

文章编号:1674-7607(2025)01-0010-09

DOI:10.19805/j.cnki.jcspe.2025.230678

循环流化床锅炉纯氨燃烧排放特性模拟

杜炳君¹, 蒋 苓¹, 张 扬¹, 张 海¹, 吕俊复¹, 柯希玮²

(1. 清华大学 能源与动力工程系, 北京 100084; 2. 北京怀柔实验室, 北京 101499)

摘 要: 基于循环流化床(Circulation Fluidized Bed, CFB)技术的纯氨燃烧有望高效、低成本地解决氨燃烧面临的火焰传播速度低、燃烧稳定性差等问题, 从而助力基于可再生能源的无碳燃料的消纳利用。构建了氨燃烧 CFB 整体数学模型, 同时考虑了氨的均相反应及异相催化反应, 探究了纯氨燃烧 CFB 锅炉的氨逃逸、氮氧化物等排放特性, 并分析了床温、过量空气系数、空气分级、燃料分级等运行参数对排放特性的影响。结果表明: 直接将常规燃煤 CFB 锅炉结构与运行策略应用于纯燃氨 CFB 锅炉会导致较高的氨逃逸与氮氧化物排放体积分数, 而适当调整运行参数可以显著改善排放特性。

关键词: 循环流化床; 氨燃烧; 排放特性; 氮氧化物; 无碳燃料

中图分类号:TK227 文献标志码:A 学科分类号:470.30

Simulation on Emission Characteristics of Ammonia Combustion in a Circulating Fluidized Bed Boiler

DU Bingjun¹, JIANG Ling¹, ZHANG Yang¹, ZHANG Hai¹, LÜ Junfu¹, KE Xiwei²

(1. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;

2. Beijing Huairou Laboratory, Beijing 101499, China)

Abstract: Ammonia combustion with circulating fluidized bed (CFB) technology is expected to address the challenges of its low flame propagation speed and unstable combustion characteristics with high efficiency and low cost, thereby facilitating the utilization of carbon-neutral fuels derived from renewable sources. A comprehensive mathematical model for CFB-based ammonia combustion was developed, incorporating both homogeneous and heterogeneous catalytic reactions of ammonia. The emission characteristics of an ammonia-fired CFB boiler, including ammonia slip and nitrogen oxide emissions, were analyzed alongside the impact of operating parameters such as bed temperature, excess air ratio, air staging, and fuel staging. Results show that directly employing the design and operational strategies of traditional coal-fired CFB boilers for ammonia combustion of CFB boilers results in relatively high levels of ammonia slip and nitrogen oxide emissions. However, suitable adjustment of operating parameters can markedly enhance emission characteristics.

Key words: circulating fluidized bed; ammonia combustion; emission characteristics; nitrogen oxide; carbon-neutral fuel

收稿日期:2023-11-09 修订日期:2023-12-26

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52306251);煤炭分级转化清洁发电协同创新中心资助项目(2022ZFJH04)

作者简介:杜炳君(2002—),男,吉林白山人,博士研究生,研究方向为绿色低碳能源。

柯希玮(通信作者),男,助理研究员,博士,E-mail:kexiwei@sxri.hrl.ac.cn。

在“双碳”目标的推动下,大量的风能、太阳能等可再生能源接入电网,这些能源本身具有的随机性、波动性及难预测性等特点对电网的安全运行造成了巨大挑战,因而迫切需要长周期、大规模、低损耗的储能手段作为电力系统的重要支撑。其中,无碳燃料(如氢、氨等)可以将各类可再生能源形式转换成可以长期储存的化学能,同时可以被投入到现有能源装备中替代化石燃料进行燃烧利用,是可再生能源理想的“一次载体”,显示出解决可再生能源消纳问题的巨大潜力^[1]。

氢气作为最简单、研究最广泛的无碳燃料,目前面临着安全性、储运条件苛刻、成本高昂等短期内难以解决的挑战^[2]。而由氢气与氮气合成得到的氨,相当于一种氢的无碳载体^[3],且储存、运输与利用的形式与氢有所不同。在同等温度、压力条件下,氨相比于氢气具有更高的体积能量密度与氢体积密度,同时拥有相对温和的液化条件(常温下约 1 MPa,常压下约 -33 °C 即可液化),使得其储运相比于氢气具有巨大的技术与成本优势^[4]。此外,氨作为全球第二大规模化生产的化工产品,广泛应用于其他行业,相关基础设施已十分成熟^[5]。我国是全球最大的氨生产国(每年产氨 6 000 万 t 以上,占全球总产量的 30% 以上^[6]),同时具有广大的氨消费市场,因而在碳中和背景下对氨燃料的研究热情日益高涨。将氨应用于各类能源装备中(如燃煤锅炉),有望显著降低二氧化碳排放。

然而,氨的理化特性使得氨在能源装备中的实际应用面临诸多挑战。与其他典型燃料相比,氨的火焰传播速度低、着火温度高、绝热燃烧温度低、可燃极限范围窄,因而更难稳定燃烧与燃尽^[7];同时由于其自身含氮,燃烧后氮氧化物排放浓度可能很高。因此,为了强化氨的燃烧特性,兼顾污染物控制,研究者提出了各种燃烧策略,这些策略总体上可以分为改变未燃气组分(例如富氧/纯氧燃烧^[8]以及掺外来氢^[9]/氨裂解氢^[10-11]/含碳燃料^[12-14]燃烧等)、提高未燃气温度^[15-16]、改进燃烧装置^[17-18]、等离子体助燃^[19]四大类^[20-21]。除以上策略外,循环流化床(Circulation Fluidized Bed, CFB)锅炉作为一种煤炭清洁高效利用能源装备,具有燃料种类适应性广、传热传质效果好、热惯性大、燃烧稳定性高、气体停留时间长、污染物原始排放低等特性^[22]。将这一装备引入氨燃烧有望充分解决氨燃烧着火难、污染物排放高等缺陷。此外,值得注意的是,如果将 CFB 锅炉中所含的大量固体床料替换为可以对氨转化过程起到显著异相催化作用的活性床料(如氧化

钙^[23-24]、氧化铁^[25-26]等),将极大促进氨的燃烧及转化。综上,CFB 锅炉有望在不掺混其他燃料、不外加特殊设备、不引入大量额外能耗及成本的条件下实现氨的稳定、高效、低排放燃烧。

目前对流化床条件下氨燃烧的研究尚处于起步阶段,少量公开文献中氨也仅作为掺混燃料(主要是氨煤混烧)出现,以氨作为唯一燃料的 CFB 燃烧技术没有先例。Kim 等^[27]对 550 MW CFB 锅炉掺氨(0~30% 质量流量比)燃烧特性进行了模拟,发现使用低阶煤与氨共燃、适当调控过量空气系数可以提高 CFB 锅炉的性能。Cardoso 等^[28]建立了一个二维欧拉-拉格朗日模型,对氨煤混烧(0~80% 氨质量掺混比)的流化床反应器进行了实验与模拟研究,发现掺氨燃烧在降低二氧化碳排放之余,还能较好地抑制 CO 排放、降低灰渣含碳量,且较高的喷嘴口位置与适当的空气分级可以显著降低 NO 排放。此外,他们还用同样的手段对氨-生物质-煤混烧的流化床反应器进行了研究,得到了类似的结论^[29]。不过,以上研究均发现掺氨比进一步增大会使氨逃逸升高、烟气温度下降、水蒸气含量提高,从而导致烟气辐射及对流换热能力下降,进而降低蒸汽参数与锅炉效率^[27-29]。Lee 等^[30]、Jeon 等^[31]搭建了一个 5 kW 规模的流化床反应器,研究了氨煤混烧工况下氮氧化物的生成特性,以及后端选择性非催化还原系统(Selective Non-Catalytic Reduction, SNCR)和选择性催化还原系统(Selective Catalytic Reduction, SCR)对氮氧化物的还原作用,发现氨对 NO 的生成与还原作用取决于燃烧区气氛,因此通过适当的空气分级能够有效抑制氮氧化物生成,并综合氨逃逸与氮氧化物生成指标,建议氨掺烧比不超过 20%;此外,在低温、富燃还原性气氛下, N₂O 的生成需要引起重视,而 SNCR 过程(850 °C,基于尿素)中可能会生成额外的 N₂O, SCR 过程(300 °C,基于尿素)则不会促进 N₂O 的生成,可更高效地降低总氮氧化物浓度,但也无法降低尾气中的 N₂O 浓度;考虑到氧浓度和温度条件是 N₂O 生成的重要影响因素,一条降低 N₂O 浓度的可行途径是优化其在高温区的停留时间。

本文将借助已搭建的 CFB 燃烧整体数学模型,分析纯氨燃烧 CFB 锅炉的排放特性,并探究床温、过量空气系数、空气分级、燃料分级等操作参数对 CFB 锅炉中氨燃烧特性的影响规律。

1 循环流化床纯氨燃烧模型

1.1 模型基本结构

利用前期建立的稳态 CFB 燃烧整体数学模型

模拟纯氨燃烧工况,其详细介绍可参考文献[32]。模型结构如图 1 所示,图中 \dot{m}_s 为固体床料颗粒质量流率, \dot{m}_g 为气体质量流率;下标 RE 表示返料, Pair、Fair、Sair_low、Sair_up 分别表示一次风、返料阀流化风、下二次风和上二次风, PNH3、SNH3 分别表示一次给氨和二次给氨。按照气固流动状态,由下

至上将 CFB 锅炉炉膛划分为布风板作用区、充分发展鼓泡床区、飞溅区、上部稀相区和分离器 5 个区域,每个区域再根据参数设置动态划分为若干个小室(可视为柱塞流反应器(Plug Flow Reactor, PFR)串联或并联)。其中,充分发展鼓泡床区和飞溅区还需考虑不同相间传质阻力。

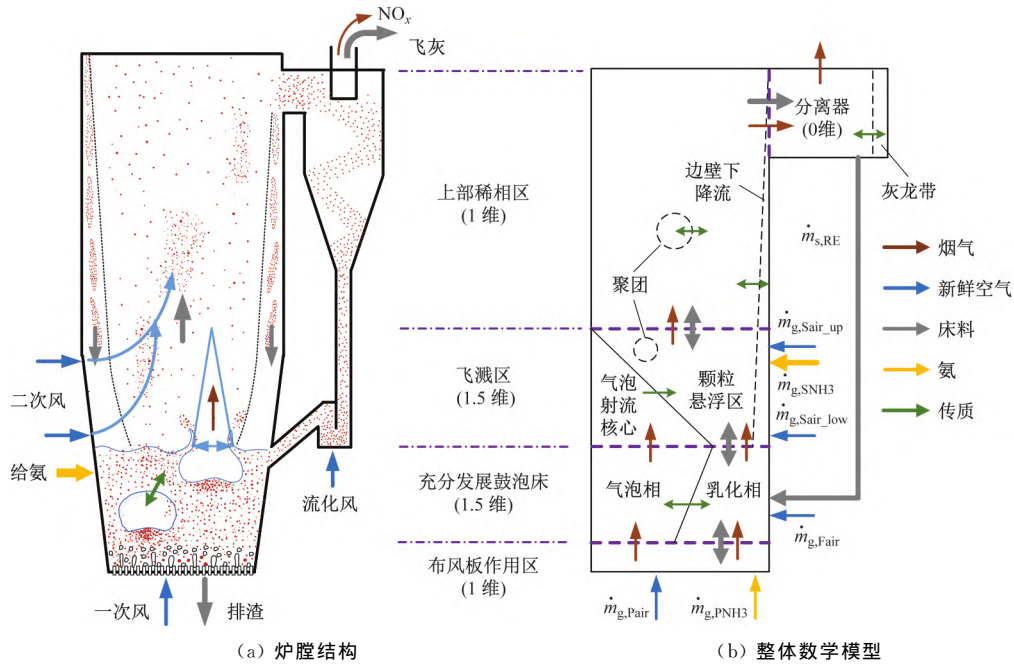


图 1 燃氨 CFB 锅炉炉膛结构和整体数学模型示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the furnace structure and the comprehensive mathematical model of an ammonia-fired CFB boiler

对于物料平衡,每档颗粒均需满足如下质量守恒方程:

$$\begin{aligned} & \dot{m}_{feed(i,j,k)} + \dot{m}_{RE(i,j,k)} - \dot{m}_{drain(i,j,k)} - \dot{m}_{fly(i,j,k)} + \\ & \dot{m}_{shift(i,j,k)} + \dot{m}_{(k-1) \rightarrow (k)} - \dot{m}_{(k) \rightarrow (k+1)} + \dot{m}_{up(i+1,j,k)} + \\ & \dot{m}_{down(i-1,j,k)} - \dot{m}_{up(i,j,k)} - \dot{m}_{down(i,j,k)} = 0 \quad (1) \end{aligned}$$

式中: \dot{m} 为床料颗粒质量流率;下标 feed、drain、fly、shift、up 和 down 分别表示给料、排渣、飞灰、颗粒磨损、上升流和下降流, i, j, k 分别为小室编号、颗粒粒径档及年龄档序号。每项参数的具体计算方法详见文献[33]。

对于构成小室的单个柱塞流反应器,存在如下气体平衡方程:

$$\begin{aligned} U_{g(n)} c_{g(n,m)} A_{fur(n)} &= n_{g,in(n,m)} (+ n_{g,tran(n,m)}) + \\ U_{g(n+1)} c_{g(n+1,m)} A_{fur(n+1)} &+ \sum R_{(n,m)} \quad (2) \end{aligned}$$

式中: n_g 为气体摩尔流率; U_g 为气体速率; c_g 为气体物质的量浓度; A_{fur} 为该柱塞流反应器锅炉截面积; R 为化学反应速率,包含均相反应速率与异相催化反应速率两部分;下标 in、tran 分别表示入口和相间传质(仅对充分发展鼓泡床区和飞溅区有意义), n, m 分别为柱塞流反应器及气相组分序号。

程序运行过程中,在小室划分完成后,认为在二次给氨口所在小室高度范围内二次氨混合均匀;而二次风则考虑射流偏转,即假设二次风中的氧气并非全部进入二次风口所在小室,而是部分在当前高度混合均匀,剩余氧气则在此高度上一定高度内逐渐混入对应小室烟气中(具体实现方式见文献[32])。

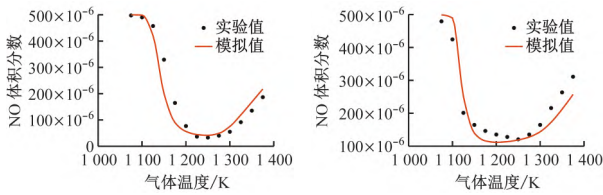
由于本文重点关注纯氨 CFB 燃烧及污染物排放情况,为简化计算,假设床温均一旦等于设定值,即暂不考虑传热与能量守恒计算。而很多工程运行结果也表明,当物料循环性能良好时,CFB 锅炉炉内温度分布基本均匀[34],因而恒定温度假设是合理的。

原模型主要针对燃煤 CFB 锅炉,灰渣含碳量、硫氮污染物原始排放量等参数计算结果与实测值吻合良好[32]。在此基础上,本文主要对化学反应动力学模块进行完善,使其适用于纯氨燃烧工况模拟。

1.2 化学反应子模型设置

在 CFB 锅炉炉膛内,氨同时参与均相(气相)反应和床料作用下的异相催化反应(床料颗粒表面),二者对于氨燃烧过程都十分重要。本模型选用

Klippenstein 等^[35]提出的含氮详细化学机理描述气体均相反应过程,该机理包含 34 个中间体与 202 个基元反应,在循环流化床温度、压力区间内与均相反应实验结果的一致性较好^[36]。参考文献^[36]中的实验条件,使用 Chemkin 软件引入机理文件对一段长 135 mm、内径 5.1 mm 的柱塞流反应器内的氨燃烧进行模拟,进气种类及体积分数为 NO 0.05%、NH₃ 0.1%、H₂O 5%、O₂ 4% 或 20%、其余 N₂,进气体积流量为 600 cm³/min,压力为 101.325 kPa。模拟所得 NO 排放结果如图 2 所示,其中 4% O₂ 工况表示 O₂ 体积分数为 4% 的工况,依此类推,下同。可以看出,在循环流化床温度范围内,该机理预测结果与实验数据拟合良好,可以用于模拟 CFB 锅炉内均相反应。

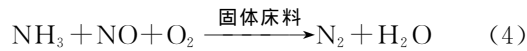


(a) NO 体积分数(4% O₂ 工况) (b) NO 体积分数(20% O₂ 工况)

图 2 均相机理模拟结果与实验结果的对比^[36]

Fig. 2 Comparison between simulation results of homogeneous mechanism and experimental results^[36]

基于 Langmuir 吸附反应模型计算床料颗粒表面异相催化反应速率,其中表面反应机理及动力学参数借鉴文献^[24]中氧化钙相关模型,总包反应为



该反应对应氨和一氧化氮的反应速率分别为

$$R_{\text{NH}_3} = \frac{dc_{\text{NH}_3}}{dt} = -k_1 m_b s \theta_{\text{O}_2} \theta_{\text{NH}_3} \quad (5)$$

$$R_{\text{NO}} = \frac{dc_{\text{NO}}}{dt} = R_{\text{NH}_3} \frac{k_2 \theta_{\text{O}_2} - \theta_{\text{NO}}}{k_2 \theta_{\text{O}_2} + \theta_{\text{NO}}} \quad (6)$$

其中,

$$\theta_{(m)} = \frac{K_{\text{ad}(m)} c_{(m)}}{1 + K_{\text{ad}(m)} c_{(m)}}, m = \text{O}_2, \text{NH}_3, \text{NO} \quad (7)$$

式中: t 为时间; c 为 O₂、NH₃、NO 物质的量浓度; k_1 、 k_2 为反应动力学参数; θ 为固体床料表面的气体覆盖率; m_b 为床料质量; s 为床料颗粒比表面积; K_{ad} 为气体在床料表面吸附反应的平衡常数。

参考文献^[24],各参数为

$$k_1 = 3.08 \times 10^{-5} \exp\left(-\frac{10492}{T}\right) \quad (8)$$

$$k_2 = 2.19 \times 10^{-2} \exp\left(-\frac{5206}{T}\right) \quad (9)$$

$$K_{\text{ad},\text{O}_2} = 1.98 \times 10^4 \quad (10)$$

$$K_{\text{ad},\text{NH}_3} = 6.25 \times 10^4 \quad (11)$$

$$K_{\text{ad},\text{NO}} = 6.25 \times 10^4 \quad (12)$$

式中: T 为温度。

此外,假设床料成分和性质在锅炉长期运行过程中不发生变化,即相关动力学参数在计算过程中保持不变。

2 模拟对象与参数设置

本模型锅炉结构及部分运行参数借鉴某台 170 t/h 燃水煤浆 CFB 锅炉^[33]。在基础工况下,一次给氨与一次风从底部布风板同时均匀给入,并在一定高度处二次给氨及给风。模拟对象的主要参数见表 1,其中氨消耗量的选取与锅炉燃用的原燃料热值相匹配,按照近满负荷工况下原锅炉燃料的输入热量折算获得,保证锅炉理论出力基本不变^[33]。

表 1 基础工况下模拟对象主要参数

Tab. 1 Main parameters of the simulation object under basic working conditions

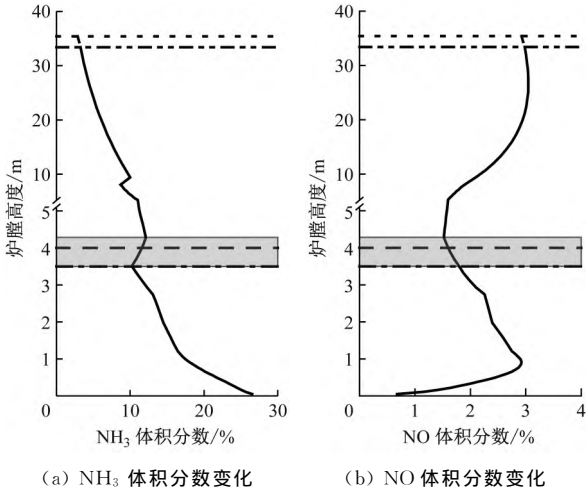
参数	数值
炉膛高度(以布风板为基准)/m	33.4
直段宽度/m	5.67
深度/m	8.11
二次风口高度/m	3.5
额定蒸发量/(t·h ⁻¹)	170
额定蒸汽温度/℃	485
额定蒸汽压力/MPa	5.3
给水温度/℃	150
排烟温度/℃	140
氨消耗量/(t·h ⁻¹)	27
外加床料给入流率/(t·h ⁻¹)	1
炉内床压降/Pa	4500
环境温度/℃	25
环境压力/MPa	0.1013
床温/℃	900
过量空气系数	1.05
二次喷氨口高度/m	4
一次风份额/%	55.078
二次风份额/%	44.086
从炉底给入氨份额/%	80
分级给入氨份额/%	20
分离器进口给入氨份额/%	0

3 结果与讨论

3.1 基础工况

在表 2 中参数确定的基础工况下,计算获得的

NH₃ 与 NO 体积分数沿炉膛高度的分布情况如图 3 所示,其中从下到上的 4 道水平线分别表示:点划线为基础工况下二次风位置(3.5 m),长虚线为基础工况下二次喷氨口位置(4 m),双点划线为炉膛高度(33.4 m),短虚线为分离器高度(35.4 m),灰色矩形框表示二次风口和二次给氨口在程序中对应小室的可能高度范围(随工况不同而动态变化),下同。



(a) NH₃ 体积分数变化 (b) NO 体积分数变化

图 3 基础工况下各气体体积分数沿炉膛高度的分布

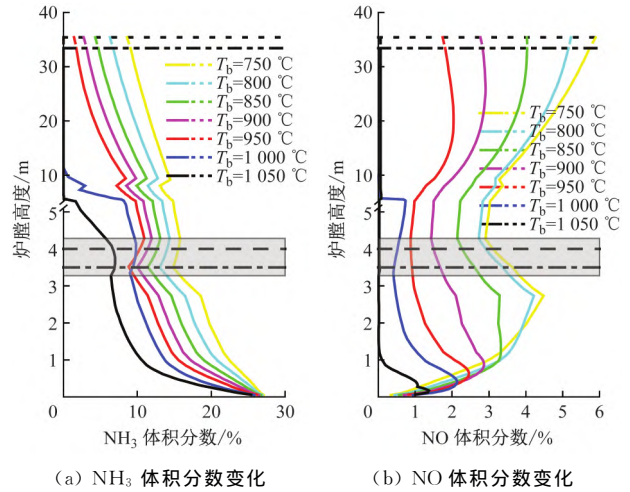
Fig. 3 Gas volume fraction along the furnace height under basic working conditions

可以看出,在本模型基础工况下,氨的入口体积分数约为 30%,随着炉膛高度增加,氨的体积分数总体呈下降趋势,最终排放体积分数在 2.9%左右,说明在所选工况下锅炉的氨逃逸较为严重。与此同时,炉内 NO 体积分数也处于较高水平。沿炉膛高度方向,NO 体积分数先迅速升高(炉底给入氨剧烈燃烧转化为 NO),随后显著降低(密相区内剩余 NH₃ 还原生成 NO),至 4 m 左右又开始缓慢上升(二次给氨与残余一次给氨在二次风作用下继续燃烧转化为 NO),在炉膛上部则呈现轻微下降趋势(NO 还原反应重新占据主导),最终 NO 排放体积分数可达 3%。由此可以推测,NO 的排放特性很大程度上由氨还原 NO 与氨燃烧生成 NO 2 个反应的竞争所决定,而随着外部条件(如床料的量、氧体积分数等)的改变,竞争结果也会有所变化。在密相区内,由于氨、氧体积分数均较高,且充足的床料提供了大量活性表面,导致由氨生成大量的 NO,随后 NO 被过量氨迅速还原;而在稀相区内,整体上看呈现贫燃气氛(氧略微过量),且床料表面积显著减少,因而氨氧化生成 NO 的过程持续主导。

3.2 床温

保持基础工况其他条件不变,使床温 T_b 在 750~1 050 °C 之间变化,计算获得的 NH₃ 与 NO 体

积分数沿炉膛高度的分布情况如图 4 所示,分离器出口各气体体积分数(均折算至标况下 6% O₂ 体积分数,下同)变化如图 5 所示。



(a) NH₃ 体积分数变化 (b) NO 体积分数变化

图 4 不同床温下各气体体积分数沿炉膛高度的分布

Fig. 4 Effect of bed temperature on the gas volume fraction along the furnace height

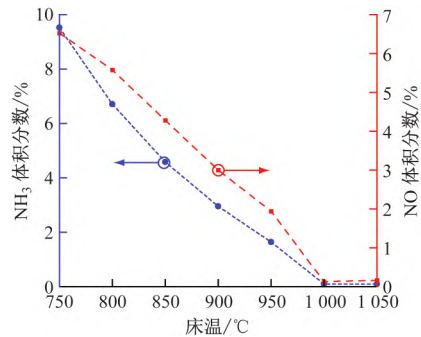


图 5 分离器出口各气体体积分数随床温的变化

Fig. 5 Effect of bed temperature on the exhaust gas volume fraction at the separator outlet

可以看出,在给定温度范围内,随着床温升高,氨反应速率显著加快,各区域氨体积分数均显著下降,至 1 000 °C 时氨逃逸已经很低(NH₃ 体积分数 < 1.27 × 10⁻¹⁰)。与此同时,由于床温升高逐渐有利于气相 SNCR 反应的进行,NO 的体积分数也明显降低(1 000 °C 以上 NO 体积分数 < 0.07%),尤其在底部密相区,NO 体积分数降低的时间节点显著提前。这一现象也可能与高温下氨异相催化氧化生成 NO 的选择性降低有关^[24]。

综上,对于 CFB 条件下的氨燃烧,适度提高床温是有利的。然而,可再生电力的大量并网要求 CFB 锅炉具有在深度低负荷下长期稳定运行的能力,而这往往意味着较低的床温。考虑到这一点,燃氨 CFB 锅炉可能并不适合在低负荷下运行,从而难以用于调峰用途,否则会产生显著的氨逃逸与氨氧化物排放。

3.3 过量空气系数

保持基础工况其他条件不变, 使过量空气系数 α 在 1.05~1.25 之间变化, 计算获得的 NH_3 与 NO 体积分数沿炉膛高度的分布情况如图 6 所示, 分离器出口各气体体积分数变化如图 7 所示。

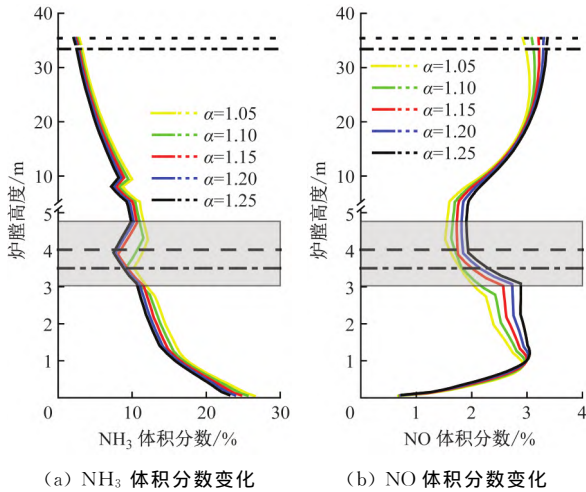


图 6 不同过量空气系数下各气体体积分数沿炉膛高度的分布

Fig. 6 Effect of excess air ratio on the gas volume fraction along the furnace height

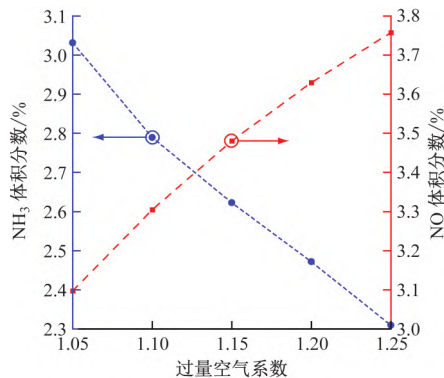


图 7 分离器出口各气体体积分数随过量空气系数的变化

Fig. 7 Effect of excess air ratio on the exhaust gas volume fraction at the separator outlet

可以看出, 在一定范围内增大过量空气系数, 炉内氨体积分数明显下降, 说明有利于氨的燃尽; 但同时 NO 体积分数有所升高 (尤其是炉膛底部及上部), 主要是由于贫燃条件下氨向 NO 转化的选择性增加。另外, 高过量空气系数意味着流化风速增大, 气体在炉膛内的停留时间减少, 在一定程度上会对氨燃尽及氮氧化物还原造成不利影响, 但从模拟结果来看, 这一因素的影响并不显著, 因此在给定范围内, 提高过量空气系数总体上可以显著促进氨的燃尽。

3.4 空气分级

保持基础工况其他条件不变, 使一次风率在 30%~80% 之间变化, 计算获得的 NH_3 与 NO 体积

分数沿炉膛高度的分布情况如图 8 所示, 分离器出口各气体体积分数变化如图 9 所示。

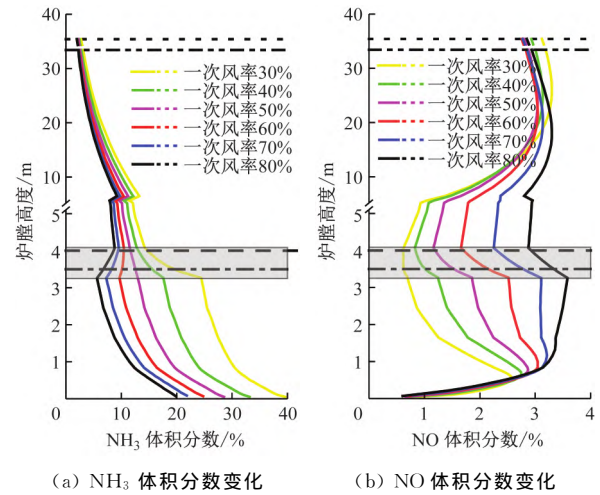


图 8 不同一次风率下各气体体积分数沿炉膛高度的分布

Fig. 8 Effect of primary air ratio on the gas volume fraction along the furnace height

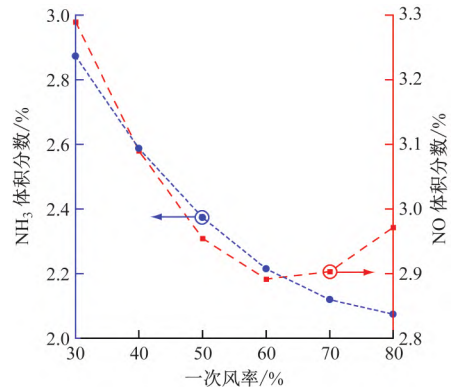


图 9 分离器出口各气体体积分数随一次风率的变化

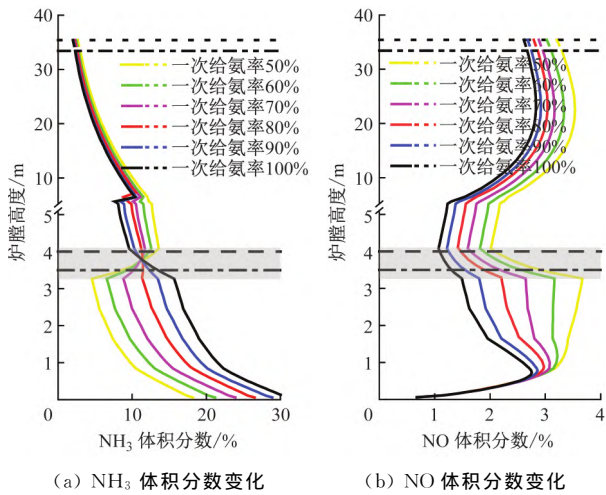
Fig. 9 Effect of primary air ratio on the exhaust gas volume fraction at the separator outlet

可以看出, 在给定范围内增大一次风率, 可以显著加快氨燃烧速率, 降低出口氨逃逸。 NO 体积分数则随着一次风率增大先降低后升高, 在 60% 左右取得极小值。当一次风率较低时, 炉膛底部燃烧较弱, 大量剩余氨气穿过密相区, 与二次风混合后迅速燃烧, 导致炉膛中上部 NO 体积分数显著升高; 而当一次风率过高时, 炉底氨燃烧生成的 NO 体积分数过高, 剩余少量氨难以将其完全脱除。因此, 对于实际氨燃烧 CFB 锅炉而言, 应根据实际锅炉结构及运行条件合理选择一次风率, 通过调控炉内不同区域的气氛降低氮氧化物排放。

3.5 燃料分级

与空气分级概念类似, 可以将燃料氨分为两部分, 分别从炉膛底部布风板和炉膛内一定高度处给入, 形成燃料分级。定义从布风板给入的氨流量占总氨流量的百分比为一次给氨率。保持基础工况其

他条件不变,使一次给氨率在 50%~100% 之间变化,计算获得的 NH₃ 与 NO 体积分数沿炉膛高度的分布情况如图 10 所示,分离器出口各气体体积分数变化如图 11 所示。



(a) NH₃ 体积分数变化 (b) NO 体积分数变化

图 10 不同一次给氨率下各气体体积分数沿炉膛高度的分布

Fig. 10 Effect of primary ammonia feeding ratio on the gas volume fraction along the furnace height

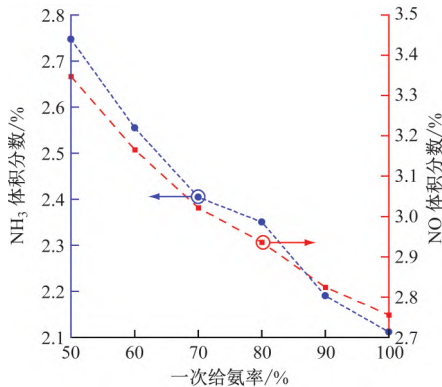


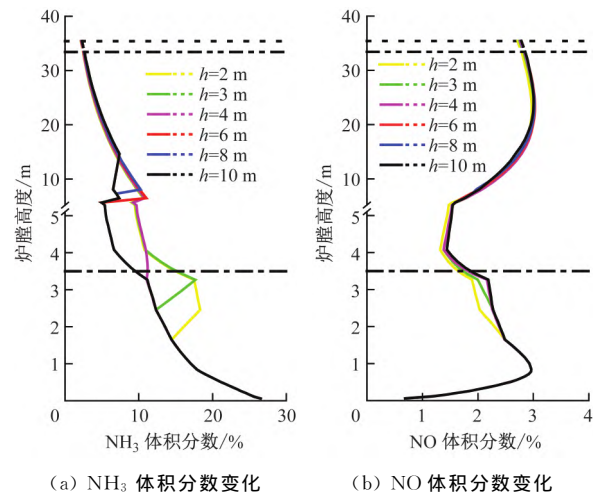
图 11 分离器出口各气体体积分数随一次给氨率的变化

Fig. 11 Effect of primary ammonia feeding ratio on the exhaust gas volume fraction at the separator outlet

可以看出,在不同的一次给氨率下,炉膛上部稀相区 NH₃ 及 NO 体积分数变化趋势基本一致:随着炉膛高度增加,残余一次氨与二次氨在二次风作用下迅速转化为 NO,且主导反应逐渐由生成 NO 反应转变为还原 NO 反应。而密相区 NH₃ 及 NO 体积分数的变化趋势有显著差异:在密相区底部,均大量生成 NO,当一次给氨率较高时(即减弱氨燃料分级),氨在炉内的平均停留时间延长,总体有利于氨的燃尽。与此同时,高一次给氨率使得二次风口下方的密相区内形成强还原性气氛,在床料颗粒作用下氨催化 NO 的还原效果显著,使 NO 体积分数显著下降。相比之下,二次氨的大量给入虽然也在二次喷氨口附近迅速还原了一部分 NO,但由于氨体积分数不够高、停留时间短、异相催化作用弱等原

因,还原效果总体没有密相区明显,因而最终在分离器出口处 NO 体积分数仍有所升高。

除改变氨燃料在不同高度处的给入份额外,调整二次喷氨口高度同样会影响燃料分级效果。保持基础工况其他条件不变,使二次喷氨口高度 h 在 2~10 m 之间变化,计算获得的 NH₃ 与 NO 体积分数沿炉膛高度的分布情况如图 12 所示,分离器出口各气体体积分数变化如图 13 所示。随着二次喷氨口高度的提升,炉膛出口处 NH₃ 与 NO 体积分数均逐渐上升,其原因与前述类似。以上结果表明在 CFB 燃烧条件下,强化燃料分级不利于后给入氨的燃尽与对烟气中氮氧化物的还原。



(a) NH₃ 体积分数变化 (b) NO 体积分数变化

图 12 不同二次喷氨口高度下各气体体积分数沿炉膛高度的分布

Fig. 12 Effect of secondary ammonia inlet height on the gas volume fraction along the furnace height

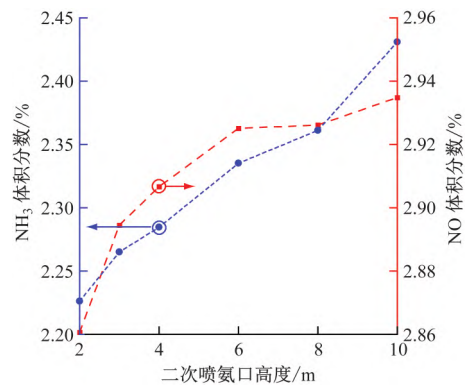


图 13 分离器出口各气体体积分数随二次喷氨口高度的变化

Fig. 13 Effect of secondary ammonia inlet height on the exhaust gas volume fraction at the separator outlet

4 结论

(1) 适当提高 CFB 锅炉床温可以显著加快氨燃烧速率,降低氨逃逸与氮氧化物排放,这同时意味着低负荷运行下较低的床温会使燃烧状态恶化,即纯燃氨 CFB 锅炉可能不适合用于调峰机组。

(2) 增大过量空气系数,有利于氨的燃尽及提高燃烧效率,但会导致 NO 排放较高。

(3) 对本模拟对象而言,合理运用空气分级,将一次风率控制在 60% 左右,可获得最低的 NO_x 排放体积分数和较少的未燃尽氨逃逸。

(4) 强化燃料分级,即减少从炉底给入的氨燃料份额或提高二次喷氨口高度,会减少氨在炉内的停留时间,削弱异相催化反应作用,可能不利于氨的燃尽,导致氮氧化物原始排放体积分数升高。

总体来看,直接采用常规燃煤 CFB 锅炉结构与运行策略,纯燃氨时的氨逃逸与氮氧化物排放体积分数均较高,尚不足以实现氨的高效低排放燃烧。后续需针对性地调整优化锅炉设计,并特别关注流化床内大量活性床料表面异相催化作用的影响。

参考文献:

- [1] 毛宗强. 氢能——21 世纪的绿色能源[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [2] MORLANÉS N, KATIKANENI S P, PAGLIERI S N, et al. A technological roadmap to the ammonia energy economy: current state and missing technologies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 408: 127310.
- [3] 李晨鹏, 李政, 刘培, 等. 应用无碳氨的氨煤混燃机组平准化电力成本计算[J]. *动力工程学报*, 2022, 42(11): 1042-1050.
LI Chenpeng, LI Zheng, LIU Pei, et al. Levelized cost calculation of electricity in ammonia-coal co-combustion unit using green ammonia[J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2022, 42(11): 1042-1050.
- [4] 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.
- [5] LUCENTINI I, GARCIA X, VENDRELL X, et al. Review of the decomposition of ammonia to generate hydrogen[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2021, 60(51): 18560-18611.
- [6] SALMON N, BAÑARES-ALCÁNTARA R. Green ammonia as a spatial energy vector: a review[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2021, 5(11): 2814-2839.
- [7] 韩昕璐. 新型零碳氨燃料的基础层流燃烧特性及反应动力学机理研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2021.
- [8] MEI Bowen, ZHANG Xiaoyuan, MA Siyuan, et al. Experimental and kinetic modeling investigation on the laminar flame propagation of ammonia under oxygen enrichment and elevated pressure conditions[J]. *Combustion and Flame*, 2019, 210: 236-246.
- [9] LHUILLIER C, BREQUIGNY P, LAMOUREUX N, et al. Experimental investigation on laminar burning velocities of ammonia/hydrogen/air mixtures at elevated temperatures[J]. *Fuel*, 2020, 263: 116653.
- [10] LESMANA H, ZHU Mingming, ZHANG Zhezi, et al. Experimental and kinetic modelling studies of laminar flame speed in mixtures of partially dissociated NH₃ in air[J]. *Fuel*, 2020, 278: 118428.
- [11] LESMANA H, ZHU Mingming, ZHANG Zhezi, et al. Experimental and kinetic modelling studies of flammability limits of partially dissociated NH₃ and air mixtures[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(2): 2023-2030.
- [12] VALERA-MEDINA A, MARSH R, RUNYON J, et al. Ammonia-methane combustion in tangential swirl burners for gas turbine power generation[J]. *Applied Energy*, 2017, 185: 1362-1371.
- [13] ZHANG Yongxiang, ZHOU Wei, LIANG Yueying, et al. An experimental and detailed kinetic modeling study of the auto-ignition of NH₃/diesel mixtures: part 1—NH₃ substitution ratio from 20% to 90% [J]. *Combustion and Flame*, 2023, 251: 112391.
- [14] HADI K, ICHIMURA R, HASHIMOTO G, et al. Effect of fuel ratio of coal on the turbulent flame speed of ammonia/coal particle cloud co-combustion at atmospheric pressure[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2021, 38(3): 4131-4139.
- [15] CHOI S, LEE S, KWON O C. Extinction limits and structure of counterflow nonpremixed hydrogen-doped ammonia/air flames at elevated temperatures [J]. *Energy*, 2015, 85: 503-510.
- [16] CHEN Yifeng, ZHANG Bin, SU Yi, et al. Effect and mechanism of combustion enhancement and emission reduction for non-premixed pure ammonia combustion based on fuel preheating [J]. *Fuel*, 2022, 308: 122017.
- [17] NOZARI H, KARACA G, TUNCER O, et al. Porous medium based burner for efficient and clean combustion of ammonia-hydrogen-air systems[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(21): 14775-14785.
- [18] HINOKUMA S, KIRITOSHI S, KAWABATA Y, et al. Catalytic ammonia combustion properties and operando characterization of copper oxides supported on aluminum silicates and silicon oxides[J]. *Journal of Catalysis*, 2018, 361: 267-277.
- [19] CHOE J, SUN Wenting, OMBRELLO T, et al. Plasma assisted ammonia combustion: simultaneous

- NO_x reduction and flame enhancement[J]. **Combustion and Flame**, 2021, 228: 430-432.
- [20] 周上坤, 杨文俊, 谭厚章, 等. 氨燃烧研究进展[J]. **中国电机工程学报**, 2021, 41(12): 4164-4181.
ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, TAN Houzhang, et al. Research progress of ammonia combustion[J]. **Proceedings of the CSEE**, 2021, 41(12): 4164-4181.
- [21] JU Yiguang, SUN Wenting. Plasma assisted combustion: dynamics and chemistry[J]. **Progress in Energy and Combustion Science**, 2015, 48: 21-83.
- [22] 吕俊复, 周托, 张扬, 等. 碳中和目标下循环流化床锅炉技术的展望[J]. **动力工程学报**, 2022, 42(11): 1005-1012.
LÜ Junfu, ZHOU Tuo, ZHANG Yang, et al. Prospect of the circulating fluidized bed boiler technology for the goal of carbon neutralization[J]. **Journal of Chinese Society of Power Engineering**, 2022, 42(11): 1005-1012.
- [23] ZIJLMA G J, JENSEN A D, JOHNSON J E, et al. NH₃ oxidation catalysed by calcined limestone—a kinetic study[J]. **Fuel**, 2002, 81(14): 1871-1881.
- [24] FU Shilong, SONG Qiang, TANG Junshi, et al. Effect of CaO on the selective non-catalytic reduction deNO_x process: experimental and kinetic study[J]. **Chemical Engineering Journal**, 2014, 249: 252-259.
- [25] FU Shilong, SONG Qiang, YAO Qiang. Experimental and kinetic study on the influence of iron oxide on the selective noncatalytic reduction deNO_x process [J]. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, 2014, 53(14): 5801-5809.
- [26] XU Mingxin, WU Yachang, WU Haibo, et al. Catalytic oxidation of NH₃ over circulating ash in the selective non-catalytic reduction process during circulating fluidized bed combustion[J]. **Fuel**, 2020, 271: 117546.
- [27] KIM S I, LIM M, LEE Y, et al. Evaluation of effects of ammonia co-firing on the thermal performances of supercritical pulverized coal and circulating fluidized bed boilers[J]. **Energy Conversion and Management**, 2023, 276: 116528.
- [28] CARDOSO J S, 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.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] JEON M, LEE E, KIM M, et al. Nitric oxide (NO) and nitrous oxide (N₂O) emissions during selective non-catalytic reduction and selective catalytic reduction processes in a pulverized coal/ammonia co-fired boiler[J]. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2023, 11(2): 109398.
- [32] KE Xiwei, ENGBLOM M, YANG Hairui, et al. Prediction and minimization of NO_x emission in a circulating fluidized bed combustor; a comprehensive mathematical model for CFB combustion[J]. **Fuel**, 2022, 309: 122133.
- [33] 柯希玮, 张纆, 杨海瑞, 等. 水煤浆循环流化床锅炉物料平衡特性模型[J]. **中南大学学报(自然科学版)**, 2021, 52(1): 86-95.
KE Xiwei, ZHANG Man, YANG Hairui, et al. Modeling of mass balance behavior in a coal water slurry fired circulating fluidized bed boiler[J]. **Journal of Central South University (Science and Technology)**, 2021, 52(1): 86-95.
- [34] CAI Runxia, ZHANG Hai, ZHANG Man, et al. Development and application of the design principle of fluidization state specification in CFB coal combustion [J]. **Fuel Processing Technology**, 2018, 174: 41-52.
- [35] KLIPPENSTEIN S J, HARDING L B, GLARBORG P, et al. The role of NNH in NO formation and control[J]. **Combustion and Flame**, 2011, 158(4): 774-789.
- [36] KASUYA F, GLARBORG P, JOHNSON J E, et al. The thermal deNO_x process; influence of partial pressures and temperature[J]. **Chemical Engineering Science**, 1995, 50(9): 1455-1466.