

CH₄/O₂/CO₂扩散火焰的熄火特性研究

王硕超¹, 王景甫^{1*}, 陈颖², 李翼¹, 陈纪全¹

¹北京工业大学机械与能源工程学院, 北京

²北京市科学技术研究院城市安全与环境科学研究所, 北京

收稿日期: 2025年10月10日; 录用日期: 2025年11月12日; 发布日期: 2025年12月9日

摘要

为了减少CO₂和其他污染物的排放, 提出并开发了一种新型燃烧技术, 即使用O₂/CO₂替代空气作为氧化剂与碳捕获和封存技术(CCS)相结合。使用Chemkin Pro软件数值计算获得了CH₄/CO₂和O₂/CO₂逆流扩散火焰的熄火极限。结果表明, 火焰的过度拉伸和低拉伸率下的辐射热损失都会使得火焰熄灭。当拉伸率足够大, 接近拉伸熄火极限时, 可以近似忽略辐射作用。拉伸熄火极限主要受添加CO₂稀释效应的影响, 而辐射熄火极限则由CO₂气体的辐射效应而变化。反应R99 (CO₂ + H = CO + OH)对燃烧过程释热的影响随着CO₂浓度的升高而变大。氧化剂初始温度的升高, 拉伸熄火极限的变化值大于辐射熄火极限, 整体可燃区域拓宽。反应R38 (H + O₂ = O + OH)在任何条件下都是燃烧过程中最重要的基元反应。

关键词

氧燃料, 辐射热损失, 拉伸熄火极限, 辐射熄火极限, 高温氧化剂

Study on Extinction Limits Characteristics of CH₄/O₂/CO₂ Diffusion Flame

Shuochao Wang¹, Jingfu Wang^{1*}, Ying Chen², Yi Li¹, Jiquan Chen¹

¹School of Mechanical and Energy Engineering, Beijing University of Technology, Beijing

²Institute of Urban Safety and Environmental Science, Beijing Academy of Science and Technology, Beijing

Received: October 10, 2025; accepted: November 12, 2025; published: December 9, 2025

Abstract

To reduce the emissions of CO₂ and other pollutants, a novel combustion technology has been proposed and developed, which involves using O₂/CO₂ instead of air as the oxidizer in combination with carbon capture and storage technology. The extinction limits of CH₄/CO₂ and O₂/CO₂ counterflow diffusion flames were numerically calculated using Chemkin Pro. The results indicate that both excessive flame stretching and radiative heat loss at low strain rates can lead to flame extinction.

*通讯作者。

文章引用: 王硕超, 王景甫, 陈颖, 李翼, 陈纪全. CH₄/O₂/CO₂ 扩散火焰的熄火特性研究[J]. 环境保护前沿, 2025, 15(12): 1651-1663. DOI: 10.12677/aep.2025.1512178

When the strain rate is sufficiently high and approaches the stretch extinction limit, the effect of radiation can be neglected. The stretch extinction limit is primarily influenced by the dilution effect of added CO₂, while the radiative extinction limit varies due to the radiative effect of CO₂ gas. The influence of reaction R99 (CO₂ + H = CO + OH) on the heat release during combustion increases with higher CO₂ concentrations. As the initial temperature of the oxidizer increases, the change in the stretch extinction limit is greater than that of the radiative extinction limit, resulting in an overall broadening of the flammable region. Reaction R38 (H + O₂ = O + OH) remains the most important elementary reaction in the combustion process under all conditions.

Keywords

Oxy-Fuel, Radiative Heat Loss, Stretch Extinction Limit, Radiative Extinction Limit, High Temperature Oxidizer

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

减少大气中 CO₂ 的排放以及传统燃烧过程中产生的氮氧化物等污染物是当下迫切需要解决的问题 [1]-[3], 目前从不同角度提出并开发了多种新能源技术来减排 CO₂。其中, 最具有前景和研究意义的是碳氢化合物燃烧过程碳捕获和封存技术 (CCS) [4], 对于常规的燃烧方式即氧化剂为空气时, 此时燃烧产物中除了 CO₂、H₂O 等物质, 还含有 NO_x 等气体, 大大加大了碳捕获的难度。为此, 提出并开发了使用 O₂/CO₂ 替代空气作为氧化剂的新型燃烧技术 [5]。将新型燃烧技术与碳捕获和封存相结合, 可以使得碳捕获更简单, 显著减少碳排放 [6]-[9]。但是纯氧燃料中 CO₂ 的性质不同于空气中的 N₂。因此, 有必要清楚富含大量 CO₂ 稀释 CH₄ 以及氧化剂的燃烧特性。

层流燃烧速度是火焰燃烧特性的重要特征之一。Liu [10] 首次提出采用一种人工定义组分方法将 CO₂ 的化学特性影响与其他影响解耦, 该组分具有与常规 CO₂ 相同的物性参数以及辐射特性, 但是不参与燃烧过程的中间反应。利用 CO₂ 替代空气中的 N₂ 后对一个大气压下的 CH₄ 层流预混火焰 (CH₄/O₂/N₂/CO₂) 的层流燃烧速度造成的影响进行了数值分析。数值结果表明 CO₂ 的化学作用明显降低了层流预混火焰传播速度, 其参与的主要基元反应是 CO + OH = CO₂ + H, 并使该反应向 CO 方向进行, 与重要的支链反应 H + O₂ = O + OH 共同竞争 H 原子, 因此造成了火焰传播速度的降低。Konnov [11] 实验测量了不同 CO₂ 浓度下 CH₄/O₂/CO₂ 层流火焰的传播速度。Xie [12] 研究了不同初始压力对于 CH₄/O₂/CO₂ 火焰层流燃烧速度的影响, 结果表明随着初始压力的升高, CH₄/O₂/CO₂ 层流燃烧速度降低。Hu [13] 研究了初始温度对于层流燃烧速度的影响, 氧 - 甲烷混合物的层流火焰速度随着初始温度的升高而增加, 并且 CO₂ 的化学作用对结果的影响大于辐射特性和输运特性。

同时, 熄火极限是评估燃烧系统稳定性和安全性的重要参数 [14], 为了更好地将 O₂/CO₂ 作为氧化剂的新型燃烧技术应用到燃气轮机等工业设备, 因此了解 CH₄/O₂/CO₂ 的熄火极限是非常有必要的。Li [15] 通过实验和数值计算研究了提高初始氧化剂温度下 CH₄/CO₂ 与 O₂/CO₂ 逆流扩散火焰的熄火极限, 当 O₂/CO₂ 氧化剂中 O₂ 浓度为 0.35 时, 对应的熄火极限值与空气火焰相当, 并且熄火极限随着初始温度的升高而增大, 并且辐射作用对高温下拉伸熄火极限基本无影响。Maruta [16] 通过实验测量了常压和高压下 CH₄/CO₂ 与 O₂/CO₂ 逆流燃烧产生的火焰的熄灭极限。结果表明, 随着压力的升高, 拉伸熄火极限得到

延伸。随后 Zhang [17]研究了初始压力达到 2 MPa 下拉伸熄火极限,发现了熄火极限随着氧浓度的增加而增加,并且通过敏感性分析得知,虽然 R38 ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$)富氧条件下, R99 反应($\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$)的净反应速率随压力的增加比空气火焰气氛燃烧过程更为显著。Li [18]探讨了不同氧浓度下甲烷氧燃料扩散火焰的“C”形消光曲线和贫燃料极限,研究发现,氧化剂的氧气浓度对于对甲烷纯氧燃料扩散火焰的贫燃极限的影响是显著的。

现在研究大多是围绕着初始条件的变化火焰拉伸熄火极限的影响。然而,关于低拉伸率下存在的由于辐射热损失而导致熄火的研究较少,并且考虑初始温度、压力的变化对于辐射熄火极限的研究更是微乎其微。Shih [19]研究了 H_2/O_2 逆流扩散火焰在 CO_2 稀释下的熄火极限和火焰结构,在数值计算中, CO_2 稀释浓度,环境压力以及氧化剂的温度均作为初始的研究参数,精细计算了在低拉伸率下的辐射熄火极限,火焰可燃区域随着初始压力和温度的升高而拓宽,随着 CO_2 稀释浓度的增加而变窄。目前,关于改变 CO_2 稀释浓度以及初始氧化剂的温度等参数对于 CH_4/CO_2 和 O_2/CO_2 的逆流扩散火焰的影响还不够明确,之前在工业燃烧器中对气体氧燃料火焰的测试表明,熄灭特性[20]、火焰的贫燃料极限[21]和氧气浓度[22]是纯氧燃烧应用的重要参数,因此本文模拟计算了不同参数下 CH_4/CO_2 和 O_2/CO_2 的逆流扩散火焰的熄火极限特性。

2. 数值方法

图 1 是二维平面坐标的对冲扩散火焰模型简图。低拉伸率下对冲距离过小,火焰锋面会出现异常波动或温度梯度畸变,因此燃料侧喷口与氧化剂侧喷口距离为 $L = 10 \text{ cm}$,使用 Chemkin Pro 软件下的 OPPDIF 代码获得解决方案,质量、动量、化学物种和能量守恒方程的求解方法可以在参考文献中找到。

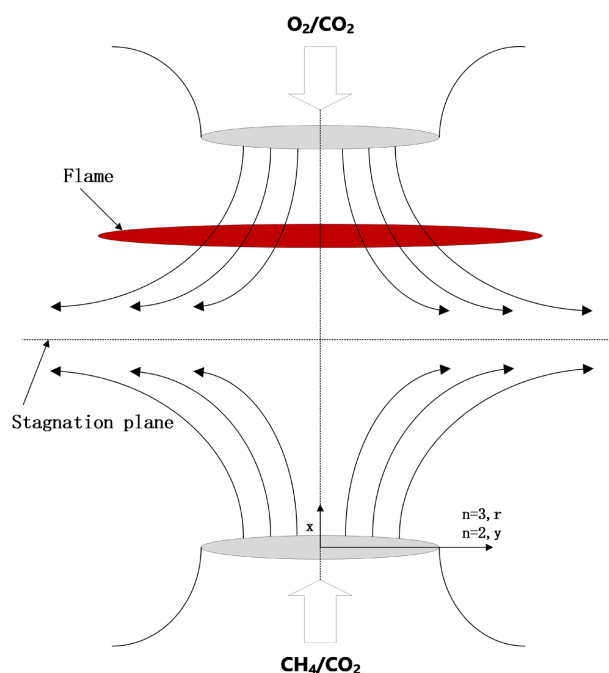


Figure 1. Schematic of counterflow diffusion flame

图 1. 逆流扩散火焰示意图

熄火极限是通过逐渐增加燃料侧和氧化剂侧的速度来确定的,两股气体流的动量相等,直至火焰熄灭。当火焰接近熄火极限时,模拟工况下拉伸率增加或减小步长为 1%。基于求解梯度 GRAD 和曲率 CURV

的自适应网格控制范围为 0.05，设定均匀网格数范围为 10，确保计算的精确。拉伸率 a 定义如下：

$$a = \frac{2(-u_o)}{L} \left(1 + \frac{u_F}{(-u_o)} \right) \sqrt{\frac{\rho_F}{\rho_o}} \quad (1)$$

其中 u 和 ρ 表示燃烧器出口处气体的流速和密度，下标 O 和 F 分别表示燃料侧和氧化剂侧， L 是喷嘴之间的间距。

通过假设径向速度在径向反向 r 上呈线性变化，三维流动分析可以简化为一维流动。因为流体特性将仅在轴向方向 x 上起作用。能量守恒和组分守恒方程为：

$$\rho c_p u \frac{dT}{dx} - \frac{d}{dx} \left(\lambda \frac{dT}{dx} \right) + P \sum_k c_{p,k} Y_k V_k \frac{dT}{dx} + \sum_k h_k \dot{\omega}_k + \dot{Q}_{rad} = 0 \quad (2)$$

$$\rho u \frac{dy_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho Y_k V_k) - \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (3)$$

式中： c_p 为定压比热容，单位为 $J/(g \cdot K)$ ； λ 为导热系数，单位为 $W/(m \cdot K)$ ； K 为燃烧系统的组分系数， Y_k 为组分 k 的质量分数； h_k 为组分 k 的比焓，单位为 J/mol ； $\dot{\omega}_k$ 为组分 k 的摩尔生成速率，单位为 $mol/(cm^3 \cdot s)$ ； $\dot{Q}_{rad}$ 为火焰由于气体分子辐射导致的热损失，单位为 J ； V_k 为组分 k 的扩散速度，单位为 cm/s 。 W_k 为组分 k 的相对分子质量。

与甲烷空气火焰不同的是，二氧化碳的加入会增强辐射热损失，尤其是低拉伸率下的火焰。燃烧过程中的辐射模型一般采用两种模型：光学薄模型(OTM)、统计窄带模型(SNB)。由计算可知，在本研究的火厚度在数毫米左右，在这么薄的火焰厚度可以认为火焰的热辐射全部辐射出去。对辐射热损失的主要贡献来自 CH_4 、 H_2O 、 CO 和 CO_2 ，光学薄模型可能低估了低应变率火焰熄灭，因为它忽略了辐射再吸收的影响。尽管如此，众所周知，光学薄模型和统计窄带模型等几种辐射模型的定量趋势在描述低应变率火焰特性方面是相似的。因此本研究采用光学薄模型来计算，光学薄的辐射热通量可以表示为：

$$\dot{q}_r = -4\sigma K_p (T^4 - T_\infty^4) \quad (4)$$

$$K_p = P \sum x_i K_{p,i} \quad (5)$$

其中 σ 是 Stefan-Boltzmann 常数， K_p 是火焰中混合物的普朗克平均吸收系数。 T 和 T_∞ 分别表示局部温度和环境温度。在方程中，为了计算 K_p ， P 是总压力， $K_{p,i}$ 和 x_i 分别表示平均吸收系数和吸收和发射物质的摩尔分数。通过拟合 Tien [23] 给出的数据获得量 $K_{p,i}$ 。

定义氧化剂侧氧气浓度为 X_O ，燃料侧甲烷浓度为 X_F ，本研究中选择用 $X_O = 0.35$ 、 0.4 、 0.45 以及 $X_F = 0.2$ 、 0.3 、 0.4 进行数值计算。本研究选用 GRI-mech3.0 作为燃烧反应详细机理。因为过往的研究中已经验证 GRI-mech3.0 的数值模拟结果适用于 $CH_4/O_2/CO_2$ 火焰[15][17][24]，并且在高温高压下的数值结果也与实验结果较为吻合。因此使用热扩散的多组分扩散模型来估算扩散系数。燃烧室压力设置为 1 atm，燃料侧温度设置为 300 K，氧化剂侧温度设置为 300 K、500 K、700 K，对应于新兴的“高温氧燃料燃烧技术”。

3. 结果与讨论

3.1. 辐射作用下 CH_4 -Air 火焰与 $CH_4/O_2/CO_2$ 火焰对比

首先计算了 CH_4 -air 火焰与 $CH_4/O_2/CO_2$ 火焰在 $a = 12 s^{-1}$ 下火焰温度，在 ADI 和 OTM 模型下分别进行计算，如图 2 所示。我们可以清晰从图(a)中看出，对于 CH_4 -air 火焰，ADI 和 OTM 模型计算下的火焰温度分布曲线基本重合，火焰温度峰值差异也只有 28.987 K。而(b)图是 $CH_4/O_2/CO_2$ 火焰有无辐射条件下

火焰温度的比较, 两条曲线差异值明显提高, 火焰温度峰值差异达到 144.62 K, 对于大量 CO_2 加入的火焰, 整体辐射热损失会使得火焰温度下降明显。同时还可以发现, 当燃料侧稀释浓度相同时, 需要将氧化剂侧的氧气浓度提高的 $X_{\text{O}}=0.35$ 才能匹配到常规的空气火焰温度, 这主要是由于 CO_2 的高比热作用以及其直接参与火焰的化学反应和强辐射作用导致的(图 2)。

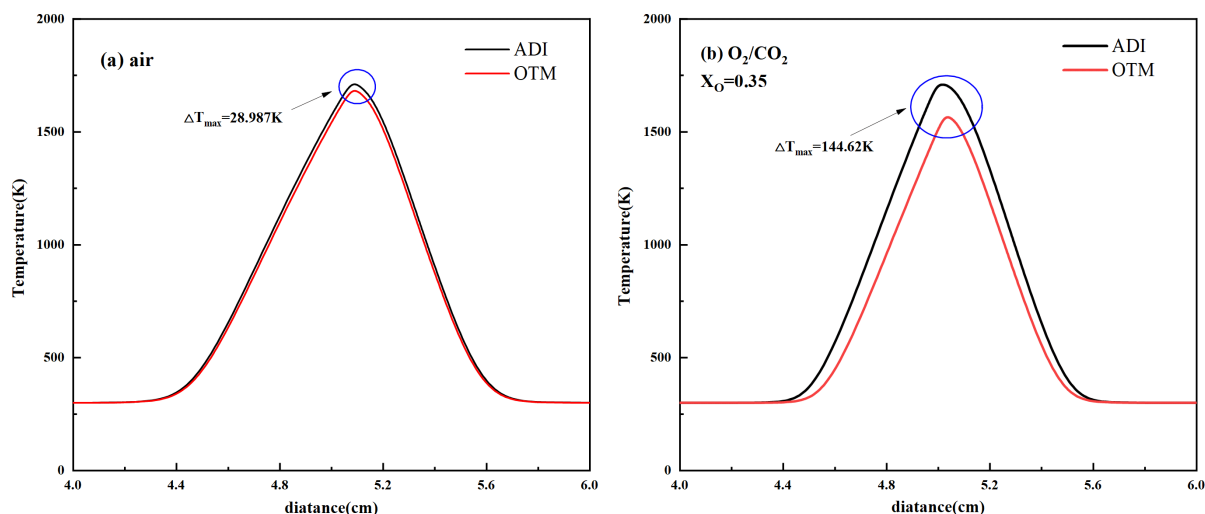


Figure 2. Temperature comparison between CH_4 -air flame and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ flame under radiation conditions ($a = 12 \text{ s}^{-1}$, $X_F = 0.2$)

图 2. 辐射条件下 CH_4 -air 火焰与 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ 火焰温度对比($a = 12 \text{ s}^{-1}$, $X_F = 0.2$)

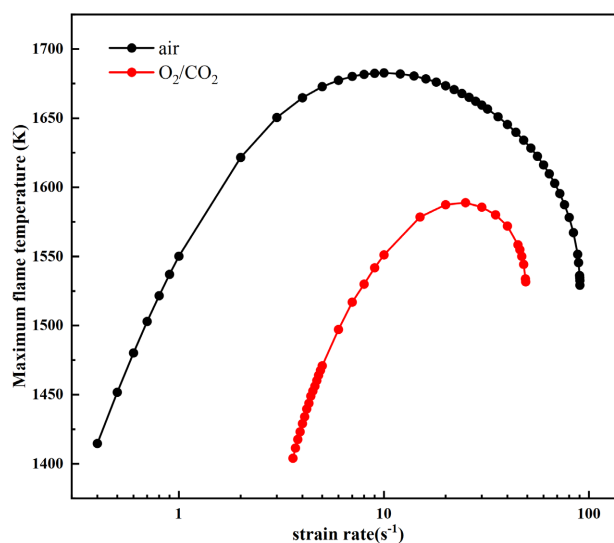


Figure 3. Comparison of the temperature of CH_4 -air flame and $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ flame with strain rate under OTM ($X_F = 0.2$)

图 3. OTM 下 CH_4 -air 火焰与 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ 火焰温度随拉伸率变化对比($X_F = 0.2$)

在 $X_F = 0.2$ 时, 对常温下 CH_4 -air 火焰与 $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{CO}_2$ 火焰的火焰温度随拉伸率变化的曲线进行模拟分析, 如图 3 所示。可以发现, 空气火焰的整体可燃区域大于 O_2/CO_2 火焰, 可以在更高或者更低的拉伸率下维持燃烧。在同一燃料浓度下, 用 CO_2 稀释的火焰整体温度低于空气火焰, 并且这种差距随着拉伸率的减小而增加, 拉伸率升高时, 两种火焰的这种温度差异缩小, 因此, 可以认为辐射作用在低拉伸率下效果更明显。

3.2. 辐射作用对 O_2/CO_2 火焰熄火极限的影响

计算了 $X_{O_2} = 0.35$ 、 $X_F = 0.2$ 的扩散火焰不同拉伸率下的火焰结构。图 4 计算了不同拉伸率下由 Guillaume [25] 等提出的对冲扩散火焰厚度半高假设法计算出的火焰厚度。结果表明火焰厚度随着拉伸率的降低而增加, 反应区变宽。图 5 显示了火焰的最高温度随着拉伸率的变化规律。最高火焰温度 T_{max} 在 $a = 25 \text{ s}^{-1}$ 时达到最高为 1588.849 K。随后 T_{max} 随着拉伸率从 $a = 25 \text{ s}^{-1}$ 到 $a = 49.1 \text{ s}^{-1}$ 的增加而降低, 当拉伸率从 $a = 49.1 \text{ s}^{-1}$ 增加到 $a = 49.2 \text{ s}^{-1}$ 时, 火焰熄灭。这种由于气体停留时间短于化学反应时间导致的熄火称为拉伸熄火极限(stretch extinction)。正如前面所说, 拉伸率减小时, 火焰厚度会增加, 进一步导致更高的辐射热损失。当拉伸率 $a = 3.6 \text{ s}^{-1}$ 降低到 $a = 3.5 \text{ s}^{-1}$ 时, 火焰通过辐射损失的热量超过化学反应产生的热量导致火焰熄灭, 这种熄火极限称为辐射熄火极限(radiative extinction)。图 6 是当拉伸率 $a = 4.5 \text{ s}^{-1}$ (接近辐射熄火极限)、 $a = 48 \text{ s}^{-1}$ (接近拉伸熄火极限) 的计算火焰结构(图 6)。

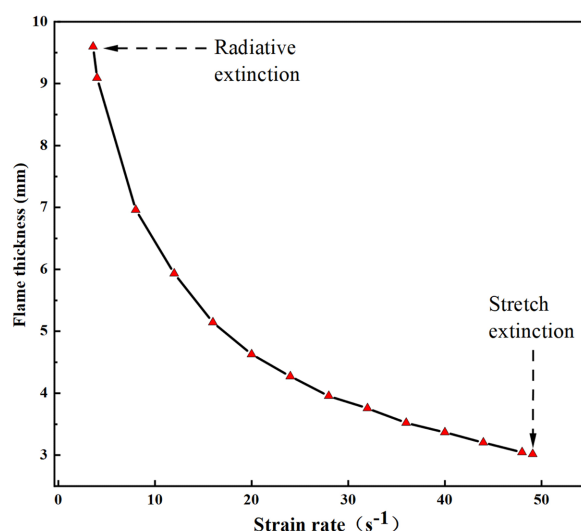


Figure 4. Variation of flame thickness versus strain rate

图 4. 火焰厚度随拉伸率的变化趋势

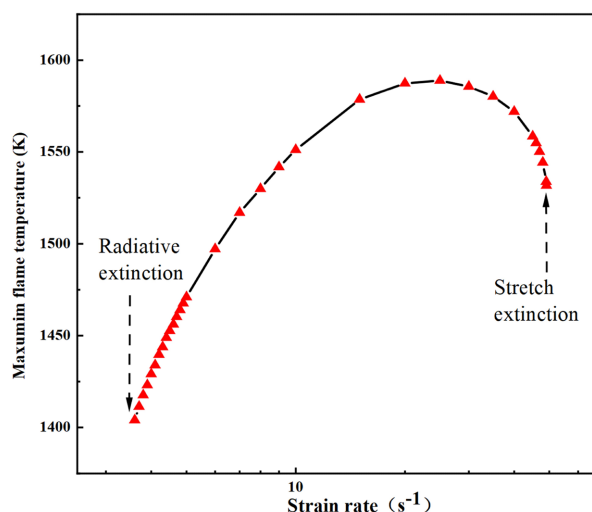


Figure 5. Variation of maximum flame temperature versus strain rate

图 5. 最高火焰温度随拉伸率的变化

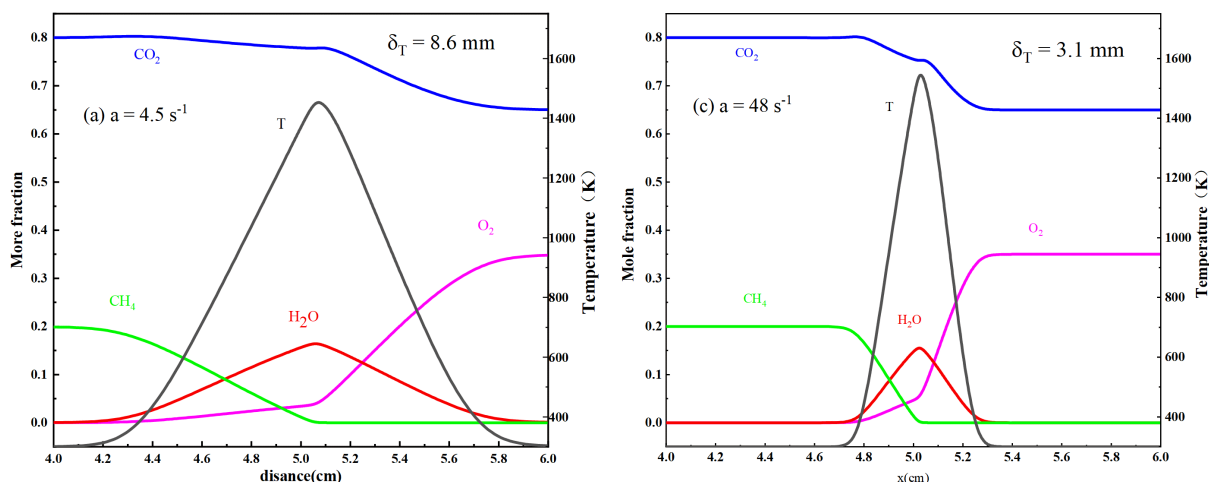


Figure 6. The flame structure of the flame at different strain rates

图 6. 不同拉伸率下火焰的火焰结构

此外, 计算了 $X_{O_2}=0.35$ 、 $X_F=0.3$ 时火焰的火焰结构, 图 7 显示绝热模型即不考虑辐射时和考虑辐射时的火焰结构随着拉伸率变化的对比, 当拉伸率 $a=1.3 \text{ s}^{-1}$ 时, 此时辐射作用显著, 可以看出火焰最高温度在不考虑辐射散热损失时远远高于 OTM 的计算结果, 并且具有较宽的燃烧反应区。而当拉伸率 $a=160 \text{ s}^{-1}$ 时, 气体在高温区停留时间短, 辐射散热对反应区温度的影响较小, 因此计算出来的火焰结构基本相同。其中, CH_4 、 O_2 、 H_2O 、 CO 等主要物种的浓度变化趋势在低拉伸率和高拉伸率下较为一致, CO_2 的含量在低拉伸率下反应区两侧有明显差异, 辐射散热导致反应区温度下降从而影响了化学反应速率。在低、高拉伸率下火焰区的 CO_2 的摩尔分数明显降低, CO 浓度升高。对燃烧过程进行化学动力学分析得知 CO_2 转化为 CO 主要是由于反应 R99 ($\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$)。

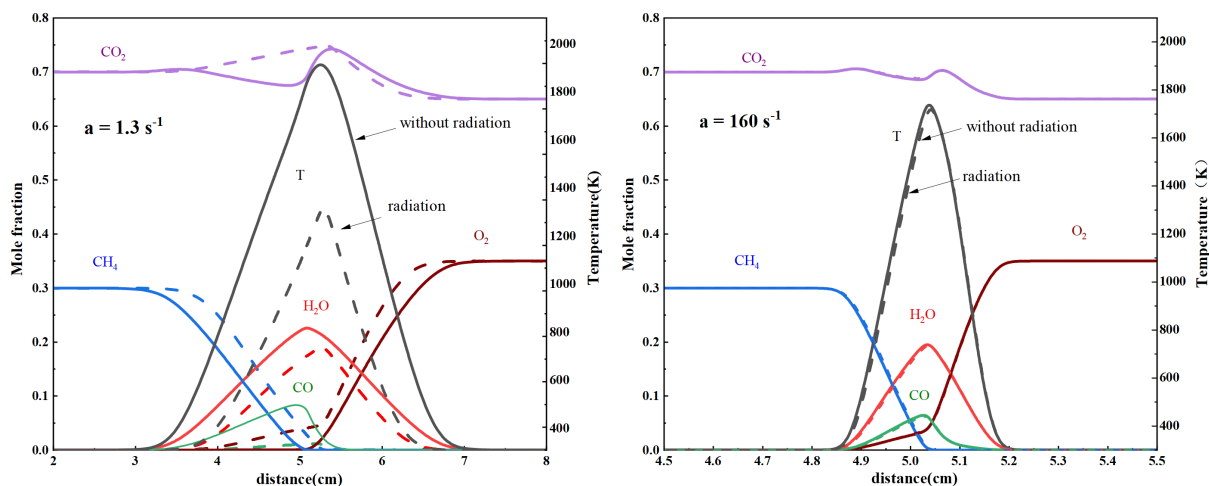


Figure 7. The influence of radiation on the flame structure of the flame at different strain rates

图 7. 不同拉伸率下辐射作用对火焰的火焰结构的影响

3.3. CO_2 稀释度对熄火极限的影响

可以确定的是添加 CO_2 对甲烷纯氧火焰的影响可以分为稀释效应、化学效应和辐射效应[26]。首先, 添加 CO_2 和氮气或稀有气体等都可以作为稀释剂, 稀释气体的加入可以认为降低了反应物的浓度, 进而

降低反应速率和最高火焰温度等燃烧特性。与氮气和稀有气体相比较不同的是, CO_2 并不是惰性气体, 而是直接参与化学反应。图 8 是不同 CO_2 浓度下计算出对 CH_4/CO_2 和 O_2/CO_2 的逆流扩散火焰整体放热率有较大贡献的选定基本反应的放热率分布。

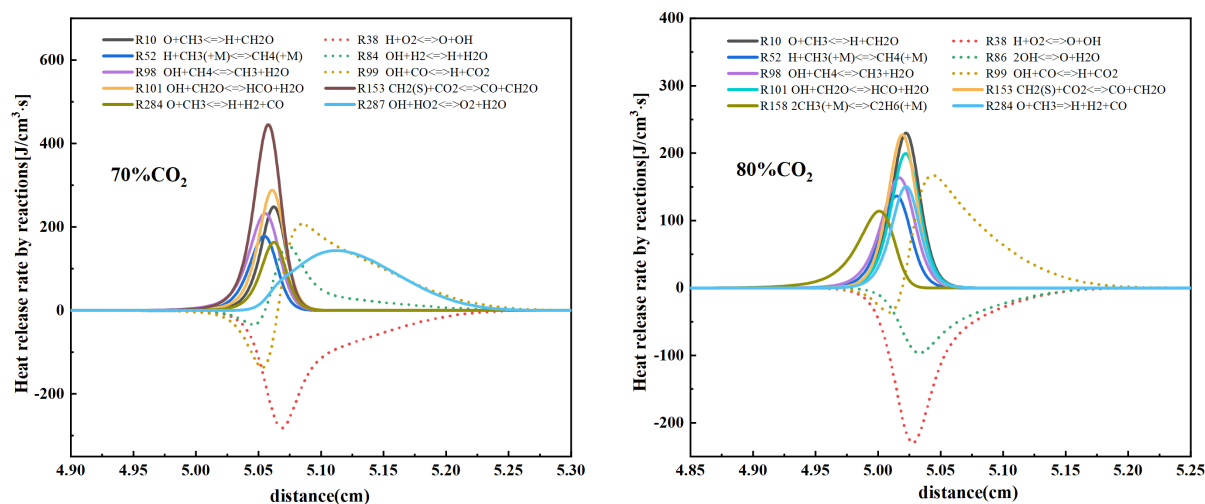


Figure 8. Heat release rate profiles of the selected elementary reactions which have large contributions to the global heat release rate of flame with different CO_2

图 8. 不同 CO_2 浓度下火焰整体放热率有较大贡献的选定基本反应的放热率分布

可以发现, 当 $X_0 = 0.3$ 时, R38 ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}$)、R99 ($\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$) 是主要的吸热反应, 而 R10 ($\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$)、R101 ($\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$)、R153 ($\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$) 是主要放热的反应; 而随着 CO_2 浓度的升高, R86 ($2\text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$) 也成为主要吸热反应之一, 基元反应 R10 ($\text{O} + \text{CH}_3 = \text{H} + \text{CH}_2\text{O}$) 代替 R153 ($\text{CH}_2(\text{s}) + \text{CO}_2 = \text{CO} + \text{CH}_2\text{O}$) 成为主要放热反应, R99 ($\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$) 的对释热率的占比也增大, 正是由于 CO_2 浓度升高, 导致反应对 H 自由基的消耗增加。可以看到, 决定反应的吸放热的基元反应都有 H、O 和 OH 自由基的产生和消耗。因此, H、O 和 OH 自由基对于燃烧过程中链式反应非常重要, 燃烧反应的第一步开始于燃料和 H、OH 自由基结合, 因此它们的摩尔分数可以表示反应强度。由图可知, 不论 CO_2 浓度如何变化, R38 ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}$) 都是反应吸热的主要基元反应。因此化学反应中最主要的支链反应是 R38 ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{H}$)。

同时计算了不考虑辐射热损失时扩散火焰最高火焰温度随拉伸率的变化, 如图 9 所示。对于没有辐射的情况(图中红线), 结果显示最大火焰温度随拉伸率呈单独递减的趋势, 直至达到拉伸熄火极限, 在拉伸率较低时, 燃料与氧化剂充分反应, 最高火焰温度较高。而在辐射条件下(图中黑线), 最高火焰温度在中间拉伸率条件处出现峰值。这一结果与无辐射的情况形成对比, 并且随着拉伸率的降低, 这种差异变得越大。由图还可以发现, 随着 X_F 的升高, 即 CO_2 稀释比降低时, 辐射热损失对拉伸熄火极限的影响可以忽略不计, 说明辐射热损失对贫燃料条件下效果更明显。

图 10 计算了不同 CO_2 浓度稀释燃料侧和氧化剂侧时最高火焰温度随拉伸率的变化。计算了拉伸率的整个范围。 CO_2 稀释燃料侧时, 当 $X_0 = 0.35$ 、 $X_F = 0.3$ 时, 计算出的辐射熄火极限为 $a = 1.4 \text{ s}^{-1}$, 拉伸熄火极限为 $a = 202.7 \text{ s}^{-1}$ 。 $X_0 = 0.35$ 、 $X_F = 0.4$ 时, 计算出的辐射熄火极限为 $a = 0.81 \text{ s}^{-1}$, 拉伸熄火极限为 $a = 361.8 \text{ s}^{-1}$ 。 CO_2 稀释氧化剂时, 当 $X_0 = 0.4$ 、 $X_F = 0.2$ 时, 计算出的辐射熄火极限为 $a = 1.5 \text{ s}^{-1}$, 拉伸熄火极限为 $a = 114.9 \text{ s}^{-1}$ 。 $X_0 = 0.45$ 、 $X_F = 0.2$ 时, 计算出的辐射熄火极限为 $a = 0.81 \text{ s}^{-1}$, 拉伸熄火极限为 $a = 202.8 \text{ s}^{-1}$ 。可以看出, 对于辐射熄火极限, CO_2 稀释燃料侧和氧化剂侧均会增加辐射热损失, 降

低火焰温度，使火焰更易熄灭，燃料侧稀释影响更大。对于拉伸熄火极限， CO_2 稀释燃料侧和氧化剂侧均会降低火焰对拉伸的抵抗能力。 CO_2 稀释浓度的增加，整体反应降低，因此火焰最高温度降低，火焰的可燃区域变窄。这正是由于随着 CO_2 浓度的升高，R99 ($\text{CO}_2 + \text{H} = \text{CO} + \text{OH}$) 的占比增大，而任何减少 H 自由基的过程都会与 R38 竞争 H 原子，抑制燃烧过程。因此，不同 CO_2 浓度稀释下最高火焰温度可以用作辐射热损失与火焰拉伸的重要性指标。显然，拉伸熄火极限主要受添加 CO_2 稀释效应的影响，而辐射熄火极限则由 CO_2 气体的辐射效应而变化。

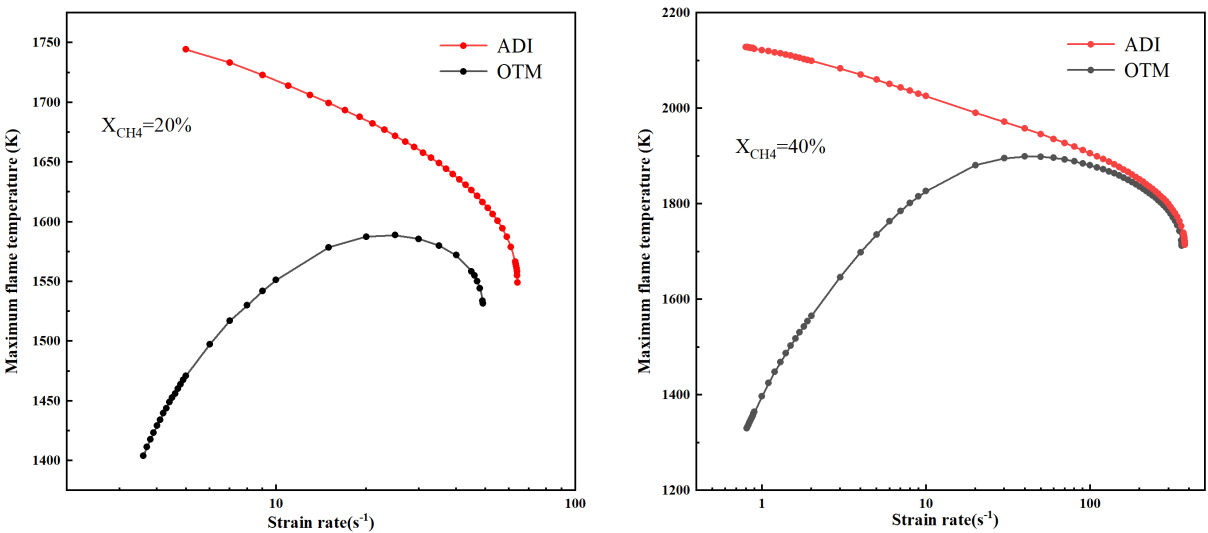


Figure 9. Maximum flame temperature versus strain rate with and without radiation
图 9. 有无辐射条件下最高火焰温度随拉伸率的变化

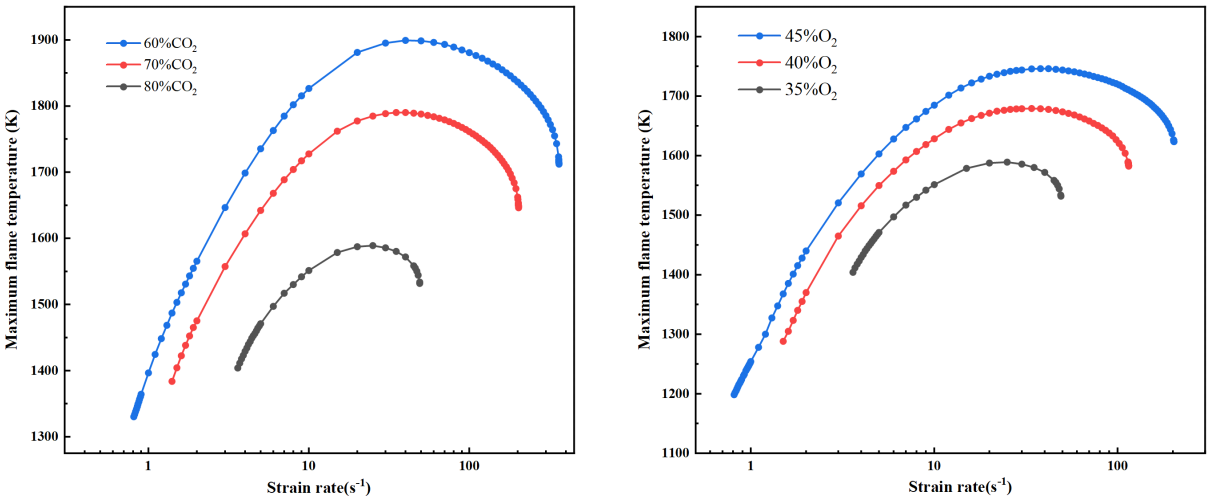


Figure 10. Maximum flame temperature versus strain rate at different CO_2 dilution levels (on both the fuel side and the oxidizer side)
图 10. 不同 CO_2 稀释度(燃料侧和氧化剂侧)下火焰最高温度与拉伸率的关系

3.4. 氧化剂入口温度对熄火极限的影响

为了进一步减少二氧化碳排放，李[15]等人提出了未来工业炉在高温氧化剂中富氧燃烧或者纯氧燃烧相结合的概念。被称为工业炉高温氧燃烧技术(HiTOx)。因此，必须研究在高温条件下火焰的稳定性。

计算了在 $X_O = 0.35$ 、 $X_F = 0.2$ 时不同氧化剂入口温度对熄火极限的影响，其中氧化剂入口温度选为 300 K、500 K、700 K，如图 11 所示。

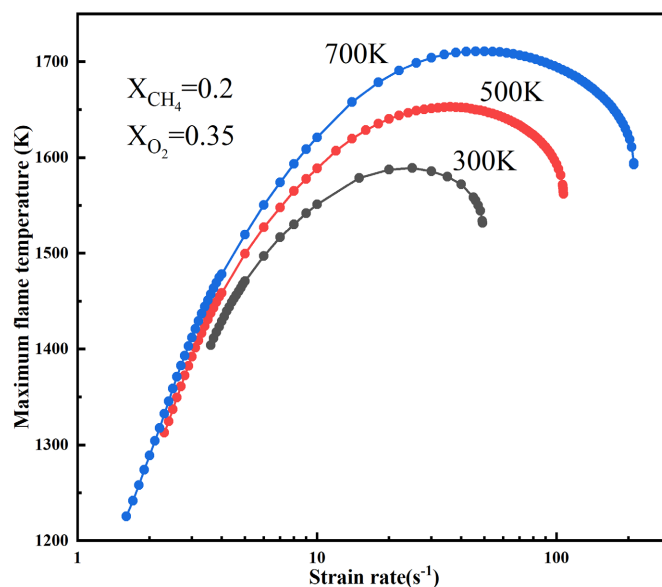


Figure 11. Maximum flame temperature versus strain rate under different initial oxidizer temperatures

图 11. 不同初始氧化剂温度下火焰最高温度与拉伸率的关系

结果表明，在同一拉伸率下，初始温度的升高，对应的最大火焰温度也升高。对于拉伸熄火极限来说，初始温度的升高使得熄火拉伸率大幅度提高，并且熄火温度也升高，这是由于高拉伸率下，初始氧化剂温度的提高会加速化学反应的速率，减少了火焰向周围的辐射热损失，有助于维持火焰稳定，因此需要更高的拉伸率才能导致熄火，熄火温度也随之升高；而当拉伸率较低时，高温氧化剂会增强火焰的辐射热损失，火焰需要通过更高的温度来维持燃烧。当辐射热损失过大时，火焰在较低温度下就会熄灭，因此辐射熄火极限对应的熄火温度降低。因此不同氧化剂入口温度下，辐射熄火极限的变化趋势不同于拉伸熄火极限。当初始氧化剂温度为 300 K、500 K、700 K 时，计算出的辐射熄火极限为 $a = 3.6 \text{ s}^{-1}$ 、 $a = 2.3 \text{ s}^{-1}$ 、 $a = 1.5 \text{ s}^{-1}$ ；而所对应的拉伸熄火极限分别为 $a = 49.1 \text{ s}^{-1}$ 、 $a = 106.8 \text{ s}^{-1}$ 、 $a = 210.1 \text{ s}^{-1}$ 。可以发现，初始氧化剂温度的升高对低拉伸率下的火焰影响较小，而拉伸熄火极限基本倍增，说明高拉伸火焰对于高温氧化剂更敏感。由图还可得知，当初始氧化剂温度的升高，火焰的可燃区域拓宽，这是意料之中的，因为温度的升高会使得分子运动更剧烈，化学反应更完全。在以往的研究中，甲烷氧燃料扩散火焰存在常规“C-shape”熄火曲线和贫燃极限，氧气浓度对火焰的贫燃极限是显著的。而由图 11 我们可以合理推测，当初始氧化剂温度升高时，常规的“C-shape”曲线也会拓宽，贫燃极限会进一步减小。

图 12 显示了在氧化剂温度为 300 K、700 K 时，达到辐射熄火拉伸速率和拉伸熄火速率下对火焰放热速率有较大贡献的选定基本反应的计算放热速率分布。在辐射熄火极限附近，主要反应的放热速率在初始温度为 700 K 时远小于 300 K，这是因为初始温度高工况下达到辐射熄火极限时对应的熄火温度低，因此反应总体释热率较低。氧化剂温度为 300 K 时，反应 R99 ($\text{OH} + \text{CO} = \text{H} + \text{CO}_2$)、R101 ($\text{OH} + \text{CH}_2\text{O} = \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$) 是最主要的放热反应，而随着温度的升高，R35 ($\text{H} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) 替代 R101 成为放热速率最快的反应，反应 R10、R153 的占比下降。而在高拉伸速率工况下，高温氧化剂使得反应释热速率大幅度提升。反应 R10 在高温条件下对反应的放热速率影响增加。而无论是常温或高温氧化剂，在两侧熄火拉伸率下，R38 ($\text{H} + \text{O}_2 = \text{O} + \text{OH}$) 都是整体燃烧过程的主要吸热反应。

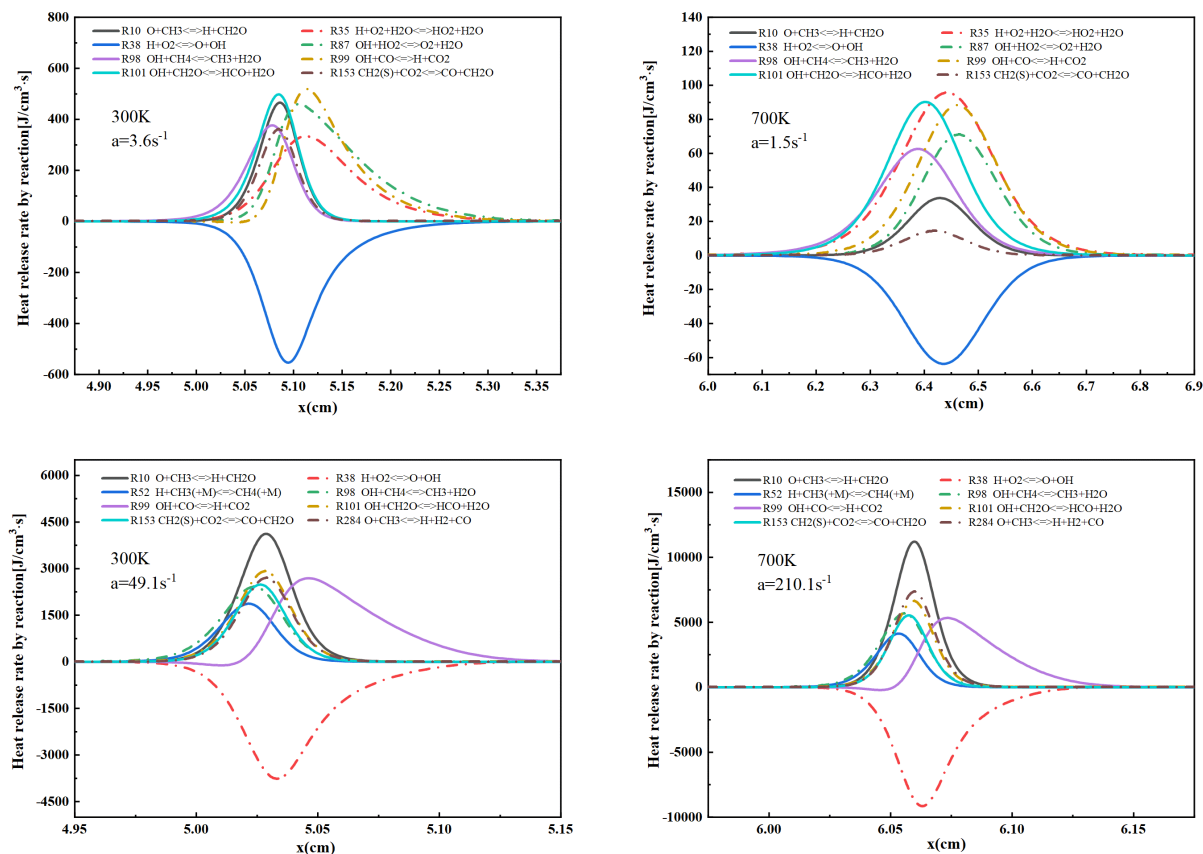


Figure 12. Heat release rate profiles of the selected elementary reactions which have large contributions to the global heat release rate at extinction limits

图 12. 熄灭拉伸率下火焰整体放热率有较大贡献的选定基本反应的放热率分布

4. 结论

首先通过绝热模型和光学薄模型数值计算研究了辐射作用对 O_2/CO_2 火焰以及空气火焰的差距, 结果表明辐射作用在空气火焰中不明显。因此将研究中心放在 O_2/CO_2 火焰中, 系统数值计算了不同燃料浓度和不同氧化剂浓度的 CH_4/CO_2 和 O_2/CO_2 的逆流扩散火焰的熄火极限和火焰结构, 主要发现包括:

(1) 考虑辐射热损失时, CH_4/CO_2 和 O_2/CO_2 的逆流扩散火焰包括两个熄火极限, 一个是由于火焰过度拉伸、燃料和氧化剂化学反应时间太短而导致的熄火; 另一个是由于在极低拉伸率下由于辐射损失导致的火焰熄灭。火焰厚度随着拉伸率的增加而减小, 在低拉伸下, 考虑辐射和不考虑辐射计算出的火焰结构差别较大, 而在高拉伸下可以近似忽略辐射作用。

(2) 不同浓度的 CO_2 稀释火焰时, 得到的熄火极限值差别较大, 火焰可燃范围随着 CO_2 浓度的升高而变窄。辐射作用在贫燃料时效果更明显。拉伸熄火极限主要受添加 CO_2 稀释效应的影响, 而辐射熄火极限则由 CO_2 气体的辐射效应而变化。对燃烧过吸放热起决定作用的是基元反应 R38 ($H + O_2 = O + OH$), 反应 R99 ($OH + CO = H + CO_2$) 对放热影响随着 CO_2 浓度的升高而变大。

(3) 当初始温度升高至 700 K 时, CH_4/CO_2 和 O_2/CO_2 的逆流扩散火焰计算的拉伸熄火极限变化远远大于辐射熄火极限的变化值。并且高温下达到辐射熄火极限的温度更低, 高温下辐射热损失更明显。对常温和高温下接近辐射熄火极限和拉伸熄火极限处做主要基元反应的释热率分析, 结果表明, 无论是常温或高温氧化剂, 在两侧熄火拉伸率下, R38 ($H + O_2 = O + OH$) 都是整体燃烧过程的主要吸热反应。

基金项目

北京市自然科学基金资助(Z5005D00202301)。

参考文献

- [1] Gao, S., Li, M., Duan, M. and Wang, C. (2019) International Carbon Markets under the Paris Agreement: Basic Form and Development Prospects. *Advances in Climate Change Research*, **10**, 21-29. <https://doi.org/10.1016/j.accres.2019.03.001>
- [2] Sharifi, M., Haghighi, M. and Abdollahifar, M. (2015) Sono-Dispersion of Bimetallic Ni-Co over Zeolite Y Used in Conversion of Greenhouse Gases CH₄/CO₂ to High Valued Syngas. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **23**, 547-558. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.006>
- [3] Khallaghi, N., Hanak, D.P. and Manovic, V. (2020) Techno-Economic Evaluation of Near-Zero CO₂ Emission Gas-Fired Power Generation Technologies: A Review. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **74**, Article ID: 103095. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2019.103095>
- [4] Bains, P., Psarras, P. and Wilcox, J. (2017) CO₂ Capture from the Industry Sector. *Progress in Energy and Combustion Science*, **63**, 146-172. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.07.001>
- [5] Buhre, B.J.P., Elliott, L.K., Sheng, C.D., Gupta, R.P. and Wall, T.F. (2005) Oxy-Fuel Combustion Technology for Coal-Fired Power Generation. *Progress in Energy and Combustion Science*, **31**, 283-307. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2005.07.001>
- [6] Payne, R., L Chen, S., Wolsky, A.M. and Richter, W.F. (1989) CO₂ Recovery via Coal Combustion in Mixtures of Oxygen and Recycled Flue Gas. *Combustion Science and Technology*, **67**, 1-16. <https://doi.org/10.1080/00102208908924058>
- [7] Murphy, J.J. and Shaddix, C.R. (2006) Combustion Kinetics of Coal Chars in Oxygen-Enriched Environments. *Combustion and Flame*, **144**, 710-729. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2005.08.039>
- [8] Bejarano, P.A. and Levendis, Y.A. (2008) Single-Coal-Particle Combustion in O₂/N₂ and O₂/CO₂ Environments. *Combustion and Flame*, **153**, 270-287. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2007.10.022>
- [9] Toftegaard, M.B., Brix, J., Jensen, P.A., Glarborg, P. and Jensen, A.D. (2010) Oxy-Fuel Combustion of Solid Fuels. *Progress in Energy and Combustion Science*, **36**, 581-625. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2010.02.001>
- [10] Liu, F., Guo, H. and Smallwood, G.J. (2003) The Chemical Effect of CO₂ Replacement of N₂ in Air on the Burning Velocity of CH₄ and H₂ Premixed Flames. *Combustion and Flame*, **133**, 495-497. [https://doi.org/10.1016/s0010-2180\(03\)00019-1](https://doi.org/10.1016/s0010-2180(03)00019-1)
- [11] Konnov, A.A. and Dyakov, I.V. (2005) Measurement of Propagation Speeds in Adiabatic Cellular Premixed Flames of CH₄ + O₂ + CO₂. *Experimental Thermal and Fluid Science*, **29**, 901-907. <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2005.01.005>
- [12] Xie, Y., Wang, J., Zhang, M., Gong, J., Jin, W. and Huang, Z. (2013) Experimental and Numerical Study on Laminar Flame Characteristics of Methane Oxy-Fuel Mixtures Highly Diluted with CO₂. *Energy & Fuels*, **27**, 6231-6237. <https://doi.org/10.1021/ef401220h>
- [13] Hu, X. and Yu, Q. (2018) Effect of the Elevated Initial Temperature on the Laminar Flame Speeds of Oxy-Methane Mixtures. *Energy*, **147**, 876-883. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.01.088>
- [14] Ishizuka, S. and Law, C.K. (1982) An Experimental Study on Extinction and Stability of Stretched Premixed Flames. *Symposium (International) on Combustion*, **19**, 327-335. [https://doi.org/10.1016/s0082-0784\(82\)80204-x](https://doi.org/10.1016/s0082-0784(82)80204-x)
- [15] Li, X., Jia, L., Onishi, T., Graetzki, P., Nakamura, H., Tezuka, T., et al. (2014) Study on Stretch Extinction Limits of CH₄/CO₂ versus High Temperature O₂/CO₂ Counterflow Non-Premixed Flames. *Combustion and Flame*, **161**, 1526-1536. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.12.004>
- [16] Maruta, K., Abe, K., Hasegawa, S., Maruyama, S. and Sato, J. (2007) Extinction Characteristics of CH₄/CO₂ versus O₂/CO₂ Counterflow Non-Premixed Flames at Elevated Pressures up to 0.7 MPa. *Proceedings of the Combustion Institute*, **31**, 1223-1230. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2006.08.013>
- [17] Zhang, X., Zhang, Z., Li, X., Chen, Y. and Wang, X. (2021) Study on Stretch Extinction Characteristics of Methane/Carbon Dioxide versus Oxygen/Carbon Dioxide Counterflow Non-Premixed Combustion under Elevated Pressures. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **92**, Article ID: 103994. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2021.103994>
- [18] Li, X., Zhang, J., Huo, J., Wang, X., Jiang, L. and Zhao, D. (2020) C-shaped Extinction Curves and Lean Fuel Limits of Methane Oxy-Fuel Diffusion Flames at Different Oxygen Concentrations. *Fuel*, **259**, Article ID: 116296. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116296>

-
- [19] Shih, H. (2009) Computed Extinction Limits and Flame Structures of H_2/O_2 Counterflow Diffusion Flames with CO_2 Dilution. *International Journal of Hydrogen Energy*, **34**, 4005-4013. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.03.013>
- [20] Taamallah, S., Chakroun, N.W., Watanabe, H., Shanbhogue, S.J. and Ghoniem, A.F. (2017) On the Characteristic Flow and Flame Times for Scaling Oxy and Air Flame Stabilization Modes in Premixed Swirl Combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, **36**, 3799-3807. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.07.022>
- [21] Jourdaine, P., Mirat, C., Caudal, J., Lo, A. and Schuller, T. (2017) A Comparison between the Stabilization of Premixed Swirling CO_2 -Diluted Methane Oxy-Flames and Methane/Air Flames. *Fuel*, **201**, 156-164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.017>
- [22] Shi, B., Hu, J. and Ishizuka, S. (2015) Carbon Dioxide Diluted Methane/Oxygen Combustion in a Rapidly Mixed Tubular Flame Burner. *Combustion and Flame*, **162**, 420-430. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.07.022>
- [23] Tien, C.L. (1969) Thermal Radiation Properties of Gases. *Advances in Heat Transfer*, **5**, 253-324. [https://doi.org/10.1016/s0065-2717\(08\)70131-x](https://doi.org/10.1016/s0065-2717(08)70131-x)
- [24] Hong, J., Kirchen, P. and Ghoniem, A.F. (2013) Laminar Oxy-Fuel Diffusion Flame Supported by an Oxygen-Permeable-Ion-Transport Membrane. *Combustion and Flame*, **160**, 704-717. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2012.11.014>
- [25] Ribert, G., Zong, N., Yang, V., Pons, L., Darabiha, N. and Candel, S. (2008) Counterflow Diffusion Flames of General Fluids: Oxygen/Hydrogen Mixtures. *Combustion and Flame*, **154**, 319-330. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2008.04.023>
- [26] Kim, T.H., Park, J.W., Park, H.Y., Park, J., Park, J.H. and Lim, I.G. (2016) Chemical and Radiation Effects on Flame Extinction and NO Formation in Oxy-Methane Combustion Diluted with CO_2 . *Fuel*, **177**, 235-243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.03.012>