

# NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>混合燃料层流火焰速度的数值分析及其反应机理的优化

王津铭, 王景甫, 陈颖, 陈纪全

北京工业大学传热强化与过程节能教育部重点实验室, 北京

收稿日期: 2024年1月21日; 录用日期: 2024年2月21日; 发布日期: 2024年2月29日

## 摘要

NH<sub>3</sub>作为一种无碳燃料, 且具有较长的应用历史、较高的市场成熟度和较完整的产业链, 因此在推动全球低碳发展中具有很大的发展前景。为了解决NH<sub>3</sub>在燃烧时火焰传播速度较慢的问题, 可行的方法是将NH<sub>3</sub>与CH<sub>4</sub>混合燃烧。针对NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>混合燃烧的数值模拟研究时采用的反应机理比较多样且都存在相对误差的问题, 对NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>混合燃料的层流燃烧速度进行模拟并通过反应灵敏度等方法分析了重要影响因素。结果表明燃料CH<sub>4</sub>的添加可有效使NH<sub>3</sub>的层流火焰速度线性增加, 燃烧强度显著提升。同时发现层流火焰速度在很大程度上受火焰中自由基O、H、OH数量以及基元反应H + O<sub>2</sub> <=> O + OH反应速率的影响, 随CH<sub>4</sub>加入火焰中的O、H、OH的摩尔分数也随之增大, 因此进一步提高NH<sub>3</sub>的层流火焰速度。此外通过敏感性分析以及火焰结构分析发现基元反应的参数设置是各个机理模拟产生差异的根本原因, 因此本研究基于模拟表现最好Okafor机理, 根据其他常用机理的参数设置和实验数据形成了优化机理Okafor-Modified, 与实验结果的平均相对误差在10%内。

## 关键词

二元燃料NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>, 层流燃烧速度, 机理优化

# Numerical Analysis of Laminar Burning Velocity and Optimization of Reaction Mechanism of NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> Mixed Fuel

Jinming Wang, Jingfu Wang, Ying Chen, Jiquan Chen

Key Laboratory of Heat Transfer Enhancement and Energy Conservation of Education Ministry, Beijing University of Technology, Beijing

Received: Jan. 21<sup>st</sup>, 2024; accepted: Feb. 21<sup>st</sup>, 2024; published: Feb. 29<sup>th</sup>, 2024

## Abstract

As a carbon-free fuel with a long application history, high market maturity and a complete industrial chain,  $\text{NH}_3$  has great development prospects in promoting global low-carbon development. In order to solve the problem of slow flame propagation when  $\text{NH}_3$  is burning, a feasible method is to add  $\text{CH}_4$  to  $\text{NH}_3$  for mixed combustion. In order to solve the problem of various reaction mechanisms and relative errors in the numerical simulation of  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  fuel, the laminar burning velocity of  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  fuel was simulated and the important influencing factors were analyzed by means of reaction sensitivity and other methods. The results show that the addition of  $\text{CH}_4$  effectively increases the laminar flame velocity and combustion intensity of  $\text{NH}_3$ . At the same time, it is found that the laminar flame velocity is greatly affected by the number of free radicals O, H, OH in the flame and the reaction rate of elementary reaction  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ , and the molar fraction of O, H, OH in the flame increases with the addition of  $\text{CH}_4$ , so the laminar burning velocity of  $\text{NH}_3$  is further increased. In addition, through sensitivity analysis and flame structure analysis, it is found that the parameter setting of primitive reaction is the fundamental reason for the differences in the simulation of various mechanisms. Therefore, based on the Okafor mechanism with the best simulation performance, the optimization mechanism Okafor-Modified is formed according to the parameter setting of other commonly used mechanisms and experimental data. The average relative error with the experimental results is within 10%.

## Keywords

$\text{NH}_3/\text{CH}_4$  Bipropellant, Laminar Burning Velocity, Mechanism Optimization

Copyright © 2024 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

自上世纪 70 年代能源危机以来, 能源系统在近 50 年一直面对着严峻的挑战和极强的不确定性。加之当前国际环境复杂严峻, 世界百年未有之大变局加速演进, 世界各国在面对紧迫挑战的同时, 需按照签署《巴黎协定》气候目标的要求深度且迅速地实现脱碳。中国作为世界第一大碳排放国也是世界上最大的发展中国家, 我国政府充分认识到了绿色转型发展的必要性, 并实施积极的应对气候变化国家战略和碳达峰碳中和行动, 推动经济社会发展和能源系统全面绿色低碳转型。据国家统计局数据显示, 就 2022 年全年全国消耗能源总量为 54.1 亿吨标准煤, 从能源消耗结构构成中分析, 煤炭消耗总量、石油消耗量、天然气消耗量以及一些电力能源和水核风等非化石清洁能源分别占总量的 56.2%、17.9% 和 25.9%。较 2021 年比较分析此数据可得, 煤炭能源消耗量上升 0.3 个百分点; 天然气、水电、核电、风电、太阳能发电等清洁能源消耗量比上年上升 0.4 个百分点。清洁能源所占比重的不断增长说明我国的在大力发展清洁能源的同时, 使我国的能源结构得到不断的优化。清洁能源包括现在大力发展的无碳能源, 如太阳能、水能、风能、生物能以及核能等可再生能源以及氨( $\text{NH}_3$ )、氢气( $\text{H}_2$ )等无碳分子燃料; 还包括一些低碳可燃能源, 如天然气( $\text{CH}_4$ )等[1]。

作为兼具较高能量密度(13 MJ/L)和拥有成熟生产、运输和储存技术的无碳燃料, 研究表明  $\text{NH}_3$  [2] 可能是当今和未来研究的热点课题。 $\text{NH}_3$  作为一种能量载体氢, 具有质量分数 17.8% 的 H 元素即具有较

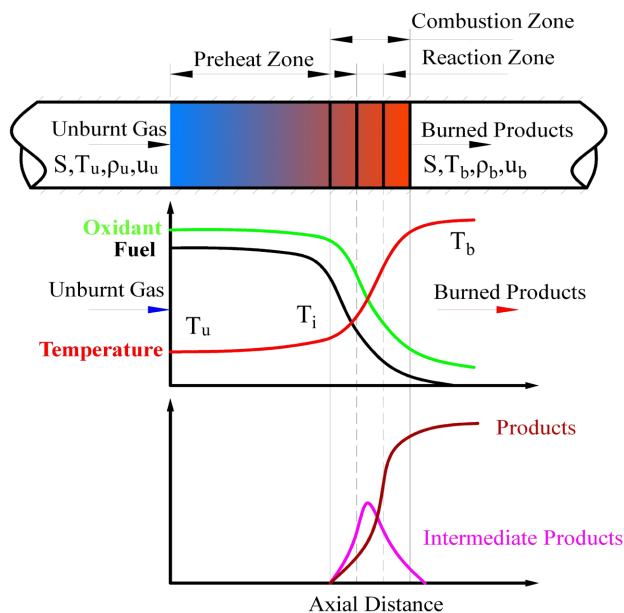
高的氢密度，其能量密度为 22.5 MJ/kg 和传统化石燃料相当，且理想情况下氨完全燃烧时只产生  $N_2$  和  $H_2O$ ，没有温室气体碳氧化物排放。但氨火焰速度很慢，最大层流火焰速度为 0.07 m/s，比甲烷最大层流火焰速度 0.37 m/s 低五倍[3]，而氢气的最大层流火焰速度大约 3 m/s。氨的可燃范围窄，最小点火能量高，以及由于氮原子的存在，可能导致放热速率低，氨火焰稳定特性差，燃烧效率低，燃料型  $NO_x$  排放高等问题。

针对  $NH_3$  的高阻燃性以及低的燃烧强度：为了提高  $NH_3$  燃烧时的层流燃烧速度，目前较为合适的方法是将  $NH_3$  与燃烧强度较强，火焰传播能力较强的燃料进行混合，组合成诸如  $NH_3/H_2$  或者  $NH_3/CH_4$  之类的二元混合燃料。已有的许多研究表明，在  $NH_3$  中加入部分的  $H_2$  和  $CH_4$  会促进着火以及燃烧特性，并且能增强  $NH_3$  燃烧时的火焰稳定性。

本研究通过引入一维火焰结构，使用 Chemkin 软件建立预混层流火焰速度模型将  $NH_3/CH_4$  燃料燃烧的数值模拟结果与现有公开文献中相关条件下的实验结果进行比较，得出目前文献中常见的 5 种反应机理 Konnov、Tian、Glarborg、GRI3.0、Okafor 下的数值模拟结果与实验结果之间存在的差异，以及  $NH_3/CH_4$  不同燃料配比下火焰特性的变化趋势，并通过敏感性分析探讨了不同当量比与燃料配比下重要基元反应以及中间产物对层流火焰速度变化的影响。同时，本研究在 Okafor 机理的基础上优化并提出了一种改进机理。通过本研究可以期望对以  $NH_3/CH_4$  为燃料的燃烧基础理论的发展、不同详细反应机理在  $NH_3/CH_4$  燃烧时如何影响燃烧特性的认知做出一定的贡献，在结合前人研究结果的基础上，为后人的相关研究工作提供经验。

## 2. 计算细节

### 2.1. 一维层流火焰结构



**Figure 1.** Schematic diagram of one-dimensional laminar flame structure

**图 1.** 一维层流预混火焰结构示意图

燃烧火焰可以根据燃料和氧化剂是否预先混合可以分为预混燃烧火焰和非预混燃烧火焰，前者为燃料和氧化剂先混合后燃烧，后者是燃烧和混合同时发生。而根据流体的流动还可以将火焰分为层流火焰

和湍流火焰。本研究涉及到的火焰类型为一维层流预混火焰，如图 1 所示，是在 Chemkin 软件包中的 PLFSC (Premixed Laminar Flame-speed Calculation)模型中完成的，主要用于研究  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合燃料燃烧下的层流燃烧速度的数值分析及其反应机理的优化研究。

## 2.2. Chemkin 软件介绍及参数设置

本研究对一维预混火焰的所有的数值模拟都是采用 Chemkin 软件中的 PREMIX 代码完成的，用以研究详细化学反应机理，并且对反应过程进行优化，其模拟工作主要涉及不同条件下  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的层流火焰速度( $S_L$ )。化学机理以 Okafor [4]机理为主体框架，结合其他几种常用机理[5]进行了优化改进。本研究使用 Chemkin 中的火焰速度 PLFSC 模型求解未拉伸，绝热自由传播的一维平面火焰中的稳态质量，能量，以及组分守恒方程，网格的梯度和网格的曲率设置为 0.01，最大网格数量设置为 1500 以确保高网格精度下的计算能够收敛；层流火焰的计算区域设置为 0~5 cm；为减少计算成本以及降低计算时的收敛难度，在模拟中混合物扩散系数的计算采用平均方法。模拟中对流项的离散采用迎风差分方法。

## 2.3. 一维火焰控制方程

对于本文讨论的稳态、等压、准一维火焰传播的控制过程，假设在入口条件都是均匀的一维流动，其完整的控制守恒方程如下：

1) 连续性方程：

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

2) 能量方程：

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

3) 组分方程：

$$\dot{M} \frac{dY_k}{dx} + \frac{d}{dx} (\rho A Y_k V_k) - A \dot{\omega}_k W_k = 0 \quad (k=1, \dots, K_g) \quad (3)$$

4) 状态方程：

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

式中： $x$  表示空间坐标； $\dot{M}$  为质量流量，其与坐标无关； $T$  为温度； $Y_k$  为第  $k$  种组分的质量分数， $K_g$  表示共有组分数； $P$  为压力； $u$  为流体混合物的速度； $\rho$  为质量密度； $W_k$  为第  $k$  种组分的分子量， $\bar{W}$  为混合物的平均分子量； $R$  为通用气体常数； $\lambda$  为混合物的导热系数； $c_p$  为混合物的定压比热容， $c_{pk}$  为第  $k$  种组分的定压比热容； $\dot{\omega}_k$  为第  $k$  种组分在单位体积下化学反应的摩尔产生速率； $h_k$  为第  $k$  种组分的比焓； $V_k$  为第  $k$  种组分的分子扩散速率， $\dot{Q}_{rad}$  为气体或粒子分子辐射造成的辐射散热损失； $A$  为包围火焰的流管的截面积(通常由于热膨胀而增加)由燃烧器区域标准化。

每一种物质的净化学生成率是由涉及该物质的所有化学反应之间的竞争平衡产生的。假定每个反应都是根据质量作用定律进行的，正向速率系数是修正的阿累尼乌斯形式[6] (Arrhenius Law)：

$$k_f = A T^\beta \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \quad (5)$$

注： $A$  为指前因子， $\beta$  为温度指数， $E_A$  为活化能。

### 3. NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 火焰

#### 3.1. 详细反应机理的对比

##### 3.1.1. 当量比对层流燃烧速度的影响

图 2 展示了不同燃料比例下, NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 的层流火焰速度  $S_L$  随当量比  $\phi$  的变化趋势, 红色、黑色的点线图分别代表通过 Okafor 机理、GRI-Mech 3.0 机理计算得到的结果, 空心的散点代表公开文献中, 相似条件下的实验数据, 实验数据来自 Han 等[7]和 Okafor 等[4]。其中空心的红色圆圈代表二元燃料 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> 中, NH<sub>3</sub> 的摩尔加权热分数为 60% (折合成摩尔分数大约为  $X_{NH_3} = 53.5\%$ ) 时层流火焰速度的实验数据; 蓝色的空心三角形代表二元燃料 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> 中 NH<sub>3</sub> 的摩尔分数为 80% 时的实验数据。  $X_{NH_3}$  代表 NH<sub>3</sub> 在二元燃料中所占摩尔分数表示为:

$$X_{NH_3} = \frac{n_{NH_3}}{n_{NH_3} + n_{CH_4}} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $n_{NH_3}$ ——NH<sub>3</sub> 的摩尔数;

$n_{CH_4}$ ——CH<sub>4</sub> 的摩尔数。

从图 2 中可以看出 CH<sub>4</sub> 的加入显著提高了混合燃料的层流火焰速度  $S_L$ , 此外, 层流火焰速度  $S_L$  最大值所对应的当量比也会随着燃料组成的不同, 在  $\phi = 1.0 \sim 1.1$  之间的富燃料侧内发生着轻微的变化。在  $X_{NH_3} = 80\%$  时, 相较于 GRI-Mech 3.0 机理模拟计算得到的层流火焰速度  $S_L$ , 通过 Okafor 机理计算得到的结果在几乎与  $\phi = 0.7 \sim 1.2$  之间的实验数据完全一致, 这也表明 Okafor 机理适用于 NH<sub>3</sub> 比例较高的 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> 混合燃料层流火焰速度的计算中。

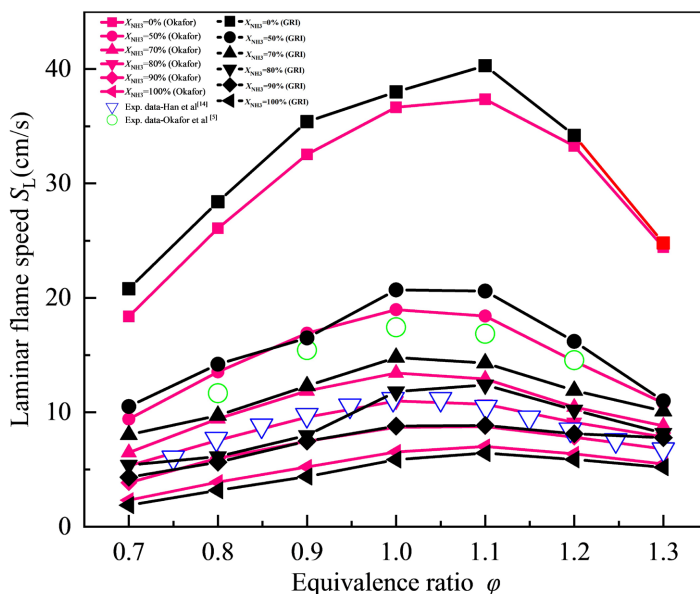


Figure 2. Laminar flame speed of NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air flame at various equivalence ratios T = 300 K, P = 1 atm (Okafor, GRI-Mech 3.0)

图 2. 常温常压 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 的层流火焰速度  $S_L$  随当量比  $\phi$  的变化

##### 3.1.2. 燃料比对层流燃烧速度的影响

图 3 展示了  $\phi = 1.0$  的化学计量条件下 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 的层流火焰速度  $S_L$  随不同  $X_{NH_3}$  的变化趋势, 点线图代表通过 Okafor 机理、GRI-Mech 3.0 机理计算得到的结果, 空心的散点代表公开文献中, 相似条件

下的实验数据。如图 3 所示, 化学计量条件下时,  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的层流火焰速度  $S_L$  随二元燃料中  $\text{NH}_3$  所占的摩尔分数  $X_{\text{NH}_3}$  呈现线性变化趋势。层流火焰速度  $S_L$  随二元燃料中  $\text{NH}_3$  比例的减少而单调增加, 说明在  $\text{NH}_3$  中添加  $\text{CH}_4$  会有明显的助燃作用, 层流火焰速度  $S_L$  最大值约为 38 cm/s。相较于 GRI-Mech 3.0 机理, 大多数工况下 Okafor 机理模拟下的数值计算结果与层流火焰速度  $S_L$  的实验数据更为吻合, 但 Okafor 机理下的计算结果会略高估层流火焰速度  $S_L$ 。而 GRI-Mech 3.0 机理则相反, 会低估层流火焰速度  $S_L$ , 这很可能是由于 GRI-Mech 3.0 机理中缺少大部分含 N 自由基的反应。综合来看, 两种机理都有一定的误差, 但相对而言 Okafor 机理能够更好的捕捉  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的层流火焰速度  $S_L$  随  $X_{\text{NH}_3}$  的变化趋势, 表现出与实验数据更好的一致性。

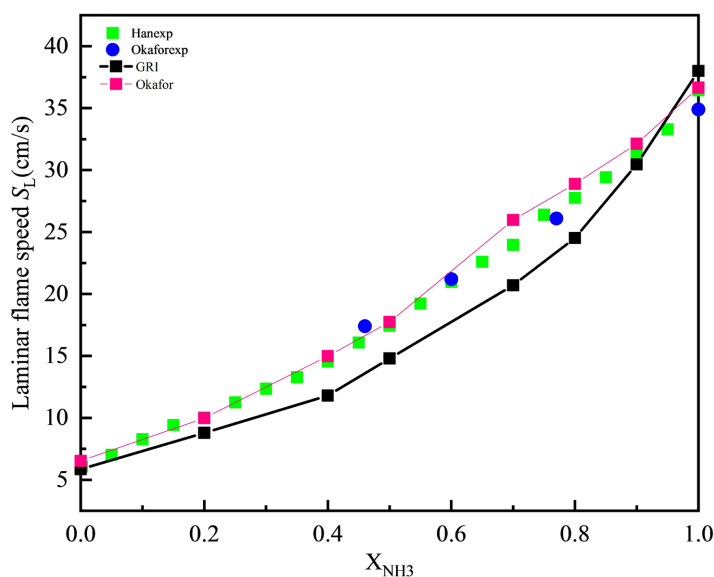


Figure 3. Laminar flame speed of  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  flame at various  $X_{\text{NH}_3}$   $T = 300$  K,  $P = 1$  atm,  $\phi = 1.0$  (Okafor, GRI-Mech 3.0)

图 3. 常温常压当量比  $\phi = 1.0$  时, Okafor, GRI-Mech 3.0 机理下  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的层流火焰速度  $S_L$  随  $X_{\text{NH}_3}$  的变化

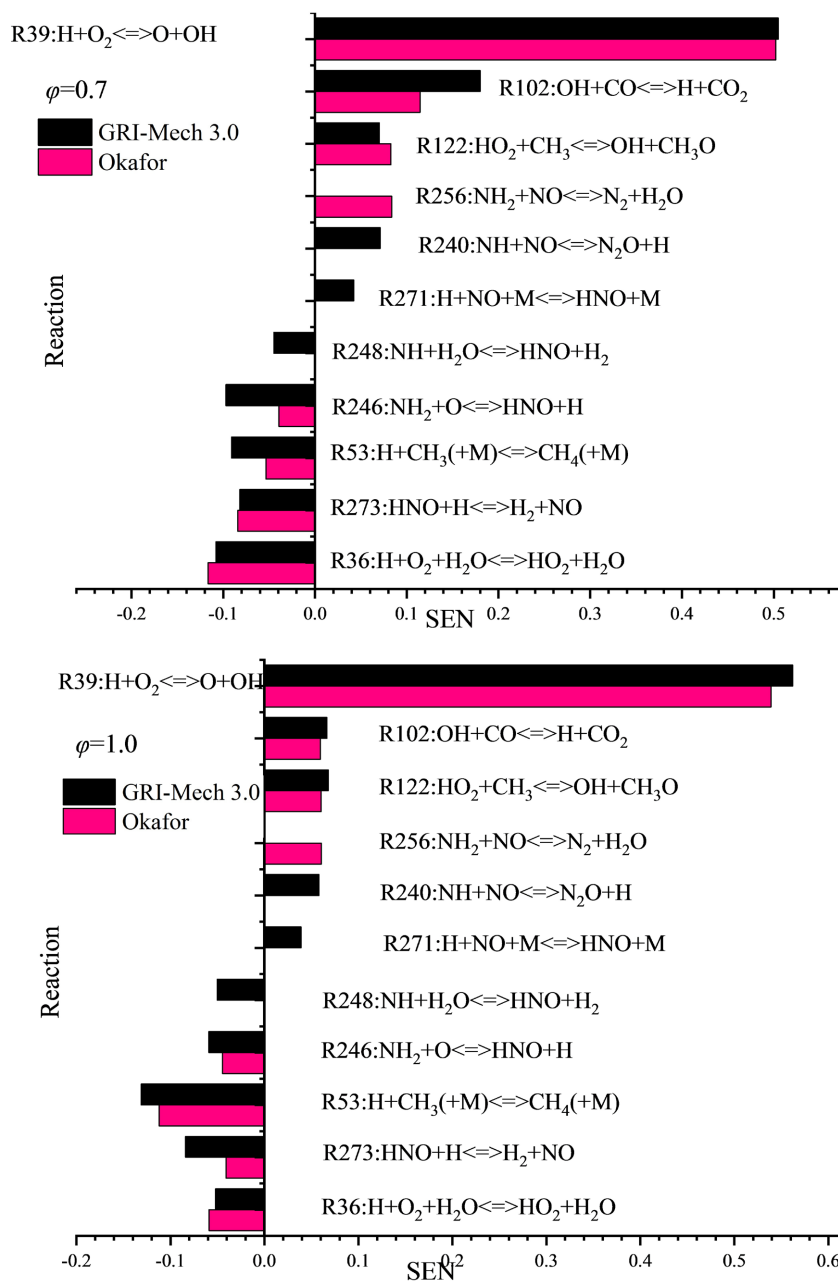
## 3.2. 不同机理对层流火焰速度的敏感性分析

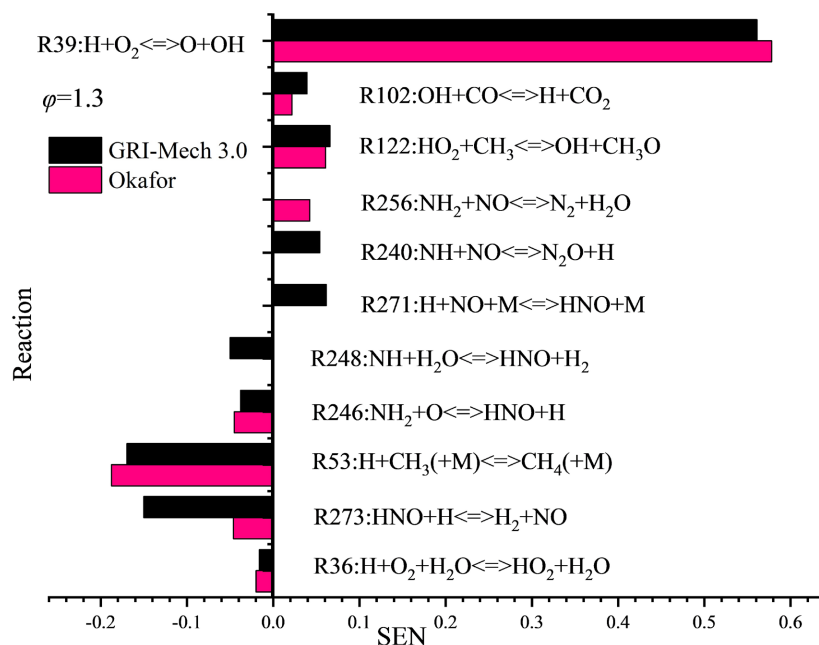
### 3.2.1. 不同当量比下的层流燃烧速度敏感性分析

为了进一步探究详细反应机理 Okafor 和 GRI-Mech 3.0 中的基本化学反应对层流火焰速度  $S_L$  的影响, 本工作选择 Okafor 机理和 GRI-Mech 3.0 机理, 在二元燃料 53.5%  $\text{NH}_3/46.5\%$   $\text{CH}_4$  配比时, 不同当量比  $\phi$  下进行化学反应对流率的敏感性分析, 其中灵敏度阈值设为 0.01。结果如图 4 所示。

从图 4 的敏感性分析结果可以看出: 1) 根据正向敏感性系数的最大值可以得出所有当量比  $\phi$  的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰中对两种详细反应机理 Okafor 和 GRI-Mech 3.0 而言最重要的基本反应都是反应 39:  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ , 对火焰传播都发挥了最积极的促进作用, 贫燃条件  $\phi = 0.7$  工况下 R39 的敏感性系数在 GRI-Mech 3.0 机理, Okafor 机理中约为 0.5; 化学计量条件  $\phi = 1.0$  工况下 R39 的敏感性系数在 GRI-Mech 3.0 机理 Okafor 机理中约为 0.55; 富燃条件  $\phi = 1.3$  工况下 R39 的敏感性系数在 GRI-Mech 3.0 机理, Okafor 机理中约为 0.57, 即 R39 随着当量比的增加对于火焰传播的积极促进作用也是在增大的。2) 根据负向敏感性系数的最大值可以得出在  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰中对两种详细反应机理 Okafor 和 GRI-Mech 3.0 而言最重要的基本反应为三体反应 R53 或 R36, 贫燃条件  $\phi = 0.7$  工况下 R36 的敏感性系数在 GRI-Mech 3.0 机理,

Okafor 机理中最大约为-0.1，但 R53 的敏感性系数在两个机理中表现出较大差异，R53 在 GRI-Mech 3.0 机理中也表现出较大的敏感性系数约为-0.1，反之在 Okafor 机理中 R53 的敏感性系数较低约为-0.05；化学计量条件  $\varphi = 1.0$  工况下三体反应 R53 的敏感性系数在 GRI-Mech 3.0 机理，Okafor 机理中都是最大的约为-0.12，富燃条件  $\varphi = 1.3$  工况下三体反应 R53 的敏感性系数在 GRI-Mech 3.0 机理，Okafor 机理中仍为最大值约为-0.17，推测 R36 在不同  $\varphi$  下在不同机理中敏感性系数的大小很有影响到了 GRI-Mech 3.0 机理数值模拟结果与实验结果的吻合程度。3) GRI-Mech 3.0 机理与 Okafor 机理还存在的一个主要区别在于 GRI-Mech 3.0 机理增强了反应 R273:  $\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$  的负向敏感性系数。除此之外，有两个敏感性系数较大的反应 R240:  $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$  和 R248:  $\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$  分别存在于 GRI-Mech 3.0 机理和 Okafor 机理中，这也可能是造成两种机理的数值模拟结果存在差异的重要原因之一。



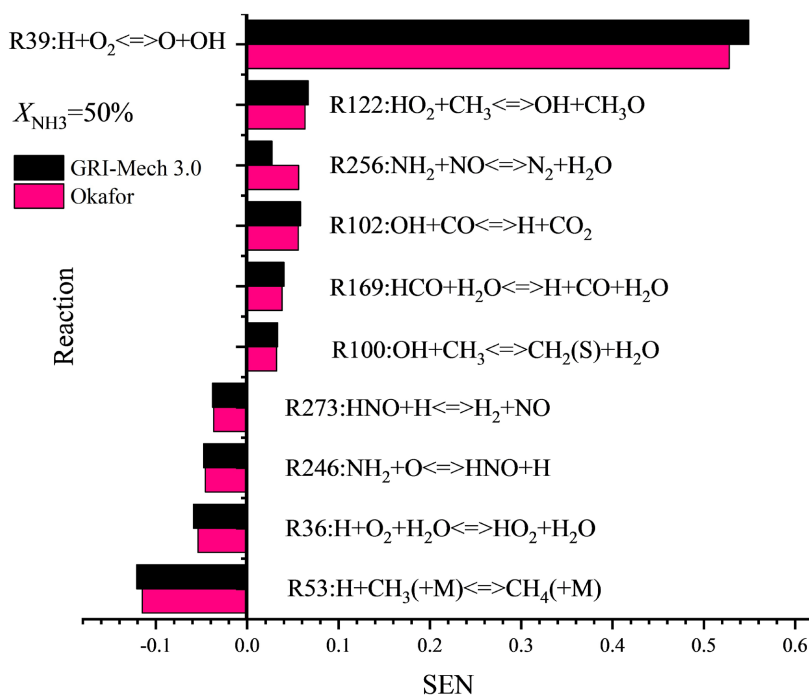


**Figure 4.** Sensitivity coefficient of chemical reactions to flow rate  $T = 300$  K,  $P = 1$  atm, 53.5%  $\text{NH}_3$ /46.5%  $\text{CH}_4$  (GRI-Mech 3.0, Okafor) ( $\varphi = 0.7, 1.0, 1.3$ )

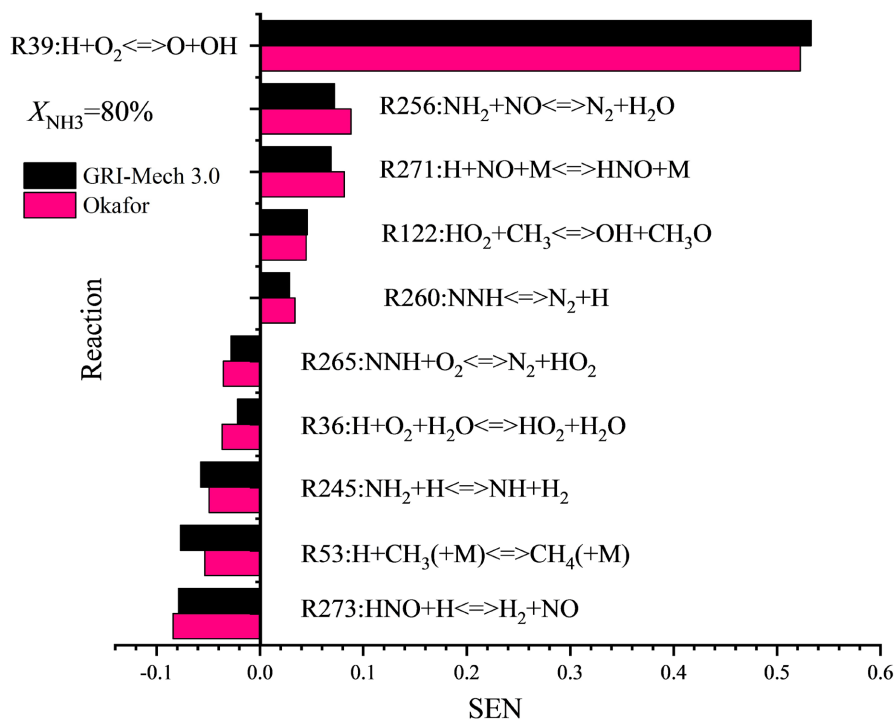
**图 4.** 常温常压 53.5%  $\text{NH}_3$ /46.5%  $\text{CH}_4$  时, GRI-Mech 3.0, Okafor 机理下基本反应相对于流率的敏感性系数

### 3.2.2. 不同燃料配比下的层流燃烧速度敏感性分析

为了进一步了解两种详细反应机理 Okafor 和 GRI-Mech 3.0 中的基本化学反应对层流火焰速度  $S_L$  的影响, 本工作选择在化学计量条件  $\varphi = 1.0$  下对不同燃料配比下 ( $X_{\text{NH}_3} = 50\%$ 、 $X_{\text{NH}_3} = 80\%$ ) 的二元燃料  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  进行化学反应对流率的敏感性分析, 灵敏度阈值设为 0.01。结果如图 5 所示。







**Figure 5.** Sensitivity coefficient of chemical reactions to flow rate  $T = 300 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\phi = 1.0$  (GRI-Mech 3.0, Okafor) ( $X_{\text{NH}_3} = 50\%$ ,  $80\%$ )

**图 5.** 常温常压  $\phi = 1.0$  时, GRI-Mech 3.0, Okafor 机理下基本反应相对于流率的敏感性系数

从图 5 的敏感性分析结果可以看出: 1) 根据正向敏感性系数的最大值可以得出所有  $X_{\text{NH}_3}$  下的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰中对两种详细反应机理 Okafor 和 GRI-Mech 3.0 而言最重要的基本反应仍是反应 39:  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ , R39 对于火焰传播起到最为积极的作用。化学计量比  $\phi = 1.0$  条件下在  $X_{\text{NH}_3} = 50\%$  和  $X_{\text{NH}_3} = 80\%$  时 R39 的敏感性系数在 GRI-Mech 3.0 机理, Okafor 机理中约为 0.53, 即  $X_{\text{NH}_3}$  的增加对于 R39 促进火焰传播的积极作用影响不大。2) 在  $X_{\text{NH}_3} = 50\%$  的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰中, 除了反应 256 之外的所有增速反应中几乎都与含碳自由基相关, 如  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CO}$ , 以及  $\text{HCO}$  等; 反应 53 表现出最强的抑制火焰传播的能力。3) 对于  $X_{\text{NH}_3} = 80\%$  的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰, 所有的增速反应中只有反应 122 中有含碳自由基的参加, 并且敏感性系数也有明显的降低, 此时抑制火焰传播最强的反应从反应 53 转变为反应 273。

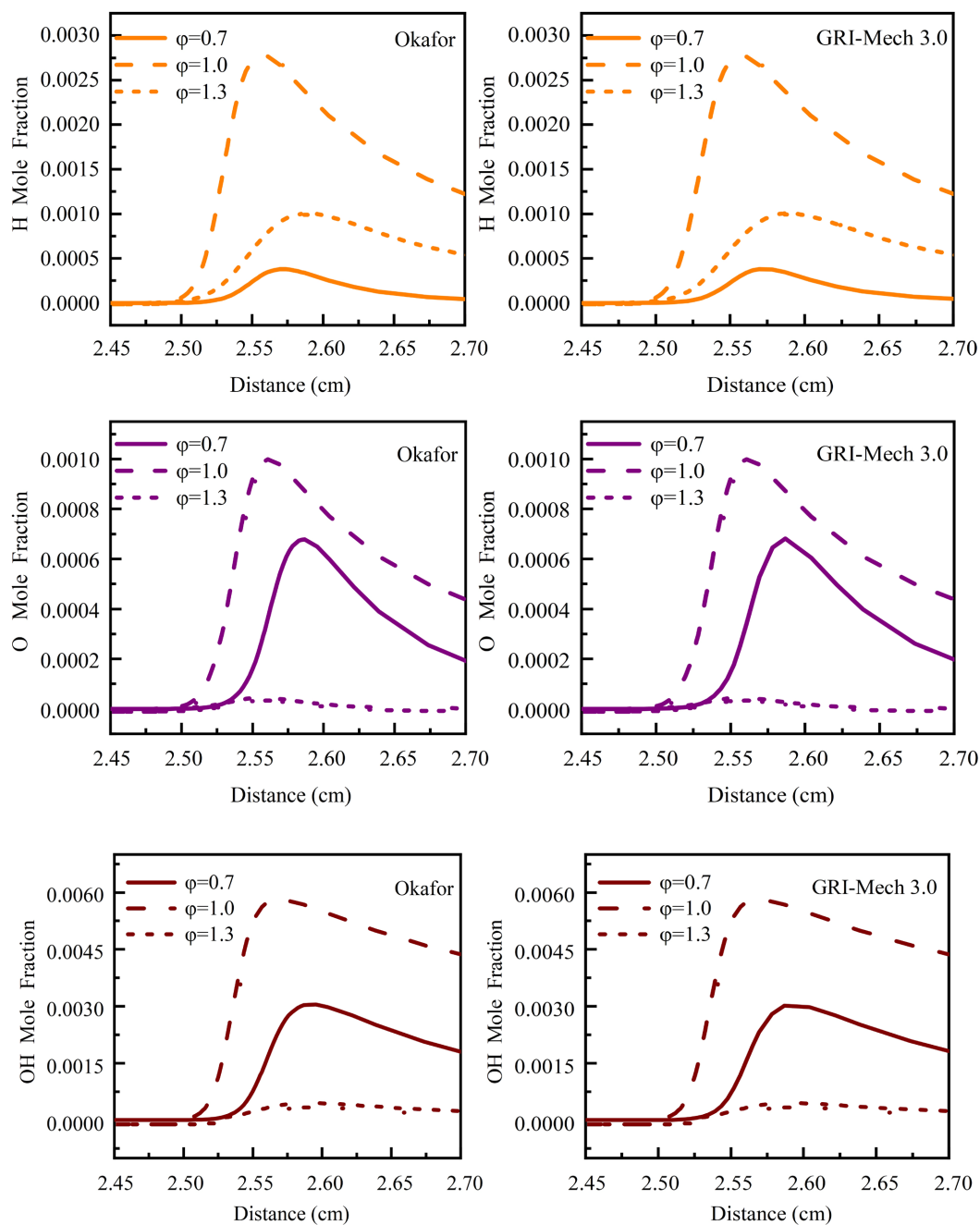
图 4 和图 5 的敏感性分析结果表明,  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰的层流火焰速度  $S_L$  很大程度上取决于自由基池内  $\text{H}$ 、 $\text{O}$  和  $\text{OH}$  自由基的数量, 因此接下来需对不同工况下  $\text{H}$ 、 $\text{O}$  以及  $\text{OH}$  自由基的摩尔分数沿轴向的分布趋势进行探究。

### 3.3. 不同机理对火焰重要自由基的影响分析

#### 3.3.1. 不同当量比下的火焰重要自由基分析

本工作选择 Okafor 机理和 GRI-Mech 3.0 机理, 在燃料 53.5%  $\text{NH}_3$ /46.5%  $\text{CH}_4$  配比条件下, 不同当量比  $\phi$  条件下  $\text{H}$ 、 $\text{O}$  以及  $\text{OH}$  自由基的摩尔分数沿轴向的分布, 结果如图 6 所示。

从图 6 可以看出, Okafor 机理和 GRI-Mech 3.0 机理下  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰中  $\text{H}$ 、 $\text{O}$ 、 $\text{OH}$  自由基沿轴向的分布并无显著区别, 但区别于  $\text{O}$  和  $\text{OH}$  自由基, 在贫燃工况  $\phi = 0.7$  时  $\text{H}$  自由基含量明显降低。



**Figure 6.** H, O, OH radical mole fraction,  $T = 300\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ , 53.5%  $\text{NH}_3$ /46.5%  $\text{CH}_4$  (GRI-Mech 3.0, Okafor) ( $\phi = 0.7, 1.0, 1.3$ )

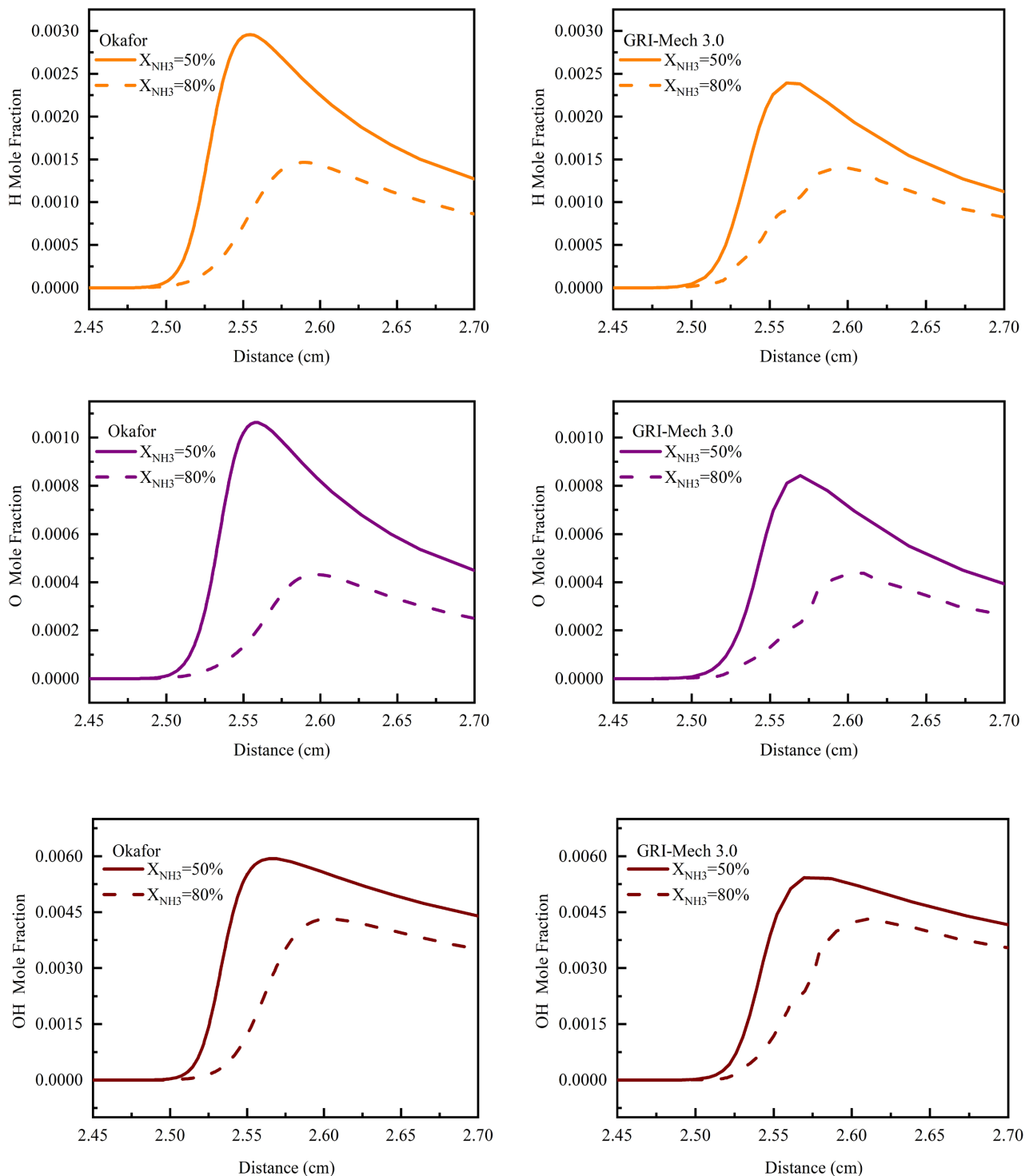
**图 6.** 常温常压 53.5%  $\text{NH}_3$ /46.5%  $\text{CH}_4$ , 当量比  $\phi = 0.7, 1.0, 1.3$  时, Okafor, GRI-Mech 3.0 机理下 H、O、OH 自由基摩尔分数

### 3.3.2. 不同燃料配比下的火焰重要自由基分析

本工作选择 Okafor 机理和 GRI-Mech 3.0 机理, 在常温常压当量比  $\phi = 1.0$  条件下, 绘制了不同燃料配比 ( $X_{\text{NH}_3} = 50\%$ 、 $X_{\text{NH}_3} = 80\%$ ) 下二元燃料  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  的 H, O 及 OH 自由基摩尔分数沿轴向的分布图, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, Okafor 机理和 GRI-Mech 3.0 机理下  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰中 H、O、OH 自由基沿轴

向的分布趋势并无显著区别，但相对于 GRI-Mech 3.0 机理而言，Okafor 机理模拟下的 H、O 及 OH 自由基摩尔分数更高。同时可以看出随着燃料中  $\text{NH}_3$  占比增加，火焰中 H、O 及 OH 三种重要自由基的含量降低。



**Figure 7.** H, O, OH radical mole fraction,  $T = 300 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $\phi = 1.0$  (GRI-Mech 3.0, Okafor) ( $X_{\text{NH}_3} = 50\%$ ,  $80\%$ )

**图 7.** 常温常压当量比  $\phi = 1.0$   $X_{\text{NH}_3} = 50\%$ 、 $80\%$  时，Okafor, GRI-Mech 3.0 机理下 H、O、OH 自由基摩尔分数

## 4. 机理总结及优化

### 4.1. 机理对比总结

层流火焰速度  $S_L$  是描述各种燃烧现象和验证反应机理的重要物理参数，而层流火焰速度  $S_L$  很大程度上取决于自由基池内 H、O 和 OH 自由基的数量，因此本研究重点选择与实验数据吻合较好的 Okafor 机理和 GRI-Mech 3.0 机理，以  $S_L$  为燃烧特性的主要表征参数进行了模拟计算得到了不同  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  比例的燃料空气混合物的  $S_L$ ，计算了火焰结构以及反应速率曲线分布，并对混合物的流率进行了敏感性分析，并针对敏感性分析的结果，绘制了对  $S_L$  影响最大的反应速率曲线。从上述模拟结果可以看出在  $\text{NH}_3$  中掺入  $\text{CH}_4$  后显著提高了  $S_L$ ， $S_L$  最大值所对应的当量比也会随着燃料组成的不同，在  $\phi = 1.0\sim 1.1$  之间的富燃料侧内发生着轻微的变化。

根据模拟结果可以看出：

1) 对于  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰多数工况下 Okafor 机理模拟下的数值计算结果与层流火焰速度  $S_L$  的实验数据更为吻合，但 Okafor 机理数值模拟下的计算结果也会高估层流火焰速度  $S_L$ ，而 GRI-Mech 3.0 机理模拟下的数值计算结果则相反会低估层流火焰速度  $S_L$ 。

2) 针对敏感性分析结果，GRI-Mech 3.0 机理与 Okafor 机理存在的一个主要区别在于 GRI-Mech 3.0 机理增强了反应 R273:  $\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$  的负向敏感性系数。除此之外，有两个敏感性系数较大的反应 R240:  $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$  只存在于 GRI-Mech 3.0 机理之中，而反应 R248:  $\text{NH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{H}$  只存在于 Okafor 机理中。

3) 无论对于哪种机理，在  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰中最重要的基本反应都是反应 39:  $\text{H} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} + \text{OH}$ ，反应 39 属于  $\text{H}_2/\text{O}_2$  机理的重要基本反应且对火焰传播都发挥了最积极的促进作用。

分析造成这些详细化学反应机理模拟差异的主要原因主要有两方面：一方面是在于反应速率常数的设置，另一方面是在于一些重要中间反应组分和基元反应的缺失。

### 4.2. 机理优化

分析详细化学反应机理的优化将从以下三个方向开展：1) 通过对上述  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰模拟结果进行总结分析，Okafor 机理在不同当量比和不同燃料配比  $X_{\text{NH}_3}$  的工况下均表现良好，因此将在 Okafor 机理的基础上进行机理优化。优化的主要方向是调整 Okafor 机理在  $\text{NH}_3$  比例较高时的  $\text{NH}_3/\text{CH}_4$  混合燃料层流火焰速度计算中高估的情况。2) 将着重对比分析在  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰模拟中表现较好的 GRI-Mech 3.0 机理与 Okafor 机理存在的差距，找出 Okafor 机理中缺少而在 GRI-Mech 3.0 机理中具有较高影响的重要基元反应，将其添加至作为主框架的 Okafor 机理中。3) 将着重对比分析在  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰模拟中表现较好的 GRI-Mech 3.0 机理与 Okafor 机理存在的差距，找出 Okafor 机理中敏感性系数较高、重要的基元反应而在 GRI-Mech 3.0 机理中敏感性系数较低且不作为重要基元反应，对主框架 Okafor 机理中的该基元反应进行反应速率常数修正，修正的依据则是实验数据。

因此本研究以 Okafor 机理为作用机理，以层流火焰速度  $S_L$  为主要参数，以 GRI-Mech 3.0 机理为主要对标机理，以能够更好地适用于  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  火焰模拟为主要目的，开展机理优化工作，被优化的机理为 Okafor-Modified 机理。

#### 4.2.1. 增加重要的基元反应

机理优化工作开展的第一个步骤是增加 Okafor 机理中没有的重要基元反应，比较 GRI-Mech 3.0 机理和 Okafor 机理存在的差异，Okafor 机理缺少  $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$  这一重要基元反应，而该基元反应

在 Konnov 机理、Glarborg 机理、Tian 机理以及 GRI-Mech 3.0 机理中的参数都存在，表 1 展示了增加重要基元反应的参数来源及相关参考文献。

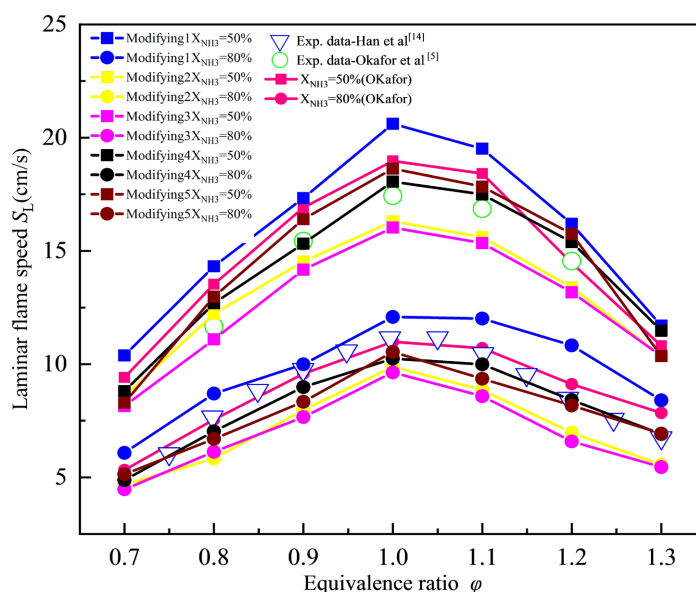
**Table 1.** The parameters of the addition reactions and its references

**表 1.** 增加重要基元反应的参数来源及相关参考文献

Version	Reaction	A	n	Ea	Source
Modifying1	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	6.700E+22	-2.16	37,155	[5]
Modifying2	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	2.700E+15	-0.78	20	[8]
Modifying3	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	2.900E+14	-0.4	0	[9]
Modifying4	$\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$	3.650E+14	-0.45	0	[10]
Modifying5	$\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{M}$	4.480E+19	-1.32	740	[10]

在 Okafor 机理中增加表 1 的基元反应后，得到  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的层流火焰速度  $S_L$  随当量比  $\varphi$  的变化趋势如图 8 所示，可以看出在 Okafor 机理中加入对应的基元反应后，优化机理模拟下的层流火焰速度  $S_L$  相较于 Okafor 机理而言有所下降， $S_L$  随着当量比  $\varphi$  的增加仍呈现出先增大后减小的变化趋势，并且仍在当量比  $\varphi$  约等于 1.0 附近时  $S_L$  达到最大值，可以看出优化的机理与实验数据呈现出了更好的吻合性。

按照这种思路，Okafor-Modified 共做了 15 个基元反应的添加。

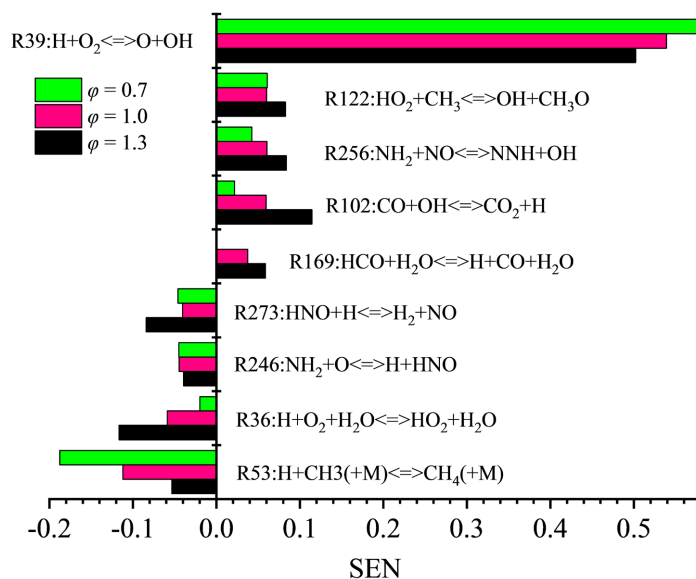


**Figure 8.** Simulation results after correction of reaction  $\text{NH} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$  and  $\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{M}$

**图 8.**  $\text{H} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}$  和  $\text{H} + \text{NO} + \text{M} \rightleftharpoons \text{HNO} + \text{M}$  反应修正后的模拟结果

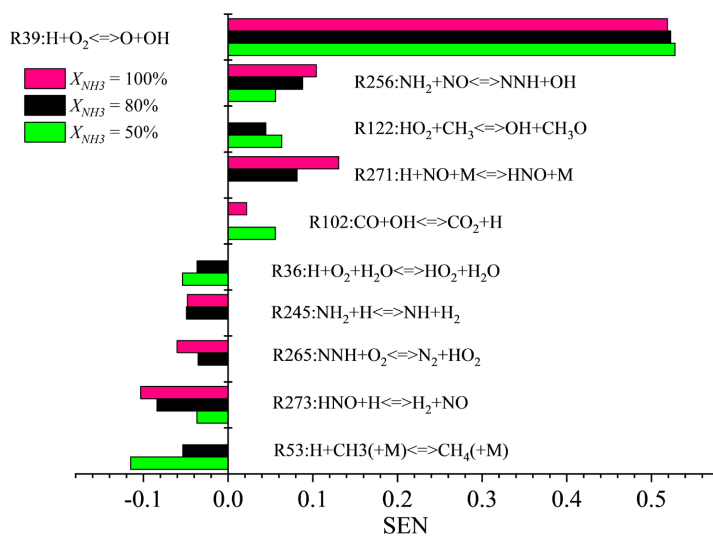
#### 4.2.2. 修正更新重要的基元反应

机理优化工作开展的第二个步骤是修正更新原始 Okafor 机理中重要基元反应的参数，因此分别在  $T = 300 \text{ K}$ ， $P = 1 \text{ atm}$ ，53.5%  $\text{NH}_3/46.5\% \text{ CH}_4$  配比，当量比  $\varphi = 0.7, 1.0, 1.3$  条件下，以及  $T = 300 \text{ K}$ ， $P = 1 \text{ atm}$ ，当量比 1.0，燃料配比  $X_{\text{NH}_3} = 50\%, 80\%, 100\%$  这三种情况下的 Okafor 机理进行化学反应对流率的敏感性分析，模拟结果如图 9 和图 10 所示。



**Figure 9.** Sensitivity coefficient of chemical reactions to flow rate,  $T = 300$  K,  $P = 1$  atm, 53.5%  $\text{NH}_3$ /46.5%  $\text{CH}_4$ , Okafor ( $\phi = 0.7, 1.0, 1.3$ )

**图 9.** 常温常压 53.5%  $\text{NH}_3$ /46.5%  $\text{CH}_4$  时, Okafor 机理下基本反应相对于流率的敏感性系数结果



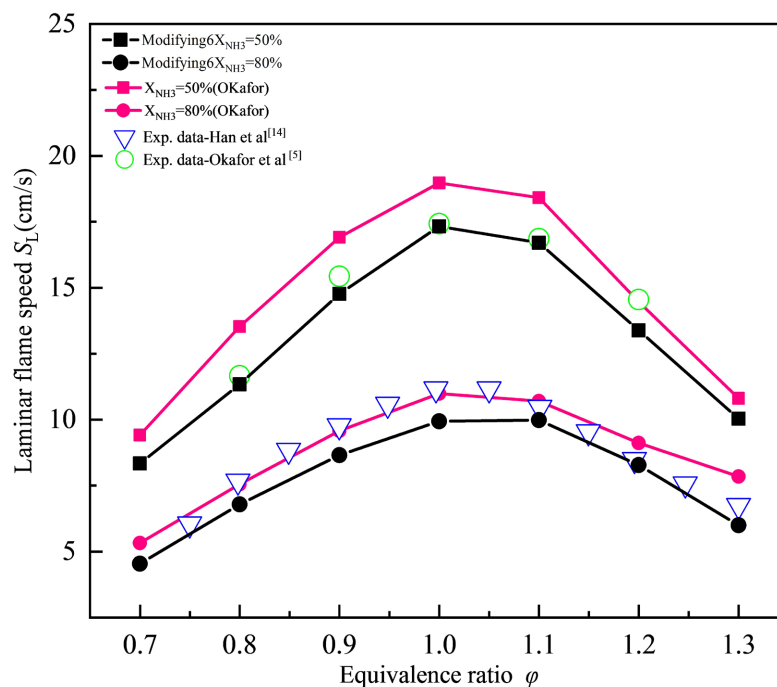
**Figure 10.** Sensitivity coefficient of chemical reactions to flow rate  $T = 300$  K,  $P = 1$  atm,  $\phi = 1.0$  Okafor ( $X_{\text{NH}_3} = 50\%, 80\%, 100\%$ )

**图 10.** 常温常压  $\phi = 1.0$  时, Okafor 机理下基本反应相对于流率的敏感性系数

根据图 9 和图 10 所示敏感性分析结果, 以反应 R273:  $\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$  为例, 本研究首先分析优化反应 R273 的可行性。由表 2 所示, 原始的 Okafor 机理中 R273 参考指前因子 A 为  $9.000\text{E}+11$ , 最新参数通过查阅 NIST 官网化学反应数据库得到, 修正为  $6.600\text{E}+10$ , 但是由于反应 R273 为限速反应, 其敏感性系数为负向, 所以随着指前因子 A 减小, 反应速率常数 k 也随着减小, 层流燃烧速度抑制效果有所缓解。调整参数后的机理记作 Modifying6, 重新进行数值计算的结果如图 11 所示, 可以看出层流火焰速度  $S_L$  相较于 Okafor 机理而言有所下降, 且优化前后造成的下降量呈现先增大后减小的趋势。

**Table 2.** The parameters of the correct and update reactions with its references**表 2.** 更新重要基元反应的参数来源及相关参考文献

Version	Reaction	A	n	Ea	Source
Modifying6	$\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$	6.600E+10	0.940	495	[11]

**Figure 11.** Simulation results after correction of reaction  $\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$ **图 11.**  $\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$  反应修正后的模拟结果

#### 4.2.3. 调整基元反应的重要性

机理优化工作开展的第三个步骤是挑选在 Konnov、Tian、Glarborg 以及 GRI-Mech 3.0 几种常用机理中敏感性系数较高但在 Okafor 机理中敏感性系数较低的重要基元反应，并通过校正相关参数加强这些基元反应在 Okafor 机理中的重要性，以更加满足对层流火焰速度  $S_L$  的模拟精度。对比发现反应 R102 是符合要求的反应之一，以反应 R102:  $\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$  为例，修正设置如表 3 所示。

调整参数后的机理记作 Modifying7~10，重新进行数值计算的结果如图 12 所示，可以看出层流火焰速度  $S_L$  相较于 Okafor 机理而言有所下降，且优化前后造成的下降量呈现先增大后减小的趋势。按照以上 2 和 3 的两种思路，Okafor-Modified 共做了 7 个基元反应的修正更新。

**Table 3.** The parameters of the modified reactions and its references**表 3.** 优化重要基元反应的参数来源及相关参考文献

Version	Reaction	A	n	Ea	Source
Modifying7	$\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$	4.760E+07	1.228	70.00	[10]
Modifying8	$\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$	8.700E+05	1.730	-685	[8]
Modifying9	$\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$	7.100E+05	1.800	1133.0	[9]
Modifying10	$\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$	1.170E+07	1.354	-725.0	[5]

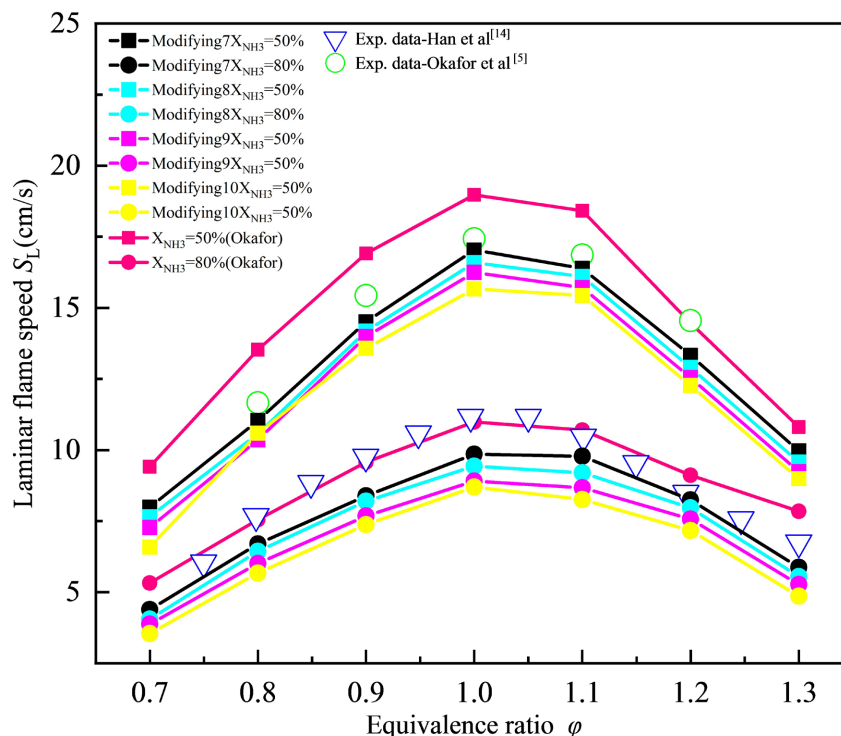


Figure 12. Simulation results after correction of reaction  $\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$   
 图 12.  $\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$  反应修正后的模拟结果

### 4.3. 机理优化结果

最终，经过以上三个步骤，最终优化完成的机理 Okafor-Modified 共改进了 22 个基元反应，其中新增基元反应 15 个，调整参数的基元反应 7 个，调整细节如表 4 所示，计算结果如图 13 和图 14 所示。

可以看到将优化后的 Okafor-Modified 机理下对于  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的数值模拟结果，与 Okafor 机理相比，计算结果在富燃工况下得到了改善，优化后机理模拟下的计算结果与实验数据的平均相对误差在 10% 以内，相对而言表现出了不错的预测能力，详细优化机理模拟前后与实验的平均相对误差如表 5 所示。

根据表 5 的平均相对误差数据可知，Okafor-Modified 机理对于  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的数值模拟结果与实验值相比仍存在偏差。但与 Okafor 机理相比，平均相对误差在 53.5%  $\text{NH}_3/46.5\% \text{CH}_4/\text{Air}$  工况下得到有效降低预测能力较好，此外 Okafor-Modified 相较于 Okafor 机理，平均相对误差在 80%  $\text{NH}_3/20\% \text{CH}_4/\text{Air}$  的工况下误差增大，但仍保持在 10% 以内。总体来看，Okafor-Modified 机理对于  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  模拟的准确度是有所提高的。

Table 4. The parameters of the modified reactions and its references

表 4. 优化机理基元反应的参数来源及相关参考文献<sup>#</sup>

Version	A	n	Ea	Source	NO
Update					
$\text{OH} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2$	4.760E+07	1.228	70.00	[5]	1
$\text{HNO} + \text{H} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{NO}$	6.600E+10	0.940	495.00	[11]	2



续表

$H + O_2 + (M) \rightleftharpoons HO_2 + (M)$	4.700E+12	0.440	0.00	[8]	3
Low pressure limit	9.042E+19	-1.500	4.922E+02		
Troe	0.500	1E-30	1E+30		
$NH_2 + NH \rightleftharpoons N_2H_2 + H$	4.300E+14	-0.272	-77.00	[8]	4
$NH_2 + NO \rightleftharpoons N_2 + H_2O$	2.800E+20	-2.654	1258.00	[9]	5
$NH_2 + O \rightleftharpoons HNO + H$	6.600E+14	0.000	0.000	[9]	6
$NH_2 + O \rightleftharpoons NH + OH$	8.600E-10	4.010	1673.00	[8]	7
Additions					
$NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$	3.650E+14	-0.450	0.00	[10]	8
$NH + H_2O \rightleftharpoons HNO + H_2$	2.000E+13	0.000	13850.00	[10]	9
$H + NO + M \rightleftharpoons HNO + M$	4.480E+19	-1.320	740.00	[10]	10
$H_2 + NH \rightleftharpoons H + NH_2$	2.100E+13	0.000	15417.00	[12]	11
$HNO_2(+M) \rightleftharpoons HONO(+M)$	2.500E+14	0.000	32300.00	[8]	12
Low pressure limit	3.100E+18	0.000	31500.00		
Troe	1.149	1E-30	3125		
$NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons NO_3 + NO$	9.600E+09	0.730	20,900	[13]	13
$NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons NO + NO + O_2$	4.500E+12	0.000	27,599	[13]	14
$HNO + HNO \rightleftharpoons N_2O + H_2O$	9.000E+08	0.000	3100.00	[13]	15
$NO_3 + NO_2 \rightleftharpoons NO + NO_2 + O_2$	5.000E+10	0.000	2940.00	[14]	16
$HONO + HONO = NO + NO_2 + H_2O$	3.500E-01	3.640	12140.00	[15]	17
$NO_2 + O(+M) \rightleftharpoons NO_3(+M)$	3.500E+12	0.240	0.00	[16]	18
Low pressure limit	2.500E+20		0.00		
Troe	0.710	-1.500	1700.00		
$NO_3 + H = NO_2 + OH$	1E-30		0.00	[17]	19
$NO_3 + HO_2 = NO_2 + O_2 + OH$	6.000E+13	0.000	0.00	[17]	20
$NO_3 + O = NO_2 + O_2$	1.500E+12	0.000	0.00	[18]	21
$NO_3 + OH = NO_2 + HO_2$	1.000E+13	0.000	0.00	[18]	22

\*注释：基元反应 NO.1 是参照 Konnov 机理内的数据进行更新修正的，详细内容见[5]。基元反应 NO.2 是根据 Nguyen 等人的数值计算拟合结果修正得出的，详细内容见[11]。基元反应 NO.3, NO.4, NO.7, NO.12 是参照 Glarborg 机理进行更新修正的，详细内容见[8]。基元反应 NO.5, NO.6 是参照 Tian 机理内的数据进行更新修正的，详细内容见[9]。基元反应 NO.8~NO.10 是参照 GRI-Mech 3.0 机理的数据进行更新修正的，详细内容见[10]。基元反应 NO.11 是根据 Bahng M K 等人测定的自由基反应速率常数数据进行更新的，详细内容见[12]。基元反应 NO.13~NO.15 是根据 Tsang W 等人建立的燃烧反应动力学数据库进行更新的，详细内容见[13]。基元反应 NO.16 是根据 Sander S P 等人补充的化学反应动力学数据进行更新的，详细内容见[14]。基元反应 NO.17 是根据 Mebel A M 等人重新测定计算的自由基反应速率常数数据进行更新的，详细内容见[15]。基元反应 NO.18 是根据 Hahn J 等人测定的自由基反应速率常数数据进行更新的，详细内容见[16]。基元反应 NO.19~NO.20 是根据 E Becker, M 等人探究基元反应耦合下温度和压力依赖性的实验数据进行更新的，详细内容见[17]。基元反应 NO.21~NO.22 是根据 Baulch D L 等人补充的反应动力学数据进行更新的，详细内容见[18]。

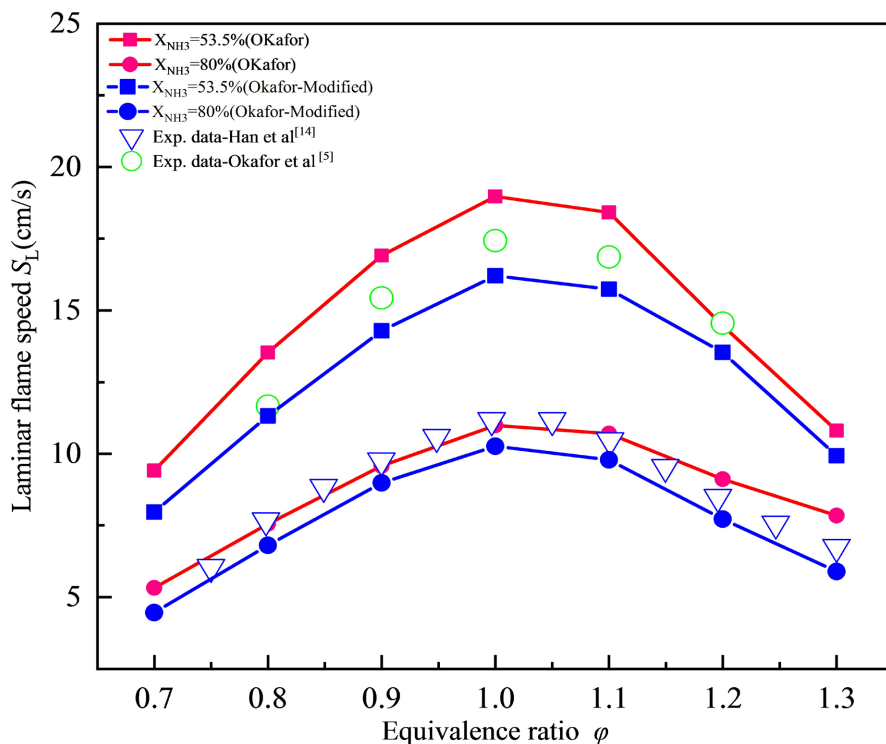


Figure 13. Laminar flame speed of  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  flame at various equivalence ratios after optimization ( $T = 300 \text{ K}$ ,  $P = 1 \text{ atm}$ )

图 13. 优化后  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的层流火焰速度  $S_L$  随  $\phi$  变化

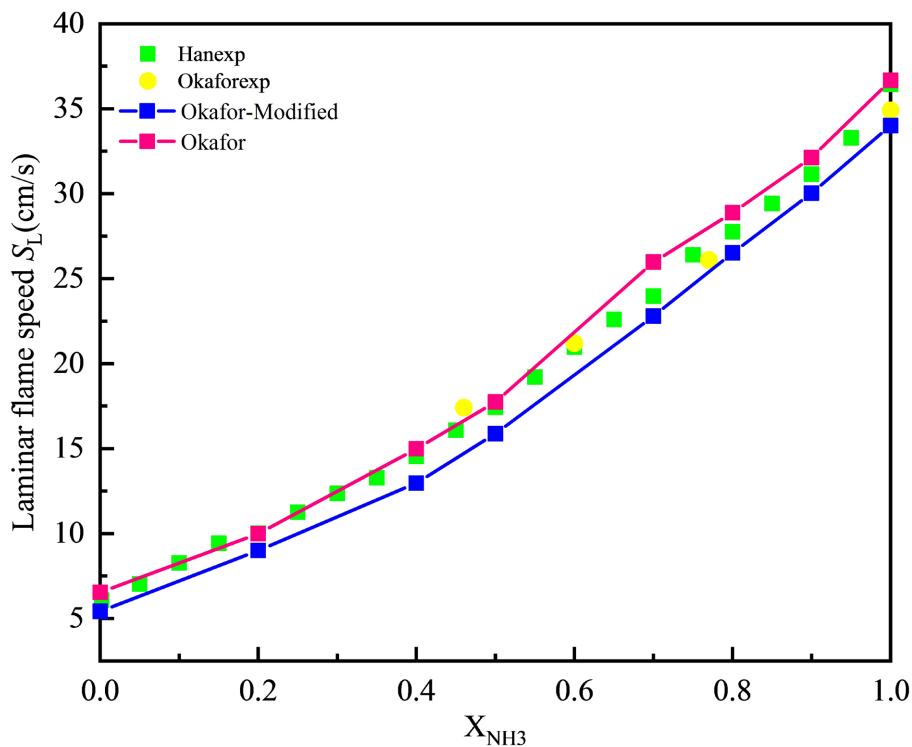


Figure 14. Laminar flame speed of  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  flame vary with  $X_{\text{NH}_3}$  after optimization

图 14. 优化后  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  的层流火焰速度  $S_L$  随  $X_{\text{NH}_3}$  变化

**Table 5.** Relative error after optimization  
**表 5.** 优化前后机理计算的相对误差平均数

$\phi$	53.5% NH <sub>3</sub> /46.5% CH <sub>4</sub> /Air (%)		80% NH <sub>3</sub> /20% CH <sub>4</sub> /Air (%)	
	Before	After	Before	After
0.7	—	—	—	—
0.8	16.02	2.90	1.55	11.31
0.9	9.57	7.45	1.98	7.96
1.0	8.84	7.04	1.57	8.03
1.1	9.21	6.66	2.28	6.43
1.2	0.62	7.02	7.37	9.03
1.3	—	—	16.33	12.60
Average	8.85	6.21	5.18	9.23

## 5. 结论

能源和环境作为国家社会和经济发展的条件，加之在“双碳”目标引领下，推动能源清洁低碳转型既是大势所趋，也是必由之路。NH<sub>3</sub> 作为兼具高氢密度和高能量密度的无碳能源，对于增加其层流火焰速度和减少其主要的燃烧污染产物 NO<sub>x</sub> 的研究也是研究者的热点工作。本文在常温常压下比较探讨了不同机理和不同燃料配比下对 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 燃烧特性的影响，同时在 Okafor 机理的基础上结合常见的几种详细反应机理做了详细反应机理优化并优化了机理，主要结论如下：

1) 对于 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 火焰，随着  $\phi$  增加，贫燃工况下的层流火焰速度  $S_L$  随之增大，而在富燃料工况下的层流火焰速度  $S_L$  随之减小，层流火焰速度  $S_L$  的峰值位于当量比  $\phi$  约等于 1.1 的富燃料侧附近。同时发现燃料 CH<sub>4</sub> 的添加有效使 NH<sub>3</sub> 的层流火焰速度  $S_L$  呈现出线性增加趋势，燃烧强度显著提升。

2) 层流火焰速度  $S_L$  在很大程度上受火焰中自由基 O、H、OH 数量以及基元反应 R39:  $H + O_2 \rightleftharpoons O + OH$  反应速率的影响，随着燃料中 CH<sub>4</sub> 比例的增加，NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 火焰中的 O、H、OH 的摩尔分数也随之增大，反应速率也越快，从而进一步提高了 NH<sub>3</sub> 的层流火焰速度  $S_L$ 。此外通过敏感性分析以及火焰结构分析火焰中自由基 NNH、HNO、NH<sub>2</sub> 既参加自由基 H 的生成又参与其消耗，然而随着 CH<sub>4</sub> 的加入，自由基 HCO 和 CO 主要起到促进火焰传播的作用，而自由基 HNO、NH<sub>2</sub> 起到抑制火焰传播作用，自由基 CH<sub>3</sub> 同时参与火焰传播的促进和抑制。

3) 通过以层流火焰速度  $S_L$  为燃烧特性的主要表征参数进行了模拟计算得到了不同 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub> 比例的燃料空气混合物的层流火焰速度  $S_L$ ，计算了火焰结构以及反应速率曲线分布，并对混合物的流率进行了敏感性分析，并且针对敏感性分析的结果，绘制了对层流火焰速度影响最大的反应速率曲线。结果显示对于 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 火焰，多数工况下 Okafor 机理模拟结果与实验数据更为吻合，但在某些工况下高估了层流火焰速度  $S_L$ 。而 GRI-Mech 3.0 机理相反会低估层流火焰速度  $S_L$ ，同时发现 GRI-Mech 3.0 与 Okafor 存在的一个主要区别在于 R273:  $HNO + H \rightleftharpoons H_2 + NO$  的负向敏感性系数差别较大，此外有两个敏感性系数较大的反应 R240:  $NH + NO \rightleftharpoons N_2O + H$  只存在于 GRI-Mech 3.0 机理之中，而反应 R248:  $NH + H_2O \rightleftharpoons HNO + H$  只存在于 Okafor 机理中。

4) 基于 Okafor 机理对 NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air 火焰进行了机理优化，优化完成的机理 Okafor-Modified 增加了 15 个基元反应，调整 7 个基元反应的参数，共改进了 22 个基元反应。Okafor-Modified 机理对 53.5% NH<sub>3</sub>/46.5% CH<sub>4</sub>/Air 的数值模拟精准度得到了有效提升，但对于 80% NH<sub>3</sub>/20% CH<sub>4</sub>/Air 的工况数值模拟的

相对误差则有所增大但仍在 10% 的误差范围内。

## 基金项目

北京市自然科学基金资助(3234059)。

## 参考文献

- [1] 王效梅. 清洁能源产业发展的策略研究[J]. 山西财税, 2020(12): 51-53.
- [2] Ilbas, M., Kumuk, B., Alemu, M.A. and Arslan, B. (2020) Numerical Investigation of a Direct Ammonia Tubular Solid Oxide Fuel Cell in Comparison with Hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy*, **45**, 35108-35117. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.04.060>
- [3] Valera-Medina, A., Xiao, H., Owen-Jones, M., David, W.I.F. and Bowen, P.J. (2018) Ammonia for Power. *Progress in Energy and Combustion Science*, **69**, 63-102. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.07.001>
- [4] Okafor, E.C., Naito, Y., Colson, S., et al. (2018) Experimental and Numerical Study of the Laminar Burning Velocity of CH<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>-Air Premixed Flames. *Combustion and Flame*, **187**, 185-198. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.09.002>
- [5] Konnov, A.A. (2009) Implementation of the NCN Pathway of Prompt NO Formation in the Detailed Reaction Mechanism. *Combustion & Flame*, **156**, 2093-2105. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.016>
- [6] 严传俊, 范玮. 国防科工委“十五”规划教材动力机械及工程热物理燃烧学[M]. 西安: 西北工业大学出版社, 2005.
- [7] Han, X., Wang, Z., Costa, M., et al. (2019) Experimental and Kinetic Modeling Study of Laminar Burning Velocities of NH<sub>3</sub>/Air, NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/Air, NH<sub>3</sub>/CO/Air and NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/Air Premixed Flames. *Combustion and Flame*, **206**, 214-226. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.05.003>
- [8] Glarborg, P., Miller, J.A., Ruscic, B. and Klippenstein, S.J. (2018) Modeling Nitrogen Chemistry in Combustion. *Progress in Energy & Combustion Science*, **67**, 31-68. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.002>
- [9] Tian, Z., Li, Y., Zhang, L., et al. (2009) An Experimental and Kinetic Modeling Study of Premixed NH<sub>3</sub>/CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>/Ar Flames at Low Pressure. *Combustion and Flame*, **156**, 1413-1426. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2009.03.005>
- [10] Smith, G.P., Golden, D.M., Frenklach, M., et al. (1998) Optimized Kinetics Mechanism and Calculator for Natural Gas Combustion GRI-Mech 3.0.
- [11] Nguyen, H.M.T., Zhang, S.W., Peeters, J., Truong, T.N. and Nguyen, M.T. (2004) Direct *Ab Initio* Dynamics Studies of the Reactions of HNO with H and OH Radicals. *Chemical Physics Letters*, **388**, 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.03.005>
- [12] Bahng, M.K. and Macdonald, R.G. (2009) Determination of the Rate Constants for the Radical-Radical Reactions NH<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>B<sub>1</sub>) + NH(X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>) and NH<sub>2</sub>(X<sup>2</sup>B<sub>1</sub>) + H(<sup>2</sup>S) at 293 K. *The Journal of Physical Chemistry A*, **113**, 2415-2423. <https://doi.org/10.1021/jp809643u>
- [13] Tsang, W. and Herron, J.T. (1991) Chemical Kinetic Data Base for Propellant Combustion 1: Reactions Involving NO, NO<sub>2</sub>, HNO, HNO<sub>2</sub>, HCN and N<sub>2</sub>O. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **20**, 609-663. <https://doi.org/10.1063/1.555890>
- [14] Davis, J.G. and Scoggins, J.R. (1981) Chemical Kinetic and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modelling Evaluation Number 4: NASA Panel for Data Evaluation.
- [15] Mebel, A.M., Lin, M.C. and Melius, C.F. (2011) Rate Constant of the HONO + HONO → H<sub>2</sub>O + NO + NO<sub>2</sub> Reaction from *Ab Initio* MO and TST Calculations. *The Journal of Physical Chemistry A*, **102**, 1803-1807. <https://doi.org/10.1021/jp973449w>
- [16] Hahn, J., Luther, K. and Troe, J. (2000) Experimental and Theoretical Study of the Temperature and Pressure Dependences of the Recombination Reactions O + NO<sub>2</sub>(+M) → NO<sub>3</sub>(+M) and NO<sub>2</sub> + NO<sub>3</sub>(+M) → N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(+M). *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2**, 5098-5104. <https://doi.org/10.1039/b005756h>
- [17] Becker, E., Rahman, M.M. and Schindler, R.N. (1992) Determination of the Rate Constants for the Gas Phase Reactions of NO<sub>3</sub> with H, OH and HO<sub>2</sub> Radicals at 298 K. *Berichte Der Bunsengesellschaft Für Physikalische Chemie*, **96**, 776-783. <https://doi.org/10.1002/chin.199242020>
- [18] Baulch, D.L., Cox, R.A., Crutzen, P.J., et al. (1982) Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement 1. CODATA Task Group on Chemical Kinetics. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **11**, 327-496. <https://doi.org/10.1063/1.555664>