

ISSN 3105-7519 (print)

ISSN 3105-7527 (online)

# 新能源

## NEW ENERGY

2025年 第1卷 第1期 (双月刊)



QUEST PRESS LIMITED



QUEST PRESS



扫码阅读

# 新能源

编委会

主 编

何鹏涛

副主编

胡 静 朱振华 徐浩轩

郭艳萍 胡卫国 陈 昊

何秀兰 郭建军 郭鑫鹏

(以上排名不分先后顺序)

编委会助理

高丽娟

编辑出版

求索出版社有限公司

地址

澳门巴掌围斜巷19号7楼D

电话

00853-68819699

邮箱

QuestPress@hotmail.com

网站

xny.scionline2025.com

出版时间

2025年10月

# 新能源

New Energy

2025年 第1卷 第1期 (双月刊)

## 目 次

### ◆ 能源科技

小微型天然气制氢工艺与反应器技术研究进展

.....曾 龙, 李 雯 (1)

基于化学反应动力学的氨—氢混合无碳燃料燃烧爆炸机理研究.....顾 雪, 周爱莲 (8)

“双碳”目标下稀土改性光催化制氢路径

.....赵雯雨, 刘 峥 (19)

### ◆ 前沿科技

风资源精细化测量评估——测风塔塔影效应分析

.....杜 云, 夏宇航 (26)

光伏板下喷雾降温的热环境模拟.....林 阳 (30)

新型储水储能模式在引沅补资方案中的初步探索

.....杨卫国, 孙 凌 (35)

# 小微型天然气制氢工艺与反应器技术研究进展

曾 龙, 李 雯

中海石油气电集团技术研发中心, 北京, 100028

**摘 要:** 小微型天然气制氢是便捷获得小规模、低成本、高纯度氢源的重要技术。随着氢能和燃料电池的快速发展, 借助完善的天然气输配网络, 小微型天然气制氢有望在小规模交通、实验、发电、供热等多个领域广泛应用。为加强相关研究, 对全球小微型天然气制氢的工艺技术和反应器技术研究进展进行了梳理和分析, 针对应用最广泛的天然气蒸汽重整工艺介绍了低温低压蒸汽重整、小型自热重整2种工艺技术, 以及传统蒸汽重整反应器的小型化和对流换热型、板式及膜反应器3种颠覆式反应器技术, 认为小微型天然气制氢有利于推动分布式制氢和燃料电池分布式发电的应用, 虽然目前主要集中在传统技术的小型化, 但未来对反应器的颠覆性创新将有望成为主流。

**关键词:** 天然气制氢; 膜反应器; 板式反应器; 天然气蒸汽重整

## 0 引言

氢能已成为全球能源低碳化转型的重要方向之一, 在传统能源向可再生能源过渡中扮演着重要的枢纽角色, 在交通、发电、工业、建筑等领域助力深度脱碳<sup>[1-3]</sup>。氢气可以来自化石能源制氢, 也可来自可再生能源电解制氢, 欧美国家的天然气制氢占比超过90%, 在“绿氢”时代真正来临之前, 天然气制氢仍是中长期内氢气的主要来源<sup>[4-5]</sup>。

天然气基础设施网络完善, 是贴近用户的一次能源。基于天然气网络开展小型、灵活的制氢, 是促进氢能产业发展, 降低氢气储运成本和风险, 获取低碳、低成本氢源的重要途径之一<sup>[6]</sup>。小微型天然气制氢的规模一般为2~100m<sup>3</sup>/h, 需要高度集成空气换热、原料预热、脱盐水预热、水蒸气发生等模块, 紧凑度高, 技术开发难度大, 相比传统大型天然气制氢, 需要在工艺流程、反应器形式、催化剂、换热方式、控制等方面进行大量创新<sup>[7-9]</sup>。小微型天然气制氢不仅可以通过提纯和精制获得不同规格的高纯度氢气, 用于如实验室、测试、电子、光纤、交通等小规模高纯氢场景,

还可以耦合燃料电池为家庭、社区、商业、工业等用户进行热电联供, 具有发电效率高、静音、环保、美观等优势, 对电网和天然气管网起到双重削峰填谷作用, 是全球能源低碳化发展的方向之一<sup>[10]</sup>。

天然气重整制氢工艺包括蒸汽重整、部分氧化重整、自热重整和等离子体重重整等。天然气蒸汽重整是成熟的传统制氢方法, 广泛应用于合成氨、炼化等行业。反应器是天然气制氢技术的“心脏”, 是为整个系统提供热源及反应的核心部件。大型天然气制氢采用的重整反应器一般为列管式, 进口温度为450~650℃, 出口温度为700~950℃, 反应压力为2~3MPa。反应器中一部分天然气作为燃料燃烧, 为重整反应供热, 燃烧的热量约50%被辐射传至反应管内进入反应体系, 另外50%随着烟气离开重整反应炉, 用于预热和副产蒸汽。基于传统天然气蒸汽重整反应器的制氢成本对制氢规模非常敏感, 随着制氢规模的降低, 氢气成本呈指数上升, 比如, 50m<sup>3</sup>/h制氢规模的氢气成本分别为100m<sup>3</sup>/h、500m<sup>3</sup>/h、1000m<sup>3</sup>/h的1倍、4倍、6倍<sup>[11]</sup>。如果制氢规模仅2~100m<sup>3</sup>/

h, 传统列管式天然气重整制氢反应器的小规模制氢成本非常高, 实现小型化的挑战较大, 需要对反应器结构进行颠覆性创新。

目前, 小型化蒸汽重整反应器主要包括传统列管式反应器、换热型反应器、板式反应器、微通道反应器、膜反应器等。国际上应用的反应器主要有Hygear公司的TCR热化学重整反应器、Helbio公司的HIWAR热集成壁重整反应器、H<sub>2</sub>-Onsite公司的膜重整反应器、OsakaGas和ZTEK公司的板式重整反应器等。中国在该领域发展较晚, 目前已有一些厂家开展样机测试。小微型天然气制氢技术的创新主要集中在工艺和反应器结构两个方面, 且相互交叉。工艺需要甄选适合于小型化、高紧凑度的技术, 创新路线包括低温低压重整工艺和自热重整工艺。反应器结构决定了设备的集成度、效率和应用场景, 反应器结构的创新突破方向在于对传统列管式反应器进行改进设计或采用新型反应器型式, 使其具有更好的传热效果、更紧凑的结构。

## 1 小微型天然气制氢工艺技术研究进展

### 1.1 低温低压天然气蒸汽重整制氢工艺技术

天然气蒸汽重整制氢是体积增大的吸热反应过程。一定范围内降低操作压力能够促进反应向生成更多氢气方向转化<sup>[12-13]</sup>, 但是降压会造成反应温度降低, 从而会降低反应效率, 因此需要在

压力和温度范围中甄选出合适的组合, 既能保证催化剂能够顺利起活, 又能使反应效率在催化剂的可再生范围内, 适合于小微型制氢的应用场景。

低温低压蒸汽重整工艺流程如图1所示。天然气经过换热和脱硫后, 与水蒸气混合, 在接近常压(0.15MPa)、约400℃的条件下进入重整反应器。在催化剂作用下, 在约600℃发生蒸汽重整, 出口合成气经过换热、水分离后, 经压缩机增压至约0.8MPa后进入变压吸附(PSA)单元把氢气提纯至99.99%以上。

低温低压蒸汽重整能够大幅度降低对反应器材质的要求, 反应器不再需要昂贵的耐高温合金。除此之外, 由于低压低温能够加深天然气重整反应程度, 在重整工段就能把CO基本完全转化, 可以省去传统蒸汽重整工艺中的CO变换单元, 节省时间和成本。该技术路线所需的水碳比相比传统重整工艺也大幅下降, 降低了对蒸汽的需求量, 避免大量水蒸气对热量的浪费, 同时使用PSA弛放气作为燃料气便能实现热量平衡, 不再需要将原料天然气作为补充燃料, 单位产品的原料消耗下降至 $0.38\text{m}^3\text{CH}_4/\text{m}^3\text{H}_2$ <sup>[14]</sup>, 相比传统重整技术节约原料约5%~22%。低温低压天然气蒸汽重整工艺技术对催化剂的要求比较高, 催化剂需要保持在低温状态下的活性和选择性, 目前该技术还处于实验室研究阶段。

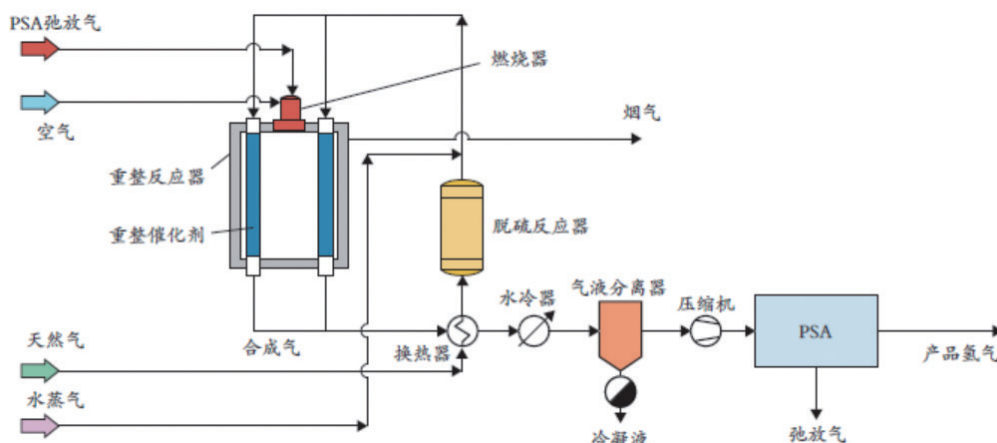


图1 低温低压蒸汽重整工艺流程示意<sup>[14]</sup>

## 1.2 小型天然气自热重整制氢工艺技术

天然气自热重整制氢综合了蒸汽重整和部分氧化重整两种技术路线的优点，耦合了强吸热的蒸汽重整转化反应和强放热的部分氧化反应，实现体系自供热和热量平衡，降低能耗且简化了工艺流程<sup>[15-16]</sup>。典型的小型自热重整反应器由燃烧器、燃烧室、反应室组成（见图2）。

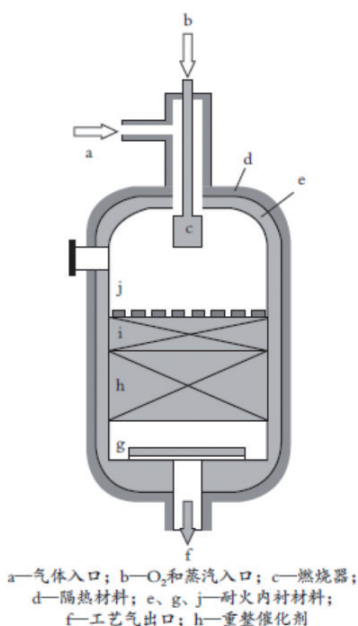


图2 典型小型天然气自热重整反应器结构示意图

燃烧器通过喷嘴燃烧，当火焰温度达1500℃以上时，通过辐射和热气再循环尽量降低从火焰中心到燃烧器的热传递，以避免金属温度过高，维持安全操作、保障设备寿命。天然气和高温烟气的混合气体直接通过催化剂床层，先经过高温重整催化剂预转化，再经过中温重整催化剂深度转化。

希腊帕特雷大学研究开发了一种热集成壁式的小型自热重整反应器（见图3）<sup>[17]</sup>，反应器主体为高导热率的无孔陶瓷管，分为内部的热电偶套管和外部的陶瓷管双层结构。在管的内表面和外表面上沉积或固定涂覆有金属催化剂薄膜，催化剂类型可以根据需要灵活选择。内表面负载铂或铑等对燃烧具有高活性的金属催化剂，外表面负载如镍等对重整具有高活性的金属催化剂。天然气与一定比例的氧气或空气混合均匀后进入内管，

先在催化剂作用下发生甲烷催化燃烧反应并释放大热量，热量迅速穿过管壁向发生吸热重整反应的外表面传递，再在重整催化剂作用下发生重整化学反应。通过这种方式可以控制燃烧区的温度、平衡重整区的温度。产品气离开反应器前，会进一步用于预热原料气。

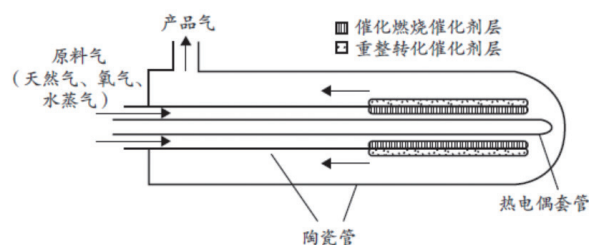


图3 热集成壁式的小型自热重整反应器结构示意图

适合于小型化的天然气自热重整工艺技术较之传统天然气制氢开发难度大，需要在耐高温催化剂选择、负荷变化灵活性、快速启动、反应器结构及耐高温材料等方面进行创新，在系统热量平衡设计方面考虑PSA解吸气的处理。目前仅有东京瓦斯株式会社（简称东京燃气）、大阪燃气化学有限公司（简称大阪燃气）等少数几家公司拥有商业化的小微型制氢规模的天然气自热重整技术。

## 2 小微型天然气制氢反应器研究进展

目前全球小微型天然气制氢的创新主要体现在反应器上，既有对传统天然气制氢反应器的小型化设计，也有对结构形式的颠覆性创新，包括对流换热型反应器、板式反应器、膜反应器型等<sup>[18-19]</sup>。

### 2.1 传统天然气制氢反应器的小型化

传统天然气制氢反应器多采用立式方箱结构，原料气从炉顶通过进气集合管进入上猪尾管，然后由上猪尾管进入转化管内，转化管内装填催化剂，经催化反应后再通过下猪尾管进入热壁管，最后进入下集气管汇合后进入后续工序<sup>[20-21]</sup>。此类结构一般用于1000m<sup>3</sup>/h制氢规模以上的制氢装置，占地较大，需要现场制作，施工周期一般在6个月以上，不适合于制氢规模小、紧凑度要求高、

工厂预制与撬块集成再运输至现场的要求。通过对反应器结构、燃烧器、烟气通道、换热等进行创新能够实现传统天然气制氢反应器的小型化，也是解决小型天然气制氢反应器装备的可选项之一，尤其适用于制氢规模大于50m<sup>3</sup>/h的小型天然气制氢场景。目前国内外小型撬装天然气制氢装置厂商大部分选择采用传统天然气制氢反应器小型化路线，在相对成熟的反应炉技术上延伸创新。

如中海石油气电集团有限责任公司与西南化工研究设计院有限公司合作开发的小型天然气制氢转化炉（见图4），采用了刺刀式中心测温管的天然气制氢圆筒型反应器，通过刺刀式炉管的结构增加了混合气的换热面积，在紧凑的空间内提升了换热效率。通过测温管的设置能够确保整个转化炉的转化反应能够有效进行，提高转化效率，提高氢气产出量，并且可有效节约场地占用空间，节约现场的施工时间。

该反应器适用于小于0.5MPa的低压原料气的应用场景，2021年首次在佛山明城综合能源站投入工程应用，实际运行转化率高、安全可靠。基于该反应器升级的第二代产品改为小型正方形，包括4~6组燃烧器，可适用于压力最低为2MPa的原料气，整体紧凑度更高，反应器高度降低至3.7m以下，更便于集装箱式撬装。

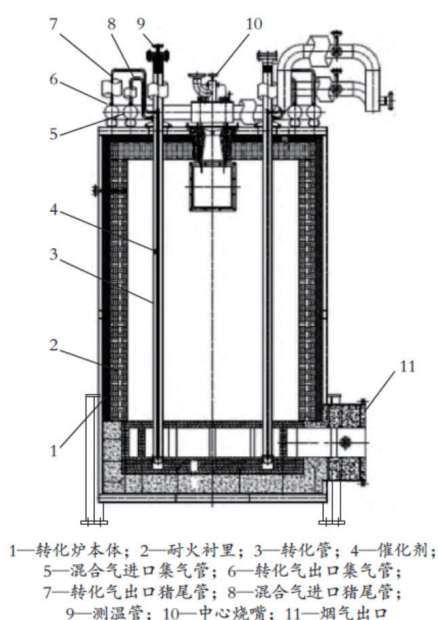


图4 天然气制氢转化炉结构示意图<sup>[22]</sup>

## 2.2 天然气制氢反应器结构的颠覆性创新

### 2.2.1 对流换热型天然气制氢反应器

对流换热型天然气制氢反应器又称热交换型重整反应器（HER），天然气催化重整转化是整个反应器的热量核心。反应器通过集成在一起的若干个同心环将反应器分为若干个功能区，为催化重整转化反应前的物料加热，并为催化重整转化反应后的物料降温，让冷热物料在紧凑的环形空间内进行高效对流换热。这种形式的反应器结构复杂、流场复杂，换热效果难以模拟计算，开发难度较大。开发出类似产品的厂家主要包括Topsoe（托普索）公司、巴拉德动力公司、山洋电机株式会社、Dais Analytic（德仕安）、NGL Energy Partners、Ida Tech、大阪燃气等公司。以拓普索HER天然气制氢反应器为例（见图5），加热至500~550℃的天然气和水蒸气混合气，水汽比为2.0~3.5，进入反应器后先通过位于外环的1级催化剂床层，再经过通道进入到2级催化剂床层，在催化剂作用下发生重整反应后，与原料气换热后从反应器顶部排出。燃烧器位于反应器底部，空气与燃料气混合后通过燃烧器燃烧，产生的高温烟气沿着通道分别与2级催化剂床层、1级催化剂床层换热后，在反应器右上方排出。

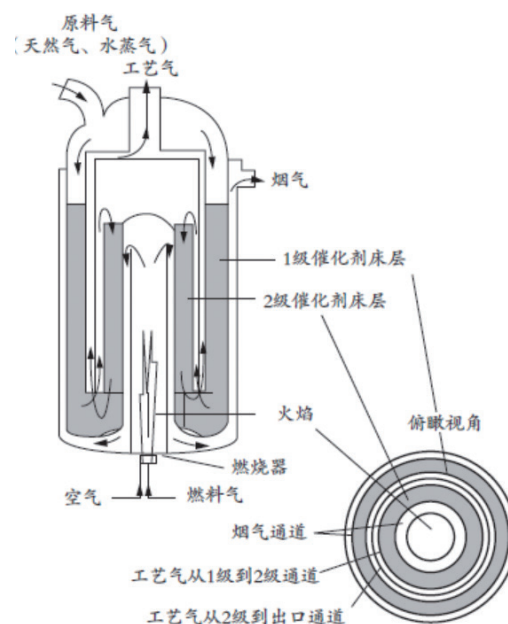


图5 拓普索HER天然气制氢反应器结构示意图

德国弗劳恩霍夫太阳能系统研究所已经将HER重整反应器(见图6)实现工业化应用。该反应器上部有一个换热器,用烟气加热天然气与水蒸气的混合气,在反应器中心混合气再与高温烟气进一步换热至400~500℃后分两部分进入重整反应段,重整转化温度约600℃,转化后的气体从侧口出反应器。供热采用了陶瓷辐射型燃烧器,实现天然气高效无焰燃烧,具有较高的热效率,且不出明火。反应器材质选择不锈钢,能在低温低压下运行,投资成本低。

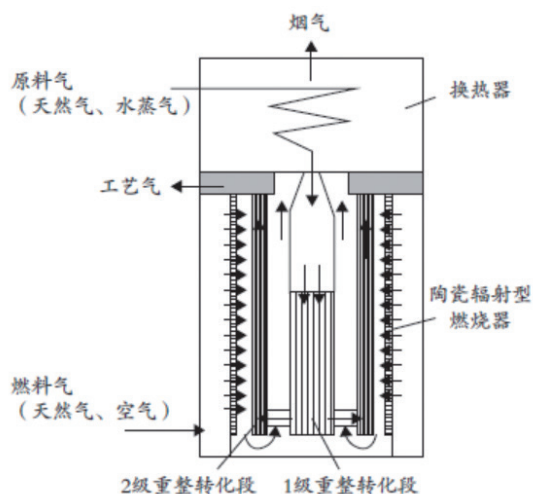


图6 HER重整反应器结构示意图<sup>[23]</sup>

这类同心圆式反应器结构既能将反应和换热进行物理分割,又能保障相邻通道之间的热量交换,设计时需要考虑相邻通道之间的换热关系,以及流场通道的畅通。然而这种结构也有明显的缺点,通道分割越精细,对反应器建造、催化剂更换以及发生泄漏等情况的维修维护带来的难度就越高。

### 2.2.2 板式天然气制氢反应器

典型的板式天然气制氢反应器(见图7)通过金属壁板将反应分隔为若干通道层,在板的一面涂覆重整催化剂,另一面涂覆燃烧催化剂,再把若干个重整反应器叠合堆积而成,包含重整反应单元、气道上密封组件和下密封组件,结构小巧紧凑,热量利用率高。燃料天然气与空气的混合气达到一定温度后进入催化燃烧通道,迅速在催化剂作用下转化并释放大量热量,通过壁板快速

传递到重整反应通道。原料天然气和水蒸气的混合气达到一定温度后进入催化重整反应通道,在催化剂作用下发生重整转化反应<sup>[24]</sup>,不同反应通道可以并联也可以串联,以提高转化率。板式天然气制氢反应器相比传统天然气重整反应器的传热效率提升了5%~8%,体积缩小50%以上,催化剂用量也大幅减少,还能够快速启动,且可以积木式堆叠,易于拆装,有利于标准化和自动化建造,降低建造成本<sup>[25]</sup>。

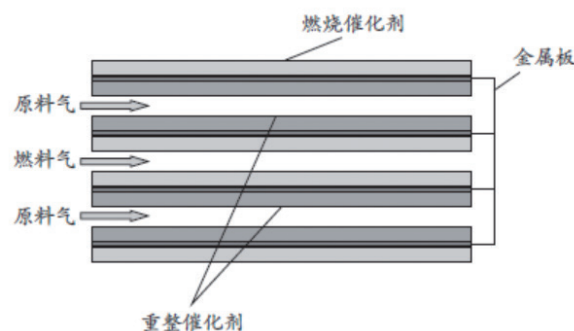


图7 典型板式天然气制氢反应器结构示意图

中国科学院大连化学物理研究所<sup>[26]</sup>研发了一种板式重整反应器(见图8),集气化、预热、氧化重整、催化燃烧于一体,利用重整腔和燃烧腔的相隔设置,使放热与吸热较好耦合,可提高传热效率和反应效率。该所研制的3kW板式重整反应器,尺寸为165mm×101mm×85mm(长×宽×高,下同),以甲醇为原料进行实验测试的转化率接近100%。

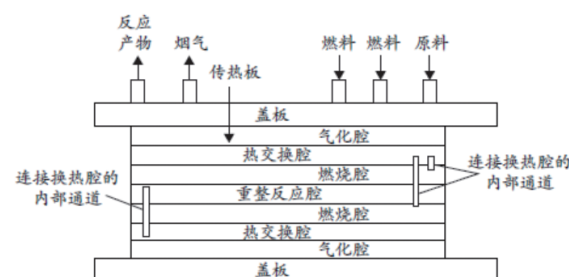


图8 中国科学院大连化学物理研究所研发的板式重整反应器结构示意图<sup>[26]</sup>

板式重整反应器也有一些缺点,如压降大、冷热流温差限制、密封性要求高、对催化剂涂覆的稳定性要求高、规模难以放大等,限制了其商业化大规模应用。目前国内外板式天然气重整反

应器的工业应用案例较少。

### 2.2.3 天然气制氢膜反应器

钯、铈等金属及其合金具有高透氢性和高温稳定性，非常适合于用作氢分离膜。以钯膜为例，在重整反应器的催化剂床中安装膜组件可以同时进行蒸汽重整反应和高效的氢气分离<sup>[27-28]</sup>（见图9）。氢气的分离能够促进重整转化反应平衡，在450~650℃下甲烷转化率可达90%~95%<sup>[29]</sup>。由于实现了天然气的深度转化和氢气的高效分离，可以省去后续的CO变换单元和氢气提纯单元，使天然气制氢工艺流程大幅简化，反应器体积比传统重整反应器小20%以上。分离氢气后的尾气中CO<sub>2</sub>纯度不低于90%，易于进行分离和捕获。膜反应器的氢气收率对压力变化不敏感，受膜的厚度、反应器长度、温度、传热等影响更大<sup>[30]</sup>。

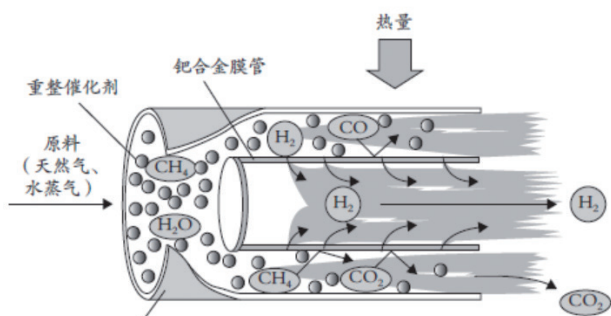


图9 天然气制氢膜反应器原理

东京燃气开发了一种40m<sup>3</sup>/h天然气制氢规模的固定床膜重整反应器，采用在矩形容器中填充多个反应管的结构，包含128根具有256个膜组件的反应管，每个反应管包含催化剂和两个膜组件。膜组件是尺寸为40mm×460mm×8mm的板式结构，由厚度小于20μm的钎-稀土合金薄膜和多孔结构载体组成（见图10）。该反应器操作压力0.9MPa、操作温度495~540℃下的重整转化效率高达85%，氢气纯度大于等于99.999%，已在加氢站中实际测试应用。该膜重整反应器包含隔热材料的尺寸仅1.20m×0.75m×1.35m，整个制氢装置尺寸为3.56m×2.56m×2.30m，占地仅为传统撬装天然气制氢装置的1/3，节省了大量空间，更加灵活轻便。

除了应用于固定床重整反应器外，钎膜也可

以用在流化床重整反应器中，避免固定床中可能出现的“热点”问题，进一步提升反应效率。目前膜重整反应器还需要解决膜的机械稳定性、抗中毒和成本等难题，还未能大规模商业化应用。

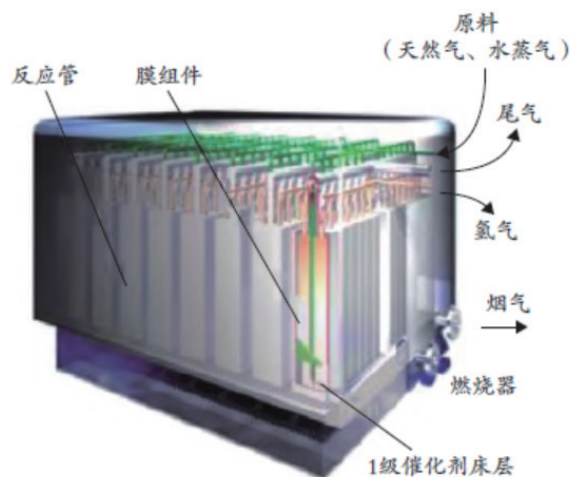


图10 东京燃气公司的重整反应器结构示意图

## 3 结束语

随着氢能和燃料电池的迅速发展，在交通、发电、供热等场景对小型制氢的市场需求越来越旺盛。相比使用甲醇、氨等原料的小型制氢技术路径，天然气制氢能够利用完善的天然气基础设施，在近用户端开展便捷高效的制氢，省去制氢原料的运输和储存，具备明显优势。2~100m<sup>3</sup>/h制氢规模的小微型天然气制氢的核心技术之一就是反应器。传统列管式天然气重整制氢反应器小规模制氢的成本非常高，实现小型化的挑战较大，需要对反应器结构进行颠覆性创新。

小微型天然气制氢技术的创新主要集中在工艺路线和反应器两个方面，且相互交叉。工艺路线的创新包括低温低压重整、自热重整等。反应器创新既有对传统天然气制氢反应器的小型化设计，也有对结构形式的颠覆性创新，包括对流换热型、板式、膜反应器型等。

目前国内对小微型天然气制氢技术和反应器的研究还相对薄弱，可商业化的产品较少，还需要大力开展攻关研究，积极推动示范应用。小微型天然气制氢反应器的技术突破和商业化突破会加速氢能在终端市场的应用，进一步拓宽氢能的

应用场景、降低氢气成本,推动中国氢能产业的发展。

### 参考文献

- [1] 李星国. 氢燃料燃气轮机与大规模氢能发电[J]. 自然杂志, 2023, 45(2): 113-118.
- [2] 刘畅, 林汉辰, 史陈芳达, 等. 中国氢燃料电池汽车市场发展现状及展望[J]. 南方能源建设, 2024, 11(2): 162-171.
- [3] 邹才能, 李建明, 张茜, 等. 氢能工业现状, 技术进展, 挑战及前景[J]. 天然气工业, 2022, 42(4): 1-20.
- [4] 邱一苇, 吉旭, 朱文聪, 等. 面向新能源规模化消纳的绿氢化工技术研究现状与关键支撑技术展望[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(18): 6934-6954.
- [5] 袁家海, 牟琪林, 许传博, 等. 基于系统动力学的中国绿氢产业发展政策仿真[J]. 中国人口·资源与环境, 2023, 33(6): 49-58.
- [6] 宋鹏飞, 张超, 肖立, 等. 站内小型橇装天然气制氢技术及安全设计[J]. 油气与新能源, 2023, 35(3): 48-53.
- [7] 侯建国, 高振, 宋鹏飞, 等. 一种适用于小微型家庭的燃气制氢集成反应装置及方法: 201710735925.4[P]. 2023-08-08[2024-04-15].
- [8] 魏宏成, 颜庭勇. 一种天然气制氢装置: 202122014833.1[P]. 2022-01-14[2024-04-15].
- [9] 梁严, 吴璇, 王军, 等. “双碳”背景下天然气制氢先进技术及应用场景[J]. 当代化工研究, 2023(16): 101-103.
- [10] 宋鹏飞, 张超, 肖立, 等. 我国站内小型橇装天然气制氢技术现状与发展趋势[J]. 低碳化学与化工, 2023, 48(1): 164-169.
- [11] FERREIRA-APARICIO P, BENITO M, SANZ J. New trends in reforming technologies: from hydrogen industrial plants to multi fuel microreformers[J]. Catalysis Reviews, 2005, 47(4): 491-588.
- [12] NIEVAMA, VILLAVERDEMM, MONZÓNA, et al. Steam-methane reforming at low temperature on nickel-based catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 235: 158-166.
- [13] SHING, YUNJ, YUS. Thermal design of methane steam reformer with low-temperature non-reactive heat source for high efficiency engine-hybrid stationary fuel cell system[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(21): 14697-14707.
- [14] 侯建国, 单彤文, 张超, 等. 小型橇装天然气制氢技术现状与发展趋势分析[J]. 天然气化工(C1化学与化工), 2021, 46(3): 1-6.
- [15] 陈玉民, 赵永椿, 张军营, 等. 甲烷自热重整制氢的热力学和动力学分析[J]. 燃料化学学报, 2011, 39(8): 633-641.
- [16] 王鹤臻, 张晶, 王娟, 等. 甲烷自热重整催化剂的研究进展[J]. 现代化工, 2021, 41(3): 53-87.
- [17] IOANNIDEST, VERYKIOS X E. Development of a novel heat-integrated wall reactor for the partial oxidation of methane to synthesis gas[J]. Catalysis Today, 2010, 46(2): 71-81.
- [18] CALOE, GIANNINIA, MONTELEONEG. Small stationary reformers for H<sub>2</sub> production from hydrocarbons[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(18): 9828-9835.
- [19] ZHANGY, WANGH, KISSICK, et al. Modeling and simulation of an integrated regenerative transcritical cycle with a small modular reactor[J]. Energy Conversion and Management, 2020, 225: 113278.
- [20] 雷晓健, 王元华, 张英, 等. 甲烷蒸汽重整制氢反应器的模拟与分析[J]. 天然气化工: C1化学与化工, 2017, 42(5): 67-78.
- [21] 孙杰, 孙春文, 李吉刚, 等. 甲烷水蒸气重整反应研究进展[J]. 中国工程科学, 2013, 15(2): 98-107.
- [22] 黄晓春, 宋鹏飞, 王良辉, 等. 一种采用中心测温管的天然气制氢转化炉: 216367897U[P]. 2022-04-26[2024-04-15].
- [23] HEINZELA, VOGELB, HUBNERP. Reforming of natural gas-hydrogen generation for small scale stationary fuel cell systems[J]. Power Sources, 2002, 105(2): 202-207.
- [24] 潘立卫, 王树东. 板式反应器中甲醇自热重整制氢的研究[J]. 燃料化学学报, 2004, 32(3): 362-367.
- [25] 黄媛, 王蔚国. 一种用于固体氧化物燃料电池的催化重整装置: 101494294[P]. 2011-09-14[2024-04-15].
- [26] 王树东, 潘立卫, 吴迪镛, 等. 可拆卸的板式重整制氢反应器: 1278926C[P]. 2006-10-11[2024-04-15].
- [27] MARCOBERARDINO G, BINOTTI M, MANZOLINI G, et al. Achievements of European projects on membrane reactor for hydrogen production[J]. Journal of Cleaner Production, 2017(161): 1442-1450.
- [28] 王宗宝, 孔繁华, 鲁玉莹, 等. 钯膜反应器制氢研究进展[J]. 工业催化, 2016, 24(4): 22-26.
- [29] ANGELOB, LUCAP. An experimental study of multi layered composite palladium membrane reactors for partial oxidation of methane to syngas[J]. Catalysis Today, 2001, 67(1/3): 55-64.
- [30] 吴成. 钯膜反应器中反应吸附强化甲烷水蒸气重整制氢的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2013.

# 基于化学反应动力学的氨 ——氨混合无碳燃料燃烧爆炸机理研究

顾 雪, 周爱莲

福州大学化工学院, 福建福州, 350108

**摘 要:** 碳中和背景下, 氨-氢混合无碳燃料备受关注, 但合成氨与氨分解制氢过程也存在着氨-氢混合燃爆的风险。目前对氨-氢燃烧爆炸详细机理的研究不够充分, 传统的详细机理十分复杂, 计算耗时过长。为了研究高压下氨-氢混合气体的燃烧爆炸特性, 使用零维均质模型(即不考虑空间分布且物理和化学性质均为均匀的简化模型), 采用带有误差传播的有向关系图(DRGP)法简化现有的氨-氢燃烧爆炸详细机理, 再通过敏感性分析得到基元反应较少的氨-氢燃烧爆炸简化机理。将简化机理与计算流体动力学(CFD)模型耦合, 开展管道内氨-氢燃烧数值模拟。结果表明, 简化机理在验证层流火焰速度和点火延迟时间等方面表现出良好的性能。在爆破压力为59.61atm和69.97atm下, 平均激波速度的相对误差低于1.4%, 精度较高; 且与简化机理耦合的CFD模型节约了计算资源。研究成果有助于推动氨-氢燃烧CFD模拟技术的发展, 可为氨-氢混合无碳燃料的燃烧过程及爆炸防控提供理论指导。

**关键词:** 氨氢燃烧; 化学动力学; 反应机理; 简化机理; 数值模拟; 爆炸

## 0 引言

氨( $\text{NH}_3$ )被认为是世界未来经济的重要资源, 其应用涉及能源行业、运输业、制冷业、农业以及其他行业<sup>[1]</sup>。氨成为国际低碳替代燃料的选择和可再生氢( $\text{H}_2$ )的载体<sup>[2]</sup>, 氢也被视为最有潜力的可替代燃料、无碳燃料<sup>[3]</sup>。Khatee等<sup>[4]</sup>得出氨-氢空气混合物具有稳定的火焰和较低的一氧化氮排放量, 具有作为燃料的巨大潜力, 但是氨、氢的能量密度均较高, 具有易泄漏、爆炸范围广(氢气的爆炸极限为4.1%~74.1%、氨气的爆炸极限为15.5%~27.7%)、点火能量低(其中氢气仅为0.017MJ)、火焰传播速度快等问题<sup>[5]</sup>, 所以氨在分解制氢等应用环节一旦遇到意外的点火源, 极易在有限的空间内产生爆炸, 进而导致严重的人员伤亡和损失<sup>[6]</sup>。

已有研究对氨-氢混合气体燃烧爆炸机理的研究较为有限<sup>[7-8]</sup>。早期描述氨燃烧化学的尝试主要集中在氮氧化物( $\text{NO}_x$ )的形成。受此启发, 一些学者<sup>[9-13]</sup>对包括氨-氢-氧和氨-氧在内的一组预混火焰进行了系统和详细的研究, 确定了自由基 $\cdot\text{NO}$ 和 $\cdot\text{NH}_2$ 与 $\cdot\text{N}$ 反应形成 $\text{N}_2$ 以及确定 $\cdot\text{NO}$

转化路径的重要性, 旨在开发与各种燃烧系统相关的可行氨-氢反应机理。

Zhu等<sup>[7]</sup>使用了详细的化学反应机理, 在充满氨-氢-氧的混合物的二维阻塞通道中模拟了火焰传播和从爆燃转变为爆轰的过程。Li等<sup>[14]</sup>研究了氨-氢-空气云爆炸特性, 并揭示了火焰行为和最大爆炸压力之间的相关性。Zhou等<sup>[15]</sup>证明了向氨-氧混合物中添加微量氢可以定性地将爆炸极限从单调情况改变为非单调情况, 并且爆炸极限图像具有多个转折点。Liu等<sup>[16]</sup>基于灵敏度和特征值分析方法, 研究氨-氢-氧混合物的爆炸极限特性, 并构建了高效的氨-氢爆炸极限预测机制。Liang等<sup>[17]</sup>研究氨-空气火焰特性和爆炸超压, 通过实验获得了火焰行为、层流燃烧速度和超压动力学等特征。

上述对氨-氢气体的研究, 均集中在氨-氢燃烧爆炸压力和爆炸极限体系, 得到的均为压力方面特性, 而关于燃烧爆炸机制的研究屈指可数, 造成采用数值模拟计算氨-氢系统燃烧爆炸过程消耗了大量计算资源, 无法高效指导氨-氢混合无碳燃料的燃烧过程及爆炸防控。为此, 优选出

目前已有的详细氨-氢燃烧机理, 利用带有误差传播的有向关系图 (DRGEP) 法与耦合误差传播和敏感性分析的直接关系图 (DRGEP SA) 法简化详细机理。将简化机理的点火延迟时间和层流火焰速度的模拟值与实验值相比较, 验证机理的可行性。进而将简化后化学反应机理与计算流体动力学 (CFD) 耦合, 开展燃烧过程的数值模拟研究。分析在特定爆破压力条件下, 简化机理和详细机理的平均激波速度, 以期完善对氨-氢混合气体燃烧爆炸机理的认识, 推进氨-氢燃烧模拟技术的发展。

## 1 化学反应动力学

### 1.1 反应机理优选

对多个氨-氢燃烧反应机理<sup>[18-24]</sup>与实验结果<sup>[25-29]</sup>进行对比研究, 以期优选出合适的反应机理 (见图1、图2)。在预测点火延迟时间方面, Song等<sup>[18]</sup>、Tian等<sup>[19]</sup>和Klippenstein等<sup>[21-22]</sup>的模型普遍低于实验值; Otomo等<sup>[24]</sup>和Dagaut等<sup>[20]</sup>的模拟值与实验值达到了良好的一致; Mathieu等<sup>[23]</sup>改进了Dagaut等<sup>[20]</sup>的模型, 通过增加关键的基本反应和调整反应速率常数, 优化了模型, 优化后的模型也能准确预测了点火延迟时间, 但在预测氨燃烧火焰速度方面明显高于实验值。在预测层流火焰速度方面, Otomo等<sup>[24]</sup>的模拟值与实验值十分吻合, 但其他机理均未能准确重现火焰速度的实验结果。因此只有Otomo等<sup>[24]</sup>的机理符合需求。

由图1和图2, 点火延迟时间和层流火焰速度在使用Otomo等<sup>[24]</sup>的机理得出的模拟值均与实验高度一致。并且Otomo等<sup>[24]</sup>基于Song等<sup>[18]</sup>的模型, 对氨氧化反应机制作出相应改进。在目前的模型 (Otomo机理) 中, 包括自由基 $\cdot\text{NH}_2$ 、 $\cdot\text{HNO}$ 和 $\cdot\text{N}_2\text{H}_2$ 的反应在改进模型中发挥了关键作用。在Otomo等<sup>[24]</sup>的研究中, 详细机理已被广泛用于实验验证<sup>[30-32]</sup>和模拟研究<sup>[32-34]</sup>, 所以本次研究基于Otomo等<sup>[24]</sup>的机理 (包含33种组分和213个基元反应), 对氨-氢燃烧的详细机理开展进一步简化

研究。

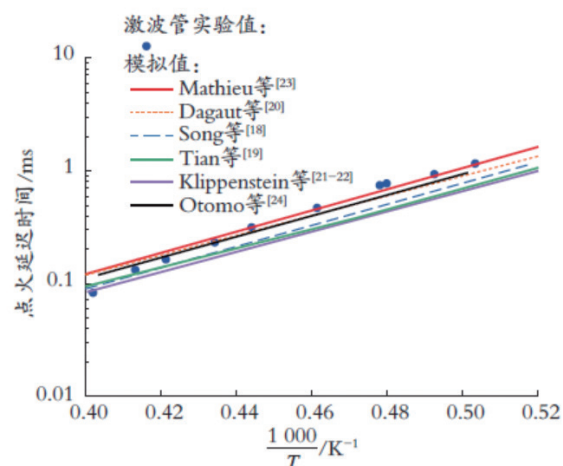


图1 大气压下激波管点火延迟时间实验值与各种机理模拟值的对比关系

注: 横坐标中 $r$ 为温度, 单位为K。采用 $\frac{1000}{T}$ 的表示方法是阿伦尼马斯方程的一个变形, 用于描述温度如何影响反应速率。

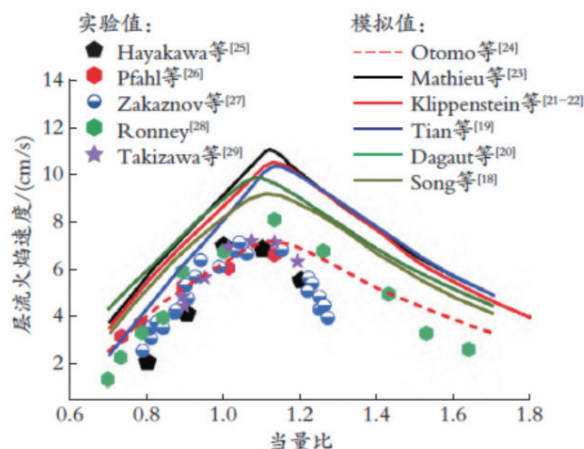


图2 不同当量比下层流火焰速度实验值与各种机理模拟值的对比关系 (初始压力为1atm)

在机理简化方法方面, Lu等<sup>[35]</sup>最初引入了有向关系图 (DRG) 法, 成功地将乙烯机理从70个物种和463个反应简化为33个物种和205个反应的简化机理。后续Zheng等<sup>[36]</sup>融合了误差传播策略, 提出了DRGEP版本。但这些方法仍有缺陷, 如DRG法在识别多余反应上存在短板, DRGEP法因线性耦合会产生误差。为改进上述问题, Niemeyer等<sup>[37]</sup>开创了结合误差传播和敏感性分析的DRGEP SA法, 将DRG法、DRGEP法、

DRGASA法、DRGEPESA法这4种简化方法应用于正庚烷的详细机理分析，对它们的有效性进行验证，在特定条件下（1atm、1000K、当量比为0.5~1.5）进行了实验。该复杂机理涉及561种化合物和2539个反应过程，误差限定在0.5%~40%。如图3所示，DRGEPESA法在整个误差范围内，能够形成更精简的骨架机理。特别是当误差范围超过20%后，化学反应的数量变化减小，这表明多余反应已被有效剔除，而进一步的剔除可能导致重大影响。DRGEPESA法因其在移除无效组分和反应时，更精准地保持了关键氧化反应，被认为是一种高效的方法<sup>[38-41]</sup>。因此，本研究采用DRGEPESA法来简化机理并实现包括对直接相互作用系数（DIC）的改进定义。这种改进是必要的，因为在涉及快速模式的长化学反应路径的情况下，原始定义存在缺陷<sup>[42]</sup>。DRGEP法利用DRG来描述反应系统中物种耦合的依赖关系，图4所示展示了DRG中物种之间的典型关系。箭头表示一种物种对另一种物种的依赖方向，宽度表示依赖的强度。因此，对于必须保留的物种A来说，可以看到物种A依赖于物种B，但物种B不依赖于物种A。此外，由于物种B和物种D紧密耦合，它们形成了物种A的依赖集{B, D}，必须保留以正确预测物种A。然而，物种C、E、F可以被消除，因为它们既不被物种A需要，也不被物种A的依赖集中的任何物种所需。此外，在紧密耦合的群体内，如{B, D}和{E, F}，物种应该被一起保留或一起消除。

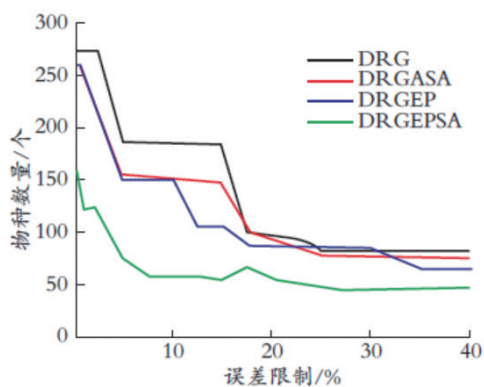


图3 使用DRG、DRGEP、DRGASA和DRGEPESA生成正庚烷骨架机理误差限制函数的物种数量

为了获取简化机理，首先将详细机理导入CHEMKIN软件的零维均质模型中，初始条件设定为温度为1000K、1250K和1500K，当量比为0.5、1和2，初始压力为9.87atm、39.48atm和59.22atm，并以点火延迟时间、·H、·OH、·NH<sub>2</sub>、·HNO和·N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>的摩尔分数作为目标参数；设定10%的误差阈值；得到初步简化机理；再通过加入敏感性分析，保留敏感性系数较大的基元反应，并剔除敏感性系数较小的基元反应，得到最终的氨-氢简化机理。考虑到基于氨-氢的化学机制的复杂性，本研究在详细机理的基础上未修改速率系数、温度指数等参数。通过采用DRGEPESA法去除了详细机理中的冗余反应，最终得到了一个包含19个组分和100个基元反应的简化机理。图5表示氨-氢化学反应机理的简化过程。

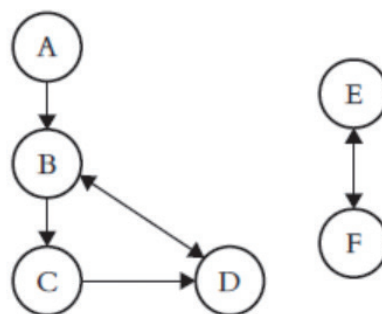


图4 DRG法物种典型关系示意

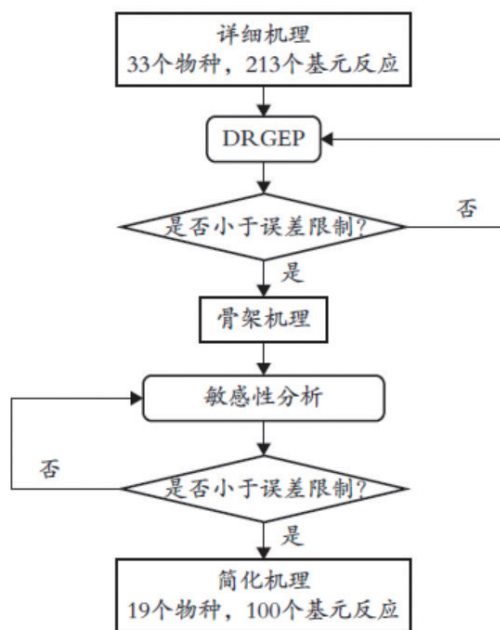


图5 DRGEPESA机理简化流程

## 1.2 化学反应动力学验证

点火延迟时间和层流火焰速度对自然燃烧爆炸的影响至关重要<sup>[43-44]</sup>。点火延迟时间描述混合气体从点燃至燃烧的时间差,关系到爆炸的突发性;层流火焰速度反映火焰在无湍流的情况下的传播快慢,决定燃烧强度<sup>[45-46]</sup>。以上2个参数是评估燃烧和爆炸潜在危险性的关键,以下对其进行详细验证和探讨。

### 1.2.1 点火延迟时间验证

将简化机理在CHEMKIN中得出的模拟数据与Mathieu等<sup>[23]</sup>在激波管上测量得到的氨点火延迟时间的实验数据作为参照。初始条件:当量比为0.5、1.0和2.0,初始压力为1.4atm、11.0atm和30.0atm,初始温度为1500~2500K。图6表示了详细机理和简化机理的点火延迟时间的数值结果和实验值的对比,可以看出,详细机理和简化机理在氨点火延迟方面均表现良好,而详细机理显示出更高的准确性。当量比为0.5,压力为1.4atm时,相较于详细机理,简化机理与实验数据的吻合程度更高;当量比为0.5,压力分别为11atm和30atm时,在较高的温度下,与详细机理对比,简化机理低估了点火延迟时间,但是在较低的温度下,与详细机理和实验值对比,简化机理高估了点火延迟时间。这是由于简化机理去掉了部分参与对低温敏感的组分及基元反应,使得低温下的反应预测较详细机理略微不准确。

### 1.2.2 层流火焰速度验证

图7展示了压力为1atm、3atm和5atm下的氨-氢-空气混合物的层流火焰速度,经过与实验数据的对比,进一步验证本模型的准确性。结果显示,在不同压力条件下,详细机理和简化机理均能良好地模拟氨-氢的层流火焰速度。在压力为3atm和5atm下,与Song等<sup>[18]</sup>、Tian等<sup>[19]</sup>机理得出的模拟值相比,简化机理和详细机理模型更加符合实验值。而在压力为1atm下,Song等<sup>[18]</sup>和Tian等<sup>[19]</sup>的机理对实验值的预测比简化机理和详细机理更为准确。因此,可以得出简化机理和详细机

理模型在高压条件下能够很好地预测实验值的结论。在H<sub>2</sub>占比较小时(摩尔分数小于0.2),详细机理和简化机理比Song等<sup>[18]</sup>和Tian等<sup>[19]</sup>之前的模型更加符合Ichikawa等<sup>[47]</sup>在3atm和5atm下的实验值,但是详细机理比简化机理更接近实验值。在H<sub>2</sub>摩尔分数较高区域,本模型和之前的模型之间的差异较小,这是由于氨-氢-空气混合物中以H<sub>2</sub>燃烧为主导。值得注意的是,与详细机理相比,简化机理与实验值的吻合程度更好。

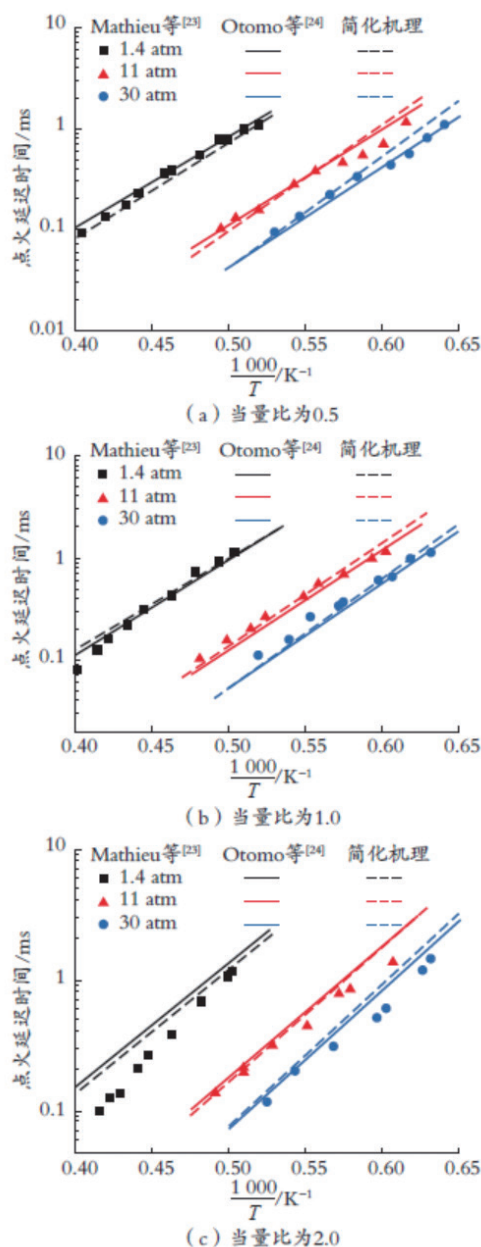


图6 不同当量比下的点火延迟时间验证  
注: Mathieu等<sup>[23]</sup>为实验值;本研究,  
Otomo等<sup>[24]</sup>和简化机理为模拟值。

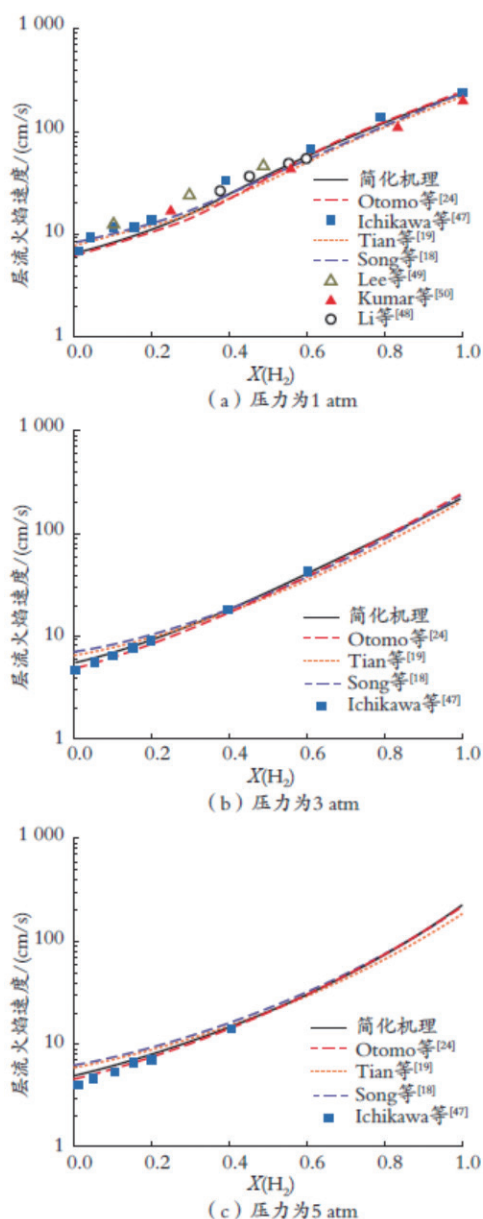


图7 氨-氢-空气混合物层流火焰速度验证

注：1.当量比为1.0；2.X(H<sub>2</sub>)——氢气的初始摩尔浓度与氨气和氢气初始摩尔浓度总和的比值；3.Ichikawa等<sup>[47]</sup>，Li等<sup>[48]</sup>，Lee等<sup>[49]</sup>和Kumar等<sup>[50]</sup>为实验值；本研究，Otomo等<sup>[24]</sup>，Song等<sup>[18]</sup>和Tian等<sup>[19]</sup>为模拟值。

### 1.2.3 基元反应敏感性分析

图8显示了对氨-氢混合物点火延迟时间进行的归一化敏感性分析（各基元反应具体信息见附录A）。实验条件为：初始压力和温度分别为69.08atm和1500K，添加的氨气浓度分别为5%、10%和15%。基元反应R1和R13对温度的敏感性最为显著，它们在整体反应中起主导作用。其

中，基元反应R1在燃烧过程中扮演了重要的推动反应，推动燃烧向高温方向发展。而基元反应R13则是重要的抑制反应，限制了燃烧向高温方向发展。此外，基元反应R1、R3、R4、R13、R14、R15和R17的敏感性系数随氨气浓度的增加而降低。然而，氨气的添加却促进了基元反应R21和R23对温度的敏感性，其中，R21促进了反应的进行，而R23则抑制了反应的进行。因此，增加氨气浓度导致点火延迟时间增加。需要注意的是，基元反应R21表明在氨-氢混合燃料中，NH<sub>3</sub>的分解产生了H<sub>2</sub>，而H<sub>2</sub>的生成又促进了氨-氢混合物的燃烧。

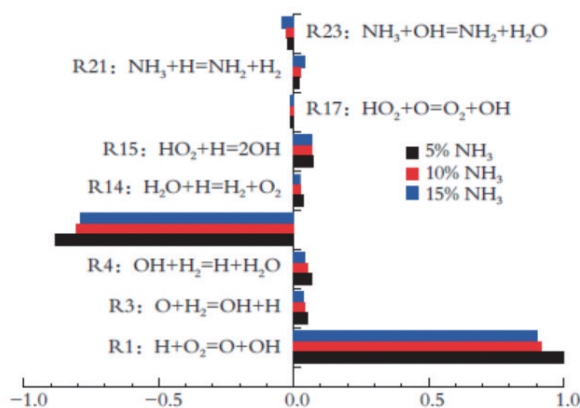


图8 归一化的不同基元反应的敏感性系数

## 2 CFD模型验证

### 2.1 边界条件和网格无关性验证

本研究采用高压气体泄漏自燃的CFD模型来验证氨-氢简化机理<sup>[51-54]</sup>，所建物理模型如图9所示。在左侧高压区域，氨-氢按一定比例预混。计算域为5mm×900mm的矩形管。计算区域的左边界定义为压力入口边界条件。管道末端定义为压力出口边界条件。爆破片将高压区与低压区隔离开来。无论打开过程如何，爆破片都被认为是瞬间破裂。高压储罐和管道的壁面定义为绝热壁面边界条件。

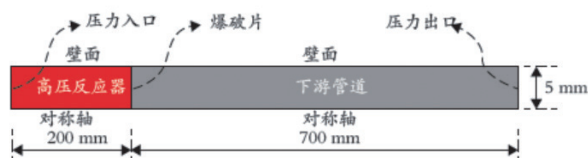


图9 物理模型示意

为确保数值模拟结果的准确性,本研究进行了网格无关性验证。如图10所示,在爆破压力为69.08atm时,对比了3种网格数(13264个、14480个和16064个)下的管内最高温度随时间的变化。结果表明,13264个网格数的模拟结果误差较大,14480个网格数和16064个网格数的模拟结果误差较小,管内最高温度曲线基本重合。因此,本研究中CFD模型使用的网格数为14480个。

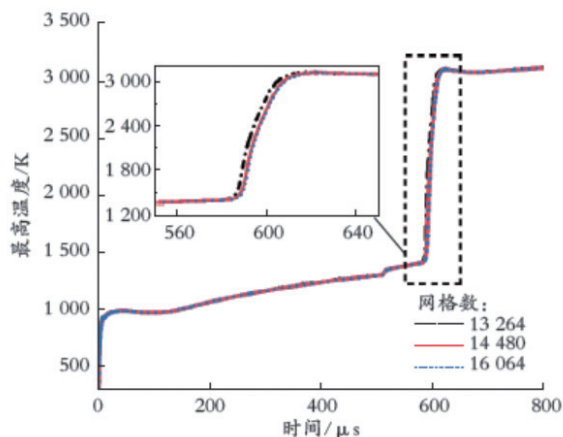


图10 网格独立性验证

## 2.2 简化机理的CFD验证

本研究将简化的氨-氢混合燃烧爆炸机理与CFD模型耦合,并与详细机理进行对比的效果。采用了ANSYS FLUENT 19.0软件作为计算引擎,并使用基于控制体积的有限体积法进行求解。在求解过程中,选择双精度、基于压力的求解器,采用二阶迎风格式以提高计算精度。为处理湍流-化学相互作用并进行燃烧计算,采用RNGk- $\epsilon$ 湍流模型(基于雷诺平均Navier-Stokes方程的用于模拟湍流流动的计算模型,适用于各种复杂流体流动和湍流强度较高的情况)、EDC(Eddy Dissipation Concept, 涡流耗散概念)燃烧模型以及提出的氨-氢简化机理。为减少计算时间,采用原位自适应建表(ISAT)算法<sup>[52]</sup>进行数值积分。同时,考虑到链式反应的化学反应速率差异较大,本研究采用刚性化学求解器以提高化学反应计算的稳定性和收敛性。使用PISO算法进行压力-速度耦合。在模拟过程中,采用时间步长为10<sup>-9</sup>s的瞬态求解。并假设爆破片瞬间破裂,混合气体被

定义为理想气体。最后将简化机理和详细机理分别耦合到之前建立的高压氨-氢泄漏自燃CFD模型中。

为了验证数值模拟的准确性, Xu等<sup>[53]</sup>的高压氢气泄漏自燃实验被选中来验证CFD模型的合理性和准确性。在模拟中,CFD模型选择与实验相同的条件和参数。实验结果与仿真结果对比如图11所示,对比了爆破压力为59.61atm和69.77atm条件下,简化机理、详细机理和实验的平均激波速度。

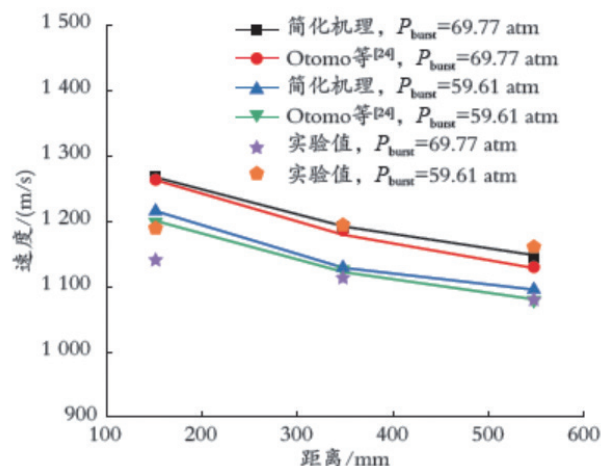


图11 简化机理与详细机理平均激波对比

从图中可以观察到,简化机理和详细机理的仿真结果均与实验数据吻合较好。在实际过程中,较高的释放压力( $P_{burst}=69.77\text{atm}$ )下爆破片的多级破裂过程中产生的压缩波叠加现象更为明显,这将增大了激波传播速度<sup>[54-56]</sup>。爆破片破裂结束后,由于流体黏性、管壁摩擦等能量耗散作用,激波会稳定地衰减,激波传播速度也会随之下降<sup>[53, 57]</sup>。因此,在实验过程中,激波传播速度先增加后缓慢下降。由于简化机理去除了一些反应,使得平均激波速度稍大,更符合氢气燃烧的特性。在爆破压力为59.61atm下,与详细机理的最大相对误差仅为1.55%,平均相对误差为1.37%;在爆破压力为69.77atm下,最大相对误差仅为1.40%,平均相对误差为1.16%。综上所述,简化机理的可靠性得到了验证,这将大幅缩短氨-氢CFD燃烧模拟的计算需求。

### 3 结论

本研究通过应用DRGEP SA法成功简化了Otomo等<sup>[24]</sup>提出的详细氨氢燃烧爆炸机理。简化过程不仅保留了原始机理的核心特征,同时显著提高了计算效率,使得该机理更适用于实际工业应用。简化后的机理在预测氨-氢混合物的燃烧和爆炸特性方面显示出良好的准确性和可靠性,对于分析和优化氨-氢能源的储运及利用过程至关重要,特别是在安全性评估方面,为快速评估氨-氢能源系统的安全风险提供了有效的工具。此外,本研究也为无碳燃烧技术的发展提供了参考。简化机理有利于优化燃烧过程,实现更高的能量效率和更低的有害排放。本文也将简化机理的预测结果与实验数据和其他研究者的模拟值进行了比较,重点关注点火延迟时间和层流火焰速度。得出以下结论:

(1) 在压力为1~30atm,温度为298~2500K,当量比为0.5~2.0时,简化机理在点火延迟和层流火焰速度计算方面与详细机理和实验数据吻合较好,具有良好的性能。模型验证了简化机理的可靠性。

(2) 在H<sub>2</sub>占比较小时(摩尔分数小于0.2),详细机理更符合实验数据。在高H<sub>2</sub>摩尔分数的区域,简化机理与实验数据的吻合程度更好。这表明本研究中建立的氨-氢燃烧简化机理比Otomo等<sup>[24]</sup>的详细机理更适合高氢气含量的工况。

(3) 基元反应R1、R3、R4、R13、R14、R15和R17(详细反应方程见附录A,下同)的敏感性系数随氨添加浓度的增加而降低;基元反应R21和R23的敏感性系数随氨添加浓度的增加而升高。在氨-氢混合燃料中,基元反应R21表明NH<sub>3</sub>分解形成H<sub>2</sub>,而H<sub>2</sub>的形成促进了氨-氢混合气体的进一步燃烧。

(4) 通过分别耦合简化机理和详细机理的高压氨-氢泄漏自燃CFD模型,在爆破压力为59.61atm和69.77atm条件下,简化机理和详细机理的平均激波速度变化趋势一致,均十分接近实

验数据,但简化后的机理大大缩短了氨-氢CFD燃烧模拟的计算需求,这表明在模拟方面,简化机理更加适合氨-氢混合气燃烧。

### 参考文献

- [1] 江莉龙,滕霖,聂超飞. “氨-氢”绿色能源路线及液氨储运技术研究进展[J]. 油气储运,2022,41(10):1115-1129.
- [2] AWADOI, ZHOUB, HARRATH K, et al. Characteristics of NH<sub>3</sub>/H<sub>2</sub> blend as carbon-free fuels: a review[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022,48(96): 38077-38100.
- [3] BALL M, WIETSCH M. The future of hydrogen - opportunities and challenges[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2009, 34(2): 615-627.
- [4] KHATEEBAA, GUIBERTITF, ZHUX, et al. Stability limit and NO emissions of technically-premixed ammonia-hydrogen-nitrogen-air swirl flames[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(41): 22008-22018.
- [5] XIAOH, DUANQ, SUNJ. Premixed flame propagation in hydrogen explosions[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018, 81: 1988-2001.
- [6] ZHANGK, LUOT, LIY, et al. Effect of ignition, initial pressure and temperature on the lower flammability limit of hydrogen/air mixture[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(33): 15107-15119.
- [7] ZHUR, ZHAOM, ZHANGH. Numerical simulation of flame acceleration and deflagration-to-detonation transition in ammonia-hydrogen-oxygen mixtures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(1): 1273-1287.
- [8] YUZ, ZHANGHW. End-gas autoignition and knocking combustion of ammonia/hydrogen/air mixtures in a confined reactor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2022, 47(13): 8585-8602.
- [9] MILLERJA, SMOOKEMD, GREENRM, et al. Kinetic modeling of the oxidation of ammonia in flames[J]. Combustion Science and Technology, 1983, 34(1/6): 149-176.
- [10] FENIMOREC, JONESG. Oxidation of ammonia in flames[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1961, 65(2): 298-303.
- [11] LYON RK, HARDYJE. Discovery and development of the thermal DeNOx process[J]. Industrial & Engineering

- Chemistry Fundamentals, 1986, 25(1): 19-24.
- [12] LINDSTEDTR, LOCKWOODF, SELIMM. Detailed kinetic modelling of chemistry and temperature effects on ammonia oxidation[J]. *Combustion Science and Technology*, 1994, 99(4/6): 253-276.
- [13] LINDSTEDTR, LOCKWOODF, SELIMM. A detailed kinetic study of ammonia oxidation[J]. *Combustion Science and Technology*, 1995, 108(4/6): 231-254.
- [14] BI YC, ZHOUMS, ZHANGYH, et al. Characteristics of hydrogen-ammonia-air cloud explosion[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2021, 148: 1207-1216.
- [15] ZHOUC, LIANGWK, CHENZ. On Explosion limits of ammonia -oxygen mixtures with hydrogen addition: sensitivity and nonmonotonicity[J]. *Energy & Fuels*, 2021, 35(17): 14035-14041.
- [16] LIUYS, HAN D. Numerical study on explosion limits of ammonia/hydrogen/oxygen mixtures: sensitivity and eigenvalue analysis[J]. *Fuel*, 2021, 300: 120964.
- [17] LIANGB, GAOW, ZHANGK, et al. Ammonia-air combustion and explosion characteristics at elevated temperature and elevated pressure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(53): 20225-20237.
- [18] SONGY, HASHEMIH, CHRISTENSENJM, et al. Ammonia oxidation at high pressure and intermediate temperatures[J]. *Fuel*, 2016, 181: 358-365.
- [19] TIANZY, LIYY, ZHANGLD, et al. 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[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(7): 1413-1426.
- [20] DAGAUTP, DALYC, SIMMIEJM, et al. The oxidation and ignition of dimethylether from low to high temperature (500 -1600 K): Experiments and kinetic modeling[J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1998, 27(1): 361-369.
- [21] KLIPPENSTEINSJ, HARDINGLB, GLARBORGP, et al. The role of NNH in NO formation and control [J]. *Combustion and Flame*, 2011, 158(4): 774-789.
- [22] KLIPPENSTEIN S J, HARDING L, RUSCIC B, et al. Thermal decomposition of NH<sub>2</sub>OH and subsequent reactions: ab initio transition state theory and reflected shock tube experiments[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(38): 10241-10259.
- [23] MATHIEUO, PETERSENEL. Experimental and modeling study on the high-temperature oxidation of Ammonia and related NO<sub>x</sub> chemistry[J]. *Combustion and Flame*, 2015, 162(3): 554-570.
- [24] OTOMOJ, KOSHIM, MITSUMORIT, et al. Chemical kinetic modeling of ammonia oxidation with improved reaction mechanism for ammonia/ air and ammonia/ hydrogen/air combustion[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(5): 3004-3014.
- [25] HAYAKAWAA, GOTOT, MIMOTOR, et al. Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/air premixed flames at various pressures[J]. *Fuel*, 2015, 159: 98-106.
- [26] PFAHLU, ROSSM, SHEPHERDJ, et al. Flammability limits, ignition energy, and flame speeds in H<sub>2</sub> -CH<sub>4</sub> -NH<sub>3</sub> -N<sub>2</sub>O -O<sub>2</sub> -N<sub>2</sub> mixtures[J]. *Combustion and flame*, 2000, 123(1/2): 140-158.
- [27] ZAKAZNOVVF, KURSHEVALA, FEDINAZI. Determination of normal flame velocity and critical diameter of flame extinction in ammonia-air mixture[J]. *Combust Explos Shock Waves*, 1978, 14(6): 710-713.
- [28] RON NEYPD. Effect of chemistry and transport properties on near-limit flames at microgravity[J]. *Combustion Science and Technology*, 1988, 59(1/3): 123-141.
- [29] TAKIZAWA K, TAKAHASHI A, TOKUHASHI K, et al. Burning velocity measurements of nitrogen- containing compounds[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 155(1/2): 144-152.
- [30] SHRESTHA K P, LHUILLIER C, BARBOSA A A, et al. An experimental and modeling study of ammonia with enriched oxygen content and ammonia/ hydrogen laminar flame speed at elevated pressure and temperature[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(2): 2163-2174.
- [31] LHUILLIERC, BREQUIGNYP, CONTINOF, et al. Experimental study on ammonia/hydrogen/ air combustion in spark ignition engine conditions[J]. *Fuel*, 2020, 269: 117448.
- [32] HAN X, WANG Z, HE Y, et al. Experimental and kinetic modeling study of laminar burning velocities of NH<sub>3</sub>/ syngas/air premixed flames[J]. *Combustion and Flame*, 2020, 213: 1-13.
- [33] WANGY, ZHOUXH, LIUL. Theoretical investigation of the combustion performance of ammonia/hydrogen mixtures on a marine diesel engine[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(27): 14805-14812.
- [34] WANGD, JIC, WANGS, et al. Numerical study of the premixed ammonia-hydrogen combustion under engine-relevant conditions[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2021, 46(2): 2667-2683.

- [35] LUTF, LAWCK. A directed relation graph method for mechanism reduction[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2005, 30(1): 1333-1341.
- [36] ZHENGXL, LUTF, LAWCK. Experimental counterflow ignition temperatures and reaction mechanisms of 1, 3-butadiene[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2007, 31(1): 367-375.
- [37] NIEMEYERKE, SUNGC-J, RAJUMP. Skeletal mechanism generation for surrogate fuels using directed relation graph with error propagation and sensitivity analysis[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(9): 1760-1770.
- [38] MAHROOGIFO, KAISANMU, NARAYANS. A reduced mechanism for diesel-n-pentanol-diethyl-ether additive combustion[J]. S ā dhan ā , 2022, 47(3): 1-8.
- [39] ROY S, ASKARI O. Ethanol Mechanism Reduction Based on DRGEP SA Method at Various Operating Ranges [C]//AS ME International Mechanical Engineering Congress and Exposition, November 16 - 19, 2020, Virtual, Online New York: ASME,2021.
- [40] MUSIAD. Modelowanie spalania paliw gazowych w komora ch gr zewczy ch metod DRGEP SA[J]. Hutnik, Wiadomo ci Hutnicze, 2018, 85(12).
- [41] HUJP, ABUBAKARS, LIYQ. A novel reduced i-propanol-n-but an ol-ethanol (IBE)/diesel mechanism for engine combustion and emissions prediction[J]. Fuel, 2020, 278: 118291.
- [42] PEPIOTP, PITSCHH. Systematic reduction of large chemical mechanisms[C] //4th Joint Meeting of the U.S. Sections of the Combustion Institute, Philadelphia, PA, March 20-23, 2005, Drexel University Pittsburgh, PA, USA. [S.l. :s.n.],2005.
- [43] HERNANDEZJ, SANZ-ARGENTJ, CAROTJ, et al. Ignition delay time correlations for a diesel fuel with application to engine combustion modelling[J]. International Journal of Engine Research, 2010, 11(3): 199-206.
- [44] KREJCMC, MATHIEUO, VISSOTSKIAJ, et al. Laminar flame speed and ignition delay time data for the kinetic modeling of hydrogen and syngas fuel blends[J]. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, 2013, 135(2): 021503.
- [45] 凤文楨,熊新宇,高凯,等. 点火延迟时间对镁粉尘云爆炸特性影响研究[J]. 消防科学与技术, 2021,40(1): 25-28.
- [46] 王晓彬. 点火延迟时间对甲烷煤尘爆炸特性的影响[J]. 煤矿安全, 2020,51(3): 23-27.
- [47] ICHIKAWAA, HAYAKAWAA, KITAGAWAY, et al. Laminar burning velocity and Markstein length of ammonia/hydrogen/air premixed flames at elevated pressures[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2015, 40(30): 9570-9578.
- [48] LIJ, HUANGH, KOBAYASHIN, et al. Study on using hydrogen and ammonia as fuels: Combustion characteristics and NOx formation[J]. International Journal of Energy Research, 2014, 38(9): 1214-1223.
- [49] LEEJH, LEESI, KWONOC. Effects of ammonia substitution on hydrogen/air flame propagation and emissions[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(20): 11332-11341.
- [50] KUMARP, MEYERTR. Experimental and modeling study of chemical-kinetics mechanisms for H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-air mixtures in laminar premixed jet flames[J]. Fuel, 2013, 108: 166-176.
- [51] TENGL, LIXG, SHANZW, et al. Numerical study of inhibition mechanism of high-pressure hydrogen leakage self-ignition with the addition of ammonia[J]. Petroleum Science, 2023, 20(5):3184-3193.
- [52] POPESB. Computationally efficient implementation of combustion chemistry using in situ adaptive tabulation[J]. Combustion Theory and Modelling, 1997, 1(1):41-63.
- [53] XUXD, JIANGJ, JIANGYM, et al. Spontaneous ignition of high-pressure hydrogen and boundary layer characteristics in tubes[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(39): 20515-20524.
- [54] ASAHARA M, SABURI T, ANDO T, et al. Self-ignited flame behavior of high-pressure hydrogen release by rupture disk through a long tube[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(24): 13484-13500.
- [55] KANEKOW, ISHIK. Effects of diaphragm rupturing conditions on self-ignition of high-pressure hydrogen[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2016, 41(25): 10969-10975.
- [56] GONGL, DUANQL, LIUJL, et al. Effect of burst disk parameters on the release of high-pressure hydrogen[J]. Fuel, 2019, 235: 485-494.
- [57] 段强领. 高压氢气泄漏自燃机理及其火焰传播特性实验研[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2016.

附录A 氨-氢燃烧简化机理

序号	基元反应	指前因子 A	温度指数 $\beta_r$	活化能 $E_r$
R1	$H+O_2=O+OH$	$1.00 \times 10^{14}$	0	$1.53 \times 10^4$
R2	$O+H_2=OH+H$	$3.80 \times 10^{12}$	0	$7.95 \times 10^3$
R3	$O+H_2=OH+H$	$8.80 \times 10^{14}$	0	$1.92 \times 10^4$
R4	$OH+H_2=H+H_2O$	$2.20 \times 10^8$	1.51	$3.43 \times 10^4$
R5	$2OH=O+H_2O$	$1.40 \times 10^7$	1.69	$1.17 \times 10^3$
R6	$2OH=O+H_2O$	$-2.70 \times 10^{10}$	0.57	0
R7	$H_2+M=2H+M$	$4.60 \times 10^{19}$	-1.40	$1.04 \times 10^5$
R8	$H_2+AR=2H+AR$	$5.80 \times 10^{18}$	-1.10	$1.04 \times 10^5$
R9	$H+O+M=OH+M$	$4.70 \times 10^{18}$	-1.00	0.00
R10	$2O+M=O_2+M$	$1.90 \times 10^{13}$	0	$1.79 \times 10^3$
R11	$H_2O+M=H+OH+M$	$6.10 \times 10^{27}$	-3.32	$1.21 \times 10^5$
R12	$2H_2O=H+OH+H_2O$	$1.01 \times 10^{26}$	-2.44	$1.20 \times 10^5$
R13	$H+O_2(+M)=HO_2(+M)$	$4.70 \times 10^{12}$	0.44	0
R14	$HO_2+H=H_2+O_2$	$2.80 \times 10^6$	2.09	$1.45 \times 10^3$
R15	$HO_2+H=2OH$	$7.10 \times 10^{13}$	0	$2.95 \times 10^2$
R16	$HO_2+H=H_2O+O$	$1.40 \times 10^{12}$	0	0
R17	$HO_2+O=O_2+OH$	$2.90 \times 10^{10}$	1.00	$7.24 \times 10^2$
R18	$HO_2+OH=H_2O+O_2$	$1.93 \times 10^{20}$	-2.49	$5.84 \times 10^2$
R19	$HO_2+OH=H_2O+O_2$	$1.21 \times 10^9$	1.24	$1.31 \times 10^3$
R20	$NH_3+M=NH_2+H+M$	$2.20 \times 10^{16}$	0	$9.35 \times 10^4$
R21	$NH_3+H=NH_2+H_2$	$6.40 \times 10^5$	2.39	$1.02 \times 10^4$
R22	$NH_3+O=NH_2+OH$	$9.40 \times 10^6$	1.94	$6.46 \times 10^3$
R23	$NH_3+OH=NH_2+H_2O$	$2.00 \times 10^6$	2.04	$5.66 \times 10^2$
R24	$NH_2+H=NH+H_2$	$1.00 \times 10^6$	2.32	$7.99 \times 10^2$
R25	$NH_2+O=HNO+H$	$6.60 \times 10^{13}$	0	0
R26	$NH_2+O=NH+OH$	$7.00 \times 10^{12}$	0	0
R27	$NH_2+O=NH+OH$	$8.60 \times 10^{-1}$	4.01	$1.67 \times 10^3$
R28	$NH_2+OH=NH+H_2O$	$3.30 \times 10^6$	1.95	$2.17 \times 10^2$
R29	$NH_2+HO_2=NH_3+O_2$	$1.70 \times 10^4$	1.55	$2.03 \times 10^3$
R30	$NH_2+HO_2=HNO+H_2O$	$1.60 \times 10^7$	0.55	$5.25 \times 10^2$
R31	$NH_2+HO_2=HNO+H_2O$	$5.70 \times 10^{15}$	-1.12	$7.07 \times 10^2$
R32	$NH_2+O_2=HNO+OH$	$2.90 \times 10^{-2}$	3.76	$1.82 \times 10^4$
R33	$2NH_2=NH_3+NH$	5.60	3.53	$5.52 \times 10^2$
R34	$NH_2+NH=NH_3+N$	$9.60 \times 10^3$	2.46	$1.07 \times 10^2$
R35	$NH_2+N=N_2+2H$	$7.00 \times 10^{13}$	0	0
R36	$NH_2+HNO=NH_3+NO$	$3.60 \times 10^6$	1.63	$1.25 \times 10^3$
R37	$NH_2+NO=N_2+H_2O$	$1.30 \times 10^{16}$	-1.25	0
R38	$NH_2+NO=N_2+H_2O$	$-3.10 \times 10^{13}$	-0.48	$1.18 \times 10^3$
R39	$NH_2+NO=NNH+OH$	$4.29 \times 10^{10}$	0.29	$8.70 \times 10^2$
R40	$NH_2+NO_2=N_2O+H_2O$	$2.60 \times 10^{18}$	-2.19	$4.55 \times 10^2$
R41	$NH+H=N+H_2$	$1.00 \times 10^{14}$	0	0
R42	$NH+O=NO+H$	$9.20 \times 10^{13}$	0	0
R43	$NH+OH=HNO+H$	$3.20 \times 10^{14}$	-0.38	$4.60 \times 10$
R44	$NH+OH=N+H_2O$	$1.60 \times 10^7$	1.73	$5.76 \times 10^2$
R45	$NH+O_2=HNO+O$	$4.60 \times 10^5$	2.00	$6.50 \times 10^3$
R46	$NH+O_2=NO+OH$	$1.30 \times 10^6$	1.50	$1.00 \times 10^2$
R47	$2NH=NH_2+N$	$5.70 \times 10^{-1}$	3.88	$3.42 \times 10^2$
R48	$NH+N=N_2+H$	$3.00 \times 10^{13}$	0	0
R49	$NH+NO=N_2O+H$	$5.00 \times 10^{14}$	-0.40	0

续表

序号	基元反应	指前因子 A	温度指数 $\beta_r$	活化能 $E_r$
R50	$\text{NH}+\text{NO}=\text{N}_2+\text{OH}$	$2.70 \times 10^{12}$	-0.07	$5.12 \times 10^2$
R51	$\text{NH}+\text{NO}_2=\text{N}_2\text{O}+\text{OH}$	$4.10 \times 10^{12}$	0	0
R52	$\text{NH}+\text{NO}_2=\text{HNO}+\text{NO}$	$5.90 \times 10^{12}$	0	0
R53	$\text{N}+\text{OH}=\text{NO}+\text{H}$	$3.80 \times 10^{13}$	0	0
R54	$\text{N}+\text{O}_2=\text{NO}+\text{O}$	$6.40 \times 10^9$	1.00	$6.28 \times 10^3$
R55	$\text{N}+\text{NO}=\text{N}_2+\text{O}$	$9.40 \times 10^{12}$	0.14	0
R56	$\text{NNH}=\text{N}_2+\text{H}$	$1.00 \times 10^9$	0	0
R57	$\text{NNH}+\text{H}=\text{N}_2+\text{H}_2$	$1.00 \times 10^{14}$	0	0
R58	$\text{NNH}+\text{O}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}$	$1.90 \times 10^{14}$	-0.27	$2.20 \times 10$
R59	$\text{NNH}+\text{O}=\text{N}_2+\text{OH}$	$1.20 \times 10^{13}$	0.15	$2.17 \times 10^2$
R60	$\text{NNH}+\text{O}=\text{NH}+\text{NO}$	$5.20 \times 10^{11}$	0.38	$4.09 \times 10^2$
R61	$\text{NNH}+\text{OH}=\text{N}_2+\text{H}_2\text{O}$	$5.00 \times 10^{13}$	0	0
R62	$\text{NNH}+\text{O}_2=\text{N}_2+\text{HO}_2$	$5.60 \times 10^{14}$	-0.39	$1.30 \times 10$
R63	$\text{NNH}+\text{NH}=\text{N}_2+\text{NH}_2$	$5.00 \times 10^{13}$	0	0
R64	$\text{NNH}+\text{NH}_2=\text{N}_2+\text{NH}_3$	$5.00 \times 10^{13}$	0	0
R65	$\text{NNH}+\text{NO}=\text{N}_2+\text{HNO}$	$5.00 \times 10^{13}$	0	0
R66	$\text{NO}+\text{H}(+\text{M})=\text{HNO}(+\text{M})$	$1.50 \times 10^{15}$	-0.41	0
R67	$\text{HNO}+\text{H}=\text{NO}+\text{H}_2$	$9.68 \times 10^{11}$	0.62	$3.56 \times 10^2$
R68	$\text{HNO}+\text{O}=\text{NO}+\text{OH}$	$1.00 \times 10^{13}$	0	0
R69	$\text{HNO}+\text{OH}=\text{NO}+\text{H}_2\text{O}$	$3.60 \times 10^{13}$	0	0
R70	$\text{HNO}+\text{O}_2=\text{HO}_2+\text{NO}$	$2.00 \times 10^{13}$	0	$1.60 \times 10^4$
R71	$2\text{HNO}=\text{N}_2\text{O}+\text{H}_2\text{O}$	$3.95 \times 10^{12}$	0	$5.00 \times 10^3$
R72	$\text{NO}+\text{HO}_2=\text{NO}_2+\text{OH}$	$2.10 \times 10^{12}$	0	$4.97 \times 10^2$
R73	$\text{NO}+\text{O}(+\text{M})=\text{NO}_2(+\text{M})$	$1.30 \times 10^{15}$	-0.75	0
R74	$\text{NO}_2+\text{H}=\text{NO}+\text{OH}$	$1.30 \times 10^{14}$	0	$3.62 \times 10^2$
R75	$\text{NO}_2+\text{O}=\text{NO}+\text{O}_2$	$1.10 \times 10^{14}$	-0.52	0
R76	$2\text{NO}_2=2\text{NO}+\text{O}_2$	$2.00 \times 10^{12}$	0	$2.68 \times 10^4$
R77	$\text{NO}_2+\text{NO}=\text{N}_2\text{O}+\text{O}_2$	$1.00 \times 10^{12}$	0	$6.00 \times 10^4$
R78	$\text{N}+\text{NO}_2=\text{N}_2\text{O}+\text{O}$	$1.80 \times 10^{12}$	0	0
R79	$\text{N}_2\text{O}(+\text{M})=\text{N}_2+\text{O}(+\text{M})$	$9.90 \times 10^{10}$	0	$5.80 \times 10^4$
R80	$\text{N}_2\text{O}+\text{H}=\text{N}_2+\text{OH}$	$3.31 \times 10^{10}$	0	$5.09 \times 10^3$
R81	$\text{N}_2\text{O}+\text{H}=\text{N}_2+\text{OH}$	$7.83 \times 10^{14}$	0	$1.94 \times 10^4$
R82	$\text{N}_2\text{O}+\text{O}=2\text{NO}$	$9.20 \times 10^{13}$	0	$2.77 \times 10^4$
R83	$\text{N}_2\text{O}+\text{O}=\text{N}_2+\text{O}_2$	$3.70 \times 10^{12}$	0	$1.59 \times 10^4$
R84	$\text{N}_2\text{O}+\text{OH}=\text{N}_2+\text{HO}_2$	$2.00 \times 10^{12}$	0	$4.00 \times 10^4$
R85	$\text{HNO}+\text{NO}=\text{N}_2\text{O}+\text{OH}$	$2.00 \times 10^{12}$	0	$2.60 \times 10^4$
R86	$\text{HNO}+\text{N}=\text{NO}+\text{NH}$	$1.00 \times 10^{13}$	0	$1.99 \times 10^3$
R87	$\text{N}_2\text{O}+\text{NO}=\text{NO}_2+\text{N}_2$	$5.30 \times 10^5$	2.23	$4.63 \times 10^4$
R88	$\text{N}_2\text{O}+\text{N}=\text{N}_2+\text{NO}$	$1.00 \times 10^{13}$	0	$1.99 \times 10^4$
R89	$2\text{NH}_2=\text{N}_2\text{H}_2+\text{H}_2$	$1.70 \times 10^8$	1.02	$1.18 \times 10^4$
R90	$\text{NH}_2+\text{NH}=\text{N}_2\text{H}_2+\text{H}$	$1.50 \times 10^{15}$	-0.50	0
R91	$\text{N}_2\text{H}_2=\text{NNH}+\text{H}$	$1.80 \times 10^{40}$	-8.41	$7.33 \times 10^4$
R92	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{H}=\text{NNH}+\text{H}_2$	$8.50 \times 10^4$	2.63	$2.30 \times 10^2$
R93	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{NNH}+\text{OH}$	$3.30 \times 10^8$	1.50	$4.97 \times 10^2$
R94	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{O}=\text{NH}_2+\text{NO}$	$1.00 \times 10^{13}$	0	0
R95	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{OH}=\text{NNH}+\text{H}_2\text{O}$	$5.90 \times 10^1$	3.40	$1.36 \times 10^3$
R96	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{NH}_2=\text{NNH}+\text{NH}_3$	$8.80 \times 10^{-2}$	4.05	$1.61 \times 10^3$
R97	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{NH}=\text{NNH}+\text{NH}_2$	$2.40 \times 10^6$	2.00	$1.19 \times 10^3$
R98	$\text{N}_2\text{H}_2+\text{NO}=\text{N}_2\text{O}+\text{NH}_2$	$4.00 \times 10^{12}$	0	$1.19 \times 10^4$
R99	$\text{N}_2+\text{M}=2\text{N}+\text{M}$	$1.89 \times 10^{18}$	-0.85	$2.25 \times 10^5$
R100	$\text{N}+\text{O}+\text{M}=\text{NO}+\text{M}$	$7.60 \times 10^{14}$	-0.10	$1.77 \times 10^3$

# “双碳”目标下稀土改性光催化制氢路径

赵雯雨<sup>1</sup>, 刘 峥<sup>2</sup>

1. 抚州医学院, 江西抚州 344000; 2. 临川旅游商贸专业学校, 江西抚州 344000

**摘 要:** 氢能是国际上公认的清洁新能源, 光催化制氢是重要的绿氢制备方法, 但常用的光催化剂存在带隙较宽、光催化效率较低且电子-空穴易复合等技术瓶颈, 用稀土金属改性光催化剂的路径可有效提高制氢催化效果。从新能源利用与化学改性的角度出发, 通过综合评述国内外稀土改性光催化制氢的研究现状, 重点对比了La(镧)、Ce(铈)等稀土改性光催化剂机理和改性效果, 分析和总结了目前稀土改性光催化剂在增强光利用率、提高可见光响应性、减少电子-空穴复合等方面的影响和效果, 提出未来稀土在改性光催化剂制氢可深入研究的策略方向。

**关键词:** 氢能; 稀土改性; 光催化剂; 制氢; 新能源

## 0 前言

目前油气等传统化石能源过度开采导致的环境污染、全球变暖等问题越来越严重, 为此中国提出“双碳”目标<sup>[1]</sup>。氢能作为一种新型清洁能源, 是促进传统碳基能源高效绿色转型, 提速可再生能源深度发展的理想互联媒介, 也是交通运输、工业和建筑等领域大规模深度脱碳的理想途径之一, 氢能已成为全球能源低碳转型发展的重要载体, 是实现“双碳”目标的有效途径。中国已是全球产氢最多的国家, 同时也是全世界耗氢最多的国家, 近年来出台的系列相关文件明确规定了, 氢能是国家未来能源体系的重要组成部分, 是新型产业和未来产业的主要发展目标, 需重点发展“绿氢”工艺, 利用无碳、低碳或循环碳能源(如风电、光伏、水和生物质等)提供原料动力制氢, 以促进太阳能光催化、风光电电解水和生物质能制氢等技术进步<sup>[2-3]</sup>, 其中光催化制氢因借助价廉低毒的光催化材料以及相对简单的制氢系统, 是太阳能向氢能转化的有效技术途径<sup>[4-5]</sup>。但目前常用的光催化剂存在带隙较宽、光催化效率低、电子——空穴易复合等问题, 因此通过改性制氢光催化材料, 使光生电子和空穴的分离效率提高以促进产氢反应的研究显得尤为重要<sup>[6]</sup>。

许多研究通过金属或非金属掺杂、染料敏化、异质结构等措施来改善光催化剂的整体性能, 其中非金属掺杂有助于价带的上升运动, 能改善光催化剂的可见光吸收, 而金属掺杂可促使晶格中形成中间能级, 能减少电子重组<sup>[7-8]</sup>。在金属掺杂中, 稀土金属对制氢光催化剂进行掺杂的改性效果较好, 研究高效利用中国丰富的稀土资源改性制氢光催化剂, 对能源升级转型、加快清洁氢源开发利用意义重大。

La(镧)、Ce(铈)和Eu(铕)等稀土金属元素具有独特的未完全充满的4f轨道及空的5d轨道, 4f电子能够在f-f组态之间或者f-d组态之间发生能级跃迁<sup>[9]</sup>, 用其改性光催化剂后不仅能够捕获光生电子, 而且还可给光生电子提供转移轨道, 从而有利于抑制光催化剂的光生电子——空穴的复合, 提高光的利用率和光催化活性, 同时可在光催化剂禁带中引入杂质能级、缩小带隙能, 大幅提高了光催化剂对可见光的利用率<sup>[10]</sup>。目前用于改性光催化剂的稀土元素中研究较多的有La、Ce等, 其中: La可以有效促使光催化剂保持锐钛矿相、增加晶格氧空位; 具有低成本效益的Ce则可直接用于改性光催化剂制氢, 并且Ce较强的氧输送能力使光催化剂的氧化态能快速转换, 提高

其晶格畸变应力,使得改性光催化剂的制氢活性较高,但其带隙能为 $3.2\text{eV}$ ,对可见光的响应不强;Eu则具有独特的捕获光生载流子、增加光谱反应区间能力,更能提高对可见光的利用率。本文以制氢光催化剂稀土改性为切入点,较全面和系统地分析了近年来La、Ce、Eu等稀土改性光分解水催化剂策略在掺杂离子、构建异质结构、负载助催化剂等路径方面的研究现状与存在的问题,展望了稀土改性光催化剂的发展趋势及方向,为相关研究提供一定的借鉴。

## 1 稀土 La 改性制氢光催化剂

### 1.1 改性 $\text{TiO}_2$ (二氧化钛)

图1为光催化制氢机理,光激发会使光催化剂中的电子吸收了光能从VB(价带)跃迁到CB(导带)产生光生电子——空穴对,而分离产生的光生载流子迁移至表面反应活性位点,电子与水发生还原生成 $\text{H}_2$ ,空穴与水则发生氧化生成 $\text{O}_2$ 。而稀土元素La具有抑制相变、窄带隙等特点,能提高光利用率,增加氧空位,与其他元素协同改性光催化剂的能力较强,可用于半导体光催化剂的结构和光学性能的改性<sup>[11]</sup>。

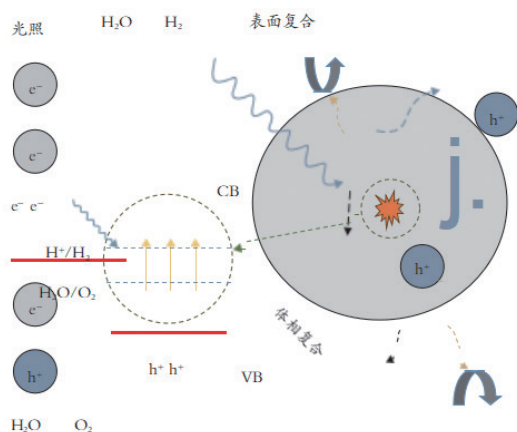


图1 光催化制氢机理

目前稀土La对 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ (一种典型的聚合物半导体)等改性研究较多且制氢效果较好。 $\text{TiO}_2$ 和 $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 这两种催化剂具有安全无毒、成本低、化学稳定性好和氧化还原能力强等优点<sup>[12]</sup>,

但太阳能利用率不高,且存在带隙较宽、光生电子——空穴易复合、光催化效率较低等缺陷<sup>[13]</sup>。有研究发现La掺杂改性可有效改善 $\text{TiO}_2$ 的这些缺陷。王添辉等<sup>[14]</sup>采用溶胶——凝胶浸渍法和光沉积法制备了一系列稀土改性Pt(铂)/ $\text{TiO}_2$ 纳米光催化剂:考察了光催化剂在紫外光照射下分解水制氢的活性,稀土以氧化物形式在 $\text{TiO}_2$ 表层产生空间电荷层,这有利于光生电子和空穴的分离,进而增强光电流;由于 $\text{TiO}_2$ 样品锐钛矿相的活性比金红石相强,稀土通过抑制 $\text{TiO}_2$ 从锐钛矿相向金红石相转变,并使导带电位负移,使得导带上的电子被激发,电子的还原能力增强,从而提高了光催化剂Pt/ $\text{TiO}_2$ 制氢活性;研究发现各稀土元素抑制 $\text{TiO}_2$ 相转变的能力大小依次为La, Sm(钐)、Eu、Dy(镝)、Er(铒),这与 $\text{TiO}_2$ 样品掺杂稀土之后增强制氢活性的能力相一致,其中制氢效果以掺杂稀土元素La的效果最好,其最大制氢量比未改性之前提高了约80%。Tahir等<sup>[15]</sup>进一步分析了以 $\text{CH}_4$ (甲烷)为原料制氢时不同稀土负载量、辐照时间、反应温度和还原剂类型对La改性 $\text{TiO}_2$ 纳米催化剂的影响,研究发现:稀土La的掺入使 $\text{TiO}_2$ 粒子表层结构改变,提高晶粒扩散势垒,抑制 $\text{TiO}_2$ 晶粒生长,有利于增强 $\text{TiO}_2$ 光催化剂制氢活性;在La负载质量分数为5%的La/ $\text{TiO}_2$ 催化性能最佳,其产氢率、光稳定性都得到提高,1.5h后其催化产氢率高达 $175\mu\text{mol/gcat}$ 。

在稀土La改性 $\text{TiO}_2$ 光催化剂方面,与其他物质协同改性也是一种具有发展潜力的方法。为了进一步提高催化制氢活性,Azam等<sup>[16]</sup>采用溶胶——凝胶辅助改性水热法制备了 $\text{TiO}_2/\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ (碳酸氧镧)/rGO(还原氧化石墨烯)光催化剂,分析该复合催化体系在连续光催化体系中的动态协同效应,研究发现在 $\text{TiO}_2$ 上添加La和rGO协同改性后,能减少带隙并抑制电子——空穴对的复合,复合光催化剂的体积和比表面积也均有所增加,复合材料的晶粒尺寸得到减小,制氢效果明显得到提升,结果表明质量分数比例为

94.6%TiO<sub>2</sub>/5%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>/0.4%rGO光催化剂的析氢速率达到462mmol/h, 分别是La/TiO<sub>2</sub>、rGO/TiO<sub>2</sub>和纯TiO<sub>2</sub>样品的1.24倍、1.51倍和5.13倍, 其催化产氢率高达583 μmol/h。

有研究认为La可以通过调节氧空位而改善TiO<sub>2</sub>的光催化制氢性能, 晶格中的氧空位具有俘获光生电子的作用, 有利于实现光生载流子的分离, 并有效避免光生载流子的复合, 缩小带隙增强可见光和近红外区域的光吸收<sup>[17-18]</sup>。Mandari等<sup>[19]</sup>研究了在太阳光下La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (氧化镧) 修饰的TiO<sub>2</sub>催化剂上的光催化水制氢演化, 发现在反应过程中La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>转变为La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>CO<sub>3</sub>, La的掺杂有效增多了氧空位, 且La物种在催化剂表面形成电子俘获中心从而有效抑制了电子—空穴对复合, 减小了TiO<sub>2</sub>的晶粒尺寸, 增加了可见光的吸收并提高了产氢率, 2%La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>催化产氢率高达8760 μmol/gcat。综合上述La稀土金属的改性效果, 本研究正探索将La氧化物对Ni (镍) 催化剂的载体CaO (氧化钙) 进行改性, 预期制备出积碳少、制氢稳定且产氢量高的乙醇水蒸气重整制氢催化体系。

## 1.2 改性g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

多维结构的g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (石墨化氮化碳) 能构成合适的水裂解反应的CB和VB价带, 提供了具有弹性C-N、C-O价键的层状二维结构, 具有良好的光催化活性, 但其电子空穴对极易重组复合、电荷转移效率低、活性位点不足等都限制了其光催化产氢率<sup>[20]</sup>。为此, Tasleem等<sup>[21]</sup>利用质量分数为1%La-2%Co (钴) 同修饰改性g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>用于紫外光诱导水—甲醇混合物光催化产氢, 研究发现La为光催化剂提供了更多反应位点, 再结合Co的电子捕获能力和La对C-H键的断键能力促进了光解水产氢, 产氢量达到250 μmol/(g·h), 是未改性前的2.5倍。g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>可以提供层状二维结构, 也有研究用稀土改性三维结构光催化剂MoS<sub>2</sub> (二硫化钼), Riaz等<sup>[22]</sup>合成了质量分数为3%La-MoS<sub>2</sub>

纳米光催化剂分解水制氢, La改性后的三维花状结构的MoS<sub>2</sub>具有更高的比表面积、更强的光吸收能力, La抑制了电子—空穴对复合, 水裂解析氢效率比纯MoS<sub>2</sub>的高5.2倍, 但这种MoS<sub>2</sub>多维结构的光催化剂成本较高, 不宜于大规模商业化使用。

## 2 稀土Ce改性制氢光催化剂

### 2.1 改性TiO<sub>2</sub>

相较于La元素, 稀土Ce具有氧输送能力更高、成本更低等优势, 利用其氧化态的快速转换与其本身独特的敏化作用改性光催化剂有着较为优异的效果。Ce研究较多的是和其他非金属元素共同改性TiO<sub>2</sub>和g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂。Vinothkumar等<sup>[23]</sup>采用共沉淀法通过Ce和非金属N (氮) 共掺杂TiO<sub>2</sub>光催化剂制得Ce-N/TiO<sub>2</sub>异质结光催化剂, 研究了其在可见光照射下水—甲醇溶液光催化制氢性能, 研究发现: Ce和N元素的掺入使TiO<sub>2</sub>的禁带变窄, 比表面积变高, 增强了对可见光的吸收, 能有效地抑制光致电子—空穴对的辐射复合率, 进而提高其光催化制氢活性; 非金属N对于稳定多孔网络具有重要作用, 能够有效减少孔隙的产生, 增大TiO<sub>2</sub>光催化剂的比表面积, 对催化剂的可见光吸收和分离效率、带隙能的改进也起了关键作用, 摩尔质量分数为2.5%Ce-1%N/TiO<sub>2</sub>催化剂产氢率可达206 μmol/h。

相关研究表明TiO<sub>2</sub>晶格畸变应力越大, 光催化活性越好<sup>[24]</sup>。Ce除了与非金属元素联合改性有较好的效果, 与其他金属元素掺杂改性也能调控TiO<sub>2</sub>晶格畸变应力, 提高光催化分解水的活性。牛微等<sup>[25]</sup>通过溶胶—凝胶法制备了Ce、Sm联合掺杂TiO<sub>2</sub>光催化体系, 研究发现: 通过适量Ce掺杂可以减少半导体表面光生电子与空穴的复合; Ce、Sm联合掺杂则能使TiO<sub>2</sub>产生更大的晶格畸变应力, 从而进一步提高制氢性能; 掺杂Ce、Sm摩尔分数都为2%时, 该催化体系产生最大制氢速率

4.7  $\mu\text{mol/h}$ ，比未掺杂的提高了81%。但稀土Ce过量会引起部分掺杂离子演变成为电子和空穴的复合中心，使得光生电子——空穴对更易复合而导致TiO<sub>2</sub>的光催化活性不升反降，且过量稀土会沉积在TiO<sub>2</sub>表面，阻碍光催化反应的进行，进而使得光催化活性进一步降低，最佳稀土Ce的负载量摩尔分数为3%。上述研究说明稀土改性的用量直接关乎到制氢产率与效果，针对稀土金属的掺杂量的探索仍需进一步深入研究。

## 2.2 改性g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂在460nm以上时光生电子空穴对易快速复合，使纯g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化效率相对较低<sup>[26]</sup>。为此相关研究也尝试用Ce和非金属N共同改性g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>光催化剂。Chen等<sup>[27]</sup>探索以三聚氰胺和硝酸铈为前驱体，通过一锅法合成了Ce-N/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>异质结光催化剂用于光催化水制氢，在该催化体系中由于Ce的敏化作用形成了N-CeOx光敏化剂，能提高对光吸收，同时N-CeOx与g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>之间形成的II型能带排列能有效地分离电子——空穴对，析氢速率由纯g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>催化的134.5  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 提高到质量分数为4.22%Ce-4.22%N/g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>催化的292.5  $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$ 。针对可见光敏化剂N-CeOx/半导体复合光催化剂的深入研究，可更好地了解其异质结构对光催化分解水制氢的改性效果和改性机理，该项研究是未来光催化制氢的重点方向之一。

## 3 稀土Eu改性制氢光催化剂

### 3.1 改性TiO<sub>2</sub>

甲酸是常见化工原料和有机物，也是在细菌发酵过程中比较常见的一种代谢产物，大量存在于工业废水和生活污水中。许多研究通过Eu改性TiO<sub>2</sub>光催化剂催化甲酸制氢，可将这些废水废料充分利用<sup>[28-30]</sup>。郑先君等<sup>[31]</sup>采用溶胶——凝胶法制备了纯锐钛矿相的纳米TiO<sub>2</sub>光催化剂，并用稀土Eu改性研究其在光催化甲酸制氢的催化活

性。相关研究发现：Eu的掺杂可以抑制TiO<sub>2</sub>由锐钛矿相向金红石相的结构相变，同时能有效抑制TiO<sub>2</sub>晶粒长大，使锐钛矿的稳定性得到提高；但Eu/TiO<sub>2</sub>催化剂用量过多还是会增强Eu/TiO<sub>2</sub>颗粒对光的散射能力，进而导致总光能利用效率和总产氢量的下降。分析认为甲酸初始浓度为0.08mol/L时，最佳的稀土Eu负载量摩尔分数为51%的Eu/TiO<sub>2</sub>催化剂催化每摩尔甲酸的氢气转化产量约为5930mL，发现：当Eu含量过低时，半导体中没有足够捕获光生载流子的陷阱，光生电子和空穴不能达到有效的分离；而Eu含量过高时，过多带有电子的金属微粒在TiO<sub>2</sub>表面堆集，会导致表面光生载流子复合中心增多，光催化活性反而会下降。

### 3.2 改性ZnO（氧化锌）

Eu除了改性TiO<sub>2</sub>光催化甲酸制氢的研究较多外，还有许多研究是用稀土Eu改性ZnO光催化剂制氢。ZnO是一种价格低廉的宽禁带半导体，具有良好的光稳定性、无毒等优点<sup>[32]</sup>，广泛应用于能源和环境修复领域，但其吸收边在370nm左右，对太阳光中可见光部分的光能响应不理想。为此，Ahmad等<sup>[33]</sup>合成了一种新型的Eu和Tb（铽）共掺杂ZnO纳米颗粒用于光催化分解水制氢，发现：适量掺杂的Eu和Tb离子能稳定插入ZnO的晶格结构，增大了ZnO比表面积和孔隙率，ZnO晶粒尺寸由32nm减小到21nm，降低了光致载流子的复合率；同时，Eu和Tb离子的引入可以有效地将催化剂的光谱响应从紫外区扩展到可见光区，使带隙能从3.25eV降低到2.91eV，提高了对可见光的利用率；pH值为9条件下，掺杂Eu、Tb质量分数均为3%时，ZnO的光催化析氢活性显著提高，其产氢量达到132  $\mu\text{mol/h}$ 。

## 4 不同稀土元素改性光催化制氢效果对比分析

光催化剂的带隙、电子——空穴、晶格畸变力、晶型、活性位点数量、氧空位等都是影响其

催化性能的关键因素，这与光催化剂本身性质密不可分。但目前传统的光催化剂在带隙、光利用率、电子—空穴、活性位点等方面不够理想，其中： $\text{TiO}_2$ 存在带隙较宽、光利用率低、电子—空穴容易复合等缺陷； $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 还留有电子—空穴复合旺盛、电荷转移效率低、活性位点较少等问题，使得其在制氢过程中会出现反应较慢、反应不稳定、产氢率较低等问题。通过在光催化剂中引入稀土改性，能调节带隙宽度，抑制电子—

空穴复合，提高光利用率。稀土元素La可以调控氧空位以避免光生载流子的复合，并缩小带隙；Ce可以发挥其敏化作用，与非金属元素形成敏化剂以提高光吸收能力；Eu具有独特的捕获光生载流子、增加光谱反应区间能力；此外，稀土改性还有利于优化结构特性，抑制半导体晶型相变，提供更多活性位点、增大比表面积等作用。表1整理了稀土元素改性光催化剂的改性优点与产氢效果。

表1 不同稀土元素改性光催化剂制氢优势及实际效果

参考文献	光催化剂	改性优点	产氢效果
Tahir等 <sup>[15]</sup>	质量分数比例为5%La-95% $\text{TiO}_2$	带隙更窄，光利用率更高	175 $\mu\text{mol/gcat}$
Azam等 <sup>[16]</sup>	质量分数比例为94.6% $\text{TiO}_2$ -5% $\text{La}_2\text{O}_3\text{CO}_3$ -0.4%rGO	酸性/碱性处理与碳酸盐配位增加了吸附性能，促进了乙二醇的分解	583 $\mu\text{mol/h}$
Wang等 <sup>[17]</sup> , Zhang等 <sup>[18]</sup> , Mandari等 <sup>[19]</sup>	质量分数比例为2% $\text{La}_2\text{O}_3$ -98% $\text{TiO}_2$	调控在 $\text{TiO}_2$ 体系表面的氧空位	8760 $\mu\text{mol/gcat}$
Sarwar等 <sup>[20]</sup> , Tasleem等 <sup>[21]</sup>	质量分数比例为1%La-2%Co/g-97% $\text{C}_3\text{N}_4$	提供了更多反应位点，促进电荷分离、捕获电子和劈裂C-H键	250 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$
Vinothkumar等 <sup>[23]</sup>	摩尔分数比例为2.5%Ce-1%N/ $\text{TiO}_2$	$\text{TiO}_2$ 的禁带变窄，提高了对可见光的吸收；有效抑制光生电子-空穴对的辐射复合率	206 $\mu\text{mol/h}$
Li等 <sup>[26]</sup> , Chen等 <sup>[27]</sup>	质量分数为4.22%Ce-4.22%N/g- $\text{C}_3\text{N}_4$	N-CeOx作为有效的可见光敏化剂提高了光吸收	292.5 $\mu\text{mol}/(\text{g}\cdot\text{h})$
牛微等 <sup>[25]</sup>	摩尔分数为2%Ce-2%Sm/ $\text{TiO}_2$	Ce、Sm联合掺杂能使 $\text{TiO}_2$ 产生更大的晶格畸变应力	4.7 $\mu\text{mol/h}$
郑先君等 <sup>[31]</sup>	摩尔分数为5%Eu/ $\text{TiO}_2$	抑制 $\text{TiO}_2$ 由锐钛矿相向金红石相的结构相变，抑制晶粒长大	5930mLH <sub>2</sub> /mol甲酸
Ahmad等 <sup>[33]</sup>	质量分数为3%Eu-3%Tb/ZnO	光谱响应从紫外区扩展到可见光区，提高光催化活性	132 $\mu\text{mol/h}$

注：1.表中光催化剂组成有部分数据缺省，主要是技术保密所限。

2.产氢效果数据遵从原文数据，主要是受各自不同的实验条件约束等。

## 5 结论与展望

氢气是未来替代油气的一种可持续能源，随着氢气应用领域逐渐扩大，中国对氢气的开发也越来越重视，突破制氢技术瓶颈，改性优化制氢新技术是未来研究的重点之一。光催化制氢作为一种环保友好、来源广泛、原料廉价的制氢方法，是实现“双碳”目标的有效途径之一，稀土金属改性光催化制氢将有望成为该领域研究热点。目

前光催化剂仍存有带隙较宽、光催化效率低、电子—空穴容易复合等问题，但通过稀土改性可以优化改进，例如：

$\text{TiO}_2$ 光催化剂可以通过稀土掺杂或改性来增大对光波长的吸收范围，提高光利用率，进一步提高光催化活性； $\text{g-C}_3\text{N}_4$ 光催化剂可以通过稀土掺杂或改性来降低电子—空穴复合速率，加速电子—空穴对的分离，从而提高其光催化活性；

而 ZnO 光催化剂则可以通过稀土掺杂或改性提高其禁带宽度来提高其光催化活性。通过稀土 La、Ce、Eu 改性常见光催化剂是一条效果较好且可行的优化制氢路径，关于稀土改性的深入研究还可以着重以下几方面展开：

(1) 探寻新型合成工艺将半导体光催化剂与稀土复合成新型光催化体系，如黑色 TiO<sub>2</sub><sup>[34]</sup> 具有更好的结构特点，窄带隙，更强的光吸收能力，但其可见光和近红外光区的光催化活性较差，在大小、形貌、性质和性能调控方面比较复杂，可以尝试用某种工艺用稀土改性黑色 TiO<sub>2</sub>，在保持黑色 TiO<sub>2</sub> 结构的同时解决黑色 TiO<sub>2</sub> 存在的问题。

(2) 探寻将具有敏化作用的稀土 Ce 替代光催化剂改性常用的染料敏化剂，解决目前染料敏化剂稳定性差、成本高等问题，以期设计出用于绿色制氢的稳定、高效且成本低的光催化体系<sup>[35]</sup>。

(3) 探索将传统半导体光催化剂改性 Z- 方案异质结，type-II 异质结与新出现的 S- 方案异质结策略与稀土改性路径结合，为今后新的异质结方案设计改性提供理论指导，并为制造稳定性与催化性能更好的光催化剂提供新的机遇。

## 参考文献

- [1] 中国共产党新闻网. 做好绿色金融大文章促进经济社会可持续发展[EB/OL]. (2023-12-05)[2023-12-05]. <http://theory.people.com.cn/n1/2023/1205/c40531-40131995.html>.
- [2] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. 《氢能产业发展中长期规划(2021-2035年)》[EB/OL]. (2022-03-23)[2023-12-21]. [https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/ghwb/202203/t20220323\\_1320038.html](https://www.ndrc.gov.cn/xxgk/zcfb/ghwb/202203/t20220323_1320038.html).
- [3] 黄葵, 梁严, 郝迎鹏, 等. 天然气与风光氢产业融合模式及前景展望[J]. 油气与新能源, 2023, 35(5): 47-52.
- [4] 李建林, 梁忠豪, 李光辉, 等. 太阳能制氢关键技术研究[J]. 太阳能学报, 2022, 43(3): 2-11.
- [5] 王惠娟, 王春玉, 张琼. 二维层状纳米片材料制备及在电解水中应用的研究进展[J]. 无机盐工业, 2021, 53(11): 25-29.
- [6] 李亮荣, 杨小喆, 陈楚欣, 等. 半导体核壳材料光催化剂分解水制氢研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(3): 10-20.
- [7] CHIARELLOGL, AGUIRRE M H, SELLI E. Hydrogen production by photocatalytic steam reforming of methanol on noble metal-modified TiO<sub>2</sub> [J]. Journal of Catalysis, 2010, 273(2): 182-190.
- [8] PATIL S B, BASAVARAJAPPA P S, GANGANAGAPPA N, et al. Recent advances in non-metals-doped TiO<sub>2</sub> nano structured photocatalysts for visible- light driven hydrogen production, CO<sub>2</sub> reduction and air purification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2019, 44(26): 13022-13039.
- [9] 陈英, 刘宝生, 岑小龙. 稀土改性 Ni/TiO<sub>2</sub> 光催化剂及其重复利用催化活性[J]. 稀土, 2010, 31(1): 40-47.
- [10] SAQIB N U, ADNAN R, SHAH I. A mini-review on rare earth metal-doped TiO<sub>2</sub> for photocatalytic remediation of wastewater[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2016, 23(16): 15941-15951.
- [11] CHENP, LEI B, DONG XA, et al. Rare-Earth single-Atom La-N Charge-Transfer bridge on carbon nitride for highly efficient and selective photocatalytic CO<sub>2</sub> reduction[J]. ACS Nano, 2020, 14(11): 15841-15852.
- [12] 李艳廷, 孙秀果, 王育华, 等. La 掺杂 SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> 纳米粉体的制备及其光催化性能[J]. 稀有金属, 2014, 38(3): 392-397.
- [13] ZHANG J, LEI Y, CAO S, et al. Photocatalytic hydrogen production from seawater under full solar spectrum without sacrificial reagents using TiO<sub>2</sub> nanoparticles[J]. Nano Research, 2022, 15(3): 2013-2022.
- [14] 王添辉, 李越湘, 彭绍琴, 等. 铂修饰的稀土掺杂 TiO<sub>2</sub> 的光催化制氢活性[J]. 化学学报, 2005, 63(9): 797-801.
- [15] TAHIRB, TAHIR M, AMIN NAS, et al. Tailoring performance of La-modified TiO<sub>2</sub> Nanocatalyst for continuous photocatalytic CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> to fuels in the presence of H<sub>2</sub>O[J]. Energy Conversion and Management, 2018, 159: 284-298.
- [16] AZAMMU, TAHIR M, UMER M, et al. In-situ synthesis of TiO<sub>2</sub>/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CO<sub>3</sub>/rGO composite under acidic/basic treatment with La<sup>3+</sup>/Ti<sup>3+</sup> as mediators for boosting

- photocatalytic H<sub>2</sub> evolution[J].International Journal of Hydrogen Energy,2019,44(42): 23669-23688.
- [17] WANGT, TAOX, LIX, etal. Synergistic Pd Single Atoms, Clusters, and Oxygen Vacancies on TiO<sub>2</sub> for Photocatalytic Hydrogen Evolution Coupled with Selective Organic Oxidation[J]. Small,2021,17: 2006255.
- [18] ZHANGQX, CHENDH, SONGQ, etal. Holey defected TiO<sub>2</sub> nanosheets with oxygen vacancies for efficient photocatalytic hydrogen production from water splitting[J].Surfaces and Interfaces,2021,23:100979.
- [19] MANDARIKK, AYTAMHP Hari, VARIMALLAS, etal. Evaluation of in-situ formed La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- TiO<sub>2</sub>- La<sub>2</sub>O<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> nanocomposite photocatalyst for H<sub>2</sub> production[J].International Journal of Hydrogen Energy,2022,47(39):17214-17223.
- [20] SARWAR F, TAHIR M, ALIAS H. Synergistic effect of photo-reduced Ni-Ag loaded g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanosheets for efficient visible Light-Driven photocatalytic hydrogen evolution[J].Materials Science in Semiconductor Processing,2022, 137:106187.
- [21] TASLEEMS, TAHIRM. Synergistically improved charge separation in bimetallic Co-La modified 3D g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> for enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production under UV -visible light[J]. International Journal of Hydrogen Energy,2021, 46(40):20995-21012.
- [22] RIAZKN, YOUSAFN, TAHIRMB, etal. Facile hydrothermal synthesis of 3D flower-like La-MoS<sub>2</sub> nanostructure for photocatalytic hydrogen energy production[J].International Journal of Energy Research,2019,43:491-499.
- [23] VINOTHKUMAR N, DE M. Enhanced photocatalytic hydrogen production from water-methanol mixture using cerium and nonmetals(B/C/N/ S) co-doped titanium dioxide. [J].Mater Renew Sustain Energy, 2014,3(2):25.
- [24] XUY, WUS, WANP, etal. Introducing Ti<sup>3+</sup> defects based on lattice distortion for enhanced visible light photoreactivity in TiO<sub>2</sub> microspheres[J]. RSC advances,2017,7(52): 32461-32467.
- [25] 牛微,王刚,刘旭东,等. 稀土掺杂 TiO<sub>2</sub> 光阳极的制备及其光解水制氢性能研究[J]. 功能材料,2015,46(20): 20123-20127.
- [26] LIZ, MAY, HUX, etal. Enhanced photocatalytic H<sub>2</sub> production over dual-cocatalyst-modified g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> hetero junctions[J].Chinese Journal of Catalysis,2019,40(3):434-445.
- [27] CHENJ, SHN S, WUP, etal. Nitrogen - doped CeOx Nanoparticles Modified Graphitic Carbon Nitride for Enhanced Photocatalytic Hydrogen Production[J].Green Chemistry,2015,17(1):509-517.
- [28] KHALIDNR, LIAQATM, TAHIR MB, etal. The role of graphene and europium on TiO<sub>2</sub> performance for photocatalytic hydrogen evolution[J].Ceramics International,2018,44(1):546-549.
- [29] 吴琛,李越湘,彭绍琴.S、RE共掺杂 TiO<sub>2</sub> 的制备及其可见光分解水制氢性能[J].材料导报,2011,25(20): 66-69.
- [30] SUHAGM, TATEISHII, FURUKAWAM, etal. Photocatalytic Hydrogen Production from Formic Acid Solution with Titanium Dioxide with the Aid of Simultaneous Rh Deposition[J]. Engineering,2022,6(3):43.
- [31] 郑先君,姜巧娟,魏丽芳,等. 钒掺杂纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备及其光催化甲酸制氢研究[J]. 稀土,2010,31(3):58-61.
- [32] KIMDH, YONGKJ. Boron doping induced charge transfer switching of a C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/ZnO photocatalyst from Z- scheme to type II to enhance photocatalytic hydrogen production[J].Applied Catalysis B: Environmental,2021,282:119538.
- [33] AHMAD I, SHOAIB A M, AHMED E, et al. Rare earth co-doped ZnO photocatalysts: Solution combustion synthesis and environmental applications[J].Separation and Purification Technology,2020,237:116328.
- [34] ZHUGL, YINH, YANGC, CuiH, etal. Black Titania for Superior Photocatalytic Hydrogen Production and Photoelectrochemical Water Splitting[J]. ChemCatChem,2015,7(17):2614- 2619.
- [35] FIORENZAR, BALSAMOSA, CONDORELLIM, etal. Solar photocatalytic H<sub>2</sub> production over CeO<sub>2</sub>-based catalysts: Influence of chemical and structural modifications[J].Catalysis Today,2021,380:187-198.

# 风资源精细化测量评估——测风塔塔影效应分析

杜云, 夏宇航

国家能源集团联合动力技术有限公司北京技术开发分公司, 北京, 100000

**摘要:** 在风电项目开发中, 塔影效应分析至关重要。选用实际风电场测风塔 10min 实测风数据, 根据风电行业风资源评估标准及国际 IEC 对于风资源数据评估的要求, 借助 Windographer 软件对同一座测风塔同一高度不同风速仪安装朝向所测风数据进行处理分析。首先对比 2 个风速仪不同朝向的风速相关性, 然后利用标准及软件对塔影效应的风向进行处理, 得到风速仪拟合后不受塔影效应影响的风速结果, 将其与该风塔塔影效应影响的风速对比, 即得塔影效应对风速影响的程度。

**关键词:** 测风塔; 塔影效应; 尾流; 风资源评估

塔影效应原指风力发电机在发电的过程中出现的一种负面效果, 风流过塔架时会产生流场的变化, 影响风矢量的方向和大小, 主要是对于下风向风力机, 由于一部分空气通过塔架后再吹向风轮, 这样, 塔架就干扰了流过叶片的气流而形成所谓塔影效应<sup>[1]</sup>, 会导致风机出力的波动, 使发电机的性能有所降低。测风塔同样存在塔影效应, 主要表现为来流风向受到测风塔塔架阻挡, 于测风塔下风向支臂处所测风速偏低, 导致风资源评估存在误差。风资源精细化评估中测风塔塔影效应分析是风资源评价中必不可少的中心环节, 其通过直接影响受塔影效应处风速测量值, 间接影响测风塔处拟合切变值, 进而影响风电项目轮毂高度的选择。现阶段行业内针对测风塔塔影效应研究较少, 只是定性指出塔影效应确实存在。但实际工程中, 针对此现象多数人员采用同一高度层风速较大的传感器作为风资源评估原始测量数据, 此行为一定程度上减少了塔影效应, 但缺少了两个通道数据之间的拟合及相互订正的过程, 从而低估了实际风速。本文通过实际测风塔进行分析, 探究完全排除塔影效应后风速与实际测量风速之间的误差, 进而增加专业风资源评估人员对测风塔塔影效应影响的重视程度, 进而更加准

确评估风电场的风资源, 这对于优化排布, 机组选型, 风电场设计等方面至关重要。

## 1 方法

本文基于某风电场内测风塔 10min 实测风数据, 按照行业标准<sup>[2]</sup>及 IEC<sup>[3]</sup>关于测风数据处理部分的要求, 使用 Windographer 软件对风数据处理分析, 分析同一座测风塔同一高度不同安装朝向的风速传感器所测风速, 2 个测风传感器之间风速的差异及相关性分析, 分别选取 2 个不受塔影效应的实测数据进行拟合, 分析得到不受塔影效应的风速结果。通过对比数据处理前风速, 探究测风塔塔影效应对实测风数据影响的程度。

## 2 塔影效应及测风塔传感器安装

测风是用对近地面气流运动情况进行观测、记录的工作, 是用于风资源数据采集的一种新兴方式。风电场的经济效益主要取决于发电量, 而发电量又依赖于前期准确的风电评估, 即是测风数据和地形数据的输入。风电项目前期规划中, 风资源评估便显得尤为重要。

风资源评估数据, 不但要高度准确, 且要实时采集, 这就需要编制科学有效的测风方案, 测风工作一般在目标风场内, 这样可精确分析该风

场内风资源的实际情况。通常来说,测风数据应该连续进行,且不应受到外界较大的影响,同时要保证测量数据真实性和98%以上的完整率,这样才更有解析价值<sup>[4]</sup>。因此可以说,没有精细化测风,就没有风电场。

### 2.1 测风塔塔影效应

测风塔塔影效应指测风塔塔架的阻挡作用引起的尾流效应,使塔架和安装的测风仪器相平行的方向附近所测的风速较实际来流风速偏低。

主流测风塔塔架型式有2个,分别为实心圆柱型塔架、空闲三角架型塔架。两种塔架型式等风速曲线图如图1、图2所示。

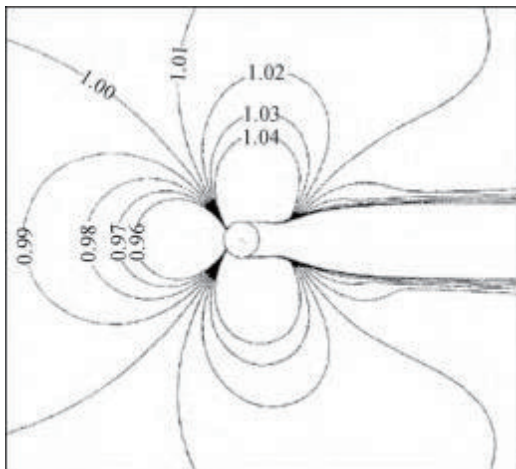


图1 实心圆柱型塔架周围的等风速曲线图

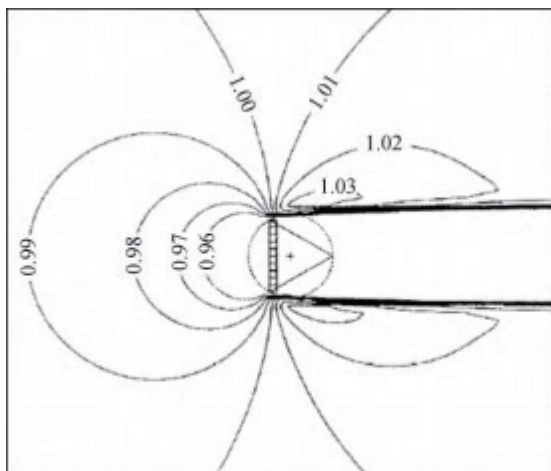


图2 空心三角架型塔架周围的等风速曲线图

### 2.2 传感器安装

风速传感器与塔架结构的距离要求与塔的类型和孔隙度有关。为了降低测风塔的“塔影效应”,风速、风向传感器应固定在离开塔身的牢固

横梁处,与塔身间隔为桁架式结构测风塔直径的3倍以上、圆管型结构测风塔直径的6倍以上<sup>[2]</sup>。

为了减少测风塔塔影效应,如果风向较为集中,对于实心圆柱形塔,支臂朝向应该与主导风向成45°角;而对于三角架塔,水平支杆方向应该垂直于主导风向。在一些实际风场测风中发现风向分布较为分散,此时避免塔影效应的最佳方法则是让水平支杆指向主导风向,但这也不会完全解决塔影效应的影响。此时可通过在一个高度安装2个不同支臂朝向的传感器。通过分析两个测风数据的关系,并做相关的处理,最终可以获得比较准确的结果。

## 3 实测数据分析

### 3.1 测风塔概况

测风塔位于内蒙古四子王旗,属沙漠丘陵地区。塔高120m,采样间隔为1s,测风设备为NRG风速传感器。目前收集到测风塔并选取2019年一个完整年的10min测风数据,测风塔90m高度处配备两支传感器,指向分别为0°与180°。

### 3.2 数据分析

分析测风塔<sup>[4]</sup>2019年一个完整年的平均数据如表1所示。

表1 实测风速统计表

传感器	通道 A	通道 B
测点高度/m	90	90
平均风速/(m·s <sup>-1</sup> )	9.077	9.114

如表1所示测风塔90m高度处一个完整年2个风速传感器所测的风速相差0.04m/s。

其差异产生原因是由于气流在通过测风塔塔架后流场发生变化,影响了测风仪器对实际风矢量的观测记录—塔影效应<sup>[1]</sup>。

如图3所示气流在主风向上受到塔架阻挡时开始减速并从两侧绕流,导致塔架两侧靠后特定位置气流压缩,风速变大,但垂直于主风向的气流受影响较小,保持了其原有的真实速度<sup>[5]</sup>。

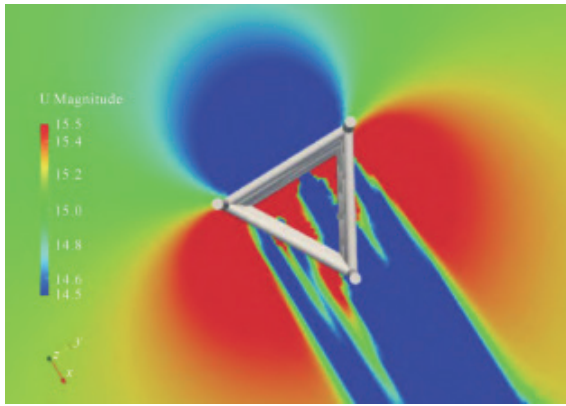


图3 塔影效应示意图（俯视图，主风向西北，来源IEC）

然而实际测风场地风向并不是完全单一的，其风向分布较为分散。本测风塔实测风向如图4。

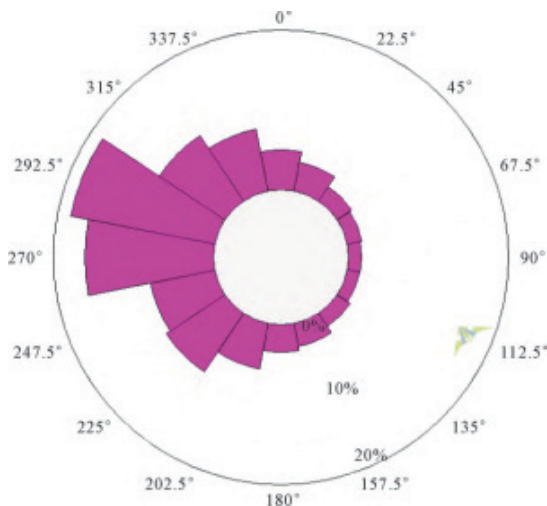


图4 测风塔风向玫瑰图

由图4可知本地区主风向为WNW、W。根据测风塔安装报告以及现场考察得知，通道A支臂朝向为0°，通道B支臂朝向为180°。

根据塔影效应理论<sup>[1]</sup>分析来流风向在180°左右时通道A会受到塔影效应影响；同理来流风向在0°左右时通道B会受到塔影效应影响，从而测得风速较实际偏低。

现计算90m高度两组逐小时风速的比值，再以每15°为一个风向扇区进行划分，统计72个扇区风速比值的中位数，分析风速差异的扇区。

理想状态下同一座测风塔同一层高度的2个风速计在同一时刻观测的风速值大小应该基本一

致，即风速比值接近于1。然而根据以上相同高度不同测风仪朝向所得实测数据的比值可知：风速比值参数曲线有两处明显的波动，由图5风速比值玫瑰图可以清晰的看出塔影效应影响扇区为165°~205°和340°~20°。即测风塔在165°~205°区间内通道A风速低于通道B风速，通道A受塔影效应影响明显；在340°~20°扇区内通道B风速小于通道A风速，通道B受塔影效应<sup>[1]</sup>影响明显。

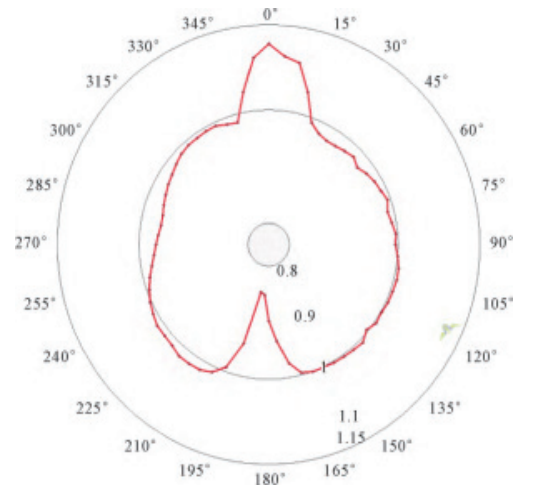


图5 风速比值玫瑰图（外圆为扇区，内圆为风速比值）

为纠正塔影效应影响，将对实测数据进行修正，如表2两组测风数据中，在A测风仪受塔影效应的风向区间上，取B测风仪的测风数据；在B测风仪受塔影效应的风向区间上，取A测风仪的测风数据；而在两组测风数据都不受塔影效应的风向区间上，取两组测风数据的平均值。

表2 塔影效应扇区实测风速统计表

扇区	165° ~ 205°	340° ~ 20°
通道A	5.948	7.015
通道B	6.101	6.572
差值(A-B)	-0.153	0.443

如图6所示，测风塔在165°~205°区间内通道A受塔影效应影响明显，故以185°为中心30°范围内选择通道B实测数据；在340°~20°扇区内通道B受塔影效应影响明显，故以360°/0°为中心40°范围内选择通道A实测数据。

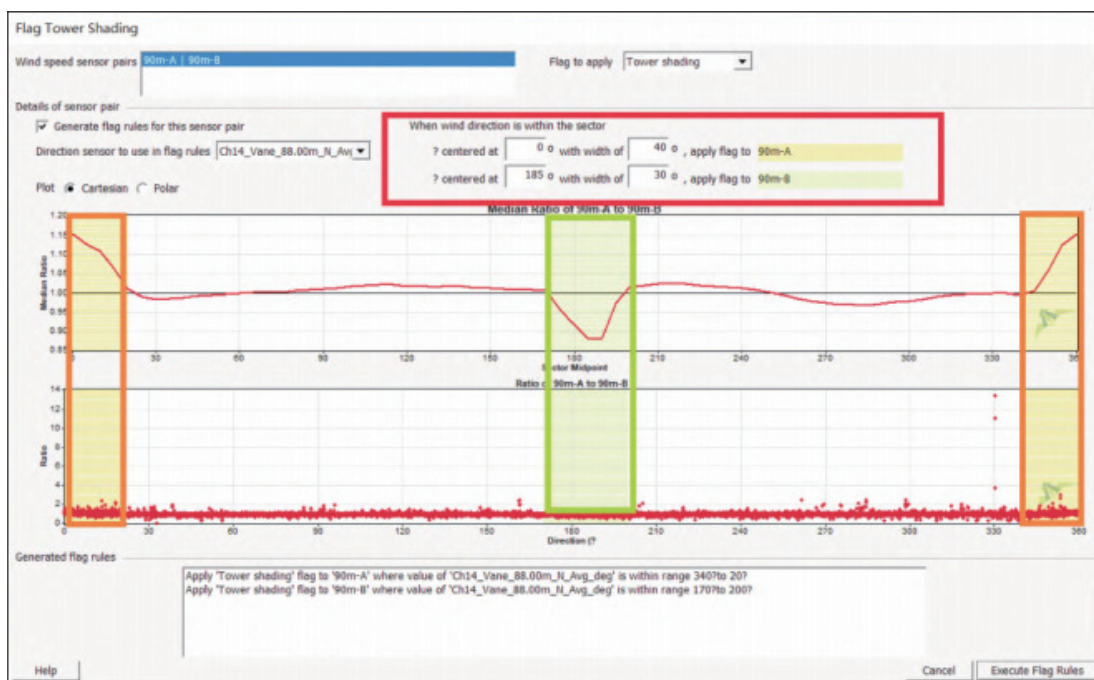


图6 塔影效应修正图

修正后年平均风速如表3。

表3 塔影效应数据处理结果统计表

传感器	通道 A	通道 B
测点高度 / m	90	90
平均风速 / (m · s <sup>-1</sup> )	9.280	9.274

如图7所示，A、B两通道数据修正前数据相关性<sup>[4]</sup>(R<sup>2</sup>)为0.981。如图8所示数据修正后数据相关性为0.998，数据修正后相关性更好。图9所示，数据修正后两通道年平均风速分别为9.280、9.274m/s，取两通道风速平均值为9.277m/s。

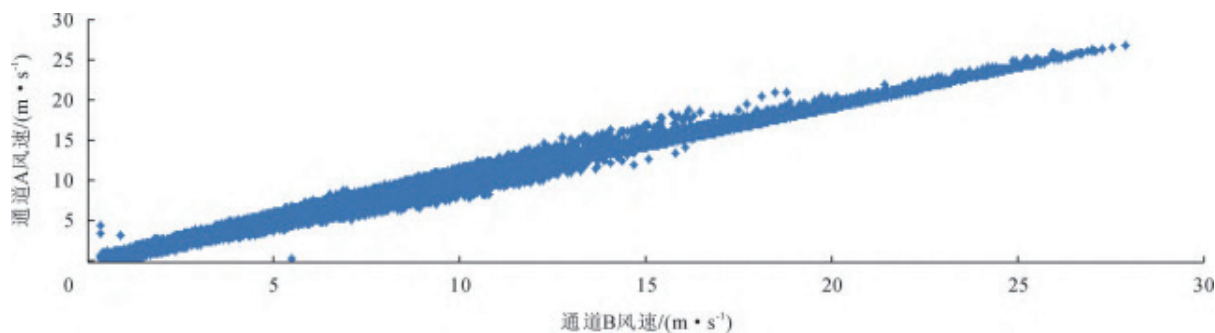


图7 数据修正前A、B通道数据相关性

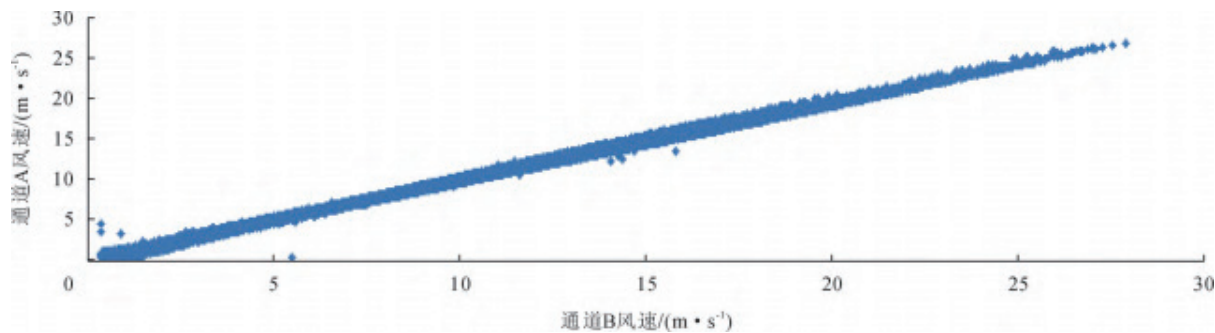


图8 数据修正后A、B通道数据相关性

(下转第34页)

# 光伏板下喷雾降温的热环境模拟

林 阳

中工武大设计集团有限公司, 湖北武汉, 430070

**摘 要:** 光伏发电带动了光伏农业的发展。然而, 夏季光伏板下局部温度可达 $60^{\circ}\text{C}$ , 影响下面农作物等的生长, 限制了系统性能的发挥。因此, 本研究利用流体力学软件Fluent构建光伏阵列模型, 开展光伏板下喷雾降温的热环境模拟, 研究了喷雾降温技术在光伏农业中的应用。由模型的分析 and 计算, 可得到初步的光伏板下的温度变化情况, 为光伏板下喷雾降温的研究和应用提供了基础支持。

**关键词:** 光伏农业; 高温; 喷雾降温; Fluent软件

## 1 研究目的与意义

光伏农业是光伏发电与农业种养殖业相结合的新型农业模式, 在一定的土地空间上可以实现农业生产和清洁能源发电效益“双赢”<sup>[1]</sup>。但光伏农业也存在不足之处, 如夏季白天, 随着环境温度不断攀升, 午后实际发电环境温度约为 $40^{\circ}\text{C}\sim 50^{\circ}\text{C}$ 时, 远超出标准测试要求的 $25^{\circ}\text{C}$ 工况; 随着温度的升高, 光伏组件的发电效率增长速度随之降低, 而后反而会出现负增长, 也就意味着转换效率会出现衰减下降的趋势<sup>[2]</sup>。而随着光伏组件的转换效率衰减, 自身的工作温度也会上升, 导致光伏板下的环境温度进一步升高, 最高温度可达 $60^{\circ}\text{C}$ 左右。随着环境温度的不断上升、持续时间不断延长, 光伏板下的农作物生长将会受到严重的影响, 如降低植物散粉传粉能力、降低结实率等等, 致使农作物优质高产的目的难以实现<sup>[3]</sup>。

喷雾降温被认为是一种有效的技术, 通过将冷却液雾化, 从而将热量带走, 以达到降温的效果。李景浩等<sup>[4]</sup>进行了喷雾对温室温湿度影响的研究, 得出初始温度为 $40^{\circ}\text{C}$ 时开启喷雾(喷嘴直径为 $0.75\text{mm}$ , 压力 $0.30\text{MPa}$ , 时间 $5\text{min}$ ), 降温

幅度最高可达 $5.4^{\circ}\text{C}$ 。因此, 本研究利用流体力学软件Fluent开展了光伏板下喷雾降温热环境模拟, 通过建立三维光伏阵列模型并对光伏板下采用喷雾降温进行热环境模拟, 初步分析光伏板下采用喷雾降温的效果, 以为光伏农业喷雾降温工程建设提供理论依据。

## 2 模型建立

### 2.1 几何模型建立

本文以湖北省天门卢市镇光伏农业项目为例(纬度 $30^{\circ} 67' \text{N}$ 、经度 $113^{\circ} 33' \text{E}$ ), 利用Fluent软件, 建立本次光伏阵列几何模型, 并对光伏板下的流场和温度场进行数值模拟, 分析光伏板下采用喷雾降温的效果。该光伏农业项目于2021年12月建成运行且并网发电, 项目占地面积 $2500$ 亩, 装机容量 $150\text{MW}$ , 设置一座 $110\text{kV}$ 升压站, 以1回 $110\text{kV}$ 线路接入 $220\text{kV}$ 侨乡变。光伏组件由 $4\times 7$ 块光伏组件组成一个阵列。阵列间距 $7.0\text{m}$ 。光伏支架采用预制管桩基础固定式支架, 角度 $16^{\circ}$ , 支架组件最低点距地面不低于 $2.5\text{m}$ 。由于项目现场的地势平坦, 本研究采用标准的平面光伏板阵列结构, 模型几何如图1所示。

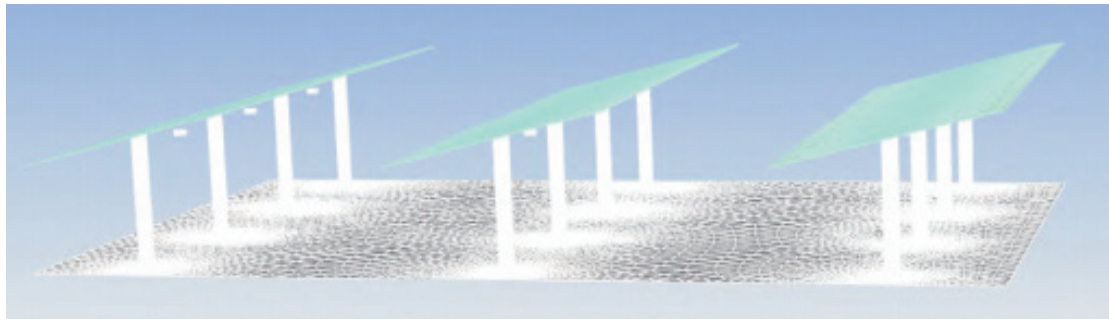


图1 模型几何示意

其中,模型由3排光伏板阵列构成,每块光伏组件规格:2279mm×1134mm×30mm,光伏阵列板间距为2m,模型总面积为96m×20m。

## 2.2 数值模拟

光伏板下的气体视为不可压缩气体,板下流体的流动为低速流动,压强变化不大时可以当作不可压流体来处理<sup>[5]</sup>,在计算过程中,采用了流体力学方法对喷雾降温热环境进行模拟。

### 2.2.1 混合两相流模型

本研究使用Fluent软件中的欧拉—拉格朗日方法,对光伏板下的气液两相流进行数值模拟。欧拉-拉格朗日方法将气相视为连续相,液相视为颗粒相<sup>[6]</sup>,使用粒子轨迹来模拟颗粒的运动。在模拟时,创建一个包含气体和液体的域,并将颗粒注入到流场中,以模拟喷雾水雾的行为。使用经验公式计算出的加速度和空气阻力来计算颗粒的运动,即:

$$m_i \frac{du_i}{dt} = F_D + F_G + F_{lift} + F_{wall} \quad (1)$$

式中:mi是颗粒质量;ui是颗粒速度;FD是空气阻力;FG是重力;Flift是升力;Fwall是由于与壁面相互作用而产生的力。

气体相使用了标准k-ε湍流模型来模拟流动的湍流特性。液相使用了简化的颗粒间碰撞模型来考虑颗粒间的相互作用。使用了随机游走算法来确定湍流抗力和粒子的随机运动。

### 2.2.2 辐射模型

本研究使用了辐射传输方程来模拟辐射传输

过程。该方程可以表示为:

$$\frac{dI}{ds} = -k_s I + k_a B(T) \quad (2)$$

其中:I是辐射强度;S是距离;k<sub>s</sub>是散射系数;k<sub>a</sub>是吸收系数;B(T)是黑体辐射强度;T是温度。在这个方程中,第一项考虑了辐射的散射,第二项考虑了光线的吸收,使用矩阵法来求解这个方程。在模拟中,以天门光伏农业项目所在地来确定太阳的位置和方向,计算整个区域的辐射场分布。

### 2.2.3 壁面函数

本研究使用壁面函数模型中的压力修正壁面函数来建立壁面边界条件。该模型中采用局部相似性理论<sup>[7]</sup>,将边界层内的流动分为壁面接近区和远离壁面的区域。特别地,在壁面接近区内,采用修正的斯托克斯关系将流体分为两个不同的区域,即物质传输区和动量传输区,分别模拟流体的物质传输和动量传输过程。物质传输区包括壁面附近一定深度的流体,而动量传输区则被定义为距离壁面不同的一些位置,这样就能够较好地捕捉到壁面附近的物质和动量传输情况,精确计算壁面附近的流场特性。

### 2.2.4 组分传输模型

本研究采用了质量守恒方程和扩散模型,以计算呼吸空气和气溶胶颗粒在光伏板下的传输过程<sup>[8]</sup>。首先,通过建立质量守恒方程来描述呼吸空气在光伏板下的传输。假设呼吸空气中的主要组分为氧气、氮气和水蒸气,且其浓度在空间和

时间上均匀分布。在本研究中的质量守恒方程中，组分传输速率可表示为：

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i \vec{u}) = D_i \nabla^2 \rho_i + m_i \quad (3)$$

其中： $\rho_i$ 是组分*i*的质量浓度； $\vec{u}$ 是流体速度向量； $D_i$ 是组分*i*的扩散系数； $m_i$ 是组分*i*的质量源。方程右侧的第一项描述了组分*i*的对流传输，而第二项描述了组分*i*的扩散传输。方程右侧的第三项描述了组分*i*的质量源，包括由喷头喷射的水滴等物质源。

然后，采用扩散模型，以考虑气溶胶颗粒在光伏板下的传输过程。将颗粒看作独立的实体，其在流动中的传输规律可以由Stokes公式进行描述：

$$\vec{F}_D = 6\pi \eta d \vec{v} \quad (4)$$

其中： $\vec{F}_D$ 是颗粒所受的阻力； $\eta$ 是流体的粘性系数； $d$ 是颗粒直径； $\vec{v}$ 是颗粒速度向量。

在扩散模型中，还需考虑颗粒的沉积和弥散作用<sup>[9]</sup>。其中沉积作用往往导致颗粒在下方位置的占据比例增加，而弥散作用则导致颗粒在流场中的随机分布扩散。因此，用如下扩散方程来描述颗粒的不均匀分布：

$$\frac{\partial \rho_p}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_p \vec{u}) = D_p \nabla^2 \rho_p + \rho_p \vec{g} \cdot \vec{e}_z \quad (5)$$

其中， $\rho_p$ 是气溶胶颗粒的质量浓度； $D_p$ 是颗粒的扩散系数； $\vec{g}$ 是重力加速度向量； $\vec{e}_z$ 是z轴方向的单位向量。方程右侧的第一项描述了气溶胶颗粒的对流传输，而第二项描述了气溶胶颗粒的扩散传输。方程右侧的最后一项描述了气溶胶颗粒的重力沉积。

### 3 结果与分析

通过分析温度云图，可以直观地观察和比较喷雾时光伏板下的温度分布：在喷雾初始阶段(0.12s)，喷头开始喷雾，光伏板下呈现大面积绿色，而光伏板边缘部分则呈现黄色、深黄色和红色的温度带如图2所示。绿色区域表示温度较低，而黄色、深黄色和红色区域表示温度较高。

随着喷雾时间延长至0.24s，喷雾水量逐渐增加，绿色区域继续扩大，光伏板边缘的黄色区域增加，而深黄色区域减小，红色部分则完全消失如图3所示。对比图2和图3的结果可以发现，喷雾0.24s时，温度更为均匀，局部的温度差异降低，进一步表明喷雾可以有效地降低光伏板下的温度。

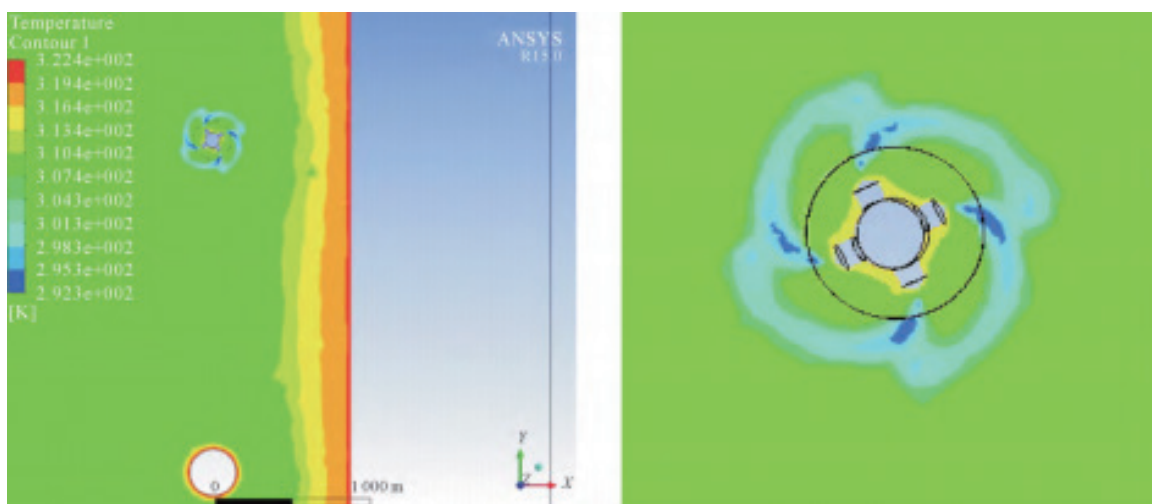


图2 喷雾0.12s时光伏板下的温度云图

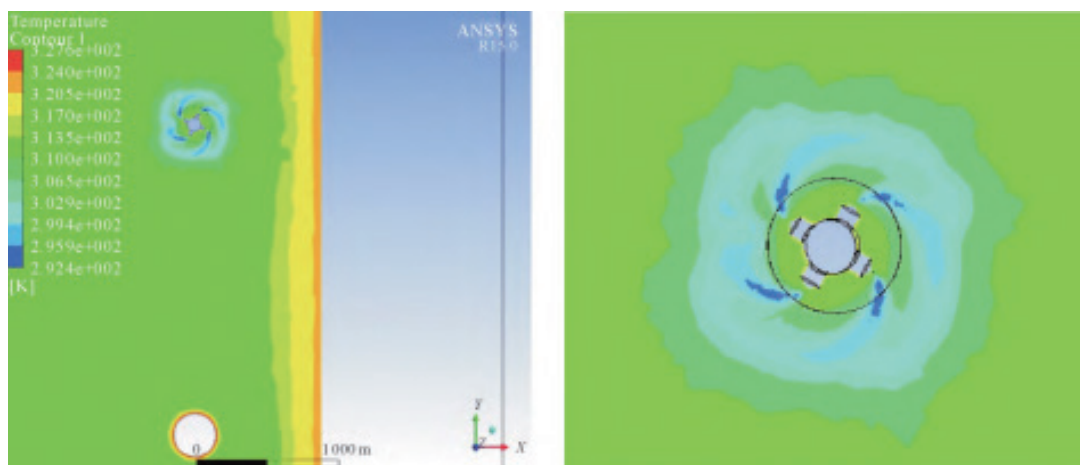


图3 喷雾0.24s时光伏板下的温度云图

喷雾一段时间后，光伏板下的温度云图则呈现为蓝色和浅蓝色，如图4所示，中心区域和周围区域的颜色呈现出均匀性。喷雾造成的蒸发和冷却作用使得光伏板下的温度迅速下降，形成了

一个明显的冷却带，喷头下方温度下降最为明显。随着太阳辐射和空气对流的影响，光伏板下温度逐渐回升，但由于光伏板下仍存在大量液滴，使得光伏板下温度不能迅速升高。

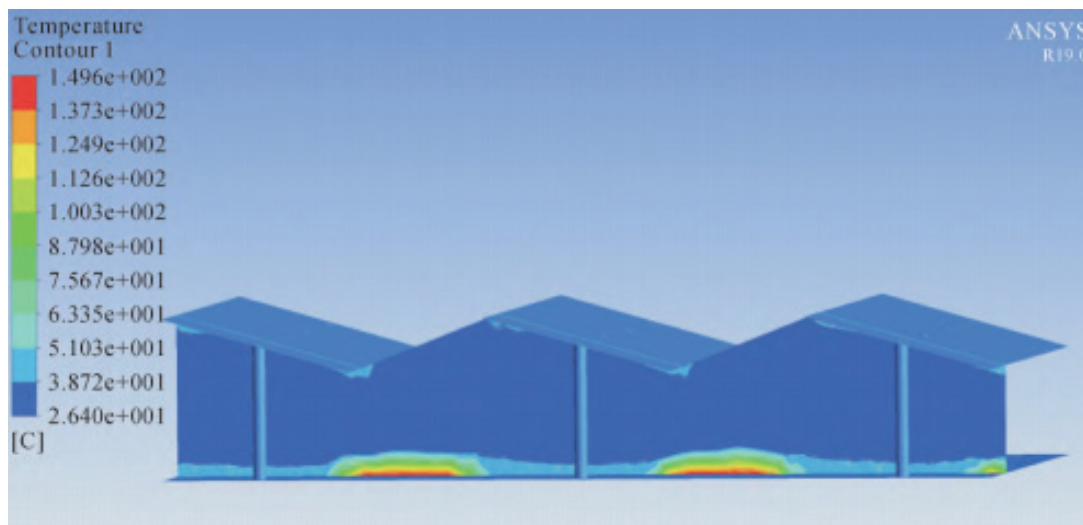


图4 喷雾一段时间后光伏板下的温度云图

根据实际测算，喷雾系统的建造成本约为8万元，包括采用1台4kW喷雾主机，以及喷雾喷头、高压管卡、喷头座、管件等组成的系统。运行成本在系统一天运行8h的情况下约为每天110元，包括电费和水电费，系统采用开一分钟停一分钟的间歇式循环运行模式。喷雾降温系统，安装简单，降温效果较好<sup>[10]</sup>，但由于其在降温的同时增加了空气湿度，然而不当的控制策略，常会使喷雾降温效果大打折扣。因此为了使喷雾系统发挥最优

降温效果，需对其控制策略进行进一步研究。

#### 4 结语

本研究利用数值模拟方法，对光伏板下的喷雾降温进行了分析和研究。通过温度云图的观察和比较，可以得出以下结论：在喷雾开始时，温度云图显示出光伏板下的温度不均匀分布，呈现出高温区域（黄色、深黄色和红色）和低温区域（绿色）；随着喷雾时间的延长，喷雾水量的增加

使得光伏板下的温度分布越来越均匀；喷雾一段时间后，温度云图呈现出蓝色和浅蓝色，光伏板下形成明显的冷却带，表明光伏板下的温度得到有效降低并且更加均匀。此外，对喷雾系统的建造成本和运行成本进行了估算，并指出了喷雾降温系统的优点和不足之处。

总体来说，喷雾降温系统在光伏板下的降温效果较好，安装简单，对降温效果有重要影响的是控制策略。然而，喷雾系统会增加空气湿度，如果控制不当，则可能影响降温效果。因此，未来研究需要进一步优化喷雾系统的控制策略，以实现最优的降温效果。

最后，本研究为光伏板下喷雾降温系统的研究和应用提供了重要参考，并为进一步改进和探索喷雾降温技术提供了理论基础。希望这项研究能够为光伏板下降温系统的设计和优化提供有益的指导。

### 参考文献

- [1] 雷书彦, 王文, 袁荻, 等. 湖北省光伏农业现状及发展建议[J]. 湖北农业科学, 2022, 61 (z1): 360-363
- [2] 魏晨晨, 王超, 李想, 等. 光伏组件发电效率影响因素分析[J]. 建设科技, 2023 (1): 79-81
- [3] 李超, 李斌. 高温天气对农作物的影响分析[J]. 农技服务, 2017, 34 (19): 156-156
- [4] 李景浩, 朱德兰. 喷雾对温室温湿度影响的试验研究[J]. 节水灌溉, 2022 (3): 40-44
- [5] 方慧, 杨其长, 张义, 等. 基于CFD的不同走向大跨度保温型温室温度场模拟[J]. 中国农业大学学报, 2017, 22 (11): 133-139
- [6] 王世康, 王国江, 郑伟, 等. 基于Fluent对不同温度条件下导线覆冰结果分析[J]. 科技与创新, 2023 (4): 8-12
- [7] 王翔, 张泽昊, 廖增安, 等. 喷淋降温传热传质模型及其特性规律研究[J]. 中国电机工程学报, 2020, 40 (8): 2578-2586
- [8] 张芳, 方慧, 杨其长, 等. 喷雾降温联合自然通风在大跨度温室中的试验[J]. 农业工程, 2019, 9 (4): 41-47
- [9] 王婷, 高俊明, 周莹, 等. 全封闭日光温室降温技术的研究[J]. 农机化研究, 2018, 40 (3): 264-268
- [10] 石富磊, 赵继政, 庄蒲宁, 等. 缓解奶牛热应激喷淋降温控制条件和节水措施研究进展[J]. 黑龙江畜牧兽医, 2022 (9): 27-33

(上接第29页)

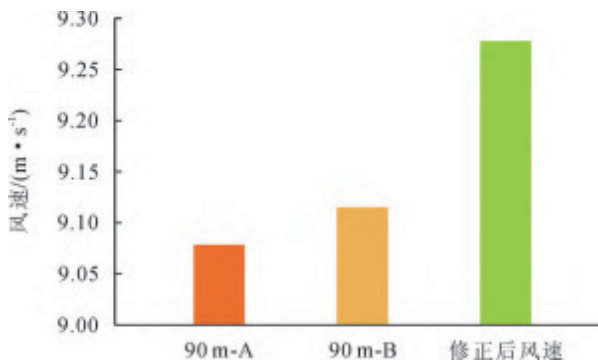


图9 处理后与修正前两测风仪年平均风速对比

表4处理后与修正前两测风仪年平均风速对比表

传感器	修正前年平均风速/(m·s <sup>-1</sup> )	修正后年平均风速/(m·s <sup>-1</sup> )	较修正后风速差比/%
A	9.077	9.277	-2.16
B	9.114	9.277	-1.76

### 参考文献

- [1] 唐田. 大型风电场风电机组尾流模型及其应用研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2015
- [2] NB/T 31147-2018, 风电场工程风能资源测量与评

### 4 结语

1) 本文通过分析实际工程中测风塔受测风塔塔影效应影响区间，展开对塔影效应下得风速修正，通过对比修正前后数据，实测数据较修正后数据减少2.16%，如表4所示，数据影响已不容忽视。

2) 与修正前相比，修正后风速相关性较好，为进一步风资源精细化评估奠定基础。

估技术规范[S]

- [3] IEC 61400-1:2019-02, Wind energy generation systems - Part 1: Design requirements [S]
- [4] GB/T 18710-2002, 风电场风能资源评估方法[S]
- [5] IEC 61400-12-1:2017, MET mast and LIDARR [S]

# 新型储水储能模式在引沅补资方案中的初步探索

杨卫国, 孙 凌

湖南省水利水电勘测设计规划研究总院有限公司, 湖南长沙, 410007

**摘要:** 跨流域调水需要水源工程和能量驱动, 而汛期超额洪水及电力系统弃能需要寻找出路。文章以引沅补资方案为例, 提出了一种新的储水储能模式, 实现了调水蓄洪储能。在为调水工程找到能量来源、促进清洁能源消纳的同时, 实现了洪水的资源化利用, 使生态调水工程得以良性运行。方案的提出, 为跨流域水资源配置和电网储能建设提供了新思路。

**关键词:** “双碳”目标; 生态补水; 跨流域水资源配置; 抽水蓄能; 洪水资源化

2020年9月22日, 习近平主席在第七十五届联合国大会上宣布, 中国力争2030年前二氧化碳排放达到峰值, 努力争取2060年前实现碳中和目标。在我国, 能源系统的碳排放占比近八成, 实现“双碳”目标, 能源系统的减排是关键, 而新能源大规模替代传统化石能源将是能源系统推进“双碳”目标的重点。预计2060年, 我国非化石能源及电能消费占比将分别达到80%及70%以上, 新能源装机规模超过50亿kW, 发电量占比超60%<sup>[1]</sup>。与常规电源相比, 新能源发电具有明显的间歇性、波动性和随机性, 大规模的新能源并网, 需要配备负荷跟踪调节电源和储能设备促进新能源消纳、保障系统安全稳定经济运行。抽水蓄能电站是目前最成熟的电储能技术, 具有反应迅速、运行灵活、启停方便等特点, 对提高新能源消纳, 增强电网调峰能力, 维持电网安全稳定运行, 替代化石能源、减少碳排放, 具有重要作用<sup>[2]</sup>。

党的十八大以来, 以习近平同志为核心的党中央高度重视生态文明建设, 把生态文明建设作为中国特色社会主义“五位一体”总体布局和“四个全面”战略布局的重要内容, 生态文明建设的地位和作用更加突显。水生态文明是生态文明建设的重要组成部分和基础保障。在习近平生态文明思想的指引下, 我们的治水思路与理念也相应调整, 在保障传统水利防洪安全、供水安全的前提下, 更加注重人水和谐, 更加注重水生态安

全。引调水工程的建设在满足人民生产、生活用水的基础上, 也相应引入了生态用水指标<sup>[3]</sup>。

生态环境的改善需要水源工程, 实现跨流域的生态补给, 首先调出区要有足够的水量。汛期对超额洪水实行调出, 一方面可以降低调出区的防洪压力及洪灾损失, 另一方面则可增加区域内可调配的水资源总量, 解决地区用水问题, 实现洪水的资源化利用<sup>[4]</sup>。其次, 调水工程需要能量驱动, 而电力系统有大量的弃能和产能需要消纳。综合各类信息, 通过创新储水储能模式, 可实现流域间“调水蓄洪储能”, 构建储水储能综合体<sup>[5-7]</sup>, 形成水生态补给和能源生产循环系统, 达到水生态建设和能源利用的良性循环。文章以引沅补资方案为载体, 对调水蓄洪储能工程实施的必要性、实现形式、实施效果等进行了初步探索。

## 1 方案实施的必要性

1.1 资水柘溪河段有补充生态(最小)流量的现实需求。

柘溪水电站位于湖南省益阳市安化县资水中游, 坝址以上控制流域面积22640km<sup>2</sup>, 占资水流域面积的80.7%。根据《湖南省主要河流控制断面生态流量方案》(湘水发[2019]17号), 资水柘溪坝控制断面最小流量(包括生态流量、航运流量以及河道外生活、生产生态环境用水需求)不低于130m<sup>3</sup>/s。从柘溪水电站近15年实际调度运行情况来看, 枯水期(9月—2月)最小流量的保证

率仅81.8%，年均需补水量达1.17亿m<sup>3</sup>。

### 1.2 沅江流域五强溪库区及下游尾间地区防洪压力较大。

沅江流域洪灾频繁，由于沅江尾间和洞庭湖地区防洪情势紧张、五强溪水库防洪库容有限，洪水不仅给下游地区造成了严重的洪涝灾害，也给五强溪和凌津滩两个库区带来了较大的洪灾损失。而五强溪水库抬高防洪高水位、扩大防洪库容方案，根据中南勘测设计研究院有限公司初步研究成果，及库区淹没（2015年值）人口3.48万人、房屋138.82万m<sup>2</sup>、耕地2.67万亩。库区淹没大，补偿投资高，实施难度较大。

### 1.3 构建新型电力系统，湖南电网对调峰容量的需求进一步加大。

湖南电力系统电源装机以火电、水电为主，截止2020年底，火电、水电装机规模占总装机规模的76.3%。在“双碳”目标背景下，构建以新能源为主体的新型电力系统是大势所趋。根据湖南省电力“十四五”规划，预测至2030年，湖南省风电、太阳能发电装机容量将达到48000MW，占全省装机容量的40%以上。大规模的新能源并网，需配套一定规模的储能装置，以保障电网的安全、稳定运行。预测至2030年，湖南电网将出现9355MW的电力缺口和7887MW的调峰容量缺口。

## 2 工程的实现形式

实施跨流域调水，将沅江的洪水资源化，通过抽水蓄能电站将汛期洪水储存至沅江、资水分水岭，待资水枯水期，通过发电后补充资水生态（最小）流量，即可达到缓解沅江防洪压力，实现洪水资源化；又可为跨流域调水提供动能，消纳电网新能源，促进“双碳”目标的实现；还可实现对资水枯水期补水，改善柘溪河段生态环境，促进生态文明建设。可谓“一举多得”。

方案只需在五强溪库区沿岸适当位置修筑上库，以五强溪水库为下库，建设抽水蓄能电站；在沅江、资水分水岭找到合适地形储水储能，并与抽水蓄能电站上库以输水管道连接，在资水枯

水期将储存水量发电后释放，即可实现引沅补资，调水蓄洪储能。引沅补资方案见概化图1。

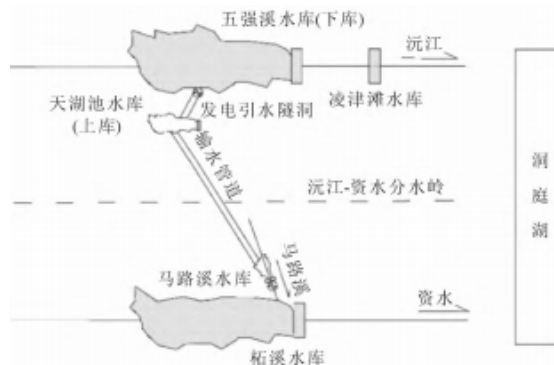


图1 引沅补资方案概化

调水蓄洪储能工程由抽水蓄能电站、储水储能水库、输水隧洞等部分组成。其中：抽水蓄能电站：以已建的五强溪水库为下水库，并规划新建上水库（天湖池水库）。以五强溪水库作为下水库，主要考虑以下因素，一是五强溪水库汛期防洪压力较大，具备洪水资源化利用的条件和需求；二是利用已建水库可有效降低工程投资；三是五强溪水库库容较大，水库调节库容达20亿m<sup>3</sup>，建设抽水蓄能电站对水库在水资源利用方面的影响极小。上水库的选择需要满足以下两个方面的初步要求：一是适宜建设抽水蓄能电站，满足初步的经济性要求。从目前我国已建抽水蓄能电站建设、运行情况来看，电站距高比一般小于10，经济性较好；二是控制水库淹没，水库选址尽量避开人口、房屋及农田聚集区。经初步分析，上水库选择在位于五强溪水库库区右岸（靠近沅资分水岭一侧）距五强溪坝址约40km的一处天然凹地，上、下库距离约2.0km，利用水头330m，距高比6.1。该库址不涉及人口及农田淹没，库区地形封闭，距高比合适，经济性较好，建库制约因素少。上水库主要水位参数的确定依据以下原则：①在不增加较多淹没、成库条件允许的情况下尽量选择高水位，多利用水头，降低距高比，提高电站经济性；②尽量减小水库消落深度，控制最大抽水扬程与最小发电水头比值在1.2左右。经分析，上水库（天湖池水库）初拟正常蓄水位450.0m，死水位420.0m，水库消落深度30m。水

库五强溪水库，正常蓄水位108.0m，最低运行水位94.0m，水库消落深度14m。初估五强溪抽水蓄能电站装机容量可达1000MW，设计年发电量12亿kWh。

储水储能水库：选择区域为沅资分水岭区域，从跨流域生态补水的要求来看，资水柘溪断面枯水期需要的生态补水量约1.17亿m<sup>3</sup>，即要求储水储能水库容积在1.2亿m<sup>3</sup>左右。水库选择首先需满足容积要求，其次要尽量较少库区淹没，提高方案的经济性。再者，水库最好与柘溪水库具备天然的水利联系，以减少输水通道建设，降低工程建设影响，缩减工程投资。经分析，在沅江、资水分水岭靠近资水一侧，柘溪库区资水一级支流洋溪（灋溪）上，可新建马路溪水库，作为储水储能水库。初拟水库正常蓄水位250m，死水位190m，兴利库容约1.2亿m<sup>3</sup>，基本与资水柘溪断面年均需补水量一致。马路溪水库设置坝后电站，将发电尾水排入马路溪，即可通过河道汇入柘溪水库库区，实现对柘溪河段补水。经初步估算，

马路溪电站可实现装机45MW，平均利用水头约50m，按照枯水期平均补水流量40m<sup>3</sup>/s，平均补水天数27d计算，水库储水可实现电站年均发电量约1200万kWh。

输水隧洞：五强溪抽水蓄能电站上库（天湖池水库）与储水储能水库（马路溪水库）间通过输水隧洞相连，隧洞全长约50km，两库平均落差约215m，输水隧洞平均坡降约4.3‰。输水隧洞拟布置2条，洞径约7.0m，单洞过水能力105m<sup>3</sup>/s，合计引水流量310m<sup>3</sup>/s，与五强溪抽水蓄能电站抽水流量相匹配。按储水储能量1.2亿m<sup>3</sup>计，抽水蓄能电站满机运行，约需4.5d完成储水储能工作。

### 3 实施效果初探

引沅补资工程，创新了储水储能模式，着眼于生态文明国策，解决了调水工程的能量来源和绿色可再生能源的消纳问题，实现了调水蓄洪储能的有机结合。

引沅补资方案主要工程指标见表1，工程的实施将产生以下有益影响。

表1 引沅补资方案主要工程指标

项目	上水库	下水库
水库名称	天湖池水库 (规划)	五强溪水库 (已建)
正常蓄水位/m	450	108
死水位/最低运行水位/m	420	94
兴利库容/万m <sup>3</sup>	800	201 110
抽水蓄能电站	水库消落深度/m	14
平均水头/m	330	
输水线路长度/km	2.0	
距高比	6.1	
电站装机容量/MW	1000	
设计年发电量/亿kWh	12	
储水储能水库	水库名称	马路溪水库(规划)
正常蓄水位/m	250	
死水位/m	190	
储水储能库容/亿m <sup>3</sup>	1.2	
电站装机容量/MW	45	
设计年发电量/万kWh	1 200	
设计流量/(m <sup>3</sup> ·s <sup>-1</sup> )		310
输水隧洞	洞径/m	7.0
长度/km		50

改善流域生态环境,推动生态文明建设。水生态文明是生态文明建设的重要组成部分和基础保障,建设生态水利工程是水生态文明建设的重要内容。引沅补资工程实施后,通过抽水至沅资分水岭资水一侧的马路溪水库储水,在枯水期可通过河道补水至柘溪水库库区。补水后,柘溪断面最小流量保证率可由现状的81.8%提高至96.4%,显著地改善该河段水生态环境与下游生产生活用水条件,促进人水和谐,推动生态文明建设。

促进节能减排,助力实现“双碳”目标。引沅补资工程中的五强溪抽水蓄能电站除在洪水期作为调水的能源动力工程外,其它时段可作为常规的抽水蓄能电站。其优越的调峰填谷、备用等功能可在系统调度中发挥重要作用,为系统节省火电煤耗,减少 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、烟尘、灰渣等污染物的排放,同时还可减免火电站运行过程中的废水、废热污染问题。据湖南电网2030年电力电量平衡成果,五强溪抽水蓄能电站以1000MW装机规模投入系统运行后,每年可节省电网标煤耗29万t,相当于减排二氧化碳77万t。工程的实施,可在一定程度上减少煤炭资源的消耗及其带来的环境污染,保障湖南电网新能源高比例消纳,加快构建以新能源为主体的新型电力系统,推动实现“碳达峰、碳中和”。

满足电力需求,支撑经济社会高质量发展。引沅补资工程中的五强溪抽水蓄能电站装机容量1000MW,年发电量可达12亿kWh。储水储能的马路溪水库电站装机45MW,在向资水补水的同时亦可实现每年约1200万kWh的电量。实施引沅补资工程,可有效缓解湖南电网电力供应紧张局面,提升电网调峰能力,为湖南省经济社会高质量发展提供有力支撑。同时,工程的建设还对当地交通、运输、旅游等行业发展有积极的推动作用,为增加税收等创造有利条件。

实现洪水资源化利用,减轻沅江防洪压力。引沅补资工程实施后,汛期可通过五强溪抽水蓄能电站将沅江流域洪水抽水输送至储水储能的马路溪水库,该水库可存储约1.2亿 $\text{m}^3$ 洪量,并于

资水枯水期下泄补充柘溪河段生态(最小)流量,在减轻沅江防洪压力的同时,实现洪水的资源化利用。

#### 4 结语

本文通过创新储水储能模式,以“引沅补资方案”为例,提出了一种调水蓄洪储能工程。该工程由抽水蓄能电站、储水储能水库及输水隧洞等部分组成。工程利用抽水蓄能电站为跨流域调水工程寻找动力来源,通过储水储能水库存蓄超额洪量,并在枯水期下放至需生态补水河段。工程集跨流域调水、促进节能减排、洪水资源化利用、生态补水等多功能于一体,为跨流域水资源配置和电网储能建设提供了新思路,为新时期我国水生态文明建设和“双碳”目标的实现提供了新途径。

#### 参考文献

- [1] 舒印彪.发展新型电力系统助力实现“双碳”目标[J].中国电力企业管理,2021(7):8-9
- [2] 彭才德.助力“碳达峰、碳中和”目标实现加快发展抽水蓄能电站[J].水电与抽水蓄能,2021,7(6):4-6
- [3] 陈阳宇,鞠茂森,程敏,等.调水储能——跨流域水资源配置新思路[J].中国水利,2020(1):22-24
- [4] 程绪水,万一.构建生态用水调度体系推进淮河流域水生态文明建设[J].中国水利,2013(13):42-44,51
- [5] 方行明,王璐,杨万东,等.黄河治理新思路:构建智能化储水、储能综合体[J].西部论坛,2020,30(5):57-69
- [6] 卢丹.面向智慧水利的水资源数据融合探究[J].水利科技与经济,2023,29(5):107-110
- [7] 杨耀红,刘盈,代静,等.黄河流域生态补偿现状及科学问题[J].华北水利水电大学学报:社会科学版,2022,38(3):20-27



## 新能源

## New Energy

### 编委会

#### 主编

何鹏涛

#### 副主编

胡 静 朱振华 徐浩轩

郭艳萍 胡卫国 陈 昊

何秀兰 郭建军 郭鑫鹏

(以上排名不分先后顺序)

### 编委会助理

高丽娟

### 编辑出版

求索出版社有限公司

#### 地址

澳门巴掌围斜巷19号7楼D

#### 电话

00853-68819699

#### 邮箱

QuestPress@hotmail.com

#### 网站

xny.scionline2025.com

### Editorial Board

#### Editor-in-chief

He Pengtao

#### Deputy Editor-in-Chief

Hu Jing, Zhu Zhenhua, Xu Haoxuan

Guo Yanping, Hu Weiguo, Chen Hao

He Xiulan, Guo Jianjun, Guo Xinpeng

(The above rankings are not in order)

### Assistant to the Editorial Board

Gao Lijuan

### Editing and Publishing

Quest Press Limited

#### Address

7th Floor,D, No.19,Palawak Lane, Macau

#### Telephone

00853-68819699

#### Email

QuestPress@hotmail.com

#### Web site

xny.scionline2025.com