

煤掺氨燃烧过程中 NO 生成特性和氨氮转化行为研究

王华坤¹, 徐义书¹, 张保华², 马晶晶³, 刘小伟^{1,*}

(1. 华中科技大学 能源与动力工程学院 煤燃烧国家重点实验室, 湖北 武汉 430074;
2. 湖北省电力勘测设计院有限公司, 湖北 武汉 430040; 3. 宁夏大学省部共建煤炭高效
利用与绿色化工国家重点实验室, 宁夏 银川 750021)

摘要:在实验室小型沉降炉上开展了氨、煤单独燃烧以及掺混燃烧实验,并结合数值模拟探究了氨煤掺烧的 NO 生成特性、中间反应过程及氨氮转化行为。结果表明,氨煤掺烧工况下的 NO 生成浓度远高于氨、煤单烧工况,且高于氨、煤单烧工况总和。掺氨比例为 45% (热量比值,下同) 时,氨煤掺烧 NO 排放比氨、煤单烧之和提高 70.17%;而掺氨比例不变、燃料质量变为 2 倍后则提高 79.36%,说明煤粉与氨掺烧后会导致 NO 排放升高。模拟结果表明,掺氨后反应器内 NO 浓度有一个快速增大阶段,此时氨开始氧化生成 NO。氨氧化反应与氨还原反应同时发生,由于氨氧化速率始终高于氨还原速率,导致 NO 浓度升高。氨煤掺烧后,氨燃烧相关反应平均反应速率峰值增大,峰值出现位置提前,促进了氨氮向 NO 转化。

关键词:氨;煤氨掺烧;NO 生成;氮转化

中图分类号:X701

文献标识码:A

Study on NO formation characteristics and ammonia-nitrogen conversion behavior during ammonia-coal co-firing

WANG Huakun¹, XU Yishu¹, ZHANG Baohua², MA Jingjing³, LIU Xiaowei^{1,*}

(1. State Key Laboratory of Coal Combustion, School of Energy and Power Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Powerchina Hubei Electric Engineering Co., Ltd., Wuhan 430040, China; 3. State Key Laboratory of High-Efficiency Utilization of Coal and Green Chemical Engineering, Ningxia University, Yinchuan 750021, China)

Abstract: Experiments were conducted on a laboratory drop tube furnace for the single-firing of ammonia and coal, as well as co-firing, combined with numerical simulations to investigate the NO formation characteristics, intermediate reaction processes and ammonia-nitrogen conversion behavior in ammonia-coal co-firing. The results showed that the NO concentration generated under ammonia-coal co-firing conditions was much higher than that of ammonia and coal combustion alone, and higher than the sum of ammonia and coal combustion alone. With an ammonia co-firing ratio of 45% (by heat value, the same below), the NO emission of ammonia-coal co-firing was 70.17% higher than the sum of ammonia and coal combustion alone. When the co-firing ratio remained the same and the fuel mass doubled, NO emission increased by 79.36%, indicating that co-firing of coal and ammonia led to an increase in NO emissions. The simulation results showed that the concentration of NO in the reactor increased rapidly after ammonia co-firing, and ammonia began to oxidize and generate NO. Ammonia oxidation reaction and ammonia reduction reaction occurred simultaneously, and since the ammonia oxidation rate was always higher than the ammonia reduction rate, the NO concentration increased. After ammonia-coal co-firing,

收稿日期:2023-06-10

DOI:10.20078/j.eep.20230702

基金项目:国家自然科学基金(51806075, U22A20211);省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室开放课题资助(2022-K01)

作者简介:王华坤(1998—),男,黑龙江人,硕士研究生,主要从事氨煤共烧污染物方向研究。E-mail: w_huakun@hust.edu.cn

通讯作者:刘小伟(1981—),男,甘肃人,教授,主要从事 PM_{2.5} 和重金属的生成与控制、PM_{2.5} 在线检测、煤氨混烧技术方向研究。E-mail:

xwliu@hust.edu.cn

the peak value of the average reaction rate of ammonia-related reactions increased, and the peak value appeared earlier, which promoted the conversion of ammonia-nitrogen to NO.

Keywords: Ammonia; Coal-ammonia co-firing; NO generation; Nitrogen conversion

0 引 言

氨作为一种零碳富氢的新型燃料,具有易液化、易储存、生产运输方式成熟等优点,同时氨具有作为氢载体的潜力,因此成为近年来清洁燃料的研究热门^[1]。氨也由于其零碳的属性,有望成为降低燃煤电厂碳减排的替代燃料。日本 Chugoku 电力水岛发电厂 156 MW 燃煤机组上完成了氨煤掺烧(掺烧比例约为 0.6%~0.8%)发电的现场试验^[2],试验中,氨燃料可完全燃烧且 NO_x 的排放量与煤单独时无差别。本团队^[3]前期采用 Aspen Plus 软件对 600 MW 燃煤电站掺氨燃烧进行经济性分析,结果表明掺氨燃烧能够按比例减少 CO₂ 的排放,且能降低烟气、空气泵送及烟气污染物脱除等厂用电消耗,但烟效率不会有明显降低。中国烟台龙源电力技术股份有限公司实现 40 MW 等级燃煤锅炉氨掺烧比例为 0~25% 的中试验证^[4],且煤掺氨燃烧条件下煤粉的燃尽优于纯燃煤工况。皖能集团^[5]在 300 MW 燃煤机组实现了多工况负荷下掺氨 10%~35% 平稳运行,且锅炉效率与燃煤工况相当。上述研究说明了燃煤电站掺氨减排 CO₂ 的可行性。

深入的氨煤掺烧反应机制及交互影响分析目前尚不完善、亟需开展,这依赖于精细的实验室尺度氨煤掺烧实验和仿真研究。Tan 等^[6]在分级燃烧沉降炉上进行了氨煤掺烧实验,比较了注入方式、位置等对 NO 排放的影响,结果表明从中心以预混方式注入氨产生的 NO 排放比分级注入氨的方式更高。Chen 等^[7]在 6 kW 沉降炉上研究了 NH₃ 喷射方式、温度、过量空气系数等条件对氨煤掺混燃烧特性和燃料氮转化的影响,结果表明预混燃烧与分级燃烧方式的 NO_x 生成能力差异明显。分级燃烧方式下燃料与氧化剂混合过程的延迟,导致煤粉在主燃烧区燃烧不完全,产生局部还原气氛影响氨火焰中燃料-NO_x 的形成和 NO_x 与 NH₃ 之间的选择性非催化还原反应。Lee 等^[8]采用 5 kW 流化床反应器,在空气分级燃烧条件下进行了氨煤掺烧实验。结果表明空气分级掺氨燃烧能有效抑制氨掺烧过程中 NO_x 的生成,可将 NO 降低至原来的三分之一。Ma 等^[9]在 25 kW 燃烧室

中进行煤和生物质与氨掺烧,结果表明从中心注入氨,NO 会随着掺氨比例增加而增加。这些研究重点关注了燃烧调控条件对氨煤掺烧及 NO_x 生成的影响,通过对诸多影响因素进行实验分析,得出了指导进行煤掺氨低 NO_x 清洁燃烧的优选条件。

在氨煤掺烧数值模拟的研究上, Ishihara 等^[10]采用 0D 数值模拟方法,研究了 1 000 MW 煤粉锅炉掺氨燃烧对 NO 排放的影响,结果表明,掺烧比大于 40% 时,属于富氨化学反应, NH₃ 生成 NO 的反应倾向于减少。Zhang 等^[11]采用 Fluent 数值模拟方法,对某 8.5 MW 单旋流燃烧器煤粉燃烧装置进行氨煤掺烧时的火焰形态、吸热量、未燃尽碳和 NO 排放等进行了研究。根据其模拟结果,当掺氨比 NH₃ 超过 10% 时,由于未反应 NH₃ 的 DeNO_x 效应,出口 NO 浓度单调下降。当氨掺烧比大于 40% 时,未反应氨的浓度迅速增加。Cardoso 等^[12-13]对中试流化床反应器氨煤掺混燃烧过程进行 Fluent 数值模拟。研究结果表明,当掺氨比为 10% 时,NO 排放水平与单纯燃煤相同,而在 20%~80% 比例时,NO 排放逐渐下降,降幅高达 40%。氨注入位置对 NO 排放有显著影响,当注入点位于床层下游时,NO 的浓度会增加。马仑等^[14]以某 20 kW 沉降炉为研究对象,通过 Fluent 数值模拟探究了在深度空气分级下掺氨比、氨燃烧区过量空气系数和氨注入位置对煤粉燃尽特性和 NO 生成特性的影响。根据其模拟结果,掺氨燃烧 NO 生成量会比纯煤粉燃烧低;氨掺混比例进一步提高会进一步降低 NO 生成量;过量空气系数小于 1 时,有利于氨还原 NO 反应的进行,降低 NO 排放。Lyu 等^[15]通过数值模拟探究了掺氨比、富氧燃烧和深度空气分级技术在全尺寸锅炉中的表现。其模拟结果表明,炉温会随着掺氨比升高而降低,富氧燃烧与深度空气分级技术结合可同时实现炉温升高和 NO_x 降低。这些模拟结果对于实际应用具有很高的参考价值和指导意义。

目前的 Fluent 数值模拟都是针对中试以上规模的研究,以对更难开展的试验进行结果预测。由于中试以上规模实验往往开展难度较大,同时难以实现对内部反应过程聚焦分析;而对于实验室规模的研究,目前主要关注宏观的现象和规律,

还缺少结合数值模拟方法从微观反应过程或者反应之间的相互影响作用角度进行深入探究。特别是,关于掺烧中氨煤相互作用机制、煤对氨氮转化及 NO 生成的影响尚不清楚。因此,本研究采用高温沉降炉进行氨煤掺烧实验,探究煤掺氨燃烧后的烟气 NO 生成与排放特性。进一步建立氨煤掺烧及 NO_x 生成的 Fluent 数值模拟方法,并进行实验验证。最后,通过 Fluent 数值模拟探究烟气各主要组分在燃烧反应中间过程的分布特性以及氨燃烧反应之间的相互影响,从微观角度加深对氨煤燃烧过程与煤对氨氮转化影响的理解。

1 实验和模拟方法

1.1 实验系统

如图 1 所示,煤掺氨燃烧高温沉降炉实验装置由沉降炉系统和烟气分析系统两部分组成。沉降炉 (NaberThermo, Germany) 中竖直刚玉管反应器内径 40 mm,长 1 440 mm,实验温度下内部恒温区长度约为 400 mm,反应器出口和烟气分析系统相连。通过控制柜的升温程序控制电加热组件进行加热,可实现反应器内部均匀受热。煤从炉膛顶部随一次风进入炉膛,给粉速率由炉膛顶部的微量振动给粉器 (SANKI Inc., Japan) 控制,给粉不确定度为 5%。煤掺氨燃烧时,氨气从配风盘进入反应器。

烟气分析系统主要由便携式傅里叶红外烟气分析仪 (Gasmeter FTIR DX4000, Finland) 和真空泵组成。FTIR 可以在线连续监测 O₂、CO₂、NO、H₂O 和 NH₃ 等多种气体成分。玻璃纤维滤筒过滤后的烟气由采样器抽进 FTIR 中,每 20 秒记录一次数据,待数据稳定后,连续测量 2~3 分钟。实验过程中,从炉膛出口到 FTIR 采样器之间的管路均由加热带进行保温 (140 ℃)。采用真空泵抽取炉膛出口烟气,以保证炉膛中气体的流动方向向下。真空泵的抽气流量也采用质量流量计精确控制,

并保证 FTIR 和真空泵的总抽气量等于总进气量。

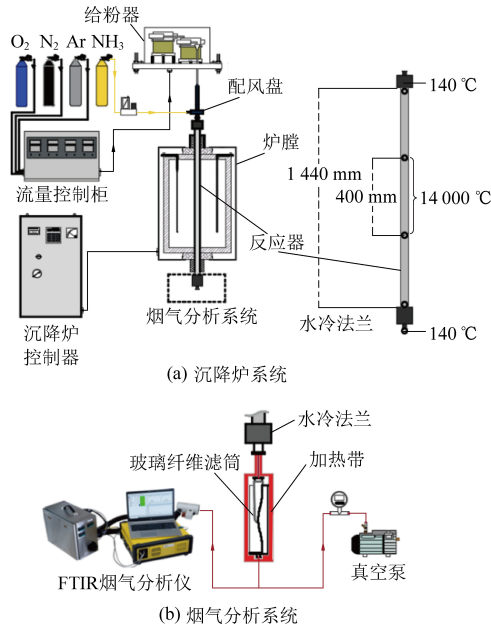


图 1 沉降炉系统和烟气分析系统示意图

Fig. 1 Schematic diagrams of the drop tube furnace system and the gas analyzing system

1.2 实验条件

采用氨和煤分别进行单独的燃烧实验以及氨煤掺烧实验,燃烧温度为 1 400 ℃。实验煤种为大同烟煤,粒径为 60~100 μm,基础燃料质量流率工况下煤粉的给粉速率为 0.12 g/min。氨混合气为 60% 氨气和 40% 氩气的混合气,基础工况中氨混合气流量为 250 mL/min,氨的热值占掺烧总热值的 45%。实验中为了观测燃料 N 的含量对 NO 排放的影响,因此采用上述燃料质量的工况称为基础燃料质量流率工况,并进行了一组 2 倍燃料质量流率的对比实验。所有实验工况条件可见表 1。实验中总空气量始终固定为 5 L/min。实验中的所有气体均通过质量流量计精确控制。根据实验条件下的气体流量估算,颗粒的炉内停留时间范围为 1.0~1.2 s。实验煤种的成分分析见表 2。

表 1 试验工况表

Table 1 Experiment conditions

燃料组合		给粉量/(g·min ⁻¹)	氨流量/(L·min ⁻¹)	燃烧温度/℃	总气量/(L·min ⁻¹)
基础燃料	氨单烧	0	250	1 400	5
质量流率	煤单烧	0.12	0	1 400	5
工况	掺烧	0.12	250	1 400	5
2 倍燃料	氨单烧	0	500	1 400	5
质量流率	煤单烧	0.24	0	1 400	5
工况	掺烧	0.24	500	1 400	5

表 2 煤的工业分析和元素分析

Table 2 Industrial and elemental analysis of coal

燃料种类	工业分析(质量分数)/%				元素分析(质量分数)/%					Q_{net} (MJ/kg)
	V_d	A_d	FC_d	M_d	C_d	H_d	O_d	N_d	S_d	
大同煤	27.04	26.51	45.31	1.14	58.00	3.81	8.24	1.09	1.21	21.81

1.3 数值模拟方法

采用 Fluent 18.0 软件对氨煤掺烧中间过程进行数值模拟研究。气相湍流的模拟采用旋流修正的 Realizable $k-\varepsilon$ 湍流模型;气相燃烧采用组分输运模型里的有限速率/涡耗散模型;辐射传热采用 DO 模型模拟;气体吸收系数的计算采用 WSGGE 模型;煤粉颗粒的运动采用随机轨道模型进行模拟;挥发分的析出采用双竞争速率模型,焦炭燃烧的模拟采用表面反应模型^[11-13]。反应器的壁面温度采用用户自定义函数控制。经过模拟数据与实验数据对比,氨热解反应式 R8 的指前因子取 1.554 00。煤和氨燃烧相关的

反应机理及其动力学参数见表 3。氨煤掺烧过程中 NO 主要由氨燃烧生成的 NO、煤粉燃烧生成的 NO 以及高温下 N_2 被氧化生成的热力型 NO^[11] 组成。NO 的预测采用后处理方法,热力型 NO 的生成基于扩展的 Zeldovich 机理;采用部分平衡法预测中间产物 O 自由基和 OH 自由基的浓度。燃煤产生的燃料型 NO 采用 HCN/ NH_3 /NO 反应体系进行预测^[16];高温条件下挥发分 N 向 HCN/ NH_3 /NO 的总转化比例均设为 1^[16];在挥发分 N 转化过程中,HCN/ NH_3 /NO 设为 0.9/0.1/0。再燃过程中选择 CO 和 H_2 作为再燃气体, CH_3 作为等效燃料^[17]。

表 3 煤燃烧和氨燃烧反应机理及动力学参数

Table 3 Reaction mechanism and kinetic parameters of coal and ammonia combustion

	反应式	A/s^{-1}	$E/(J/kmol)$	反应速率表达式	来源
煤燃烧反应					
R1	$vol+0.811\ 78O_2\rightarrow 1.012\ 6CO + 0.795\ 5H_2O+$ $0.016N_2 + 0.016SO_2$	2.119×10^{11}	2.027×10^8	$Ae^{-E/(RT)}\ C(Vol)^{0.2}\ C(O_2)^{1.3}$	[16]
R2	$CO+ 0.5O_2\rightarrow CO_2$	2.240×10^{12}	4.180×10^7	$Ae^{-E/(RT)}\ C(CO)\ C(O_2)^{0.25}$	[18]
R3	$H_2+ 0.5O_2\rightarrow H_2O$	5.690×10^{11}	1.465×10^8	$Ae^{-E/(RT)}\ C(H_2)\ C(O_2)^{0.5}$	[19]
R4	$C+ 0.5O_2\rightarrow CO$	0.005 00	7.396×10^7	$Ae^{-E/(RT)}\ C(O_2)$	[20]
R5	$C+ CO_2\rightarrow 2CO$	0.006 35	1.620×10^8	$Ae^{-E/(RT)}\ C(CO_2)$	[21]
R6	$C+ H_2O\rightarrow CO+H_2$	0.001 92	1.469×10^8	$Ae^{-E/(RT)}\ C(H_2O)$	[21]
R7	$C+ O_2\rightarrow CO_2$	0.002 00	7.900×10^7	$Ae^{-E/(RT)}\ C(O_2)^{0.5}$	[16]
氨燃烧反应					
R8	$NH_3\rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2$	1.554 00	6.900×10^7	$AT^{1.25}\ e^{-E/(RT)}\ C(NH_3)$	[22]
R9	$NH_3+ O_2\rightarrow NO + H_2O + 0.5H_2$	3.500×10^2	5.240×10^8	$AT^{7.65}\ e^{-E/(RT)}\ C(NH_3)\ C(O_2)$	[23]
R10	$NH_3+ NO\rightarrow N_2 + H_2O + 0.5H_2$	4.240×10^5	3.500×10^8	$AT^{5.3}\ e^{-E/(RT)}\ C(NH_3)\ C(NO)$	[23]

选取 4 种数量的网格进行网格无关性检验,沿炉膛长度的截面平均温度和 NO 浓度分布如图 2 所示。结果显示,数量为 3 685 785 和 4 048 770 的网格所得到的沿炉膛长度的截面平均温度和 NO 浓度分布差异很小,综合考虑模拟准确性和计算时间,选取网格数量为 3 685 785 的模型进行模拟。

2 结果与讨论

2.1 气态产物生成浓度

对基础燃料质量流率工况下的氨单烧、煤单烧和氨煤掺烧进行了数值模拟,炉膛出口 O_2 、 H_2O

和 NO 浓度的实验结果和模拟结果如图 3-5 所示。各工况实验结果相比,氨单独燃烧时 H_2O 和 NO 生成量高于煤单独燃烧,并且氨煤掺烧时的 H_2O 和 NO 生成量最高而残余 O_2 含量最低。 O_2 浓度的差异主要是不同工况的燃料总量有所不同,因此耗氧量不同;掺氨后烟气中 H_2O 浓度会明显增大,主要是因为氨中的 H 元素含量高达 17.6%,完全燃烧会生成大量的 H_2O ;煤粉挥发分中虽然也包含 C—H 化合物,但燃烧时生成水的量远小于氨燃烧产生的水,因此掺氨后烟气中的水主要来源于氨。由结果对比可知, O_2 、 H_2O 和 NO 浓度

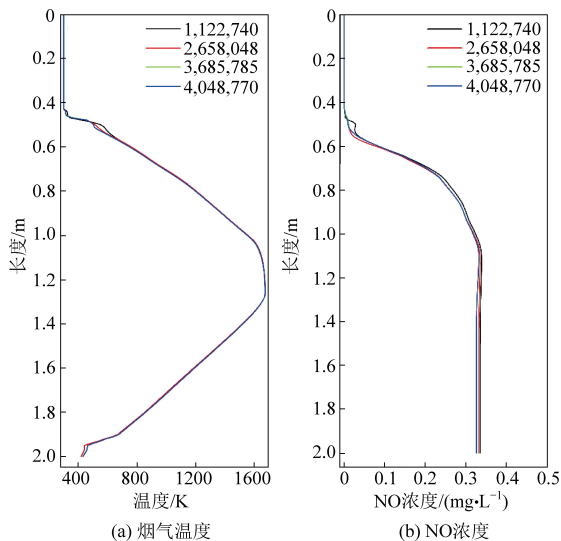


图2 炉膛长度方向截面平均参数

Fig. 2 Profile average parameters along the furnace length

的实验值和模拟值比较接近,说明所用的模拟方法可以反映沉降炉内燃烧的真实过程。

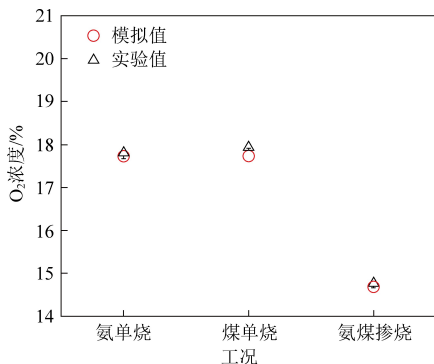


图3 不同工况下 O₂ 的实验值和模拟值

Fig. 3 Experimental and simulated values of O₂ under different cases

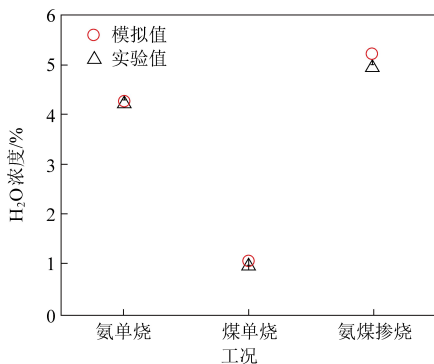


图4 不同工况下 H₂O 的实验值和模拟值

Fig. 4 Experimental and simulated values of H₂O under different cases

煤掺氨燃烧后 NO 排放是人们关心的问题。基础燃料质量流率工况和 2 倍燃料质量流率工况

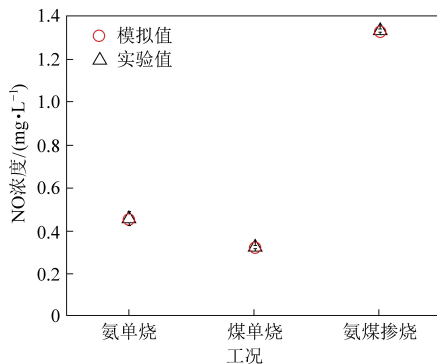


图5 不同工况下 NO 的实验值和模拟值

Fig. 5 Experimental and simulated values of NO under different cases

下 NO 浓度实验值如图 6 所示。2 倍燃料质量流率工况的 NO 排放与基础燃料质量流率工况相比明显增加,煤单烧时 NO 增加较少,从 0.326 mg/L 升高到 0.459 mg/L,增加了 40.8%;氨单烧时 NO 排放从 0.457 mg/L 升高到 1.001 mg/L,增加了 119.2%;氨煤掺烧时 NO 排放从 1.332 mg/L 升高到 2.618 mg/L,增加了 96.6%。说明在本实验条件下,燃料总量越高,氨煤掺烧产生的 NO 就越高。

从氨和煤单烧时的排放结果对比可知,单烧氨时 NO 排放量始终要比单烧煤的工况要高,这主要与燃料 N 的含量有关。虽然氨中燃料 N 比例高达 82.4%,但完全燃烧时生成 NO 的倾向较小,因此纯氨燃烧的 NO 排放还是在一个较低水平。而在氨煤掺烧工况下,无论燃料质量是 1 倍还是 2 倍,生成的 NO 都远高于氨、煤单烧工况,且掺烧后的 NO 排放也均高于对应的单烧工况总和。基础燃料质量流率的工况下,氨煤掺烧时 NO 排放比氨、煤单烧之和提高了 70.17%;而在 2 倍燃料质量流率工况下,氨煤掺烧时 NO 排放比氨、煤单烧之和提高了 79.36%。由此可知,煤粉与氨掺烧时能够导致 NO 的排放的急剧升高,会促进氨中燃料氮向 NO 的转化,且掺烧质量均为原来 2 倍后,NO 的生成量增加将会更为显著。

2.2 沿程组分分布与中间反应过程分析

由于高温沉降炉实验的局限性,无法测得中间过程的数据,因此无法得知中间过程究竟发生了怎样的变化。而由 2.1 节可知,所用的数值模拟方法可以很好的复现实验结果。因此可以采用数值模拟的结果分析沉降炉反应器内燃烧中间过程烟气成分发生的变化。

温度、O₂ 浓度、NO 浓度沿炉膛长度方向的截面平均参数分布如图 7 所示。由图 7(a)可知,模

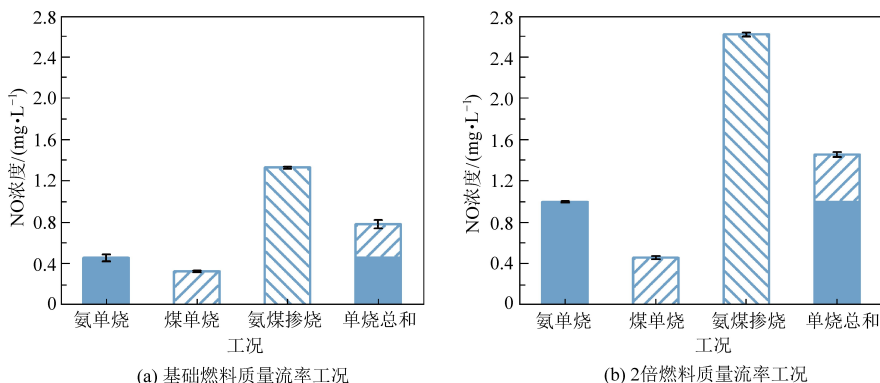


图 6 NO 浓度实验值

Fig. 6 Experimental values of NO concentration

拟中的氨单烧的温度峰值为 1 653.8 K (即 1 380.6 ℃),比煤单烧的温度峰值为 1 673.8 K (即 1 400.6 ℃)低 20 K,不同工况下的温度分布差别较小,这主要是由于反应器是采用电加热的且保持恒温,虽然通入空气后反应器内平均温度略有下降,但是燃料燃烧产生的热量可以将平均温度维持在较高的水平。氨煤掺烧的工况下,氨气的通入导致 O₂ 浓度的第一次降低,如图 7(b) 所示,之后氧气浓度随着燃烧反应的进行不断减少直至反应结束。此外,可以从氧气的消耗看出燃烧的起止时间和反应快慢,煤单烧时反应是最先开始的,而掺氨后会推迟煤粉的燃烧。这主要是因为煤粉燃烧时先热解释放挥发分,挥发分首先与氧气发生反应,氨气的加入略微提高了气流速度,推迟了煤粉挥发分的挥发,导致反应发生滞后。对于反应器中 NO 的形成过程,从图 7(c) 可得,不掺氨时 NO 浓度随着燃烧进行缓慢升高,在 1.2 m (温度为 1 670 K) 后基本保持不变;掺氨后,NO 浓度先缓慢升高,之后在 0.78~0.80 m (温度 1 235~1 275 K) 处快速升高,猜测此时是氨开始氧化,产生了大量的氨-NO。氨单烧时 NO 快速升高的区域在 0.83~0.86 m (温度 1 239~1 292 K),比掺烧时靠后,说明煤粉能够使氨氧化提前。

图 8 中展示了 CO、H₂ 和 H₂O 的浓度沿炉膛长度方向的截面平均参数分布。首先,如图 8(a) 所示,CO 的峰值浓度出现在 0.74~0.76 m (温度范围在 1 070~1 187 K),掺氨后 CO 浓度峰值比煤粉单烧时高 0.068 mg/L 左右,提高了 7%。本实验条件下,CO 的分布主要和煤的给粉速率有关,掺氨基本不会影响 CO 的浓度分布区域,但会使峰值略有提高。其次,如图 8(b) 所示,煤单烧时 H₂ 浓度始终很低,氨煤掺烧后 H₂ 的浓度峰值明显提高,最高峰值浓度能达到 0.169 mg/L,说明氨气

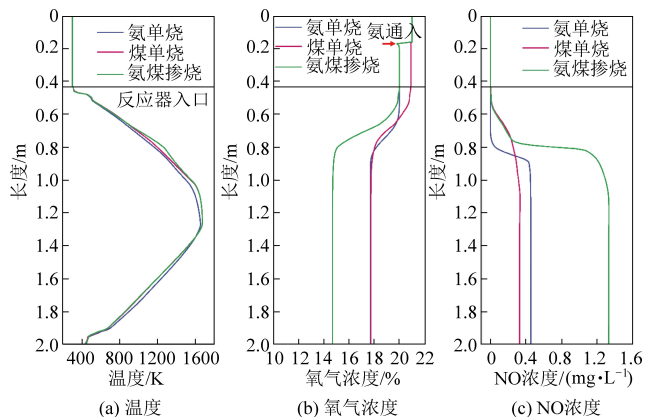


图 7 温度、氧气和 NO 沿炉膛长度方向截面平均参数

Fig. 7 Profile average parameters of temperature, O₂ and NO along the furnace length

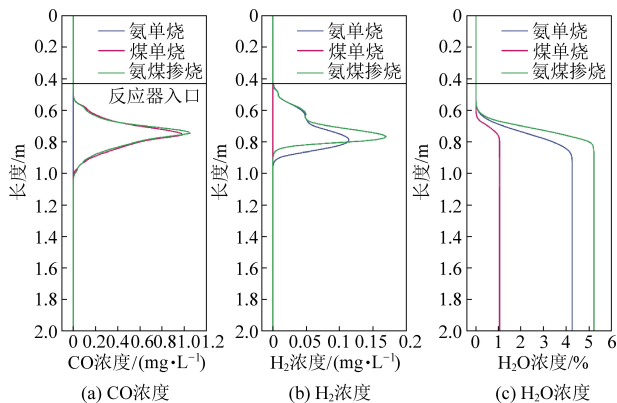


图 8 CO、H₂ 和 H₂O 沿炉膛长度方向截面平均浓度

Fig. 8 Profile average concentration of CO, H₂ and H₂O along the furnace length

热解产生了更多的 H₂, 值得注意的是, H₂ 浓度呈现两段阶梯式递增的分布形式, 在 0.43~0.57 m (温度为 300~685 K) 和 0.67~0.77 m (温度为 877~1 212 K) 范围内都是 H₂ 浓度上升的区域。结合图 8(c) H₂O 浓度分布可知, 造成两段递增的可能原因是一开始氨分解成的 H₂ 并没有燃烧, 当

达到 H_2 的燃烧条件后, H_2 开始燃烧生成 H_2O , 此时 H_2 的消耗速率与生成速率处于平衡阶段, 之后 H_2 的生成速率继续升高超过消耗速率, 导致了 H_2 浓度分布呈现两段阶梯式递增形式。

2.3 氨燃烧与氨氮转化反应速率分析

模拟结果中, 掺氨后烟气各组分浓度分布与氨的热解和燃烧息息相关, 因此进一步结合氨热解(R8: $NH_3 \rightarrow 0.5N_2 + 1.5H_2$)、氧化(R9: $NH_3 + O_2 \rightarrow NO + H_2O + 0.5H_2$)和还原(R10: $NH_3 + NO \rightarrow N_2 + H_2O + 0.5H_2$)的三步反应的平均反应速率, 对实验现象作进一步探究。氨单烧和氨煤掺烧工况下氨三步反应的截面平均反应速率模拟值如图9所示。

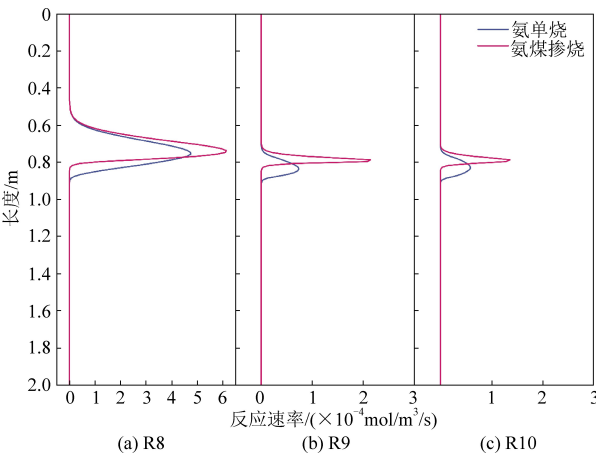


图9 R8-R10沿炉膛长度方向截面平均反应速率
Fig. 9 Profile average reaction rates of R8-R10 along the furnace length

由图9可以看出, 氨热解反应最先发生, 生成 H_2 和 N_2 。掺氨后 H_2 浓度呈两段递增趋势, 就是因为氨热解速率在不断增大, 打破氨消耗和生成的平衡, 导致 H_2 浓度出现第二次的快速升高。氨氧化反应与氨还原反应是同时发生的, 但是氨氧化的反应速率始终高于氨还原的反应速率, 因此表现为 NO 的增加, 掺氨工况中 NO 浓度突然增加就是氨氧化反应 R9 开始导致的。氨单烧时, 三个反应速率峰值分别出现在 0.76 m (1 094 K)、0.84 m (1 257 K) 和 0.84 m (1 257 K), 而氨煤掺烧时分别出现在 0.73 m (1 108 K)、0.80 m (1 275 K) 和 0.80 m (1 275 K), 说明氨煤掺烧时三个反应的峰值出现的位置有所提前, 且氨氧化和氨还原反应的是同步的。由此可知, 煤粉对氨中燃料 N 向 NO 的转化的促进主要体现在两个方面, 一是添加煤粉后三个反应的平均反应速率峰值均有明显增大, 二是反应的峰值出现的位置有所提前, 最终导致氨

煤掺烧 NO 升高。

3 结 论

在实验室小型沉降炉(层流燃烧)上开展了氨、煤单独燃烧以及氨煤掺混燃烧实验, 并结合数值模拟探究了氨煤掺烧的 NO 生成特性、中间反应过程及氨氮转化行为。根据实验得到的炉膛出口烟气成分浓度数据以及对应工况的数值模拟结果, 主要结论如下:

(1) 在氨煤掺烧工况下, NO 的生成浓度远高于氨、煤单烧情况, 且高于氨、煤单烧工况总和。掺氨比例为 45% 时, 氨煤掺烧 NO 排放比氨、煤单烧之和提高 70.17%; 而掺氨比例不变燃料质量变为 2 倍后, 则提高 79.36%, 说明煤粉与氨掺烧会导致 NO 排放升高。

(2) 掺氨后, 反应器内 NO 浓度出现快速增大的阶段, 此时氨开始氧化产生大量 NO 。 H_2 的浓度呈现两段递增的分布, 由于氨分解到一定浓度后开始燃烧生成 H_2O , 此时消耗速率与生成速率处于平衡阶段, 之后氨热解速率在不断增大, 打破氨消耗和生成的平衡, 导致 H_2 浓度第二次上升。

(3) 煤粉对氨氮转化的促进效果主要体现在: 氨煤掺烧时与氨燃烧相关的三个反应平均反应速率峰值均有明显增大, 且峰值出现的位置有所提前, 导致氨煤掺烧 NO 浓度升高。

参考文献 (References):

[1] VALERA MEDINA A. Ammonia for power[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2018, 69: 63-102.
[2] TANIGAWA H. Test results of the ammonia mixed combustion at mizushima power station unit No.2 and related patent applications[C]. New York: 2018 AIChE Annual Meeting, 2018.
[3] XU Y, WANG H, LIU X, et al. Mitigating CO_2 emission in pulverized coal-fired power plant via co-firing ammonia: A simulation study of flue gas streams and exergy efficiency[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 256: 115328.
[4] 牛涛, 张文振, 刘欣, 等. 燃煤锅炉氨煤混烧混合燃烧工业尺度试验研究[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(3): 193-200.
NIU Tao, ZHANG Wenzhen, LIU Xin, et al. Industrial-scale experimental investigation of ammonia-coal cofiring in coal-fired boiler[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 193-200.
[5] 皖能发电公司实现 300 MW 机组 35% 掺氨并网平稳运行-北极星氢能网[EB/OL]. [2023-06-20]. <https://news.bjx.com.cn/html/20230410/1299888.shtml>.
[6] TAN J, HE Y, ZHU R, et al. Experimental study on co-firing characteristics of ammonia with pulverized coal in a staged combustion drop tube furnace[J]. Proceedings of the Combustion

- Institute, 2022, 39(3): 3217–3225.
- [7] CHEN C, WANG Z, ZHU R, et al. Co-firing characteristics and fuel–N transformation of ammonia/pulverized coal binary fuel[J]. Fuel, 2023, 337: 126857.
- [8] LEE E, KEEL S I, KIM M S, et al. Behavior of nitrogen oxides in a lab-scale coal ammonia co-firing system[J]. Journal of the Energy Institute, 2023, 107: 101174.
- [9] MA P, HUANG Q, SI T, et al. Experimental investigation of NO_x emission and ash-related issues in ammonia/coal/biomass co-combustion in a 25-kW down-fired furnace[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(3): 3467–3477.
- [10] ISHIHARA S, ZHANG J, ITO T. Numerical calculation with detailed chemistry on ammonia co-firing in a coal-fired boiler: Effect of ammonia co-firing ratio on NO emissions[J]. Fuel, 2020, 274: 117742.
- [11] ZHANG J, ITO T, ISHII H, et al. Numerical investigation on ammonia co-firing in a pulverized coal combustion facility: Effect of ammonia co-firing ratio[J]. Fuel, 2020, 267: 117166.
- [12] SOUSA CARDOSO J, SILVA V, EUSÉBIO D, et al. Numerical modelling of ammonia-coal co-firing in a pilot-scale fluidized bed reactor: Influence of ammonia addition for emissions control[J]. Energy Conversion and Management, 2022, 254: 115226.
- [13] CARDOSO J S, SILVA V, CHAVANDO J A M, et al. Numerical modelling of the coal phase-out through ammonia and biomass co-firing in a pilot-scale fluidized bed reactor[J]. Fuel Communications, 2022, 10: 100055.
- [14] 马仑, 方庆艳, 张成, 等. 深度空气分级下煤粉耦合氨燃烧及 NO 生成特性[J]. 洁净煤技术, 2022, 28(3): 201–213.
MA Lun, FANG Qingyan, ZHANG Cheng, et al. Combustion and NO formation characteristics of pulverized coal co-firing with ammonia in a deep-air staging condition[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 201–213.
- [15] LYU Q, WANG R, DU Y, et al. Numerical study on coal/ammonia co-firing in a 600 MW utility boiler[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2023, 48(45): 17293–17310.
- [16] LI Y, FAN W. Effect of char gasification on NO_x formation process in the deep air-staged combustion in a 20 kW down flame furnace[J]. Applied Energy, 2016, 164: 258–267.
- [17] STADLER H, TOPOROV D, FÖRSTER M, et al. On the influence of the char gasification reactions on NO formation in flameless coal combustion[J]. Combustion and Flame, 2009, 156(9): 1755–1763.
- [18] ANDERSEN J, RASMUSSEN C L, GISELSSON T, et al. Global combustion mechanisms for use in CFD modeling under Oxy-Fuel Conditions[J]. Energy & Fuels, 2009, 23(3): 1379–1389.
- [19] JONES W P, LINDSTEDT R P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion[J]. Combustion and Flame, 1988, 73(3): 233–249.
- [20] FIELD M A. Rate of combustion of size-graded fractions of char from a low-rank coal between 1 200 K and 2 000 K[J]. Combustion and Flame, 1969, 13(3): 237–252.
- [21] SMOOT L. Pulverized-coal combustion and gasification[M]. Berlin: Springer Science & Business Media, 2013.
- [22] MONNERY W D, HAWBOLDT K A, POLLOCK A E, et al. Ammonia pyrolysis and oxidation in the claus furnace[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2001, 40(1): 144–151.
- [23] BROUWER J, HEAP M P, PERSHING D W, et al. A model for prediction of selective noncatalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia, urea, and cyanuric acid with mixing limitations in the presence of CO[J]. Symposium (International) on Combustion, 1996, 26(2): 2117–2124.