

# 典型高碱煤灰对氨煤混燃中氨氧化反应特性的影响

朱生刚<sup>1</sup>,姚鑫<sup>2</sup>,崔立明<sup>3</sup>,李明<sup>4</sup>,张素<sup>2</sup>,蒋禾青<sup>1</sup>,牛涛<sup>4</sup>,谭厚章<sup>2</sup>,王学斌<sup>2</sup>

(1.国家能源集团科技环保有限公司,北京 100036;2.西安交通大学 能源与动力工程学院,陕西 西安 710049;

3.中国神华能源股份有限公司,北京 100011;4.烟台龙源电力技术股份有限公司,山东 烟台 264006)

**摘要:**氨能作为一种零碳燃料,取代部分煤炭混燃可有效降低电厂原有污染物排放,促进燃煤电厂向煤氨混燃电厂的转型。但由于氨能中含氮量过高,导致NO<sub>x</sub>排放问题备受关注。在复杂的氨煤混燃过程中,有必要探索NO<sub>x</sub>排放与煤灰之间存在的关联性。燃煤电厂中高碱煤作为一类开发应用前景广阔的煤种,其中高含量的金属氧化物对氨氧化反应的排放特性却鲜有研究。为探讨氨煤混燃过程中不同种类高碱煤灰对氨氧化反应排放特性的影响,通过搭建立式管式炉氨氧化反应试验平台进行变工况分析,对比不同温度下各类煤灰表面NH<sub>3</sub>转化率及NO生成率两大指标,从试验结果和反应机理2个层面阐述了煤灰中各类金属氧化物对氨氧化反应排放特性的影响。结果表明:煤灰中主要金属氧化物CaO、MgO及Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>可促进氨煤混燃过程中煤灰表面气固氨氧化反应的进行,提高NH<sub>3</sub>转化率。400~600℃,煤灰对NH<sub>3</sub>转化率的促进作用依次为:HM-2>HM-1>CJ>AKS>EERDS,与煤灰中CaO含量由高到低的排列顺序对应,与MgO排序基本吻合。且这三类金属氧化物均可促进NH<sub>3</sub>向NO定向转化,以CaO催化效果最显著,其中,Ca含量最高的HM-2对NO生成的选择性相较于空白组而言可提高67.86%。CaO和MgO可促进NH<sub>3</sub>和NO在催化剂表面氧化,有利于N<sub>2</sub>O快速产生,使N<sub>2</sub>O生成温度提前,而Na<sub>2</sub>O和Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的存在则抑制NH<sub>3</sub>氧化,促进NH<sub>3</sub>还原NO。

**关键词:**高碱煤灰;氨煤混燃;氨氧化;NO<sub>x</sub>排放;金属氧化物;NH<sub>3</sub>转化

**中图分类号:**TK11;TK16 **文献标志码:**A **文章编号:**1006-6772(2024)05-0065-07

## Effects of high-alkali coal ash on NO<sub>x</sub> formation characteristics during ammonia and coal co-firing process

ZHU Shenggang<sup>1</sup>, YAO Xin<sup>2</sup>, CUI Liming<sup>3</sup>, LI Ming<sup>4</sup>, ZHANG Su<sup>2</sup>,  
JIANG Heqing<sup>1</sup>, NIU Tao<sup>4</sup>, TAN Houzhang<sup>2</sup>, WANG Xuebin<sup>2</sup>

(1. Guodian Technology & Environment Group Cor., Ltd., Beijing 100036, China; 2. MOE Key Laboratory of Thermo-Fluid Science and Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China; 3. China Shenhua Energy Co., Ltd., Beijing 100011, China; 4. Yantai Longyuan Power Technology Co., Ltd., Yantai 264006, China)

**Abstract:** Ammonia can be used as a zero-carbon fuel to replace part of coal for co-firing process, which can effectively reduce the original pollutant emissions of power plants and promote the transformation of coal-fired power plants to coal and ammonia co-firing power plants. However, due to the high nitrogen content in ammonia, the problem of NO<sub>x</sub> emission has attracted much attention. In the complex coal and ammonia co-firing process, the correlation between NO<sub>x</sub> emissions and coal ash is also worthy of further exploration and analysis. High-alkali coal in coal-fired power plants is a kind of coal with broad development prospects, but the emission characteristics of high-content metal oxides on ammonia oxidation reaction are rarely studied. In order to explore the influence of different kinds of high-alkali coal ash on the emission characteristics of ammonia oxidation reaction during the coal and ammonia co-firing process, an ammonia oxidation reaction test platform was built to analyze the variable working conditions, and the two indexes of NH<sub>3</sub> conversion rate and

收稿日期:2024-03-26;责任编辑:白娅娜 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.NU24032601

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(52376125)

作者简介:朱生刚(1972—),男,青海湟源人,高级经济师,硕士。E-mail:zhshgh@aliyun.com

通讯作者:王学斌(1984—),男,山东潍坊人,教授,博士。E-mail:wxb005@mail.xjtu.edu.cn

引用格式:朱生刚,姚鑫,崔立明,等.典型高碱煤灰对氨煤混燃中氨氧化反应特性的影响[J].洁净煤技术,2024,30(5):65-71.

ZHU Shenggang, YAO Xin, CUI Liming, et al. Effects of high-alkali coal ash on NO<sub>x</sub> formation characteristics during ammonia and coal co-firing process[J]. Clean Coal Technology, 2024, 30(5): 65-71.



移动阅读

NO generation rate on the surface of various types of coal ash at different temperatures were compared. The specific influence of various metal oxides in coal ash on the emission characteristics of ammonia oxidation reaction was expounded from two aspects of test results and reaction mechanism. The results show that the main metal oxides CaO, MgO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in coal ash can promote the gas-solid ammonia oxidation reaction on the surface of coal ash during the coal and ammonia co-firing process, and improve the NH<sub>3</sub> conversion rate. At 400–600 °C, the promoting effect of coal ash on the conversion rate of NH<sub>3</sub> is as follows: HM-2>HM-1>CJ>AKS>EERDS, which corresponds to the order of CaO content in coal ash from high to low, which is basically consistent with the order of MgO. In addition, the above three kinds of metal oxides can promote the directional conversion of NH<sub>3</sub> to NO, and the catalytic effect of CaO is the most significant. Among them, the selectivity of HM-2 with the highest Ca content to NO formation can be increased by 67.86% compared with the pure gas phase ammonia oxidation reaction. CaO and MgO can promote the oxidation of NH<sub>3</sub> and NO on the catalyst surface, which is conducive to the rapid production of N<sub>2</sub>O the advance of N<sub>2</sub>O formation temperature. However, the presence of Na<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> has an inhibitory effect on the oxidation reaction of NH<sub>3</sub>, and it has excellent performance in promoting the reduction of NO by NH<sub>3</sub>. Among them, the mechanism of Na<sub>2</sub>O and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> promoting NO reduction is not the same.

**Key words:** high-alkali coal ash; coal and ammonia co-firing; ammonia oxidation; NO<sub>x</sub> emission; metallic oxide; NH<sub>3</sub> conversion

## 0 引言

对于中国这类煤炭密集型国家而言,煤炭消费占一次能源消费的55%以上<sup>[1]</sup>。其中,高碱煤凭借储量丰富、开采成本低等优势,在我国应用前景甚为广泛。因此,作为我国CO<sub>2</sub>主要排放源之一的燃煤电站锅炉,促进其完成碳减排非常必要。在碳达峰、碳中和国际背景下,我国目前正处于全力推进绿色低碳能源的转型与应用阶段。其中,氨(NH<sub>3</sub>)作为一种零碳排放的高能富氢燃料,凭借其储运方便、安全性高、液化成本低等优点在国际市场中的竞争力与日俱增<sup>[2-4]</sup>。尤其在燃煤锅炉领域,氨与煤掺混燃烧技术受到广泛关注。氨作为优良的无碳燃料,与煤掺烧过程中,增强氨燃烧稳定性的同时从源头上有效控制CO<sub>2</sub>排放<sup>[5-8]</sup>。

但是,与煤燃料相比,氨中由于具有高浓度氮元素,带来NO<sub>x</sub>排放过高等风险,导致氨煤混燃过程中NO<sub>x</sub>产生与排放问题不可忽略。TAMURA等<sup>[9]</sup>研究了炉内煤氨共烧过程中氨注入位置和速率对NO产生的影响。结果表明,氨的注入位置对NO的产生影响甚微,但较高的注入速率可促进氨气向NO转化的进程。此外,氨煤混燃过程处于一个相对复杂的炉内环境,NO产生与排放除受氨影响外,还易受环境中煤焦、煤灰及添加剂等外界因素影响。FAN等<sup>[10]</sup>发现煤焦将促进氨气对NO的还原反应,且煤焦与氨的耦合还原能力分别高于其各自的还原效果,对于纯氨的脱硝能力具有一定促进作用。FU等<sup>[11]</sup>探究了Ca颗粒对DRIFTS-MS联用固定床反应器中SNCR过程的影响。结果表明,Ca可加速NH<sub>3</sub>氧化及其催化分解,通过促进NH<sub>3</sub>转化为NO对SNCR过程产生主导影响。鉴于目前该领域对煤灰在氨煤混燃过程中氨氧化排放特性研究报道尚

少,笔者将采用固定床反应器对不同种类煤灰在氨氧化反应中的催化作用做系统性研究,重点探讨高碱煤灰种类及其主要金属氧化物组成与排放特性影响之间的关联,以期为我国未来加强氨煤混燃技术在工程实践运行的可行性提供借鉴与指导作用。

## 1 试验

### 1.1 试验装置

试验在自行设计的氨氧化反应试验平台上进行,试验系统示意如图1所示。该系统主要由气体配送系统、反应系统和气体组分监测系统3个主要部分组成。在气体配送系统中,来自不同钢瓶的NH<sub>3</sub>、O<sub>2</sub>和N<sub>2</sub>模拟实际烟气组成,其中N<sub>2</sub>用作该系统平衡气。钢瓶内不同气体通过质量流量计精准调节按照相应比例集成于气体混合瓶中充分混合。反应系统由石英反应器(长300 mm、内径20 mm)和立式管式电阻炉组成。进气口位于石英反应器顶点,混合气流进入反应器,随后进入反应系统。气体进入管式电阻炉继续加热至试验所需温度区间(100~1 000 °C),炉内温度通过预试验进行标定,炉膛出口布置多组热电偶对出口烟温进行监测。石英反应器通过立式管式炉加热,炉膛外壁中心布置热电偶,可自动调节至最高温度1 100 °C。石英反应器中心设置有用于承载煤灰的石英砂筛板,与填充材料充分混合后,反应气流通过反应器底部管道进入气体组分监测系统。氨氧化反应前后的NH<sub>3</sub>浓度和反应后NO浓度均使用Gas-met FTIR DX4000型烟气分析仪进行评估<sup>[12]</sup>。

### 1.2 工况设计

试验总气体流量为1 L/min,为保证试验工况与实际工程中燃烧过程相对应,O<sub>2</sub>体积分数设置为3%<sup>[13]</sup>,NH<sub>3</sub>体积分数为2 000×10<sup>-6</sup>,N<sub>2</sub>作为该反应

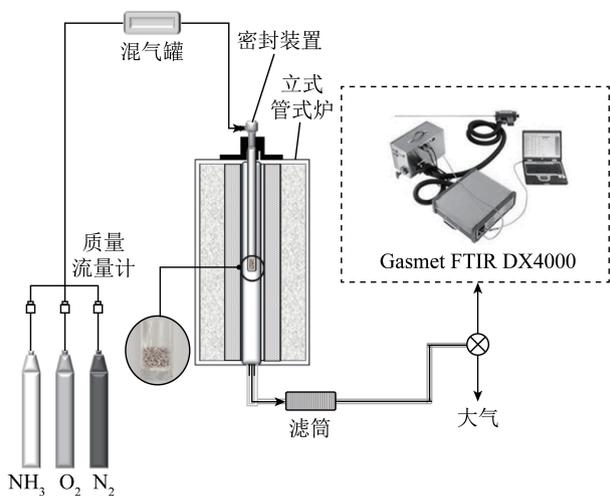


图1 试验系统示意

Fig.1 Schematic diagram of the experimental system

的平衡气,以确保护内充满氧化性气氛。此外,为确保煤灰与反应气流的充分接触,该试验空速设置为 $20\ 000\ \text{h}^{-1}$ (GHSV)。为研究不同种类煤灰在宽温度范围内对氨氧化反应的不同催化影响,试验温度区间设置为 $100\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ 。每次试验过程中,为保证足够的反应床层高度,在 $0.3\ \text{g}$ 煤灰材料颗粒中掺入 $1\ \text{g}$ 石英砂,同时借助外力作用,将掺混后2类材料充分振荡,保持 $3\ \text{min}$ 直至2类材料混合均匀。待反应物料制备完成后,将物料置于石英砂筛板上,送入立式管式炉进行试验。最后,通过Gas-met FTIR DX4000型烟气分析仪测量反应气体组分。其中 $\text{NH}_3$ 转化率 $x(\text{NH}_3)$ 、NO生成率 $x(\text{NO})$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 生成率 $x(\text{N}_2\text{O})$ 和 $\text{N}_2$ 生成率 $x(\text{N}_2)$ 的评价方程为<sup>[14-15]</sup>

$$x(\text{NH}_3) = \frac{c(\text{NH}_3)_{\text{in}} - c(\text{NH}_3)_{\text{out}}}{c(\text{NH}_3)_{\text{in}}} \times 100\%, \quad (1)$$

$$x(\text{NO}) = \frac{c(\text{NO})_{\text{out}}}{c(\text{NH}_3)_{\text{in}} - c(\text{NH}_3)_{\text{out}}} \times 100\%, \quad (2)$$

$$x(\text{N}_2\text{O}) = \frac{2c(\text{N}_2\text{O})_{\text{out}}}{c(\text{NH}_3)_{\text{in}} - c(\text{NH}_3)_{\text{out}}} \times 100\%, \quad (3)$$

$$x(\text{N}_2) = 100 - x(\text{NO}) - x(\text{N}_2\text{O}), \quad (4)$$

式中, $c(\text{NH}_3)_{\text{in}}$ 、 $c(\text{NH}_3)_{\text{out}}$ 、 $c(\text{NO})_{\text{out}}$ 、 $c(\text{N}_2\text{O})_{\text{out}}$ 分别为反应系统入口和出口处 $\text{NH}_3$ 、NO和 $\text{N}_2\text{O}$ 体积分数, $10^{-6}$ 。

## 2 试验煤灰

试验煤灰样品为内蒙古鄂尔多斯烟煤煤灰(EERDS)、新疆昌吉烟煤煤灰(CJ)、新疆哈密烟煤煤灰(HM-1和HM-2)以及新疆阿克苏褐煤煤灰(AKS),成分分析见表1。以上5种煤灰样品的主要金属氧化物组成为 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、CaO、MgO、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 和Cl,但其具体含量因受地域等多重因素影响而分布各异。其中,EERDS主要组分为 $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,其余金属氧化物总占比仅7.56%,而CJ中金属氧化物占比最高,CaO质量分数高达24.00%, $\text{Na}_2\text{O}$ 为13.50%。HM-2在5种煤灰中CaO占比最高,为39.2%,HM-1中MgO质量分数在7.51%,高于其余4类煤灰。在AKS中, $\text{SiO}_2$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 是主要组分, $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 质量分数高达13.30%,CaO含量处于6类煤灰的中等水平。因此,根据煤灰中不同金属氧化物含量,文中所列5种煤灰排序见表2。

表1 不同种类煤灰成分分析

Table 1 Analysis of various coal ash components

项目	$w(\text{SiO}_2)/\%$	$w(\text{Al}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)/\%$	$w(\text{CaO})/\%$	$w(\text{MgO})/\%$	$w(\text{Na}_2\text{O})/\%$	$w(\text{P}_2\text{O}_5)/\%$
EERDS	46.10	41.20	2.10	5.25	0.14	0.07	0.31
CJ	5.63	6.09	3.34	24.00	6.55	13.50	0.02
HM-1	21.90	10.60	10.20	25.31	7.51	9.87	0.13
HM-2	6.02	12.20	3.46	39.20	6.50	9.16	7.19
AKS	48.60	20.00	13.30	10.50	2.33	1.20	0

表2 煤灰分类

Table 2 Coal ash classification

分类标准 (由高到低)	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
1	HM-2	HM-1	AKS	CJ	EERDS
2	HM-1、CJ	CJ、HM-2	HM-1	HM-1、AKS	HM-2
3	—	—	HM-2、CJ	—	HM-1
4	AKS	AKS	—	AKS	HM-2
5	EERDS	EERDS	EERDS	EERDS	CJ

对于煤灰中4类主要金属氧化物而言,其熔点

均在试验温度以上,且远高于试验温度( $100\sim 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ ),具体熔点温度见表3。表明5种典型煤灰的主要金属氧化物组分在氨煤混燃过程中均可视为固体催化剂,且对氨氧化反应具有催化影响,保证后续试验的准确性与可重复性。

表3 主要金属氧化物及熔点

Table 3 Main metal oxide and their melting points

主要组分	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	CaO	MgO	$\text{Na}_2\text{O}$
熔点/ $^\circ\text{C}$	1 538	2 572	2 852	1 132

### 3 典型高碱煤灰对氨氧化反应的排放特性

#### 3.1 典型高碱煤灰对氨氧化反应中 $\text{NH}_3$ 转化率影响

氨煤混燃过程中,氨气可作为还原物质与烟气中氧气反应生成含氮物质(式(5)~(8))<sup>[16-18]</sup>。该反应可分为气相氨氧化反应和气固氨氧化反应2类。氨气除与氧气直接发生反应外,还可通过气固反应在固体催化剂表面,将氨气主要转化为NO等含氮物质。由于氨煤混燃过程环境复杂,烟气中分布大量燃尽煤灰颗粒,可作为固体催化剂对氨氧化反应产生不同程度的催化影响。5种典型高碱煤灰对氨氧化反应的 $\text{NH}_3$ 转化率影响如图2所示。

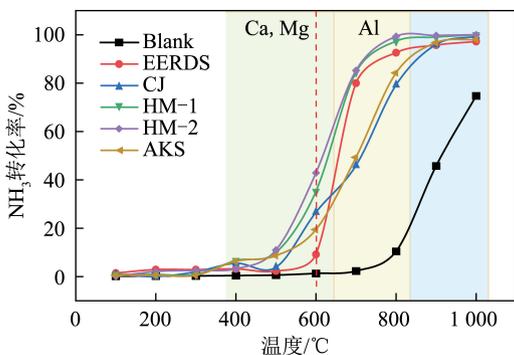
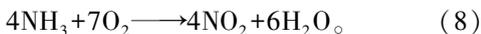
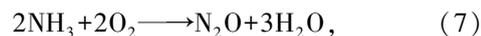
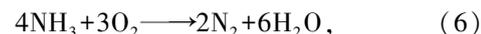
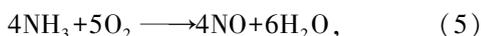


图2 典型煤灰在氨煤混燃过程中氨氧化的 $\text{NH}_3$ 转化率

Fig.2 Conversion rate of  $\text{NH}_3$  in ammonia oxidation of six typical coal ash during coal and ammonia co-firing process

由图2可知,5种典型煤灰添加后, $\text{NH}_3$ 在400~600℃已开始发生氧化反应,相较空白组(Blank, 1.3 g 石英砂)而言,氨氧化反应的起始温度提前了200~400℃,且 $\text{NH}_3$ 转化率远高于空白组。这表明在氨煤混燃过程中,煤灰与氨气发生气固氨氧化反应,煤灰对氨氧化反应具有一定程度的促进作用,且不同类别煤灰对氨氧化反应的催化影响不同。试验温度低于400℃时,煤灰添加对 $\text{NH}_3$ 氧化的催化作用较小,几乎没有影响。超过400℃后,煤灰开始参与气固氨氧化反应,提高 $\text{NH}_3$ 转化率。600℃时,煤灰对 $\text{NH}_3$ 转化率的促进作用顺序依次为:HM-2>HM-1>CJ>AKS>EERDS,其中,Ca含量最高的HM-2对氨氧化反应的促进作用(43.04%)相较空白组(1.58%)提高了41.46个百分点;Mg含量最高的HM-1(35.43%)则相对提高33.85个百分点。5种典型煤灰成分组成表明,这一排列顺序与煤灰中

CaO含量由高到低排序吻合,与MgO含量排序基本保持一致,表明煤灰中Ca和Mg等碱土金属元素含量越高,煤灰对氨氧化反应的促进作用越明显, $\text{NH}_3$ 转化率随温度变化更加剧烈。Ca的催化作用强于Mg。SUN等<sup>[19]</sup>发现的结论印证了上述结果,在Ca等金属元素的催化作用下, $\text{NH}_3$ 在炉内的氧化反应显著增强,促进 $\text{NH}_3$ 催化氧化为NO。

随温度继续升高,700℃后,5种典型高碱煤灰对 $\text{NH}_3$ 的转化率随温度升高而持续增强,其中,EERDS在该温度区间的催化影响最显著。这是由于在EERDS煤灰的组分中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 含量最高,而 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 对氨氧化反应有明显促进效果,从而导致该温度区间内,EERDS煤灰对氨氧化反应的促进作用显著增强。FAN等<sup>[10]</sup>发现SNCR过程中 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的存在对NO的脱除不仅没有促进作用,反而有利于气固氨氧化反应的发生,加速 $\text{NH}_3$ 向NO转化,这与本研究结果一致。700~800℃,金属氧化物占比相对较低的2类烟煤(AKS和CJ)对氨氧化反应的催化效果相对其余4种煤灰较弱,此时,煤灰对 $\text{NH}_3$ 转化率的促进作用顺序为:HM-2>HM-1>EERDS>AKS>CJ。直到温度升高至900℃后,5种典型煤灰对应的 $\text{NH}_3$ 转化率基本持平,缩小了先前造成的差距。

#### 3.2 典型高碱煤灰对氨氧化反应中含氮物质生成率影响

由图2可知,添加不同类型煤灰, $\text{NH}_3$ 在400℃即可发生氧化反应,转化为NO、 $\text{N}_2$ 和 $\text{N}_2\text{O}$ 等多种含氮物质。其中,NO对人体危害性较大,排放问题已受到重点关注。5种典型煤灰存在时,NO生成率变化趋势如图3所示。

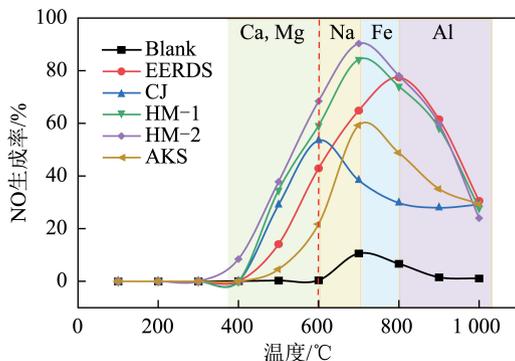


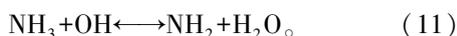
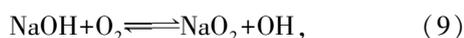
图3 典型煤灰在氨煤混燃过程中氨氧化的NO生成率

Fig.3 Generation rate of NO in ammonia oxidation of six typical coal ash during coal and ammonia co-firing process

由图3可知,400~600℃, $\text{NH}_3$ 开始发生氧化反应,此时除空白组(Blank, 1.3 g 石英砂)外,NO生成率逐渐增加, $\text{NH}_3$ 向NO的转化趋势明显。400℃时,HM-2已促使 $\text{NH}_3$ 与 $\text{O}_2$ 产生气固氨氧化反应,

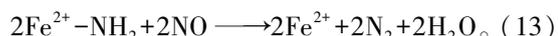
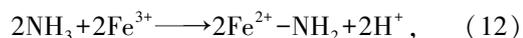
在煤灰表面生成 NO。而其余煤灰表面并未有明显 NO 生成。温度升高至 500 °C 后,5 种煤灰的催化作用增强,气固氨氧化反应强度增大,NH<sub>3</sub> 开始明显向 NO 转化。该温度下,Ca 含量最高的 HM-2 对 NO 生成的选择性(68.38%) 相较空白组(0.52%) 提高了 67.86 个百分点;Mg 含量最高的 HM-1(59.35%) 相对提高了 58.83 个百分点。各煤灰对氨氧化反应中 NH<sub>3</sub> 向 NO 转化的促进作用顺序由高到低依次为:HM-2>HM-1>CJ>AKS>EERDS,通过与表 1 中煤灰具体组分对比分析可知,上述排序中 5 种煤灰 CaO 含量顺次降低,说明 CaO 的存在是促进氨氧化反应中 NH<sub>3</sub> 向 NO 转化的关键组分,且 CaO 含量越高,这种促进作用更加显著。LI 等<sup>[20-21]</sup> 发现 CaO 对 NH<sub>3</sub> 的氧化反应存在催化作用,NH<sub>3</sub> 和 O<sub>2</sub> 在 CaO 表面的气固氨氧化反应受到影响,导致更高的 NO 选择性。此外,该顺序与煤灰中 MgO 含量排序基本保持一致,说明在 Ca 和 Mg 这一类碱土金属元素的催化作用下,氨煤混燃过程中的气固氨氧化反应均增强,促进 NH<sub>3</sub> 向 NO 转化。

温度升高至 600 °C 后,5 种煤灰对气固氨氧化反应的催化影响排序保持不变,但此时 CJ 对应的 NO 生成率达到峰值,为 57.15%,且 NO 生成率随温度继续升高开始降低。这是由于 CJ 煤灰中含有大量 Na 元素(Na<sub>2</sub>O 占比高达 13.5%) ,而在上述 5 种典型煤灰中,由 LU 等<sup>[22]</sup> 研究结果可知,Na 存在于 NH<sub>3</sub>、NO 和 O<sub>2</sub> 共存的环境中时,Na 物种将完全蒸发并以氢氧化物的形式释放,产生的部分 OH 自由基与气氛中的 NH<sub>3</sub> 反应生成重要的中间体 NH<sub>2</sub>(式(9)~(11)) 显著增强了 NO 的还原效果,使烟煤-哈密在 600 °C 后 NO 生成不升反降,这表明在煤灰中过高的 Na 含量将会极大促进 NO 还原,抑制氨氧化反应继续进行,总体呈现 NO 生成量减少的趋势。

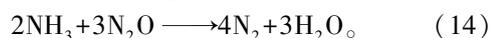


700~1 000 °C,由图 3 中 NO 生成率可知,HM-1、HM-2 和 AKS 作用下对应的 NO 生成率均在 700 °C 达到顶峰,且随温度继续升高,NO 生成率开始下降。这表明在 NH<sub>3</sub>、NO 和 O<sub>2</sub> 共存的环境中,NH<sub>3</sub> 与 O<sub>2</sub> 的氧化反应受到抑制,更多的 NH<sub>3</sub> 参与了 NO 的还原,从而导致 NO 生成率下降,不再有额外的 NO 生成。这是由于在上述 2 类煤灰中,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 占比相对较高,而通过以往研究发现 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 同样具备促进 NH<sub>3</sub> 还原 NO 的能力,抑制 NH<sub>3</sub> 氧化反应的进行。DAOOD 等<sup>[23]</sup> 发现 NH<sub>3</sub> 和 NO 共存的情况下,

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(铁基催化剂)中的 Fe<sup>3+</sup> 发生电离,充当 NH<sub>3</sub> 的活性位点,而在上述过程中产生的 NH<sub>2</sub> 将促进 NO 的还原生成 N<sub>2</sub>(式(12)和(13))。这个过程在提高 NH<sub>3</sub> 利用率的同时促进 NH<sub>3</sub> 还原 NO 反应的进行。这表明煤灰在 700 °C 后对氨氧化反应的抑制作用取决于煤灰中 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量高低,且抑制强度与 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量排序保持一致。此外,FAN 等<sup>[10]</sup> 通过模拟 NH<sub>3</sub> 还原 NO 的反应得知,Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的存在的确可以较大增强 NO 的脱除率,对脱硝反应具有促进作用。同时,Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 的存在一样可以促进 NH<sub>3</sub> 对 NO 的还原,相应地削弱 NH<sub>3</sub> 参与氧化反应的程度,并且高价铁抑制程度相较于低价铁表现更显著。关于铁价态对氨氧化反应的具体影响还有待进一步深入研究。这表明铁基催化剂存在时,无论是二价铁还是三价铁都会对氨氧化反应产生抑制,降低 NO 生成率。在第 3.1 节中,对于煤灰中 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高的 EERDS 而言,NH<sub>3</sub> 的氧化反应在 600~800 °C 快速发生,产生大量 NO,对应图 2 中 NO 生成率可知,温度超过 800 °C 后,在高温作用下,NH<sub>3</sub> 还原 NO 能力显著增强,加快了 NH<sub>3</sub> 向 N<sub>2</sub> 的转化,从而相应减少了 NO 的产生与释放。



典型煤灰中在氨煤掺烧氨氧化反应过程中的 N<sub>2</sub>O 生成率如图 4 所示,可知相较空白组,添加煤灰时,N<sub>2</sub>O 生成率的对应温度左移至 400 °C,尤其在 CaO 和 MgO 总含量最高的 HM-2 的催化作用下,N<sub>2</sub>O 在 300 °C 时开始产生,并在 400 °C 后达到峰值。这表明低温下,CaO 和 MgO 即可促进 NH<sub>3</sub> 和 NO 在固体催化剂表面发生快速氧化,促使 NH<sub>3</sub> 向 N<sub>2</sub>O 快速转化<sup>[24]</sup>。此外,温度的左移程度与煤灰中 Ca 和 Mg 含量成正比,含量越高,N<sub>2</sub>O 生成及峰值的对应温度相应提前越早。对于 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 含量较高的 EERDS,N<sub>2</sub>O 生成温度同样发生左移,但催化效果不及 CaO 和 MgO 显著。而在 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O 总含量较高的 AKS 作用下,N<sub>2</sub>O 生成率相对 HM-2 较低且生成温度更高。这说明 Fe 和 Na 两类元素有利于促进式(14)进行,导致 N<sub>2</sub>O 生成率偏低的现象。因此,在各种高碱煤灰催化作用下发生的气固氨氧化反应产生 N<sub>2</sub>O 的温度相对空白组更早,且峰值较低,这说明 Ca、Mg、Fe、Na 元素在高碱煤灰中均具备一定耦合作用,导致各异的 N<sub>2</sub>O 生成规律。



典型煤灰在氨煤混燃过程中氨氧化的 N<sub>2</sub> 生成率如图 5 所示,可知对于 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>2</sub>O 含量占比较

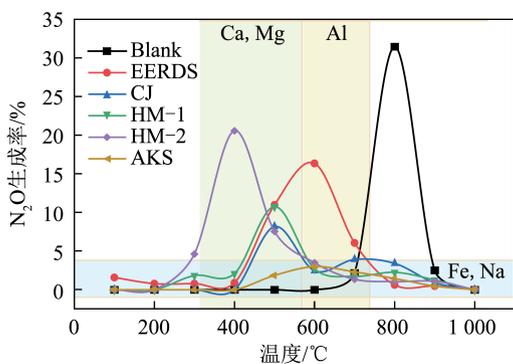


图4 典型煤灰在氨煤混燃过程中氨氧化的 $N_2O$ 生成率

Fig.4 Generation rate of  $N_2O$  in ammonia oxidation of six typical coal ash during coal and ammonia co-firing process

高的煤灰,600~700℃后, $NH_3$ 氧化反应开始逐渐削弱, $NH_3$ 更大程度地向 $N_2$ 发生定向转化,且生成速率较快。这表明上述2种金属氧化物具有抑制氨氧化反应,促进 $NH_3$ 还原NO并生成 $N_2$ 的显著效果,该结论与图3中对应煤灰的NO生成率规律互相印证。

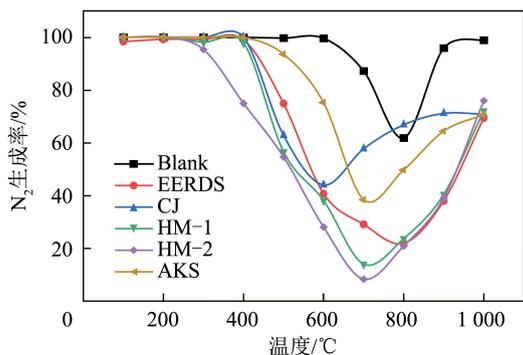


图5 典型煤灰在氨煤混燃过程中氨氧化的 $N_2$ 生成率

Fig.5 Generation rate of  $N_2$  in ammonia oxidation of six typical coal ash during coal and ammonia co-firing process

## 4 结论

1)  $CaO$ 、 $MgO$  及  $Al_2O_3$  的催化作用可促进氨煤混燃过程中煤灰表面气固氨氧化反应的进行,提高 $NH_3$ 转化率。其中  $CaO$  催化效果最明显,  $HM-2$  ( $Ca$  含量最高) 的氨氧化效率 (43.04%) 相较空白组 (1.58%) 提高了 41.46 个百分点。

2) 煤灰主要金属氧化物中,  $CaO$ 、 $MgO$  及  $Al_2O_3$  对  $NO$  转化过程具有良好的促进作用, 且  $HM-2$  ( $Ca$  含量最高) 对  $NO$  生成的选择性 (68.38%) 相较空白组 (0.52%) 提高 67.86 个百分点;  $CaO$  和  $MgO$  有利于  $N_2O$  快速产生, 致使  $N_2O$  生成温度左移。

3)  $Na_2O$  和  $Fe_2O_3$  的存在抑制  $NH_3$  的氧化反应进行, 显著提升  $N_2$  生成率。

## 参考文献 (References):

- [1] WOON K S, PHUANG Z X, TALER J, et al. Recent advances in urban green energy development towards carbon emissions neutrality[J]. Energy, 2023, 267: 126502.
- [2] GHAPPANI S A, KARIMI A. Optimal operation framework of an energy hub with combined heat, hydrogen, and power (CHHP) system based on ammonia[J]. Energy, 2023, 266: 126407.
- [3] CHAI W S, BAO Y, JIN P, et al. A review on ammonia, ammonia-hydrogen and ammonia-methane fuels[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2021, 147: 111254.
- [4] ARIEMMA G B, SABIA P, SORRENTINO G, et al. Influence of water addition on MILD ammonia combustion performances and emissions[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2021, 38(4): 5147-5154.
- [5] 闫卫东, 秦世泰, 杨凯等. 氨-煤在沉降炉中掺烧试验及氨的氧化动力学[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(9): 127-133.  
YAN Weidong, QIN Shitai, YANG Kai, et al. Ammonia-coal co-combustion test in drop tube furnace and oxidation kinetics of ammonia[J]. Clean Coal Technology, 2023, 29(9): 127-133.
- [6] 周上坤, 杨文俊, 崔保崇, 等. 氨燃烧污染物特性的实验研究及动力学分析[J]. 华中科技大学学报(自然科学版), 2022, 50(7): 121-129.  
ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, CUI Baochong, et al. Experimental study and kinetic analysis of ammonia combustion pollutant characteristics[J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2022, 50(7): 121-129.
- [7] 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. Characteristics of pulverized coal coupled with ammonia combustion and  $NO$  generation under deep air staging[J]. Clean Coal Technology, 2022, 28(3): 201-213.
- [8] 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): 4164-4182.  
ZHOU Shangkun, YANG Wenjun, TAN Houzhang, et al. Research progress of ammonia combustion[J]. Chinese Journal of Electrical Engineering, 2021, 41(12): 4164-4182.
- [9] TAMURA M, GOTOU T, ISHII H, et al. Experimental investigation of ammonia combustion in a bench scale 1.2 MW-thermal pulverised coal firing furnace[J]. Applied Energy, 2020, 277: 115580.
- [10] FAN W, WU X, GUO H, et al. Experimental study on the impact of adding  $NH_3$  on  $NO$  production in coal combustion and the effects of char, coal ash, and additives on  $NH_3$  reducing  $NO$  under high temperature[J]. Energy, 2019, 173: 109-120.
- [11] FU S, SONG Q, YAO Q. Mechanism study on the adsorption and reactions of  $NH_3$ ,  $NO$ , and  $O_2$  on the  $CaO$  surface in the SNCR de $NO_x$  process[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, 285: 137-143.
- [12] ZHANG S, LI Z, SUN J, et al. Negative effect of industrial waste

- residue additives (IWRA) on  $\text{NO}_x$  reduction by selective non-catalytic reduction (SNCR) in cement plant: A comparison between copper slag and iron-ore slag [J]. *Fuel*, 2024, 362: 130875.
- [13] BAE S W, ROH S A, KIM S D. NO removal by reducing agents and additives in the selective non-catalytic reduction (SNCR) process[J]. *Chemosphere*, 2006, 65(1): 170-175.
- [14] 侯祥松,常东武,张海,等.循环灰对 $\text{NH}_3$ 氧化反应影响的实验研究[J].*中国电机工程学报*, 2008,28(5):57-62.  
HOU Xiangsong, CHANG Dongwu, ZHANG Hai, et al. Experimental study on the effect of circulating ash on  $\text{NH}_3$  oxidation[J]. *Chinese Journal of Electrical Engineering*, 2008,28(5):57-62.
- [15] 侯祥松,杨石,吕俊复,等. CFB 锅炉循环灰对 NO 和  $\text{N}_2\text{O}$  排放影响的实验研究[J]. *清华大学学报(自然科学版)*, 2007, 47(11):1998-2001.  
HOU Xiangsong, YANG Shi, LYU Junfu, et al. Experimental study on the effect of circulating ash on NO and  $\text{N}_2\text{O}$  emissions from CFB boilers [J]. *Journal of Tsinghua University (Natural Science Edition)*, 2007,47(11):1998-2001.
- [16] GHOSH R S, DHILLON P S, HAROLD M P, et al. Kinetics of  $\text{NH}_3$  oxidation on  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ : Rate enhancement and  $\text{NH}_3$  inhibition[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 128273.
- [17] 王耿辉,谢妍,李君,等.煤种对氨煤混燃 $\text{NO}_x$ 生成特性影响[J/OL].*中国电机工程学报*, 1-11[2024-05-06]. <https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.232121>.  
WANG Qiuhui, XIE Yan, LI Jun, et al. Effect of coal type on  $\text{NO}_x$  formation characteristics of ammonia-coal co-combustion [J/OL]. *Chinese Journal of Electrical Engineering*, 1-11[2024-05-06].<https://doi.org/10.13334/j.0258-8013.pcsee.232121>.
- [18] 汪辉春,陈萍,顾明言,等.钙对氨煤混燃高温贫氧区 NH 协同煤焦还原 NO 影响机理[J].*煤炭学报*, 2023, 48(12): 4607-4616.  
WANG Xinchun, CHEN Ping, GU Mingyan, et al. Influence mechanism of calcium on NO reduction by NH synergistic coal char in high temperature lean oxygen zone of ammonia coal co-combustion [J]. *Journal of China Coal Society*, 2023, 48(12):4607-4616.
- [19] SUN Y, FAN W, ZHU T, et al. Effect of CaO on  $\text{NO}_x$  reduction by selective non-catalytic reduction under variable gas compositions in a simulated cement precalciner atmosphere[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2017, 14(12): 1474.
- [20] LI T, ZHUO Y, CHEN C, et al. Effect of CaO on  $\text{NH}_3+\text{NO}+\text{O}_2$  reaction system in the absence and presence of high concentration  $\text{CO}_2$  [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2010, 5(2): 287-293.
- [21] ZIJLMA G J, JENSEN A, JOHNSON J E, et al. The influence of  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CO}_2$  on the reactivity of limestone for the oxidation of  $\text{NH}_3$  [J]. *Fuel*, 2000, 79(12): 1449-1454.
- [22] LU P, HAO J, YU W, et al. Effects of water vapor and Na/K additives on NO reduction through advanced biomass reburning [J]. *Fuel*, 2016, 170: 60-66.
- [23] DAOOD S S, YELLAND T S, NIMMO W. Selective non-catalytic reduction-Fe-based additive hybrid technology [J]. *Fuel*, 2017, 208: 353-362.
- [24] LIU B, YAO D, WU F, et al. Experimental investigation on  $\text{N}_2\text{O}$  formation during the selective catalytic reduction of  $\text{NO}_x$  with  $\text{NH}_3$  over Cu-SSZ-13 [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(45): 20516-20527.