

Научная статья

УДК 536.461

DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-2-56-68

## Структура пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон при повышенных давлениях

Ксения Николаевна Осипова<sup>1</sup>,  
Андрей Геннадьевич Шмаков<sup>2</sup>

<sup>1-2</sup>Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН  
Новосибирск, Россия

<sup>1</sup>k.n.osipova23@gmail.com

<sup>2</sup>shmakov@kinetics.nsc.ru

### Аннотация

Актуальной задачей является поиск альтернативных источников топлива. Наиболее привлекательным из них является водород, поскольку при его горении образуется только вода. Однако ввиду специфических свойств водорода его широкое применение в качестве топлива не представляется возможным. Существует идея использования химических носителей водорода таких как, например, аммиак. Для улучшения характеристик горения аммиака в него можно добавить небольшое количество водорода, который может быть получен из самого аммиака. В работе представлены экспериментальные данные по структуре пламен смесей  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  при давлении 4 атм. Значения коэффициента избытка топлива составляли 0,8, 1,0 и 1,2, соотношение  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  бралось равным 1/1. Для измерения структуры пламен использован метод зондовой молекулярно-пучковой масс-спектрометрии с мягкой ионизацией электронным ударом. Для стабилизации пламен использовалась плоская горелка. Температурные профили в пламени измерялись при помощи тонких термопар S-типа. Численное моделирование проводилось при помощи модуля PREMIX из программного пакета CHEMKIN. Сравнение экспериментальных и численных данных позволило выбрать химико-кинетический механизм окисления смесей  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  из числа представленных в литературе, обладающий наилучшей предсказательной способностью. Экспериментальные и численные данные показали, что основными азотсодержащими соединениями в зоне конечных продуктов горения являются  $\text{N}_2$  и  $\text{NO}$ , при этом концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  незначительна. Показано, что с точки зрения снижения концентрации  $\text{NO}$  в зоне конечных продуктов горения наиболее оправдано использовать горючие смеси с небольшим избытком топлива. Кроме того, было проанализировано влияние величины коэффициента избытка топлива на пиковую концентрацию  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$ . Было показано, что для снижения пиковой концентрации  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  также предпочтительно использовать богатые топливные смеси.

### Ключевые слова

аммиак, водород, структура пламени, масс-спектрометрия

### Для цитирования

Осипова К. Н., Шмаков А. Г. Структура пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон при повышенных давлениях // Сибирский физический журнал. 2022. Т. 17, № 2. С. 56–68. DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-2-56-68

# Flame Structure of Ammonia/Hydrogen/Oxygen/Argon Mixtures at High Pressure

Ksenia N. Osipova<sup>1</sup>, Andrey G. Shmakov<sup>2</sup>

<sup>1-2</sup>Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS  
Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>k.n.osipova23@gmail.com

<sup>2</sup>shmakov@kinetics.nsc.ru

## Abstract

The search of alternative fuels is one of the most important issues. Hydrogen is the most attractive one since its combustion products include only water. However, due to its specific properties wide implementation of hydrogen is not possible. There is an idea to use chemical carriers of hydrogen, for example, ammonia. The addition of hydrogen, which is the product of ammonia cracking, can improve the combustion characteristics of ammonia. The work presents experimental data on the structure of NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar flames at 4 atm. Equivalence ratio values were 0.8, 1.0 and 1.2, NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> ratio – 1/1. Flame structure was measured with molecular beam mass spectrometry with soft electron impact ionization. In the experiments, flames were stabilized on the flat burner. Temperature profiles were measured with thin S-type thermocouples. Numerical simulations were performed with PREMIX code from CHEMKIN package. The comparison of the experimental and numerical data enabled to reveal the mechanism of NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> oxidation showing the best predictive capability. Experimental and numerical data showed that the nitrogen-containing species which are present in the post-flame zone are N<sub>2</sub> and NO whereas concentration of N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> is negligible. It was revealed that in terms of NO reduction slightly rich conditions are more effective. In addition, the effect of equivalence ratio on the peak concentration of NO, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub> was analyzed. Rich conditions appeared to be more effective to reduce peak concentrations of NO, N<sub>2</sub>O and NO<sub>2</sub>.

## Keywords

ammonia, hydrogen, flame structure, mass-spectrometry

## For citation

Osipova K. N., Shmakov A. G. Flame Structure of Ammonia/Hydrogen/Oxygen/Argon Mixtures at High Pressure. Siberian Journal of Physics. 2022. Vol. 17, no. 2, pp. 56–68. (in Russ.) DOI 10.25205/2541-9447-2022-17-2-56-68

## Введение

На сегодняшний день основу современной энергетики составляют ископаемые виды топлива. Однако их использование приводит к глобальному потеплению, в частности, из-за выбросов CO<sub>2</sub>, вклад которого в эффект глобального потепления составляет 30% [1]. Для того, чтобы полностью решить проблему выбросов парниковых газов в атмосферу, необходимо использовать так называемые безуглеродные топлива [2]. Наиболее привлекательным из них является водород. Однако в природе нет месторождений ископаемого водорода, поэтому его необходимо получать искусственно, что препятствует его широкому использованию. Еще одной проблемой является потребность в сложном и дорогостоящем оборудовании для его сжижения и последующей транспортировки. Известно, что водород сжижается при давлении 350–700 атм, или при температуре –252,8 °С. Как можно видеть, такие условия действительно не способствуют широкому использованию водорода в качестве топлива.

Аммиак считается эффективным химическим носителем водорода [3]. Объемная плотность водорода в аммиаке выше, чем в жидком водороде [4]. В отличие от водорода, аммиак сжижается при давлении 8,5 атм при комнатной температуре или при атмосферном давлении и температуре –33 °С. Такие условия хранения являются более приемлемыми для потенциального широкого использования аммиака в качестве носителя водорода. Кроме того, в случае аммиака уже существует развитая инфраструктура его хранения и транспортировки. Однако аммиак как самостоятельное топливо имеет ряд недостатков, которые включают низкую скорость горения, примерно в пять раз ниже по сравнению с метаном, узкие пределы воспламенения и высокую минимальную энергию воспламенения, а из-за топливного азота, при горении аммиака, образуется большое количество оксидов азота. С точки зрения улучшения характеристик горения аммиака наиболее эффективной и «чистой» добавкой является водород, который

может быть получен из самого аммиака, например, его разложением в каталитическом реакторе и последующем отделении  $H_2$  с помощью мембранного фильтра.

В литературе существует большое количество работ, посвященных изучению процессов горения и окисления аммиака. В данном обзоре, в основном, обсуждаются работы по влиянию добавки водорода на горение аммиака.

Согласно результатам работ [5; 6] максимальная скорость горения аммиачно-воздушных пламен составляет 7 см/с (атмосферное давление, комнатная температура). В работе [7] было установлено, что добавка водорода позволяет существенно увеличить скорость горения аммиака, при этом данный эффект наиболее выражен в случае богатых пламен. Вместе с тем нужно отметить, что с увеличением доли водорода в смеси скорость горения увеличивается экспоненциально [8; 9]. В работах [10; 11; 12] показано, что заметное увеличение скорости распространения пламен аммиака с добавкой водорода наблюдается, когда доля водорода в топливной смеси составляет более 0.3. Тем не менее, добавка водорода приводит к увеличению температуры в конечной зоне, что неизбежно приводит к увеличению концентрации оксидов азота в продуктах горения [7]. В работе [13] было показано, что эффект увеличения давления на величину скорости распространения пламени оказывается нелинейным. Также было установлено, что повышение температуры приводит к увеличению скорости пламен смесей аммиак/водород [14].

Добавка водорода к аммиаку позволяет уменьшить величину времени задержки воспламенения. Согласно работе [15] заметное уменьшение времени задержки воспламенения наблюдается при 10% водорода в смеси аммиак/водород. Однако в работе [16] показано, что добавка даже 5% водорода позволяет уменьшить время задержки воспламенения в 10 раз. Авторы работы [17] показали, что добавка 5% водорода приводит к снижению температуры самовоспламенения аммиачно-водородных смесей на 100К.

В недавней статье [18] исследовалось влияние добавки водорода на окисление аммиака в реакторе струйного перемешивания при атмосферном давлении. Доля водорода в смеси с аммиаком составляла до 70%. Было установлено, что добавка водорода к аммиаку приводит к снижению температуры начала окисления аммиака. В работе [19] также представлены данные по окислению смесей аммиак/водород в реакторе струйного перемешивания. Как и в предыдущей работе, эксперименты проводились при атмосферном давлении. Было установлено, что добавка 30% водорода позволяет снизить температуру начала окисления аммиака на ~250К. При этом изменение коэффициента избытка топлива слабо влияет на температуру начала интенсивного окисления аммиака.

В литературе можно выделить всего две работы по изучению химической структуры пламен аммиак/водород. В работе [20] структура пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон измерялась при низком давлении (50–120 мбар). Было показано, что добавка водорода не приводит к какому-либо заметному изменению состава продуктов горения. Переход к бедным смесям приводит к увеличению концентрации NO в конечной зоне пламени. В работе [21] представлены данные по структуре пламен аммиак/водород/кислород/аргон различной стехиометрии, полученные при атмосферном давлении. Установлено, что основными азотсодержащими компонентами, присутствующими в конечной зоне, являются молекулярный азот и NO, в то время как концентрация  $N_2O$  оказывается малой. Переход к богатым условиям горения позволяет снизить концентрацию NO в конечной зоне более, чем на порядок.

Представленный обзор показывает, что в литературе отсутствуют данные по структуре пламен смесей аммиак/водород при давлениях выше атмосферного. Поэтому целью настоящего исследования является получение новых экспериментальных данных по структуре пламен аммиак/водород при давлении 4 атм, а также проверка некоторых существующих детальных механизмов окисления и горения таких смесей. В данной работе проведен анализ влияния коэффициента избытка топлива на концентрацию оксидов азота в конечных продуктах горения.

### Экспериментальная методика

Измерение химической структуры пламен предварительно перемешанных смесей аммиак/водород/кислород/аргон ( $\varphi = 0,8; 1,0; 1,2$ ) при давлении 4 атм проводилось с помощью молекулярно-пучковой масс-спектрометрической установки с мягкой ионизацией электронным ударом. Поскольку детальное описание установки, системы стабилизации пламен, а также обработки данных представлены в предыдущих работах [22; 23; 24; 25], здесь будут приведены только основные детали.

Стабилизация пламен при высоких давлениях осуществлялась с использованием плоской горелки типа Бота-Сполдинга [26]. При проведении экспериментов температура горелки поддерживалась равной 368К. Горелка представляет собой перфорированный латунный диск, диаметр которого составляет 9,7 мм, толщина – 1,5 мм, диаметр отверстий – 0,2 мм, а расстояние между центрами отверстий составляет 0,28 мм. Как известно, при воздействии аммиака на сплавы меди образуются соединения, способные повлиять на процесс горения топливных смесей, содержащих аммиак, а также привести к коррозии материала горелки. Поэтому поверхность горелки была покрыта тонким слоем никеля, который препятствует взаимодействию аммиака с латунью на поверхности горелки. Для перемещения горелки в вертикальном направлении использовался механизм с микрометрическим винтом. Расстояние между поверхностью горелки и кончиком зонда измерялось при помощи катетометра, точность измерения составляет  $\pm 0,01$  мм.

При проведении измерений структуры пламен при давлении 4 атм горелка помещалась в камеру высокого давления. Давление в камере поддерживалось при помощи сжатого азота. Данная камера позволяет проводить эксперименты при давлениях до 10 атм. В целях обеспечения оптического доступа камера была оборудована специальным окном, закрепленным при помощи бокового фланца. Азот, необходимый для поддержания давления в камере, подавался через этот фланец, чтобы предотвратить конденсацию воды на окне и тем самым обеспечить его прозрачность во время эксперимента. Давление в камере регулировалось при помощи диафрагменного регулятора давления на выпускной линии, при этом точность задания величины давления составляет 1%. Камера также была оборудована предохранительным клапаном и манометром для контроля давления. Верхний фланец камеры соединялся с фланцем, к которому был прикреплен зонд для отбора пробы из пламени.

Потоки компонентов газовой смеси задавались регуляторами расхода газа (Bronkhorst). Значения линейной скорости свежей смеси на поверхности горелки при различных давлениях подбирались так, чтобы визуально пламя было плоским и стабильным, а значения температуры в конечной зоне были максимально близкими друг к другу в пламенах разного стехиометрического состава. Это позволяет более точно проанализировать влияние давления и стехиометрии на структуру пламен, поскольку в таком случае эффект влияния температуры на структуру пламен оказывается незначительным.

Для отбора пробы из пламени использовался кварцевый зонд (внутренний угол раствора  $40^\circ$  и диаметр отверстия на кончике – 0,04 мм). Толщина стенок возле кончика зонда составляла 0,08 мм. Такие размеры позволяют уменьшить тепловые и аэродинамические возмущения, вносимые зондом в пламя. Отобранная зондом проба газа в виде молекулярного пучка проходит через скиммер, модулятор и коллиматор и поступает в ионный источник квадрупольного масс-спектрометра. Использование системы мягкой ионизации электронным ударом позволяет минимизировать эффект фрагментации ионов для большинства измеряемых пиков. Энергия ионизирующих электронов выбиралась отдельно для каждого вещества. Разброс значений энергии ионизирующих электронов составляет  $\pm 0,25$ эВ.

В рамках данной работы были измерены профили концентрации следующих соединений:  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ .

Для того, чтобы для соединения  $i$  пересчитать интенсивность сигнала в масс-спектре ( $I_i$ ) в мольную долю соединения ( $X_i$ ), использовались зависящие от энергии ионизирующих электронов калибровочные коэффициенты, нормированные на коэффициент чувствительно-

сти по аргону ( $S/S_{Ar}$ ). Таким образом:  $I_i/I_{Ar} = S_i/S_{Ar} * X_i/X_{Ar}$ . Поскольку в изучаемых смесях доля аргона достаточно велика, она считается постоянной.

Калибровочные коэффициенты для таких соединений, как  $H_2$ ,  $NH_3$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $NO$  и  $N_2O$  были получены при помощи прямых калибровок с использованием газовых смесей известного состава. Калибровочный коэффициент для  $H_2O$  был получен из уравнения материального баланса для атома O. Для  $NO_2$  расчет коэффициентов чувствительности осуществлялся при помощи метода отношений сечений ионизации. Значения сечения ионизации  $NO_2$  было взято из базы данных NIST<sup>1</sup>.

Точность изменения концентрации реагентов и основных продуктов горения составляет  $\pm 20\%$  от величины их максимальной концентрации в пламени. Для  $N_2O$  и  $NO_2$  точность измерений составляет  $\pm 50\%$ .

Профили температуры измерялись тонкими термопарами S-типа (Pt/Pt + 10%Rh), изготовленные из проволоки диаметром 30  $\mu m$ . Спай термопары находился на фиксированном расстоянии 0,2 мм от кончика зонда. Для предотвращения протекания каталитических реакций на поверхности термопар они были покрыты тонким слоем  $SiO_2$ . Детальное описание конструкции термопары и процедуры измерения температуры приведены в работах [27].

Чтобы учесть влияние зонда на пламя, а именно эффект газодинамических возмущений, экспериментальные профили веществ были сдвинуты в направлении поверхности горелки [23]. Для каждого пламени величина сдвига бралась одинаковой для всех веществ. В данной работе величина сдвига была равна  $\sim 0,2$  мм.

## Моделирование

Моделирование структуры пламен осуществлялось при помощи подпрограммы PREMIX из программного пакета CHEMKIN [28]. Величины параметров GRAD и CURV задавались равными 0,05. GRAD – это параметр расчетной сетки, который отвечает за количество точек в области с высоким градиентом. Меньшие значения этого параметра приводят к использованию большего количества точек сетки. CURV – параметр, отвечающий за количество точек сетки в области с высокой кривизной. Меньшие значения параметра CURV также приводят к использованию большего количества точек сетки. Таким образом, уменьшение параметров GRAD и CURV позволяет получить решение с большим количеством точек, и, соответственно, более гладкие расчетные кривые профилей мольных долей. При расчетах также учитывались эффекты мультикомпонентной диффузии, а также термодиффузии.

Для учета эффекта возмущений, вносимых пробоотборником, в качестве входных данных были использованы экспериментально измеренные профили температуры.

В данной работе были протестированы 4 детальных химико-кинетических механизма, взятых из литературы. В табл. 1 представлена основная информация об используемых механизмах:

Таблица 1

Химико-кинетические механизмы, используемые для моделирования структуры пламен  $NH_3/H_2/O_2/Ar$

Модель №	Число соединений	Число реакций	Год	Ссылка
Модель 1	151	1397	2018	[29]
Модель 2	59	356	2018	[30]
Модель 3	127	1207	2010	[31], [24]
Модель 4	38	263	2021	[18]

<sup>1</sup> <https://www.nist.gov/pml/electron-impact-cross-sections-ionization-and-excitation-database>

## Результаты

На рис. 1 представлены экспериментально измеренные профили температуры. В случае бедного пламени зона основных химических превращений составляет примерно 0,6–0,7 мм. Для стехиометрического пламени ширина зоны несколько увеличивается и составляет 0,7–0,8 мм. Богатое же пламя имеет ширину зоны равную 0,9 мм. Температура в конечной зоне для бедного пламени равна ~1800-1900 К. При этом для стехиометрического и богатого данная температура составляет ~1700-1800 К. Данные цифры говорят о том, что разница в значениях температуры в конечной зоне для изучаемых пламен составляет не более 100 К. Такое отличие в значении конечной температуры можно считать не очень существенным, что обосновывает возможность сравнения данных по структуре пламен смесей  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  с различными значениями  $\varphi$ , полученными в достаточно близких условиях.

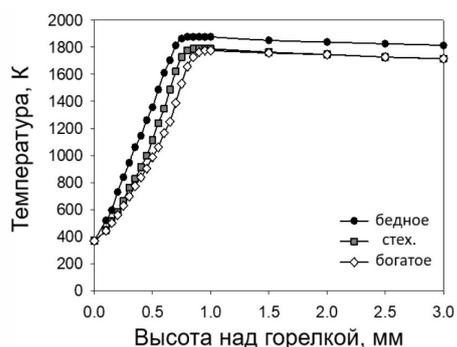


Рис. 1. Профили температуры для бедного, стехиометрического и богатого пламени  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  при давлении 4 атм

На рис. 2 представлены измеренные профили мольных долей компонентов топливной смеси ( $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$ ), а также рассчитанные с использованием четырех детальных химико-кинетических механизмов.

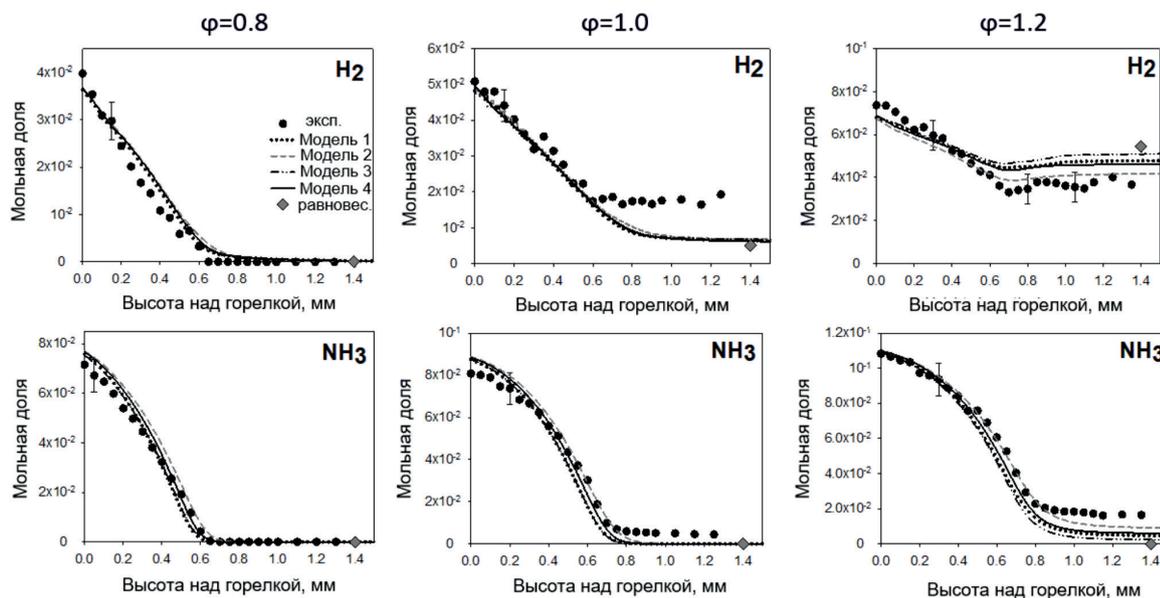


Рис. 2. Профили мольных долей  $\text{H}_2$  и  $\text{NH}_3$  для бедного, стехиометрического и богатого пламени  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  при давлении 4 атм

Сравнение экспериментальных и численных данных для профилей концентрации  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2$  показывает, что в целом использованные механизмы хорошо описывают результаты измерений. Однако нужно обратить внимание на тот факт, что Модель 2, как и в случае пламен

при атмосферном давлении [21], предсказывает несколько более широкую зону расходования аммиака, чем это наблюдается в эксперименте. Приведенные экспериментальные и численные данные показывают, что в случае бедного пламени как аммиак, так и водород в зоне конечных продуктов расходуются полностью. В случае же стехиометрических условий аммиак расходуется также полностью, что видно из экспериментальных (с учетом ошибки эксперимента) и численных данных. В то же время некоторое остаточное количество водорода присутствует в зоне конечных продуктов. Сравнение экспериментальных и численных данных показывает, что в эксперименте остается несколько больше водорода, чем предсказывают использованные модели. Однако эта разница не очень существенная. Как было показано в работе [21], в кинетических схемах существуют реакции, описывающие образование водорода из молекулы аммиака. В случае же богатого пламени в зоне конечных продуктов присутствует небольшое количество аммиака, что наблюдается как для экспериментальных, так и для численных данных. Что касается водорода, то на его профиле присутствует небольшой перегиб. Кроме того, переход от  $\varphi = 1,0$  к  $\varphi = 1,2$  приводит к тому, что мольная доля водорода в зоне конечных продуктов увеличивается примерно в 2–4 раза.

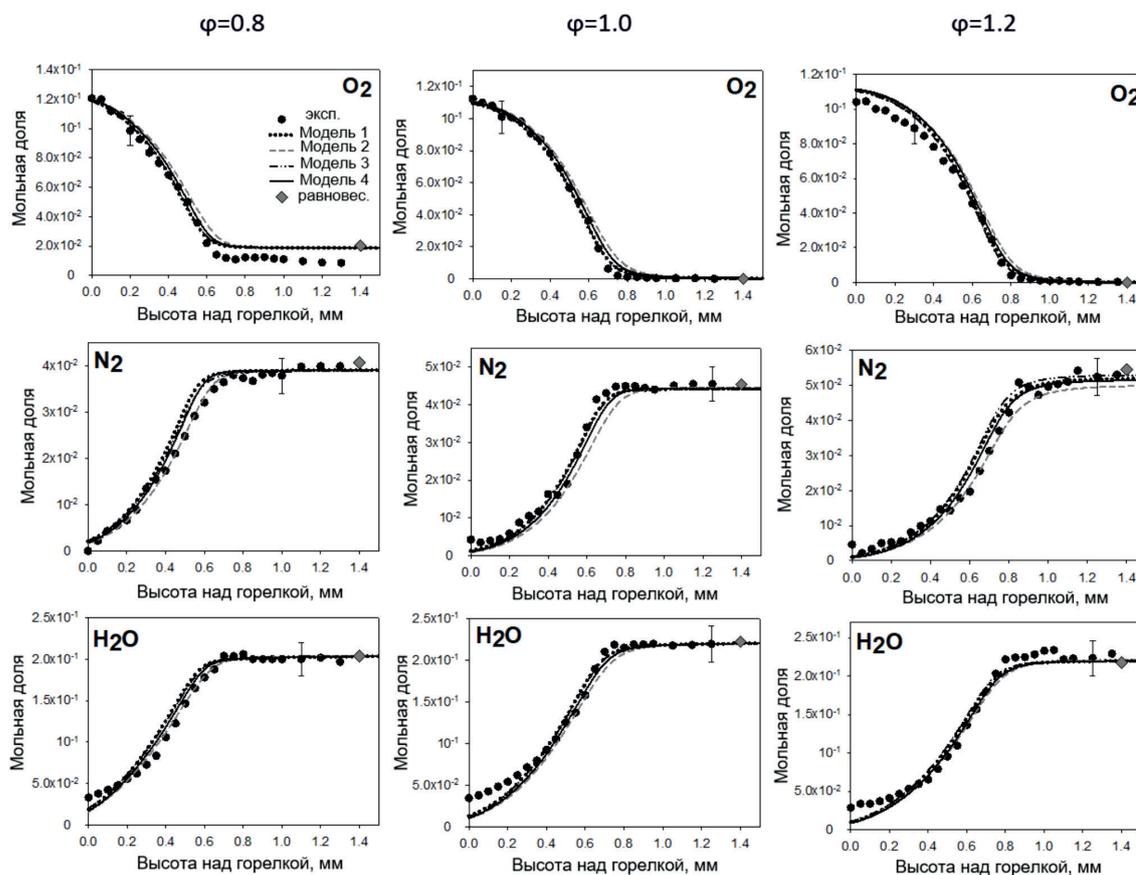


Рис. 3. Профили мольных долей  $O_2$ ,  $N_2$  и  $H_2O$  для бедного, стехиометрического и богатого пламени  $NH_3/H_2/O_2/Ar$  при давлении 4 атм

На рис. 3 представлены экспериментальные и численные профили мольных долей  $O_2$  и основных продуктов окисления, таких как  $H_2O$  и  $N_2$  в пламени  $NH_3/H_2/O_2/Ar$  при 4 атм. Из приведенных графиков видно, что экспериментальные и численные данные хорошо согласуются между собой. В случае бедного пламени видно, что  $O_2$  остается в зоне конечных продуктов, тогда как в случае стехиометрического и богатого пламен, как и ожидается, кислород практически полностью отсутствует в зоне конечных продуктов. Что касается профиля концентрации

$N_2$ , то при увеличении коэффициента избытка топлива можно увидеть незначительное увеличение концентрации молекулярного азота в зоне конечных продуктов. Так, в случае бедного пламени концентрация  $N_2$  составляет  $\sim 4 \cdot 10^{-2}$ , в случае стехиометрического –  $\sim 4,5 \cdot 10^{-2}$ , а в случае богатого –  $\sim 5 \cdot 10^{-2}$ . Это происходит потому, что по мере увеличения коэффициента избытка топлива уменьшается количество доступного кислорода и увеличивается количество доступного аммиака, который является основным источником  $N_2$ . Что же касается профиля концентрации воды, нужно отметить, что изменение коэффициента избытка топлива имеет слабо выраженный эффект на мольную долю воды в конченной зоне, которая равна  $\sim 2 \cdot 10^{-1}$ .

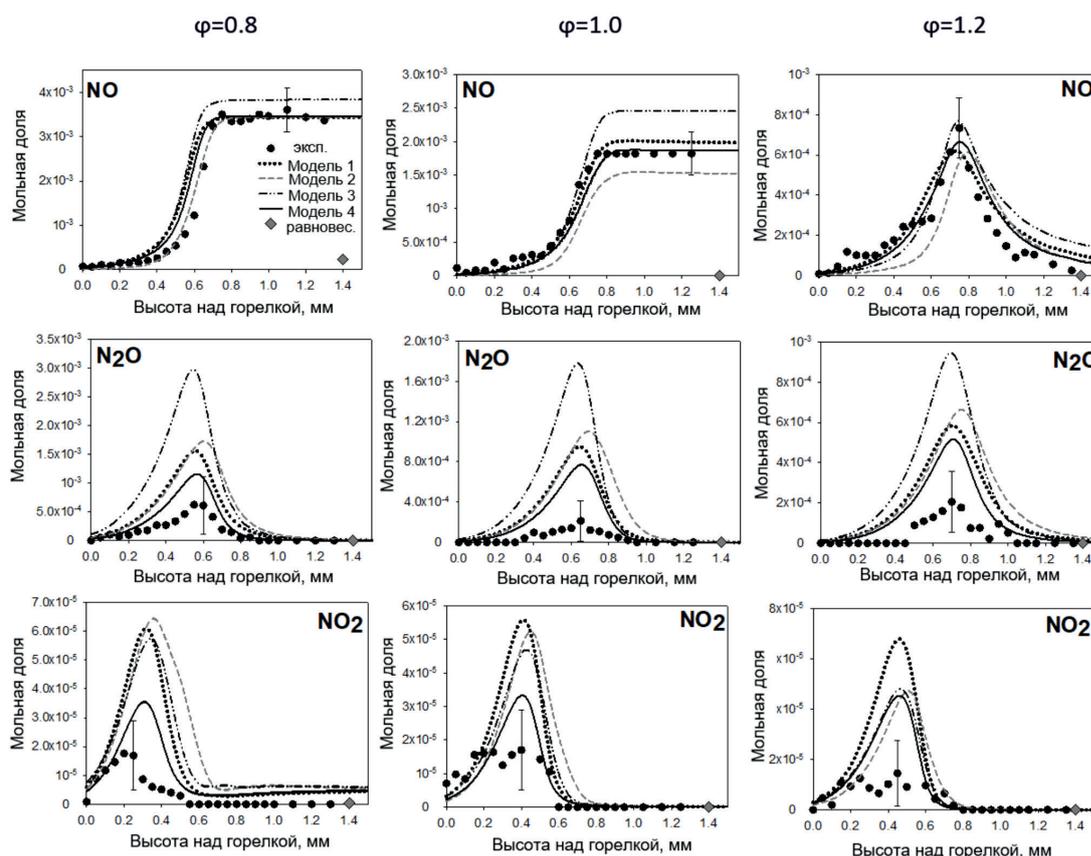


Рис. 4. Профили мольных долей NO,  $N_2O$  и  $NO_2$  для бедного, стехиометрического и богатого пламени  $NH_3/H_2/O_2/Ar$  при давлении 4 атм

На рис. 4 представлены измеренные и рассчитанные профили концентраций NO,  $N_2O$  и  $NO_2$ , зарегистрированные в пламенах смесей  $NH_3/H_2/O_2/Ar$ .

Как было показано в работе [21], основным оксидом азота, который присутствует в заметной концентрации в зоне конечных продуктов горения, является NO. Аналогичная тенденция наблюдается и при повышении давления до 4-х атмосфер. В случае бедной смеси наблюдается хорошее согласие экспериментальных и численных данных. То же самое наблюдается и для случая стехиометрической смеси, хотя нужно отметить тот факт, что Модель 3 предсказывает несколько более высокую концентрацию NO в конечной зоне, чем это наблюдается в эксперименте. Что касается случая богатой смеси, то здесь наблюдается хорошее согласие экспериментальных и численных данных в плане описания формы профиля концентрации и положения максимума. В данном случае, согласно Модели 2, положение максимума концентрации NO оказывается несколько дальше, чем это наблюдается в эксперименте. Также нужно отметить, что все модели предсказывают практически одинаковое значение пиковой концентрации NO.

В случае  $N_2O$  для всех трех пламен наблюдается примерно одинаковая тенденция в плане согласия экспериментальных и численных данных. Все использованные механизмы адекватно предсказывают форму профиля и положение максимума концентрации. При этом положение максимальной мольной доли  $N_2O$ , полученное при помощи Модели 2, оказывается несколько дальше от поверхности горелки. Модель 3 предсказывает значение пиковой концентрации в  $\sim 1,5-2$  раза выше, чем это наблюдается для других моделей. Что касается концентрации  $N_2O$  в конечной зоне, то, как и в работе [21], она оказывается незначительной  $\sim 10^{-7}$ . В случае  $NO_2$  все использованные механизмы адекватно описывают как форму профиля мольной доли, так и положение максимума. Модель 2 предсказывает положение максимальной мольной доли на большем расстоянии, чем это наблюдается для других Моделей. В зоне конечных продуктов концентрация  $NO_2$  равна  $\sim 10^{-6}$  в случае бедного пламени, а в случае стехиометрического и богатого  $\sim 10^{-8}$  и  $\sim 10^{-12}$ , соответственно.

### Анализ образования оксидов азота при горении смеси $NH_3/H_2/O_2/Ar$

Как известно, одной из проблем потенциального использования аммиака в качестве топлива является наличие атома азота в его молекуле. Связанный азот неизбежно приводит к увеличению концентрации оксидов азота в выбросах. Поэтому с практической точки зрения необходимо выбирать оптимальный режим горения, который позволил бы снизить концентрацию данных веществ в конечных продуктах. В данном разделе приведен анализ влияния изменения коэффициента избытка топлива, а также анализ влияния давления на концентрацию оксидов азота в конечных продуктах горения и максимальной его концентрации в зоне окисления  $NH_3$ .

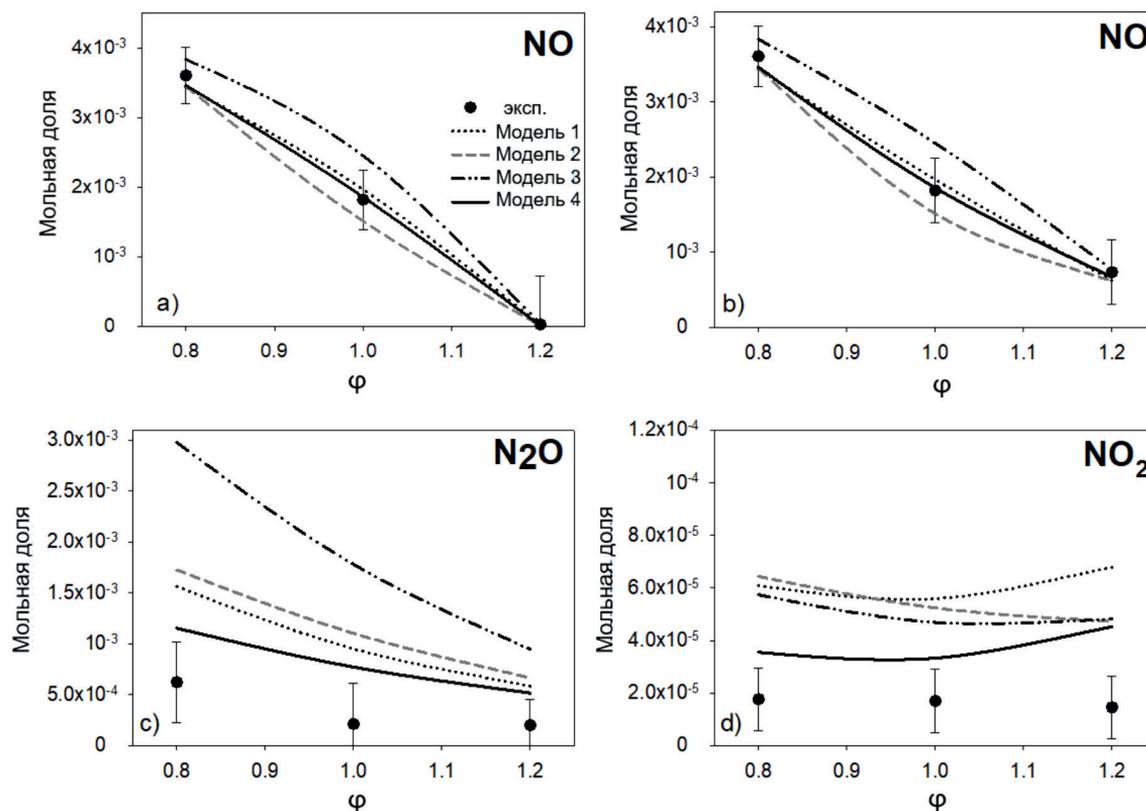


Рис. 5. Экспериментальные и численные значения концентрации NO в конечной зоне (а), а также пиковой концентрации NO (б),  $N_2O$  (с) и  $NO_2$  (д) в пламени  $NH_3/H_2/O_2/Ar$  в зависимости от  $\phi$  при давлении 4 атм

На рис. 5 приведены экспериментальные и численные значения концентрации NO в конечной зоне, а также пиковой концентрации NO, N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub> в пламени NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar в зависимости от коэффициента избытка топлива.

Как можно видеть из приведенных данных, переход от  $\varphi = 0,8$  к  $\varphi = 1,0$  приводит к снижению концентрации NO в конечной зоне  $\sim$  в 1,8 раза (рис. 5, а). Дальнейшее же увеличение коэффициента избытка топлива до значения 1,2 приводит к тому, что концентрация NO в конечной зоне оказывается на уровне  $\approx 10^{-6}$ . Эта тенденция воспроизводится всеми моделями, за исключением того факта, что Модель 3 предсказывает несколько завышенную концентрацию NO в конечной зоне для стехиометрической смеси. Приведенные данные показывают, что с точки зрения сокращения концентрации NO в выбросах необходимо переходить к богатым смесям. Однако, согласно рис. 4, в случае богатой смеси, профиль мольной доли NO имеет пик. Поскольку в реальных двигателях и горелочных устройствах возможна «закалка» продуктов горения (соответствующих зоне основных химических реакций) при их контакте с относительно холодными стенками камеры сгорания, то необходимо уделять также внимание влиянию условий горения на максимальные концентрации ключевых соединений в пламенах. Поэтому необходимо проанализировать также влияние изменения коэффициента избытка топлива на пиковую концентрацию NO.

На рис. 5, б приведены экспериментальные и численные значения пиковой концентрации NO в зависимости от коэффициента избытка топлива в пламенах смесей NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar. Нужно отметить, что в случае бедной и стехиометрической смеси значение пиковой концентрации и концентрации NO в зоне конечных продуктов горения совпадают. Как и в случае данных для концентрации NO в конечной зоне, переход от  $\varphi = 0,8$  к  $\varphi = 1,0$  приводит к снижению концентрации NO  $\sim$  в 1,8 раза. Дальнейшее же увеличение коэффициента избытка топлива до значения 1,2 приводит к снижению пиковой концентрации NO  $\sim$  в 3,5 раза. Эта тенденция достаточно хорошо воспроизводится всеми моделями, за исключением того факта, что Модель 3 предсказывает несколько завышенную пиковую концентрацию NO для стехиометрической смеси. Приведенные данные показывают, что даже в случае анализа данных по пиковой концентрации NO, богатые смеси оказываются наиболее предпочтительными, поскольку пиковая концентрация NO оказывается всё равно ниже, чем в случае бедных и стехиометрических смесей.

Также в рамках данной работы были измерены профили концентрации N<sub>2</sub>O и NO<sub>2</sub>. Поскольку концентрация данных соединений в зоне конечных продуктов оказывается несущественной, в данном разделе представлен анализ влияния изменения коэффициента избытка топлива только на пиковую концентрацию данных веществ.

Из рис. 5, с видно, что согласно экспериментальным данным, переход от  $\varphi = 0,8$  к  $\varphi = 1,0$  приводит к снижению концентрации N<sub>2</sub>O примерно в 3 раза. Дальнейшее увеличение коэффициента избытка топлива имеет очень слабое влияние на значение пиковой концентрации N<sub>2</sub>O. Данная тенденция качественно воспроизводится всеми моделями. Однако нужно отметить, что кривая, полученная при помощи Моделей 1 и 2, имеет несколько больший наклон к горизонтальной оси, чем кривая, полученная при помощи Модели 4. В то же время кривая, полученная при помощи Модели 3, имеет ещё больший наклон к горизонтальной оси. Сравнение с экспериментальными данными показывает, что, принимая во внимание погрешность измерений, наилучшего согласия экспериментальных и численных данных удастся добиться при использовании Модели 4.

На рис. 5, д приведены экспериментальные и численные значения пиковой концентрации NO<sub>2</sub> в зависимости от коэффициента избытка топлива в пламенах NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>/Ar. Согласно Модели 1 переход от  $\varphi = 0,8$  к  $\varphi = 1,0$  практически не приводит к каким-либо изменениям пиковой концентрации NO<sub>2</sub>. При  $\varphi = 1,2$  наблюдается небольшое увеличение значения пиковой концентрации NO<sub>2</sub>. В случае Модели 4 наблюдается аналогичная тенденция, однако абсолютные значения пиковой концентрации NO<sub>2</sub> оказываются в  $\sim 1,5$  раза ниже. Что касается Моделей 2 и 3, то для них наблюдается противоположная тенденция. Так, для этих моделей наблю-

дается уменьшение концентрации  $\text{NO}_2$  при переходе от бедной к стехиометрической смеси. Переход же от стехиометрических условий к богатым имеет более слабый эффект. Для данного соединения сложно говорить о количественном согласии экспериментальных и численных данных, а также о воспроизведении тенденции изменения пиковой концентрации  $\text{NO}_2$  при изменении коэффициента избытка топлива. Как видно из эксперимента, пиковая концентрация  $\text{NO}_2$  имеет значение порядка  $10^{-5}$ , что близко к порогу чувствительности для установки, используемой в данной работе. Однако с учетом величины погрешности измерений, наиболее близкие к измеренным значениям пиковой концентрации  $\text{NO}_2$  получаются при использовании Модели 4.

### Выводы

1. Получены новые экспериментальные данные по структуре пламен смесей аммиак/водород/кислород/аргон различной стехиометрии при давлении 4 атм.
2. Установлено, что среди протестированных механизмов Модель 4 обеспечивает наилучшее согласие экспериментальных и численных данных.
3. Показано, что основными азотсодержащими соединениями, присутствующими в конечной зоне пламени являются  $\text{N}_2$  и  $\text{NO}$ , в то время как концентрация  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  оказывается довольно низкой.
4. Переход к богатому пламени ( $\varphi = 1,2$ ) позволяет снизить концентрацию  $\text{NO}$  в конечной зоне пламени, а также пиковую концентрацию  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{NO}_2$  в основной зоне химических превращений.

### Список литературы / References

1. **Chen J., Fei Y., Wan Z.** The Relationship between the Development of Global Maritime Fleets and GHG Emission from Shipping. *J. Environ. Manage.*, 2019, vol. 242, p. 31–39.
2. **Kojima, Y.** Hydrogen Storage Materials for Hydrogen and Energy Carriers. *Int. J. Hydrog. Energy.*, 2019, vol 44(33), p. 18179–18192.
3. **Morlanés N., Katikaneni S. P., Paglieri S. N., Harale A., Solami B., Sarathy S. M., Gascon J.** A Technological Roadmap to the Ammonia Energy Economy: Current State and Missing Technologies. *Chem. Eng. J.*, 2021, vol. 408, p. 127310.
4. **Service R.** Liquid Sunshine. *Science*, 2018, vol. 361, p. 120–123.
5. **Takizawa K., Takahashi A., Tokuhashi K., Kondo S., Sekiya A.** Burning Velocity Measurements of Nitrogen-Containing Compounds. *J. Hazard. Mater.*, 2008, vol. 155(1), p. 144–152.
6. **Hayakawa A., Goto T., Mimoto R., Arakawa Y., Kudo T., Kobayashi H.** Laminar Burning Velocity and Markstein Length of Ammonia/Air Premixed Flames at Various Pressures. *Fuel*, 2015, vol. 159, p. 98–106.
7. **Lee J. H., Kim J. H., Park J. H., Kwon O. C.** Studies on Properties of Laminar Premixed Hydrogen-Added Ammonia/Air Flames for Hydrogen Production. *Int. J. Hydrog. Energy.*, 2010, vol. 35(3), p. 1054–1064.
8. **Ichikawa A., Hayakawa A., Kitagawa Y., Somarathne K. D. K. A., Kudo T., Kobayashi H.** Laminar Burning Velocity and Markstein Length of Ammonia/Hydrogen/Air Premixed Flames at Elevated Pressures. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2015, vol. 40 (30), p. 9570–9578.
9. **da Rocha R. C., Costa M., Bai X.-S.** Chemical Kinetic Modelling of Ammonia/Hydrogen/Air Ignition, Premixed Flame Propagation and NO Emission. *Fuel*, 2019, vol. 246, p. 24–33.
10. **Han X., Wang Z., Costa M., Sun Z., He Y., Cen K.** Experimental and Kinetic Modeling Study of Laminar Burning Velocities of  $\text{NH}_3/\text{Air}$ ,  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Air}$ ,  $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{Air}$  and  $\text{NH}_3/\text{CH}_4/\text{Air}$  Premixed Flames. *Combust. Flame*, 2019, vol. 206, p. 214–226.
11. **Li J., Huang H., Kobayashi N., He Z., Nagai Y.** Study on Using Hydrogen and Ammonia as Fuels: Combustion Characteristics and  $\text{NO}_x$  Formation. *Int. J. Energy Res.*, 2014, vol. 38 (9), p. 1214–1223.

12. **Lee J.-B.; Lee S.-I.; Kwon O. C.** Effects of Ammonia Substitution on Hydrogen/Air Flame Propagation and Emissions. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2010, vol. 35, p. 11332–11341.
13. **Wang S., Wang Z., Elbaz A. M., Han X., He Y., Costa M., Konnov A. A., Roberts W. L.** Experimental Study and Kinetic Analysis of the Laminar Burning Velocity of  $\text{NH}_3/\text{Syngas}/\text{Air}$ ,  $\text{NH}_3/\text{CO}/\text{Air}$  and  $\text{NH}_3/\text{H}_2/\text{Air}$  Premixed Flames at Elevated Pressures. *Combust. Flame*, 2020, vol. 221, p. 270–287.
14. **Lhuillier C., Brequigny P., Lamoureux N., Contino F., Mounaïm-Rousselle C.** Experimental Investigation on Laminar Burning Velocities of Ammonia/Hydrogen/Air Mixtures at Elevated Temperatures. *Fuel*, 2020, vol. 263, p. 116653.
15. **Shu B., Vallabhuni S. K., He X., Issayev G., Moshhammer K., Farooq A., Fernandes R. X. A.** Shock Tube and Modeling Study on the Autoignition Properties of Ammonia at Intermediate Temperatures. *Proc. Combust. Inst.*, 2019, vol. 37(1), p. 205–211.
16. **Dai L., Gersen S., Glarborg P., Levinsky H., Mokhov A.** Experimental and Numerical Analysis of the Autoignition Behavior of  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  Mixtures at High Pressure. *Combust. Flame*, 2020, vol. 215, p. 134–144.
17. **Mathieu O., Petersen E. L.** Experimental and Modeling Study on the High-Temperature Oxidation of Ammonia and Related  $\text{NO}_x$  Chemistry. *Combust. Flame*, 2015, vol. 162 (3), p. 554–570.
18. **Zhang X., Moosakutty S. P., Rajan R. P., Younes M., Sarathy S. M.** Combustion Chemistry of Ammonia/Hydrogen Mixtures: Jet-Stirred Reactor Measurements and Comprehensive Kinetic Modeling. *Combust. Flame*, 2021, vol. 234, p. 111653.
19. **Osipova K. N., Zhang X., Sarathy S. M., Korobeinichev O. P., Shmakov A. G.** Ammonia and Ammonia/Hydrogen Blends Oxidation in a Jet-Stirred Reactor: Experimental and Numerical Study. *Fuel*, 2022, vol. 310, p. 122202.
20. **Duynslaegher C., Jeanmart H., Vandooren J.** Flame Structure Studies of Premixed Ammonia/Hydrogen/Oxygen/Argon Flames: Experimental and Numerical Investigation. *Proc. Combust. Inst.*, 2009, vol. 32 (1), p. 1277–1284.
21. **Osipova K. N., Korobeinichev O. P., Shmakov A. G.** Chemical Structure and Laminar Burning Velocity of Atmospheric Pressure Premixed Ammonia/Hydrogen Flames. *Int. J. Hydrog. Energy*, 2021, vol. 46 (80), p. 39942–39954.
22. **Dmitriev A. M., Osipova K. N., Knyazkov D. A., Gerasimov I. E., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** Comparative Analysis of the Chemical Structure of Ethyl Butanoate and Methyl Pentanoate Flames. *Combust. Explos. Shock Waves*, 2018, vol. 54 (2), p. 125–135.
23. **Gerasimov I. E., Knyazkov D. A., Yakimov S. A., Bolshova T. A., Shmakov A. G., Korobeinichev O. P.** Structure of Atmospheric-Pressure Fuel-Rich Premixed Ethylene Flame with and without Ethanol. *Combust. Flame*, 2012, vol. 159 (5), p. 1840–1850.
24. **Shmakov A. G., Korobeinichev O. P., Rybitskaya I. V., Chernov A. A., Knyazkov D. A., Bolshova T. A., Konnov A. A.** Formation and Consumption of  $\text{NO}$  in  $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{N}_2$  Flames Doped with  $\text{NO}$  or  $\text{NH}_3$  at Atmospheric Pressure. *Combust. Flame*, 2010, vol. 157(3), p. 556–565.
25. **Korobeinichev O. P., Shvartsberg V. M., Shmakov A. G., Knyazkov D. A., Rybitskaya I. V.** Inhibition of Atmospheric Lean and Rich  $\text{CH}_4/\text{O}_2/\text{Ar}$  Flames by Phosphorus-Containing Compound. *Proc. Combust. Inst.*, 2007, vol. 31 (2), p. 2741–2748.
26. **Botha J. P., Spalding D. B., Egerton A. C.** The Laminar Flame Speed of Propane/Air Mixtures with Heat Extraction from the Flame. *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, 1954, vol. 225(1160), p. 71–96.
27. **Korobeinichev O. P., Ilyin S. B., Mokrushin V. V., Shmakov A. G.** Destruction Chemistry of Dimethyl Methylphosphonate in  $\text{H}_2/\text{O}_2/\text{Ar}$  Flame Studied by Molecular Beam Mass Spectrometry. *Combust. Sci. Technol.*, 1996, vol. 116–117 (1–6), p. 51–67.
28. **Kee R. J., Rupley F. M., Miller J. A.** Chemkin-II: a fortran chemical kinetics package for the analysis of gas-phase chemical kinetics. Livermore, CA (USA): Sandia National Labs., 1989.

29. **Glarborg P., Miller J. A., Ruscic B., Klippenstein S. J.** Modeling Nitrogen Chemistry in Combustion. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 2018, vol. 67, p. 31–68.
30. **Okafor E. C., Naito Y., Colson S., Ichikawa A., Kudo T., Hayakawa A., Kobayashi H.** Experimental and Numerical Study of the Laminar Burning Velocity of CH<sub>4</sub>–NH<sub>3</sub>–Air Premixed Flames. *Combust. Flame*, 2018, vol. 187, p. 185–198.
31. **Coppens F. H. V., De Ruyck J., Konnov A. A.** The Effects of Composition on Burning Velocity and Nitric Oxide Formation in Laminar Premixed Flames of CH<sub>4</sub> + H<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub>. *Combust. Flame*, 2007, vol. 149 (4), p. 409–417.

#### Сведения об авторах

**Осипова Ксения Николаевна**, аспирант, Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН (Новосибирск, Россия)

**Шмаков Андрей Геннадьевич**, доктор химических наук, заведующий лабораторией Кинетики процессов горения, Институт химической кинетики и горения им. В. В. Воеводского СО РАН (Новосибирск, Россия)

#### Information about the Authors

**Ksenia N. Osipova**, PhD student, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)

**Andrey G. Shmakov**, Doctor of Sciences in Chemistry, Head of the Laboratory of Kinetics of Combustion Processes, Voevodsky Institute of Chemical Kinetics and Combustion SB RAS (Novosibirsk, Russian Federation)

*Статья поступила в редакцию 03.03.2022;*

*одобрена после рецензирования 16.05.2022; принята к публикации 22.06.2022*

*The article was submitted 03.03.2022;*

*approved after reviewing 16.05.2022; accepted for publication 22.06.2022*