

“双碳”目标下氨的应用研究进展

王亚飞¹ 徐良晨² 姚向昱¹ 闫霆² 潘卫国²

1. 中国电力工程顾问集团华东电力设计院有限公司, 上海 200063

2. 上海电力大学能源与机械工程学院, 上海 201306

[摘要]文中对“绿氨”在工业生产和各行业中的使用情况进行了综述。在我国“碳达峰、碳中和”“双碳”战略的大背景下,氨气作为一种多功能化学品,在我国能源结构转型、降低碳排放等方面发挥着越来越大的作用。“绿氨”是一种新型的有机化学品,也是我国最主要的肥料资源。“绿氨”也可用于燃煤发电,从而达到高效率的发电。还介绍了“绿氨”在内燃机和燃气轮机上的使用情况,并对合成氨燃料电池的发展状况和制冷的应用进行了综述。

[关键词]绿氨; 碳减排; 工业应用; 氨燃料

DOI: 10.33142/sca.v7i10.13662

中图分类号: TQ116

文献标识码: A

Research Progress on the Application of Ammonia under the "Dual Carbon" Goal

WANG Yafei¹, XU Liangchen², YAO Xiangyu¹, YAN Ting², PAN Weiguo²

1. East China Electric Power Design Institute Co., Ltd. of China Power Engineering Consulting Group, Shanghai, 200063, China

2. College of Energy and Mechanical Engineering, Shanghai University of Electric Power, Shanghai, 201306, China

Abstract: This article provides an overview of the use of "green ammonia" in industrial production and various industries. Against the backdrop of Chinese "carbon peak, carbon neutrality" and "dual carbon" strategies, ammonia, as a multifunctional chemical, is playing an increasingly important role in Chinese energy structure transformation and carbon emission reduction. Green ammonia is a new type of organic chemical and also the most important fertilizer resource in China. Green ammonia can also be used for coal-fired power generation to achieve high efficiency. The use of "green ammonia" in internal combustion engines and gas turbines was also introduced, and the development status of synthetic ammonia fuel cells and their applications in refrigeration were summarized.

Keywords: green ammonia; carbon reduction; industrial application; ammonia fuel

引言

当前,二氧化碳排放量随着化石燃料的不断使用正在急剧上升。如果不加以控制,这种趋势将导致更严重的温室效应,导致全球平均气温上升、海平面上升和气候变化迅速等严重后果^[1]。在全球应对气候变化的背景下,氨作为一种多功能的化学物质,其在多个工业领域中扮演着至关重要的角色。由于氨具有高能量密度、易于液化存储和运输等特性,使其在不同的应用领域中展现出独特的优势。氨是生产氮肥的基础原料,主要用于制造尿素、硝酸铵和磷酸铵等化肥产品,为了加大氨的利用率,废水中的氨可以用于农业应用。很多研究人员致力于采用吸附、膜或混合方法来回收废水中的氨^[2]。其次,氨在火力发电领域也有着广泛的应用,特别是在选择性非催化还原和选择性催化还原两项技术中,可以有效降低NO_x的生成,提高大气品质。燃煤锅炉掺氨燃烧技术展现出极大的前景,能有效降低燃煤锅炉的排放量,减少环境污染,同时提高燃煤锅炉的热效率,节约能源。此外,氨作为一种潜在的替代燃料,具有零碳排放的潜力,能显著减少温室气体的排放,这对于应对气候变化具有重要意义。并且氨还可以作为氢气的载体,通过分解产生氢气供给燃料电池,从而实现高效的电能转换。除了上述应用以外,氨也是一种优良的制冷剂,具有高效、环保和经济

的特点,广泛应用于工业制冷、冷链物流等领域。

1 氨的应用途径

1.1 氨在化肥工业中的应用

氨气是制造氮肥的重要原料,经过化学反应后可制成氨水、尿素、硝酸铵等肥料以提高农作物产量,液氨则无需加工直接应用于农业施肥,可以解决人口快速增长引起的粮食问题,有助于推动农业转型^[3]。尿素是不可或缺的化工原料及肥料,会直接地波及到农业和经济。Palys等人提出一种基于氨的可持续能源农业(ABSEA)系统。这一强化系统可以使用可再生能源生产氨,既作为肥料,也作为拖拉机和谷物干燥的燃料,以满足当地的电力需求,并向电网提供可预测的、稳定的电力输出。该系统的概念设计利用了氨的生产和能量供应之间的协同作用,以实现经济可行性^[4]。工业合成尿素由氮气加氢合成氨气以及氨气和二氧化碳转化为尿素两步实现,存在高能耗和高污染等问题。通过电催化碳氮偶联,将二氧化碳和氮源(氮气、硝酸根、亚硝酸根、一氧化氮等)转化为尿素,可直接跳过合成氨反应并在温和的反应条件下同时实现人工固氮和固碳。因此,尿素电合成技术不仅避免了高能耗和高污染,还能够实现惰性气体分子的高效利用^[5]。众所周知,电催化剂是小分子电合成反应体系的核心组成部分,利用

不同金属活性组分的协同作用,结合活性中间体的表面吸附和转化等路径设计,推动金属单原子、双金属单原子等高活性催化剂的开发,甚至能够在一种催化剂上实现将不同氮源催化合成为尿素^[2]。

1.2 氨在火力发电领域的应用

虽然近年来中国的新能源产业正在快速发展也取得了长足的进步,但时至今日,中国的主要电力供应仍然是火力发电,这些发电站通过燃烧煤炭或燃烧天然气,将化学能转变为热能,使用过热/再热蒸汽推动汽轮机,进而带动发电机发电。虽然技术非常成熟,但产生的大量二氧化碳会导致严重的环境问题,也不利于实现我国的“双碳”目标。此外,氨气的燃烧也可以提高燃煤锅炉的热效率,节约能源,因此近几年受到了很多国家的广泛关注。然而,使用氨作为燃料也存在一些挑战。由于其较低的层流火焰燃烧速率和火焰温度,氨的反应速率较慢,可以通过添加氢气、甲烷或氧气来提升其燃烧速率。此外在燃煤机组掺氨燃烧技术的实际应用中,仍存在许多关键性技术需要克服。高速的氨气射流会穿透火焰的内辐射区(IRZ),这可能会影响到锅炉壁面的热流分布。此外,氮氧化物的生成也受氨气喷入位置影响,将氨气喷入下部燃烧器可降低NO_x浓度。此外,掺氨燃烧的策略对低品位的煤种来说是有益的。综上所述,为了达到最优的综合效率,应在提高锅炉的燃烧效率和降低CO₂排放方面做出折中的考虑。

1.3 氨在内燃机上的应用

氨作为内燃机燃料的研究工作分两个时期,一是二战时期,为了解决石油危机和后勤问题;当前在第二个时期,目的在于研发出一种能降低温室气体排放量的无碳型燃料。将内燃机按点火类型分类的话可以分为SI发动机(典型为汽油机)和CI发动机(典型为柴油机)。在燃料选择方面,它们的重点部分各不相同。高正平等^[6]通过比较氨与标准燃料后得出十六烷值较低,只有在35:1~100:1的极高压比下才能够实现压缩点火,而利用马达法测出的氨辛烷值较高,具有很好的抗爆震作用。因此,与点火式内燃机相比,氨在压燃式内燃机中的应用存在一定的挑战性。在稳定条件下,富含碳氢化合物的燃料混合物表现出高发动机扭矩和功率输出,但与氨混合使用后NO_x排放的增加,更重要的是,NO_x排放往往是由高燃烧温度引起的,而未燃烧的氨是低燃烧温度的产物。

1.4 氨在燃气轮机上的应用

Faehn等人开发了两种类型的氨燃烧系统,并进行了发动机测试。一种系统类似于传统的碳氢化合物罐燃烧器,不同之处在于需要更大的燃烧器体积来增加停留时间并补偿降低的燃料可燃性。而另一个系统包含一个氧化催化剂床,与燃烧器集成在一起,作为提高燃料反应速率和减少燃烧器体积的手段。他们还开发了一种控制系统,通过调节燃烧空气/燃料比来保持恒定的催化剂床层温度。获得的燃烧器效率与等效的碳氢化合物燃烧器相当。将氨和传统化石燃料进行对比后发现,前者对燃气轮机的点火能

量有较高的需求。Hayakawa等人^[7]进行了氨/空气旋流预混研究。当混合气入口速度为8m/s时,反应器内的火焰的吹扫限制从 $\phi=0.8$ 变为0.6。由于特征长度尺度的减小,涡流数的增加使得稳定火焰区域变窄。Somarathne等人^[8]也通过非流线体非预混NH₃/空气旋流火焰的数值研究,观察到类似的排放趋势。随着 ϕ 增加到1.4,NO排放减少了近6000ppm。NH₃燃烧产生的NO排放相较于生物柴油和柴油仍旧偏高。此外,由于空气流动的减少,氮基反应物的排放也增高。NH_x*组合(NH_x*+NH_x*)被认为是富燃NH₃的重要的反应。首先NH_x*结合产生二氨基自由基(NNH*),然后与氧原子(O*)进行反应NNH+O→NH+NO。此外,在高温条件下,NH_x*反应促进了N₂H₂和硝基(HNO)的生成,进而减少了NO_x排放的产生。将二次空气注入到燃烧室中是另一个改善NH₃排放性能的方法。在控制良好的富燃条件和适当的温度下,预计使用NH₃/H₂燃烧时可以实现低NO_x、高N₂和H₂O的产生。此外,他们还发现,在NH₃/空气火焰中,尽管燃烧室壁冷却导致的NO排放量较低,但燃烧室壁冷却导致的炉壁热损失极大地影响了NH₃的氧化,并导致了大量未燃烧的NH₃排放^[9]。这主要是因为由于壁面热量损失,火焰区域中的OH浓度水平较低。

1.5 氨在燃料电池中的应用

与传统的电催化制氢过程不同,电化学制氢过程中反应物的供应是通过电化学途径实现的。在这一过程中,电解质的特性尤为关键,因为其决定了质子的电导率,进而影响了质子供应的速度。实验数据显示,固体电解质的电导率随温度升高而被指数级提升,并与电解质的厚度成反比关系。这意味着,通过减薄电解质的厚度,可以在较低温度下达到与较厚电解质在高温下相同的质子传输速率。然而,电解质厚度的减少可能会削弱其机械强度。由于贵金属作为阳极材料的成本较高,研究者们转向了成本更低但同样具有优异催化性能的镍(Ni)基阳极材料。例如,MA等人^[10]制备了以Ni-YSZ复合材料为阳极、LSM-YSZ为阴极的YSZ电解质。实验得出的结果与相同规格的H₂-SOFC的性能非常接近,显示出Ni基阳极在降低成本的同时保持了高性能。这一进展表明,通过选择合适的材料和工艺,可以有效提升NH₃-SOFC的经济可行性和实用性。除此以外,也有其他问题仍待解决。例如,一系列的针对阳极催化金属为镍的NH₃-SOFC问题,会使得稳定性和耐久性被影响^[11]。因为镍氮化会导致许多不利现象,如性能下降、电池结构被破坏等。还需注意的是,长期运行时,由于经常性地根据实际情况动态平衡操作温度和燃料流量,进而使得阳极不断地被氮化、还原,从而导致了无法挽回的结果,诸如微观结构变形等^[12]。

1.6 氨在制冷技术中的应用

在“双碳”目标下,由于氟利昂制冷剂的破坏性,研究人员开始选择更加环保的制冷剂。张友先等人对食品加工行业中氨制冷技术涉及到的食品加工类氨系统冷库的

类型、冷库建筑规模的确定、冷库布局的确定等进行综合分析,需要考虑具体使用环境、建设规模成本以及经济效益等因素^[13]。时婷等人^[14]通过对 NH₃/CO₂ 复合冷却方式的研究,可有效地减少氨气泄露的发生。虽然前期的投资成本略高,但是其维护费用大幅降低^[15]。Farayi Musharavati 等人^[16]将氨制冷循环用于地热发电与制冷系统,在产生电能的同时,也可为建筑物提供冷源,从而提升整个系统的能效。

2 结论

氨可以应用于各个领域,如工业材料(合成化工原料)、冶金(提炼金属)、医药(生产氨基酸)、军事(合成硝化甘油等)^[17]等等。绿氨作为清洁能源,应用场景很多。除了传统的农业和工业用途外,还包括结合 CCS 技术对 CO₂ 进行捕集、储氢、航运燃料等领域^[18]。以氨水为吸收剂可以捕集烟气中的二氧化碳,作为化学吸收法的一种,其再生能耗低,是当前比较成熟的已进入工业规模实验的技术路线^[19]。另外,在氨合成尿素的阶段可以与 CCS 技术结合,吸收二氧化碳,最终经过化学反应形成尿素。并且从安全的方向上来说,氨的泄露极易被发现,因其具有特殊气味,很容易被人觉察到^[20]。发展半导体材料的混合纳米结构的氨气传感器,也可以应用于在各种工况中检测不同水平的氨。值得注意的是,氨燃料还存在如下问题:一是船舶总体设计与运营成本;二是氨燃料的安全存储防护;三是研究开发的成熟度和可持续发展能力;四是对标准的要求还不够完善。因此,氨是一种具有广泛应用前景的低廉、易合成的新型清洁能源。

基金项目:国家自然科学基金重点项目(52236004)。

[参考文献]

[1] YAN T, XU L-C, ZENG Z-X, et al. Mechanism and anti-corrosion measures of carbon dioxide corrosion in CCUS: A review [J]. *iScience*, 2024, 27(1): 108594.
 [2] 鄢维, 李渊. 基于尿素电合成反应的电催化剂研究进展 [J]. *分子催化*, 2023, 37(2): 187-201.
 [3] 刘恒源, 王海辉, 徐建鸿. 电催化氮还原合成氨电化系统研究进展 [J]. *化工学报*, 2022, 73(1): 32-45.
 [4] PALYS M J, KUZNETSOV A, TALLAKSEN J, et al. A novel system for ammonia-based sustainable energy and agriculture: Concept and design optimization [J]. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 2019(140): 11-21.
 [5] 毛大军. 金新化工尿素装置氨碳比控制系统的设计优化 [J]. *中氮肥*, 2022(2): 6-65.
 [6] 高正平, 涂安琪, 李天新. 面向零碳电力的氨燃烧技术研究进展 [J]. *洁净煤技术*, 2022, 28(3): 173-84.
 [7] HAYAKAWA A, ARAKAWA Y, MIMOTO R, et al. Experimental investigation of stabilization and emission characteristics of ammonia/air premixed flames in a swirl combustor [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(19): 14010-8.

[8] SOMARATHNE K D K A, HATAKEYAMA S, HAYAKAWA A, et al. Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air premixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(44): 27388-99.
 [9] SOMARATHNE K D K A, OKAFOR E, HAYAKAWA A, et al. Emission characteristics of turbulent non-premixed ammonia/air and methane/air swirl flames through a rich-lean combustor under various wall thermal boundary conditions at high pressure [J]. *Combustion and Flame*, 2019(210): 247-61.
 [10] MA Q, MA J, ZHOU S, et al. A high-performance ammonia-fueled SOFC based on a YSZ thin-film electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 164(1): 86-9.
 [11] KISHIMOTO M, MUROYAMA H, SUZUKI S, et al. Development of 1 kW-class Ammonia-fueled Solid Oxide Fuel Cell Stack [J]. *Fuel Cells*, 2020, 20(1): 80-8.
 [12] STOECKL B, SUBOTIĆ V, PREININGER M, et al. Characterization and performance evaluation of ammonia as fuel for solid oxide fuel cells with Ni/YSZ anodes [J]. *Electrochimica Acta*, 2019(298): 874-83.
 [13] 刘顺, 杜明洋. 氨制冷循环系统中过冷器的作用及其应用 [J]. *山东化工*, 2017, 46(13): 77-9.
 [14] 陈文亮. 传统氨制冷系统的技术改造探讨 [J]. *冷藏技术*, 2020, 43(1): 43-6.
 [15] 李坤, 张蕊, 孙建军. 氨制冷系统节能与安全技术 [J]. *制冷学报*, 2022, 43(4): 88-95.
 [16] OZGOREN M, BILGILI M, BABAYIGIT O. Hourly performance prediction of ammonia-water solar absorption refrigeration [J]. *Applied Thermal Engineering*, 2012(40): 80-90.
 [17] 张宇, 高建民, 冯冬冬. 混合吸收剂氨法捕碳新工艺再生过程分析 [J]. *哈尔滨工业大学学报*, 2018, 50(1): 96-101.
 [18] 唐忠利, 赵行健, 刘伯潭. 规整填料塔中氨水吸收 CO₂ 的体积总传质系数 [J]. *化工学报*, 2012, 63(4): 1102-7.
 [19] 高健, 倪维斗, 李政. 煤基发电系统燃烧前后氨水吸收 CO₂ 的对比 [J]. *热能动力工程*, 2009, 24(1): 127-31.
 [20] YU X, YE S. Recent advances in activity and durability enhancement of Pt/C catalytic cathode in PEMFC: Part II: Degradation mechanism and durability enhancement of carbon supported platinum catalyst [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 172(1): 145-54.
 作者简介: 王亚飞 (1983—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事新能源发电技术研究、火电厂热机设计、烟气污染物治理技术的研究和应用。