

# NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-空气的层流火焰传播特性和NO排放特性

张晓磊, 王景甫\*, 陈颖, 李丛豪

北京工业大学环境与生命学部, 传热强化与过程节能教育部重点实验室, 传热与能源利用北京市重点实验室, 北京  
Email: \*jfwang@bjut.edu.cn

收稿日期: 2021年1月14日; 录用日期: 2021年2月16日; 发布日期: 2021年2月24日

## 摘要

氨气作为一种可持续和可再生燃料近年来引起研究者广泛的兴趣, 然而由于较低的层流火焰传播速度和较高的NO排放, 需要对此进行进一步研究。本文通过数值研究的方法, 计算了NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-空气火焰的火焰传播速度和NO排放量, 并且进行了火焰的详细反应敏感性分析, 研究了化学当量条件下氢气对于火焰传播速度以及NO影响的原因。结果表明, 随着燃料中H<sub>2</sub>成分的增加, 改变了火焰中自由基的浓度, 提升了火焰中重要反应的反应速率, 同时对反应路径有着较为明显的影响, 从而增强了火焰传播速度以及NO的摩尔分数。

## 关键词

氨燃料, 火焰传播速度, NO排放, 敏感性分析, 反应路径

# Characteristics of Laminar Flame Propagation and NO Emission for NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Air Flame

Xiaolei Zhang, Jingfu Wang\*, Ying Chen, Conghao Li

MOE Key Laboratory of Enhanced Heat Transfer and Energy Conservation, Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, The Faculty of Environment and Life, Beijing University of Technology, Beijing  
Email: \*jfwang@bjut.edu.cn

Received: Jan. 14<sup>th</sup>, 2021; accepted: Feb. 16<sup>th</sup>, 2021; published: Feb. 24<sup>th</sup>, 2021

\*通讯作者。

文章引用: 张晓磊, 王景甫, 陈颖, 李丛豪. NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-空气的层流火焰传播特性和 NO 排放特性[J]. 可持续能源, 2021, 11(1): 1-10. DOI: 10.12677/se.2021.111001

## Abstract

Ammonia, as a sustainable and renewable fuel, has aroused widespread interest among researchers in recent years. However, due to its low laminar flame propagation velocity and high NO emissions, it needs to be further studied. In this paper, the flame propagation velocity and NO emission of  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-air}$  flame are calculated by numerical method, the detailed response sensitivity analysis of flame is also carried out, and the reasons for the effect of hydrogen on flame propagation velocity and NO under chemical equivalent are studied. The results show that with the increase of  $\text{H}_2$  composition in the fuel, the concentration of free radicals in the flame is changed, the reaction rate of the important reaction in the flame is increased, and the reaction path is obviously affected, thus the flame propagation speed and the mole fraction of NO are enhanced.

## Keywords

Ammonia Fuel, Flame Propagation Velocity, NO Emission, Sensitivity Analysis, Reaction Path

Copyright © 2021 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

化石燃料的广泛使用所引起的大量二氧化碳排放造成了非常严重的温室效应。随着这些问题变得明显令人不安,寻找替代燃料已经成为全球关注的焦点。为了减少工业活动对环境的影响,科学家们提出了一些可持续和可再生的燃料[1] [2]。尽管氢被认为是一种很有前途的燃料,但在找到一种安全实用的储存方法之前,实现全球氢经济是不可能的[3] [4]。

无碳氨( $\text{NH}_3$ )具有比液氢更高的氢密度,是一种很有前途的绿色能源载体/储存介质。事实上,在温度为  $20^\circ\text{C}$ , 压力为 8.6 bar 的条件下,1 立方米液氨中可以储存 108 kg 的氢气。在涉及金属氢化物的最先进方法中, $\text{NH}_3$  的氢密度比其他方法高 4 倍[5]。目前, $\text{NH}_3$  是具有战略意义的化学物质,被广泛用作肥料或大多数其他合成肥料的原料,具有广阔的商业可行性。尽管氨具有毒性,但与氢和汽油相比,它的着火危险性要低得多。 $\text{NH}_3$  的高着火温度使其在运输和分销方面相对安全[6]。此外,可以使用 Haber-Bosch 工艺,以甲烷为原料[7] [8]并通过煤的气化合成  $\text{NH}_3$ ,从商业设施中很容易生产  $\text{NH}_3$ 。将来, $\text{NH}_3$  可能由阳光、水和空气合成[9]。

过去, $\text{NH}_3$  用作内燃机、火箭发动机和燃料电池的燃料用途有限[10]。由于其较低的火焰速度,因此不能在内燃机中直接使用  $\text{NH}_3$  作为燃料。作为另一种无碳燃料, $\text{NH}_3$  的可燃极限很窄(空气中的体积含量为 15.5%至 27%)且燃烧速度较低[9],但是可以通过添加燃烧速度较高的物质(如  $\text{CH}_4$  和  $\text{H}_2$ )来提高。使  $\text{NH}_3$  成为常规内燃机实用燃料的一种方法是将其部分分解。 $\text{NH}_3$  分解产生的氢气对于燃料可燃性的提高具有很强的促进作用[11]。 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-空气}$ 混合物的反应只包括水( $\text{H}_2\text{O}$ )蒸汽和氮气( $\text{N}_2$ ) (以及少量的 NO 和  $\text{N}_2\text{O}$ )作为最终产物。

作为可用于各种发电系统的清洁燃料,在最近十年中,许多研究致力于预测  $\text{NH}_3$  的燃烧过程。过去, $\text{NH}_3\text{-空气}$ 火焰和部分裂解的  $\text{NH}_3\text{-空气}$ 火焰的结构也经过了多次研究[12] [13] [14]。与纯  $\text{H}_2$  燃烧相同, $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2$  混合物的燃烧不会产生  $\text{CO}_2$ 。Aaron 等人[14]采用  $\text{NH}_3$  和柴油双燃料方法,研究了压燃式发动机的

燃烧和排放特性。由于较低的燃烧温度导致较低的热氮氧化物, 如果  $\text{NH}_3$  在总燃料能量中所占比例低于 40%, 氮氧化物排放量可能会减少。如果  $\text{NH}_3$  占燃料能量的大部分, 氮氧化物会显著增加燃料结合氮的量。HadiNozari 等[15]数值研究了  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -空气混合物在高压和稀薄条件下的燃烧特性。结果表明, 自由基对燃烧特性有很强影响。 $\text{NO}_x$  形成的复杂化学高度依赖于控制燃料  $\text{NO}_x$  和热  $\text{NO}_x$  含量的燃料混合物组成。在富燃料条件下操作, 掺  $\text{NH}_3$  火焰的总  $\text{NO}_x$  生成量会明显减少。Lee [16]等人通过实验和数值方法研究了火花点火球形层流预混  $\text{NH}_3/\text{H}_2$ /空气火焰的表面不稳定性的传播, 发展以及氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的排放。 $\text{NH}_3$  替代可大幅降低火焰燃烧速度, 在所有情况下,  $\text{NH}_3$  的加入都会增加  $\text{NO}_x$  和  $\text{N}_2\text{O}$  的形成。这些结果证明了  $\text{NH}_3$  作为无碳清洁添加剂的潜力, 可以改善  $\text{H}_2$ /空气火焰中的安全性能。Li 等人[17]实验研究了不同空燃当量比和燃气中初始  $\text{H}_2$  浓度下  $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  燃烧时的燃烧特性和  $\text{NO}_x$  生成情况。与纯  $\text{H}_2$ -空气燃烧相比,  $\text{H}_2\text{-NH}_3$ -空气燃烧降低了热  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_x$  浓度在化学计量燃烧时达到最大值。

由于化学过程中缺乏碳, 因此  $\text{NO}_x$  是  $\text{NH}_3$  燃烧的唯一污染物。因此, 过去大多数研究的主要目标之一是使  $\text{NH}_3$  燃烧中氮氧化物的浓度最小化。 $\text{NH}_3\text{-H}_2$  混合燃烧后的  $\text{NO}_x$  包括热  $\text{NO}_x$  和燃料  $\text{NO}_x$ , 这与在  $\text{H}_2$ -空气和  $\text{H}_2$ -烃空气中的燃烧完全不同[17], 通常, 氨燃烧中的氮氧化物形成主要是燃料结合的氮, 而不是大气氮产生的热  $\text{NO}_x$  [18]。因此, 需要对  $\text{NO}_x$  形成途径的详细分析, 以准确预测由于燃料结合的氮导致的排放。有关  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -空气的火焰传播速度和  $\text{NO}_x$  生成的报道很少,  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2$  作为有前途的工业燃料在  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -空气燃烧中的燃烧速度和  $\text{NO}_x$  生成有待研究。

本研究通过数值计算的方法, 计算了不同  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -空气的层流火焰传播速度以及  $\text{NO}_x$  的排放浓度, 通过计算详细的  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -空气层流火焰的火焰结构、详细化学反应的敏感性分析, 相关重要反应的反应速率以及不同掺  $\text{H}_2$  比例下  $\text{NO}$  的生成和消耗路径, 研究了氢气的加入对于提升  $\text{NH}_3$ -空气火焰传播速度和  $\text{NO}_x$  排放背后的原因。

## 2. 方法

本研究采用 Chemkin Pro [19]软件包中的一维层流火焰速度模型, 火焰速度计算模型考虑了自由传播的火焰, 用于确定在指定压力和入口温度下混合气体的特征火焰速度。在这种情况下, 不考虑热损失, 因此温度应该根据能量方程计算。火焰传播速度在一定程度上取决于热量的传递, 而预测温度分布是火焰速度计算的一个组成部分。此模型可以计算预混火焰传播速度, 火焰的详细结构以及对特定燃烧特性进行敏感性分析。

在预混火焰模型中, 用隐式有限差分法求解了反映火焰动力学的控制方程。Chemkin 中的火焰速度计算涉及假定一维流动的自由传播火焰。这种结构用于评估在规定的进口压力和温度下, 给定的混合气体的火焰速度。对于稳态条件, 控制守恒方程的定义如下[20]:

连续性方程:

$$\dot{M} = \rho u A \quad (1)$$

能量方程:

$$\dot{M} \frac{dy}{dx} - \frac{1}{c_p} \frac{d}{dx} \left( k A \frac{dT}{dx} \right) + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \rho Y^k V^k c_{pk} \frac{dT}{dx} + \frac{A}{c_p} \sum_{k=1}^K \dot{\omega}_k h_k W_k + \frac{A}{c_p} \dot{Q}_{rad} = 0 \quad (2)$$

组分守恒方程:

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

状态方程:

$$\rho = \frac{P\bar{W}}{RT} \quad (4)$$

式中  $x$ ——空间坐标

$\dot{M}$ ——质量流率

$T$ ——温度

$Y_k$ ——第  $k$  种组分的质量分数

$P$ ——压力

$u$ ——流体速度

$\rho$ ——质量密度

$W_k$ ——第  $k$  种组分的分子量

$\bar{W}$ ——混合物的平均分子量

$R$ ——通用气体常数

$\lambda$ ——混合物的热导率

$c_p$ ——混合物的定压热容

$c_{pk}$ ——第  $k$  种组分的恒压热容

$\dot{\omega}_k$ ——每单位体积中第  $k$  种组分通过化学反应产生的摩尔生成速率

$h_k$ ——第  $k$  种组分的比焓

$\dot{Q}_{rad}$ ——气体辐射引起的热损失

$A$ ——包围火焰流管的横截面积

自由传播的绝热火焰模型采用混合平均传输选项计算组分的扩散系数，与多组分传输计算方法相比，虽然这种方法的在计算精度虽然有所降低，但是很大程度上减少了计算所需的时间并且更容易收敛[19]。自适应网格梯度和网格曲率均设置为 0.1。

计算采用了详细反应机理 GRI-Mech 3.0 [21]，GRI-Mech 3.0 是一种用于模拟天然气和氢气燃烧的优化机理，包括 NO 生成和再燃化学反应，该模型已根据氢气，甲烷等碳氢化合物及其混合物层流火焰的氧化，着火，火焰传播速度，火焰结构的实验数据进行了广泛验证。

灵敏度分析方法用于研究数学模型输出的变化如何依赖于模型输入参数的变化。局部归一化灵敏度系数写为[22]：

$$\bar{S} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \quad (5)$$

归一化灵敏度矩阵表示为由参数  $k_j$  的变化引起的浓度  $c_j$  的变化。

燃料组分由  $\text{NH}_3$  和  $\text{H}_2$  组成， $\text{H}_2$  的含量通过氢气所占燃料的质量分数  $Y_{\text{H}_2}$  表示为：

$$Y_{\text{H}_2} = \frac{m_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}_2} + m_{\text{NH}_3}} \quad (6)$$

式中： $Y_{\text{H}_2}$ ——燃料中  $\text{H}_2$  的质量分数

$m_{\text{H}_2}$ ， $m_{\text{NH}_3}$ ——分别表示燃料中  $\text{H}_2$  和  $\text{NH}_3$  的质量

氧化剂为空气，初始温度和初始压力设置为常温常压(300 K，1 atm)。

### 3. 结果和讨论

不要使用空格、制表符设置段落缩进，不要通过连续的回车符(换行符)调整段间距。

图1展示了不同含H<sub>2</sub>比例的NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>混合物的层流火焰传播速度随当量比的变化趋势,可以发现NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>的火焰传播速度与一般燃料具有相似性,即在化学当量条件附近火焰传播速度高于富燃料和贫燃料区域,火焰传播速度的峰值出现在相比化学当量条件更富的区域,约为 $\phi = 1.1$ 的位置,这与Duynslaegher等人[23]所得的结论相类似,这可能是由于过量的燃料产生了一部分热量提升了火焰传播速度。从图1我们还可以看出,纯氨气的火焰传播速度非常低,约为7 cm/s,然而H<sub>2</sub>的加入很大程度的提升了火焰传播速度,当燃料中所含氢气的质量分数达到12.5%时,火焰传播速度几乎可以达到甲烷燃烧时的水平。此外可以发现,在化学当量条件附近,火焰速度增加的梯度比贫燃料和富燃料区域更大,并且燃料在富燃料区域的火焰传播速度略高于贫燃料区域。

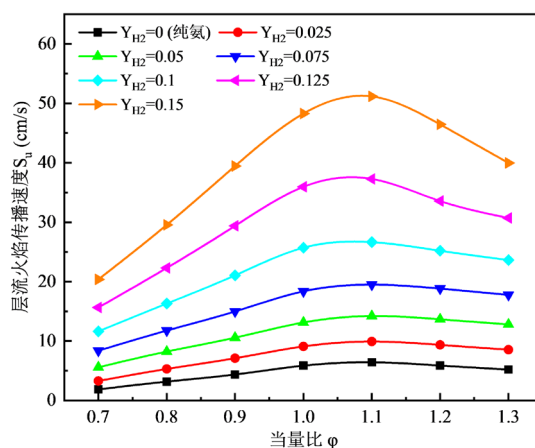


Figure 1. Variation of Laminar flame Propagation speed with equivalence ratio  $\phi$   
 图1. 层流火焰传播速度随当量比  $\phi$  的变化

图2展示了不同含氢比例的NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>混合物的燃烧后NO摩尔分数随当量比的变化趋势,可以发现,在贫燃料区域,NO的摩尔分数远高于富燃料区域,峰值出现在 $\phi = 0.8$ 的位置。然而随着化学当量比进一步增加,NO的排放逐渐降低,尤其当 $\phi > 1$ 之后,过量的NH<sub>3</sub>与NO反应,起到了脱硝的作用,NH<sub>3</sub>在非催化还原(SCR)技术中是一种重要的脱硝剂[20]。此外,燃料中H<sub>2</sub>的增加会增加出口处NO的摩尔分数,而此时燃料中初始NH<sub>3</sub>浓度是下降的,这表明H<sub>2</sub>的增加引起燃烧强度的增强,增加了火焰中快速型和温度型NO的增加。此外可以发现,随当量比进一步增加到1.2时,NO的摩尔分数基本不会随H<sub>2</sub>的增加而增加。

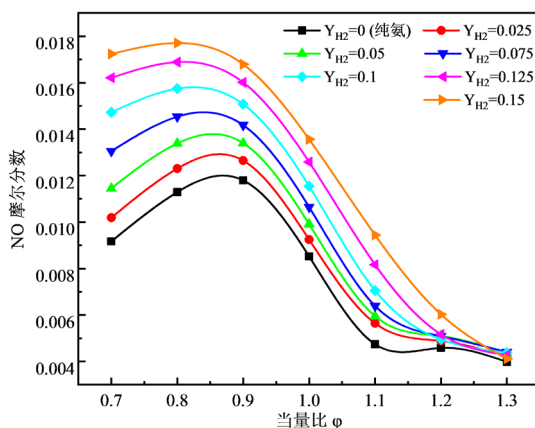
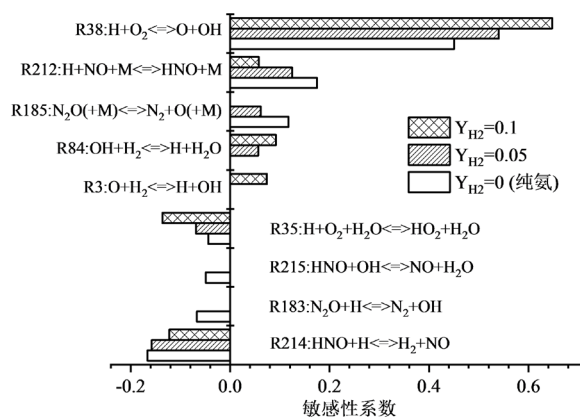


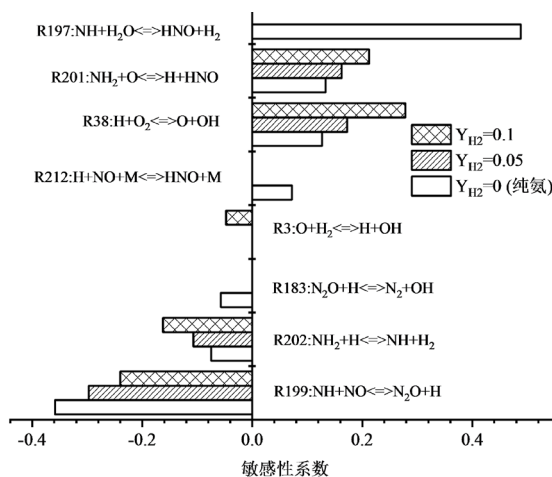
Figure 2. Variation of mole fraction of NO at exit with equivalent ratio  $\phi$   
 图2. 出口处NO摩尔分数随当量比  $\phi$  的变化

如图 3 所示, 使用详细反应机理 GRI-Mech 3.0 对不同  $H_2$  含量的火焰进行了火焰传播速度的敏感性分析, 确定了火焰中的限速反应, 从而计算出相对于未拉伸层流燃烧速度的一阶归一化灵敏度。主要元素反应的敏感性系数为正数, 则表明该反应促进了层流燃烧速度。当主要元素反应的灵敏度系数为负时, 表明该反应抑制了层流的层流火焰速度。很明显可以发现, 与火焰传播速度相关的自由基主要为  $H$ ,  $O$ ,  $OH$  自由基, 并且与这些自由基相关的反应, 如 R38, R212, R185 对于火焰的传播有促进作用, 其中 R38 的促进作用最强, 其次是 R212; 抑制作用最强的反应为 R35 以及 R214。



**Figure 3.** The first-order normalized sensitivity coefficient of laminar flame propagation speed of  $NH_3-H_2$ -air flame,  $\varphi = 1$   
**图 3.** 出  $NH_3-H_2$ -空气火焰的层流火焰传播速度的一阶归一化敏感性系数,  $\varphi = 1$

图 4 展示了  $\varphi = 1$  时, 在火焰中  $NO$  浓度最大点处,  $NO$  浓度对基元反应速率常数的一阶归一化敏感性系数, 图中显示了火焰中最重要的元素反应。其中敏感性系数为正表示该反应会促进  $NO$  的生成, 敏感性系数为负表示该反应会抑制  $NO$  的生成。从图 4 我们可以看出, 除了  $H$ ,  $O$ ,  $OH$  自由基以外, 含氮自由基同样对  $NO$  的生成和消耗起着重要的作用, 比如  $NH$ ,  $NH_2$ , 以及  $HNO$  自由基等, 当纯氨燃烧时, 对  $NO$  生成作用最强的反应是 R197, 其次是 R201, 这两个反应表明  $HNO$  是生成  $NO$  的重要前体, 此外可以发现 R38 在促进  $NO$  生成反面起着非常重要的作用。抑制  $NO$  的反应为 R202 和 R199, 这表明  $NH$  自由基能与  $NO$  反应, 起到了脱硝的作用。



**Figure 4.** The first-order normalized sensitivity coefficient of  $NO$  mole fraction of  $NH_3-H_2$ -air flame to the elementary reaction,  $\varphi = 1$   
**图 4.**  $NH_3-H_2$ -空气火焰  $NO$  摩尔分数对基元反应的一阶归一化敏感性系数,  $\varphi = 1$

图 5 展示了  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-空气}$  的化学当量条件下火焰结构, 其中燃料中  $\text{H}_2$  的质量分数为 0~0.1, 当量比。通过比较图 5(a)~(c) 可以发现, 随着燃料中  $\text{H}_2$  含量的增加, 由于燃烧强度的增强, 火焰的反应区域变窄, 引起火焰中自由基变化梯度有明显的增加。此外  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  自由基在数量上有明显的增加, 促进了火焰的传播。含氮自由基除  $\text{NH}$  自由基以外,  $\text{NH}_2$  和  $\text{HNO}$  自由基在数量上没有明显的变化趋势, 而  $\text{NH}$  自由基的增加, 与更多的  $\text{NO}$  反应, 抑制了  $\text{NO}$  的生成。

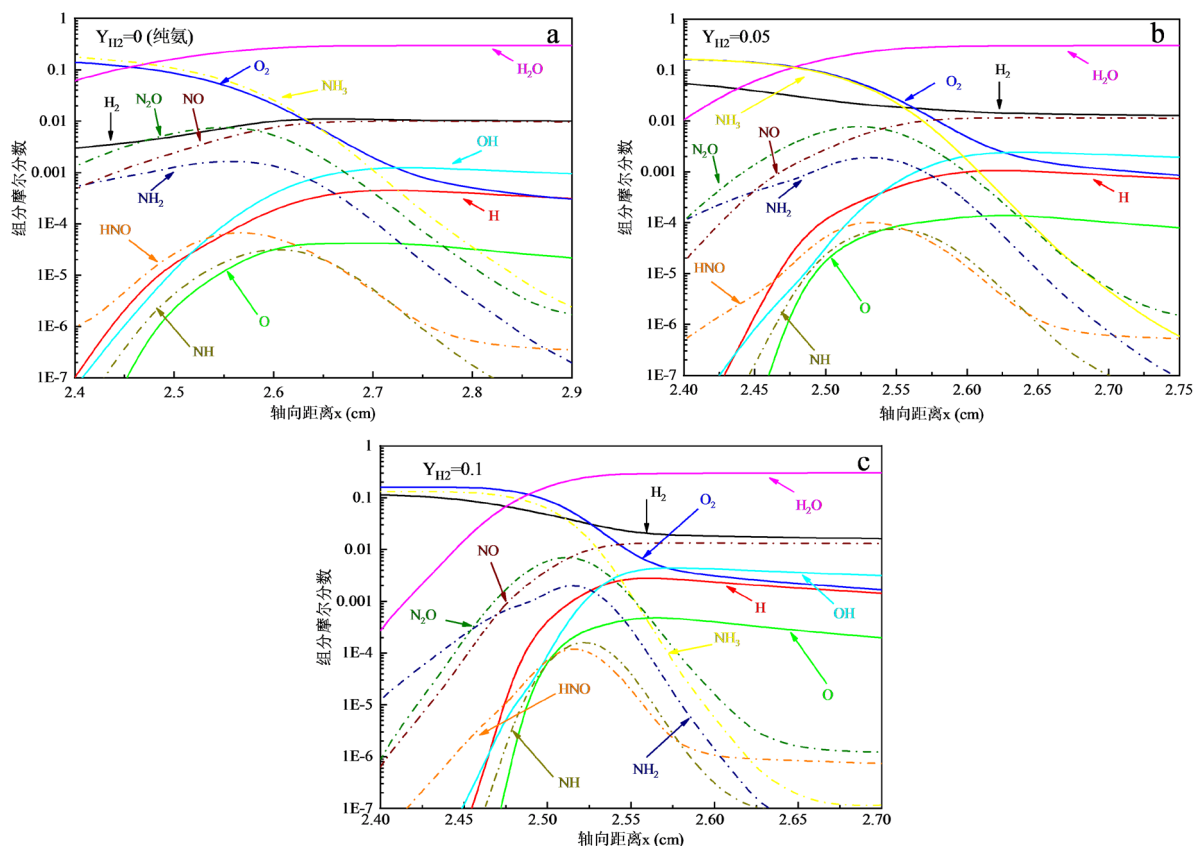
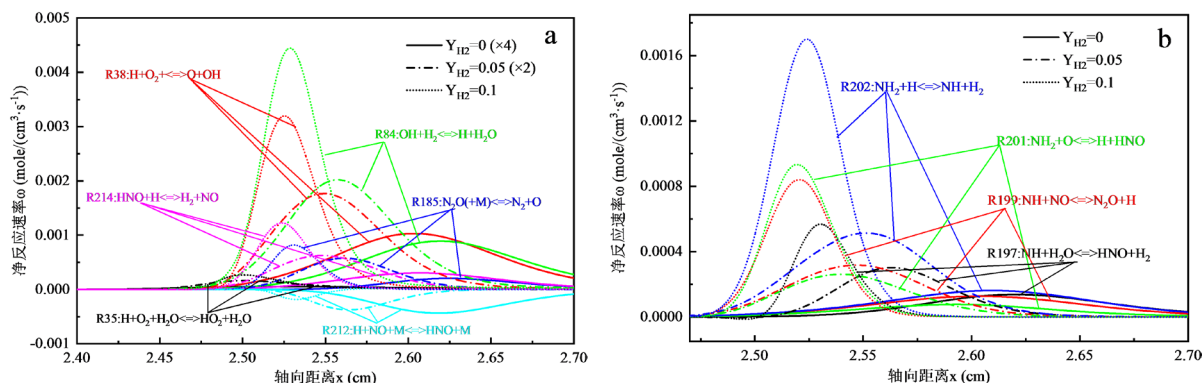


Figure 5. Flame structure of  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-air}$  flame,  $\phi = 1$   
 图 5.  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-空气}$  火焰的火焰结构,  $\phi = 1$

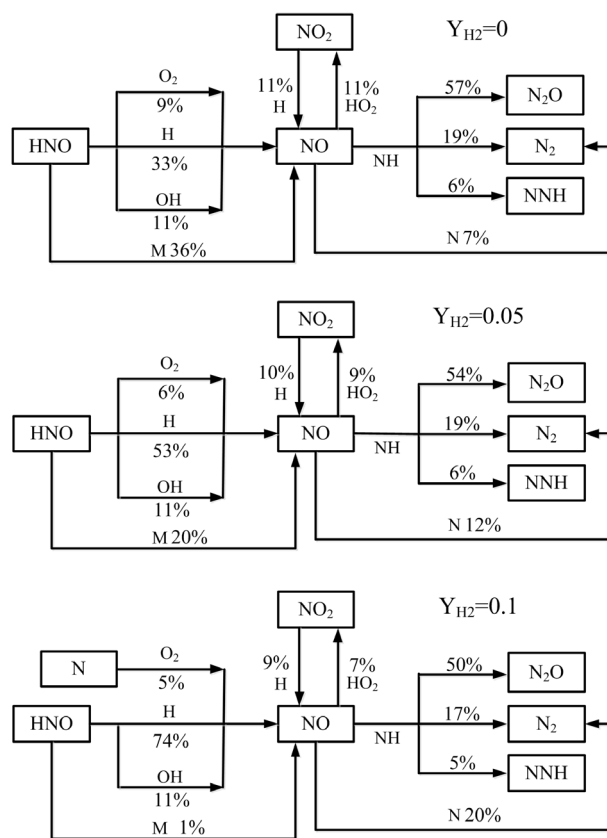
图 6 展示了  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-空气}$  火焰中, 对火焰传播和  $\text{NO}$  生成较为重要反应的净反应速率, 如图 6(a) 所示,  $\text{H}_2$  对于反应的净反应速率有较为明显的促进作用, 随着燃料中  $\text{H}_2$  的增加, 促进火焰传播的相关反应, 如  $\text{R38}$ ,  $\text{R84}$  以及  $\text{R85}$  的净反应速率都有明显的增加, 因此促进了火焰的传播; 另一方面, 抑制火焰传播的反应, 如  $\text{R212}$  和  $\text{R214}$ , 净反应速率虽然也会随着含  $\text{H}_2$  量的增大而有所增加, 但增加的幅度与  $\text{R38}$  这些促进火焰传播的反应相比较小, 因此造成火焰传播速度最终是随含  $\text{H}_2$  量的增加而增加。

图 6(b) 展示了火焰中与  $\text{NO}$  生成与消耗相关反应的净反应速率, 与图 6(a) 相类似, 所有反应的净反应速率都随着  $\text{H}_2$  的增加而增加, 尽管抑制  $\text{NO}$  的反应如  $\text{R199}$  和  $\text{R202}$  的净反应速率非常高, 然而从图 3 可以知道,  $\text{NO}$  浓度随着  $\text{H}_2$  含量的增加是增加的, 这种情况出现的原因可能是火焰中  $\text{NH}$  自由基含量相对来说较低, 如图 5 所示, 其次是一部分  $\text{NH}$  自由基参与了如  $\text{R197}$  相关的生成  $\text{HNO}$  的反应, 与  $\text{NH}$  自由基产生了竞争关系; 另外从图 4 可以看出, 反应  $\text{R38}$  也对  $\text{NO}$  的生成有促进作用, 生成的  $\text{O}$  自由基与  $\text{NH}_2$  自由基进一步反应, 生成了  $\text{HNO}$ , 进一步促进了  $\text{NO}$  的生成。



**Figure 6.** Net reaction rate of important reaction in premixed  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-air}$  flame,  $\phi = 1$   
**图 6.** 预混  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-空气}$  火焰重要反应的净反应速率,  $\phi = 1$

图 7 显示了  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-空气}$  化学当量火焰中,  $\text{NO}$  的生成及消耗路径, 其中  $\text{H}_2$  的质量分数为 0~0.1。可以看出,  $\text{HNO}$  自由基是火焰中  $\text{NO}$  的重要前体, 而  $\text{NO}$  主要与  $\text{NH}$  反应, 大部分  $\text{NO}$  被还原成  $\text{N}_2\text{O}$ , 其次是  $\text{N}_2$  和  $\text{NNH}$ , 此外还有少部分  $\text{NO}$  被  $\text{HO}_2$  氧化成  $\text{NO}_2$ , 同时  $\text{NO}_2$  又被  $\text{H}$  自由基还原成  $\text{NO}$ 。



**Figure 7.** Reaction path of  $\text{NO}$  in  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-air}$  flame,  $\phi = 1$   
**图 7.**  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{-空气}$  火焰  $\text{NO}$  的反应路径,  $\phi = 1$

随着燃料中  $\text{H}_2$  含量增加,  $\text{HNO} \rightarrow \text{NO}$  的路径发生了变化,  $\text{H}_2$  引起火焰中  $\text{H}$  自由基数量的增加,  $\text{HNO}$  更倾向于与  $\text{H}$  反应生成  $\text{NO}$ , 而  $\text{HNO}$  与  $\text{OH}$  的反应没有发现明显的变化, 当  $Y_{\text{H}_2}$  增加到 0.1 以后,  $\text{N}$  自由基优先于与  $\text{O}_2$  反应, 参与  $\text{NO}$  的生成, 之后再与  $\text{NO}$  反应生成  $\text{N}_2$ ; 此外在  $\text{H}_2$  的作用下,  $\text{NO}$  几乎不



在通过  $\text{HNO} + \text{M}$  的路径生成。对于  $\text{NO}$  的消耗路径, 除  $\text{NO}$  向  $\text{N}_2\text{O}$  的反应有所变化外,  $\text{NH}$  对  $\text{NO}$  的还原路径没有较大的变化, 而  $\text{N}$  原子对  $\text{NO}$  的还原随着  $\text{H}_2$  含量的增加而增加。

#### 4. 结论

本文通过数值计算的方法, 计算了  $\text{NH}_3\text{-H}_2$ -空气的火焰传播速度以及  $\text{NO}$  摩尔分数, 通过火焰结构, 反应速率, 敏感性分析以及  $\text{NO}$  的反应路径的方法, 研究了  $\text{H}_2$  的加入对于提升氨气空气火焰传播速度和  $\text{NO}$  排放背后的原因。本文得出的结论如下:

1) 纯氨气的火焰传播速度非常低, 约为  $7 \text{ cm/s}$ , 然而  $\text{H}_2$  的加入很大程度上提升了火焰传播速度, 在化学当量条件附近, 火焰速度增加的梯度比贫燃料和富燃料区域更大, 并且燃料在富燃料区域的火焰传播速度略高于贫燃料区域。

2) 燃料中  $\text{H}_2$  的增加会引起燃烧强度的增强, 增加了火焰中快速型和温度型  $\text{NO}$  的增加。此外可以发现, 随当量比进一步增加到 1.2 时,  $\text{NO}$  的摩尔分数基本不会随  $\text{H}_2$  的增加而增加。

3) 与火焰传播速度相关的自由基主要为  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  自由基, 并且与这些自由基相关的反应, 如  $\text{R38}$ ,  $\text{R212}$ ,  $\text{R185}$  对于火焰的传播有促进作用, 其中  $\text{R38}$  的促进作用最强, 其次是  $\text{R212}$ ; 抑制作用最强的反应为  $\text{R35}$  以及  $\text{R214}$ 。除了  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{OH}$  自由基以外, 含氮自由基同样对  $\text{NO}$  的生成和消耗起着重要的作用, 其中火焰中  $\text{NH}$  自由基是消耗  $\text{NO}$  最重要的自由基。

4)  $\text{H}_2$  对于反应的净反应速率有较为明显的促进作用, 随着燃料中  $\text{H}_2$  的增加, 促进火焰传播的相关反应, 如  $\text{R38}$ ,  $\text{R84}$  以及  $\text{R85}$  的净反应速率都有明显的增加, 因此促进了火焰的传播; 另一方面, 抑制火焰传播的反应, 如  $\text{R212}$  和  $\text{R214}$  的净反应速率随  $\text{H}_2$  含量增加的幅度与  $\text{R38}$  这些促进火焰传播的反应相比较小, 因此造成火焰传播速度最终是随含  $\text{H}_2$  量的增加而增加。 $\text{NO}$  浓度随着  $\text{H}_2$  含量的增加而增加的原因可能是火焰中  $\text{NH}$  自由基含量相对来说较低, 其次是一部分  $\text{NH}$  自由基参与了如  $\text{R197}$  相关的生成  $\text{HNO}$  的反应, 此外生成的  $\text{O}$  自由基与  $\text{NH}_2$  自由基进一步反应, 生成了  $\text{HNO}$ , 进一步促进了  $\text{NO}$  的生成。

5) 随着燃料中  $\text{H}_2$  含量增加,  $\text{H}$  自由基数量的增加,  $\text{HNO}$  更倾向于与  $\text{H}$  反应生成  $\text{NO}$ , 当  $Y_{\text{H}_2}$  增加到 0.1 以后,  $\text{N}$  自由基优先于与  $\text{O}_2$  反应, 参与  $\text{NO}$  的生成, 此外在  $\text{H}_2$  的作用下,  $\text{NO}$  几乎不在通过  $\text{HNO} + \text{M}$  的路径生成。对于  $\text{NO}$  的消耗路径, 除  $\text{NO}$  向  $\text{N}_2\text{O}$  的反应有所变化外,  $\text{NH}$  对  $\text{NO}$  的还原路径没有较大的变化, 而  $\text{N}$  原子对  $\text{NO}$  的还原随着  $\text{H}_2$  含量的增加而增加。

#### 参考文献

- [1] Astbury, G.R. (2008) A Review of the Properties and Hazards of Some Alternative Fuels. *Process Safety and Environmental Protection*, **86**, 397-414. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2008.05.001>
- [2] Gross, C.W. and Kong, S.C. (2013) Performance Characteristics of a Compression-Ignition Engine Using Direct-Injection Ammonia-DME Mixtures. *Fuel*, **103**, 1069-1079. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.026>
- [3] Jensen, J.O., Vestbø, A.P., Li, Q. and Bjerrum, N.J. (2007) The Energy Efficiency of Onboard Hydrogen Storage. *Journal of Alloys and Compounds*, **446-447**, 723-728. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.051>
- [4] Law, C.K. and Kwon, O.C. (2004) Effects of Hydrocarbon Substitution on Atmospheric Hydrogen-Air Flame Propagation. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29**, 867-879. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2003.09.012>
- [5] Schlapbach, L. and Züttel, A. (2011) Hydrogen-Storage Materials for Mobile Applications. In: Dusastre, V., Ed., *Materials for Sustainable Energy*, Nature Research, Berlin, 265-270. [https://doi.org/10.1142/9789814317665\\_0038](https://doi.org/10.1142/9789814317665_0038)
- [6] Karabeyoglu, A., Stevens, J., Geyzel, D., Cantwell, B. and Micheletti, D. (2011) High Performance Hybrid Upper Stage Motor. *47th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit*, San Diego, 31 July-3 August 2011, 6025. <https://doi.org/10.2514/6.2011-6025>
- [7] Brandhorst, H., Tatarchuk, B., Cahela, D., Baltazar-Lopez, M. and Barron, T. (2008) Ammonia: It's Transformation and Effective Utilization. *6th International Energy Conversion Engineering Conference*, Cleveland, 28-30 July 2008, 5610. <https://doi.org/10.2514/6.2008-5610>

- 
- [8] Zamfirescu, C. and Dincer, I. (2008) Using Ammonia as a Sustainable Fuel. *Journal of Power Sources*, **185**, 459-465. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.097>
- [9] Avery, W.H. (1988) A Role for Ammonia in the Hydrogen Economy. *International Journal of Hydrogen Energy*, **13**, 761-773. [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(88\)90037-7](https://doi.org/10.1016/0360-3199(88)90037-7)
- [10] Boraalburg, H.J. (1981) Use of Ammonia in Energy-Related Applications.
- [11] Starkman, E.S., Newhall, H.K. and Sutton, R. (1967) Ammonia as a Spark Ignition Engine Fuel: Theory and Application. *Sae Transactions*, 765-784. <https://doi.org/10.4271/670946>
- [12] Westlye, F.R., Ivarsson, A. and Schramm, J. (2013) Experimental Investigation of Nitrogen Based Emissions from an Ammonia Fueled SI-Engine. *Fuel*, **111**, 239-247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.03.055>
- [13] Lee, S. and Kwon, O.C. (2011) Effects of Ammonia Substitution on Extinction Limits and Structure of Counter Flow on Premixed Hydrogen/Air Flames. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36**, 10117-10128. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2011.05.082>
- [14] Reiter, A.J. and Kong, S.-C. (2011) Combustion and Emissions Characteristics of Compression-Ignition Engine Using Dual Ammonia-Diesel Fuel. *Fuel*, **90**, 87-97. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.07.055>
- [15] Nozari, H. and Karabeyoglu, A. (2015) Numerical Study of Combustion Characteristics of Ammonia as a Renewable Fuel and Establishment of Reduced Reaction Mechanisms. *Fuel*, **159**, 223-233. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.06.075>
- [16] Lee, J.H., Lee, S.I. and Kwon, O.C. (2010) Effects of Ammonia Substitution on Hydrogen/Air Flame Propagation and Emissions. *International Journal of Hydrogen Energy*, **35**, 11332-11341. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.07.104>
- [17] Li, J., Huang, H., Kobayashi, N., He, Z. and Nagai, Y. (2014) Study on Using Hydrogen and Ammonia as Fuels: Combustion Characteristics and NO<sub>x</sub> formation. *International Journal of Energy Research*, **38**, 1214-1223. <https://doi.org/10.1002/er.3141>
- [18] Sullivan, N., Jensen, A., Glarborg, P., Day, M.S., Grcar, J.F., Bell, J.B., *et al.* (2002) Ammonia Conversion and NO<sub>x</sub> Formation in Laminar Coflowing Nonpremixed Methane-Air Flames. *Combustion & Flame*, **131**, 285-298. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(02\)00413-3](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(02)00413-3)
- [19] (2016) Chemkin: 15151. ANSYS Reaction Design, San Diego.
- [20] Law, C.K. (2010) Combustion Physics. Cambridge University Press, Cambridge.
- [21] Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., Moriarty, N.W., Eiteneer, B., Goldenberg, M., C. Bowman, T., Hanson, R.K., Song, S., Gardiner Jr., W.C., Lissianski, V.V. and Qin, Z.W. GRI-MECH 3.0. [http://www.me.berkeley.edu/gri\\_mech/](http://www.me.berkeley.edu/gri_mech/)
- [22] Cao, Y., Dahari, M., Tlili, I. and Raise, A. (2020) Investigation on the Laminar Flame Speed of CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/Air Mixture at Atmospheric and High Pressures Using Schlieren Photography. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 31151-31161. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.08.061>
- [23] Duynslaegher, C., Jeanmart, H. and Vandooren, J. (2010) Ammonia Combustion at Elevated Pressure and Temperature Conditions. *Fuel*, **89**, 3540-3545. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.06.008>