

中国电机工程学报
Proceedings of the CSEE
ISSN 0258-8013, CN 11-2107/TM

《中国电机工程学报》网络首发论文

题目： 燃气轮机条件下氨燃烧 NO_x 排放特性的多维参数分析
作者： 李昭兴，张扬，张海
DOI： 10.13334/j.0258-8013.pcsee.242195
网络首发日期： 2025-10-11
引用格式： 李昭兴，张扬，张海. 燃气轮机条件下氨燃烧 NO_x 排放特性的多维参数分析 [J/OL]. 中国电机工程学报. <https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.242195>



网络首发：在编辑部工作流程中，稿件从录用到出版要经历录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿等阶段。录用定稿指内容已经确定，且通过同行评议、主编终审同意刊用的稿件。排版定稿指录用定稿按照期刊特定版式（包括网络呈现版式）排版后的稿件，可暂不确定出版年、卷、期和页码。整期汇编定稿指出版年、卷、期、页码均已确定的印刷或数字出版的整期汇编稿件。录用定稿网络首发稿件内容必须符合《出版管理条例》和《期刊出版管理规定》的有关规定；学术研究成果具有创新性、科学性和先进性，符合编辑部对刊文的录用要求，不存在学术不端行为及其他侵权行为；稿件内容应基本符合国家有关书刊编辑、出版的技术标准，正确使用和统一规范语言文字、符号、数字、外文字母、法定计量单位及地图标注等。为确保录用定稿网络首发的严肃性，录用定稿一经发布，不得修改论文题目、作者、机构名称和学术内容，只可基于编辑规范进行少量文字的修改。

出版确认：纸质期刊编辑部通过与《中国学术期刊（光盘版）》电子杂志社有限公司签约，在《中国学术期刊（网络版）》出版传播平台上创办与纸质期刊内容一致的网络版，以单篇或整期出版形式，在印刷出版之前刊发论文的录用定稿、排版定稿、整期汇编定稿。因为《中国学术期刊（网络版）》是国家新闻出版广电总局批准的网络连续型出版物（ISSN 2096-4188，CN 11-6037/Z），所以签约期刊的网络版上网络首发论文视为正式出版。

DOI: 10.13334/j.0258-8013.pcsee.242195

燃气轮机条件下氨燃烧 NO_x 排放特性的 多维参数分析

李昭兴, 张扬, 张海*

(热科学与动力工程教育部重点实验室(清华大学能源与动力工程系), 北京市 海淀区 100084)

Multidimensional Parameter Analysis of NO_x Emission Characteristics of Ammonia Combustion Under Gas Turbine Conditions

LI Zhao-Xing, ZHANG Yang, ZHANG Hai

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry Education (Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University), Haidian District, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: Ammonia (NH_3) is a promising carbon-neutral fuel. To clarify the NO_x emission of ammonia rich-quick mix-lean (RQL) combustion under multiple parameters and overcome the limitations of conclusions based on single-parameter variations, this study establishes a five-dimensional parameter matrix (primary equivalence ratio, hydrogen blending ratio, inlet temperature, residence time, and pressure), including 11,760 cases. Reactor network simulations were conducted to investigate ammonia RQL combustion. The results indicate that, reducing the sum of NH_3 and NO_x in primary combustion products is critical for lowering overall NO_x emissions. The primary residence time can be categorized as Class A, which simultaneously increases or decreases NH_3 - NO_x levels in primary products, enabling independent optimization. Primary equivalence ratio, hydrogen blending ratio, and inlet temperature belong to Class B, which induce opposing changes (one increases while the other decreases) in NH_3 - NO_x levels, necessitating coordinated adjustments. Pressure exhibits non-monotonic variations influenced by OH concentration levels. This study demonstrates the universality of reducing staged combustion emissions by minimizing primary NH_3 and NO_x , simplifies parameter optimization principles through parameter classification. The findings provide insights into ammonia staged combustion mechanisms and guide combustion optimization strategies.

KEY WORDS: NH_3 , gas turbine, staged combustion, NO_x ,

CRN

摘要: 氨(NH_3)是有潜力的碳中和燃料, 为了理清多个参数共同作用下, 氨富燃-快速混合-贫燃(rich-quick mix-lean, RQL)燃烧的 NO_x 排放特性, 克服基于单一参数变化导致的结论片面性, 该文建立一个含一级当量比、掺氢比例、入口温度、停留时间、压力 5 个维度的参数矢量及其变化对应的 11760 工况的参数矩阵。利用反应器网络模拟了该参数矩阵条件下的氨 RQL 燃烧。结果表明: 在参数矩阵范围内, 降低一级燃烧产物中的 NH_3 和 NO_x 之和是降低 NO_x 排放的关键。各参数中一级停留时间可分为使得一级产物的 NH_3 - NO_x 同时增加或减少的 A 类, 可独立进行参数优化。一级当量比、掺氢比和入口温度为使得一级产物 NH_3 - NO_x 一多一少反向变化的 B 类参数, 需要协同调节。压力影响基于 OH 水平呈现非单调的复杂变化。本文结果展示了通过降低一级产物 NH_3 和 NO_x 来降低分级燃烧排放的普适性, 通过参数分类, 简化参数优化原则, 提出了燃烧强化降低排放的机理, 有助于深入理解氨分级燃烧和指导燃烧组织优化。

关键词: 氨; 燃气轮机; 分级燃烧; NO_x ; CRN

0 引言

氨(NH_3)由于燃烧不产生 CO_2 、体积能量密度高、易储运、不易爆而被认为是一种很有前景的碳中和替代燃料^[1-3]。但氨燃烧 NO_x 排放高^[4-5]。 NH_3 燃烧产生的大量 NH_2 自由基可以被 O、OH、 O_2 等氧化性组分氧化为 NO ^[6-7]。不过 NH_2 自由基同时也会将 NO 还原为 N_2 。对于层流预混 NH_3 /空气火焰^[8]、预混 NH_3/H_2 /空气火焰^[9]和预混 NH_3/CH_4 /空气旋流火焰^[10], 富燃料条件下的 NO_x 排放量显著降低。对于接近燃气轮机燃烧的条件下的湍流 NH_3 /空气旋流火焰的大涡模拟^[11-13]和增压旋流燃烧器实验^[14]都发

基金项目: 国家科技重大专项(2019-III-0018-0062); 国家自然科学基金项目(52176116)。

National Science and Technology Major Project (2019-III-0018-0062); Project Supported by National Natural Science Foundation of China (52176116).

现富燃条件对 NO_x 的抑制作用。但在富燃条件下, 未燃尽的 NH_3 和 H_2 很多, 影响燃烧效率^[15]。

为此, 有研究者建议使用富燃-快速混合-贫燃 (RQL) 方法, 分两级燃烧 NH_3 ^[12, 14]。Somorathne 等人^[13] 使用大涡模拟研究了纯氨在 RQL 模型燃烧室的燃烧, 发现 NO_x 排放随第一级当量比 ϕ_{pri} 呈现先降低后增加的“V”形变化, 存在 NO_x 排放达到最低的最优 ϕ_{pri} (记为 $\phi_{\text{pri, opt}}$)。当 ϕ_{pri} 在 1.2 时, 可以实现最低约 100 ppm 的 NO_x 排放(15% O_2), 同时 NH_3 和 H_2 排放接近零。Okafor 等人^[16] 利用 RQL 模型燃烧室开展纯氨预混燃烧实验, 在 ϕ_{pri} 约为 1.1 时得到 42 ppm 的 NO_x 排放值(16% O_2)。以上研究证实 RQL 燃烧可以得到远低于单级直接燃烧的 NO_x 排放。Rocha 等人^[17] 针对纯 NH_3 燃料、Li 等人^[18] 针对 NH_3/H_2 掺混燃料、Li 等人^[19] 和 Xiao 等人^[20] 针对 NH_3/CH_4 掺混燃料采用化学反应器网络(CRN)方法模拟 RQL 燃烧, 均发现在一定 ϕ_{pri} 下可以实现较低的 NO_x 排放。

目前针对氨 RQL 燃烧排放已有一定研究, Somorathne 等^[13] 的纯氨 RQL 大涡模拟得到的 $\phi_{\text{pri, opt}}$ 为 1.2, 而 Okafor 等^[16] 由纯氨的模型燃烧室实验得到的 $\phi_{\text{pri, opt}}$ 则在 1.1 左右。Li 等^[18] 针对 NH_3/H_2 的 CRN 模拟、Okafor 等^[21] 的 NH_3/CH_4 分级燃烧实验均表明随着掺混 H_2 或 CH_4 的增加, NO_x 随 ϕ_{pri} 的曲线均不断向更大 ϕ_{pri} 的方向移动, 从而 $\phi_{\text{pri, opt}}$ 也随着掺混比例的增加而增大。由于排放曲线的移动, 此时若将 ϕ_{pri} 固定在小于 $\phi_{\text{pri, opt}}$ 进行研究, 会发现掺混 H_2 或 CH_4 增加了 NO_x 排放, 反之则降低了 NO_x 排放。而 Daniel 等^[22] 在 NH_3/H_2 的掺水蒸气的分级燃烧实验中发现相似规律, 在 ϕ_{pri} 为 1.2 时添加水蒸气降低了 NO_x 排放, 而 ϕ_{pri} 为 1.3 时添加水蒸气导致 NO_x 增加。富氧结合氨分级燃烧^[23] 也显著增大最优的第一级当量比 $\phi_{\text{pri, opt}}$ 。实验发现压力增加降低了氨燃烧的 NO 浓度^[24], 这可能是加压后 OH 三体反应消耗加强, 减弱了 OH 对 NH_3 的氧化导致的^[26]。Somorathne 等^[12] 的大涡模拟发现提高压力可同时降低 NH_3 的浓度, 然而 Bioche 等^[27] 的大涡模拟在不同的掺氢比和预热温度条件下发现压力提高至 5 atm 后, NO 浓度下降而 NH_3 浓度提高并使得二者浓度相当时对应的当量比降低。这说明当量比、燃料掺混和添加水蒸气等并非独立对 NO_x 排放产生影响, 参数之间会产生干扰。

此外这些因素也影响氨 RQL 燃烧的最低 NO_x ,

模拟发现更高的 H_2 掺混或富氧程度会进一步降低 $\phi_{\text{pri, opt}}$ 下的 NO_x 排放^[18], 实验发现提高压力降低了氨的非预混 RQL 燃烧的 NO_x 排放, NH_3 在富燃燃烧后存在持续的 NO 还原和 NH_3 的分解过程, 更长的燃烧室停留时间也有利于降低 NO_x 的排放^[16, 24, 25]。关于当量比^[14]、温度^[28, 29]、燃料掺混^[18, 21]和富氧^[23, 30]等的实验和模拟研究认为, 提高燃烧强度的各种方式(如预热或减少散热, 采用多孔介质燃烧^[31], 氨预分解燃烧^[32], 掺混 H_2 ^[33]、 CH_4 等^[34])会增加氨火焰的 NO_x 而降低未燃尽的 NH_3 。由于氨分级燃烧 NO_x 排放同时依赖一级燃烧产物的 NO_x 和 NH_3 , 因此不能仅通过单级氨火焰的 NO_x 的变化判断单个参数对排放的影响。同时, NO_x 和 NH_3 二者变化常常相矛盾, 在不同情况下分别主导着分级燃烧的排放, 因此在研究参数影响时, 其他参数被固定的值本身影响着规律的呈现。尽管目前对多种燃烧参数的影响进行了研究, 但多种参数对氨 RQL 燃烧影响的关联性、相似性及其影响的本质原因没有很好地阐释, 从而难以在包含复杂条件的实际设备中给出优化方向的指导意见。

综上, RQL 是实现氨低 NO_x 燃烧有效方案, 但多参数共同影响下氨 RQL 燃烧的排放规律没有得到统一阐释。常规实验或 CFD 研究由于较为复杂或计算消耗大而仅会研究个别工况, 难以获得多参数变化下的排放规律。本文基于化学反应网络(CRN)方法, 对燃气轮机条件下的氨 RQL 燃烧进行反应动力学模拟研究。对不同一级停留时间(τ_{PSR1})、一级当量比(ϕ_{pri})、掺氢比(V_{H_2})、入口温度(T_{inlet})、压力(P)条件下的 NO_x 排放进行动力学模拟研究。得到了污染物排放特性, 对污染物转化、参数影响规律和参数影响机理进行了分析。

1 模拟方法

本文基于 CHEMKIN-PRO 平台建立了模拟 RQL 燃烧的 CRN 概念模型。如图 1 所示, 模型由一级(富燃级)和二级(贫燃级)组成, 其中的反应器网络由两个理想零维全混流反应器(PSR)组成, 该反应器假定内部完全混合均匀, 忽略了流场内组分和能量的空间输运, 大大降低了流动的计算需求, 从而可以采用详细化学反应机理进行大量工况的计算。该模型的关键是 RQL 的空气分级概念, 同时忽略流动的复杂性而关注化学反应, 常适用于射流混合反应装置或湍流混合剧烈的实际燃烧设备中的

燃烧场或局部燃烧场的模拟，这与实际燃烧设备的复杂燃烧场有差异，但简单的模型适合于本研究探究多种燃烧参数影响的大量工况计算要求并减少其他复杂因素的影响的目标，而非模拟具体的燃烧设备。模型假定在两级中，反应物在燃烧前和燃烧中均完全混合。燃料和空气具有相同的入口温度。空气分为一次空气和二次空气，燃料和一次空气预混合后喷射到 PSR1 中进行燃烧，随后一级燃烧产物与二次空气混合，并在贫燃条件的 PSR2 中继续燃烧产生最终的高温高压燃气。



图 1 RQL 燃烧的 CRN 概念模型

Fig.1 CRN model of the RQL chamber

如表 1 的计算参数矩阵工况表所示，燃烧压力 (P) 为 1-40 bar，燃料和空气入口温度 (T_{inlet}) 为 300-900K，总停留时间 (τ) 为 2-100 ms，一二级停留时间分配为 PSR1: PSR2 = 8: 2，一级当量比 $\phi_{pri} = 1.0-1.7$ ，燃料中掺氢体积比 (V_{H_2}) 为 0-80%。燃烧出口温度固定为 1873 K。各参数独立变化，因此总工况数为 $5 \times 7 \times 7 \times 8 \times 6 = 11760$ 。采用针对高压下氨燃烧而开发的 Mei 机理^[35]。该机理由 38 种组分和 265 个反应组成。

表 1 RQL 氨燃烧的计算参数矩阵

Table 1 Parameter matrix for RQL ammonia combustion

Num	T_{inlet}/K	P/bar	V_{H_2}	ϕ_{pri}	τ/ms
1	300	1	0	1	2
2	450	2	0.1	1.1	5
3	600	3	0.2	1.2	10
4	750	5	0.35	1.3	20
5	900	10	0.5	1.4	50
6		20	0.65	1.5	100
7		40	0.8	1.6	
8				1.7	

2 结果与讨论

2.1 总排放及二级中的污染物转化

下文数据中已经对根据燃烧温度、 NH_3 含量将少量未点燃的工况从数据中剔除， NO_x 指 $NO+NO_2$ 。下文图片图例中标有(inlet)的为入口反应物数据，其中掺氢比例指氢气占燃料体积比；标有(primary)

的为一级(即 PSR1)中的数据，标有(emission)的为二级(即 PSR2)中的数据，标有(equivalent)的为根据目标摩尔流量与燃料摩尔流量($7.4E-5$ mole/s 固定值)取比值后的无量纲量(具有摩尔转化率的意义)。根据每个工况的横、纵坐标代表的数值将其绘制在散点图中，并根据第三个数据进行上色和改变标记大小。

如图 2 所示，横坐标代表一级产物中 (PSR1) NH_3 占 NH_3+NO_x 总和的比例，纵坐标为换算至干基 15% O_2 标准下的 NH_3 、 NO_x 、 N_2O 污染物排放(PSR2)的总和，色柱表示排放的污染物中 NO_x 的占比。在本文固定了二级温度至 1873 K 的情况下，绝大多数工况点为红色，即绝大多数工况下，排放污染物以 NO_x 为主。仅有右侧少部分工况呈绿色或蓝色，这些工况一级产物中 NH_3 极多(例如在很高的一级当量比或很低的一级燃烧温度下等)，不仅会导致总排放很高，也会导致排放产物中有高比例的 NH_3 或 N_2O 。图中蓝色曲线为对图中散点进行局部小二乘回归的结果，代表散点随横坐标的总体变化趋势。一级产物中 NH_3 很少或很多时，最终排放都很高。蓝色大三角形表示的趋势线最低点为 NH_3 占比 0.38。在多种参数变化的条件下，要使最终排放较低，需要保持一级燃烧产物中 NO_x 和 NH_3 浓度处于相当的水平。这既限制了运行参数的调节，也给低排放运行的参数控制提供了指导。

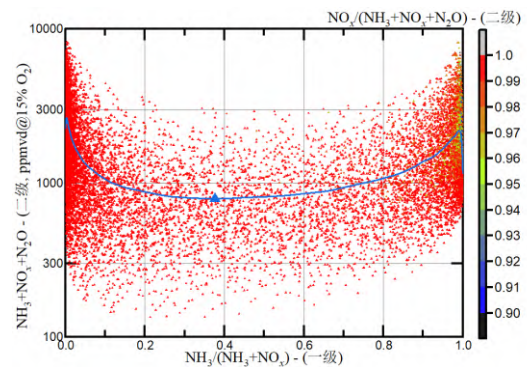


图 2 RQL 排放与一级产物 NH_3 占 NH_3+NO_x 比例的关系，颜色为排放 NO_x 占比

Fig. 2 RQL emissions and the proportion of primary product NH_3 to NH_3+NO_x

保持一级产物中的 NH_3 和 NO_x 浓度相当仅是低排放的条件之一，即使该 NH_3 占比保持为 0.38 左右，总排放的变化范围仍在一个数量级以上，需要考察一、二级污染物转化的定量关系。图 3 横坐标表示一级产物中 NH_3+NO_x 总和，纵坐标表示出口

NO_x 排放。色柱则为一级产物中的氨占比 NH₃/(NH₃+NO_x)。图中斜线表示横纵坐标相等。蓝色几乎分布在 y = x 斜线上, 当一级提供的 NO_x 远多于 NH₃ 时, 不论其总数多少, 这些 NO_x 将在二级中完全得以保留。绿色点表示的一级产物中 NH₃ 和 NO_x 相当的工况也分布在斜线附近。仅有红色点, 即一级产物中 NH₃ 主导的工况向右偏离斜线, NH₃ 在二级中向 NO_x 的转化率显著小于 1.0。但红色工况大多对应着已经较高的一级产物中 NH₃ 浓度, 尽管由于较多的 NH₃ 也加强了二级燃烧时对 NO 的还原, 但最终排放量仍较高。当一级产物中 NH₃+NO_x 降低时, 工况分布范围收窄至斜线附近。因此, 对分级燃烧低排放的优化, 可以简化为对分级燃烧室中一级的优化, 其目标为降低一级燃烧产物中 NH₃+NO_x 的总和。

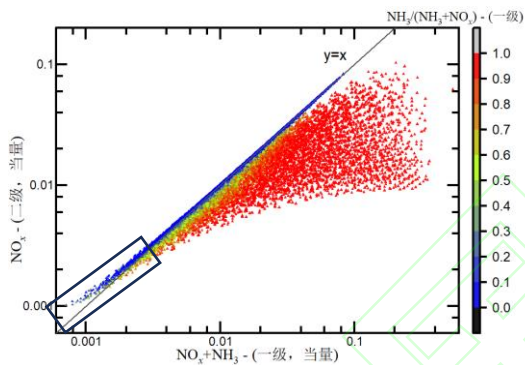


图 3 归一化出口 NO_x 与归一化一级 NH₃+NO_x 关系

Fig. 3 Normalized outlet NO_x and normalized primary stage NH₃+NO_x

2.2 燃烧参数对一级 NH₃ 和 NO_x 的影响

一级燃烧产生的 NH₃ 和 NO_x 受多种参数影响。图 4 显示了所有工况的 τ_{PSR1} 、 ϕ_{pri} 、 V_{H2} 、 T_{inlet} 、 P 五种操作参数在一级 NH₃-NO_x 空间的分布情况(参数大小以散点颜色表示), 颜色变化方向反映了整个参

数矩阵范围内该参数对一级 NH₃ 和 NO_x 的影响趋势。横纵坐标均为按摩尔流量归一化后的无量纲坐标值, 两条实线为一级 NH₃+NO_x 之和的等值线。图中代表工况(点线段)的每条线上的点仅有该图的参数变化而其他参数分别保持不变, 例如图 4a 中某条点线上为仅改变 τ_{PSR1} 的多个工况的连线, 其他操作参数保持固定, 不同的线之间其他操作参数的固定值不同, 这能够更准确的标识参数的变化方向及影响大小。

如图 4a 所示, 红色主要分布在左下方, 蓝色右上方, 即当 τ_{PSR1} 增大, 工况在 NH₃-NO_x 空间中总是向左下方移动, NH₃ 和 NO_x 的浓度总是同时降低, 点线段趋势一致。这是由于氨富燃燃烧时, 火焰后 NH₃ 在持续的分解, NO 等由火焰中的净生成变为净还原。停留时间的影响趋势表现为停留时间在一级 NH₃ 和 NO_x 空间中的梯度指向一级 NH₃ 和 NO_x 同时减少的方向, 这意味着停留时间可以独立地进行优化设计, 更长的一级停留时间, 总是对降低排放有利。图 4b、4c、4d 中的参数梯度都呈左上-右下趋势, 高 V_{H2} 、高 T_{inlet} 和低 ϕ_{pri} 总是分布在左上方, 点线也表示当这三个参数独立变化时, 一级 NH₃ 和 NO_x 呈此消彼长的矛盾变化。由于影响趋势的不同特点意味着指导燃烧组织设计的原则, 本文对参数影响在一级 NH₃-NO_x 空间内进行矢量分解, 使一级 NH₃ 和 NO_x 同向同比例增减的称为 A 类影响(即一级产物的 $\Delta \log(\text{NH}_3) = \Delta \log(\text{NO}_x)$), 使一级 NH₃、NO_x 反向变化的称为 B 类影响(即一级产物中 $\Delta \log(\text{NH}_3) = -\Delta \log(\text{NO}_x)$)。各参数一般同时具备两类影响但以其中一种为主, 故可以基于参数的主要影响为依据将参数分类, 即一级停留时间为 A 类, 一级当量比和入口温度为 B 类, 掺氢比主要也呈现为 B 类, 压力为更为复杂的随着一级 NO_x 降低由 A 转 B 的特点。

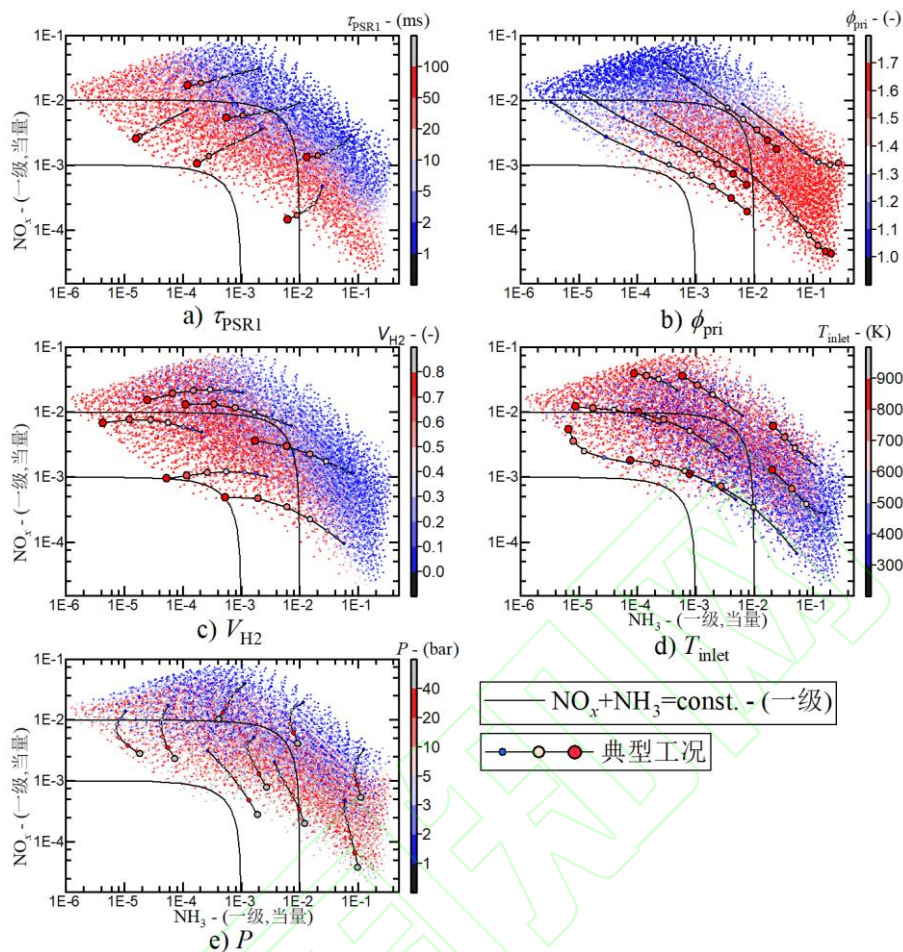


图4 操作参数在归一化一级 $\text{NH}_3\text{-NO}_x$ 空间的分布

Fig. 4 Distribution of operating parameters in normalized primary stage $\text{NH}_3\text{-NO}_x$ space

B类参数变化时, 工况的移动会穿过一级 NH_3+NO_x 等值线, 说明单独改变某个B类参数时, 总是存在最优值使一级 NH_3+NO_x 最低。同时意味着单个B类参数改变会使工况偏离最优值, 通过调整任一其他B类参数可以使工况反向近似回到最优值。在实际设备中, B类参数需要协同设计和控制。如图4e所示, 压力的影响更为复杂。提高压力后 NO_x 减少趋势显著, 可能是压力提高后OH的三体消耗反应增强, OH浓度下降导致的。但 NH_3 可能增加、减少或先减少再增加, 这可能同 NH_3 分解在不同压力下的机理转变有关。压力影响的分类并非固定的而是与工况有关, 这可能是导致文献报道中压力影响趋势矛盾的原因^[12, 27]。

尽管改变A类参数最有利于降低最终的 NO_x 排放, 但B类参数的影响不完全限于调整最优工况的位置, 而是对 NO_x 排放量也有一定的优化空间(即A影响方向的参数梯度不为零)。图5显示了固定了 $\tau_{\text{PSR1}}=80\text{ ms}$, $P=40\text{ bar}$ 时, 仅改变 V_{H_2} 、 T_{inlet} 和 ϕ_{pri}

的工况点分布, 两组不同 V_{H_2} 数据的边界如虚线所示。相比图4中较大的工况分布范围, 固定 τ_{PSR1} 和 P 后数据在 NH_3+NO_x 的梯度方向上(主要是左下-右上方向)显著收窄, 因此A类参数, 尤其是 τ_{PSR1} 贡献了降低排放的重要作用。尽管分布收窄, 但 $V_{\text{H}_2}=0.8$ 数据组仍分布在 $V_{\text{H}_2}=0$ 数据组的左下方, 每组内部更左下方(即更低 NH_3+NO_x) 的工况仍出现在更高的 ϕ_{pri} 和 T_{inlet} 条件下。因此如有可能, 仍应在更高 V_{H_2} 、 T_{inlet} 等条件下配合更高的 ϕ_{pri} 将燃烧优化至最优工况以得到更低的一级 NH_3+NO_x , 从而得到更低的最终 NO_x 排放。

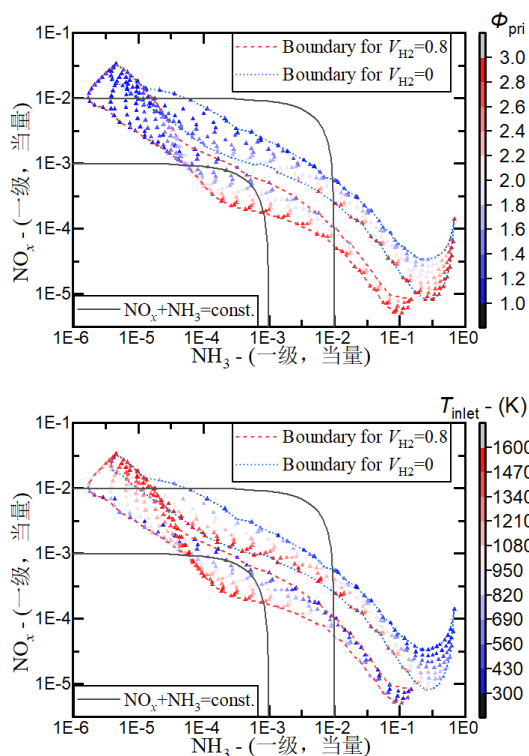


图5 固定 τ_{PSR1} 、 P ，仅改变 V_{H_2} 、 T_{inlet} 和 ϕ_{pri} 时的工况点分布， $V_{H_2}=0, 0.8$ ， $\phi_{pri}=1-3$ ， $T_{inlet}=300-1600$ K

Fig.5 Distribution of operating parameters when τ_{PSR1} 、 P are fixed. $V_{H_2}=0, 0.8$ ， $\phi_{pri}=1-3$ ， $T_{inlet}=300-1600$ K

2.3 B类参数影响的反应路径分析

除了协同调节工况至最优工况外，B类参数对排放量的优化方向指向了使燃烧一级 NO_x 更多 NH_3 更少并配合更高的 ϕ_{pri} 的方向。因此B类参数对 NO_x 和 NH_3 的影响并不对称，且B类参数中 ϕ_{pri} 仅直接影响反应物组分， T_{inlet} 直接影响燃烧温度， V_{H_2} 则对组分和温度都有影响，因此他们对燃烧一级 NH_3 和 NO_x 影响可以从温度和组分方面考虑。

氨燃烧时 NH_3 被分解为 NH_2 、 NH 、 N 等自由基，这些自由基可能被氧化为 NO 或 N_2 ，生成的 NO 被 NH_2 等自由基还原^[14]。图6显示了大范围内改变 ϕ_{pri} 、 V_{H_2} 和 T_{inlet} 的27组工况下PSR1中 NH_3 的主要消耗反应和 NO 的主要生成及还原反应占比情况。涉及工况和反应如表2、表3所示。 NH_3 的消耗主要来源于R160、R162反应，即 NH_3 被 OH 、 H 自由基夺走 H 原子变为 NH_2 的反应。其中更高 V_{H_2} 和 T_{inlet} 都会使与 H 的反应R160占比更高；视 NH_3 富余程度， H 自由基反应和含多原子组分的Others反应相继增强。如表3，R160是温度系数 b 为2.4、活化能为10170的强温度相关反应，更高

温度会显著提高该反应的速率常数，提高 OH 等浓度。生成 NO 的主要反应中R177、R179、R180均以 HNO 为反应物，而 HNO 主要来自 NH 被 OH 的氧化，即R43。 NO 的还原则主要来自 N 、 NH 、 NH_2 自由基。相比 NH_3 分解反应， NO 的生成和还原反应速率常数的温度依赖性均显著更弱。因此当燃烧参数变化使温度升高时， NH_3 分解速率常数更显著地提高，同时升温带来更高的 OH 、 H 自由基浓度，促进了 NH_3 的分解。相对而言 NO 速率常数变化不大，主要依赖反应物即 OH 浓度变化，对氨火焰的模拟和实验已经报道了 OH 和 NO 的相关关系^[21,26]。因此相比 NO ，燃烧后 NH_3 浓度对燃烧温度更加敏感。Kurata 等人^[36]的氨燃气轮机实验也表明，当燃烧室入口温度升高， NH_3 的排放迅速降低后维持在较低水平，而 NO 则近似线性升高。因此，更高的燃烧温度配合更高的 ϕ_{pri} 可能在供给更多 NH_3 以加强对 NO 抑制的同时，使 NH_3 依然能在更强的分解速率下降低到足够低的水平，从而获得了更低的 NH_3+NO_x 。掺氢则同时提高了燃烧温度和降低了同 ϕ_{pri} 下的 NH_3 供给，配合更高 ϕ_{pri} 达到类似效果。

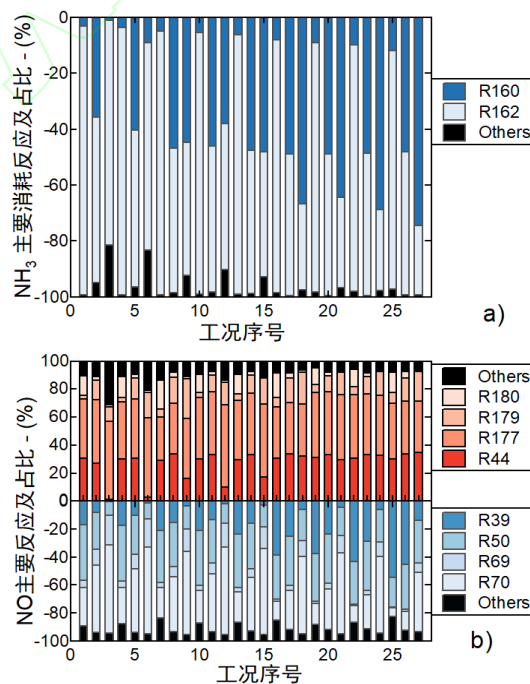


图6 NH_3 的主要消耗反应及其占总消耗反应比例和 NO 的主要反应及其占比情况，反应编号来自 Mei^[35]。

Fig. 6 The main reactions of NH_3 and their proportions in the total consumption reactions, as well as the main reactions of NO and their proportions. The reaction numbers are from Mei^[35].

表2 图6工况参数

Table 2 Operation parameters for cases in Fig. 6

Number	T_{inlet} - (K)	V_{H_2} - (-)	$\Phi_{p_{ri}}$ - (-)
1	300	0	1
2			1.3
3			2
4		0.2	1
5			1.3
6			2
7		0.6	1
8			1.3
9			2
10	600	0	1
11			1.3
12			2
13		0.2	1
14			1.3
15			2
16		0.6	1
17			1.3
18			2
19	900	0	1
20			1.3
21			2
22		0.2	1
23			1.3
24			2
25		0.6	1
26			1.3
27			2

表3 相关反应方程及阿伦尼乌斯公式参数^[35]

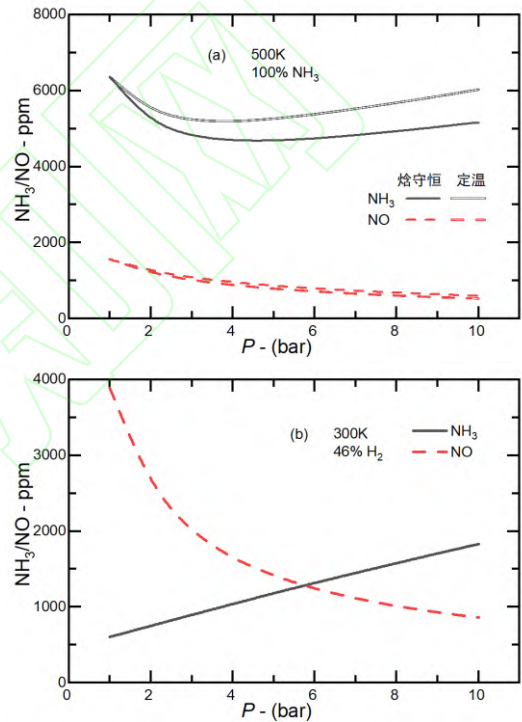
Table 3 Reactions and Arrhenius formula parameters

Num.	Reaction	A	b	E/cal·mol ⁻¹
R160	NH ₃ +H=NH ₂ +H ₂	6.4E05	2.4	10170
R162	NH ₃ +OH=NH ₂ +H ₂ O	2.0E06	2	566
R43	NH+OH=HNO+H	4.0E13	0	0
R44	NH+OH=NO+H ₂	2.4E13	0	0
R177	NO+H(+M)=HNO(+M)	1.5E15	-0.4	0
R179	HNO+H=NO+H ₂	4.4E11	0.7	650
R180	HNO+OH=NO+H ₂ O	3.6E13	0	0
R39	N+NO=N ₂ +O	3.2E13	0	0
R50	NH+NO=N ₂ O+H	2.9E14	-0.4	0
R51	NH+NO=N ₂ +OH	2.7E12	-0.1	-513
R69	NH ₂ +NO=N ₂ +H ₂ O	2.8E20	-2.7	1258
R70	NH ₂ +NO=NNH+OH	3.8E10	0.4	-814

2.4 压力影响反应路径分析

图4中压力的影响表明, 加压对NH₃的影响趋势与温度、掺氢比例等条件有关。Somarathne等^[12]的大涡模拟针对入口温度500 K, 纯氨燃料的旋流燃烧, 估算停留时间约5 ms, 而Bioche等^[27]的大涡模拟针对入口温度300 K, 体积掺氢比例46%的氨氢混合燃料旋流燃烧。图7(a)和(b)分别针对Somarathne和Bioche两种不同条件计算了压力对NO和NH₃的影响, 其中停留时间均被固定为5ms,

当量比1.2。其中随着压力升高, NO浓度总是下降, 这主要是由于压力升高后OH浓度下降, 减弱了其对NH₃的氧化。NH₃浓度的变化复现了文献的矛盾性, 在压力1-4 bar范围内, (a)条件下增加压力先使NH₃浓度降低, 且NH₃浓度下降幅度逐渐收窄。当压力继续增加, NH₃浓度转为升高。为区分加压使燃烧温度升高带来的影响, 图7(a)比较了燃烧温度固定的情况, 与不固定温度的趋势一致。而(b)条件下NH₃浓度一直随压力的升高而升高。这也印证了本文提出的在多个参数维度下考察参数影响规律的必要性。



注: (a)中焓守恒指PSR反应器设定为能量守恒条件, 定温指PSR1设定为固定温度固定于1 bar时的2056 K

图7 Somarathne (a)和Bioche (b) 对应条件下PSR1的NO和NH₃与压力的关系

Fig.7 NO and NH₃ of PSR1 against pressure in conditions of Somarathne (a) and Bioche (b)

为考察造成压力不同影响的原因, 对NH₃反应路径及反应敏感度进行分析。在图7的两组工况下, NH₃均主要通过OH(~60%)和H(~40%)反应消耗掉。图8显示了两组工况下, NH₃浓度对各反应A-factor敏感度随压力的变化(仅显示正逆敏感度各自的最大的三个反应)。

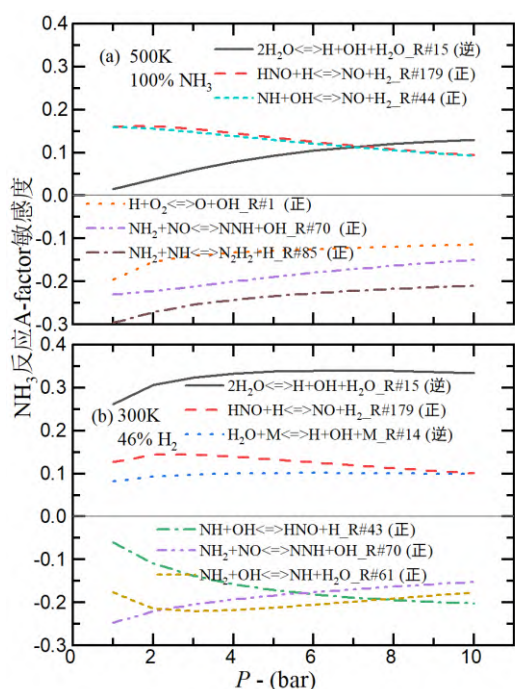


图 8 Somarathne (a)和 Bioche (b)对应条件下 PSR1 中 NH_3 对各主要反应的敏感性与压力的关系, 图例反应式右侧括号内标识了反应的实际方向

Fig. 8 Main sensitivity of NH_3 in PSR1 to reactions in conditions of Somarathne (a) and Bioche (b)

在加压导致 NH_3 升高的工况中(a)的较高压力和(b)的全部压力, 三体反应 $2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H} + \text{OH} + \text{H}_2$ _R#15(逆)都具有最高的正敏感度。当压力升高, 加强的三体反应增加了 H、OH 自由基的消耗, 生成 H、OH 的反应成为 NH_3 消耗的瓶颈反应, 使 H、OH 的愈发不足导致了 NH_3 分解减弱从而导致了更高的 NH_3 浓度。在图 8(a)的较低压力下, 三体反应对 H、OH 的消耗不强, H、OH 相对充足, NH_3 浓度对三体反应 R#15 敏感度不高。此时增加压力使 NH_3 、H、OH 浓度均下降, 意味着在反应物浓度下降时 NH_3 与 OH、H 反应速率仍然升高, 同时图 7(a) 排除了燃烧温度的影响, 因此推测是压力升高后 NH_3 分解产物 NH_2 的降低造成的。图 8(a)中对 NH_3 有高负敏感度的 $\text{NH}_2 + \text{NH} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H}$ _R#85(正)和 $\text{NH}_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{NNH} + \text{OH}$ _R#70(正)均是 NH_2 的消耗反应。 NH_2 主要消耗反应是 $\text{NH}_2 + \text{OH} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ _R#61 和 $\text{NH}_2 + \text{H} \rightleftharpoons \text{NH} + \text{H}_2$ _R#56, 这两个反应消耗 H、OH, 会和 NH_3 分解产生竞争。相比之下 R#85 和 R#70 是 NH_2 的第 3 和第 4 大消耗反应, 它们在消耗 NH_2 的同时还补偿 H、OH。因此当压力升高, H、OH 减少, NH_2 分解的反应先于

NH_3 分解反应受到限制, 促进 NH_3 消耗, 从而降低 NH_3 浓度。

3 结论

本研究针对一级停留时间(τ_{PSR1})、一级当量比(ϕ_{pri})、掺氢比(V_{H_2})、入口温度(T_{inlet})、压力(P) 五种参数维度的共 11760 个工况的参数矩阵条件下氨 RQL 燃烧进行了反应动力学模拟。多参数维度下大量工况的计算结果表明:

1) 在多参数宽范围内, 都可以通过使一级燃烧产物中 NH_3 和 NO_x 最低来优化氨 RQL 燃烧的低排放, 这通常出现在一级燃烧产物中 NH_3 、 NO_x 浓度相当时。这展示了一级燃烧调控的重要性, 降低了分级燃烧优化复杂度, 对指导燃烧组织和燃烧设备设计监测有重要意义。

2) 基于对一级燃烧产物中 NH_3 、 NO_x 浓度影响倾向提出了操作参数的 A/B 二元分类体系。 τ_{PSR1} 主要产生使一级 NH_3 - NO_x 同步增减的 A 类影响, 可以单向优化、独立调整。 ϕ_{pri} 、 T_{inlet} 和 V_{H_2} 主要产生使一级 NH_3 - NO_x 反向增减的 B 类影响, 不能单独变化单一参数而需要协同调节以维持最优工况。由于提高温度对 NH_3 分解的影响比对 NO 生成的影响更显著, 更高的 V_{H_2} 、 T_{inlet} 配合更高的 ϕ_{pri} 时的最优工况有助于在供给更多 NH_3 以加强对 NO 抑制的同时, 使 NH_3 依然能在更强的分解速率下降低到足够低的水平, 从而进一步降低排放, 因此也具有一定的 A 类影响。其他更多的可能引入的燃烧参数同样可按本文体系进行分析和参数优化。

3) 本文结果同时揭示了压力影响的复杂性并解释了文献中不同条件下压力对 NH_3 影响趋势的矛盾。增加压力总是降低一级 NO_x , 但可能基于 OH 浓度是否构成 NH_3 分解瓶颈因素使一级产物的 NH_3 产生非单调变化。这使得压力在 OH 充足时主要产生 A 类影响, OH 不足时则主要产生 B 类影响。为进一步揭示压力的影响, 可在更多工况下氨分解路径和反应敏感度分析, 并结合 NH_3 随压力变化梯度方向和重要组分关系开展相关性分析。

参考文献

[1] ZAMFIRESCU C, DINCER I. Using ammonia as a sustainable fuel [J]. Journal of Power Sources, 2008, 185(1): 459-65.

-
- [2] ZAMFIRESCU C, DINCER I. Ammonia as a green fuel and hydrogen source for vehicular applications [J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(5): 729-37.
- [3] 谭厚章, 周上坤, 杨文俊, 崔保崇, 邓双辉, 王金华, 王学斌. 氨燃料经济性分析及煤氨混燃研究进展 [J]. *中国电机工程学报*, 2023, 43(1): 181-190.
TAN Houzhang, ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, CUI Baochong, DENG Shuanghui, WANG Jinhua, WANG Xuebin. Economic Analysis of Ammonia and Research Progress of Coal-ammonia Co-firing [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(1): 181-190. (in Chinese)
- [4] VALERA-MEDINA A, XIAO H, OWEN-JONES M, et al. Ammonia for power [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2018, 69: 63-102.
- [5] 周上坤, 杨文俊, 崔保崇, 谭厚章, 王学斌, 李良钰, 王肖肖, 王金华. 氨燃烧污染物特性的实验研究及动力学分析 [J]. *华中科技大学学报(自然科学版)*, 2022, 50(7): 121-9.
ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, LI Liangyu, WANG Xiaoxiao, WANG Jinhua, CUI Baochong, TAN Houzhang, WANG Xuebin. Experimental study and kinetic analysis on pollutant characteristics of ammonia combustion [J]. *J. Huazhong Univ. of Sci. & Tech. (Natural Science Edition)*, 2022, 50(7): 121-129. (in Chinese)
- [6] MILLER J A, BOWMAN C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1989, 15(4): 287-338.
- [7] XIAO H, VALERA-MEDINA A, BOWEN P, et al. 3D Simulation of Ammonia Combustion in a Lean Premixed Swirl Burner [Z]//J. YAN J W, H. LI. 9th International Conference on Applied Energy. Cardiff, UK; Elsevier 2017: 1294-9.10.1016/j.egypro.2017.12.504
- [8] HAYAKAWA A, GOTO T, MIMOTO R, et al. NO formation/reduction mechanisms of ammonia/air premixed flames at various equivalence ratios and pressures [J]. *Mechanical Engineering Journal*, 2015, 2(1): 14-00402-14.
- [9] NOZARI H, KARACA G, TUNCER O, et al. Porous medium based burner for efficient and clean combustion of ammonia-hydrogen-air systems [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(21): 14775-85.
- [10] VALERA-MEDINA A, MARSH R, RUNYON J, et al. Ammonia-methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generation [J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 1362-71.
- [11] SOMARATHNE K D K A, HAYAKAWA A, KOBAYASHI H. Numerical investigation on the combustion characteristics of turbulent premixed ammonia/air flames stabilized by a swirl burner [J]. *Journal of Fluid Science and Technology*, 2016, 11(4): JFST0026-JFST.
- [12] SOMARATHNE K D K A, HATAKEYAMA S, HAYAKAWA A, et al. Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air premixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(44): 27388-99.
- [13] SOMARATHNE K D K A, COLSON S, HAYAKAWA A, et al. Modelling of ammonia/air non-premixed turbulent swirling flames in a gas turbine-like combustor at various pressures [J]. *Combustion Theory and Modelling*, 2018, 22(5): 973-97.
- [14] KOBAYASHI H, HAYAKAWA A, SOMARATHNE K D K A, et al. Science and technology of ammonia combustion [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(1): 109-33.
- [15] 周上坤, 杨文俊, 谭厚章*, 王毅斌, 王金华, 王学斌, 杨富鑫. 氨燃烧研究进展 [J]. *中国电机工程学报*, 2021, 41(12), 4164-4181.
ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, TAN Houzhang*, WANG Yibin, WANG Jinhua, WANG Xuebin, YANG Fuxin. Research Progress of Ammonia Combustion [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2021, 41(12), 4164-4181. (in Chinese)
- [16] OKAFOR E C, SOMARATHNE K D K A, HAYAKAWA A, et al. Towards the development of an efficient low-NO_x ammonia combustor for a micro gas turbine [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 4597-606.
- [17] ROCHA R C, COSTA M, BAI X S. Combustion and emission characteristics of ammonia under conditions relevant to modern gas turbines [J]. *Combustion Science and Technology*, 2020: 1-20.
- [18] LI Z, LI S. Kinetics modeling of NO_x emissions characteristics of a NH₃/H₂ fueled gas turbine combustor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(5): 4526-37.
- [19] LI S, ZHANG S, ZHOU H, et al. Analysis of air-staged combustion of NH₃/CH₄ mixture with low NO_x emission at gas turbine conditions in model combustors [J]. *Fuel*, 2019, 237: 50-9.
- [20] XIAO H, VALERA-MEDINA A, MARSH R, et al. Numerical study assessing various ammonia/methane reaction models for use under gas turbine conditions [J]. *Fuel*, 2017, 196: 344-51.
- [21] OKAFOR E C, SOMARATHNE K D K A, RATTHANAN R, et al. Control of NO_x and other emissions in micro gas

- turbine combustors fuelled with mixtures of methane and ammonia [J]. *Combustion and Flame*, 2020, 211: 406-16.
- [22] PUGH D, BOWEN P, VALERA-MEDINA A, et al. Influence of steam addition and elevated ambient conditions on NO_x reduction in a staged premixed swirling NH₃/H₂ flame [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2019, 37(4): 5401-9.
- [23] LI Z, ZHANG Y, ZHANG H. Kinetics modeling of NO emission of oxygen-enriched and rich-lean-staged ammonia combustion under gas turbine conditions [J]. *Fuel*, 2024, 355.
- [24] DITARANTO M, SAANUM I. Experimental study on the effect of pressure on single and two stage combustion of decomposed ammonia (NH₃ H₂ N₂) blends over a swirl stabilized burner [J]. *Combustion and Flame*, 2024, 262.
- [25] WANG G, GUIBERTI T F, CARDONA S, et al. Effects of residence time on the NO_x emissions of premixed ammonia-methane-air swirling flames at elevated pressure [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2023, 39(4): 4277-88.
- [26] SOMARATHNE K D K A, OKAFOR E C, SUGAWARA D, et al. Effects of OH concentration and temperature on NO emission characteristics of turbulent non-premixed CH₄/NH₃/air flames in a two-stage gas turbine like combustor at high pressure [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(4): 5163-70.
- [27] BIOCHE K, BLONDEAU J, BRICTEUX L. Large eddy simulation investigation of pressure and wall heat loss effects on rich ammonia-hydrogen-air combustion in a gas turbine burner [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2022, 47(85): 36342-53.
- [28] NORIHIKO IKI O K, TAKAYUKI MATSUNUMA, TAKAHIRO INOUE, TAKU TSUJIMURA, HIROHIDE FURUTANI, HIDEAKI KOBAYASHI, AKIHIRO HAYAKAWA, EKENECHUKWU OKAFOR. NO_x reduction in a swirl combustor firing ammonia for a micro gas turbine [Z]. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2018 Turbomachinery Technical Conference and Exposition*. Oslo, Norway; ASME. 2018
- [29] OKAFOR E C, TSUKAMOTO M, HAYAKAWA A, et al. Influence of wall heat loss on the emission characteristics of premixed ammonia-air swirling flames interacting with the combustor wall [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(4): 5139-46.
- [30] WANG D, JI C, WANG S, et al. Numerical Study on the Premixed Oxygen-Enriched Ammonia Combustion [J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(12): 16903-17.
- [31] 李亮, 张瑞方, 张扬, 张海. NH₃/CH₄/CH₃OH 多孔介质燃烧特性模拟研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2023, 50(7). LI Liang, ZHANG Ruifang, ZHANG Yang, ZHANG Hai. Simulation on NH₃/CH₄/CH₃OH Porous Media Combustion [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 50(7). (in Chinese)
- [32] 黄文仕, 王智雄, 林立, 等. 基于氨预分解的氨扩散燃烧模拟研究 [J]. *中国电机工程学报*, 2025, 45(02): 479-489. DOI:10.13334/j.0258-8013.pcsee.232238. HUANG Wenshi, WANG Zhixiong, LIN Li, et al. Simulation on Ammonia Diffusion Combustion Based on Ammonia Pre-decomposition [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2025, 45(02): 479-489. DOI:10.13334/j.0258-8013.pcsee.232238.
- [33] 边志坚, 王金华, 赵浩然, 等. 氨/氢气湍流预混火焰传播特性实验研究 [J]. *燃烧科学与技术*, 2020, 26(06): 551-557. Bian Zhijian, Wang Jinhua, Zhao Haoran, et al. Experimental Study on Turbulent Premixed Flame Propagation Characteristics of Ammonia/Hydrogen Mixtures [J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2020, 26(06): 551-557.
- [34] 张文举, 宋旭东, 吴润民, 等. 掺氨甲烷火焰自由基化学发光燃烧特性研究 [J/OL]. *中国电机工程学报*, 1-14 [2025-02-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.tm.20240118.1653.004.html>. ZHANG Wenju¹, SONG Xudong^{1*}, WU Runmin, et al. Study on the Characteristics of Free Radical Chemiluminescence Combustion in Ammonia Doped Methane Flame [J/OL]. *Proceedings of the CSEE*, 1-14 [2025-02-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/11.2107.tm.20240118.1653.004.html>.
- [35] 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: 236-46.
- [36] KURATA O, IKI N, MATSUNUMA T, et al. Performances and emission characteristics of NH₃-air and NH₃-CH₄-air combustion gas-turbine power generations [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(3): 3351-9.



作者简介: 李昭兴(1998), 博士研究生, 研究方向为燃气轮机燃烧, 氨燃烧的稳定性 and 污染物排放, lizx20@mails.tsinghua.edu.cn;

张扬(1986), 男, 博士, 副教授, 特别研究员, 博士生导师, 研究方向为特殊、低碳燃料及其标准化, 近极限燃烧理论与技术, 低氮燃烧技术, 气固流动, 储能技术, yang-zhang@tsinghua.edu.cn;

*通信作者: 张海(1967), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为燃烧学、煤清洁燃烧技术, haizhang@tsinghua.edu.cn。

