2023, 354: 129331.
- [14] FAIRWEATHER M, ORMSBY M P, SHEPPARD C G W, et al. Turbulent burning rates of methane and methane-hydrogen mixtures[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(4): 780–790.
- [15] HALTER F, CHAUVEAU C, DJEBAILI-CHAUMEIX N, et al. Characterization of the effects of pressure and hydrogen concentration on laminar burning velocities of methane – hydrogen-air mixtures[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2005, 30(1): 201–208.
- [16] HU E, HUANG Z, HE J, et al. Experimental and numerical study on lean premixed methane-hydrogen-air flames at elevated pressures and temperatures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(16): 6951–6960.
- [17] HUANG Z, ZHANG Y, ZENG K, et al. Measurements of laminar burning velocities for natural gas-hydrogen-air mixtures[J]. *Combustion and flame*, 2006, 146(1–2): 302–311.
- [18] CHENG X, SCRIBANO G. Effects of hydrogen addition on the laminar premixed flames and emissions of methane and propane[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 53: 1–16.
- [19] FAGHIH M, GOU X, CHEN Z. The explosion characteristics of methane, hydrogen and their mixtures: a computational study[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2016, 40: 131–138.
- [20] LEI B, WEI Q, PANG R, et al. The effect of hydrogen addition on methane/air explosion characteristics in a 20-L spherical device[J]. *Fuel*, 2023, 338: 127351.
- [21] LUCAS M, HISKEN H, SKJOLD T, et al. CFD modelling of hydrogen and hydrogen-methane explosions-Analyses of varying concentration and reduced oxygen atmospheres[J]. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 2023, 83: 105012.
- [22] RUI S, LI Q, GUO J, et al. Experimental and numerical study on the effect of low vent burst pressure on vented methane-air deflagrations[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 146: 35–42.
- [23] ZHANG S, MA H, HUANG X, et al. Numerical simulation on methane-hydrogen explosion in gas compartment in utility tun-

- nel [J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 140: 100–110.
- [24] LIANG B, HUANG L, GAO W, et al. Flame evolution and pressure dynamics of methane-hydrogen-air explosion in a horizontal rectangular duct[J]. *Fuel*, 2024, 357: 129962.
- [25] HAO Q, LUO Z, WANG T, et al. The flammability limits and explosion behaviours of hydrogen-enriched methane-air mixtures [J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2021, 126: 110395.
- [26] LI R, ZHANG Y, JIA Q, et al. A study of the effect of hydrogen on methane deflagration characteristics in a square confined space [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 62: 947–958.
- [27] DONG H, LI R, ZHAO W, et al. Chemical kinetics properties and the influences of different hydrogen blending ratios on reactions of natural gas[J]. *Case Studies in Thermal Engineering*, 2023, 41: 102676.
- [28] 朱平, 农仕东, 席永钊. 道尔顿气体分体积定律证明的不同方法 [J]. 普洱学院学报, 2020, 36(6):32–33.
- ZHU Ping, NONG Shi-dong, XI Yong-zhao. Different proof methods of daltons law of partial volume of gas[J]. *Journal of Pu'er University*, 2020, 36(6):32–33.
- [29] NFPA 68. Standard on explosion protection by deflagration venting[S]. National Fire Protection Association, 2013.
- [30] LI S, XU Z, WANG F, et al. Flame propagation characteristics and thermal radiation hazards of methane-hydrogen-mixed cloud explosion in unconfined area: Experiment research and theoretical modeling[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 54: 1563–1574.
- [31] SHANG S, BI M, ZHANG C, et al. Experimental and numerical simulation study of hydrogen explosion suppression by a small amount of ethylene [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2024, 50: 1234–1244.
- [32] MARTINEZ S, BAIGMOHAMMADI M, PATEL V, et al. A comprehensive experimental and modeling study of the ignition delay time characteristics of ternary and quaternary blends of methane, ethane, ethylene, and propane over a wide range of temperature, pressure, equivalence ratio, and dilution[J]. *Combustion and Flame*, 2021, 234: 111626.
- [33] BERWAL P, SOLAGAR S, KUMAR S. Experimental investigations on laminar burning velocity variation of $\text{CH}_4+\text{H}_2+\text{air}$ mixtures at elevated temperatures[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(37): 16686–16697.
- [34] HU E, HUANG Z, HE J, et al. Experimental and numerical study on laminar burning characteristics of premixed methane-hydrogen-air flames[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2009, 34(11): 4876–4888.
- [35] LI J, HUANG H, KOBAYASHI N, et al. Numerical study on effect of oxygen content in combustion air on ammonia combustion[J]. *Energy*, 2015, 93: 2053–2068.
- [36] SANTNER J, DRYER F L, JU Y. The effects of water dilution on hydrogen, syngas, and ethylene flames at elevated pressure [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(1): 719–726.
- [37] ZHANG W, CHEN Z, SHEN Y, et al. Influence of water emulsified diesel & oxygen-enriched air on diesel engine NO-smoke emissions and combustion characteristics[J]. *Energy*, 2013, 55: 369–377.
- [38] SUN Y, ZHANG Y, HUANG M, et al. Effect of hydrogen addition on the combustion and emission characteristics of methane under gas turbine relevant operating condition [J]. *Fuel*, 2022, 324: 124707.

Experimental and Numerical Study on the Explosion Characteristics of Hydrogen-Methane-Air in a Closed Vessel

MEI Liang, GUO Jin, HUANG Shi-kai, WANG Jin-gui

(College of Environment and Safety Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350116, China)

Abstract: In order to guide the application of hydrogen/methane mixture as fuel, explosion experiments were carried out using a cylindrical closed vessel with an inner diameter and length of 300 mm. The effects of hydrogen fraction (X_{H_2}) from 0 to 100% and equivalence ratio (Φ) from 0.6 to 1.4 on the flame evolution and explosion pressure were investigated. Meanwhile, CHEMKIN software was introduced to analyze the laminar burning velocity and sensitivity coefficient of the $\text{H}_2\text{-CH}_4\text{-air}$ premixed gas. The results showed that, for a certain Φ , the maximum explosion pressure (p_{\max}), the maximum pressure rise rate ($(dp/dt)_{\max}$), the explosion index (K_G), and the laminar burning velocity increased monotonically with the increase of X_{H_2} . The duration to reach p_{\max} and $(dp/dt)_{\max}$, named t_A and t_B , respectively, decreased gradually. After ignition, the flame surface gradually transformed from a smooth structure to a honeycomb flame lattice structure. With a constant Φ and an increasing X_{H_2} , the duration from ignition to the termination of the explosion decreased dramatically. Meanwhile, at the same moment the flame radius increased but the fold on the flame surface increased. The simulation results showed that the elementary reactions R35 and R52 had the most significant influence on the laminar burning velocity. The maximum molar fractions of the key radicals (H, O, and OH) had a positive correlation with the laminar burning velocity, and the increase of X_{H_2} lead to a significant increase in the maximum molar fractions of the key radicals. The primitive reactions R38 and R84 were the dominant reactions affecting the rate of production (ROP) of key radicals.

Key words: hydrogenated methane; explosion pressure; flame; laminar burning velocity; chemical kinetic analysis

CLC number: TJ5;TK123

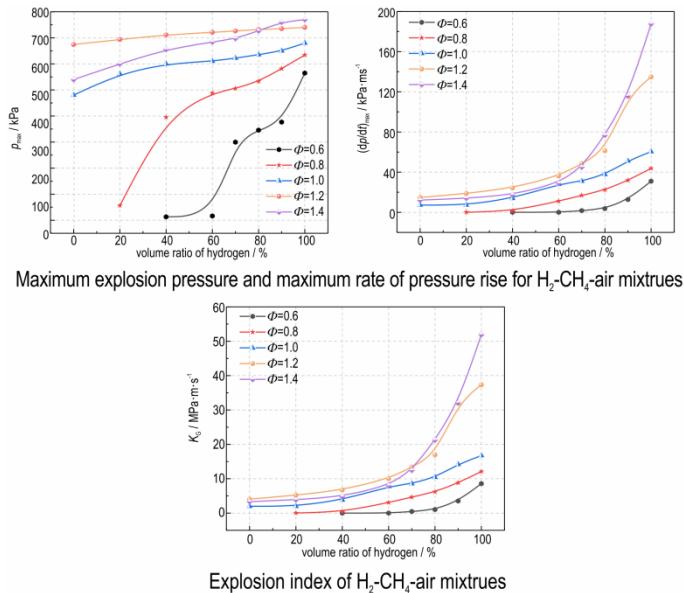
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024186

Grant support: Natural Science Foundation of Fujian Province(No. 2020J01505)

(责编:高毅)

图文摘要:



Experiments on hydrogen-methane explosion were carried out using a cylindrical closed vessel with an inner diameter and length of 300 mm. The effects of hydrogen fraction (X_{H_2}) from 0 to 100% and equivalence ratio (Φ) from 0.6 to 1.4 on the flame evolution and explosion pressure were investigated. The laminar burning velocity and sensitivity coefficient of the H_2 - CH_4 -air premixed gas were analyzed with CHEMKIN software.