4 月

2025 年

氨/煤混燃中细颗粒物和氮氧化物生成特性的试验研究

张 勇¹,崔保崇²,阮仁晖²,李 明³,蒋禾青⁴,王学斌²,谭厚章²

(1.国家能源投资集团有限公司,北京 100011; 2.西安交通大学 热流科学与工程教育部重点实验室,陕西西安 710049;3.烟台龙源电力技术股份有限公司,山东烟台 264001; 4.国电科技环保集团股份有限公司,北京 100039)

摘 要:氨气 (NH₃) 作为一种富氢无碳燃料,与煤粉进行混合燃烧被认为是降低火力发电过程碳排放 的有效方法。针对氨煤混燃过程中的细颗粒物和氮氧化物 (NO_x) 排放,本研究在二段式一维沉降炉上 开展了 NH₃/煤混燃试验,探究了掺氨比例对细颗粒物、NO_x 排放、氨逃逸和燃尽特性的影响。试验结 果表明,细颗粒物产率随着掺氨比例先增加后降低,然后再次增加。这与 NO_x 排放趋势相同,而 NH₃ 逃逸随着掺烧比例增加而增加。此外,随着掺氨比例的增加,CO 排放呈现出先降低后增加的趋势,而燃尽区出口飞灰未燃尽碳含量随着掺烧比例增加而逐渐降低。以上结果有利于进一步理解 NH₃/煤混燃中污染物的排放特性,为氨/煤混燃技术的开发提供了数据支撑和理论指导。

关键词:NH₃/煤混燃;燃烧特性;细颗粒物;NO_x排放

中图分类号: 文献标志码: A 文章编号: 1006-6772(2025)04-0154-09

An experimental study of particle matters and NO_x controlling during ammonia/coal co-combustion

ZHANG Yong¹, CUI Baochong², RUAN Renhui², LI Ming³, JIANG Heqing⁴,

WANG Xuebin², TAN Houzhang²

(1. CHN Energy Investment Group Co., Ltd., Beijing 100011, China; 2. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. Yantai Longyuan Power Technology Co. Ltd., Yantai 264006, China; 4. Guodian Technology & Environment Group Corporation Limited, Beijing 10039, China)

Abstract: Ammonia (NH_3) , as a hydrogen rich and carbon free fuel, co-combustion with pulverized coal is considered as an effective method to reduce carbon emissions in thermal power plant. However, co-firing NH₃ will lead to high emissions of nitrogen oxides (NO_x) and poor burnout of pulverized coal. In response to these issues, this study used a two-stage one-dimensional settling furnace to conduct NH₃/coal co-combustion experiments, achieving long-term residence of fuel in the high-temperature zone, and exploring the effects of NH₃ co-firing ratio on the characteristics of NH₃/coal co-combustion and the emission characteristics of fine particulate matter and NO_x. The results indicate that the yield of fine particulate matter first increases and then decreases with the ammonia co-firing ratio. In addition, with the increase of ammonia co-firing ratio, CO emissions exhibits a trend of first decreasing and then increasing. The unburned carbon content in flying ash decreases with the increase of co-firing ratio, promoting the pulverized coal combustion. The above results are beneficial for further understanding the emission characteristics of pollutants in NH₃/coal co-combustion, providing data support and theoretical guidance for the development of ammonia/coal co-combustion technology.

Key words: NH₃/coal co-combustion; combustion characteristics; fine particulate matter; NO_x emissions

收稿日期: 2025-02-17;策划编辑: 白娅娜;责任编辑: 黄小雨 DOI: 10.13226/j.issn.1006-6772.25021702
 基金项目: 国家自然科学基金青年基金资助项目(52206170)
 作者简介: 张 勇(1973—), 男, 河北保定人, 正高级工程师。E-mai: yong.zhang@chnenergy.com.cn
 通讯作者: 谭厚章(1965—), 男, 江西永新人, 教授, 博士生导师。E-mail: hzt@mail.xjtu.edu.cn
 引用格式: 张勇, 崔保崇, 阮仁晖, 等.氨/煤混燃中细颗粒物和氮氧化物生成特性的试验研究 [J].洁净煤技术, 2025, 31(4): 154-162.
 ZHANG Yong, CUI Baochong, RUAN Renhui, et al. An experimental study of particle matters and NO_x controlling during ammonia/coal co-combustion [J].Clean Coal Technology, 2025, 31(4): 154-162.

0 引 言

近年来,全球 CO₂ 排放急剧增加,导致气候恶 化,平均气度升高^[1]。为了推动全球的可持续发 展,2015年在法国召开的《联合国气候变化框架公 约》缔约方会议签署了《巴黎协定》,旨在将本世 纪全球平均气温升幅控制在较工业化前水平 2 ℃ 以 内^[2]。我国的能源禀赋决定了能源供应以煤炭为 主^[3]。在 2023年,我国 CO₂ 排放量达到 119 亿吨, 其中煤燃烧导致的 CO₂ 排放占 71.85%。因此,为了 实现"双碳"目标,应开发燃煤机组低碳排放技术。

氨气 (NH₃) 作为富氢、无碳和可再生能源,由 于其具有生产储运技术成熟、单位体积载氢量高、 和高体积能量密度等优点受到了广泛的关注。将 NH₃ 作为部分替代燃料直接与煤粉在燃煤锅炉中掺 烧,是从燃烧源降低碳排放的有效措施^[4-5]。目前, 我国已完成了大型燃煤机组掺烧氨气技术路线的可 行性验证^[6]。然而,NH₃具有火焰传播速度慢、点 火能量高和燃料氮含量高等缺陷,在掺烧过程中会 导致炉膛温度降低、煤粉燃尽差和氮氧化物 (NO_x) 排放高等缺点^[7-8]。因此,开发高效清洁的 NH₃/煤 混燃技术是实现燃煤机组大比例掺烧 NH₃,降低碳 排放的关键之一。

现有的 NH₃/煤混燃研究主要关注了掺 NH₃ 对 NO_x 排放和煤粉燃尽的影响, 仅有少数研究关注了 掺NH3后颗粒物的变化^[9-12],但未形成统一的共 识。燃煤细颗粒物主要由煤中无机矿物元素挥发后 通过成核/冷凝形成。细颗粒物因具有比表面积大、 易富集有毒有害物质、难以被现有除尘设备高效脱 除等特点,被视为主要的燃煤污染物之一。细颗粒 物的生成主要与煤粉颗粒的燃烧温度和还原性气氛 有关。由于 NH₃ 的着火性能优于焦炭, NH₃/煤混 燃后,在合适的掺烧比例下,NH3可以促进煤粉着 火^[13],这有利于提高煤粉燃烧温度,促进煤粉中难 熔矿物元素的挥发。但是,掺 NH,后会增加烟气中 的水蒸气浓度,提高了烟气的比热容,降低煤粉燃 烧温度^[7],抑制难熔矿物的还原和挥发。此外, NH₃在高温条件下裂解产生的H₂和燃烧产生的 H₂O 能够促进难熔矿物的还原反应^[9]。ZHANG 等^[9] 在一维沉降炉上研究了掺烧比例对亚微米颗粒物生 成特性的影响,发现掺烧 NH₃后,烟气中 H₂O 浓 度增加,有利于含 Si 矿物进行还原反应,促进了亚 微米颗粒物生成。HU 等^[11] 在 200 kW 自稳燃试验 台上研究了 20% 掺烧比例下飞灰的粒径分布,发现 亚微米颗粒物的含量增加,这可能是未燃尽的

NH₃和 SO₃在低温区间形成了硫酸铵盐,导致超细颗粒物增加。

掺烧比例是影响 NH₃/煤燃烧和污染物排放特性 的关键因素之一。采用完全搅拌反应器模型计算了 NH₃/煤在 1000 MW_e锅炉中的 NO_x 排放,发现在 掺烧比例为 20%~60% 时,NO_x 排放呈现单调增加 的趋势;随掺烧比例继续增加,NO_x 排放降低,并 在 80% 达到最低值^[14]。在一维沉降炉上进行的 NH₃/煤混燃试验,发现在未采用分级燃烧时, NO_x 排放在 20% 掺烧比例达到了最低值;而采用分 级燃烧后,在 30% 掺烧比例前,NO_x 排放缓慢增 加,当掺烧比例超过 50% 后,NO_x 排放呈现降低的 趋势^[15]。然而 CHEN 等得到了不同的结论,在采用 预混的掺烧方式时,掺烧比例由 20% 增加至 60%, NO_x 排放逐渐升高^[16]。

虽然针对掺烧比例对 NH₃/煤混燃中污染物排放 特性的影响开展了大量的仿真和试验研究,然而由 于采用的计算和试验方法不同,目前尚未得到一致 的结果。本研究采用二段式一维沉降炉开展了 NH₃/煤混燃试验,实现了 NH₃/煤在高温区较长的 停留时间,更接近大型燃煤机组的实际场景,获得 更贴近实际的污染物排放规律。该研究为 NH₃/煤混 燃技术的开发提供了数据支撑和理论指导。

1 试验方法

1.1 燃料特性

采用神混煤 (SH) 作为原料,经过干燥研磨,并 筛分至 100 μm 以下作为本试验的样品,其工业分 析、元素分析和灰成分见表 1。本研究采用纯度为 99.999% 的液氨作为 NH₃ 源,在充分汽化后进入反 应器中。

1.2 试验系统

本研究采用二段式一维沉降炉为 NH₃ 和煤粉提 供高温环境。该试验系统包括空气和燃料供应单 元、二段式燃烧单元和样品采集和检测单元。空气 和燃料供应单元由高纯气体钢瓶、气体质量流量 计、气体管道和空心螺旋给粉机组成。其中, NH₃供应量由安装有镍铬合金密封的 AROEHC 5800 质量流量计(德国,±1.0%F.S.)控制,氧气和氮 气由 Sevenstar 质量流量计(中国,±1.0%F.S.)控 制。此外,将燃料燃烧所需要的空气分为一次风、 二次风和三次风。一次风和二次风通过插在反应器 顶端水冷枪的中心通道和外部环道进入,三次风由 中间密封法兰处进入。煤粉在反应器顶端由给粉机 定量供应,并随一次风进入反应器。由图 1b 可知, 在 250~500 mg 的给粉区间内,随着螺旋转速的增

洁净煤技术

表1 原煤的元素分析和元素分析

Table 1 Proximate analysis and ultimate analysis of raw coal





加,给粉量呈线性增加。因此,螺旋给粉机具有稳 定的给粉能力。二段式燃烧单元包括两个独立控温 的电加热炉、两段反应器和配风系统组成。其中, 电加热炉采用硅钼棒为加热元件,可以保证反应器 内最高1400℃的反应温度,并采用两根铂铑S型 热电偶在线监测温度。两根内径为50mm的刚玉管 作为反应器,中间采用包裹保温棉的密封法兰连 接,以保证两段反应器内的连续高温气氛。上段炉 定义为主燃区,下段炉定义为燃尽区。两段反应器 的温度校准曲线如图 1c 所示,反应器的恒温区分别 介于 40~70 mm 和 30~70 mm 之间。样品采集和 检测单元包括伴热取样枪、旋风分离器、撞击式取 样器 和红外多组分烟气分析仪(芬兰,GASMET DX4000)等。在燃尽区出口,使用带稀释功能的伴 热取样枪采集颗粒物,烟气依次经过旋风分离器、 撞击式取样器和真空泵。撞击式取样器按照颗粒粒 径将颗粒物划分为 13 级。整套颗粒物采样系统伴热 到 150 ℃。此外,采用红外多组分气体分析仪在线 检测燃尽区出口烟气组分,包括 NH₃、NO_x和 CO。由于气体样品中含有的 NH₃易溶于水,因此,采样管道被加热,温度介于 150~160 ℃,避免 烟气温度低于露点温度。采用石英滤膜和聚四氟膜 托收集燃尽区出口的飞灰。试验时,等烟气组分稳 定后,开始采样,每组样品至少采集 3 次以确保试 验结果的准确性。

1.3 样品分析

采用铝箔片收集颗粒物,通过高精度天平(精度:0.001 mg)获得取样前后铝箔片的质量变化,进而计算得到颗粒物的粒径分布曲线。采用场发射扫描电镜(FESEM, Gemini 500)的能谱仪分析铝箔片

上颗粒物的元素组成。根据国家标准《煤的工业分析方法 (GB/T 212—2008)》,采用马弗炉进行飞灰 未燃尽碳含量 (UBC) 的测量。

1.4 试验工况

本研究的工况参数详细见表 2。在本研究中, 主燃区和燃尽区均设置为 1 300 ℃。纯煤工况下, 煤粉给粉量为 450 mg/min。在掺烧 NH₃ 试验中, 以输入系统热量为标准,掺烧比例 w(NH₃)为 10%~40%, NH₃ 随一次风进入主燃区。输入系统 的过量空气系数为 1.2,一次风率 (λ₁)、二次风率 (λ₂) 和三次风率 (λ₃)分别为 0.3、0.4 和 0.5,详细的 配风风量如表 2 所示。

| Table 2 Details of experimental conditions | | | | | | | | |
|--|----------|---------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------|--|--------------------------------|--------------------------------|
| 编号 | 温度/ ℃ | w(NH ₃)/ % | 给粉量 (mg・min ⁻¹) | 给氨量 (mL・min⁻¹) | 总过量 空气系数 | 一次风量 (L・min⁻¹) | 二次风量 (L・min ⁻¹) | 三次风量 (L・min ⁻¹) |
| 1 | 1 300 | 0 | 450 | 0 | 1.2 | 1.06 | 1.41 | 1.41 |
| 2 | | 10 | 405 | 97 | | 1.05 | 1.40 | 1.40 |
| 3 | | 20 | 360 | 193 | | 1.04 | 1.38 | 1.38 |
| 4 | | 30 | 315 | 290 | | 1.03 | 1.37 | 1.37 |
| 5 | | 40 | 270 | 386 | | 1.02 | 1.36 | 1.36 |

表 2 试验工况

2 结果与讨论

2.1 掺烧比例对细颗粒物排放的影响

不同掺烧比例下亚微米颗粒物的粒径分布曲线 如图 2 所示。由图 2 可知,曲线中出现一个明显的 浓度峰值,它代表由"气-粒"转化形成的细颗粒 物。煤粉中的无机元素通常以氧化物、碳酸盐、硫 酸盐、硅铝酸盐和硫化物等无机形态的矿物存在。 此外,在低阶煤中部分无机元素以和碳基质结合的 有机形态存在。在煤粉燃烧过程中,这些无机元素 在高温还原性气氛下会发生还原反应,生成低熔点 的单质或次氧化物。由于这些单质或次氧化物的蒸 气压比相应的氧化物高,使其更容易转化为蒸气, 形成细颗粒物的气态前驱体。当环境温度降低时, 这些蒸气发生均相成核或异相冷凝,由气相转化为 颗粒。由图2可知,纯煤工况的细颗粒物峰值浓度 对应的颗粒粒径约为 70 nm。在掺 NH,比例低于 40% 时,峰值粒径减小至 56 nm 左右。随着掺烧比 例增加至 40%,峰值粒径增加到 90 nm 左右。颗粒 物峰值粒径与前驱物浓度和颗粒物生长时间有关, 前驱物浓度越大、颗粒生长时间越长,颗粒的峰值 粒径越大。掺烧 NH, 后, 前驱物浓度发生变化, 同 时烟气体积增加缩短了颗粒的生长时间,在上述两

个因素的共同作用下,颗粒物的峰值粒径呈现出先 降低后增加的趋势。





颗粒物中某些特征元素的含量或元素摩尔比常 被用来分析颗粒物的形成机理。于等人^[17]采用颗粒 物中 Al 的含量将颗粒物识别为超细模态、中间模态 和粗模态。其中,200 nm 以下的颗粒物为细模态颗 粒物,由于煤中 Al 的挥发性普遍较低,通过"气-粒"转化而来的细模态颗粒中 Al 含量最低。Li 等 人^[18]分析了颗粒物中 (Na+2Mg+K+2Ca+3Fe+N)/(2S+ Cl+5P),发现高碱煤燃烧产生的细颗粒物主要含有 氯化钠和硫酸盐。煤粉燃烧掺 NH3 后,烟温降低过 程中,部分未燃尽的 NH3 可能会和 SO3 反应生成铵 盐^[11]。因此,在前人研究基础上,将 N 元素纳入元 素摩尔比的计算中。亚微米颗粒物的元素摩尔比 n(Na+2Mg+K+2Ca+3Fe+N)/n(2S+Cl+5P) 如图 3 所示。 由图 3 可知,当颗粒粒径为 29 nm~160 nm,不同 掺 NH₃比例下,颗粒物的元素摩尔比随颗粒粒径的 增加而缓慢增长,范围为 0.59~3.26。这表明小粒 径颗粒以硫酸盐、氯化物和磷酸盐为主。当颗粒粒 径介于 160 nm~1000 nm 之间时, 元素摩尔迅速增 加,范围为 3.70~13.79,说明这些颗粒以氧化物或 碳酸盐为主,硫酸盐、氯化物和磷酸盐的比例较 低。由于颗粒物的元素摩尔比在粒径大于 160 nm 后显著增加,因此本研究认为 PM_{0.16} 是细颗粒物。 掺氨比例对 PM_{0.16} 的影响如图 3b 所示。颗粒物取 样试验的误差主要来自于给粉量的波动,本试验给 粉机经过调试和标定,试验期间给粉量稳定,因此 颗粒物取样试验的误差小于 16.5%(图 3b)。由图 3b 可知,纯煤工况下,细颗粒物的产率为0.069 mg/g 煤,这与已有研究中贫煤和烟煤燃烧时细颗粒物的 产率是同一数量级^[19],但明显少于低阶煤或高碱 煤^[20] 燃烧产生的细颗粒物 (1.2 mg/g 煤)。这主要是 由于:①高碱煤中水溶性元素,尤其是水溶性 Na 的 含量较高;②低阶煤中以有机态赋存形态存在的无 机元素 (Ca、Mg等)含量高^[21]; ③高碱煤中碱金属 和碱土金属 (AAEM) 元素与硅铝元素的比值高。以 上这些因素使得高碱煤或低阶煤燃烧时,挥发的无 机元素多,更容易形成更多的细颗粒物。此外,由 于低阶煤或高碱煤中硅铝矿物的含量相对较少,导 致硅铝矿物通过物理/化学吸附脱除细颗粒物的作用 减弱。由表1可知,本文采用的神混烟煤灰成分中 以硅铝矿物矿物为主,易挥发组分(Na、S等)含量 低,因此纯煤燃烧时细颗粒物产率低。当掺烧 10%NH3时,细颗粒物产率为 0.083 mg/g 煤;相比 于纯煤工况, 增加了 21.1%。已有研究表明掺烧少 量 NH, 可以促进煤粉着火^[22], 这会提高煤粉燃烧温 度,促进无机元素挥发,导致细颗粒物浓度增加。 另一方面, NH, 燃烧产生的水蒸气的比热容高于二 氧化碳,这可能会降低煤粉的燃烧温度。当掺 NH3比例增加到 20%~30% 时,细颗粒物产率逐渐 降低,在30%时,细颗粒物产率达到最低,仅为 0.056 mg/g 煤。这可能是由于烟气中水蒸气浓度增 加对煤粉燃烧温度的提高起了抑制作用,导致无机 元素挥发量降低,进而减少了细颗粒物生成量。当 掺烧比例继续增加至40%时,细颗粒物生成量再次

增加,相比于纯煤工况增加了 53.1%。这可能是由 于大比例掺氨条件下,NH₃ 氧化产生的 H₂O 和热分 解产生的 H₂浓度增加,促进了无机元素的还原和 挥发^[9],导致细颗粒物产率增加。



Fig. 3 The molar ratio of elements in submicron particles

纯煤和掺烧比例 30% 工况下亚微米颗粒物的元 素组成分别如图 4a 和图 4b 所示。由图 4a 可知,纯 煤工况下,160 nm 以下的颗粒主要由 Fe、Ca、S、 Si 组成;当粒径超过 160 nm,颗粒中 S 含量降低, Si 含量升高。煤中矿物经历还原、蒸发、成核/冷 凝,转化为细颗粒物中的 Fe、Ca、Si。而细颗粒物 中 S 来自于煤中金属氧化物与 SO₃ 的硫酸化反应。 当掺烧 30%NH₃时,细颗粒物中 S 含量显著增加, 出现了少量的 N 元素,这可能是未燃尽的 NH₃ 与 烟气中的 SO₃ 在烟温降低过程中反应生成的铵盐颗 粒物。此外,细颗粒物中难熔元素(Fe、Ca、Si) 含量降低,由于难熔元素主要通过还原-挥发形成细 颗粒物的前体物,因此这表明掺 30%NH₃后,煤粉 颗粒的燃烧温度降低。

相较于纯煤工况,掺 NH₃后,不同元素对细颗 粒物产率变化的贡献如图 5a 所示。其中,贡献值为



注:采样器基板级数对应的空气动力学直径(单位密度的球体,在静止 空气中作低雷诺数运动时,达到与实际颗粒相同的最终沉降速度时的 直径为该实际颗粒的空气动力学直径):1~0.029 μm,2~0.057 μm, 3~0.097 μm,4~0.163 μm,5~0.274 μm,6~0.397 μm,7~0.633 μm, 8~0.98 μm. 图 4 亚微米颗粒物的元素组成

Fig. 4 The elemental composition of submicron particles

正数表明,掺 NH₃ 后该元素挥发量增加;贡献值为 负数表明,掺 NH₃ 后该元素挥发量降低。此外,贡 献值的绝对值越高,表明该元素挥发量的变化对细 颗粒物产率变化的影响越显著。由图 5a 可知,当掺 烧比例为 10% 和 40% 时,细颗粒物产率的增长主 要由于更多的 Fe、S 元素向细颗粒物产率的增长主 要由于更多的 Fe、S 元素向细颗粒物发生转化。当 掺氨比例为 30% 时,细颗粒物产率的降低主要由于 更少的 Fe、Si 元素向细颗粒物发生转化。不同掺烧 比例下细颗粒物中 N、Fe、Si 元素的含量如图 5b 所 示。由图 5b 可知,不同掺烧比例下,细颗粒物中均 出现 N 元素。细颗粒物中 Fe 和 Si 元素含量随掺烧 比例的变化与图 3b 中的变化趋势一致。这说明 Fe 和 Si 元素基本可以反应掺 NH₃ 对难熔无机元素 还原和挥发过程的影响。细颗粒物中 N 元素含量随 掺烧比例增加而增加。但细颗粒物中 N 元素含量比 Fe 和 Si 元素含量低 1~2个数量级。这表明尽管掺 NH₃ 后细颗粒物中会出现铵盐,但其含量很低。



图 5 无机元素对细颗粒物产率变化的贡献 (a),掺氨比例对 细颗粒物中 N、Fe 和 Si 含量的影响 (b)

Fig. 5 The contribution of inorganic elements to the variation of fine particle yield (a), and the effect of ammonia doping ratio on the content of N, Fe, and Si in fine particles (b)

2.2 掺烧比例对 NO_x 排放和 NH₃ 逃逸的影响

不同掺烧比例下, 燃尽区出口 NO_x 排放和 NH₃ 逃逸如图 6 所示。由图 6a 可知, 在掺烧比例低 于 30% 时, 随着比例的增加, NO_x 逐渐升高; 在掺 烧比例增加至 30% 时, NO_x 排放略微降低; 在增加 至 40% 时, NO_x 迅速增加。掺烧 10%NH₃时, NO_x 排放增加了 2.43 倍; 在掺烧比例增加至 40% 后, NO_x 排放增加了 3.32 倍。NH₃ 和煤粉随一 次风进入主燃区。其中,煤粉首先进行脱挥发分反 应,高反应性小分子气体如 H₂、CH₄ 和 CO 等释放 到气相中,随后和 NH₃ 混合。相较于半焦, NH₃ 和 高反应性气体具有更高的反应活性,优先与氧气反 应。NH₃ 在高温强氧化性气氛下被氧化为 NO_x^[23]。同时, CH₄ 和 H₂ 为 NH₃ 的氧化提供了更多的 H 和

OH 自由基,促进了 NH、N 和 HNO 自由基的生 成,随后被氧化为 NO_x^[24]。此外,在富燃工况下, CH₄和 CO 与 NH₃具有强烈的 C-N 相互作用,导 致大量的 HCN 生成,增加了燃尽区生成 NO 的氮 源^[4,24]。因此,在掺烧 NH₃后, NO_x 排放迅速增 加。在一次风和二次风中的氧气被消耗完全, 主燃 区处于高温还原性气氛,由于反应温度超过了 SNCR 反应的最佳温度窗口, NH3 更倾向于发生热 分解反应。随着掺烧比例的增加,NH3发生热分解 反应,产生更多的 NH_i 自由基。一部分 NH_i 自由基 吸附在半焦表面,促进了 NO 在表面的异相还原反 应^[25]。因此,在 30% 掺烧比例时,NO_x 排放呈现略 微降低的趋势。而掺烧比例继续增加,进入燃尽区 的 NH₃ 增加,在高温强氧化性气氛中,NH₃ 被氧化 为大量的 NO_x 。因此,在 40% 掺烧比例时, NO_x 排 放迅速增加。





不同掺烧比例下, 燃尽区出口 NH₃ 逃逸如 图 6b 所示。由图 6b 可知, 随着掺烧比例由 10% 增 加至 40%, NH₃ 逃逸由 2.3 mg/Nm³@6%O₂ 增加至 4.30 mg/Nm³@6%O₂。

2.3 掺烧比例对煤粉燃尽的影响

不同掺烧比例下, 燃尽区出口 CO 排放和飞灰 160

未燃尽碳 (UBC) 含量如图 7 所示。由图 7a 可知, 随掺烧比例的增加, CO 排放呈现出先降低后增加 的趋势,在 30% 掺烧比例时达到最低值。由于 CO 氧化的反应速率较慢,严重依赖于 OH 自由 基^[24]。而在掺烧少量的 NH₃ 后, NH₃ 通过 H 提取 反应生成 OH 自由,有助于 CO 快速氧化^[24]。因 此,在掺烧比例低于 40% 时,燃尽区出口 CO 排放 逐渐降低。相较于纯煤燃烧,掺烧 30% NH₃ 使 CO 排放降低了 37.06%。然而随掺烧比例继续增加, NH₃ 的氧化和热分解反应消耗了更多的 O 和 OH 自 由基,抑制了 CO 的氧化反应^[16]。因此,相较于 30% 掺烧比例工况,40% 工况下 CO 排放增加了 10.60%。



Fig. 7 CO emissions and UBC contents under various co-firing ratios

随着掺烧比例增加,燃尽区出口飞灰未燃尽碳 含量 (UBC)逐渐降低。尤其是在掺烧比例低于 20%时,相较于纯煤工况,UBC含量降低了 29.17%;而相较于 20% 工况,40% 工况下的 UBC 含量仅降低了 14.7%。掺烧 NH₃后,首先,由于 NH₃具有更高的反应活性,先于煤粉和氧气发生反 应,放出热量,促进了煤粉的脱挥发分反应,强化 了颗粒的破碎,有利于半焦表面孔隙结构的发展, 增加了半焦的反应性^[13]。其次,掺烧少量的 NH₃ 时,NH₃/煤混合燃烧的火焰传播速度高于纯煤燃 烧,且缩短了煤粉的着火延迟时间,强化了煤粉的 燃烧^[26]。然而,在掺烧比例超过 20% 后,NH₃ 消耗 更多的氧气,减弱了气相反应对煤粉燃烧的促进作 用,因此在掺烧比例大于 20% 后,UBC 含量缓慢 降低^[13]。总的来说,掺烧 NH₃促进了煤粉颗粒的 燃尽。

3 结 论

 1) 掺氨比例从 10% 增加到 40% 时,细颗粒物 产率先增加后降低然后再次增加。掺烧 30% 氨气时 细颗粒物产率最低,可能是氨燃烧产生的水蒸气提 高了烟气比热,降低了煤粉颗粒燃烧温度,抑制了 难熔元素的还原和挥发。

2) 掺 NH₃ 后,细颗粒物中出现了 N 元素,且 N 元素含量与掺氨比例和氨逃逸呈现正相关关系。 这表明细颗粒物中的 N 可能是逃逸的 NH₃与 SO₃ 在低温段反应生成的硫酸铵盐颗粒。

3) 在掺烧比例低于 30% 时,随着比例的增加, NO_x 排放逐渐增加;而在 30% 工况下,NO_x 排放降 低,随后继续增加。在掺烧比例增加至 40% 后, NO_x 排放增加了 3.32 倍。此外,随着掺烧比例增加, NH₃ 逃逸逐渐增加,但均低于 5.0 mg/Nm³@6%O₂。

4) 掺烧 NH₃ 促进了煤粉的燃尽。首先,随着掺 氨比例的增加,CO 排放呈现出先降低后增加的趋势,在 30% 掺烧比例时达到最低值。在掺烧比例超 过 30% 后,CO 排放略微升高。此外,UBC 含量随 掺烧比例的增加而逐渐降低。

参考文献 (References):

- [1] WANG Q, HU Z Y, SHAO W B, et al. The present situation, challenges, and prospects of the application of ammonia-coal co-firing technology in power plant boilers[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 113: 101531.
- [2] BASHIR M F, SHAHBAZ M, MA B L, et al. Evaluating the roles of energy innovation, fossil fuel costs and environmental compliance towards energy transition in advanced industrial economies[J]. Journal of Environmental Management, 2024, 351: 119709.
- [3] HONG D K, GUO Y J, WANG C B, et al. The synergistic effect mechanism of H₂ generation during coal/ammonia co-pyrolysis[J].
 Proceedings of the Combustion Institute, 2024, 40(1-4): 105678.
- [4] CUI B C, WANG X X, YU S L, et al. Assisting denitrification and strengthening combustion by using ammonia/coal binary fuel gasification-combustion: Effects of injecting position and air distribution[J]. Energy, 2024, 312: 133609.
- [5] LEE B H, BAE Y H, CHO S H, et al. Comprehensive technical review for fundamental characteristics and application of NH₃ cofiring with coal[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 474: 145587.

- [6] LIN Q F, SUN W P, LI H Y, et al. Experimental study on ammonia co-firing with coal for carbon reduction in the boiler of a 300-MW coal-fired power station[J]. Engineering, 2024, 40: 247–259.
- [7] LYU Q, WANG R R, DU Y B, 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.
- [8] 谭厚章, 王学斌, 杨富鑫, 等. 大型燃煤发电机组低碳技术进展
 [J]. 煤炭学报, 2024, 49(2): 1052–1066.
 TAN Houzhang, WANG Xuebin, YANG Fuxin, et al. Progress in low carbon technologies for large-scale coal-fired power plants[J].
 Journal of China Coal Society, 2024, 49(2): 1052–1066.
- [9] ZHANG A Y, LIU X W, XU Y S, et al. Effect of ammonia and coal co-firing on the formation mechanism and composition characteristics of particulate matter[J]. Fuel, 2024, 358: 130231.
- [10] ZHAI Y F, LIU X W, ZHOU Z J, et al. Effect of ammonia co-firing ratio on the formation of condensable particulate matter in pollutants during coal/ammonia co-combustion[J]. Fuel, 2024, 356: 129579.
- [11] HU S H, ZHANG Y Z, NI Y G, et al. Experimental investigation of combustion and ash deposition characteristics of coal-NH₃ cofiring in a 200 kW furnace[J]. Fuel, 2023, 350: 128797.
- DI Y, CUI M S, LIANG X, et al. Experimental investigation on fine particle formation in ammonia/biomass co-combustion[J].
 Energy & Fuels, 2024, 38(5): 4360–4367.
- [13] MA P, HUANG Q, WU Z Q, et al. Optical diagnostics on coal ignition and gas-phase combustion in co-firing ammonia with pulverized coal on a two-stage flat flame burner[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2023, 39(3): 3457–3466.
- [14] ISHIHARA S, ZHANG J W, 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.
- [15] WANG X, FAN W D, CHEN J, et al. Experimental study and kinetic analysis of the impact of ammonia co-firing ratio on products formation characteristics in ammonia/coal co-firing process[J]. Fuel, 2022, 329: 125496.
- [16] CHEN C L, WANG Z H, ZHU R F, et al. Co-firing characteristics and fuel-N transformation of ammonia/pulverized coal binary fuel[J]. Fuel, 2023, 337: 126857.
- YU D X, XU M H, YAO H, et al. A new method for identifying the modes of particulate matter from pulverized coal combustion[J].
 Powder Technology, 2008, 183(1): 105–114.
- [18] LI G D, LI S Q, HUANG Q, et al. Fine particulate formation and ash deposition during pulverized coal combustion of high-sodium lignite in a down-fired furnace[J]. Fuel, 2015, 143: 430–437.
- [19] RUAN R H, ZHANG K J, CUI B C, et al. Effect of primary air and coal properties on the formation of fine mode particles during low NO_x gasification-combustion of coal in a self-sustaining furnace[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2024, 186: 1106–1119.
- [20] RUAN R H, WANG G, LI S S, et al. The effect of alkali and alkaline earth metals (AAEMs) on combustion and PM formation during oxy-fuel combustion of coal rich in AAEMs[J]. Energy,

2024, 293: 130695.

- [21] GAO X P, RAHIM M U, CHEN X X, et al. Significant contribution of organically-bound Mg, Ca, and Fe to inorganic PM₁₀ emission during the combustion of pulverized Victorian brown coal[J]. Fuel, 2014, 117: 825–832.
- [22] CHEN C L, WANG Z H, HE Y, et al. Ignition characteristics of single coal particles under ammonia co-firing conditions[J]. Combustion and Flame, 2024, 263: 113385.
- [23] KOBAYASHI H, HAYAKAWA A, SOMARATHNE K D K A, et al. Science and technology of ammonia combustion[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2019, 37(1): 109–133.
- [24] ZHOU S K, YANG W J, ZHENG S J, et al. An experimental and

kinetic modeling study on the low and intermediate temperatures oxidation of NH₃/O2/Ar, NH₃/H2/O2/Ar, NH₃/CO/O2/Ar, and NH₃/CH₄/O2/Ar mixtures in a jet-stirred reactor[J]. Combustion and Flame, 2023, 248: 112529.

- [25] CHEN P, FANG Y, WANG P P, et al. The effect of ammonia cofiring on NO heterogeneous reduction in the high-temperature reduction zone of coal air-staging combustion: Experimental and quantum chemistry study[J]. Combustion and Flame, 2022, 237: 111857.
- [26] CHEN C L, WANG Z H, HE Y, et al. Ignition characteristics of single coal particles under ammonia co-firing conditions[J].
 Combustion and Flame, 2024, 263: 113385.