doi：10. 12068/j. issn. 1005－3026. 2026. 20240175

高温下$CH_4/H_2/O_2/CO_2$层流预混火焰传播特性

尚融雪，孙奇琪，谭鑫悦，曹毓璐
（东北大学 资源与土木工程学院，辽宁 沈阳 110819）

摘 要：利用本生灯和化学反应动力学模拟软件CHEMKIN-PRO对高温下$CH_4/H_2/O_2/CO_2$层流预混火焰传播特性进行实验及数值模拟，从热力学及化学动力学效应方面阐明初始温度对层流预混火焰传播特性的影响机制. 结果表明：化学反应机理GRI 3. 0能够准确预测高温下$CH_4/H_2/O_2/CO_2$层流预混火焰传播速度；在低掺氢比（X_{H_2}≤0. 3）下，层流预混火焰传播速度随掺氢比增加线性增加；随初始温度增加，预混火焰中反应H+O_2=O+OH的促进作用增强，且H自由基摩尔分数增加，使层流预混火焰传播速度与绝热火焰温度均线性增加.

关 键 词：掺氢天然气；层流预混火焰；初始温度；掺氢比；重要自由基
中图分类号：X 932 **文献标志码**：A **文章编号**：1005-3026（2026）02-0135-08

Propagation Characteristics of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ Laminar Premixed Flame at Elevated Temperature

SHANG Rong-xue, *SUN Qi-qi*, *TAN Xin-yue*, *CAO Yu-lu*
（School of Resources & Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China. Corresponding author: SHANG Rong-xue, E-mail: rongxue.shang@foxmail.com）

Abstract: The propagation characteristics of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ laminar flame at elevated temperature were experimentally and numerically simulated via a Bunsen burner and chemical reaction kinetics simulation software CHEMKIN-PRO. The influence mechanism of initial temperature on the propagation characteristics of the laminar flame of premixed gas was clarified from the perspectives of thermodynamics and chemical kinetics. The results show that the chemical reaction mechanism GRI 3. 0 can accurately predict the laminar flame propagation speed of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ at elevated temperature. The laminar flame propagation speed of premixed gas increases linearly with the increase of the hydrogen blending ratio at a low hydrogen blending ratio (X_{H_2}≤0. 3). With the increase of the initial temperature, the promotion effect of the reaction H+O_2=O+OH in the premixed flame is enhanced, and the mole fraction of H free radical increase resulting in a linear increase in both the laminar flame propagation speed and the adiabatic flame temperature of the premixed gas.

Key words: hydrogen enriched natural gas; laminar premixed flame; initial temperature; hydrogen blending ratio; important free radicals

在天然气中添加氢气组分有助于提高燃料的火焰传播速度，但掺氢天然气的安全问题备受关注. 氢气在燃烧过程中能够实现二氧化碳零排放，但碳氢燃料参与的燃烧不可避免地产生大量二氧化碳[1]. 富氧燃烧技术以纯氧和循环烟气分别作为氧化剂与稀释气体，被视作一种高效的CO_2捕集手段. 与空气条件相比，燃料在O_2/CO_2气氛下的预混燃烧特性发生显著变化[2]. 因此，为保证掺氢天然气在O_2/CO_2气氛下能够大规模储存和运输，对其预混燃烧特性展开研究具有重要意义. 层流预混火焰传播速度（$\boldsymbol{v}_u$）作为燃料的本征特性，能够综合表征燃料的热力学、扩散以及化学特性[3]. 因此，对$\boldsymbol{v}_u$的研究有助于提高掺氢天然气的燃烧效率并确保燃烧器的安全设计.

自20世纪50年代以来，国内外学者先后提出了本生灯法、对冲火焰法、球形火焰法等实验

收稿日期：2024-09-27
基金项目：国家自然科学基金资助项目（52274180）.
作者简介：尚融雪（1987—），女，辽宁沈阳人，东北大学副教授.
通信作者：尚融雪，E-mail：rongxue.shang@foxmail.com.

方法[4]，旨在研究不同组分燃气层流预混火焰的传播特性.过往研究表明，初始温度升高[5]或提高掺氢比[2,6]均可显著提高气体燃料的v_u.文献[2，6]报道了低掺氢比时v_u的近线性增长规律.Di Sarli等[7]将宽掺氢比范围下层流预混火焰的传播过程分为3个阶段.此外，发现可通过掺氢改变气体燃料火焰中自由基摩尔分数(如H，OH)与基元反应，从而促进燃烧进程[2,6-7].

为控制燃烧温度，富氧燃烧技术需要利用CO_2或H_2O等稀释剂稀释预混气，稀释剂主要从热力学、化学动力学、输运特性等方面影响燃料的燃烧特性[8].目前，对N_2，CO_2，H_2O，稀有气体等稀释剂有较多研究，但气体燃料的O_2/CO_2燃烧技术相关研究较少，且距工业应用尚需时日.Zhou等[9]对$O_2/CO_2/H_2O$气氛下铝颗粒的燃烧特性进行研究，发现CO_2的加入加速了铝颗粒的燃烧速度.Hu等[10]研究O_2/CO_2气氛下$CH_4/H_2/CO/CO_2/N_2$的v_u，发现H_2和CO摩尔分数的增加促进了v_u的增大.为了模拟燃料在工业燃烧系统中常见的预热条件，目前报道的气体燃料v_u的初始温度范围主要是300~500 K[11].

综上所述，当前学者关于掺氢天然气的预混燃烧特性及富氧燃烧技术的研究成果颇丰，但掺氢天然气研究多是在空气气氛下开展的，且在O_2/CO_2气氛下气体燃料燃烧特性的研究较少.与O_2/N_2气氛相比，O_2/CO_2气氛下的高摩尔分数CO_2不仅会显著降低预混燃料火焰温度，还会显著改变掺氢燃气预混燃烧过程的化学反应动力学机制.因此，掺氢天然气在高摩尔分数CO_2气氛下燃烧特性的相关研究仍需深入.本文对常压及初始温度(T_0)为300~450 K条件下$CH_4/H_2/O_2/CO_2$的v_u变化规律进行实验研究，其中O_2的摩尔分数(含氧量)为0.3~0.5，H_2的摩尔分数(掺氢比)为0.2~0.4，当量比为0.6~1.8；利用GRI 3.0与USC 2.0机理模拟预混燃料v_u，对$CH_4/H_2/O_2/CO_2$预混火焰进行热力学与化学动力学分析，探讨初始温度T_0对$CH_4/H_2/O_2/CO_2$层流预混火焰传播特性影响机制.

1 实验及数值模拟方法

1.1 实验系统

利用本生灯实验系统，测量$CH_4/H_2/O_2/CO_2$的v_u.实验系统装置包含配气系统、本生灯燃烧器、图像采集系统和加热恒温系统等，详见文献[12].预混气燃料是由甲烷(纯度>99.9%)和氢气(纯度>99.9%)组成的掺氢天然气，氧化剂为氧气(纯度>99.9%)，稀释剂为二氧化碳(纯度>99.9%)[12].为确保气流在燃烧器出口处保持层流状态，燃烧器的长度至少为其直径的50倍[13].

掺氢比X_{H_2}计算公式为

$$X_{H_2}=\frac{x_{H_2}}{x_{H_2}+x_{CH_4}}. \tag{1}$$

式中：x_{H_2}为混合燃料中H_2的摩尔分数；x_{CH_4}为混合燃料中CH_4的摩尔分数.

含氧量X_{O_2}计算公式为

$$X_{O_2}=\frac{x_{O_2}}{x_{O_2}+x_{CO_2}}. \tag{2}$$

式中：x_{O_2}为混合气体中O_2的摩尔分数；x_{CO_2}为混合气体中CO_2的摩尔分数.

当量比ϕ为

$$\phi=\frac{r}{r_{st}}. \tag{3}$$

式中：r为实际燃料与O_2/CO_2混合气的物质的量之比；r_{st}为标准状态下燃料与O_2/CO_2混合气完全燃烧时的物质的量之比.

层流预混火焰传播速度v_u为

$$v_u=\frac{Q}{A_u}. \tag{4}$$

式中：Q为气体总流量，L/min；A_u为未燃侧火焰表面积，m^2.

互补金属氧化物半导体(CMOS)相机用于采集自然光条件下的彩色火焰图像，利用三脚架固定相机位置，使镜头与本生灯燃烧器出口处的火焰轴线平行，以减小由于图像拍摄变形造成的误差.采用MATLAB软件对自然光条件下拍摄的火焰图像进行识别，将彩色火焰图像转化为灰度图像，采用索伯算子(Sobel operator)检测边缘信息，选取适当阈值进行边缘识别，并采用最小二乘法拟合火焰边缘轮廓.将拟合后的二次曲线乘以图像与实际火焰的比例系数，得到实际的火焰尺寸拟合曲线，利用面积积分公式对该曲线进行旋转积分，精确计算火焰表面积.

旋转曲面积分公式为

$$S=2\pi\int_a^b|x|\sqrt{1+g^2(x)}\,\mathrm{d}x. \tag{5}$$

式中：$g(x)$为拟合曲线的右半段；a为中心轴所对应的旋转半径x的最小值，cm；b为右半段旋转半径x的最大值，cm；S为绕$g(x)$旋转一周后所得旋转体的外表面积，cm^2.

实验在300~450 K温度下进行，为使本生灯管出口处的T_0达到设计值，使用电阻丝加热带对本生灯管进行加热，使用保温带和保温棉实现恒温隔热，并采用温控仪实时监测.为保证实际温

度与设计温度误差不超过±5 K，使用K型铠装热电偶测量本生灯管出口处预混气与保温段的实际温度.

1.2　数值方法

基于CHEMKIN-PRO软件中的PREMIX模块，对不同初始条件下 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的层流预混火焰传播特性进行模拟.该模型基于稳态、准一维的火焰传播假设，其控制方程涵盖了一维自适应连续性方程、能量守恒方程、组分守恒方程以及理想气体状态方程.因氢气的扩散系数显著高于预混气中的其他组分，选用Multi-component模型精确计算扩散速度，并考虑热扩散效应（Soret效应）的影响.模拟将自适应网格的计算域设置为10 cm，并将火焰反应区的网格数设置在800~3 000[12].在机理选择上，尽管GRI 3.0和USC 2.0机理均适用于模拟碳氢化合物的燃烧特性，但后者对于 $H_2/CO/C_1-C_4$ 轻烃燃料的模拟更准确.在模拟 CH_4 和合成气的燃烧特性方面，GRI 3.0机理（53个组分和325个基元反应）最具权威性[14].

为校核本生灯实验系统的准确性，参考以往研究[12]中测量的高温下 CH_4/空气的 v_u 实验数据，并与文献[6,15-16]数据对比发现，利用本生灯实验系统测得的 v_u 与文献[6,15-16]数据的变化趋势基本吻合，v_u 随 ϕ 的变化先增大后减小，且峰值均出现在 ϕ 为1.1左右.由于文献数据中测量 v_u 采用的方法不同以及测量误差的影响，文献[6,15-16]的实验数据有一定的分散，但 v_u 随 ϕ 变化的整体规律与本文实验数据相符.文献[6,15-16]测量了 T_0 为300 K，ϕ 为1时，CH_4/空气的 v_u，v_u 为35.66~39.92 cm/s.本文实验系统测得的 v_u 为38.46 cm/s，实验数据在文献[6,15-16]有效数据范围内.这表明本研究的实验数据与先前文献数据具有良好的一致性.当 ϕ 为1时实验测得 v_u 随 T_0 升高而增大，与文献[1]数据一致性较好，与GRI 3.0，USC 2.0模拟数据误差不超过±6%，表明本实验系统能够准确测量高温下预混气 v_u.

2　结果与讨论

2.1　$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 层流预混火焰传播速度研究

2.1.1　当量比影响

图1显示了在 X_{O_2} 为0.5，不同 T_0 和不同 X_{H_2} 条件下 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的 v_u 随 ϕ 的变化规律.从图1可以看出，在不同 T_0、不同 X_{H_2} 下，预混气 v_u 均随 ϕ 的增加先增大后减小，且峰值均出现在 ϕ 为1.1左右.例如，当 T_0 为350 K，X_{H_2} 为0.2时，ϕ 从0.6增加到1时，预混气 v_u 增加了55.8%；当 ϕ 从1增加到1.8时，预混气 v_u 减少了67.3%.

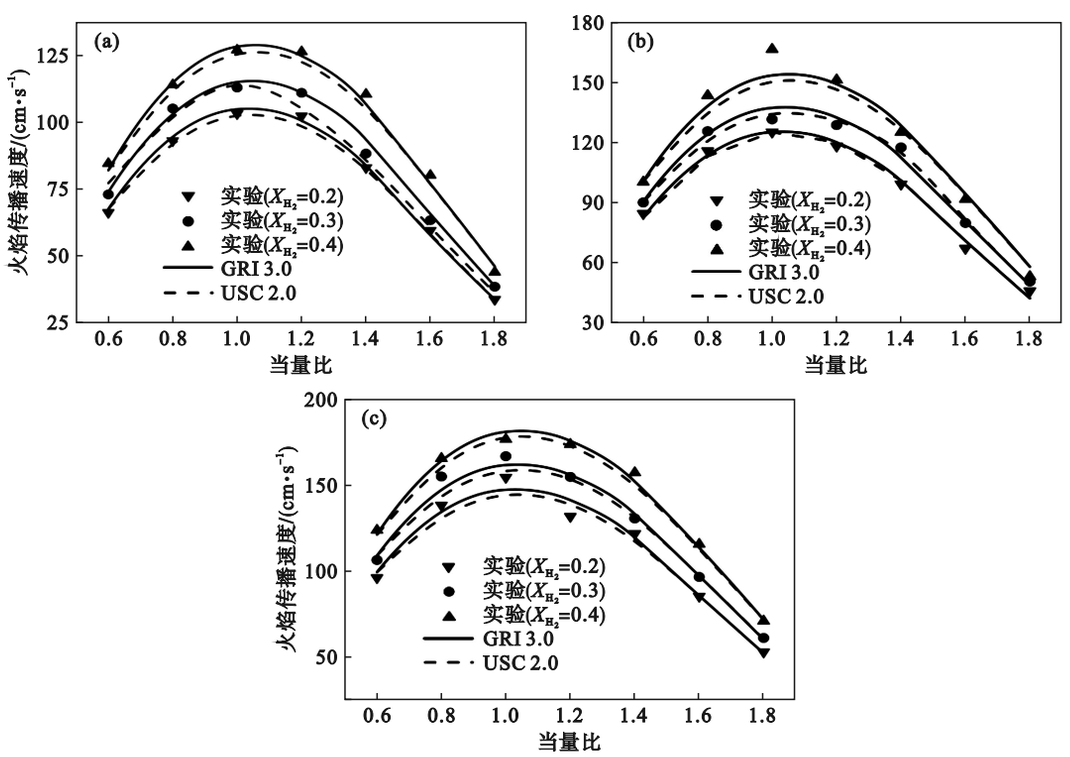


图1　$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 层流预混火焰传播速度

Fig. 1　Laminar premixed flame propagation speed of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$

(a)—T_0=350 K；(b)—T_0=400 K；(c)—T_0=450 K.

将实验测得的 v_u 与 GRI 3.0 和 USC 2.0 机理的数值模拟结果进行比较发现，本实验测得的 v_u 与 GRI 3.0 和 USC 2.0 机理模拟值的变化趋势均有较好的一致性. 在 X_{H_2} 较高时，GRI 3.0 和 USC 2.0 的模拟值较实验值偏小；在 X_{H_2} 较低时，GRI 3.0 的模拟值较实验值偏大，USC 2.0 模拟值则偏小，表明在不同 T_0 下，随着 X_{H_2} 的增加，GRI 3.0 机理对 v_u 的预测值逐渐降低. 在 T_0 为 350 K，X_{H_2} 为 0.3 时，实验值与 GRI 3.0 模拟值的误差为 1.81%，与 USC 2.0 模拟值的误差为 4.57%；在 T_0 为 450 K，X_{H_2} 为 0.4 时，实验值与 GRI 3.0 模拟值的误差为 2.45%，与 USC 2.0 模拟值的误差为 2.7%，表明在不同 X_{H_2} 下测得的 v_u 与 GRI 3.0 机理模拟预测值具有更好的一致性，因此本文的热力学与化学动力学分析均采用 GRI 3.0 机理模拟.

2.1.2 掺氢比影响

CH_4/H_2 的富氧燃烧和空气燃烧的主要差异是由于气氛中的 CO_2 和 N_2 起到的稀释作用不同造成的. 在火焰传播过程中，N_2 仅通过热效应发挥稀释作用，而 CO_2 不仅表现出更强的热效应，还作为直接反应物表现出化学动力学效应. 随着 CO_2 的添加，火焰中 H 摩尔分数降低，$CO+OH=CO_2+H$ 与起主要促进作用的 $H+O_2=O+OH$ 竞争 H 自由基，导致预混燃料的 v_u 显著降低. 因此，由于较大的热容和化学动力学效应，在相同稀释比下，CO_2 在降低 v_u 方面比 N_2 具有更强的稀释作用. 图 2 显示了 X_{O_2} 为 0.5，不同 T_0，不同 ϕ 下 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的 v_u 实验值与 GRI 3.0 模拟值随 X_{H_2} 的变化. 其中 R^2 为相关系数.

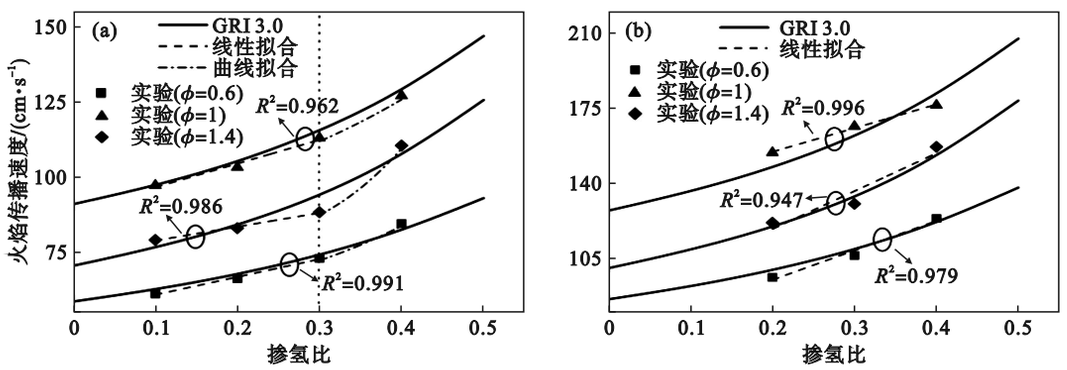


图 2 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 层流预混火焰传播速度随掺氢比变化

Fig. 2 Variation of laminar premixed flame propagation speed of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ with hydrogen blending ratio

(a)—T_0=350 K; (b)—T_0=450 K.

如图 2 所示，在相同 T_0 下，随着 X_{H_2} 增加，预混气 v_u 的实验值与模拟值均显著增加，当 T_0 为 350 K，ϕ 为 1，X_{H_2} 从 0.2 增加到 0.4 时，预混气 v_u 增加了 23.06%. 由于氢气具有较高的热扩散系数与反应活性，其燃烧速率快，稀燃极限宽，因此预混气层流预混火焰传播速度 v_u 随 X_{H_2} 增加而增大[6]. 此外，相较于低掺氢比($X_{H_2}\leqslant 0.3$)，高掺氢比($X_{H_2}>0.3$)条件下，层流预混火焰传播速度 v_u 的增加更显著. 如图 2a 所示，在 ϕ 为 1，X_{H_2} 从 0.2 增加到 0.3 时，v_u 增加了 9.7%，而在 X_{H_2} 从 0.3 增加到 0.4 时，增加了 11.5%，表明在高掺氢比($X_{H_2}>0.3$)下层流预混火焰传播速度 v_u 的增加量更大.

对于不同 ϕ，在低掺氢比($X_{H_2}\leqslant 0.3$)条件下，预混气 v_u 随 X_{H_2} 的增加均为近线性增加. 如图 2a 所示，当 X_{H_2} 小于 0.3 时，线性拟合相关系数均大于 0.95，因此在低掺氢比($X_{H_2}\leqslant 0.3$)条件下 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的 v_u 随 X_{H_2} 的增加线性增加. Boushaki 等[6]研究表明混合物 v_u 随 X_{H_2}($X_{H_2}\leqslant 0.25$)的增加线性增加. 随着 X_{H_2} 的进一步增加，预混气 v_u 接近非线性增长. Di Sarli 等[7]研究表明 CH_4/H_2/空气的 v_u 在高掺氢比($0.5<X_{H_2}\leqslant 0.9$)条件下呈非线性增长趋势. 为研究不同 T_0 对 v_u 与 X_{H_2} 线性关系的影响，计算了不同温度下 X_{H_2} 从 0.2 到 0.4 的预混气线性拟合相关系数. 除 T_0 为 350 K，ϕ 为 1.4 的工况外，v_u 与 X_{H_2} 的线性拟合相关系数均大于 0.9，因此预混气 v_u 与 X_{H_2} 显著线性相关.

2.2 初始温度对层流预混火焰传播速度影响

图 3 显示了 X_{O_2} 为 0.5，不同 X_{H_2} 下 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的 v_u 实验值和 GRI 3.0 模拟值随 T_0 的变化. 如图 3 所示，预混气 v_u 随 T_0 的升高近线性增加，且随 X_{H_2} 增大，线性拟合斜率增大. 此外，将不同 T_0 下的实验值与模拟值分别进行线性拟合，得到线性拟合相关系数，除富燃条件下，X_{H_2} 为 0.2 和 0.4 的工况外，实验及模拟数据与 T_0 的线性拟合相关系数

均大于0.99. 在富燃条件下 X_{H_2} 为0.2时，实验数据与 T_0 的线性拟合相关系数为0.89，X_{H_2} 为0.4时的线性拟合相关系数为0.92，均在0.9附近，拟合优度较好，因此，$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的 v_u 与 T_0 显著线性相关.

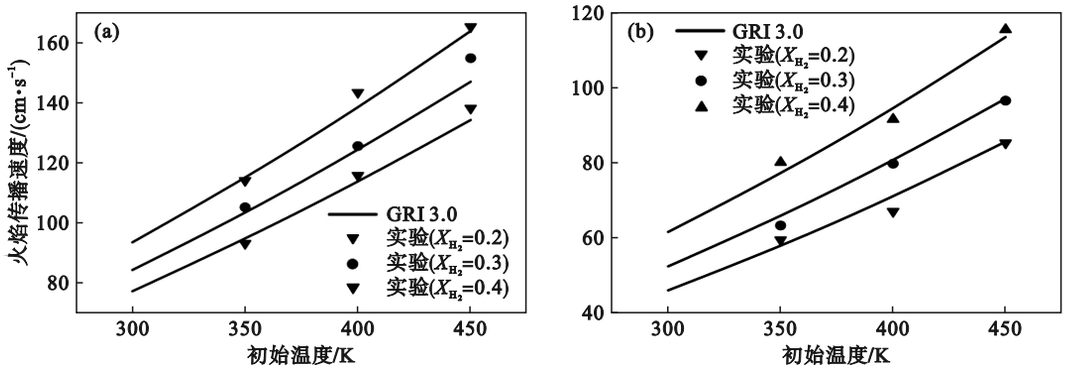


图3　$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的层流预混火焰传播速度随初始温度变化

Fig. 3　Variation of laminar premixed flame propagation speed of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ with initial temperature

(a)—ϕ=0.8；(b)—ϕ=1.6.

图4显示了 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的绝热火焰温度 T_f 随 ϕ 的变化. 为深入分析 T_0 对预混气燃烧的热力学效应影响，选用与实验值更为吻合的GRI 3.0机理，模拟计算了在 X_{H_2} 为0.4，X_{O_2} 为0.4，不同 T_0 下的预混气 T_f.

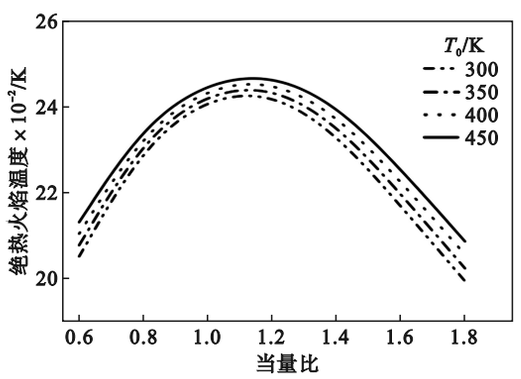


图4　$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的绝热火焰温度

Fig. 4　Adiabatic flame temperature of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$

如图4所示，随 ϕ 增加，T_f 先升高后下降，由于 v_u 与 T_f 成正比，因此，v_u 随 ϕ 的变化趋势与 T_f 一致. 此外，随着 T_0 的升高，预混气 T_f 略有升高. 如图4所示，在 ϕ 为1.2，T_0 从300 K升至450 K时，T_f 最大值升高41 K，仅增加2%.

图5显示了不同 X_{H_2}、贫燃（ϕ=0.8）与富燃（ϕ=1.6）条件下，预混气 T_f 随 T_0 的变化. 对比图5与图3可以看出，预混气 T_f 和 v_u 随 T_0 的变化趋势是一致的，无论是贫燃或富燃条件，T_f 与 T_0 均呈线性相关关系. T_f 与 T_0 线性拟合的相关系数均大于0.99，表明二者显著线性相关.

2.3　不同初始温度对层流预混火焰化学动力学影响

T_0 与 X_{H_2} 对 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的 v_u 的影响主要受到热力学效应、化学动力学效应和扩散效应的作用，其中，扩散效应的作用比较小，热力学效应与化学动力学效应起主要作用. 热力学效应在2.2节中已进行了简单讨论，本节主要讨论预混火焰的化学动力学效应.

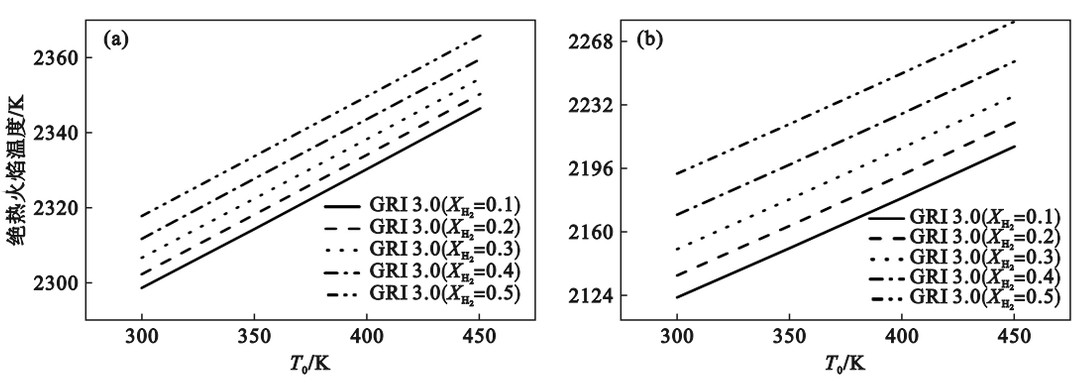


图5　$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的绝热火焰温度随初始温度变化

Fig. 5　Variation of adiabatic flame temperature of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ with initial temperature

(a)—ϕ=0.8；(b)—ϕ=1.6.

2.3.1 敏感性分析

为研究不同 T_0 对 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 燃烧过程中化学动力学效应的影响，选取重要基元反应，采用GRI 3.0机理，模拟计算 X_{H_2} 为0.4，X_{O_2} 为0.4时，随 T_0 变化的层流预混火焰质量燃烧速率敏感性系数，如图6所示.

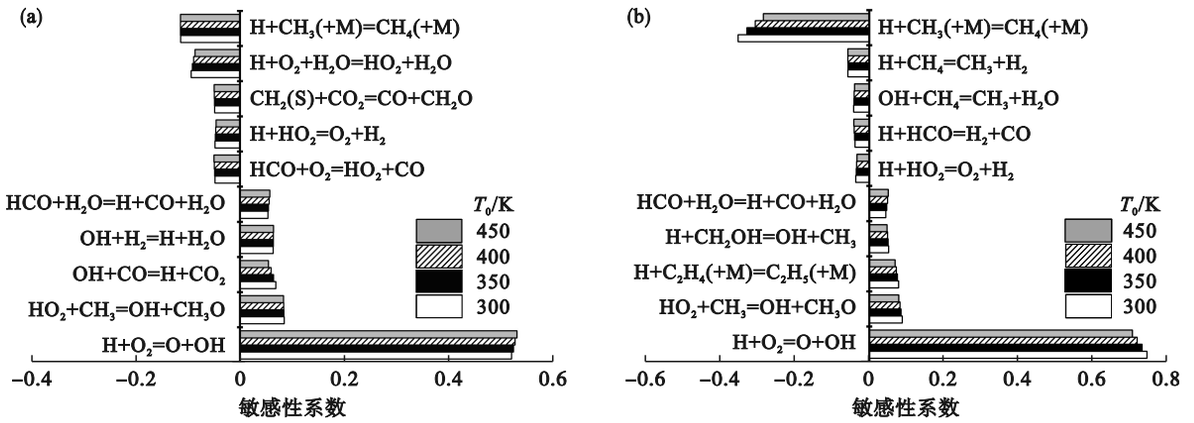


图6 不同温度下 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的质量燃烧速率敏感性分析

Fig. 6 Sensitivity analysis of mass burning rate of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ at different temperatures

(a)—ϕ=0.8；(b)—ϕ=1.6.

如图6所示，无论是贫燃还是富燃条件下，随 T_0 变化，起主要作用的基元反应的敏感性系数整体变化并不大，尤其是贫燃条件.富燃条件下起主要抑制作用和促进作用的反应敏感性系数变化较为明显，其绝对值随 T_0 增加而减小.反应 $H+O_2=O+OH$ 的敏感性系数远大于其他反应，对整体燃烧反应起主要促进作用；反应 $H+CH_3(+M)=CH_4(+M)$ 对整体燃烧反应起主要抑制作用.在贫燃条件下，随着 T_0 升高，反应 $H+O_2=O+OH$ 的敏感性系数增大，对燃烧反应的促进作用增强，反应 $H+CH_3(+M)=CH_4(+M)$ 的敏感性系数基本不变，对燃烧反应的抑制作用并未发生明显变化；在富燃条件下，随着 T_0 升高，反应 $H+O_2=O+OH$ 的敏感性系数减小，对燃烧的促进作用减弱，起主要抑制作用的反应 $H+CH_3(+M)=CH_4(+M)$ 的敏感性系数减小，对燃烧的抑制作用也减弱.

为研究高温下掺氢对 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 燃烧特性的影响，模拟计算了不同 T_0，X_{O_2} 为0.4，ϕ 为1的条件下，随 X_{H_2} 变化的层流预混火焰质量燃烧速率敏感性系数，如图7所示.

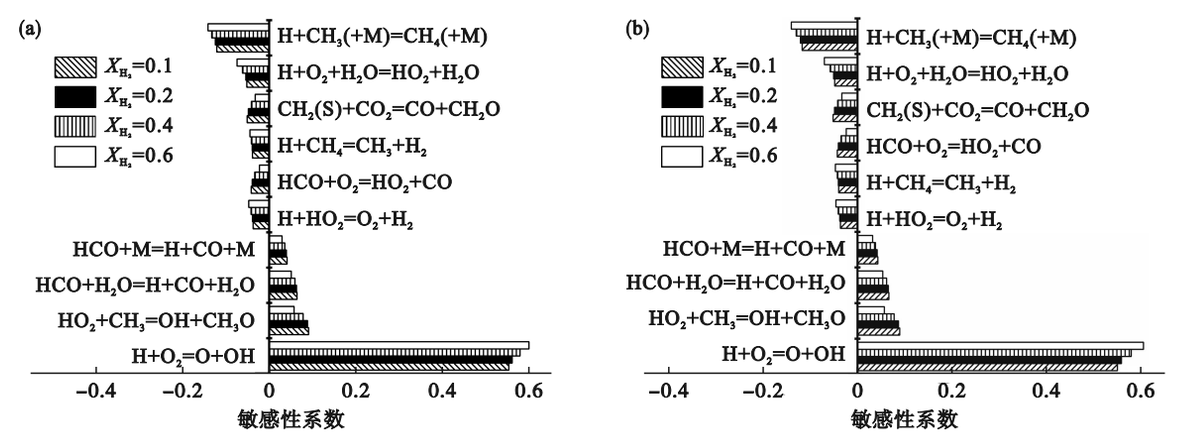


图7 不同掺氢比下 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 质量燃烧速率的化学动力学敏感性分析

Fig. 7 Chemical kinetics sensitivity analysis of mass burning rate of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ at different hydrogen blending ratios

(a)—T_0=350 K；(b)—T_0=450 K.

由图7可见，X_{H_2} 对起主要作用的基元反应的敏感性系数影响较大，但当 T_0 从350 K升至450 K时，对燃烧反应起主要作用的基元反应及其敏感性系数排序基本没有变化.反应 $H+O_2=O+OH$ 起主要促进作用，反应 $H+CH_3(+M)=CH_4(+M)$ 起主要抑制作用.反应 $H+O_2=O+OH$ 的敏感性系数随着

X_{H_2} 的增加逐渐增大，对整体燃烧反应的促进作用增强；反应 $H+CH_3(+M)=CH_4(+M)$ 的敏感性系数随着 X_{H_2} 的增加逐渐增大，抑制作用略有增加，但对整体燃烧反应起促进作用的反应依然占主导地位．对比 T_0 从 350 K 到 450 K 的质量燃烧敏感性系数变化，可以看出起抑制作用的反应 $H+O_2+H_2O=HO_2+H_2O$ 与起促进作用的反应 $HCO+M=H+CO+M$ 的敏感性系数变化量最大，说明二者受 T_0 影响较大．

2.3.2　火焰结构和重要自由基摩尔分数分布

为进一步分析化学动力学特征，基于敏感性分析，详细讨论火焰结构和重要自由基摩尔分数分布．图 8 显示了预混火焰在 $\phi=1$，$T_0=450$ K，$X_{O_2}=0.5$，不同 X_{H_2} 下的火焰结构，由重要反应物（CH_4，H_2，CO_2，O_2）和重要燃烧产物（H_2O，CO）的摩尔分数分布构成．

由图 8a 可见，当 X_{H_2} 为 0.2 时，$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 燃烧的重要燃烧产物 H_2O，CO 在 4.95 cm 处生成，同时预混气 T_f 升高，重要反应物 CH_4 摩尔分数在 5.01 cm 处变为 0，O_2，CO_2 摩尔分数在 5.20 cm 附近达到平衡状态，同时预混气 T_f 稳定在 2 420 K 左右，反应区域为 4.95~5.20. 由图 8b 可见，当 $X_{H_2}=0.4$ 时，预混气燃烧的火焰结构整体变化不大，重要燃烧产物 H_2O，CO 在 4.96 cm 处生成，同时预混气 T_f 升高，重要反应物 CH_4 摩尔分数在 5.02 cm 处变为 0，相较于 $X_{H_2}=0.2$ 时，O_2，CO_2 摩尔分数平衡位置不变，但预混气 T_f 略微升高，均超过 2 400 K. 对比图 8a 和图 8b 发现，随 X_{H_2} 变化，两组混合气的平衡摩尔分数基本不变，说明氢气的添加对预混气燃烧反应的反应区域和化学平衡影响不大，但使预混气 T_f 略微升高，有利于增加热扩散、分子扩散和有效碰撞次数，降低反应所需活化能，有利于促进燃烧反应进程．

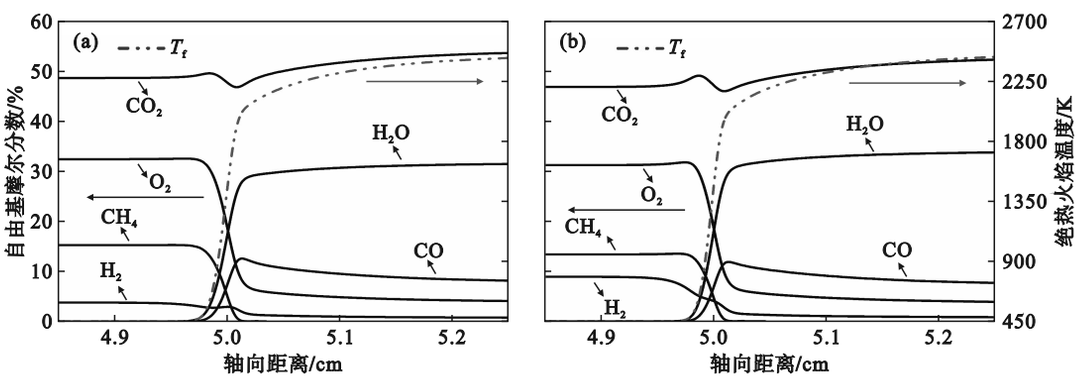


图 8　$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的火焰结构

Fig. 8　Flame structure of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$

(a)—$X_{H_2}=0.2$；(b)—$X_{H_2}=0.4$.

通过前文对 $CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 层流预混火焰质量燃烧速率的反应敏感性系数分析可以看出，H 和 OH 自由基在重要基元反应中出现次数最高，且参与了起主导作用的基元反应．图 9 显示了预混火焰在 $\phi=1$，不同 T_0 及不同 X_{H_2} 下，H 和 OH 重要自由基摩尔分数的变化规律．

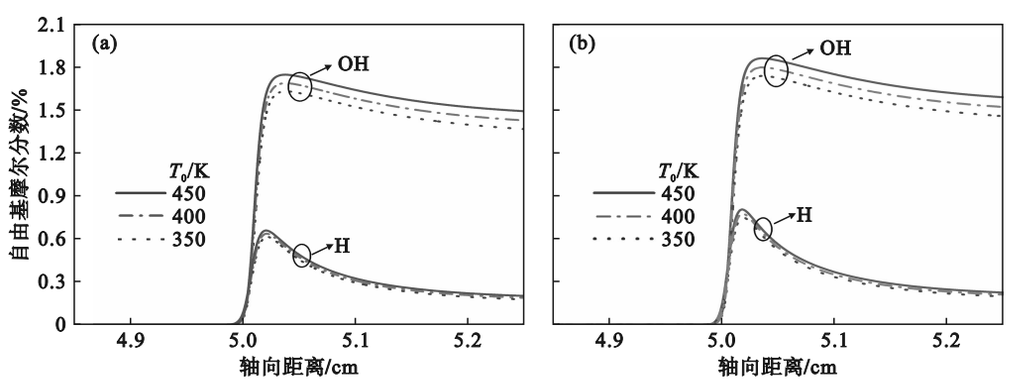


图 9　$CH_4/H_2/O_2/CO_2$ 的重要自由基摩尔分数分布

Fig. 9　Molar fraction distribution of important free radicals of $CH_4/H_2/O_2/CO_2$

(a)—$X_{H_2}=0.2$；(b)—$X_{H_2}=0.4$.

由图9可见,随T_0升高,预混气中重要自由基的摩尔分数变化显著,其中OH自由基摩尔分数受T_0影响最明显,H自由基次之,且H,OH自由基摩尔分数均随T_0的增加而增加;对比图9a和图9b可以看出,X_{H_2}增加使预混气中重要自由基的摩尔分数分布发生变化,相较于X_{H_2}为0.2时,X_{H_2}为0.4时的H,OH自由基摩尔分数明显更高.

随着T_0升高,在贫燃条件下反应$H+O_2=O+OH$对燃烧反应的促进作用增强,且H自由基摩尔分数增加促使反应正向进行;在富燃条件下,由于H自由基参与多数起促进作用的基元反应,使反应速率不断加快,整体促进作用显著增强,从而促进预混气v_u的升高.H_2的添加一方面促进反应$OH+H_2=H+H_2O$、反应$O+H_2=H+OH$正向进行,提高了H,OH自由基的摩尔分数;另一方面,增强了反应$H+O_2=O+OH$对整体燃烧反应的促进作用,使反应正向进行,促进燃烧反应进程,从而使预混气v_u随X_{H_2}的增加而增加.

3 结 论

1) $CH_4/H_2/O_2/CO_2$的v_u随ϕ的增加先增大后减小,峰值出现在ϕ为1.1左右;相较于USC 2.0机理,GRI 3.0机理能够更加准确地预测高温下$CH_4/H_2/O_2/CO_2$的v_u.

2) 在相同的T_0下,随着X_{H_2}增加,$CH_4/H_2/O_2/CO_2$的v_u显著增加;在低掺氢比($X_{H_2}\leqslant 0.3$)条件下,$CH_4/H_2/O_2/CO_2$的v_u与X_{H_2}显著线性相关;预混火焰中的氧化反应$H+O_2=O+OH$随着X_{H_2}升高,其促进作用不断增强,同时,H自由基摩尔分数增加,促进反应正向进行,从而促进v_u增加.

3) 无论是贫燃还是富燃条件下,随T_0增加,$CH_4/H_2/O_2/CO_2$的v_u和T_f显著增加,且均与T_0呈显著线性相关关系;在高温下,起较强抑制作用的反应$H+O_2+H_2O=HO_2+H_2O$对燃烧的抑制作用减弱,同时反应$HCO+M=H+CO+M$对燃烧反应的促进作用加强,从而促进燃烧反应进程,使预混气v_u增加.

参考文献:

[1] Berwal P, Solagar S, Kumar S. Experimental investigations on laminar burning velocity variation of CH_4+H_2+air mixtures at elevated temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(37): 16686-16697.

[2] Varghese R J, Kolekar H, Kumar S. Laminar burning velocities of $H_2/CO/CH_4/CO_2/N_2$-air mixtures at elevated temperatures [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(23): 12188-12199.

[3] Law C K. Combustion physics[M]. New York: Cambridge University Press, 2006.

[4] Zhang Y, Shen W F, Fan M, et al. Laminar flame speed studies of lean premixed H_2/CO/air flames[J]. *Combustion and Flame*, 2014, 161(10): 2492-2495.

[5] Hu X Z, Chen J D, Lin Q J, et al. Experimental and kinetic modeling study of the laminar burning velocity of CH_4/H_2 mixtures under oxy-fuel conditions[J]. *Fuel*, 2024, 376: 132597.

[6] 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.

[7] Di Sarli V, Di Benedetto A. Laminar burning velocity of hydrogen-methane/air premixed flames [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2007, 32(5): 637-646.

[8] 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.

[9] Zhou J L, Zhang R, Liu D. Combustion characteristics of millimeter-sized aluminum particles in fluidized bed under various $O_2/CO_2/H_2O$ atmospheres[J]. *Particuology*, 2024, 91: 315-322.

[10] Hu X Z, Bai F C, Yu C, et al. Experimental study of the laminar flame speeds of the $CH_4/H_2/CO/CO_2/N_2$ mixture and kinetic simulation in oxygen-enriched air condition[J]. *ACS Omega*, 2020, 5(51): 33372-33379.

[11] Konnov A A, Mohammad A, Kishore V R, et al. A comprehensive review of measurements and data analysis of laminar burning velocities for various fuel+air mixtures[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 68: 197-267.

[12] 尚融雪, 杨悦, 李刚. 高温下掺氢天然气层流预混火焰传播特性[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2021, 42(8): 1173-1179.
(Shang Rong-xue, Yang Yue, Li Gang. Propagation of laminar premixed flames of CH_4/H_2/air mixtures at elevated temperatures [J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science)*, 2021, 42(8): 1173-1179.)

[13] Natarajan J, Lieuwen T, Seitzman J. Laminar flame speeds of H_2/CO mixtures: effect of CO_2 dilution, preheat temperature, and pressure [J]. *Combustion and Flame*, 2007, 151(1/2): 104-119.

[14] Mazas A N, Fiorina B, Lacoste D A, et al. Effects of water vapor addition on the laminar burning velocity of oxygen-enriched methane flames [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(12): 2428-2440.

[15] Mitu M, Giurcan V, Razus D, et al. Inert gas influence on the laminar burning velocity of methane-air mixtures [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2017, 321(5): 440-448.

[16] Wang Z H, Wang S X, Whiddon R, et al. Effect of hydrogen addition on laminar burning velocity of CH_4/DME mixtures by heat flux method and kinetic modeling [J]. *Fuel*, 2018, 232(15): 729-742.