

研究论文

DOI: 10.11949/0438-1157.20210371

含氨燃料预混火焰的层流火焰速度及NO排放特性

毛晨林¹, 王平¹, Prashant Shrotriya², 何宏凯¹, Antonio Ferrante^{1,3}

(¹ 江苏大学能源研究院, 江苏 镇江 212013; ² 江苏大学能源与动力工程学院, 江苏 镇江 212013;

³ 燃烧与环境中心, 米兰, Gioia del Colle (BA), 70023, 意大利)

摘要: 将甲烷或氢气与氨气共燃可以克服NH₃火焰的点火能量高、燃烧速度慢的缺点。为了解NH₃作为燃料的燃烧特性, 对含NH₃燃料进行一维层流预混火焰数值模拟, 研究其层流火焰速度及NO排放特性。采用文献中5个简化反应机理进行数值计算, 发现Okafor机理模拟NH₃/CH₄/air火焰精度更高; Xiao机理模拟NH₃/H₂/air、NH₃/air精度适中, 计算时间较短。此外, 开展了当量比、燃料混合物组分比例、压力等参数对含NH₃燃料燃烧时烟气中NO浓度影响的研究。研究发现: 含NH₃燃料燃烧时NO主要通过OH、H、O自由基和O₂分子的消耗而生成, 主要通过与NH_i (i=0, 1, 2) 自由基反应消耗; 含NH₃燃料在富燃状态下燃烧可有效减少NO排放, 但富燃燃烧效率低, 可采用富燃-贫燃分级燃烧技术来提高燃烧效率, 同时保持NO的低排放; 掺有较多NH₃的含NH₃燃料在中高压下燃烧时可有效减少NO排放。

关键词: 含氨燃料; 预混火焰; 层流火焰速度; 一氧化氮排放; 数值模拟

中图分类号: TK 16

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2021) 10-5330-14

Laminar flame speed and NO emission characteristics of premixed flames with different ammonia-containing fuels

MAO Chenlin¹, WANG Ping¹, Prashant Shrotriya², HE Hongkai¹, Antonio Ferrante^{1,3}

(¹ Institute for Energy Research, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; ² School of Energy and Power Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China; ³ Centro Combustione Ambiente Srl, Via Milano, Gioia del Colle (BA), 70023, Italy)

Abstract: Co-combustion of ammonia with methane or hydrogen can overcome the disadvantages of high ignition energy and slow combustion speed of NH₃ flame. To understand the combustion characteristics of NH₃ as a fuel, a one-dimensional laminar premixed flame numerical simulation was carried out on NH₃-containing fuel, and its laminar flame speed and NO emission characteristics were studied. Five reduced reaction mechanisms proposed in the literature were employed for numerical calculation. The results show that the mechanism of Okafor predicts NH₃/CH₄/air flame with higher accuracy, and the mechanism developed by Xiao simulates NH₃/H₂/air, NH₃/air flame with a moderate accuracy and shorter computational time. Additionally, the effect of equivalence ratio, composition of the fuel mixture and pressure on the concentration of NO in flue gas were studied. The analysis of NO production rate demonstrates that NO is mainly produced by the consumption of OH, H, O radicals and O₂ molecule and the NO

收稿日期: 2021-03-12 修回日期: 2021-04-27

通信作者: 王平(1972—), 男, 博士, 教授, pingwang@ujs.edu.cn

第一作者: 毛晨林(1996—), 女, 硕士研究生, 2655359700@qq.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(91741117, 51576092)

引用本文: 毛晨林, 王平, Prashant Shrotriya, 何宏凯, Antonio Ferrante. 含氨燃料预混火焰的层流火焰速度及NO排放特性[J]. 化工学报, 2021, 72(10): 5330–5343

Citation: MAO Chenlin, WANG Ping, Prashant Shrotriya, HE Hongkai, Antonio Ferrante. Laminar flame speed and NO emission characteristics of premixed flames with different ammonia-containing fuels[J]. CIESC Journal, 2021, 72(10): 5330–5343

consumption mainly takes place through the reaction with NH_i ($i=0, 1, 2$) radicals for the combustion of NH_3 -containing fuel. NH_3 -containing fuel burning in rich condition can effectively reduce the NO emission, but the combustion efficiency of rich combustion is low. This can be tackled with the “rich burn – lean burn” staged combustion concept while maintaining the low NO emission at the same time. It is also found that combustion of NH_3 -containing fuel with more NH_3 under medium and high pressure is more preferable for reducing NO emissions.

Key words: ammonia-containing fuel; premixed flame; laminar flame speed; NO emission; numerical simulation

引 言

为减轻全球变暖,要求尽可能减少人类活动过程中 CO_2 的排放^[1],而实现 CO_2 排放目标的关键方法之一是在电力和能源系统中增加可再生、低碳或零碳燃料的利用。氨气作为一种零碳能源,燃烧过程中不产生 CO_2 ,且氢密度相对较高, NH_3 中氢的质量分数占 17.7%^[2],因而受到越来越多的关注。此外,氨的生产工艺,即 Harber-Bosch 工艺^[3]已经成熟便于大规模生产,它的供应基础设施也很完善。而且氨气易于储存,在压力为 0.8 MPa、温度为 21℃ 即可液化存储。但是 NH_3 具有毒性^[4-5],在输运、使用过程中需防止其泄漏。同时 NH_3 层流火焰速度较小、最小点火能较大、可燃范围较窄,燃料型 NO_x 排放较高^[6],这些问题如果不能有效解决将限制 NH_3 作为燃料的推广应用,因此需深入研究 NH_3 火焰的基本燃烧特性。

为改善纯 NH_3 燃烧特性,可将其他活性燃料(如 CH_4 ^[7-8]、 H_2 ^[9-11])与 NH_3 进行掺混燃烧。Okafor 等^[7]实验测量并结合数值计算对大气压下,当量比及 NH_3 含量对 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度 NO 排放的影响进行了研究。Okafor 等^[8]不仅测量了大气压下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度,还测量了压力为 0.3、0.5 MPa 下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度,并对文献^[7]中提出的反应机理进行了简化。Ichikawa 等^[9]采用实验和数值模拟方法研究了 0.1、0.3、0.5 MPa 状态下 H_2 含量对 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 预混层流火焰速度的影响,发现随着 H_2 含量的增加,层流火焰速度非线性增大。Kumar 等^[10]实验测量了 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 层流射流火焰速度,在模拟过程中增加了热损失修正,发现与实验值更为吻合,并指出 OH、H 和 O 自由基对层流燃烧速度的重要性。最近, Han 等^[11]针对 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 、 $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{air}$ 及 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 预混火焰开展了实验测量及数值模拟,发现在这三种含 NH_3 的掺混燃料中,掺 H_2 是最有效的增大含 NH_3 燃料层流火焰速度的方法,而掺 CH_4 的效果最差。

鉴于数值模拟在燃烧研究中起到的重要作用,针对 NH_3/air 、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 及 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰的简化反应机理近年来受到了越来越多的关注。Duynslaegher 等^[12]对 Konnov 机理^[13]进行改进,增加了与 N_2O 生成有关的反应,将 NH_3/H_2 机理减少到 19 组分-80 步反应。随后 Xiao 等^[14]又基于 Konnov 机理^[13],发展了 5 个不同大小的 NH_3/CH_4 简化机理,通过对点火延迟期和相关燃烧产物进行计算,发现一些简化机理在模拟中有相当好的表现,并推荐 42 组分-500 步反应用于今后的研究。Xiao 等^[15]基于 Mathieu 机理^[16],通过改善对 NO_x 的预测精度,发展了 3 个不同大小的 NH_3/H_2 简化机理,并证明改进后的简化机理总体性能优于 Mathieu 机理^[16],显著优于 Duynslaegher 机理^[12],且机理在燃气轮机燃烧速度预测方面表现良好。2018 年, Otomo 等^[17]基于 Song 机理^[18]以及相关包含 NH_2 、 HNO 和 N_2H_2 的基元反应发展了 32 组分-213 步反应的 NH_3/H_2 简化机理(UT-LCS),该机理准确预测了层流火焰速度,并合理解释了由于 NH_3 的分解使得下游 NO_x 浓度减少及 H_2 浓度增大。Okafor 等^[8]基于 GRI 3.0 和 Tian 机理^[19]发展了 42 组分-130 步反应的 NH_3/CH_4 简化机理,与实验数据对比,发现该机理能很好地预测层流火焰速度及 NH_3 、NO 等组分分布。Li 等^[20]基于 AramcoMech 2.0、Shrestha 模型^[21]和 Tian 模型^[19]发展了 2 个不同大小的 NH_3/H_2 简化机理和 2 个不同大小的 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 简化机理,该机理能较好地预测点火延迟期,但在富燃状态下高估了层流燃烧速度。

层流燃烧速度是决定混合物燃烧特性的最重要参数之一,它可以表征许多预混火焰现象,如回火、吹熄或燃气轮机的火焰稳定等。通过对比实验测量与数值计算得到的层流火焰燃烧速度,可以有效验证反应机理的精度。NO 对环境和人类健康都有危害,需要在燃烧过程中尽可能地降低它的排放。而由于 NH_3 分子中含有 N 原子,含 NH_3 燃料在燃烧过程会产生大量的燃料型 NO ^[6],要推动 NH_3 燃料的广泛应用就必须解决 NO 排放问题。

如何确保燃气轮机中含 NH_3 燃料的稳定燃烧, 并尽可能降低 NO 排放, 是燃气轮机燃烧室研制中面临的最重要挑战之一, 而 CFD 方法是应对该挑战的强有力工具。在确保计算精度时尽可能节省计算时间, 需要采用更加准确、稳定和紧凑的 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 反应机理来研究含 NH_3 燃料的燃烧特性。本文旨在研究多个现有简化反应机理在预测 NH_3/air 、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 及 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度的性能, 以及 NO 的排放特性, 为下一步的含氨燃料湍流燃烧特性研究提供参考。

1 数值算法

本研究中性能评估所涉及的简化反应机理如表 1 所示。

五个简化反应机理所含组分如表 2 所示, Li-I、Okafor 机理用于 NH_3/CH_4 燃料混合物, Li-I 机理中包含更多化学式中既有 N 原子又有 C 原子的组分, 将更多的 NH_3 与 CH_4 的反应纳入机理当中, 而 Okafor 机理不考虑 NH_3 与 CH_4 之间的反应。Xiao、UT-LCS、Li-II 机理用于 NH_3/H_2 燃料混合物, UT-LCS、Li-II 机理含有更多的氨基 (N_2H_4 , N_2H_3 , N_2H_2), 而它们主要是通过 NH_i ($i=1, 2$) 的消耗来生成; 另外 Xiao 机理含有唯一的特殊组分 OH^* , 而 OH^* 是由 H 和 O 自由基反应生成。

层流火焰速度及 NO 排放特性的数值计算均在 Cantera 中进行。Cantera 是一个面向对象的开源工具包, 用于解决化学动力学、热力学和输运等相关问题。它能够自动离散层流火焰, 具有多种反应器及处理化学动力学、燃烧学相关问题的求解器。Cantera 可用 C/C++、Fortran 90、Matlab 和 Python 语言进行编程。本研究中, 使用了 Python 语言。

一维数值计算域 $l=0.04\text{ m}$, 入口温度 $T_i=298\text{ K}$, 初始网格数为 400, 计算过程中网格根据相关参数自动优化。 NH_3/CH_4 燃料的混合物比例采用 Okafor 等^[7-8]的 NH_3 热量分数 E_{NH_3} 表示, 用式(1)计算

$$E_{\text{NH}_3} = \frac{X_{\text{NH}_3} \text{LHV}_{\text{NH}_3}}{X_{\text{NH}_3} \text{LHV}_{\text{NH}_3} + X_{\text{CH}_4} \text{LHV}_{\text{CH}_4}} \quad (1)$$

NH_3/H_2 燃料的混合物比例采用多个文献所使用的 H_2 摩尔分数 X_{H_2} 表示。

使用 Newton 积分算法, 对于稳态问题和时间步长所选用的最大相对、绝对误差均为 10^{-3} 。计算出整个计算域网格节点处的温度、速度、密度、机理所包含组分的摩尔分数等相关信息。其中详细分析了层流火焰速度(入口节点速度)与出口处的 NO 摩尔分数随当量比、混合物比例及压力的变化。

最后, 应用 CHEMKIN-PRO 模拟一维燃烧腔内空气分级燃烧对于减少 NO 排放的可行性。图 1 所示是一个包含 4 个部分的由全混流反应器(PSR)-部分混流反应器(PaSR)-柱塞流反应器(PFR)组成的化学反应器网络: 第一部分代表带有中心回流区(CRZ)的旋流火焰区域; 第二部分代表火焰后区; 第三部分代表与二次空气流混合的熄火区; 第四部分代表贫燃区。该化学反应器网络用于模拟 0.1 MPa 状态下, 二次空气流是否射入对 NH_3/CH_4 燃料混合物和 NH_3/H_2 燃料混合物 NO 排放的影响, 其中对于 NH_3/CH_4 燃料混合物 NH_3 的热量分数 $E_{\text{NH}_3}=0.3$, 输入低位热功率为 27.5 kW ; 而 NH_3/H_2 燃料混合物 H_2 的摩尔分数 $X_{\text{H}_2}=0.3$, 输入低位热功率为 29.38 kW 。无论是否有二次空气射流, 总当量比 $\phi_{\text{total}}=0.9$, 而有二次空气射流时, 燃烧主区当量比 $\phi_{\text{primary}}=1.2$ 。

2 结果与分析

2.1 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰

2.1.1 层流火焰速度 图 2 显示了不同压力和当量比下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度随 E_{NH_3} 的变化, 实验数据由 Okafor 等^[7-8]测得。由图可见, S_L 随着 E_{NH_3} 的增大而单调减小。同一当量比同一 NH_3 热量分数下, 压力越大, 层流火焰速度越小, 且压力从 0.1 MPa 增大到 0.3 MPa 时 S_L 的减小程度比压力从 0.3 MPa 增

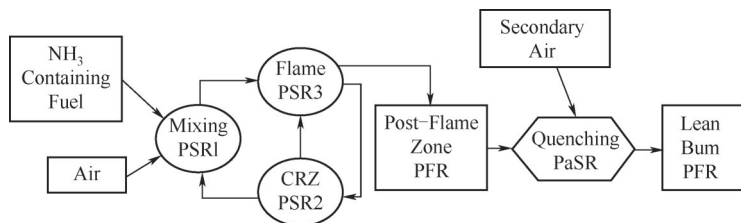


图 1 一维化学反应器网络示意图

Fig.1 Schematic of 1D chemical reactor network

表1 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$ 简化反应机理

Table 1 Reduced mechanism for combustion of $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$

Mechanism	Year	Fuel	Species	Reactions	Background	Experiment data
Xiao ^[15]	2017	NH_3/H_2	24	91	Modified Mathieu ^[16]	No
UT-LCS ^[17]	2018	NH_3/H_2	32	213	Song ^[18]	No
Okafor ^[8]	2019	NH_3/CH_4	42	130	GRI 3.0, Tian ^[19]	Yes
Li-I ^[20]	2019	$\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{H}_2$	51	420	AramcoMech2.0, Shrestha ^[21] , Tian ^[19]	No
Li-II ^[20]	2019	NH_3/H_2	28	213	AramcoMech2.0, Shrestha ^[21] , Tian ^[19]	No

表2 简化反应机理所含组分

Table 2 Species of the reduced mechanism

Mechanism	Species
Xiao ^[15]	$\text{NO}, \text{N}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{H}_2, \text{AR}, \text{H}, \text{O}, \text{OH}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{NO}_2, \text{NH}_3, \text{HNO}, \text{HONO}, \text{H}_2\text{NO}, \text{N}, \text{NNH}, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{HNOH}, \text{HONO}_2, \text{N}_2, \text{OH}^*$
UT-LCS ^[17]	$\text{NO}, \text{NH}_3, \text{H}_2, \text{O}_2, \text{H}, \text{O}, \text{OH}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{H}_2\text{O}_2, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{NNH}, \text{NH}_2\text{OH}, \text{H}_2\text{NO}, \text{HNOH}, \text{HNO}, \text{HON}, \text{NO}_2, \text{HONO}, \text{HNO}_2, \text{NO}_3, \text{HONO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_3, \text{N}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{NN}, \text{AR}, \text{HE}, \text{N}_2$
Okafor ^[8]	$\text{H}_2, \text{H}, \text{O}, \text{O}_2, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2, \text{C}, \text{CH}, \text{CH}_2, \text{CH}_2(\text{S}), \text{CH}_3, \text{CH}_4, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{HCO}, \text{CH}_2\text{O}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3\text{OH}, \text{C}_2\text{H}_2, \text{C}_2\text{H}_3, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_6, \text{HCCO}, \text{N}, \text{NH}, \text{NH}_2, \text{NH}_3, \text{N}_2\text{H}_2, \text{NNH}, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{HNO}, \text{HCN}, \text{N}_2, \text{N}_2\text{H}_3, \text{CH}_2\text{CHO}, \text{AR}$
Li-I ^[20]	$\text{H}_2, \text{H}, \text{O}, \text{O}_2, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{HO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{HNO}, \text{HONO}, \text{H}_2\text{NO}, \text{N}_2, \text{HNOH}, \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_3, \text{N}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{NN}, \text{NNH}, \text{NH}_2\text{OH}, \text{HNO}_2, \text{AR}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{CH}_4, \text{CH}_3, \text{CH}_2, \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}, \text{CH}_3\text{O}_2, \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{O}, \text{HCO}, \text{C}_2\text{H}_6, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_2\text{H}_4, \text{C}_2\text{H}_3, \text{CH}_2\text{CHO}, \text{HCN}, \text{NCO}, \text{H}_2\text{CN}, \text{HCNH}, \text{CH}_3\text{NH}_2, \text{CH}_2\text{NH}_2, \text{CH}_2\text{NH}$
Li-II ^[20]	$\text{H}_2, \text{H}, \text{O}, \text{O}_2, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{HO}_2, \text{NO}, \text{NO}_2, \text{N}_2\text{O}, \text{HNO}, \text{HONO}, \text{H}_2\text{NO}, \text{N}_2, \text{HNOH}, \text{NH}_3, \text{NH}_2, \text{NH}, \text{N}, \text{N}_2\text{H}_4, \text{N}_2\text{H}_3, \text{N}_2\text{H}_2, \text{H}_2\text{NN}, \text{NNH}, \text{NH}_2\text{OH}, \text{HNO}_2, \text{AR}$

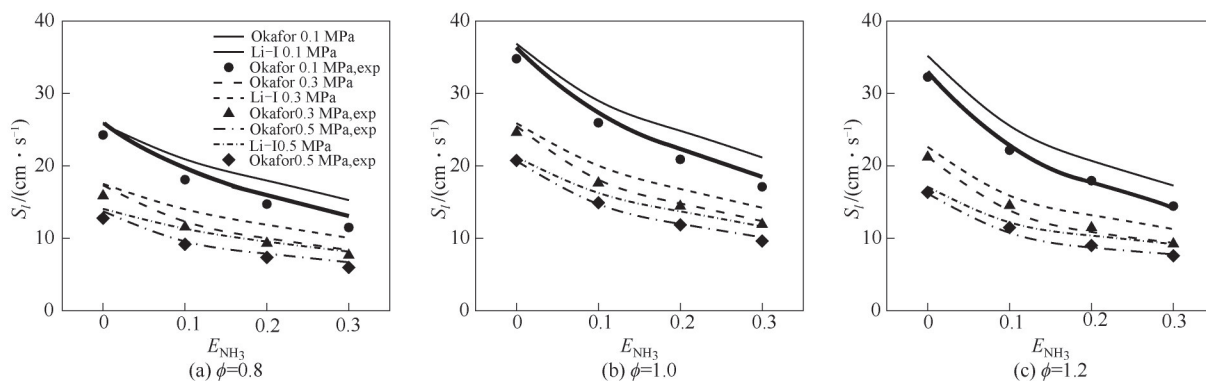


图2 不同压力和当量比下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度随 E_{NH_3} 的变化

Fig.2 Laminar flame speeds for $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ mixture as a function of E_{NH_3} at different pressure and equivalence ratio

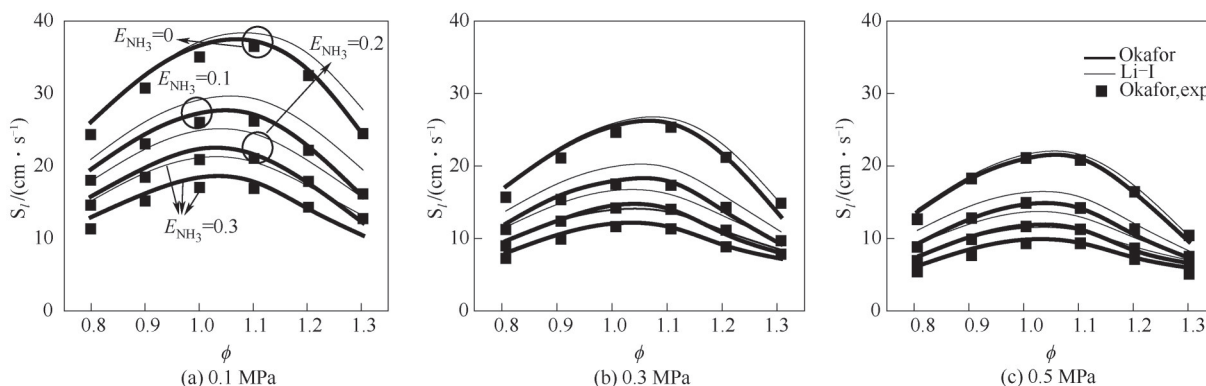


图3 不同压力和 E_{NH_3} 下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度随 ϕ 的变化

Fig.3 Laminar flame speeds for $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ mixture as a function of ϕ at different pressure and E_{NH_3}

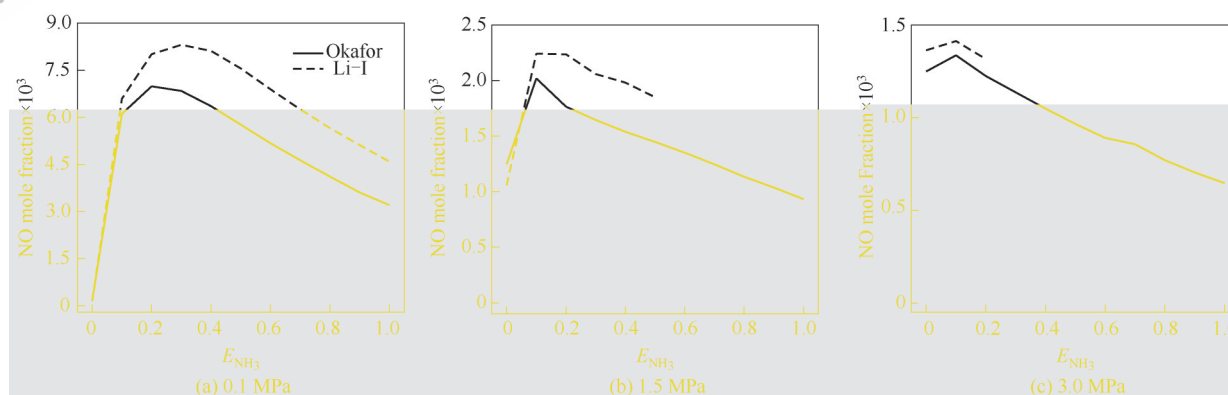


图4 $\phi=1.0$ 时不同压力下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰烟气中 NO 摩尔分数随 E_{NH_3} 的变化

Fig.4 NO mole fraction in the flue gas for chemical stoichiometric $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ mixture as a function of E_{NH_3} at different pressure

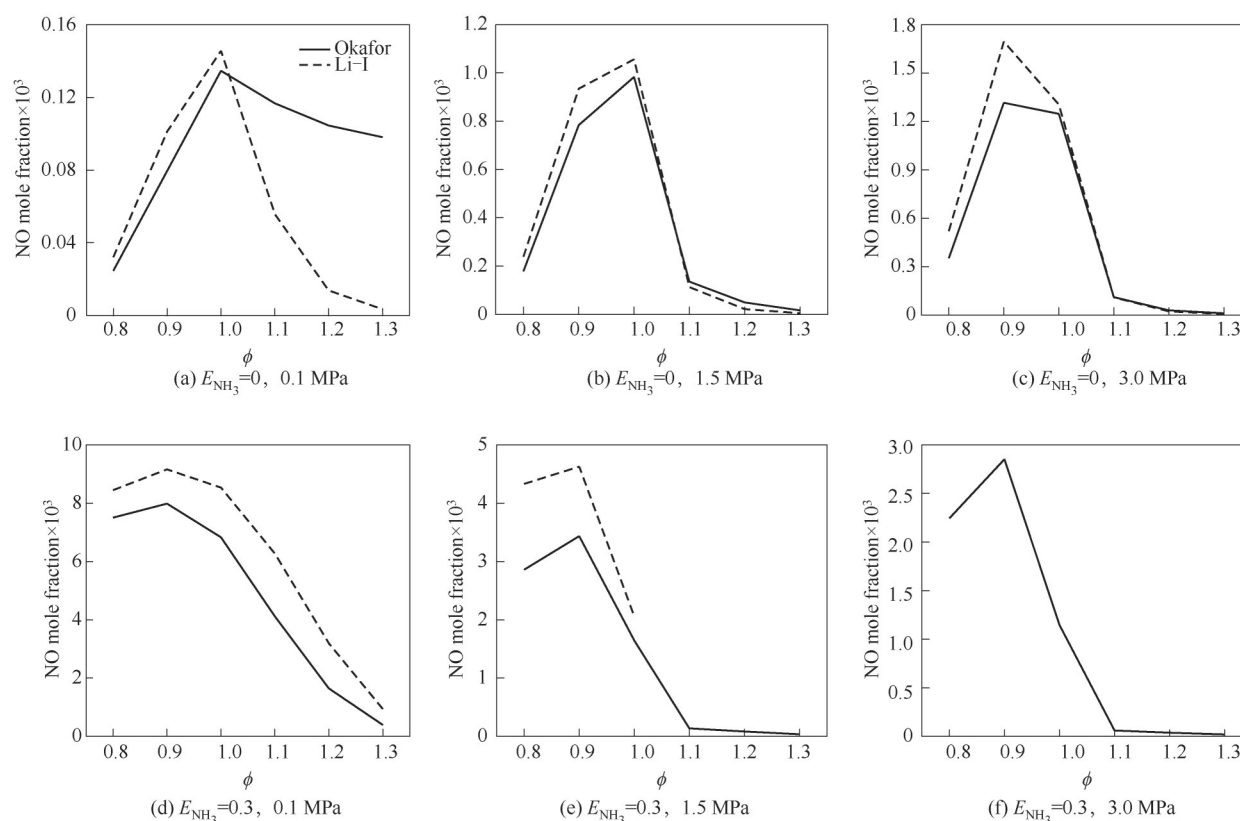


图5 不同压力和 E_{NH_3} 下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰烟气中 NO 摩尔分数随 ϕ 的变化

Fig.5 NO mole fraction in the flue gas for $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ mixture as a function of ϕ at different pressure and E_{NH_3}

大到 0.5 MPa 时更大。图 2 也显示了使用 Okafor^[8]、Li-I^[20] 简化反应机理预测的层流火焰速度。Okafor 机理计算值与实验值更加吻合, Li-I 机理计算值皆偏大, 但随着压力的增大, Okafor、Li-I 机理计算值与实验值的偏差越来越小。说明 Okafor、Li-I 机理可能较适用于高压条件。数值计算过程中, Li-I 机理比 Okafor 机理更节省计算时间。例如计算 $P=0.1$ MPa、 $E_{\text{NH}_3}=0.3$ 、 $\phi=1.0$ 状态下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度时, 相同计算设置, Okafor 机理的计算时间为 19.2

min, 而 Li-I 机理的计算时间为 3.7 min。但由于 Okafor 机理计算值与实验值更加接近, 推荐 Okafor 机理用于三维 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 湍流火焰模拟。

图 3 显示了 Okafor 等^[8] 实验测得的及使用 Okafor^[8]、Li-I^[20] 简化反应机理数值计算所得的不同压力不同 NH_3 热量分数下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 层流火焰速度随当量比的变化。由图可见, 贫燃状态下, 层流火焰速度随当量比增大而增大; 富燃状态下, 层流火焰速度随当量比增大而减小。 $\phi=1.05$ 左右时, $\text{NH}_3/$

CH₄/air层流火焰速度达到最大。 $\phi=0.8\sim 1.3$ 的范围内, Li-I机理计算值偏大, 而Okafor机理较好预测实验值。

2.1.2 NO排放 使用Okafor^[8]、Li-I^[20]简化反应机理对不同压力下化学计量比的NH₃/CH₄/air火焰烟气中NO摩尔分数随 E_{NH_3} 的变化进行数值计算, 结果如图4所示。P=1.5 MPa、 $E_{NH_3}>0.5$ 时及P=3.0 MPa、 $E_{NH_3}>0.2$ 时, Li-I机理在计算过程中发散, 故在中高压状态下只显示Li-I机理部分计算结果。注意, 不同图中的纵坐标范围不同。由图可见, 在可计算范围内, Li-I机理计算值皆大于Okafor机理。但两个机理计算结果趋势一致, 随着 E_{NH_3} 的增大, NH₃/CH₄/air火焰烟气中NO摩尔分数先增大后减小。低压P=0.1 MPa时, 两个机理计算所得的NO摩尔分数均在 $0.2\leq E_{NH_3}\leq 0.3$ 的范围内达到最大值; 而中高压P=1.5、3.0 MPa时, 最大NO摩尔分数在 $E_{NH_3}\approx 0.1$ 处得到。由此说明NH₃含量增大的情况可有效减少NO排放, 同时掺有CH₄, 提高NH₃火焰燃烧特性。

使用Okafor^[8]、Li-I^[20]简化反应机理对不同压力和 E_{NH_3} 下NH₃/CH₄/air火焰烟气中NO摩尔分数的

变化进行了数值计算, 结果如图5所示。 $E_{NH_3}=0.3$ 时, Li-I机理只显示P=0.1 MPa时 $0.8\leq \phi\leq 1.3$ 和P=1.5 MPa时 $0.8\leq \phi\leq 1.0$ 的计算结果。注意, 不同图中的纵坐标范围不同。由图可见, $E_{NH_3}=0$ 时, 各个压力下, 贫燃时Li-I机理计算值大于Okafor机理; 富燃时, 压力P=1.5、3.0 MPa时, 两个机理计算结果相差较小, 而P=0.1 MPa时, 相差较大。 $E_{NH_3}=0.3$ 时, Li-I机理计算结果均大于Okafor机理。但在可计算范围内两个机理的计算结果趋势一致。压力相等NH₃热量分数相等时, 随着当量比的增大, NH₃/CH₄/air火焰烟气中NO摩尔分数先增大后减小。 $E_{NH_3}=0$, P=0.1、1.5 MPa时, 最大NO摩尔分数在 $\phi\approx 1.0$ 处得到; P=3.0 MPa时, 在 $\phi\approx 0.9$ 处。 $E_{NH_3}=0.3$ 时, 不同压力下, $\phi\approx 0.9$ 时, NO摩尔分数达到最大值。由图5中曲线的变化趋势说明, CH₄/air火焰可以在贫燃状态下燃烧减少NO排放; 而有效减少NH₃/CH₄/air火焰的NO排放, 需使其在富燃状态下燃烧, 而富燃燃烧效率低, 不经济环保, 因而提出空气分级燃烧系统(富燃-贫燃), 利用二次空气流使总当量比 $\phi<1.0$, 提高燃烧效率, 并且有效减少NO排

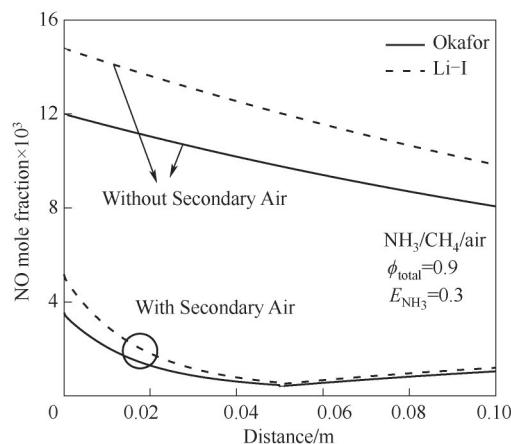


图6 P=0.1 MPa时空气分级燃烧对NO排放的影响
Fig.6 NO emission with or without the secondary air at P=0.1 MPa

放^[22]。如图6所示为利用图1的化学反应器网络模拟二次空气射流对NH₃/CH₄燃料混合物燃烧时NO排放的影响。由图可见, 采用二次空气射流的分级燃烧在贫燃区依然有NO的产生, 但是对比两组上下曲线, 可以发现燃烧器出口NO摩尔分数在采用空气分级燃烧后减少了约一个量级。

图7显示了NH₃/CH₄燃料混合物在燃烧主区火焰区域的Okafor、Li-I机理中重要的十个NO生成和消耗的反应。左图[图7(a)、(c)]为不采用空气分级燃烧, 主燃烧区火焰区域为贫燃状态; 右图[图7(b)、(d)]为采用空气分级燃烧, 主燃烧区火焰区域为富燃状态。由图可以看出NO主要通过OH、H、O自由基或O₂分子的消耗生成, 而NO的消耗主要是NO与NH₂、NH、N自由基反应。富燃时过量的NH₃分解为NH_i(i=0, 1, 2)自由基, 促进NO的消耗; 而贫燃时空气过量, 存在更多的OH、H、O自由基和O₂分子使得更多的NO生成, 故富燃状态下NO排放比贫燃时低。正如图7显示的两个机理左图的NO净生成速率比右图大。对比两个机理左右两组图, 可以发现NO+O+M $\rightleftharpoons$ NO₂+M为贫燃状态下重要的NO消耗反应, 这是由于贫燃时空气过量而产生较多的O自由基。贫燃状态下Okafor机理和Li-I机理最重要的消耗NO的反应是NH+NO $\rightleftharpoons$ N₂O+H; 而富燃时两个机理中最重要的NO生成的反应是HNO+H $\rightleftharpoons$ NO+H₂。对比图7(a)、(c), NO生成速率范围相近, 但是NO生成最重要的十个反应中Li-I机理包含更多的NO生成反应; 而图7(b)、(d)相比较后, 可以看到Li-I机理的生成速率范围更大。因而Li-I机理NO计算值比Okafor大。

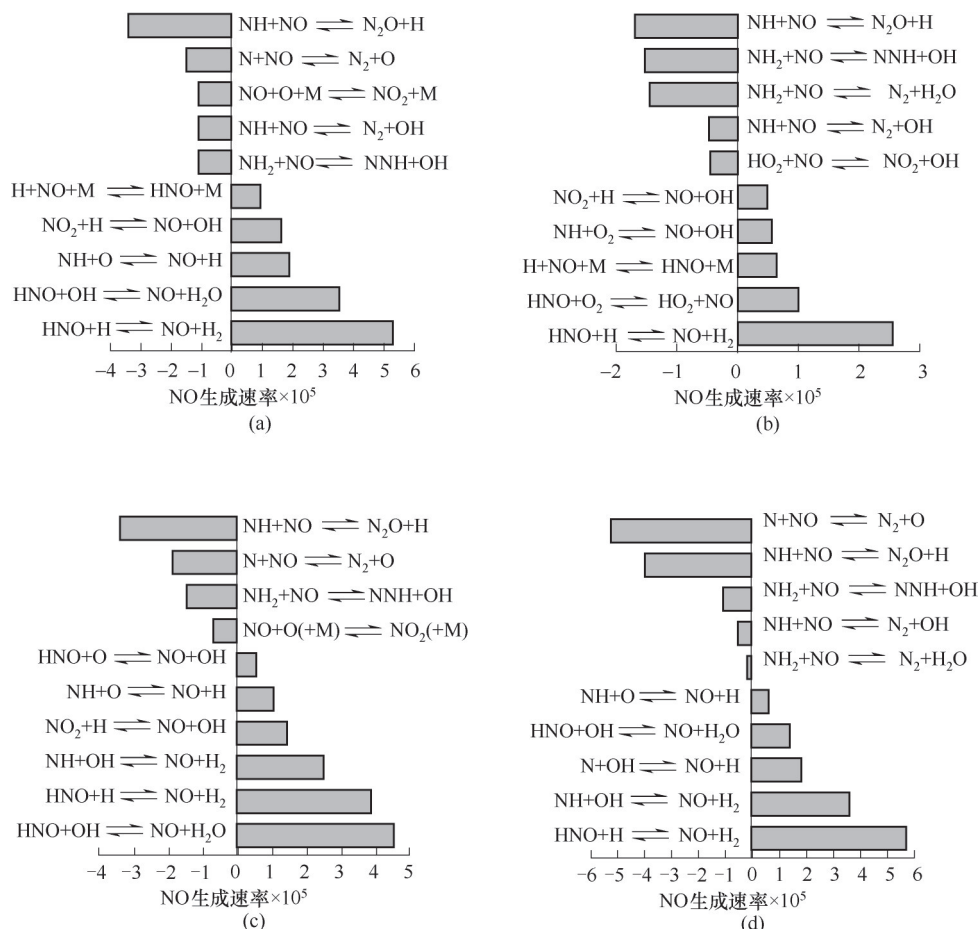


图7 NH_3/CH_4 燃料混合物燃烧主区火焰区域NO生成速率

Fig.7 Rate of NO production in flame zone of primary combustion zone for NH_3/CH_4 fuel mixture

(a) Okafor Mech without secondary air; (b) Okafor Mech with secondary air; (c) Li-I Mech without secondary air; (d) Li-I Mech with secondary air

图8显示了 $\phi=1.0$ 时,不同 E_{NH_3} 下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数随压力的变化。使用 Okafor^[8]、Li-I^[20]简化反应机理进行了数值计算,Li-I 机理在 $E_{\text{NH}_3}=0.3$ 时,只显示压力 $0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 2.0 \text{ MPa}$ 的计算结果。由图可见,两个机理计算结果趋势一致,但在可计算范围内,Li-I 机理计算值均大于 Okafor 机理。对比 $E_{\text{NH}_3}=0$ 和 $E_{\text{NH}_3}=0.3$ 两组曲线,可以看出 $E_{\text{NH}_3}=0.3$ 时,NO摩尔分数是 $E_{\text{NH}_3}=0$ 时的数倍,说明燃料型NO是 NH_3/CH_4 燃料燃烧时主要的NO来源。由图中曲线的变化趋势可以看出随着压力的增大, CH_4/air 火焰烟气中NO摩尔分数增大, CH_4 燃烧时排放的NO主要是热力型NO,压力升高后,绝热火焰温度升高,故 CH_4 在低压下燃烧可有效减少NO排放。 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数随压力的升高而减小, NH_3/CH_4 燃料混合物NO的生成主要通过H、O、OH自由基和 O_2 分子的消耗而生成,压力增大,火焰区域的OH、O、H自由基浓度

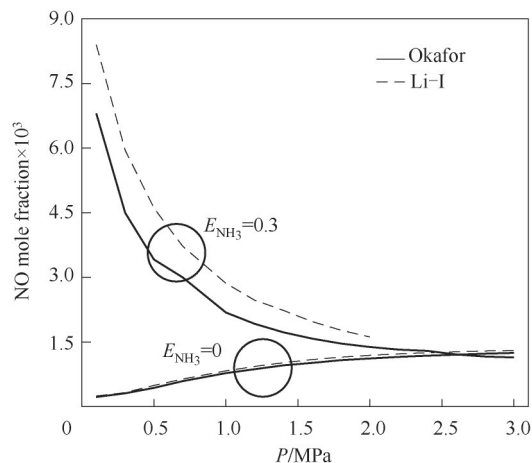


图8 $\phi=1$ 时不同 E_{NH_3} 下 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数随压力的变化

Fig.8 NO mole fraction in the flue gas for chemical stoichiometric $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ mixture as a function of pressure at different E_{NH_3}

均减小,限制了NO的生成,故而为有效减少NO排放,应使 NH_3/CH_4 燃料混合物在中高压下燃烧。

NH_3/CH_4 燃料混合物在中高压下燃烧可有效降低烟气中NO浓度。此外, $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数随压力的变化趋势比 CH_4/air 的更陡,且随着压力增大, CH_4/air 、 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数的变化趋于平缓。

2.2 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰

2.2.1 层流火焰速度 $\phi=1.0$ 时,不同压力下 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 层流火焰速度随 X_{H_2} 的变化如图9所示,实验数据由Ichikawa等^[9]、Lee等^[23]、Kumar等^[10]和Han等^[11]测得。由图可见,随着 X_{H_2} 增大, $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 层流火焰速度逐渐增大。压力 $P=0.1$ 、 0.3 、 0.5 MPa, $X_{\text{H}_2}<0.5$ 时,层流火焰速度随 X_{H_2} 增大而增大的趋势较平缓;而压力 $P=0.1$ MPa, $X_{\text{H}_2}>0.5$ 时,层流火焰速度随

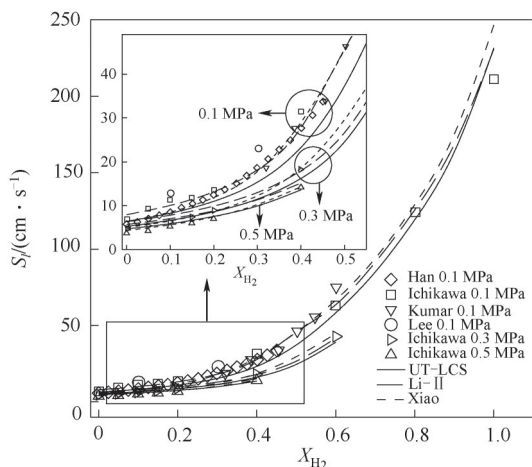


图9 $\phi=1.0$ 时不同压力下 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 层流火焰速度随 X_{H_2} 的变化

Fig.9 Laminar flame speeds for chemical stoichiometric $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ mixture as a function of X_{H_2} at different pressure

X_{H_2} 增大而增大的程度较大。 $X_{\text{H}_2}=0.3$ 和 $X_{\text{H}_2}=0.7$ 时, $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 层流火焰速度相差较大, $X_{\text{H}_2}=0.7$ 时, H_2 在化学反应中占主导,而 $X_{\text{H}_2}=0.3$ 时, NH_3 在化学反应中占主导。故选择 $X_{\text{H}_2}=0.3$ 和 $X_{\text{H}_2}=0.7$ 的状态,研究 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰烟气中NO浓度随当量比的变化,详细内容见2.2.2节。另外,从图中不同高度的三组曲线可以看出 H_2 摩尔分数相等的状态下,增大压力,层流火焰速度减小。图9也显示了使用Xiao^[15]、UT-LCS^[17]、Li-II^[20]简化反应机理预测的层流火焰速度。不同压力状态下,Li-II、Xiao机理均能够较准确地预测实验数据,而UT-LCS机理计算结果与实验数据的偏差相较于前两个机理较大。数值计算过程中UT-LCS机理消耗的计算时间最少,Xiao机理次之,Li-II机理消耗最多计算时间。Xiao机理在计算 $P=0.1$ MPa、 $X_{\text{H}_2}=0.4$ 、 $\phi=1.0$ 状态下火焰速度需要3.1 min,相同状态相同计算设置下,UT-LCS需要1.8 min,而Li-II机理需要163.2 min。综合预测准确性与计算时间,推荐Xiao机理用于三维 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 湍流火焰模拟。

图10显示了Han等^[11]实验测得的及Xiao^[15]、UT-LCS^[17]、Li-II^[20]简化反应机理数值计算的不同 X_{H_2} 下 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 层流火焰速度随当量比的变化。由图可见,层流火焰速度与当量比呈非单调关系,不同 H_2 摩尔分数状态下, $0.6 \leq \phi \leq 0.95$ 时,层流火焰速度随当量比的增大而增大; $1.15 \leq \phi \leq 1.7$ 时,层流火焰速度随当量比的增大而减小。实验结果与计算结果均显示,不同状态下,当量比 $0.95 \leq \phi \leq 1.15$ 时,层流火焰速度达到最大值。对比图10(a)、(b)、(c),可以看出随着 X_{H_2} 的增大,最大层流火焰速度所对应

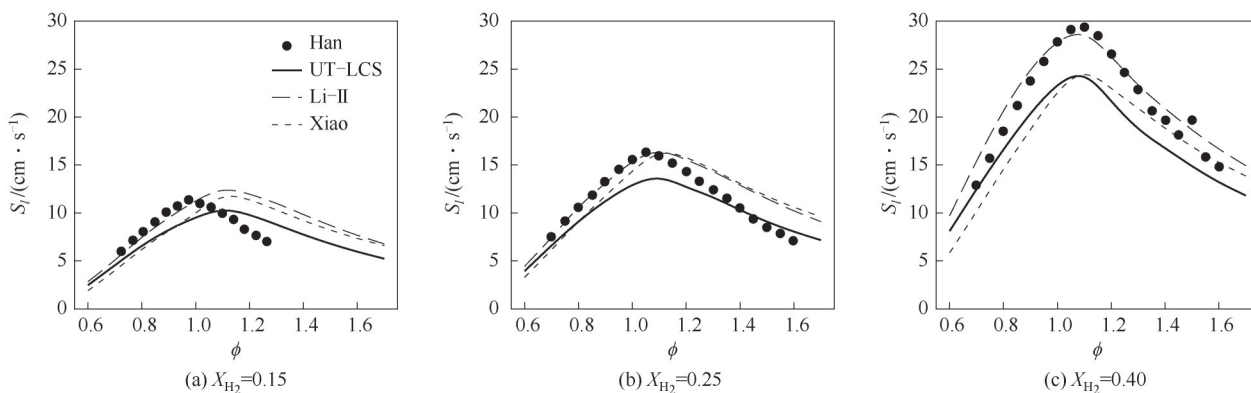


图10 大气压下不同 X_{H_2} 的 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 层流火焰速度随 ϕ 的变化

Fig.10 Laminar flame speeds for $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ mixture as a function of ϕ for different X_{H_2} at atmosphere

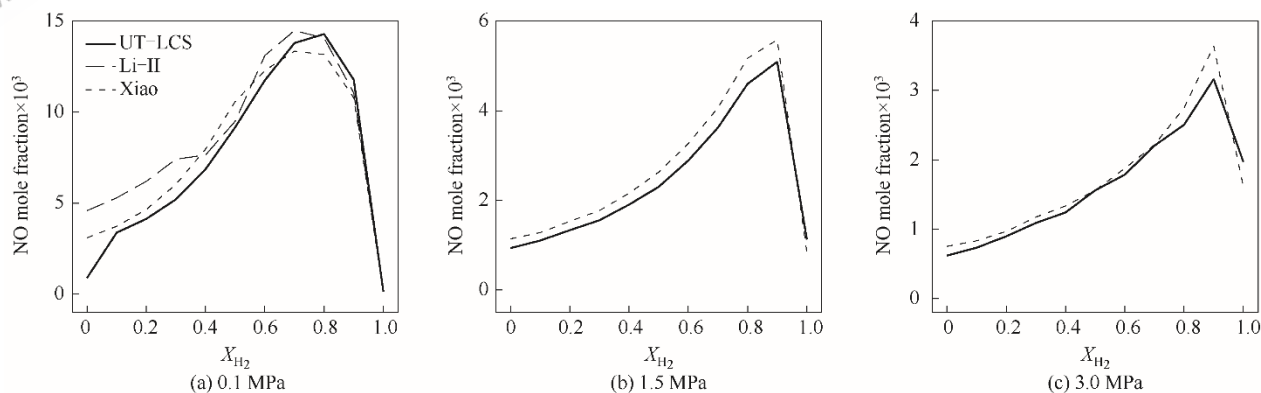


图11 $\phi=1$ 时不同压力下 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数随 X_{H_2} 的变化

Fig.11 NO mole fraction in the flue gas for chemical stoichiometric $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ mixture as a function of X_{H_2} at different pressure

的当量比增大。 $X_{\text{H}_2}=0.15$ 、 $X_{\text{H}_2}=0.25$ 时, Li-II 机理计算值在贫燃状态下与实验值较为吻合; $X_{\text{H}_2}=0.40$ 时, Li-II 机理较为准确地预测了整个当量比范围内的层流火焰速度。不同的 H_2 摩尔分数 X_{H_2} , Xiao、Li-II 机理计算值在富燃时较为接近; Xiao、UT-LCS 机理计算值贫燃时较为接近。

2.2.2 NO 排放 $\phi=1.0$ 时, 不同压力下 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数随 X_{H_2} 的变化如图11所示。

使用 Xiao^[15]、UT-LCS^[17]、Li-II^[20] 简化反应机理进行了数值计算, Li-II 机理只显示低压 $P=0.1$ MPa 时的计算结果。注意, 不同图中的纵坐标范围不同。低压时, 整个 X_{H_2} 范围内三个机理计算结果较好吻合; 中高压时 Xiao、UT-LCS 机理计算结果相差也较小, 但 Xiao 机理计算值大于 UT-LCS 机理。随着 X_{H_2} 的增大, $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数先增大后减小。低压 $P=0.1$ MPa 时, 三个机理计算得到的NO摩尔分数均在 $X_{\text{H}_2}=0.7\sim 0.8$ 的范围内达到最大值; 而

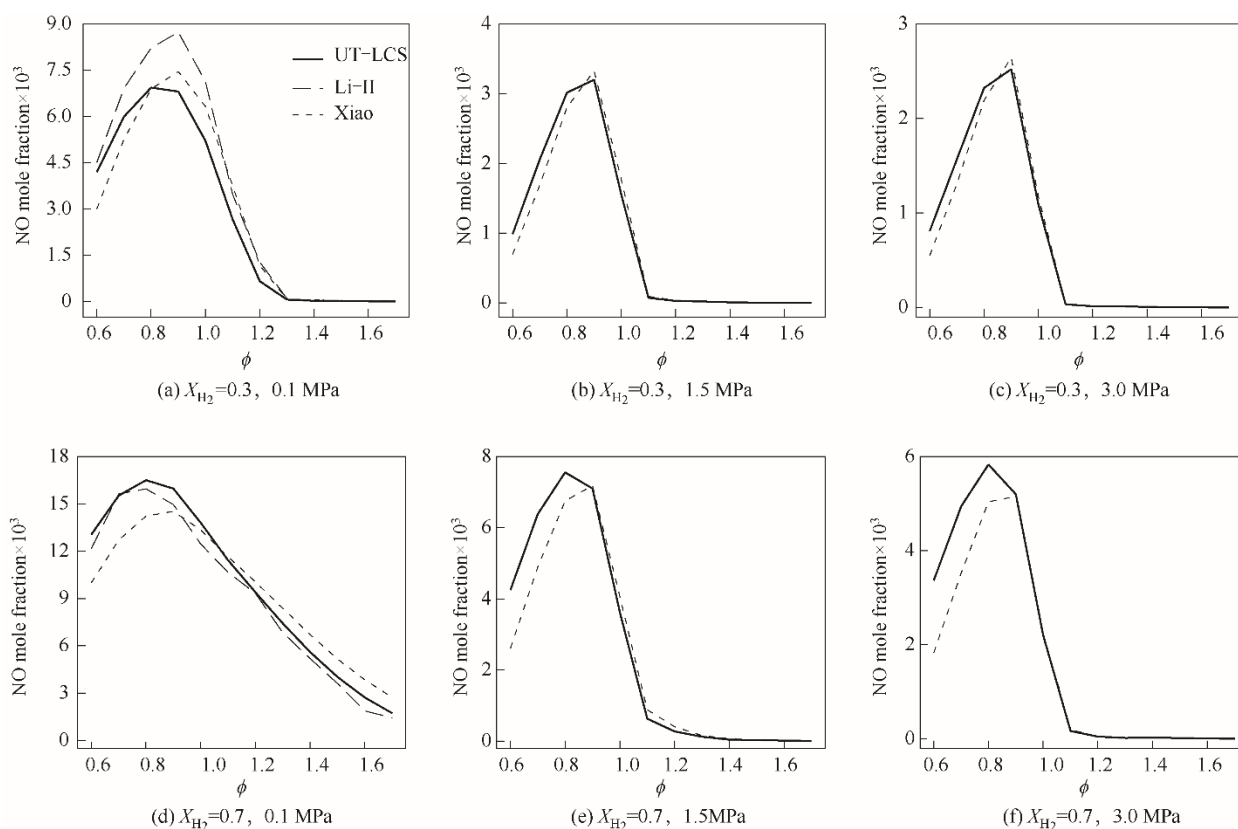


图12 不同压力和 X_{H_2} 下 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰烟气中NO摩尔分数随 ϕ 的变化

Fig.12 NO mole fraction in the flue gas for $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ mixture as a function of ϕ at different pressure and X_{H_2}

中高压 $P=1.5, 3.0$ MPa 时, 最大 NO 摩尔分数对应 $X_{H_2} \approx 0.9$ 。由此说明, H_2 含量减少, 即 NH_3/H_2 燃料混合物中含有较多 NH_3 时可有效减少 NO 的排放, 而相对少量 H_2 能够有效提高 NH_3 火焰燃烧特性。

使用 Xiao^[15]、UT-LCS^[17]、Li- II^[20] 简化反应机理对不同压力和 X_{H_2} 下 NH_3/H_2 /air 火焰烟气中 NO 摩尔分数随 X_{H_2} 的变化进行数值计算, 结果如图 12 所示。由于中高压状态下, Li- II 机理在计算过程中易发散, 故 Li- II 机理只显示低压 $P=0.1$ MPa 时的计算结果。注意, 不同图中的纵坐标范围不同。由图可见, 低压时三个机理计算结果在富燃状态下较为吻合, 中高压时 UT-LCS 机理和 Xiao 机理计算结果在富燃时相差也较小, 而不同压力和 H_2 摩尔分数状态下, 贫燃时 Xiao 机理计算值小于 UT-LCS 机理。随着 X_{H_2} 的增大, $X_{H_2}=0.3, 0.7$ 的 NH_3/H_2 /air 火焰烟气中 NO 摩尔分数均先增大后减小。不同压力下, $X_{H_2}=0.3$ 时, 最大 NO 摩尔分数对应 $X_{H_2} \approx 0.9$; $X_{H_2}=0.7$ 时, $0.8 \leq X_{H_2} \leq 0.9$, NO 摩尔分数达到最大值。图中曲线的变化趋势说明, NH_3/H_2 燃料混合物富燃时可有效减少 NO 排放。可采用空气分级燃烧, 提高燃烧效率的同时, 有效减少 NO 排放。通过化学反应器网络计算了 $P=0.1$ MPa、 $X_{H_2}=0.3$ 、输入低位热功率为 29.38 kW 的状态下, NH_3/H_2 燃料混合物燃烧时 NO 的排放特性, 在计算过程中分别采用了 UT-LCS、Li- II 和 Xiao 机理。二次空气射流对 NH_3/H_2 燃料混合物燃烧时 NO 排放的影响类似于对 NH_3/CH_4 燃料混合物的影响。UT-LCS 机理计算结果显示: 在二次空气射流情况下燃烧器出口 NO 摩尔分数约为 0.51×10^{-3} , 而没有二次空气射流时其值约为 7.20×10^{-3} ; Li- II 机理计算结果显示: 有/无二次空气射流时燃烧器出口 NO 摩尔分数分别为 0.69×10^{-3} 和 10.2×10^{-3} ; 而对 Xiao 机理其计算结果分别是 0.65×10^{-3} 和 7.42×10^{-3} 。由此可见, 采用二次空气入流的分级燃烧技术可大大降低 NH_3/H_2 /air 火焰的 NO 排放。

UT-LCS、Li- II 和 Xiao 机理在燃烧主区火焰区域的 NO 生成和消耗最重要的十个反应如图 13 所示。左图[图 13(a)、(c)、(e)]为不采用空气分级燃烧, 右图[图 13(b)、(d)、(f)]为采用空气分级燃烧。 NH_3/H_2 燃料混合物在燃烧主区火焰区域 NO 生成和消耗的主要路径与 NH_3/CH_4 燃料混合物几乎相同。对比左右两组图, 可以看出除 Xiao 机理计算结果外, 右图 NO 生成速率范围均比左图小, 贫燃状态下 NO 的消

耗和生成均比在富燃状态下的增强, 故富燃状态下 NO 的净生成速率比贫燃状态小。虽然 Xiao 机理计算结果显示的富燃状态的生成速率范围更大, 但只有最重要的 NO 生成和消耗反应速率达到 10^{-4} 的量级, 其余反应速率皆比左图小, 且最重要的 NO 生成和消耗反应所导致的净 NO 生成速率为 0.8×10^{-6} , 故 Xiao 机理计算结果与 UT-LCS、Li- II 机理计算结果一致, 富燃时 NO 的净生成速率比贫燃时小。对比图 13(a)、(c)、(e), 可以看出 NO 生成和消耗的最重要的十个反应相同, 只是其重要程度不同, 且 $HNO + OH \rightleftharpoons NO + H_2O$ 是三个机理中最重要的 NO 生成反应。而对比图 13(b)、(d)、(f), NO 消耗和生成反应不尽相同, $NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$ 、 $NH_2 + NO \rightleftharpoons NNH + OH$ 为三个机理中共有的 NO 消耗反应; $N + O_2 \rightleftharpoons NO + O$ 、 $NO + H(+M) \rightleftharpoons HNO(+M)$ 为共同的 NO 生成反应。

图 14 显示了使用 Xiao^[15]、UT-LCS^[17] 和 Li- II^[20] 简化反应机理数值模拟不同 X_{H_2} 下 NH_3/H_2 /air 火焰烟气中 NO 摩尔分数随压力变化的计算结果。计算过程中, Li- II 机理只显示 $X_{H_2}=0.3$ 时, $0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 1.2 \text{ MPa}$ 和 $X_{H_2}=0.7$ 时, $0.1 \text{ MPa} \leq P \leq 2 \text{ MPa}$ 的计算结果。由图可见, Xiao 机理与 UT-LCS 机理计算结果比较接近, 而 Li- II 机理计算结果与 Xiao、UT-LCS 机理偏差较大。整体而言 Xiao 机理计算值略大于 UT-LCS 机理, 而 Li- II 机理计算值在 $X_{H_2}=0.3$ 时计算值大于另外两个机理, 在 $X_{H_2}=0.7$ 时计算值小于另外两个机理。但三个机理计算结果趋势一致, 随着压力的增大, 无论是 NH_3 含量较大还是较小, NH_3/H_2 /air 火焰烟气中 NO 摩尔分数均减小, 说明中高压条件下燃烧 NH_3/H_2 燃料, 可有效减少 NO 排放。 NH_3/H_2 燃料混合物在高压下燃烧减少 NO 排放的原因与 NH_3/CH_4 燃料混合物一致, 皆是由于高压下 OH、O、H 自由基浓度的减少。此外, 从 NO 摩尔分数随压力的变化趋势可以看出, 随着压力的增大, NO 摩尔分数的减小程度呈递减趋势。另外对比图中不同 H_2 摩尔分数的两组曲线, 可以看出 $X_{H_2}=0.7$ 的 NH_3/H_2 /air 火焰烟气中产生更多的 NO。由此说明 NH_3 含量较少时, 虽会有相对较少的燃料型 NO 生成, 但是 H_2 含量较大, 提高了火焰温度, 使热力型 NO 大大增多。如 $P=0.1$ MPa、 $X_{H_2}=0.9$ 状态下, $X_{H_2}=0.3$ 时 Xiao、UT-LCS 机理计算所得的绝热火焰温度约为 2030 K, Li- II 机理计算所得的绝热火焰温度约为

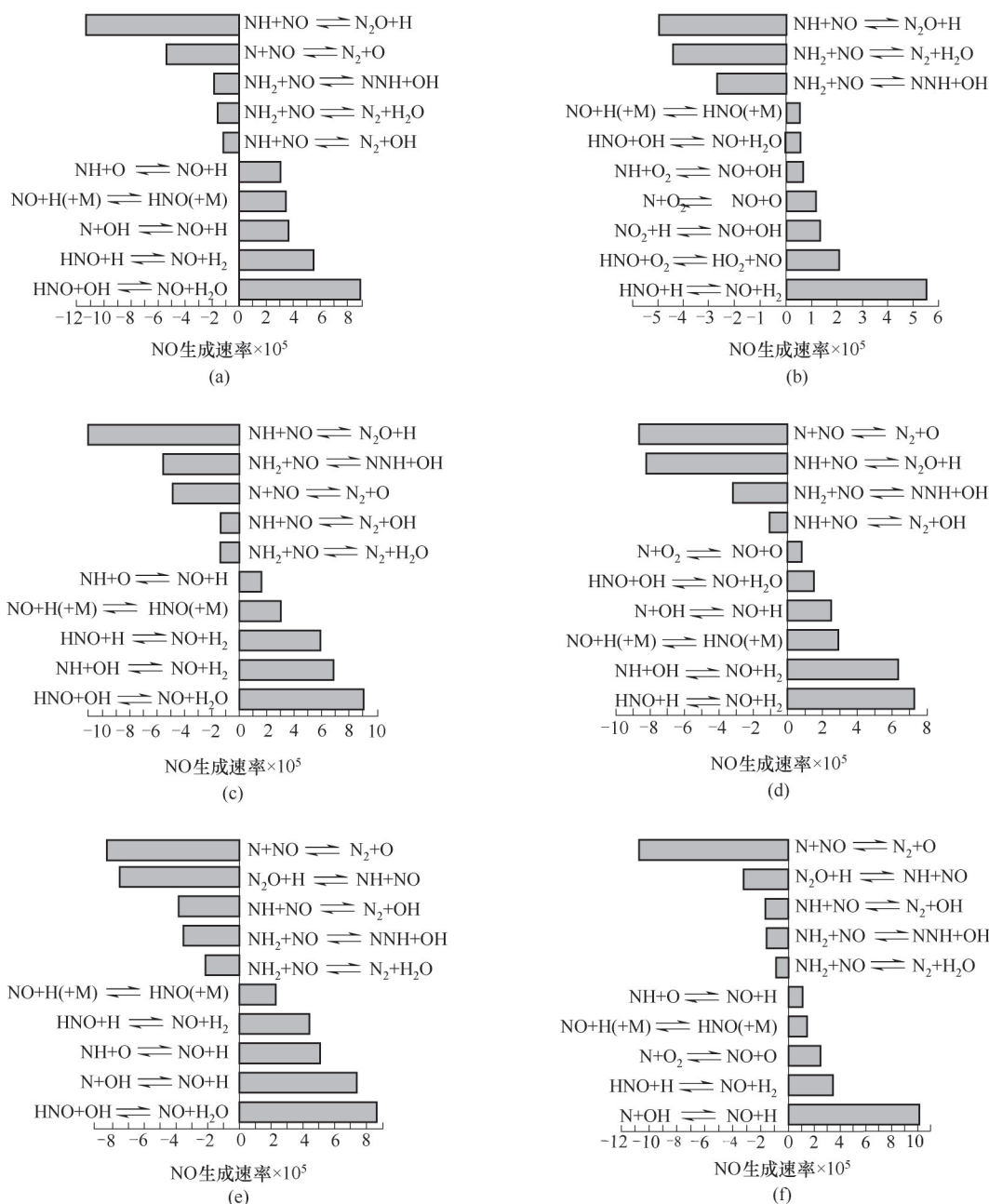


图13 NH_3/H_2 燃料混合物燃烧主区火焰区域NO生成速率

Fig.13 Rate of NO production in flame zone of primary combustion zone for NH_3/H_2 fuel mixture

(a) UT-LCS Mech without secondary air; (b) UT-LCS Mech with secondary air; (c) Li-II Mech without secondary air; (d) Li-II Mech with secondary air; (e) Xiao Mech without secondary air; (f) Xiao Mech with secondary air

2016 K; $X_{\text{H}_2}=0.7$ 时 Xiao、UT-LCS 机理计算所得的绝热火焰温度约为 2130 K, Li-II 机理计算所得的绝热火焰温度约为 2115 K。 $X_{\text{H}_2}=0.3$ 与 $X_{\text{H}_2}=0.7$ 的绝热火焰温度相差约 100 K, 故相同条件下 $X_{\text{H}_2}=0.7$ 的 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 火焰烟气中 NO 摩尔分数更大的原因应是大量的热力型 NO 的生成。

2.3 NH_3/air 火焰

2.3.1 层流火焰速度 不同压力下 NH_3/air 层流火

焰速度随当量比的变化如图 15 所示, 实验数据由 Hayakawa 等^[24]、Takizawa 等^[25]、Pfahl 等^[26]、Zakaznov 等^[27]和 Ronney^[28]测得, 数值计算采用计算性能较好的 Xiao^[15]、Okafor^[8]简化反应机理。由图可见, 不同压力下, NH_3/air 层流火焰速度与当量比呈非单调关系, 随着当量比的增大, 层流火焰速度先增大后减小, 在当量比 $\phi=1.1$ 左右时, S_L 达到最大值。 $P=0.1$ MPa 时, NH_3/air 最大层流火焰速度约为 $8 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$, 为

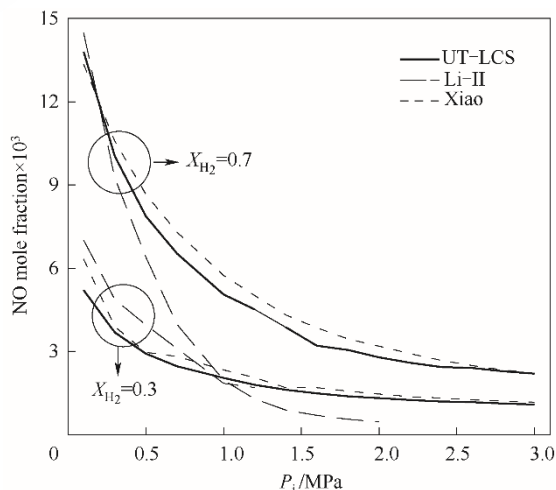


图14 $\phi=1$ 时不同 X_{H_2} 下 NH_3/H_2 /air火焰烟气中NO摩尔分数随压力的变化

Fig.14 NO mole fraction in the flue gas for chemical stoichiometric NH_3/H_2 /air mixture as a function of pressure at different X_{H_2}

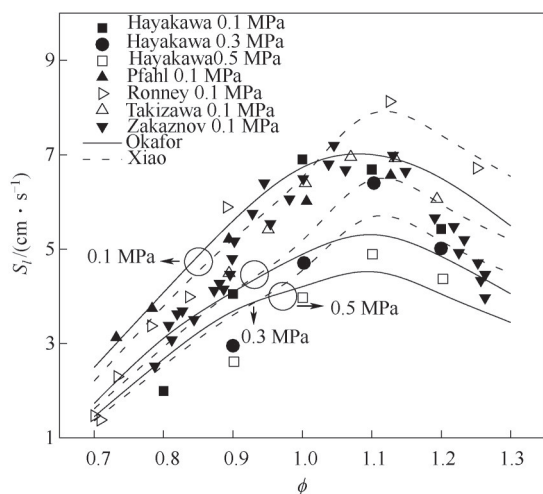


图15 不同压力下 NH_3 /air层流火焰速度随 ϕ 的变化

Fig.15 Laminar flame speeds for NH_3 /air mixture as a function of ϕ at different pressure

CH_4 /air火焰的1/5。且图中不同压力的三组曲线说明,随着压力的增大, NH_3 /air层流火焰速度减小。不同压力下,贫燃时,Xiao机理计算值低于Okafor机理;富燃时,Xiao机理计算值高于Okafor机理。两个机理均能较好预测实验结果,但计算过程中Xiao机理更节省计算时间,例如计算 $P=0.1$ MPa、 $\phi=1.0$ 状态下 NH_3 /air层流火焰速度时,相同计算设置,Okafor的计算时间为117.4 min,Xiao机理的计算时间为2.1 min,故推荐Xiao机理用于 NH_3 /air三维湍流模拟。

2.3.2 NO排放 图16显示了使用Xiao^[15]、Okafor^[8]

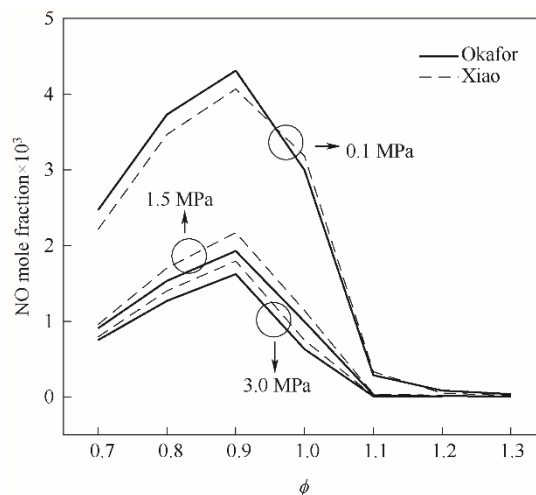


图16 不同压力下 NH_3 /air火焰烟气中NO摩尔分数随 ϕ 的变化

Fig.16 NO mole fraction in the flue gas for NH_3 /air mixture as a function of ϕ at different pressure

简化反应机理数值模拟不同压力下 NH_3 /air火焰烟气中NO摩尔分数随 ϕ 变化的计算结果。由图可见,Okafor机理与Xiao机理的计算结果较为相近,但低压时Okafor机理计算值较大,中高压时Xiao机理计算值较大。不同压力下,随着 ϕ 的增大, NH_3 /air火焰烟气中NO摩尔分数先增大后减小,在当量比 ≈ 0.9 时,NO摩尔分数达到最大值。不同压力下, $0.9 \leq \phi \leq 1.1$ 时,NO摩尔分数随着 ϕ 的增大急剧减小;而 $\phi > 1.1$ 时,NO摩尔分数随着 ϕ 的变化趋势较平缓。 $P=0.1$ MPa时,富燃状态下NO摩尔分数可小于 4×10^{-3} ;而高压时,富燃状态下NO排放可小于 0.01×10^{-3} 。由此说明不同压力下, NH_3 可以在微富燃状态下燃烧,而有效地减少 NH_3 /air火焰烟气中NO排放。

使用Xiao^[15]、Okafor^[8]简化反应机理对 $\phi=1.0$ 时, NH_3 /air火焰烟气中NO摩尔分数随压力的变化进行数值计算,计算结果如图17所示。由图可见,Okafor机理与Xiao机理的计算结果较为相近,但整体而言,Xiao机理的计算值大于Okafor机理。随着压力的增大, NH_3 /air火焰烟气中NO摩尔分数减小。 0.1 MPa $<P<0.5$ MPa时,NO摩尔分数随压力的变化曲线较陡;而 $P>1.0$ MPa时,NO摩尔分数随压力的变化较为平缓;而 0.5 MPa $<P<1.0$ MPa时,两机理计算结果在NO摩尔分数随压力变化的趋势上差别较大。但两个机理计算结果均说明在中高压环境中燃烧 NH_3 可有效减少NO排放。

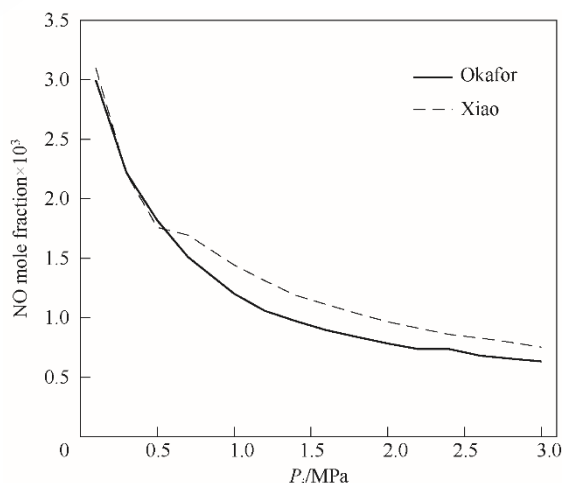


图 17 $\phi=1.0$ 时 NH_3/air 火焰烟气中 NO 摩尔分数
随压力的变化

Fig.17 NO mole fraction in the flue gas for NH_3/air mixture as
a function of pressure at $\phi=1.0$

3 结 论

采用文献中的五种化学机理对不同状态下的 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 和 NH_3/air 火焰进行了计算,研究不同状态参数对层流火焰速度和 NO 排放的影响,并与文献中的实验数据进行比较分析,得到如下结论。

(1) NH_3/CH_4 、 NH_3/H_2 燃料混合物随着 NH_3 含量的增多,层流火焰速度单调减小; $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 、 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 、 NH_3/air 的层流火焰速度,随着当量比的增大先增大后减小,但随着压力的增大而单调减小。

(2) Okafor 机理用于数值计算 $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ 火焰时,精度更高;但对于 $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$ 、 NH_3/air 火焰, Xiao 机理表现更佳。

(3) NH_3/CH_4 、 NH_3/H_2 燃料混合物中提高 NH_3 的含量可有效减少 NO 排放,同时掺入的少量活性燃料,有效提高了 NH_3 火焰燃烧特性。 NH_3/CH_4 燃料混合物中 NH_3 热量分数在 0.1~0.3 的范围内时,烟气中 NO 摩尔分数达到最大值;而对 NH_3/H_2 混合气, NH_3 摩尔分数在 0.1~0.3 的范围内时, NO 排放达到最大。

(4) 含氨燃料在富燃状态下燃烧可有效减少 NO 排放,但富燃燃烧效率低,不经济环保,可采用空气分级燃烧(富燃-贫燃),利用二次空气流使总当量比 <1.0 ,提高燃烧效率,且有效控制 NO 排放。

(5) 含 NH_3 燃料燃烧时 NO 主要通过与 OH、H、O 自由基和 O_2 分子反应来生成,主要通过与 NH_i ($i=0, 1, 2$) 自由基反应而消耗。

(6) 含氨燃料的火焰烟气中 NO 摩尔分数随着压力的增大而减小,在中高压下燃烧可有效减少 NO 排放;但随着压力的增大, NO 减小趋势变缓。

符 号 说 明

- E_{NH_3} ——二元燃料中 NH_3 热量分数
 LHV ——低位发热量, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
 P_i ——入口处压力, MPa
 S_i ——层流火焰速度, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
 T_i ——入口处温度, K
 X ——摩尔分数

参考文献

- [1] Rogelj J, Schaeffer M, Meinshausen M, et al. Zero emission targets as long-term global goals for climate protection[J]. Environmental Research Letters, 2015, **10**(10): 105007.
- [2] Chiuta S, Everson R C, Neomagus H W J P, et al. Reactor technology options for distributed hydrogen generation via ammonia decomposition: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2013, **38**(35): 14968–14991.
- [3] Brandhorst H, Tatarchuk B, Cahela D, et al. Ammonia: it's transformation and effective utilization[C]//6th International Energy Conversion Engineering Conference (IECEC). Cleveland, Ohio: AIAA, 2008.
- [4] 曾少娟, 尚大伟, 余敏, 等. 离子液体在氨气分离回收中的应用及展望[J]. 化工学报, 2019, **70**(3): 791–800.
Zeng S J, Shang D W, Yu M, et al. Applications and perspectives of NH_3 separation and recovery with ionic liquids[J]. CIESC Journal, 2019, **70**(3): 791–800.
- [5] 徐晓华, 许青枝, 黄桂凤, 等. RuO_2/Ti 阳极电化学氧化吸收氨废气[J]. 化工学报, 2016, **67**(6): 2568–2574.
Xu X H, Xu Q Z, Huang G F, et al. Removal of ammonia by absorption combined with electrochemical oxidation on RuO_2/Ti anode[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(6): 2568–2574.
- [6] Kobayashi H, Hayakawa A, Somaratne K D K A, et al. Science and technology of ammonia combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, **37**(1): 109–133.
- [7] Okafor E C, Naito Y, Colson S, et al. Experimental and numerical study of the laminar burning velocity of CH_4 - NH_3 -air premixed flames[J]. Combustion and Flame, 2018, **187**: 185–198.
- [8] Okafor E C, Naito Y, Colson S, et al. Measurement and modelling of the laminar burning velocity of methane-ammonia-air flames at high pressures using a reduced reaction mechanism[J]. Combustion and Flame, 2019, **204**: 162–175.
- [9] Ichikawa A, Hayakawa A, Kitagawa Y, et al. Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/hydrogen/air premixed flames at elevated pressures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, **40**(30): 9570–9578.
- [10] Kumar P, Meyer T R. Experimental and modeling study of chemical-kinetics mechanisms for H_2 - NH_3 -air mixtures in laminar premixed jet flames[J]. Fuel, 2013, **108**: 166–176.
- [11] Han X L, Wang Z H, Costa M, et al. Experimental and kinetic modelling study of laminar burning velocities of NH_3/air , $\text{NH}_3/\text{H}_2/$

- air, $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{air}$ and $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{air}$ premixed flames[J]. *Combustion and Flame*, 2019, **206**(8): 214–226.
- [12] Duynslaegher C, Contino F, Vandooren J, et al. Modeling of ammonia combustion at low pressure[J]. *Combustion and Flame*, 2012, **159**(9): 2799–2805.
- [13] Konnov A A. Implementation of the NCN pathway of prompt-NO formation in the detailed reaction mechanism[J]. *Combustion and Flame*, 2009, **156**(11): 2093–2105.
- [14] Xiao H, Howard M, Valera-Medina A, et al. Study on reduced chemical mechanisms of ammonia/methane combustion under gas turbine conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2016, **30**(10): 8701–8710.
- [15] Xiao H, Valera-Medina A, Bowen P J. Modeling combustion of ammonia/hydrogen fuel blends under gas turbine conditions[J]. *Energy & Fuels*, 2017, **31**(8): 8631–8642.
- [16] Mathieu O, Petersen E L. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of ammonia and related NO_x chemistry[J]. *Combustion and Flame*, 2015, **162**(3): 554–570.
- [17] Otomo J, Koshi M, Mitsumori T, et al. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/air and ammonia/hydrogen/air combustion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, **43**(5): 3004–3014.
- [18] Song Y, Hashemi H, Christensen J M, et al. Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures[J]. *Fuel*, 2016, **181**: 358–365.
- [19] Tian Z Y, Li Y Y, Zhang L D, et al. An experimental and kinetic modeling study of premixed $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$ flames at low pressure[J]. *Combustion and Flame*, 2009, **156**(7): 1413–1426.
- [20] Li R, Konnov A A, He G Q, et al. Chemical mechanism development and reduction for combustion of $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{CH}_4$ mixtures[J]. *Fuel*, 2019, **257**: 116059.
- [21] Shrestha K P, Seidel L, Zeuch T, et al. Detailed kinetic mechanism for the oxidation of ammonia including the formation and reduction of nitrogen oxides[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(10): 10202–10217.
- [22] Kurata O, Iki N, Matsunuma T, et al. Performances and emission characteristics of NH_3 -air and NH_3 - CH_4 -air combustion gas-turbine power generations[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, **36**(3): 3351–3359.
- [23] Lee J H, Kim J H, Park J H, et al. Studies on properties of laminar premixed hydrogen-added ammonia/air flames for hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, **35**(3): 1054–1064.
- [24] Hayakawa A, Goto T, Mimoto R, et al. Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures[J]. *Fuel*, 2015, **159**: 98–106.
- [25] Takizawa K, Takahashi A, Tokuhashi K, et al. Burning velocity measurements of nitrogen-containing compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, **155**(1/2): 144–152.
- [26] Pfahl U J, Ross M C, Shepherd J E, et al. Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H_2 - CH_4 - NH_3 - N_2 - O_2 - N_2 mixtures[J]. *Combustion and Flame*, 2000, **123**(1/2): 140–158.
- [27] Zakaznov V F, Kursheva L A, Fedina Z I. Determination of normal flame velocity and critical diameter of flame extinction in ammonia-air mixture[J]. *Combustion, Explosion and Shock Waves*, 1978, **14**(6): 710–713.
- [28] Ronney P D. Effect of chemistry and transport properties on near-limit flames at microgravity[J]. *Combustion Science and Technology*, 1988, **59**(1/2/3): 123–141.