

DOI: 10.19666/j.rlfed.202504061

# 纯氨燃烧详细化学反应动力学模拟研究

钱琳<sup>1</sup>, 张洋溢<sup>1</sup>, 贾子秀<sup>2</sup>, 杨振宇<sup>3</sup>, 余波<sup>1</sup>

(1.中国矿业大学低碳能源与动力工程学院, 江苏 徐州 221116;

2.西安热工研究院有限公司, 陕西 西安 710054;

3.深能库尔勒发电有限公司, 新疆 库尔勒 841000)

**[摘要]** “双碳”目标下, 氨作为零碳燃料有望成为化石燃料的替代品。针对氨燃烧存在的燃烧速度慢、点火能量高、着火延迟显著等问题, 基于 Shrestha、Mei、Mei-2021、Stagni、CEU-NH<sub>3</sub>、Gotama 和 Glarborg 的不同氨燃烧化学反应动力学机理, 采用 Chemkin 模拟研究了初始温度、压力及氧体积分数对氨燃烧特性的影响。结果表明: 初始温度增加, 氨层流火焰传播速度提高, 点火延迟时间降低, 有利于氨的着火及燃烧; 压力增加层流火焰传播速度降低, 但点火延迟时间显著降低, 压力增加有利于着火但不利于火焰传播; 氧体积分数增大, 层流火焰传播速度增大, 峰值向稀燃方向移动; 并通过敏感性分析揭示了  $H+O_2=O+OH$ 、 $NH_2+NO=NNH+OH$  和  $NH_2+NO=H_2O+N_2$  的分支比对火焰传播的正向促进作用, 而  $NH_2+O=HNO+H$  会抑制火焰传播; 反应  $H+O_2(+M)=HO_2(+M)$ 、 $NH_3=H+NH_2$ 、 $HNO=H+NO$  及  $NH_2+HO_2=NH_3+O_2$  在高压下呈高敏感性;  $HNO$  和  $NH_i$  的反应在稀燃燃烧时敏感性系数较高;  $H_2NO$  是影响高压低温时点火延迟时间的重要中间组分; 通过优化氨燃烧条件调控关键反应路径及反应动力学可改善氨燃烧特性。

**[关键词]** 反应动力学机理; 氨燃烧特性; 层流火焰传播速度; 点火延迟时间

**[引用本文格式]** 钱琳, 张洋溢, 贾子秀, 等. 纯氨燃烧详细化学反应动力学模拟研究[J]. 热力发电, 2025, 54(8): 113-123.  
QIAN Lin, ZHANG Yangyi, JIA Zixiu, et al. Simulation study on detailed chemical reaction kinetics of pure ammonia combustion[J]. Thermal Power Generation, 2025, 54(8): 113-123.

## Simulation study on detailed chemical reaction kinetics of pure ammonia combustion

QIAN Lin<sup>1</sup>, ZHANG Yangyi<sup>1</sup>, JIA Zixiu<sup>2</sup>, YANG Zhengyu<sup>3</sup>, YU Bo<sup>1</sup>

(1.School of Low-Carbon Energy and Power Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou 221116, China;

2.Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Xi'an 710054, China; 3.Shenneng Korla Power Generation Co., Ltd., Korla 841000, China)

**Abstract:** Under the “dual-carbon” target, ammonia as a zero carbon fuel is expected to become a substitute for fossil fuels. Focusing on the problems of slow combustion speed, high ignition energy, and significant ignition delay in ammonia combustion, the effects of initial temperature, pressure, and oxygen volume fraction on ammonia combustion characteristics are studied via Chemkin simulation, based on the different ammonia combustion chemical reaction kinetics mechanisms of Shrestha, Mei, Mei-2021, Stagni, CEU-NH<sub>3</sub>, Gotama, and Glarborg. The results show that, as the initial temperature increases, the propagation speed of ammonia laminar flame increases, and the ignition delay time decreases, which is beneficial for ammonia ignition and combustion. The increase in pressure reduces the propagation speed of laminar flames, but significantly shortens the ignition delay time. The increase in pressure is beneficial for ignition but not conducive to flame propagation. As the volume fraction of O<sub>2</sub> increases, the laminar flame propagation speed increases and the peak shifts towards lean combustion. Sensitivity analysis reveals that the branching ratios of  $H+O_2=O+OH$ ,  $H_2+NO=NNH+OH$ , and  $NH_2+NO=H_2O+N_2$  have a positive promoting effect on flame propagation, while that of  $NH_2+O=HNO+H$  inhibits flame propagation. The reactions  $H+O_2(+M)=HO_2(+M)$ ,  $NH_3=H+NH_2$ ,  $HNO=H+NO$ , and  $NH_2+HO_2=NH_3+O_2$  exhibit high sensitivity at

收稿日期: 2025-04-14 网络首发日期: 2025-06-10

基金项目: 国家留学基金管理委员会 2021 年青年骨干教师出国研修项目 (202106425006)

Supported by: 2021 Young Backbone Teachers' Overseas Training Program of the China Scholarship Council (202106425006)

第一作者简介: 钱琳 (1983), 女, 博士, 讲师, 主要研究方向为清洁燃料燃烧及污染物控制, 5477@cumt.edu.cn.

high pressures. The sensitivity coefficients of the reactions between HNO and  $N_iH_i$  is relatively high during lean burn combustion.  $H_2NO$  is an important intermediate component that affects the ignition delay time at high pressures and low temperatures. By optimizing the conditions of ammonia combustion and regulating key reaction pathways and reaction kinetics, the characteristics of ammonia combustion can be improved.

**Key words:** reaction kinetics mechanism; ammonia combustion characteristics; laminar flame propagation speed; ignition delay time

燃料零碳化是推动能源变革、构建现代能源体系、实现“双碳”目标的重要组成部分<sup>[1]</sup>。氨的燃烧产物只有  $N_2$  和  $H_2O$ ，是一种典型的无碳燃料。氨是氢气的优良载体， $NH_3$  的储运成本低于  $H_2$ <sup>[2-3]</sup>；氨的工业基础较好，作为农业肥料、制冷工质已被广泛应用。但是，纯氨燃烧速度慢、点火能量高、可燃范围窄、点火延迟时间长等特点使得氨在实际应用中受到限制。

为了改善氨燃烧特性，目前的研究集中在添加高活性助燃燃料的氨掺混燃烧<sup>[4]</sup>。Lee 等人<sup>[5]</sup>采用球型燃烧室研究了常温常压下  $NH_3/H_2$ /空气预混燃烧的火焰结构及火焰传播速度。Kurata 等人<sup>[6]</sup>利用球形膨胀火焰恒定体积法测量了不同条件下  $NH_3/H_2$ /空气的层流火焰传播速度。层流火焰传播速度随氢气含量和初始温度的升高而增加，但随初始压力的升高而降低。Chen 等人<sup>[7]</sup>在双膜片激波管上研究高温高压下氨氧火焰的着火特性，认为中温时压力对着火延迟时间的影响较小，贫燃条件下着火延迟时间较长。不论是氨的掺混燃烧还是纯氨燃烧，都需要深刻认识氨燃烧反应动力学机理。

Shrestha 等人于 2018 年提出的  $NH_3/O_2/N_2$  详细反应动力学机理，包括  $H_2/CO$ 、 $NH_3/NO_x$ 、 $C_1/NO_x$  三部分机理，2021 年，Shrestha 等人在 C.Lhuillier 的实验<sup>[8-9]</sup>基础上，对高压以及富氧条件下  $NH_3/H_2$  燃烧进行拓展，更新了 15 个基元反应的化学反应速率常数。Stagni 等人<sup>[10]</sup>基于稀薄条件 ( $0.010 \leq \phi \leq 0.375$ ) 和宽温度范围 (500~2000 K) 进行实验，建立了氨/空气氧化动力学模型。2022 年进一步研究发现， $O_2$  和  $NH_2$  作为 H 提取剂在氨氧化中起主要作用，点火延迟时间对  $H_2NO$  的 H 提取反应速率常数极其敏

感。Mei 等人<sup>[11]</sup>对  $NH_3$  氧化的贫燃和富燃反应动力学进行了总结。2021 年，Mei 等人<sup>[12]</sup>将压力拓展到  $10^6$  Pa，测量了  $NH_3/H_2/N_2$ /空气混合物的层流火焰传播速度，并对机理进行了更新。韩昕璐<sup>[13]</sup>测定了  $NH_3/H_2/CH_4/CH_3OH/C_2H_5OH$ /空气火焰在初始温度 298~448 K、压力  $10^5$  Pa 下的层流火焰传播速度。基于此开发了包含 91 种组分、444 个反应的机理 CEU- $NH_3$ 。Gotama 等人<sup>[14]</sup>以 CEU- $NH_3$  模型为基础，重点研究了富燃、高压条件下  $NH_3/H_2$ /air 火焰的化学动力学。Glarborg 等人<sup>[15]</sup>基于 40 多年与传统碳氢燃料燃烧过程相关的氮化学反应研究工作，建立了 151 种组分、1 395 个反应组成的碳氢燃料燃烧详细机理。对 NO 的形成和消耗等重要反应的热化学和化学反应速率常数进行了重新评估。

目前，开发的包含氨组分的各种燃烧反应机理可以在一定范围内预测层流火焰传播速度和点火延迟时间。然而，这些机理在更宽范围下的适用性还有待进一步研究。因此，开展氨燃烧反应动力学机理的研究，从分子层面理解氨燃烧过程，对于优化氨燃烧特性，推进氨能源的发展至关重要。本文基于 Shrestha、Mei、Mei-2021、Stagni、CEU- $NH_3$ 、Gotama 和 Glarborg 的不同氨燃烧化学反应动力学机理，采用 Chemkin 对氨的燃烧特性进行模拟研究，探究不同初始温度、压力、氧体积分数对氨燃烧特性的影响。

## 1 实验工况及反应机理

表 1 为文献[9]实验工况条件，表 2 为对表 1 工况进行模拟采用的 Shrestha、Mei、Mei-2021、Stagni、CEU- $NH_3$ 、Gotama 和 Glarborg 7 种机理<sup>[9,11,13,16-18]</sup>。

表 1 实验工况条件  
Tab.1 Experimental conditions

温度/K	压力/( $\times 10^5$ Pa)	当量比	测量方法
298	1	0.85~1.25	热流量法
298	1	0.60~1.50	球爆法
298	1	0.70~1.30	球爆法
298、323、373、423、473	1	0.70~1.30	球爆法
298、473	1	0.70~1.70	球爆法
298	1	1.00	球爆法

表 2 7 种不同氨氧化机理

Tab.2 Seven kinds of ammonia oxidation mechanisms

组分/反应	混合物	T/K	p/(×10 <sup>5</sup> Pa)
125/1 099	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> O/NH <sub>3</sub> /N <sub>2</sub>	995	3
	NH <sub>3</sub> /NO/Ar	298	0.07
	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /Ar	298	0.05
	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /Ar	1 560~2 500	1.4、10、30
	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /He/N <sub>2</sub>	298、323、373	1
31/203	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /Ar	1 560~2 500	1.4、10、30
	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /He	900~1 100	20、40
	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub> /Ar/N <sub>2</sub>	500~2 000	1
38/265	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	298	1
	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	298	1
40/257	NH <sub>3</sub> /NO/N <sub>2</sub>	298	1、2、5
	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	298	1
	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /CO/O <sub>2</sub>	298	1~10
91/445	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /空气	298、473	1、3
	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /空气	1 400~1 800	2、5
	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /Ar	1 560~2 500	1.4、10、30
	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /CO/CH <sub>4</sub> /空气	298、348、398	1、3、5
	NH <sub>3</sub> /NO/Ar	298	0.07
26/119	NH <sub>3</sub> /CH <sub>4</sub> /O <sub>2</sub>	900~1 800	1.06
	NH <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> /空气	298	1、5
151/1 395	NH <sub>3</sub> /O <sub>2</sub> /Ar	900~1 800	1.06

## 2 NH<sub>3</sub> 燃烧特性模拟结果分析

### 2.1 初始温度对氨燃烧层流火焰传播速度的影响

不同初始温度下的 NH<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 层流火焰传播速度随当量比的变化如图 1 所示。从图 1a)可见, 7 种机理的模拟结果变化趋势一致, 随着当量比的增大, 层流火焰传播速度先增大后减小, 在当量比 1.1 附近层流火焰传播速度达到峰值。

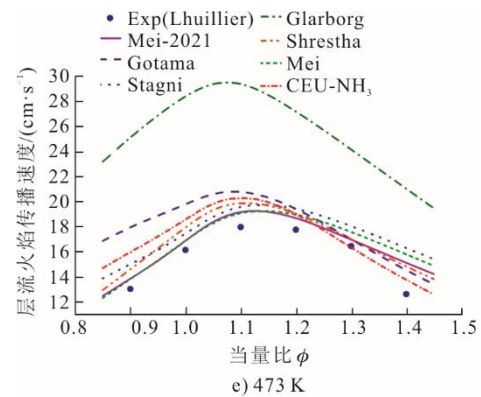
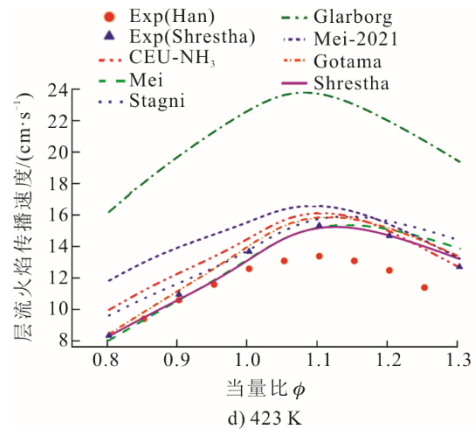
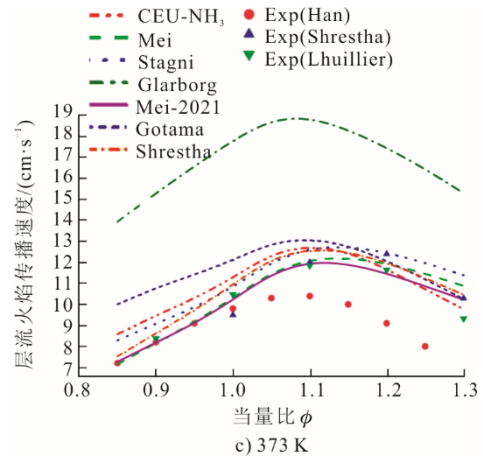
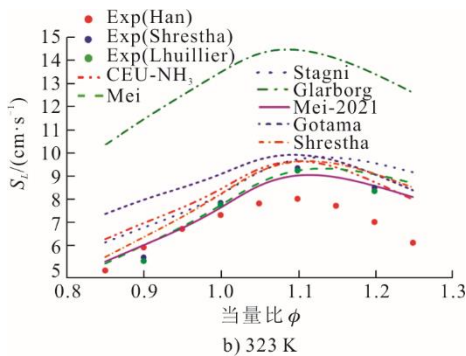
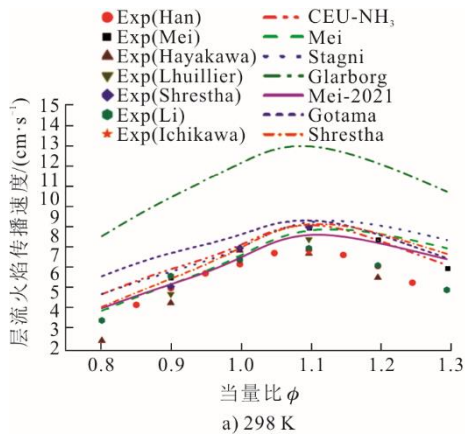


图 1 层流火焰传播速度随当量比的变化

Fig.1 Variations of laminar flame propagation speed with the equivalence ratio

从图 1a)—图 1e)可见, 不同初始温度下, 7 种机理预测的层流火焰传播速度变化趋势与 298 K 时一致, 当量比  $\phi=0.8\sim 1.3$ , Mei-2021 预测的层流火焰传播速度与实验值最为接近, Glarborg 机理预测的层流火焰传播速度均高于其他机理预测结果, 偏差最大。

表 3 为基于 Mei-2021 机理预测的 298~473 K 下氨燃烧层流火焰传播速度峰值。由表 3 可见,

温度从 298 K 升到 473 K, 层流火焰传播速度从 7.86 cm/s 增加到 19.33 cm/s, 是原来的 2.46 倍。随着初始温度的增加, 不同机理预测的层流火焰传播速度峰值均有所提高。提高气体的初始温度对提高氨气层流火焰传播速度十分有效。

表 3 Mei-2021 机理预测的层流火焰传播速度峰值

Tab.3 The peak values of laminar flame propagation speed predicted by Mei-2021 mechanism

温度/K	298	323	373	423	473
层流火焰传播速度/(cm·s <sup>-1</sup> )	7.86	9.10	11.94	15.32	19.33

对  $\phi=1.1$  下 Mei 和 Mei-2021 机理层流火焰传播速度的敏感性进行分析, 得到结果如图 2 所示。

表 4 为 Mei 和 Mei-2021 机理中敏感性系数大的部分基元反应的化学反应速率常数及来源。由表 4 可见, 2 种机理中  $H+O_2=O+OH$  均表现出最大的敏感性系数, 在 Mei 机理中,  $NH_2+NO=NNH+OH$  表现为最大的负敏感性系数, 其竞争反应  $NH_2+NO=H_2O+N_2$  同样表现为负敏感性系数。而在 Mei-2021 机理中,  $NH_2+NO=H_2O+N_2$  表现为最大负敏感性系数,  $NH_2+NO=NNH+OH$  却表现为正敏感性系数。Mei 机理中这 2 个反应来自 Miller and Glarborg 1999<sup>[11]</sup>, 而 Mei-2021 中这 2 个反应采用了 Klippenstein 2011<sup>[12]</sup>中反应。 $NH_2+NO=NNH+OH$  为链分支反应,  $NH_2+NO=N_2+H_2O$  为链终结反应, 这 2 个反应的反应物相同, 产物不同, 层流火焰传播速度的预测对这 2 个反应的分支非常敏感。

表 4 Mei 和 Mei-2021 机理中部分反应的化学反应速率常数及来源

Tab.4 Chemical reaction rate constants and their sources of some reactions in Mei and Mei-2021 mechanisms

反应	Mei 机理		Mei-2021 机理	
	反应速率常数	来源	反应速率常数	来源
$NH_2+OH=NH+H_2O$	$2.0 \times 10^8/1.50 \times 10^{-4}/56.7$	Klaus 1997	$9.6 \times 10^6/1.97/669$	Mousavipour 2009
$NH_2+NO=NNH+OH$	$3.80 \times 10^{10}/0.425/-814$	Miller & Glarborg 1999	$3.1 \times 10^{13}/-0.48/1\ 180$	Klippenstein 2011
$NH_2+NO=N_2+H_2O$	$2.80 \times 10^{20}/-2.70/1\ 258$	Miller & Glarborg 1999	$1.3 \times 10^{16}/-1.250/0$ $-3.1 \times 10^{13}/-0.48/1\ 180$	Klippenstein 2011
$NH+NO=N_2O+H$	$2.90 \times 10^{14}/-0.40/0.0$	Glarborg 1998	$2.9 \times 10^{14}/-0.40/0.0$ $-2.2 \times 10^{13}/-0.23/0.0$	Tian Mech
$N_2H_2+OH=NNH+H_2O$	$59/3.40/1\ 360$	KLIMIC 2011	$59/3.4/-1\ 363$	Linder 1996
$O+H_2=H+OH$	$3.818 \times 10^{12}/0/7\ 948$ $8.792 \times 10^{14}/0/19\ 170$	Baulch 1992	$1.255 \times 10^6/2.270\ 39/6\ 956.9$	Varga 2016
$H+O_2=O+OH$	$1.04 \times 10^{14}/0/15\ 286$	Hong 2011	$1.37 \times 10^{13}/0.243\ 4/14\ 440$	Varga 2016
$NH_2+O=HNO+H$	$4.50 \times 10^{13}/0/0$	Klaus 1997	$0.15 \times 10^{16}/-0.547/836.7$ $0.773 \times 10^{14}/-0.277/646.4$	Sumathi

在 Mei-2021 中采用了 Varga 等人<sup>[19]</sup>优化的  $O+H_2=H+OH$  化学反应速率常数, 由图 2 可见, Mei 机理中该反应表现为正的敏感性系数, 而在

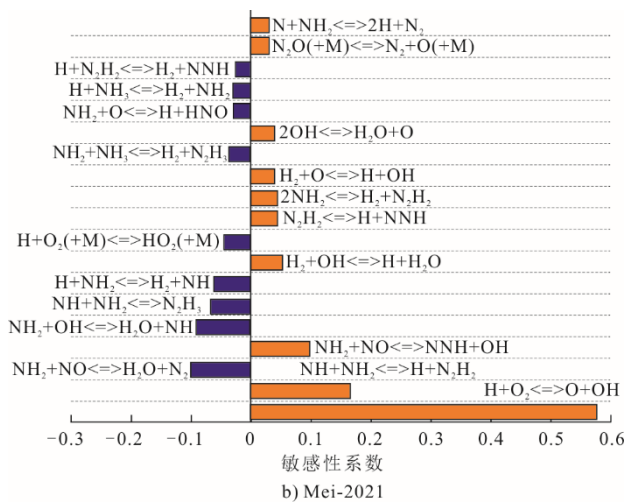
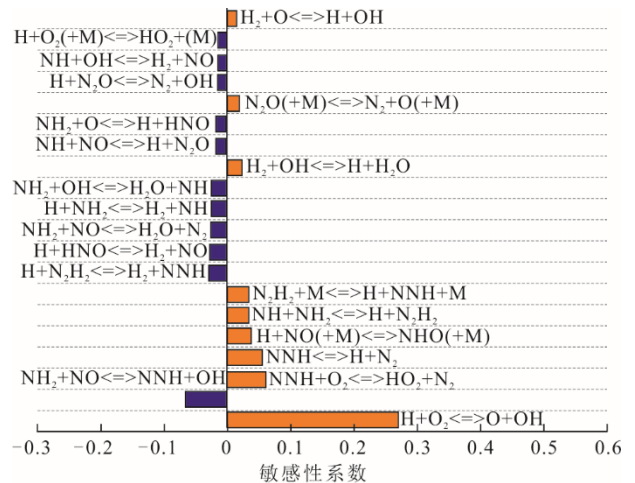


图 2  $\phi=1.1$  下 Mei 和 Mei-2021 机理层流火焰传播速度的敏感性分析

Fig.2 Sensitivity analysis for flame propagation speed predicted by Mei and Mei-2021 mechanism when  $\Phi=1.1$

Mei-2021 机理中, 该反应并未出现在敏感性较大的 20 个反应中, 表明该反应的作用下降。

文献[20]指出,  $NH_2+OH=NH+H_2O$ 、 $NH_2+O=$

HNO+H 这 2 个反应是 NH<sub>2</sub> 氧化为 NH 最重要的 2 个反应, 在 Mei 和 Mei-2021 机理中, 虽然这 2 个反应的化学反应速率常数不同, 但在敏感性分析中均呈现负敏感性系数。

反应 NH<sub>2</sub>+O=HNO+H 在 Mei 和 Mei-2021 中均表现为负敏感性系数, 表明该反应不利于提高层流火焰传播速度。Mei-2021 机理中该反应的化学反应速率常数来自 Sumathi<sup>[21]</sup>, 是在低温下获得的<sup>[20]</sup>, NH<sub>2</sub>+O=HNO+H 的温度依赖程度有相当大的不确定性, 还需进一步研究它在高温下的化学反应速率常数。

### 2.2 压力对氨燃烧层流火焰传播速度的影响

文献[20]通过定容燃烧室研究了不同压力条件下氨燃烧层流火焰传播速度。基于此实验, 本文采用 7 种机理进行模拟, 实验及模拟工况参数设置见表 5。

表 5 模拟和实验工况参数设置

Tab.5 Parameter settings for simulation and experimental conditions

项目	Kanoshima 实验 <sup>[22]</sup>	设定值
温度/K	298	298
压力/( $\times 10^5$ Pa)	1、3、5	1、3、5
当量比	0.9~1.2	0.8~1.3

图 3 为初始温度 298 K、压力  $1 \times 10^5 \sim 5 \times 10^5$  Pa 下 7 种机理预测的层流火焰传播速度与实验值的对比。从图 3 可见, 压力为  $3 \times 10^5$  Pa 时, 层流火焰传播速度随着当量比的增大先增大后减小, 在  $\phi=1.1$  附近层流火焰传播速度达到峰值。7 种机理中, Mei-2021 预测的层流火焰传播速度最小且最接近实验结果,  $\phi=1.1$  时达到峰值 5.91 cm/s。Glarborg 机理预测的层流火焰传播速度最大且偏差最大,  $\phi=0.85$  时就已达到 6.49 cm/s,  $\phi=1.1$  时达到峰值为 9.81 cm/s。

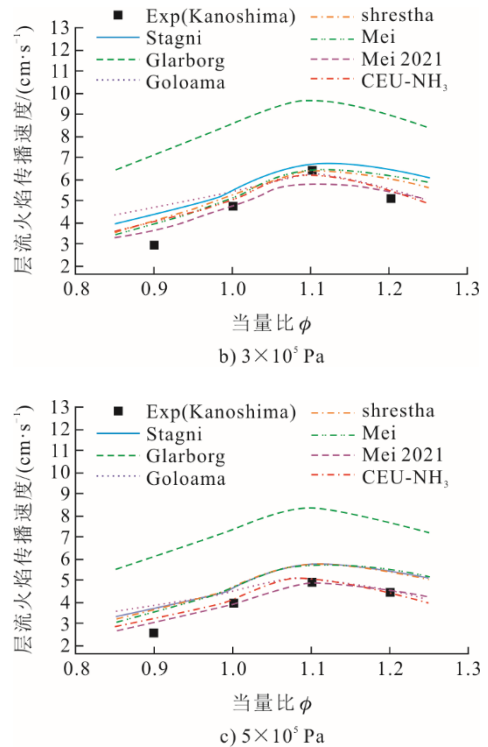
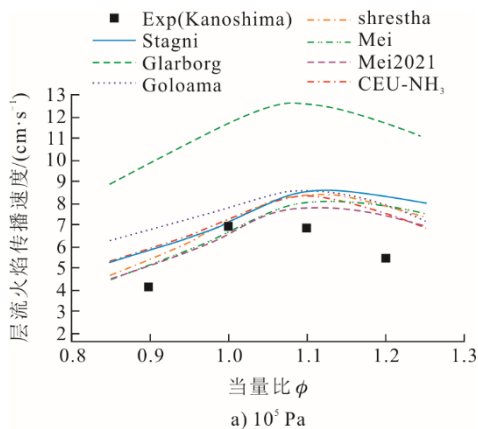


图 3 初始温度为 298 K、压力  $10^5 \sim 5 \times 10^5$  Pa 下层流火焰传播速度模拟值与文献实验值对比

Fig.3 Comparison of simulated and experimental values of laminar flame propagation speed at an initial temperature of 298 K and pressure ranging from  $10^5$  Pa to  $5 \times 10^5$  Pa

以 Mei-2021 机理为例, 压力从  $10^5$  Pa 提高至  $5 \times 10^5$  Pa, 层流火焰传播速度峰值从 7.86 cm/s 降低至 4.97 cm/s, 是常压的 0.6 倍。随着压力的提高, 不同机理预测的层流火焰传播速度峰值均有所降低, 可见提高压力会显著降低层流火焰传播速度, 对氨燃烧不利。

图 4 为初始温度 500 K、压力  $5 \times 10^5$  Pa 下, Mei、Mei-2021 机理层流火焰传播速度的敏感性分析。从图 4b)可见, Mei-2021 机理中  $H+O_2=O+OH$  有最大的正敏感性系数,  $NH_2+NO=NNH+OH$  有利于层流火焰传播速度的增加, 而  $NH_2+NO=H_2O+N_2$  则不利于层流火焰传播速度的增加, 这与图 2b)常压时的分析结果一致。 $H+O_2(+M)=HO_2(+M)$ 为最大的负敏感性系数, 不利于层流火焰传播速度的增加,  $NH_3=H+NH_2$  也表现为负敏感性系数,  $HNO=H+NO$  表现为正敏感性系数,  $NH_2+HO_2=NH_3+O_2$  为负敏感性系数, 这 4 个反应在图 2 常压中并未表现出高敏感性, 表明这 4 个反应在高压下更为重要。

在图 4a)层流火焰传播速度中, 由于 Mei 机理不包含  $NH_3=H+NH_2$ 、 $HNO=H+NO$  这 2 个反应, 所以未出现在敏感性分析中, 而  $H+O_2(+M)=HO_2$

(+M)、 $\text{NH}_2+\text{HO}_2=\text{NH}_3+\text{O}_2$  虽然包含在 Mei 机理中, 但也没有出现在敏感性分析中, 正是这 4 个反应敏

感性下降, 使得 Mei 机理在高压下对层流火焰传播速度的预测性相较于 Mei-2021 机理变差。

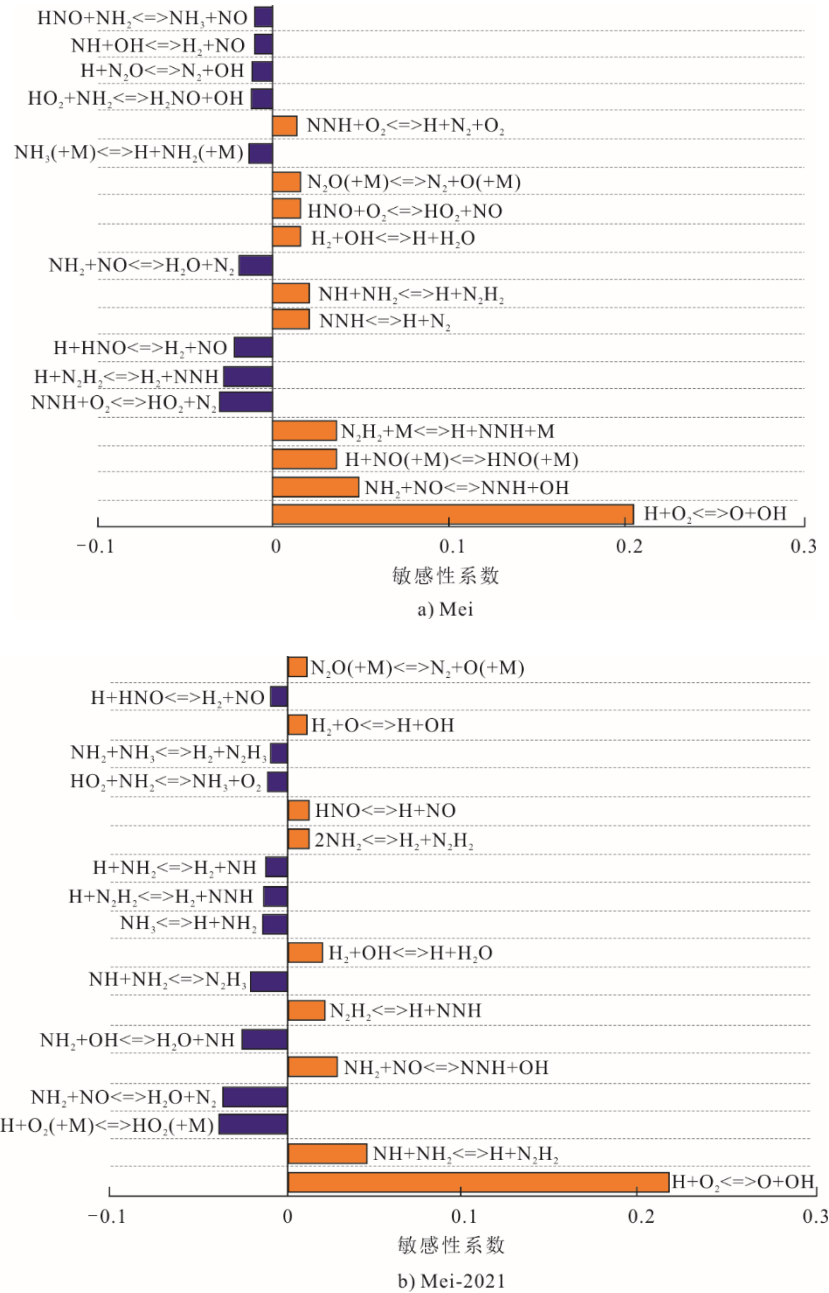


图 4 初始温度 500 K、压力  $5 \times 10^5$  Pa 下 Mei、Mei-2021 层流火焰传播速度的敏感性分析

Fig.4 Sensitivity analysis of laminar flame propagation speed for Mei and Mei-2021 mechanism at an initial temperature of 500 K and pressure of  $5 \times 10^5$  Pa

### 2.3 氧体积分数对氨燃烧层流火焰传播速度的影响

图 5 为不同  $\text{O}_2/(\text{O}_2+\text{N}_2)$  体积分数下 Mei 和 Mei-2021 机理预测的层流火焰传播速度与实验值的对比, 实验对比数据来自 Mei<sup>[11]</sup>、Shretha<sup>[9]</sup>和 Wang<sup>[23]</sup>。由图 5a)可见, 27%  $\text{O}_2$  体积分数下, 层流火焰传播速度随着当量比的增加而增加, 层流火焰传播速度峰值在  $\phi=1.1$  附近出现。21%、23%、25%  $\text{O}_2$  体积分

数下的层流火焰传播速度变化规律与 27%  $\text{O}_2$  体积分数下类似, 且随着  $\text{O}_2$  体积分数的增大, 层流火焰传播速度增大。图 5b)中: 30%  $\text{O}_2$  体积分数下, Mei-2021 机理预测的层流火焰传播速度峰值在  $\phi=1.1$  时为 20.26 cm/s; 而当  $\text{O}_2$  体积分数增加到 35% 时, 层流火焰传播速度峰值出现在  $\phi=1.05$  时, 为 27.85 cm/s; 当  $\text{O}_2$  体积分数进一步增加到 40%、45% 时, 层流火焰

传播速度的峰值在 $\phi=1.0$  时出现。当  $O_2$  体积分数上升到 60%、80%、100%时, 层流火焰传播速度峰值继续朝着低当量比移动, 出现在 $\phi=0.9$  附近, 如图 5c) 所示。在富氧条件下, 高温加剧稀燃混合气燃烧产物的分解, 使得稀燃混合气中分子数较浓燃混合物少, 因而分子振动自由度更多, 比热容更大, 这导致稀燃混合气的整体比热容较低, 从而使得火焰温度上升, 层流火焰传播速度随着绝热火焰温度的升高而增大, 导致层流火焰传播速度峰值向稀燃方向移动, 这与文献[23-24]研究结论一致。

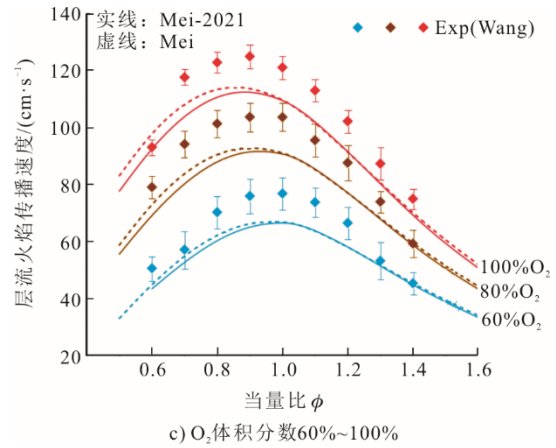


图 5 富氧工况下层流火焰传播速度随氧体积分数的变化  
Fig.5 Variations of laminar flame propagation speed with oxygen volume fraction under oxygen-enriched conditions

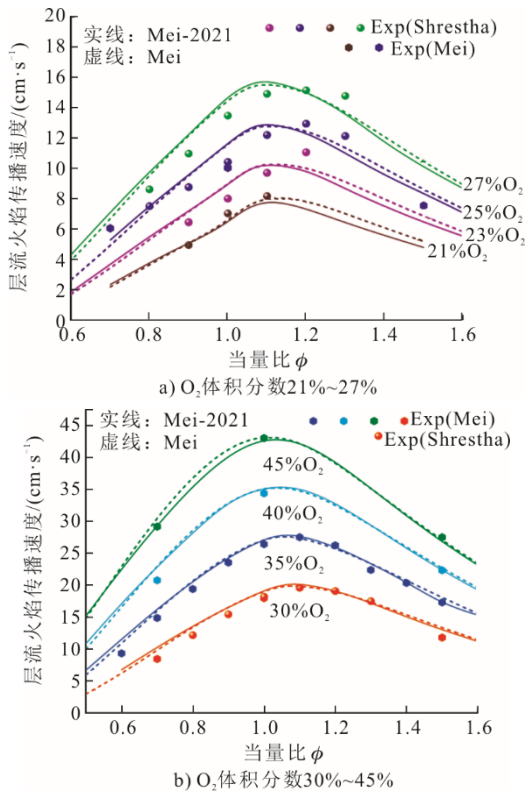
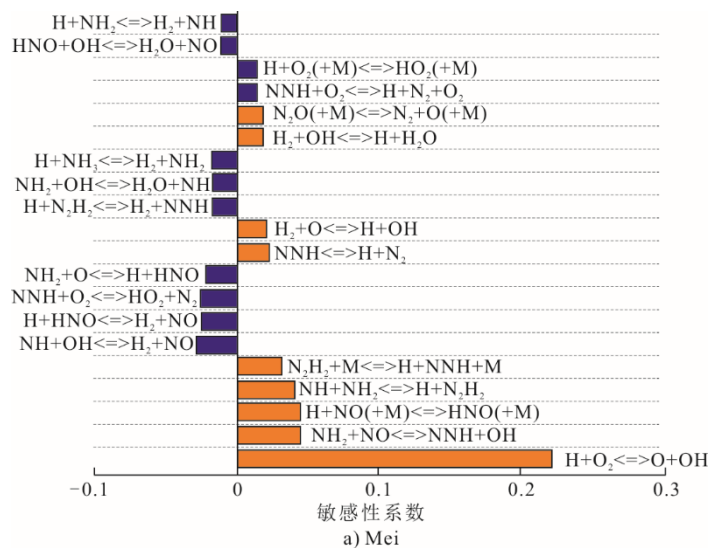


图 6 为 MeI 和 MeI-2021 机理在 $\phi=0.9$  的  $O_2$  体积分数下层流火焰传播速度的敏感性分析。

2 种机理中,  $H+O_2=O+OH$  表现出最高的敏感性, 是层流火焰传播速度最重要的限速分支反应,  $O+H_2=H+OH$  也表现为正敏感性。在 $\phi=0.9$  的稀燃混合气中,  $HNO$  和  $N_2H_2$  的反应表现出较高的敏感性系数。在 MeI 机理中, 反应  $H+NO(+M)=HNO(+M)$ 、 $NH_2+NO=NNH+OH$  消耗  $NO$  并产生活性自由基, 表现出很大的正敏感性, 链终止反应  $NH+OH=H_2+NO$  产生  $NO$ , 表现出最大的负敏感性系数。在不同条件下,  $NO$  既可通过将  $HO_2$  自由基转化为活跃的  $OH$  自由基来促进燃料氧化, 也可通过  $NO$  与  $H$ 、 $O$ 、 $HO_2$  反应消耗自由基来抑制燃料氧化,  $\phi=0.9$  的  $O_2$  体积分数下, 两者竞争  $NO$  抑制燃料氧化作用更为显著。



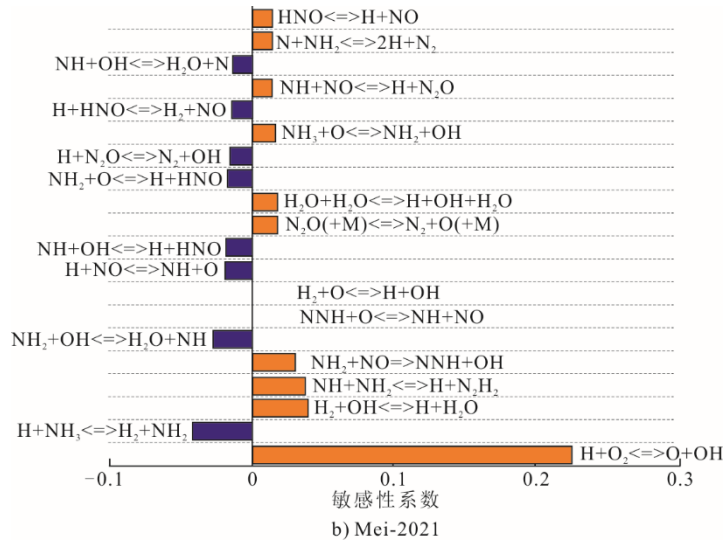


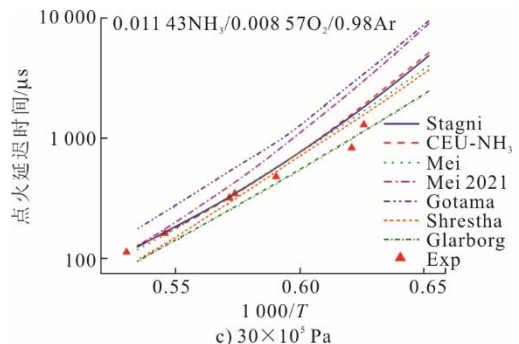
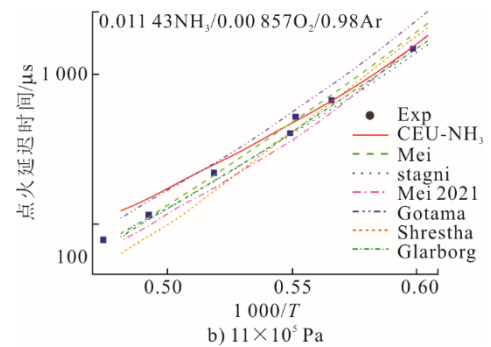
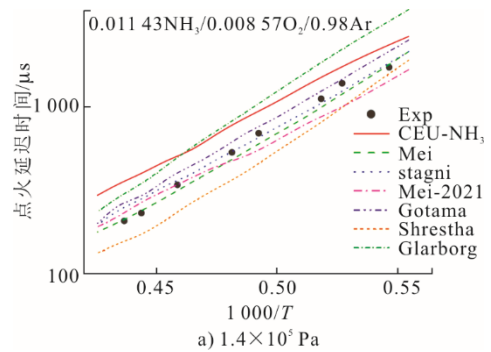
图 6 Mei 和 Mei-2021 机理层流火焰传播速度的敏感性分析  
Fig.6 Sensitivity analysis of laminar flame propagation speed for Mei and Mei-2021 mechanism

在 Mei 机理中  $N_2H_2$  机制中的  $NH+NH_2=H+N_2H_2$  和  $N_2H_2+M=H+NNH+M$  表现出较大的正敏感系数, 有利于层流火焰传播速度的提高。在 Mei-2021 机理中,  $H+NH_3=H_2+NH_2$  成为负敏感性系数最高的反应, 链终止反应  $NH+OH=H_2+NO$  被删除, Mei 机理中正敏感性系数较大的  $H+NO(+M)=HNO(+M)$  在 Mei-2021 机理中也被删除。  $NNH+O=NH+NO$  的化学反应速率常数被更新, 从而表现出较大的正敏感性, 而同样被更新了化学反应速率常数的  $NNH=N_2+H$  在 Mei-2021 机理中的作用下降,  $N+NH_2=N_2+2H$  也是由于化学反应速率常数更新, 在 Mei-2021 机理中有正敏感性系数。这些差异导致 Mei 和 Mei-2021 机理在高富氧 (60%~100%  $O_2$  体积分数) 下预测的层流火焰速度存在差异。

### 2.4 压力对氨燃烧点火延迟时间的影响

图 7 为  $0.001\ 143\ NH_3/0.008\ 75O_2/0.98Ar$  混合物在压力  $1.4 \times 10^5$ 、 $11 \times 10^5$ 、 $30 \times 10^5$ 、 $40 \times 10^5$  Pa 下预测的点火延迟时间与 Mathieu、Shu 等人<sup>[25]</sup>实验结果的对比。从图 7a)可见, 压力为  $1.4 \times 10^5$  Pa 时, 不同机理预测的点火延迟时间随着初始温度的增加而降低, Stagni 机理在初始温度 1800 K 时预测点火延迟时间为 2063.0  $\mu s$ , 当初始温度升至 2350 K 时, 点火延迟时间降至 190.7  $\mu s$ , 下降了 91%, 其他机理预测的点火延迟时间也呈现相同的规律。由图 7 可见, 以 Mei-2021 机理预测值为例, 温度为 1900 K、压力为  $1.4 \times 10^5$  Pa 时, 点火延迟时间为 937  $\mu s$ , 压力增加到  $11 \times 10^5$  Pa 时, 点火延迟时间为 152.48  $\mu s$ , 降低了 83.7%。表 6 为初始温度在 1900 K 下, Mathieu 实验测得的点火延迟时间与 7 种机理预测

值的对比。实验值及机理预测值显示, 在相同的初始温度下, 随着压力的增加, 点火延迟时间均显著降低。



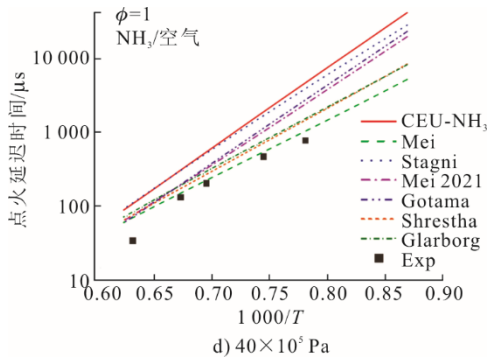


图 7 不同压力下 0.001 143 NH<sub>3</sub>/0.008 57O<sub>2</sub>/0.98Ar 点火延迟时间模拟值与文献实验对比

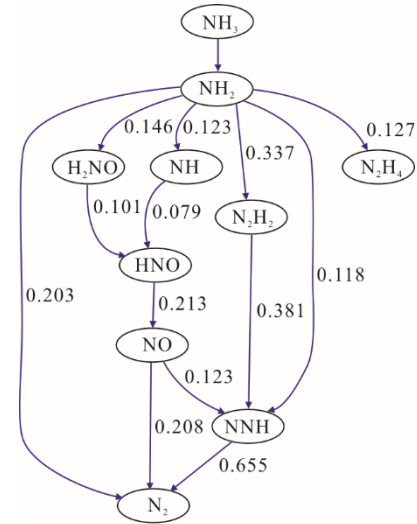
Fig.7 The simulated and experimental values of ignition delay time of 0.001 143 NH<sub>3</sub>/0.008 57 O<sub>2</sub>/ 0.98Ar at different pressures

表 6 初始温度 1 900 K、压力 1.4×10<sup>5</sup> Pa 和 1.1×10<sup>6</sup> Pa 下, 实验结果与机理预测值对比 单位: μs

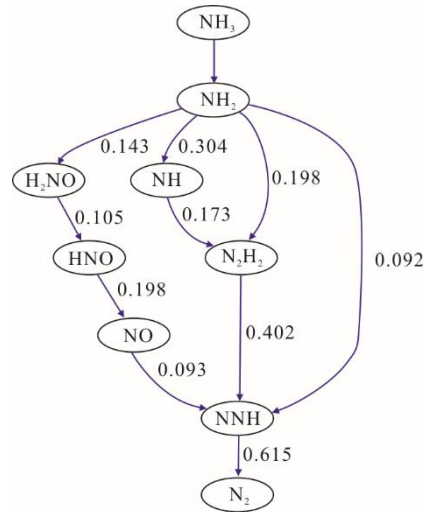
Tab.6 The experimental and predicted results of ignition delay time at an initial temperature of 1 900 K and pressures of 1.4×10<sup>5</sup> Pa and 1.1×10<sup>6</sup> Pa

机理	压力/Pa	
	1.4×10 <sup>5</sup>	1.1×10 <sup>6</sup>
Mathieu 实验值	1 334	210
Shrestha	920	145
Mei	1 121	185.521 4
Mei-2021	937	152.481 3
Stagni	1 159.75	171.332 4
Gotama	1 370	225.967 8
Glarborg	2 080	173
CEU-NH <sub>3</sub>	1 640.92	226.002

从图 7d)可见, 低温工况 (<1 200 K) 下, Mei 机理预测值与实验结果误差较小, 其他机理的预测值均高于实验结果。因此, 对低温工况路径通量进行分析, 图 8 给出了初始温度 1 150 K, φ=1, p=40×10<sup>5</sup> Pa 的 NH<sub>3</sub>/空气点火过程的路径通量图。



b) Mei-2021

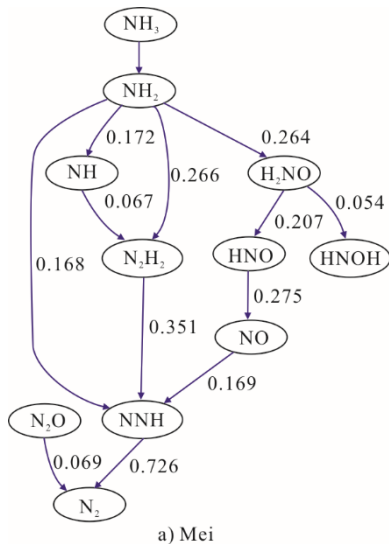


c) Stagni

图 8 初始温度 1 150 K, φ=1 的 NH<sub>3</sub>/空气点火过程路径通量图 Fig.8 Path flux diagram of NH<sub>3</sub>/air ignition process at initial temperature of 1 150 K, φ=1

由图 8a)可见, 有 16.8%的 NH<sub>2</sub> 直接生成 NNH, 17.2%的 NH<sub>2</sub> 进一步脱氢生成 NH, 26.6%的 NH<sub>2</sub> 聚合生成 N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 有 26.4%的 NH<sub>2</sub> 生成了 H<sub>2</sub>NO。在 Mei-2021 和 Stagni 机理中, NH<sub>2</sub> 生成 H<sub>2</sub>NO 的比例分别为 14.6%和 14.3%, 可见在低温点火过程中 H<sub>2</sub>NO 是影响点火延迟时间的关键组分, 这与文献[10,26]结论一致。

表 7 为路径通量中各反应所占比例, 在 Mei 机理中, 90%的 H<sub>2</sub>NO 主要通过反应 NH<sub>2</sub>+HO<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>NO+OH 生成, NH<sub>2</sub>+O<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>NO+O、NH<sub>2</sub>+NO<sub>2</sub>=H<sub>2</sub>NO+NO 生成的 H<sub>2</sub>NO 分别只有 7%以及 3%。H<sub>2</sub>NO 通过反应 H<sub>2</sub>NO+OH=HNO+H<sub>2</sub>O (43%)、H<sub>2</sub>NO+HO<sub>2</sub>=HNO+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (22%) 生成 HNO, HNO 通过 HNO(+M)=NO+H(+M)进一步生成 NO。



a) Mei

对于 Mei-2021 和 Stagni 机理, 反应路径基本没有改变, 但是不同反应所占比例有所变化。表 8 列出了所涉及反应的化学反应速率常数的来源, 由

表 8 可以看出, 不同机理中正是因为同一反应采用不同的化学反应速率常数, 使得相同反应路径涉及该反应的通量占比不同。

表 7 路径通量中各反应所占比例  
Tab.7 The proportion of each reaction in the path flux

单位: %

反应	Mei	Mei-2021	Stagni	反应	Mei	Mei-2021	Stagni
$\text{NH}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{NO}+\text{OH}$	90	62	39	$\text{H}_2\text{NO}+\text{NH}_2=\text{HNO}+\text{NH}_3$	14	13	74
$\text{NH}_2+\text{O}_2=\text{H}_2\text{NO}+\text{O}$	7	31	48	$\text{H}_2\text{NO}+\text{H}=\text{HNO}+\text{H}_2$	14	10	4
$\text{NH}_2+\text{NO}_2=\text{H}_2\text{NO}+\text{NO}$	3	7	11	$\text{HNO}+\text{NH}_2=\text{NH}_3+\text{NO}$	21	16	26
$\text{H}_2\text{NO}+\text{OH}=\text{HNO}+\text{H}_2\text{O}$	43	51	3	$\text{HNO}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{HO}_2$	26	41	49
$\text{H}_2\text{NO}+\text{HO}_2=\text{HNO}+\text{H}_2\text{O}_2$	22	18	1	$\text{HNO}+\text{OH}=\text{NO}+\text{H}_2\text{O}$	3	11	
$\text{H}_2\text{NO}+\text{O}_2=\text{HNO}+\text{HO}_2$	2	2	15	$\text{HNO}+(\text{M})=\text{NO}+\text{H}+(\text{M})$	45		

表 8  $\text{H}_2\text{NO}$ 、 $\text{HNO}$  参与反应的化学反应速率常数来源

Tab.8 The sources of chemical reaction rate constants of the reactions in which  $\text{H}_2\text{NO}$  and  $\text{HNO}$  participate in

反应	Mei	Mei-2021	Stagni
$\text{NH}_2+\text{HO}_2=\text{H}_2\text{NO}+\text{OH}$	Skreiberg 2004	Sumathi 1996	Klippenstein 2022
$\text{NH}_2+\text{O}_2=\text{H}_2\text{NO}+\text{O}$	Skreiberg 2004	Klippenstein 2011	Klippenstein 2011
$\text{NH}_2+\text{NO}_2=\text{H}_2\text{NO}+\text{NO}$	Park and Lin 1997	Park and Lin 1997	Glarborg 2018
$\text{H}_2\text{NO}+\text{OH}=\text{HNO}+\text{H}_2\text{O}$	Glarborg 2000	Glarborg 2000	Klippenstein 2022
$\text{H}_2\text{NO}+\text{HO}_2=\text{HNO}+\text{H}_2\text{O}_2$	Glarborg 2000	Glarborg 2000	Stagni 2022
$\text{H}_2\text{NO}+\text{O}_2=\text{HNO}+\text{HO}_2$	Glarborg 2000	Glarborg 2000	Stagni 2022
$\text{H}_2\text{NO}+\text{NH}_2=\text{HNO}+\text{NH}_3$	Glarborg 2000	Glarborg 2000	Stagni 2022
$\text{H}_2\text{NO}+\text{H}=\text{HNO}+\text{H}_2$	Glarborg 2000	Glarborg 2000	Dean AM Bozzelli JW 2000
$\text{HNO}+\text{NH}_2=\text{NH}_3+\text{NO}$	Coppens 2007	Mebel 1996	Mebel 1996
$\text{HNO}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{HO}_2$	Skreiberg 2004	Skreiberg 2004	Dean AM Bozzelli JW 2000
$\text{HNO}+\text{OH}=\text{NO}+\text{H}_2\text{O}$	Skreiberg 2004	Miller 1981	Chen 2019
$\text{HNO}+(\text{M})=\text{NO}+\text{H}+(\text{M})$	Rasmussen 2008		

### 3 结 论

本文采用 7 种机理研究了初始温度、压力、氧体积分数对氨燃烧特性的影响。随着气体初始温度的增加, 氨层流火焰传播速度提高, 温度从 298 K 升高到 473 K, 层流火焰传播速度峰值增至原来 2.46 倍。各温度下 Mei-2021 机理预测层流火焰传播速度最好。 $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$  对层流火焰传播速度的提高影响最大。 $\text{NH}_2+\text{NO}=\text{NNH}+\text{OH}$ 、 $\text{NH}_2+\text{NO}=\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$  的分支比对层流火焰传播速度非常敏感。 $\text{NH}_2+\text{O}=\text{HNO}+\text{H}$  表现负敏感性系数, 不利于提高层流火焰速度。随着气体初始温度的增加, 点火延迟时间降低。气体初始温度的增加有利于氨燃烧。

随着压力的增加, 氨燃烧层流火焰传播速度降低, 压力从  $1\times 10^5$  Pa 提高至  $5\times 10^5$  Pa, 层流火焰传播速度峰值降低至常压的 0.6 倍。 $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$  的正敏感性系数最大,  $\text{NH}_2+\text{NO}=\text{NNH}+\text{OH}$  有利于层

流火焰传播速度的增加, 而  $\text{NH}_2+\text{NO}=\text{H}_2\text{O}+\text{N}_2$  则不利于层流火焰传播速度的增加。反应  $\text{H}+\text{O}_2+(\text{M})=\text{HO}_2+(\text{M})$ 、 $\text{NH}_3=\text{H}+\text{NH}_2$ 、 $\text{HNO}=\text{H}+\text{NO}$  及  $\text{NH}_2+\text{HO}_2=\text{NH}_3+\text{O}_2$  在高压下表现出高敏感性, 具有重要作用。随着压力的增加, 点火延迟时间显著降低, 温度为 1 900 K 时, 压力从  $1.4\times 10^5$  Pa 增至  $11\times 10^5$  Pa, 点火延迟时间降低了 83.7%。高压下,  $\text{NH}_2$  生成  $\text{H}_2\text{NO}$  的反应路径占比较高,  $\text{H}_2\text{NO}$  在低温点火时是影响点火延迟时间的重要中间组分。压力的增加有利于点火但不利于火焰传播。

随着  $\text{O}_2$  体积分数的增大, 层流火焰传播速度增大,  $\text{O}_2$  体积分数从 30% 增加至 35%, 层流火焰传播速度峰值由 20.26 cm/s 增加到 27.85 cm/s, 且层流火焰传播速度峰值向稀燃方向移动。 $\text{H}+\text{O}_2=\text{O}+\text{OH}$  是层流火焰传播速度最重要的限速分支反应。在稀燃混合气中,  $\text{HNO}$  和  $\text{N}_2\text{H}_2$  的反应表现出较高的敏感性系数。

## [参考文献]

- [1] 黄震, 谢晓敏. 碳中和愿景下的能源变革[J]. 中国科学院院刊, 2021, 36(9): 1010-1018.  
HUANG Zhen, XIE Xiaomin. Energy revolution under vision of carbon neutrality[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2021, 36(9): 1010-1018.
- [2] 王月姑, 吴崇君, 郑淞生, 等. 氨燃料缓解能源安全及替代天然气的可行性分析[J]. 可再生能源, 2019, 37(7): 949-954.  
WANG Yuegu, WU Chongjun, ZHENG Songsheng, et al. Feasibility analysis of ammonia energy to relieve energy security and replace natural gas[J]. Renewable Energy Resources, 2019, 37(7): 949-954.
- [3] 周上坤, 杨文俊, 谭厚章, 等. 氨燃烧研究进展[J]. 中国电机工程学报, 2021, 41(12): 4164-4182.  
ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, TAN Houzhang, et al. Research progress of ammonia combustion[J]. Proceedings of the CSEE, 2021, 41(12): 4164-4182.
- [4] WU N K, XU C S, LIU Y X, et al. Investigating the laminar burning velocity of  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{air}$  using the constant volume method: experimental and numerical analysis[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2024, 49: 917-926.
- [5] 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.
- [6] KURATA O, IKI N, MATSUNUMA T, et al. Performances and emission characteristics of  $\text{NH}_3$ -air and  $\text{NH}_3\text{CH}_4$ -air combustion gas-turbine power generations[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2017, 36(3): 3351-3359.
- [7] CHEN J, JIANG X, QIN X, et al. Effect of hydrogen blending on the high temperature auto-ignition of ammonia at elevated pressure[J]. Fuel, 2020, 287(2): 119563.
- [8] BAULCH D L, BOWMAN C T, COBOS C J, et al. Evaluated kinetic data for combustion modeling: supplement II[J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 2005, 34(3): 757-1397.
- [9] SHRESTHA K P, LHUILLIER C, BARBOSA A A, et al. An experimental and modeling study of ammonia with enriched oxygen content and ammonia/hydrogen laminar flame speed at elevated pressure and temperature[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(2): 2163-2174.
- [10] STAGNI A, CAVALLOTTI C, ARUNTHANAYOTHIN S, et al. An experimental theoretical and kinetic-modeling study of the gas-phase oxidation of ammonia[J]. Reaction Chemistry & Engineering, 2020, 5(4): 696-711.
- [11] MEI B, ZHANG X, MA S, et al. Experimental and kinetic modeling investigation on the laminar flame propagation of ammonia under oxygen enrichment and elevated pressure conditions[J]. Combustion and Flame, 2019, 210: 236-246.
- [12] MEI B, ZHANG J, SHI X, et al. Enhancement of ammonia combustion with partial fuel cracking strategy: laminar flame propagation and kinetic modeling investigation of  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{N}_2/\text{air}$  mixtures up to 10 atm[J]. Combustion and Flame, 2021, 231: 111472.
- [13] 韩昕璐. 新型零碳氨燃料的基础层流燃烧特性及反应动力学机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 1.
- HAN Xinlu. Research on the fundamental laminar combustion characteristics and reaction kinetic mechanism of a new zero-carbon ammonia fuel[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021: 1.
- [14] GOTAMA G J, HAYAKAWA A, OKAFOR E C, et al. Measurement of the laminar burning velocity and kinetics study of the importance of the hydrogen recovery mechanism of ammonia/hydrogen/air premixed flames, Combustion and Flame[J]. Combustion and Flame, 2022, 236: 111753.
- [15] GLARBORG P, MILLER J A, RUSCIC B, et al. Modeling nitrogen chemistry in combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 67: 31-68.
- [16] HAYAKAWA A, GOTO T, MIMOTO R, et al. Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures[J]. Fuel: A Journal of Fuel Science, 2015, 159: 98-106.
- [17] LHUILLIER C, BREQUIGNY P, LAMOUREUX N, et al. Experimental investigation on laminar burning velocities of ammonia/ hydrogen/ air mixtures at elevated temperatures[J]. Fuel, 2020, 263: 116653.
- [18] 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.
- [19] VARGA T, OLM C, NAGY T, et al. Development of a joint hydrogen and syngas combustion mechanism based on an optimization approach[J]. International Journal of Chemical Kinetics, 2016, 48(8): 407-422.
- [20] ELBAZ A M, WANG S, GUIBERTI T F, et al. Review on the recent advances on ammonia combustion from the fundamentals to the applications[J]. Fuel Communications, 2022, 10: 100140.
- [21] SUMATHI R, SENGUPTA D, NGUYEN M T. Theoretical study of the  $\text{H}_2+\text{NO}$  and related reactions of  $[\text{H}_2\text{NO}]$  isomers[J]. Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(18): 3175-3183.
- [22] KANOSHIMA R, HAYAKAWA A, KUDO T, et al. Effects of initial mixture temperature and pressure on laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed laminar flames[J]. Fuel, 2022, 310: 122149.
- [23] WANG D, JI C, WANG Z, et al. Measurement of oxygen-ammonia laminar burning velocity at normal and elevated temperatures[J]. Fuel, 2020, 279: 118425.
- [24] 王杜. 富氧及掺氢氨气预混层流基础燃烧特性研究[D]. 北京: 北京工业大学, 2021: 1.  
WANG Du. Research on the fundamental premixed laminar combustion characteristics of oxygen-enriched and hydrogen-doped ammonia[D]. Beijing: Beijing University of Technology, 2021: 1.
- [25] SHU B, VALLABHUNI S K, HE X, et al. A shock tube and modeling study on the autoignition properties of ammonia at intermediate temperatures[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(1): 205-211.
- [26] VALERA-MEDINA A, AMER-HATEM F, AZAD A K, et al. Review on ammonia as a potential fuel: from synthesis to economics[J]. Energy & Fuels, 2021, 35(9): 6964-7029.

(责任编辑 杜亚勤)