

述评

钙基脱硫剂对循环流化床 NO_x 排放影响研究进展

柯希玮,蔡润夏,吕俊复,张 缦,吴玉新,杨海瑞,张 海

(清华大学 热科学与动力工程教育部重点实验室,北京 100084)

摘要:近年来提出的燃煤电厂大气污染物超低排放标准对 CFB 锅炉的污染物治理提出了更高的要求。为解耦 CFB 锅炉高效脱硫和低 NO_x 排放之间的矛盾,需要更加深入了解钙基脱硫剂对含氮反应的影响。目前普遍认为,石灰石脱硫和 NO_x 排放 2 个过程,通过各含钙化合物相互转化和对含氮反应选择性催化构成一个整体,而影响其中任一环节的因素都可能使最终 NO_x 排放量发生变化。笔者围绕 CFB 燃烧条件下 NO_x 基本反应,各含钙化合物间相互转化规律和表面选择性含氮催化反应性,以及烟气组分、温度和配风等影响因素,阐述了钙基脱硫的影响。通常,投放钙基脱硫剂会导致 NO_x 排放量升高, N_2O 排放量降低,这是多方面因素共同作用的结果,如 CaO 催化挥发分氮氧化生成 NO 、促进 CO 等还原性气体氧化消耗,促进 N_2O 分解等。而脱硫产物 CaSO_4 及 CaS 等也对 NO 还原表现出明显的催化活性,实践发现基于钙基脱硫和喷氨脱硝的同步脱硫脱硝技术是可行的。未来还需进一步定量研究石灰石脱硫与 NO_x 排放之间的相互作用规律,并在此基础上开发一体化脱硫脱硝技术,以期实现 CFB 锅炉 NO_x 和 SO_2 的双超低排放。

关键词:钙基脱硫剂;循环流化床; NO_x ;反应机理;影响因素

中图分类号:TK229.66

文献标志码:A

文章编号:1006-6772(2019)01-0001-11

Research progress of the effects of Ca-based sorbents on the NO_x reaction in circulating fluidized bed boilers

KE Xiwei, CAI Runxia, LYU Junfu, ZHANG Man, WU Yuxin, YANG Hairui, ZHANG Hai

(Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: Circulating fluidized bed (CFB) boilers face sever challenges due to the ultra-low emission rules proposed in recent years in China. In order to decouple the contradiction between high efficiency desulfurization and de- NO_x combustion, it is necessary to deeply understand the impacts of Ca-based sorbents on nitrogen reaction. Most research shows that the limestone desulfurization and NO_x emission are closely related due to the mutual conversion among different calcium compounds and the selective catalytic relativity to several nitrogen reactions. Any affecting factor of these processes may also have significant effects on the NO_x emission. The basic nitrogen reactions under CFB combustion conditions, the mutual conversion rules of calcium compounds, the nitrogenous selective catalytic reactions, and some other factors of these processes such as flue gas composition, temperature, air distribution, etc. were reviewed, thus the influence of calcium-based desulfurization on NO_x emission were thoroughly discussed. Normally, the use of limestone leads to higher NO_x emission and lower N_2O emission. It can be explained by many factors. For example, the CaO particles can obviously catalyze the oxidation of volatile nitrogen to NO , the oxidation of CO which weakens the reducing atmosphere, and the decomposition of N_2O . Nevertheless, some calcium compounds can also significantly catalyze the NO reduction, such as CaSO_4 and CaS . It is proved in practice that the simultaneous desulfurization and denitrification (SDD) based on limestone and SNCR or SCR is effective in CFB boilers. It is necessary to further investigate the interaction

收稿日期:2018-09-10;责任编辑:张晓宁 DOI:10.13226/j.issn.1006-6772.18091010

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFB0600202)

作者简介:柯希玮(1994—),男,安徽黄山人,博士研究生,主要从事循环流化床燃烧技术研究。E-mail:kxw16@mails.tsinghua.edu.cn。通讯作者:吕俊复(1967—),男,教授,博士生导师,从事循环流化床燃烧理论与技术研究。

引用格式:柯希玮,蔡润夏,吕俊复,等.钙基脱硫剂对循环流化床 NO_x 排放影响研究进展[J].洁净煤技术,2019,25(1):1-11.

KE Xiwei, CAI Runxia, LYU Junfu, et al. Research progress of the effects of Ca-based sorbents on the NO_x reaction in circulating fluidized bed boilers[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(1): 1-11.



移动阅读

between limestone desulfurization and NO_x emission quantitatively in the future, and further develop the new generation of SDD technology, so that the simultaneous ultra-low NO_x - SO_2 emission for CFB boilers can be realized.

Key words: Ca-based sorbents; CFB; NO_x ; kinetics of reaction; factors

0 引言

循环流化床(circulating fluidized bed, CFB)作为洁净煤燃烧技术之一,具有低成本污染物控制的优势,若通过添加粒度合适的钙基脱硫剂(主要是石灰石)实现燃烧中脱硫,其脱硫效率在90%~95%。但运行实践表明,炉内喷钙脱硫会造成 NO_x 排放量升高,尤其是燃用高挥发分煤种时^[1-3],抑制了CFB锅炉的低 NO_x 排放优势。另外,炉内石灰石高效脱硫需在氧化性条件下进行,而低氮燃烧的核心是降低燃烧过程中 O_2 供给,强化还原性气氛,因此二者之间的矛盾需要解耦。

传统的联合脱硫脱硝技术,即烟气脱硫装置(flue gas desulfurization, FGD)和脱硝装置(SCR/SNCR)各自独立工作,存在投资和运行成本高等缺点。基于钙基脱硫和喷氨脱硝的CFB炉内同时脱硫脱硝技术(simultaneous desulfurization and denitrification, SDD)在近十几年得到快速发展。试验研究表明,钙基脱硫剂及其脱硫产物对氨和 NO_x 反应具有显著影响。Johnsson^[4]指出,在炉膛中下部注入氨会增加NO排放量,而在炉膛上部或分离器入口附近喷氨可将 NO_x 有效还原。炉膛上部有大量的循环灰,包括脱硫产生的含钙化合物,为 NO_x 反应提供了丰富的异相催化表面,即CFB炉内喷氨脱硝实际发生的是“SNCR和无外加催化剂的SCR”混合过程。运行结果显示其脱硝效率可达60%~70%,部分工况下甚至可达85%。而钙基脱硫剂的存在对脱硝温度窗口和脱硝效率存在显著影响。

随着环保力度的加大,国家提出了燃煤电厂大气污染物超低排放标准,要求 NO_x 排放量 $< 50 \text{ mg/m}^3$ 、 SO_2 排放量 $< 35 \text{ mg/m}^3$,引导污染物治理逐渐向精细化发展。如何协调炉内喷钙脱硫和低氮燃烧之间的矛盾,是进一步挖掘CFB锅炉低污染物排放潜力、实现一体化脱硫脱硝的“双超低排放”的关键,要求对钙基脱硫剂与含氮气体组分间的相互作用规律有更加深入的认识。本文总结了近20年该研究领域的国内外研究成果,阐述了各含钙化合物表面含氮反应过程以及烟气组分等因素的影响。此外,CFB锅炉较高浓度的 N_2O 原始排放也逐渐受到重视,而实验室及工业测试均发现,石灰石可促进 N_2O 分解,减少 N_2O 排放^[5-7],故本文也阐述了 N_2O

在钙基脱硫剂表面的反应过程。

1 CFB中 NO_x 反应与石灰石脱硫的关系

1.1 CFB主要 NO_x 生成和还原过程

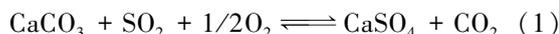
在中温(800~900℃)燃烧条件下,CFB内的 NO_x 主要是燃料型,且基本为NO。Johnsson^[4]、Glaborg^[8]、Thomas^[9]等描述了CFB中氮氧化物(NO_x 和 N_2O)的生成与还原过程。

煤中的氮元素在热解过程中分配为挥发分氮和焦炭氮。在CFB床温范围内, NO_x 的主要生成途径有:①挥发分氮(主要为 NH_3 和HCN)的均相氧化^[10-11],其中HCN的均相氧化被认为是 N_2O 生成的重要途径之一;②挥发分氮的异相催化氧化,如CaO颗粒催化 NH_3 氧化生成NO,是石灰石脱硫导致 NO_x 排放量增加的重要原因;③焦炭氮的氧化,其主要产物为NO、 N_2O 和 N_2 ^[7,12]。

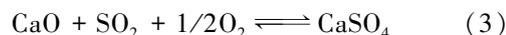
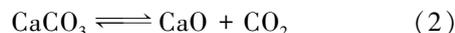
除了挥发分氮的重要中间产物NCO、 NH_i 等基团可通过均相反应路径还原NO外,CFB炉中存在大量还原性物料和催化活性物质,通过复杂的气固异相反应还原 NO_x (如焦炭、燃尽灰、钙基脱硫剂等),为CO、 H_2 、 NH_3 等气体还原NO和 N_2O 提供了催化表面,焦炭还可作为还原剂直接还原 NO_x ^[13-15],这也是CFB锅炉相较煤粉炉具有天然的低 NO_x 排放优势的重要原因之一。

1.2 石灰石脱硫中各含钙化合物相互转化规律

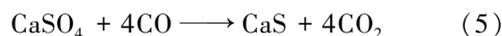
1)直接脱硫,即未煅烧的石灰石颗粒直接与 SO_2 结合,常见于 CO_2 分压显著高于平衡压力的加压流化床和富氧燃烧中^[16-17]。



2)在普通空气燃烧条件下,即目前大部分商业CFB锅炉中,石灰石一般先煅烧生成CaO颗粒后,在氧化性气氛下与 SO_2 反应^[18-19]。



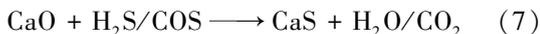
由于分级送风和炉膛底部鼓泡流态的特点,CFB锅炉底部密相区和过渡区表现出还原性气氛^[20]。该区域中已生成的 CaSO_4 与还原性气体(主要是CO)反应,生成CaO或CaS^[21]。



Miao 等^[22]发现, CaSO₄ 分解产物比例与 CO 浓度有关,低浓度下易发生反应(4),而高浓度下反应(5)更显著,这是因为在强还原性条件下, CaO 会直接转化为 CaS。



在强还原性条件下, SO₂ 处于非稳定状态,此时 H₂S 和 COS 对于含钙化合物的转化起重要作用^[23]。



Lyngfelt 等^[24]研究了密相区含钙化合物的组成,证实 CaS 是脱硫中间产物。Yang 等^[25]发现,高于 950 °C 时, CaSO₄ 和 CaS 生成 CaO,但 CFB 锅炉通常燃烧温度低于 900 °C,因此不予考虑。

CaS 为不稳定脱硫产物,在强氧化性气氛下转化为 CaO 或 CaSO₄^[26]。



不同温度下,含钙化合物的稳定形式与 CO、CO₂ 分压比和 SO₂ 分压有关,因此,常用固相平衡相图表示 CaO-CaSO₄-CaS 三相的相互转化关系^[26]。

1.3 NO_x 反应与石灰石脱硫的关系

不同气氛下, CaCO₃、CaO、CaSO₄、CaS 等含钙物质相互转化,对不同含氮催化反应具有很强的选择性, CaO 可显著催化 NH₃ 氧化生成 NO,是石灰石脱硫过程中导致 NO_x 排放升高的重要原因; CaSO₄ 对 NH₃+O₂ 反应呈惰性,但能催化 NH₃ 还原生成 NO。随着 CaO 颗粒硫化程度的提高, NH₃ 还原 NO 的选择性增加,最终高于 NH₃+O₂ 反应^[15,27-28],说明石灰

石脱硫产物可实现对 NO_x 的有效脱除。

综上,石灰石脱硫和 NO_x 排放,通过含钙化合物相互转化和各物质对含氮反应选择性催化相互关联,构成一个整体(图 1)。因此,定性和定量分析 2 者的关系,一是确定各含钙化合物表面主要含氮催化反应,探究各反应机理并建立合适的动力学模型;二是掌握各含钙化合物在不同条件下的转化规律。另外,任一环节中的影响因素(如其他烟气组分、温度等对石灰石煅烧反应、脱硫反应、各含氮催化反应的影响等)均可能使 NO_x 排放量发生变化。

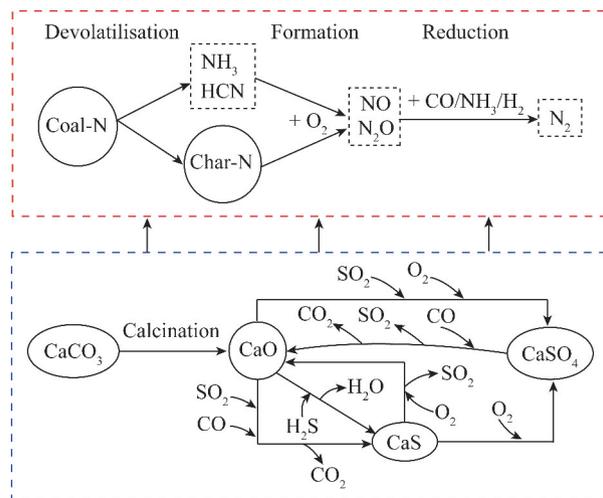


图 1 CFB 中石灰石脱硫与 NO_x 排放的关系

Fig. 1 Relationship between desulfurization on limestone and NO_x emission in CFB boilers

2 钙基化合物对含氮反应的催化作用

表 1 为钙基化合物表面主要含氮催化反应。随

表 1 CFB 内钙基化合物表面主要含氮催化反应

Table 1 Main catalytic reactions over calcium compounds in CFB

反应	催化剂	来源文献
$\text{NH}_3 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{H}_2 \quad (\text{R1})$	CaO	[29-30]
$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R2})$	CaO, CaCO ₃	[29-35]
$\text{NH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R3})$		
$\text{NH}_3 + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R4})$	CaO, CaSO ₄	[15, 27-30, 33, 36-37]
$\text{HCN} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R5})$	CaO, CaCO ₃	[38-40]
$\text{HCN} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{NO} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R6})$		
$\text{HCN} + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{M}^*} \text{NH}_3 + \text{CO} \quad (\text{R7})$	CaO	[38]
$\text{NO} + \text{CO} \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{CO}_2 \quad (\text{R8})$	CaO, CaS	[41-44]
$\text{NO} + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R9})$	CaO	[45]
$\text{NO} + \text{CH}_4 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{R10})$	CaO	[46-47]
$\text{N}_2\text{O} \xrightarrow{\text{M}^*} \text{N}_2 + \text{O}_2 \quad (\text{R11})$	CaO, CaS	[32, 35, 44, 48-49]
$\text{CO} + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{M}^*} \text{CO}_2 \quad (\text{R12})$	CaO	[50-51]

着基于钙基脱硫和喷氨脱硝的 SDD 技术的发展,近年来对石灰石脱硫剂(主要是 CaO)及其脱硫产物(主要是 CaSO₄)表面“NH₃+NO+O₂”反应体系的研究较多;而对其他反应,特别是炉内含量较少或不能稳定存在的 CaCO₃ 和 CaS 表面催化反应的研究相对较少。在不同条件下,特别是周围气氛发生变化时,某种含钙化合物表面各催化反应性会发生变化,即复杂气氛条件下的选择性催化。

2.1 CaO

除了石灰石脱硫剂煅烧生成 CaO 颗粒外,焦炭燃烧后的剩余灰分中也含有 CaO。从表 1 可以看出,CaO 几乎对所有含氮催化反应表现出明显的催化活性,这些催化反应可分为 NH₃ 的氧化、HCN 的水解和氧化、NO 的还原、N₂O 分解等 4 类,而且研究发现,石灰石或分析纯 CaO 颗粒能明显促进焦炭氮向 NO_x 的转化^[5,52]。

1) NH₃ 氧化(包括 NH₃+NO)

通常认为,CaO 表面“NH₃+O₂+NO”反应体系遵循 Langmuir-Hinshelwood 机理(L-H 机理),即反应物均先吸附在固体催化剂上,表面反应为速控步。Fu^[29]、Yang^[36] 等通过程序升温脱附(temperature programmed desorption, TPD)和原位漫反射傅里叶变换红外光谱(in-situ diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy, DRIFTS)试验表明,NH₃ 分子先吸附在 CaO 表面,后脱氢形成 NH_i 中间吸附产物。2 者的区别是,文献[29]认为,NH₃ 先在 CaO 表面的 Lewis 酸性位吸附并解离生成 NH₂ 和 OH,随着温度升高,与 NH₂ 相结合生成双氮化合物 N₂H₄;而文献[36]发现,NH₃ 会同时以配位态形式吸附在 Lewis 酸性位上和以 NH₄⁺ 形式吸附在 Brønsted 酸性位上,其中以前者为主,并解离生成 NH。对于 NO 分子,文献[29]发现,其在 CaO 表面吸附后首先形成顺式二聚体式亚硝基和单齿硝酸根,随着温度升高,顺式二聚体式亚硝基解离生成 NO,而单齿硝酸根也向更稳定的构型发生转化;Acke 等^[42] 研究发现,NO 在 CaO 表面形成 N₂O₂⁻ 或 N₂O₂²⁻。

CaO 表面的中间吸附物 NH_i 可进一步分解生成 N₂ 和 H₂,即发生 NH₃ 自分解反应(R1)^[29]。但当气氛中含有 NO 或 O₂ 时,NH_i 优先被氧化。在“NH₃+O₂”体系中,CaO 可显著催化 NH₃ 的氧化,且产物多为 NO,即反应(R3)的选择性更强^[30,33,53]。随着温度升高,NH₃ 的转化率增加,反应(R3)选择性降低^[30,33]。随着 NH₃ 浓度增加,Fu 等^[30] 发现

NH₃ 转化率和反应(R3)的选择性均降低;而 Zijlma 等^[33] 研究发现 2 者变化不明显,即认为该反应是关于 NH₃ 的一阶反应,差异存在的原因可能是由于 2 个试验中 NH₃ 浓度范围不同,后者的范围更宽。但文献[30,33]均发现,O₂ 浓度对 NH₃+O₂ 反应的影响分为 2 个阶段:当 O₂ 浓度由 0 增加至 0.5%~1.0% 时,NH₃ 转化率和反应(R3)选择性快速上升;当 O₂ 浓度进一步增加时,2 者基本保持不变,可能是由于 O₂ 吸附达到饱和,验证了该催化反应遵循 L-H 机理。

在无氧条件下,CaO 也可催化 NH₃ 还原 NO(反应(R4)),且同时少量存在 NH₃ 的催化分解反应(反应(R1))^[30,33]。但当添加少量 O₂ 时,即“NH₃+NO+O₂”体系中(更贴近于锅炉实际情况),NH₃ 氧化和 NH₃ 还原反应相互竞争。通常情况下,大部分 NH₃ 被氧化生成 NO^[15,30,33,36],即 CaO 颗粒抑制了喷氨脱硝效果。图 2 为 CaO 存在时的“NH₃+NO+O₂”体系的实际脱硝效果,可以看出,CaO 使脱硝温度窗口变窄并向高温方向移动;低温下 CaO 的抑制作用较强,随着温度升高,CaO 的作用逐渐减弱。

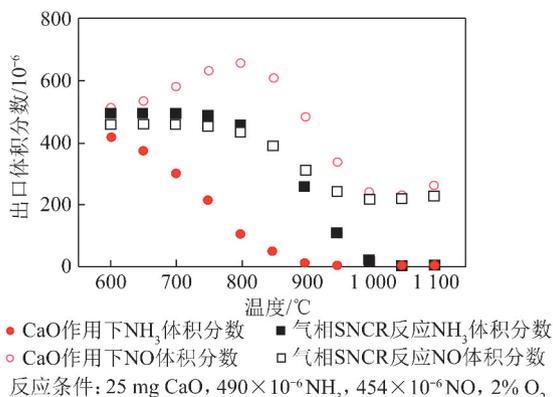


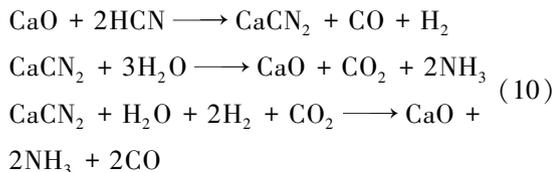
图 2 CaO 对 NH₃+NO+O₂ 反应体系的影响^[30]

Fig. 2 Influence of CaO on the NH₃+NO+O₂ reactions

(From ref. [30])

2) HCN 的水解和氧化

无氧条件下,HCN 通过水解反应转化为 NH₃^[38,40]。Schäfer^[38]、Jensen^[39] 等均证实 HCN 和 CaO 反应有中间产物氰氨化钙 CaCN₂ 生成,即反应(R7)可能由以下中间反应组成:



当 O₂ 浓度超过 0.5% 时,水解反应(R7)受到抑制,转为以 HCN 的催化氧化(反应(R5)和(R6))

为主,且产反应(R6)选择性更高^[38-40],这与均相反应中 N₂O 是重要氧化产物不同。此外,Jensen 等^[39]还发现,无氧条件下 NO 可被 HCN 还原生成 N₂;而在有氧条件下,还原产物中有少量 N₂O,其余文献对该还原反应较少涉及。

3) NO 的还原

CFB 锅炉内,原煤热解、焦炭燃烧等过程产生大量还原性气体,如 CO、CH₄、H₂ 等。底部密相区等呈典型的还原性气氛。Tarelho 等^[54]经某鼓泡床中试试验发现,燃用烟煤或无烟煤时炉膛底部 CO 浓度最高可达 6% ~ 8%,出口处也有 2 000×10⁻⁶ ~ 4 000×10⁻⁶,而炉内丰富的循环灰颗粒为这些气体还原 NO_x 提供了异相催化表面。

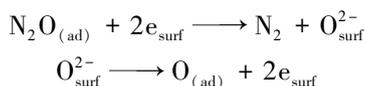
目前针对锅炉内 NO+CO 催化反应开展了很多研究,多为焦炭或煤灰中金属氧化物成分,少数关于生石灰或石灰石的研究表明,无氧条件下,CaO 颗粒可明显促进 CO 还原 NO^[41-43](反应(R8))。Acke 等^[42]经程序升温反应(室温至 500 °C)试验得出,CaO 表面 NO+CO 反应包括 2 个过程:表面氧原子剥离(表面还原)和表面再氧化,即遵循 Red-O_x 机理(氧化-还原机理),后者是总反应的速控步。与含 NH₃ 体系相同,CaO 可显著促进 CO 被 O₂ 氧化^[43,50-51,53](反应(R12))。很多中试和工业试验也表明,炉内投放石灰石后,CO 浓度急剧降低^[1,54]。Johansen 等^[43]认为,CaO 表面 CO+O₂ 反应速度远快于 CO+NO 反应,只有当 C(CO)/C(O₂) > 2 时,NO 才能被有效还原。

此外,CaO 还能催化 CH₄ 和 H₂ 直接还原 NO^[45-47],但在有氧条件下受到抑制,即这些还原性气体均易优先与 O₂ 结合^[46-47]。

4) N₂O 分解

CFB 炉内投放石灰石会使 N₂O 排放降低,其中最重要的原因是 CaO 显著催化 N₂O 分解^[32,44,49](反应(R11))。

Fu 等^[32]经 DRIFTS 试验表明,N₂O 吸附在 CaO 表面后通过缩聚反应生成顺式二聚体式亚硝基,其后解离生成 N₂ 和过氧离子,解离过程也是反应(R11)的速控步。过氧离子失去电子生成自由氧原子,并进一步结合生成 O₂。当气氛中存在 NH₃ 时,该自由氧间接提高了 NH₃ 向 NO 的转化率,但 NH₃ 本身对 N₂O 分解无影响,据此提出 N₂O 在 CaO 表面催化分解机理:



Fu^[32]、周浩生^[49]等均发现,N₂O 分解反应(R11)对温度敏感,其转化率随温度升高而快速升高。但对气氛中 CO 的影响存在分歧,前者认为 CO 对该分解反应有抑制作用,而该抑制作用随温度的升高而减弱;但后者发现,CaO 和 CO 的共同作用可有效降低 N₂O 分解活化能。

2.2 CaSO₄

脱硫产物 CaSO₄ 影响 NH₃ 还原 NO(反应(R4)),对其他反应的催化活性较弱或表现为惰性,即脱硫产物对喷氨脱硝有利。

在脱硫过程中,由于 CaSO₄ 体积比 CaO 大,煅烧石灰石颗粒表面逐渐被一层致密的 CaSO₄ 产物层包裹,此时 NH₃ 还原 NO 反应逐渐占主导地位。在“NH₃+NO+O₂”体系中,Li 等^[27]、Yang 等^[15]均发现,随着硫化程度提高,NO 净转化率先增加后降低,而 NH₃ 的转化率持续增加。高硫化程度下 NO 还原率降低的原因主要有:① 比表面积减小;② CaSO₄ 产物层进一步结晶使得表面活性位减少。

Yang 等^[15]通过 TPD 和 DRIFTS 试验表明,NH₃ 在固硫产物表面的吸附性远大于 NO,该催化脱硝反应是通过吸附态的 NH₃ 活化形成中间产物 NH₂ 后,与气相 NO 反应实现,即遵循 Eley-Rideal 机理(E-R 机理)。

2.3 CaCO₃ 和 CaS

富氧燃烧中石灰石通过直接脱硫方式去除 SO₂,相比 CaO,炉内 CaCO₃ 颗粒份额大幅增加;另外,CFB 锅炉低氮燃烧的核心是强化炉内不同区域的还原性气氛,而该气氛条件下存在一定的 CaS 颗粒,CaCO₃ 和 CaS 将对含氮反应产生一定的影响。

Fu 等^[31]通过试验发现,不同于 CaO 表面 NH₃ 催化分解,气相 NH₃ 可直接与 CaCO₃ 颗粒发生反应。NH₃ 首先与 CaCO₃ 反应生成 CaNH₂HCO₃(速控步),其在无氧条件下分解生成 CaO、HNCO 和 H₂O。而在“NH₃+NO+O₂”体系中,NO 一般不参与反应;O₂ 对 NH₃ 总转化率无影响,但抑制了中间产物 CaNH₂HCO₃ 的直接分解,并可将其氧化为 NO 和 N₂,且 NO 选择性随温度和 NH₃ 浓度的升高而增加。因此,CaCO₃ 可通过循环反应将 NH₃ 转为 NO,从而抑制了实际脱硝效果。此外,有少量文献指出,CaCO₃ 可促进 HCN 氧化生成 NO,但活性低于 CaO^[38];其对 NO 和 N₂O 的还原和 N₂O 的分解催化活性很低^[44]。

对于 CaS, Hansen 等^[44]发现,其对 CO 还原 NO 和 N₂O 分解均有很强的催化活性,且可能与 CaO 同类反应涉及不同的活性位点,这也说明了在还原性气氛下, CaO 表面通入 SO₂ 后可使 NO+CO 催化反应性大幅提高(由 1.2 节可知有 CaS 颗粒生成)。Wu 等^[48]通过密度泛函理论计算同样表明 CaS 能促进 N₂O 的分解,但活性比 CaO 弱。

3 燃烧气氛的影响

3.1 烟气组分

实际 CFB 锅炉烟气中,含有 10% ~ 13% 的 CO₂, 5% ~ 10% 的 H₂O(g) 和少量的 SO₂ 等其他气体;在炉内密相区等强还原性气氛中 CO₂ 浓度会更高,而燃用高湿煤时水蒸气含量甚至可达 20%。虽然这些烟气组分不直接参与石灰石表面含氮催化反应,但会改变 NO_x 排放结果,Stewart 等^[55]在中试试验中发现,无论是空气燃烧还是富氧燃烧方式,添加 H₂O 后 NO_x 排放量均显著降低。烟气组分的影响主要有:① 这些气体吸附在含钙化合物表面,或进一步解离形成中间吸附产物,这些吸附物占据了表面活性位点,或参与含氮反应循环发挥类似“催化剂”作用;② H₂O、CO₂、SO₂ 等气体对石灰石煅烧、CaO 硫酸化和碳酸化等反应产生明显影响,石灰石脱硫和 NO_x 排放两过程相互耦合,含钙化合物间转化规律的改变会间接导致脱硫剂表面含氮反应选择性发生变化。

3.1.1 H₂O

研究表明, H₂O 能明显加快石灰石煅烧反应^[56]、CaO 碳酸化反应^[56-58] 和石灰石脱硫反应^[55,59] 速率,并提高最终产物转化率。H₂O 的影响具有“饱和性”^[56-57]、“分阶可逆性”^[55,59]、“扩散控制区作用”^[58-59]、“高温弱化”^[57-58] 等特征。“饱和性”指 H₂O 的影响强度随浓度增加呈非线性上升,高于一定值后 H₂O 浓度对反应影响不大。“分阶可逆性”指将 H₂O 从气氛中移除后,反应速率能恢复到原水平,但响应并非迅速,表现为逐渐恢复或分为快速响应和延迟响应 2 个阶段。“扩散控制区作用”指 H₂O 一般只明显改变扩散控制阶段的反应速率,对速率较快的初始阶段即动力学控制区几乎没有影响。“高温弱化”指随着反应温度升高, H₂O 的影响减弱。

H₂O 的存在也直接影响石灰石表面含氮催化反应性。试验发现 H₂O 能抑制 CaO 表面 NO_x 的催化生成,Zijlma 等^[34]和 Shimizu 等^[35]研究表明, H₂O 能明显抑制煅烧石灰石催化 NH₃ 氧化, H₂O 的作用

存在“饱和性”和“分阶可逆性”。然而,对于 NO_x 的催化还原反应,不同反应中 H₂O 的影响存在差异。Xu 等^[46]发现,无氧条件下, H₂O 能促进 CaO 表面的 CH₄ 还原 NO,且出口 CO 浓度升高;但 O₂ 存在时, H₂O 抑制了该过程。而 Hansen 等^[44]、Yang 等^[37]发现, H₂O 对 CaO 催化 NO+CO 反应和石灰石脱硫产物催化 NH₃ 还原 NO 无直接影响。此外, Shimizu 等^[35]发现, H₂O 能明显抑制煅烧石灰石催化 N₂O 分解,但 Hansen 等^[44]却发现 H₂O 对该反应影响不大。

对于 H₂O 的影响机制,可分为“孔隙结构改变”、“产物层扩散”和“活性位点”3 个方面。通过 N₂ 吸附、扫描电子显微镜 (SEM) 等证实: H₂O 明显促进了 CaO 等颗粒“烧结”,表现为比表面积和孔隙率减小、大孔增多、表面更加光滑且晶粒更大^[56,59-60]。Donat 等^[56]认为,烧结可缓解孔隙堵塞、减小扩散阻力,从而有助于 CaO 碳酸化等反应的进行。然而,很多试验表明 H₂O 的影响是完全可逆的,与烧结的不可逆性不符,故不少学者认为烧结并不是 H₂O 影响机制的核心。结合 H₂O 影响的“扩散控制区作用”特征,认为 H₂O 对煅烧、碳酸化及脱硫反应的影响主要在于促进了产物层固态扩散^[57-58]。Li 等^[57]借助缺陷化学和气固反应简化速率方程理论,认为 H₂O 在 CaO 表面解离生成 OH⁻ 和 H⁺,并与氧空位 (O²⁻) 相互作用形成质子缺陷 (OH^{*}),改变了产物层扩散中的离子种类,即部分 O²⁻ 以 OH⁻ 形式扩散,温度较低时, OH⁻ 在 CaCO₃ 产物层内的扩散明显快于 O²⁻ 扩散,故促进了扩散控制阶段碳酸化反应速率。该理论同时解释了 H₂O 影响的“饱和性”(表面 O²⁻ 空位密度有限)和“高温弱化”特性(高温下 CaO 表面质子缺陷 OH⁻ 减少,同时 O²⁻ 扩散系数和氧空位份额增多)。关于 H₂O 对含氮催化反应的影响,除了烧结使反应比表面积减小可能导致活性位密度降低外,更多学者认为 H₂O 占据了表面活性位点;而某些催化反应受 H₂O 影响不大,可能是由于反应活性位点不同或反应气体的吸附强度强于 H₂O^[34-35,44]。实际上 H₂O 的影响可能是几种机制综合作用的结果,由其影响的“分阶可逆性”可以看出。

3.1.2 CO₂ 和 SO₂

CO₂ 是碳酸化反应和煅烧反应的直接反应物或生成物,其对这 2 个反应的影响主要体现在 CO₂ 分压上;而对含氮催化反应,则多表现出抑制性,如 Xu^[46]、Johansen^[43]、Shimizu^[61]、Yang^[37] 等发现, CO₂

能明显抑制 CaO 表面 CH₄+NO、NO+CO、N₂O 的分解和石灰石脱硫产物表面 NH₃ 还原 NO 的反应性。与 H₂O 的影响类似,CO₂ 的影响也是可逆的^[37,43]。而有试验研究发现,CO₂ 对 CaO 表面 NH₃ 和 CO 的催化氧化无明显影响^[34,43]。

Borgwardt 等^[60]发现,CO₂ 同样能促进 CaO 颗粒烧结,但 Johansen 等^[43]认为,CaO“烧结”或“碳酸化”不是 CO₂ 影响的原因,而最可能是 CO₂ 占据了 CaO 表面活性位点,Hansen 等^[44]观点一致。

烟气中 SO₂ 主要与 CaO 结合生成 CaSO₄,气氛中 SO₂ 浓度的减小会导致 OH 等自由基浓度升高,从而使均相 N₂O 分解和 CO 氧化增强^[6,54],间接影响了 NO_x 排放。此外,SO₂ 也直接影响含氮催化反应的进程,Yang 等^[37]发现 SO₂ 抑制了 CaO 脱硫产物在有氧条件下催化 NH₃ 还原 NO 的活性,和 CO₂ 作用一致,但 H₂O 的存在可减弱 CO₂ 和 SO₂ 的抑制作用。结合 Yang 等的研究,认为 H₂O 能促进脱硫产物表面 Lewis 酸性位向 Brønsted 酸性位转化,NH₃ 能同等地在 2 个酸性位上吸附,而 CO₂ 和 SO₂ 作为酸性氧化物更倾向于在 Lewis 酸性位上与 NH₃ 形成竞争吸附。该结果进一步表明,在 CO₂、SO₂、H₂O 和 O₂ 共存的实际烟气条件下,脱硫产物仍能体现对 NH₃ 还原 NO 的催化活性,证明了在 CFB 锅炉炉膛出口处喷氨脱硝的可行性。

3.2 反应温度和分级送风等因素

实际 CFB 锅炉运行时,温度、分级送风及分级系数、石灰石脱硫能力等因素的改变,会影响 NO_x 最终排放量。与 CO₂、H₂O 等烟气组分作用类似,除了直接影响炉内含氮反应过程,更重要的是通过改变脱硫过程和炉内不同区域的还原性气氛等产生间接影响。

Lupiáñez 等^[1]通过在 90 kW 循环流化床中试验发现,温度越高,NO 排放量越高,除了 NO_x 自身生成反应速率加快外,炉内 CO 等还原性气体浓度降低^[54]也是原因之一。Tarelho 等^[54]发现,过量空气系数和二次风比例增加,底部密相区 CO 浓度略升高(烟煤)或基本不变(无烟煤),而稀相区 CO 浓度明显增加,间接影响了 NO_x 还原。

对于石灰石投放方式,Liu 等^[6]发现,在二次风口上投放和在床层底部投放相比,炉膛出口处 NO 排放略增加,N₂O 略减少,但变化不大。与空气燃烧相比,富氧燃烧条件下石灰石对 NO 排放的影响大幅减弱^[55,62],主要是因为:① 富氧燃烧条件下,CO 浓度很高;② 石灰石多以 CaCO₃ 形式直接脱硫,其

对 NH₃ 氧化等反应催化活性较低。

Lupiáñez 等^[1]通过中试试验发现,虽然加入石灰石可导致 NO 排放量增加,但石灰石脱硫能力越强,NO 排放量增长幅度越小,如投入脱硫效率分别为 86% 和 56% 的石灰石后,与不脱硫工况相比,NO 排放量分别增加约 20% 和 100%。Stewart 等^[55]发现,石灰石粒径越小,脱硫效果越佳,而 Kill 等^[63]通过数值模拟发现,石灰石粒度降低后,NO 净生成量减少。笔者在中试试验中也发现,采用超细石灰石脱硫可大幅降低对 NO_x 排放的负面影响。

4 研究展望

CFB 锅炉投放钙基脱硫剂后会导致 NO_x 排放升高,N₂O 排放降低,可推测主要原因有:

1) CaO 能显著催化挥发分氮(如 NH₃ 和 HCN)的氧化,且产物多为 NO,这是石灰石脱硫导致 CFB 锅炉 NO_x 排放增加的关键原因。

2) 无氧条件下,CaO 能促进 HCN 向 NH₃ 转化,而后者氧化时对 NO 的选择性更强,HCN 在均相氧化时较多生成 N₂O。

3) CaO 能显著促进 CO 等的氧化,使炉内还原性气体浓度降低。

4) 脱硫造成炉内 SO₂ 浓度降低,使 H、OH、O 等自由基含量增加,这些自由基对 CO 均相氧化和 N₂O 均相分解反应起到关键作用。

5) CaO 能催化 N₂O 的分解。

但实验室和工业试验均表明,向 CFB 锅炉内投放石灰石脱硫的同时,还能喷氨脱除 NO_x。钙基脱硫剂对 NO_x 的排放影响同样存在“两重性”,可能原因有:

1) 脱硫产物 CaSO₄ 对 NH₃ 被 O₂ 氧化表现出惰性,但能促进 NH₃ 还原 NO。

2) 在实际烟气中含有较高浓度的 H₂O(g),促进石灰石煅烧和脱硫反应的进行,即加快将 CaO 转化为对脱硝有利的 CaSO₄;还能显著抑制 CaO 表面 NO 的催化生成,且减弱 CO₂ 和 SO₂ 对 CaSO₄ 催化脱硝反应的抑制作用。

3) 在还原性气氛下,尤其是 CO 浓度较高时(如密相区),部分 Ca 元素以 CaS 形式存在,其对 NO+CO 反应有明显催化作用。

随着循环流化床燃烧技术的发展和 NO_x-SO₂ 双超低排放要求的提出,如何解耦高效脱硫和低氮燃烧之间的矛盾是未来 CFB 锅炉技术发展的关键问题。这需要在理论和技术上有进一步的突破:

1) 较多文献均是基于试验现象的描述和规律

总结,在定量建模方面尚有欠缺

部分学者利用 Langmuir 吸附模型或总包反应模型确定反应速率(表2),但其存在2个缺陷:①适用范围有限,除反应物浓度和温度范围限定外,大多未考虑 H₂O 等其他气体影响以及颗粒孔隙扩散的干扰,导致不同学者在不同条件下得到的速率表达式和动力学参数差异较大;②对气

固催化基元反应的研究尚不充分,缺乏对反应过程特别是中间吸附产物的观察和准确测量,导致建立的反应表达式过于简单或缺乏试验基础。另外,将各含钙化合物相互转化规律和选择性含氮催化反应相结合,建立一套完整的模型以描述石灰石颗粒在 CFB 内脱硫过程和对 NO_x 排放的影响,是未来的重要工作。

表2 文献中部分含钙化合物表面含氮催化反应动力学模型

Table 2 Some kinetic models about nitrogen catalytic reactions over calcium compounds from reference

反应	催化剂	反应速率方程	反应速率常数	反应条件	文献来源
R1	CaO	$-r(\text{NH}_3) = k_1 \theta(\text{NH}_3), \theta_A = \frac{K_{\text{ad},A}[A]}{1 + K_{\text{ad},A}[A]}$	$k_1^a = 1.02 \times 10^{-2} \exp(-11754/T)$	NH ₃ : 100×10 ⁻⁶ ~ 1000×10 ⁻⁶	
R1+R4	CaO	$-r(\text{NH}_3) = k_2 \theta(\text{NH}_3) \theta(\text{NO}),$ $-r(\text{NO}) = k_3 \theta(\text{NH}_3) \theta(\text{NO})$	$k_2^a = 1.21 \times 10^{-2} \exp(-11072/T)$ $k_3^a = 2.19 \times 10^{-2} \exp(-11883/T)$	O ₂ : 0 ~ 4% NO: 100×10 ⁻⁶ ~ 500×10 ⁻⁶	文献[30]
R1+R2+R3+R4	CaO	$-r(\text{NH}_3) = k_4 \theta(\text{NH}_3) \theta(\text{O}_2), k_5 = \frac{k_{(\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO})}}{k_{(\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2)}}$	$k_4^a = 3.08 \times 10^{-2} \exp(-10492/T)$ $k_5^a = 2.19 \times 10^{-2} \exp(-5206/T)$	T _r : 600 ~ 1100 °C	
R1+R2+R3	CaO	$r_{(\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO})} = k_1 \theta(\text{O}_2) [\text{NH}_3],$ $r_{(\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2)} = k_2 \theta(\text{O}_2) [\text{NH}_3]$	$k_1^a = 5.1 \times 10^4 \exp(-10100/T)$ $k_2^a = 2.1 \times 10^4 \exp(-10100/T)$	NH ₃ : 0 ~ 2000×10 ⁻⁶ O ₂ : 0 ~ 4.5%; NO: 0 ~ 1500×10 ⁻⁶	文献[33]
R4	CaO	$-r(\text{NH}_3) = k_3 \theta(\text{NO}) [\text{NH}_3]$	—	T _r : 750 ~ 950 °C	
R3	CaO	$-r(\text{NH}_3) = k_1 [\text{NH}_3] [\text{O}_2]$	$k_1^b = (1.6 \pm 0.2) \times 10^{-5}$		
R2	CaO	$-r(\text{NH}_3) = \frac{2}{3} k_2 [\text{NH}_3] [\text{NO}]$	$k_2^b = (6.8 \pm 0.9) \times 10^{-5}$		
R1+R2	CaO	$-r(\text{NH}_3) = k_3 + k_4 [\text{O}_2] [\text{NH}_3]$	$k_3^c + k_4^c [\text{O}_2] = (4.9 \pm 0.5) \times 10^{-6}$	T _r = 1123 K	文献[63]
R4	CaSO ₄	$-r(\text{NH}_3) = \frac{2}{3} k_5 [\text{NH}_3] [\text{NO}]$	$k_5^b = (2.9 \pm 0.5) \times 10^{-5}$		
R8	CaO	$-r(\text{NO}) = k [\text{NO}] [\text{CO}]^{(0.8-0.9)} \times [\text{CO}_2]^{-0.7}$	—	NO: 300×10 ⁻⁶ ~ 1200×10 ⁻⁶ CO: 2% ~ 6% CO ₂ : 2% ~ 16%; T _r = 850 °C	文献[43]

注: a 表示反应速率常数单位为 mol/(m²·s); b 表示反应速率常数单位为 m⁴/(mol·s); c 表示反应速率常数单位为 m/s。

2) 基于理论分析开发 CFB 锅炉一体化脱硫脱硝技术

除了基于钙基脱硫和喷氨脱硝的 SDD 技术外, Shimizu 等^[64] 提出了解耦石灰石脱硫与低 NO_x 排放间矛盾的设想, 即采用“双级鼓泡床燃烧器”(two-stage bubbling fluidized bed combustor, BFBC), 底部燃煤 BFBC 排放的烟气进入上部二级 BFBC, 在二级 BFBC 中投放石灰石以脱除 SO₂, 以期将 NO_x 生成过程与脱硫分离。Ouyang 等^[65] 也运用类似分级燃烧器概念降低石灰石对 NO_x 排放的负面影响。

近年来, 清华大学研究团队^[66-68] 在对 CFB 燃烧

条件下 NO_x、SO₂ 的生成规律和炉内气固流动特性分析的基础上, 提出基于流态重构和燃烧组织的超低排放 CFB 锅炉技术。该技术核心在于降低床料平均粒度、增加循环量、采用超细石灰石脱硫等, 工程实践表明, 能够实现 NO_x 和 SO₂ 的双超低排放, 为循环流化床锅炉低成本污染控制提供新的思路。

5 结 语

本文阐述了含钙化合物 (CaO、CaSO₄、CaCO₃、CaS) 的相互转化过程及其表面含氮催化反应规律, 探究了其他烟气组分 (H₂O、CO₂、SO₂)、温度、分级

送风等因素的影响规律,为深度挖掘 CFB 技术的低污染排放潜力奠定理论基础。

循环流化床锅炉具有低 NO_x 排放和石灰石炉内脱硫的双重优势。而近年来提出的燃煤电厂大气污染物超低排放标准对 CFB 锅炉的污染物治理提出了更高的要求,致使高效脱硫和低氮燃烧间的矛盾凸显。为在 CFB 锅炉上实现 NO_x 和 SO₂ 的一体化脱除,甚至实现原始双超低排放,需要深入研究钙基脱硫剂与含氮气体间的相互作用规律。CFB 燃烧条件下 NO_x 生成和还原机理、石灰石脱硫过程和含钙化合物相互转化规律、各含钙化合物表面选择性含氮催化反应、一体化脱硫脱硝技术等已开展了大量研究。

普遍认为,CFB 锅炉投放钙基脱硫剂后会导致 NO_x 排放升高,N₂O 排放降低。这是多因素共同作用的结果,如 CaO 催化挥发分氮氧化生成 NO、促进 CO 等还原性气体氧化消耗、促进 N₂O 分解等。而脱硫产物 CaSO₄ 及 CaS 等也对 NO 还原表现出明显的催化活性,实践发现基于钙基脱硫和喷氨脱硝的同步脱硫脱硝技术是可行的。石灰石脱硫和 NO_x 排放 2 个过程,通过含钙化合物间相互转化和各物质对含氮反应选择性催化相互关联,构成一个整体。影响因素包括 H₂O/CO₂ 等其他烟气组分、温度、空气分级等,其对石灰石煅烧反应、脱硫反应、含氮催化反应的影响均可导致最终 NO_x 排放量发生变化。

参考文献 (References):

[1] LUPIÁÑEZ C, DÍEZ L I, ROMEO L M. NO Emissions from anthracite oxy-firing in a fluidized-bed combustor: Effect of the temperature, limestone, and O₂ [J]. *Energy and Fuels*, 2013, 27 (12): 7619-7627.

[2] TARELHO L A C, MATOS M A A, PEREIRA F J M A. Influence of limestone addition on the behaviour of NO and N₂O during fluidised bed coal combustion [J]. *Fuel*, 2006, 85 (7/8): 967-977.

[3] 张磊, 杨学民, 谢建军, 等. 循环流化床燃煤过程 NO_x 和 N₂O 产生-控制研究进展 [J]. *过程工程学报*, 2006, 6 (6): 1004-1010.

ZHANG Lei, YANG Xuemin, XIE Jianjun, et al. Investigation progress on release and control of NO_x and N₂O during coal combustion in circulating fluidized bed combustor [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2006, 6 (6): 1004-1010.

[4] JOHNSON J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion [J]. *Fuel*, 1994, 73 (9): 1398-1415.

[5] LIU H, GIBBS B M. The influence of calcined limestone on NO_x and N₂O emissions from char combustion in fluidized bed combustors [J]. *Fuel*, 2001, 80: 1211-1215.

[6] LIU H, GIBBS B M. The influence of limestone addition at different positions on gaseous emissions from a coal-fired circulating fluid-

ized bed combustor [J]. *Fuel*, 1998, 77 (14): 1569-1577.

[7] TOURUNEN A, SAASTAMOINEN J, NEVALAINEN H. Experimental trends of NO in circulating fluidized bed combustion [J]. *Fuel*, 2009, 88 (7): 1333-1341.

[8] GLARBORG P. Fuel nitrogen conversion in solid fuel fired systems [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2003, 29 (2): 89-113.

[9] THOMAS K M. The release of nitrogen oxides during char combustion [J]. *Fuel*, 1997, 76 (6): 457-473.

[10] HAYHURST A N, LAWRENCE A D. The amounts of NO_x and N₂O formed in a fluidized bed combustor during the burning of coal volatiles and also of char [J]. *Combustion and Flame*, 1996, 105 (3): 341-357.

[11] MILLER J A, BOWMAN C T. Mechanism and modeling of nitrogen chemistry in combustion [J]. *Energy Combust. Sci.*, 1989, 15: 287-338.

[12] PELS J R, WOJTOWICZ M A, MOULIJN J A. Rank dependence of N₂O emission in fluidized-bed combustion of coal [J]. *Fuel*, 1993, 72 (3): 373-379.

[13] 吕俊复, 柯希玮, 蔡润夏, 等. 循环流化床燃烧条件下焦炭表面 NO_x 还原机理研究进展 [J]. *煤炭转化*, 2017, 41 (1): 1-12.

LYU Junfu, KE Xiwei, CAI Runxia, et al. Research progress on the kinetics of NO_x reduction over chars in fluidized bed combustion [J]. *Coal Conversion*, 2017, 41 (1): 1-12.

[14] 李竞岌, 张翼, 杨海瑞, 等. 煤中灰成分对 CO 还原 NO 反应影响的动力学研究 [J]. *煤炭学报*, 2016, 41 (10): 2448-2453.

LI Jingji, ZHANG Yi, YANG Hairui, et al. Study of the effect of ash composition in coal on the kinetic parameters of NO reduction reaction by CO [J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41 (10): 2448-2453.

[15] YANG X F, ZHAO B, ZHUO Y Q, et al. The investigation of SCR reaction on sulfated CaO [J]. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2012, 7 (1): 55-62.

[16] BUHRE B J P, ELLIOTT L K, SHENG C D, et al. Oxy-fuel combustion technology for coal-fired power generation [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2005, 31 (4): 283-307.

[17] JEONG S, LEE K S, KEEL S I, et al. Mechanisms of direct and in-direct sulfation of limestone [J]. *Fuel*, 2015, 161: 1-11.

[18] ANTHONY E J, GRANATSTEIN D. Sulfation phenomena in fluidized bed combustion systems [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2001, 27 (2): 215-236.

[19] 范红宇, 曹欣玉, 周俊虎, 等. 不同气氛下煤燃烧固硫化学反应机理研究进展 [J]. *煤炭学报*, 2003, 28 (1): 74-79.

FAN Hongyu, CAO Xinyu, ZHOU Junhu, et al. Development of sulfur capture mechanism during coal combustion process in different atmosphere [J]. *Journal of China Coal Society*, 2003, 28 (1): 74-79.

[20] LYNGFELT A, LECKNER B. Sulphur capture in fluidized bed boilers - the effect of reductive decomposition of CaSO₄ [J]. *Chemical Engineering Journal*, 1989, 40 (2): 59-69.

[21] ZHAO S, YOU C F Y. The effect of reducing components on the decomposition of desulfurization products [J]. *Fuel*, 2016, 181:

- 1238-1243.
- [22] MIAO Z, YANG H R, WU Y X, et al. Experimental studies on decomposing properties of desulfurization gypsum in a thermogravimetric analyzer and multiatmosphere fluidized beds[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2012, 51 (15) : 5419 - 5423.
- [23] MATTISSON T, LYNGFELT A. Reaction between sulfur dioxide and limestone under periodically changing oxidizing and reducing conditions effect of cycle time[J]. *Energy and Fuels*, 1998, 12(5) :905-912.
- [24] LYNGFELT A, LANGER V, STEENARI B M, et al. Calcium sulphide formation in fluidized bed boilers[J]. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 1995, 73(2) :228-233.
- [25] YANG R T, SHEN M S. Direct evidence for the existence of gaseous intermediates in the calcium sulfide-calcium sulfate reaction [J]. *AICHE Journal*, 1979, 25(3) :547-548.
- [26] HANSEN P F B, DAM - JOHANSEN K, ØSTERGAARD K. High-temperature reaction between sulphur dioxide and limestone; V. The effect of periodically changing oxidizing and reducing conditions [J]. *Chemical Engineering Science*, 1993, 48 (7) :1325-1341.
- [27] LI T J, ZHUO Y Q, ZHAO Y F, et al. Effect of sulfated CaO on NO reduction by NH₃ in the presence of excess oxygen[J]. *Energy and Fuels*, 2009, 23 :2025-2030.
- [28] 侯祥松, 王进伟, 张海, 等. 石灰石脱硫反应对喷氨脱硝反应影响的实验研究[J]. *热能动力工程*, 2007, 22(6) :669-672.
HOU Xiangsong, WANG Jinwei, ZHANG Hai, et al. An experimental study of the effect of limestone desulfurization reaction on ammonia-injected denitrification reaction [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power*, 2007, 22(6) :669-672.
- [29] FU S L, SONG Q, YAO Q. Mechanism study on the adsorption and reactions of NH₃, NO, and O₂ on the CaO surface in the SNCR deNO_x process [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 285 :137-143.
- [30] FU S L, SONG Q, TANG J S, 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.
- [31] FU S L, SONG Q, YAO Q. Study on the catalysis of CaCO₃ in the SNCR deNO_x process for cement kilns [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 262 :9-17.
- [32] FU S L, SONG Q, YAO Q. Experimental and kinetic study on the influence of CaO on the N₂O+NH₃+O₂ system [J]. *Energy and Fuels*, 2015, 29(3) :1905-1912.
- [33] ZIJLMA G J, JENSEN A D, JOHNSSON J E, et al. NH₃ oxidation catalysed by calcined limestone: A kinetic study [J]. *Fuel*, 2002, 81 :1871-1881.
- [34] ZIJLMA G J, JENSEN A, JOHNSSON J E, et al. The influence of H₂O and CO₂ on the reactivity of limestone for the oxidation of NH₃ [J]. *Fuel*, 2000, 79 :1449-1454.
- [35] SHIMIZU T, HASEGAWA M, INAGAKI M. Effect of water vapor on reaction rates of limestone-catalyzed NH₃ oxidation and reduction of N₂O under fluidized bed combustion conditions [J]. *Energy and Fuels*, 2000, 14 :104-111.
- [36] YANG X F, ZHAO B, ZHUO Y Q, et al. Drifts study of ammonia activation over CaO and sulfated CaO for NO Reduction by NH₃ [J]. *Environmental Science and Technology*, 2011, 45 : 1147 - 1151.
- [37] YANG X F, ZHAO B, ZHUO Y Q, et al. Effects of water vapor, CO₂ and SO₂ on the NO reduction by NH₃ over sulfated CaO [J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2011, 28(8) :1785-1790.
- [38] SCHAFFER S, BONN B. Hydrolysis of HCN as an important step in nitrogen oxide formation in fluidised combustion. Part II: heterogeneous reactions involving limestone [J]. *Fuel*, 2002, 81 :1641-1646.
- [39] JENSEN A, JOHNSSON J E, JOHANSEN K D. Catalytic and gas-solid reactions involving HCN over limestone [J]. *AICHE Journal*, 1997, 43(11) :3070-3084.
- [40] SHIMIZU T, ISHIZU K, KOBAYASHI S, et al. Hydrolysis and oxidation of HCN over limestone under fluidized bed combustion conditions [J]. *Energy and Fuels*, 1993, 7 :645-647.
- [41] WANG C A, DU Y B, CHE D F. Investigation on the NO reduction with coal char and high concentration CO during oxy-fuel combustion [J]. *Energy and Fuels*, 2012, 26 (12) : 7367 - 7377.
- [42] ACKE F, PANAS I, STROMBERG D. Study of the reduction and reoxidation of a CaO surface [J]. *J. Phys. Chem. B*, 1997, 101 (33) :6484-6490.
- [43] JOHANSEN K D, HANSEN P F B, RASMUSSEN S. Catalytic reduction of nitric oxide by carbon monoxide over calcined limestone: Reversible deactivation in the presence of carbon dioxide [J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 1995, 5 :283-304.
- [44] HANSEN P F B, JOHANSEN K D, JOHANSEN J E, et al. Catalytic reduction of NO and N₂O on limestone during sulfur capture under fluidized bed combustion conditions [J]. *Chemical Engineering Science*, 1992, 47(9/10/11) :2419-2424.
- [45] TSUJIMURA M, FURUSAWA T, KUNII D. Catalytic reduction of nitric oxide by hydrogen over calcined limestone [J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 1983, 16 :524-526.
- [46] XU W, TONG H L, CHEN C H, et al. Catalytic reduction of nitric oxide by methane over CaO catalyst [J]. *Korean J. Chem. Eng.*, 2008, 25(1) :53-58.
- [47] FLIATOURA K D, VERYKIOS X E, Costa C N, et al. Selective catalytic reduction of nitric oxide by methane in the presence of oxygen over CaO catalyst [J]. *Journal of Catalysis*, 1999, 183 : 323-335.
- [48] WU L N, WU Q, HU X Y, et al. Decomposition and reduction of N₂O on CaS (100) surface: A theoretical account [J]. *Surface Science*, 2015, 632 :83-87.
- [49] 周浩生, 陆继东, 周琥. 燃煤流化床加入氧化钙的氮转化机理 [J]. *工程热物理学报*, 2000, 21(5) :647-651.
ZHOU Haosheng, LU Jidong, ZHOU Hu. Nitrogen conversion in fluidized bed combustion of coal with limestone addition [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2000, 21(5) :647-651.
- [50] CRUZ-HERNÁNDEZ A, ALCÁNTAR-VÁZQUEZ B, ARENAS J, et al. Structural and microstructural analysis of different CaO-NiO composites and their application as CO₂ or CO-O₂ captors

- [J]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2016, 119 (2):445-455.
- [51] JOHANSEN K D, AMAND L E, LECKNER B. Influence of SO₂ on the NO/N₂O chemistry in fluidized bed combustion; 2. Interpretation of full-scale observations based on laboratory experiments[J]. *Fuel*, 1993, 72(4):565-571.
- [52] ZHAO Z B, LI W, QIU J S, et al. Influence of Na and Ca on the emission of NO_x during coal combustion[J]. *Fuel*, 2006, 85(5/6):601-606.
- [53] HAYHURST A N, LAWRENCE A D. The effect of solid CaO on the production of NO_x and N₂O in fluidized bed combustors; Studies using pyridine as a prototypical nitrogenous fuel[J]. *Combustion and Flame*, 1996, 105(4):511-527.
- [54] TARELHO L A C, MATOS M A A, PEREIRA F J M A. Axial and radial CO concentration profiles in an atmospheric bubbling FB combustor[J]. *Fuel*, 2005, 84(9):1128-1135.
- [55] STEWART M C, SYMONDS R T, MANOVIC V, et al. Effects of steam on the sulfation of limestone and NO_x formation in an air and oxy-fired pilot-scale circulating fluidized bed combustor[J]. *Fuel*, 2012, 92(1):107-115.
- [56] DONAT F, FLORIN N H, ANTHONY E J, et al. Influence of high-temperature steam on the reactivity of CaO sorbent for CO₂ capture[J]. *Environmental Science and Technology*, 2012, 46(2):1262-1269.
- [57] LI Z S, LIU Y, CAI N S. Understanding the enhancement effect of high-temperature steam on the carbonation reaction of CaO with CO₂[J]. *Fuel*, 2014, 127:88-93.
- [58] MANOVIC V, ANTHONY E J. Carbonation of CaO-based sorbents enhanced by steam addition[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2010, 49:9105-9110.
- [59] STEWART M C, MANOVIC V, ANTHONY E J, et al. Enhancement of indirect sulphation of limestone by steam addition[J]. *Environmental Science and Technology*, 2010, 44:8781-8786.
- [60] BORGWARDT R H. Calcium oxide sintering in atmospheres containing water and carbon dioxide[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1989, 28:493-500.
- [61] SHIMIZU T, KARAHASHI E, YAMAGUCHI T, et al. Decomposition of NH₃ over calcined and uncalcined limestone under fluidized bed combustion conditions[J]. *Energy and Fuels*, 1995, 9:962-965.
- [62] 段伦博, 姜中孝, 潘玄, 等. Oxy-CFB 燃烧及污染物排放特性[J]. *工程热物理学报*, 2013, 34(8):1574-1577.
- DUAN Lunbo, JIANG Zhongxiao, PAN Xuan, et al. Coal combustion characteristics from an Oxy-CFB combustor with flue gas recycle[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2013, 34(8):1574-1577.
- [63] KILL S, BHATIA S K, JOHANSON K D. Modeling of catalytic oxidation of NH₃ and reduction of NO on limestone during sulphur capture[J]. *Chemical Engineering Science*, 1996, 51(4):587-601.
- [64] SHIMIZU T, SATOH M, FUJIKAWA T, et al. Simultaneous reduction of SO₂, NO_x, and N₂O emissions from a two-stage bubbling fluidized bed combustor[J]. *Energy and Fuels*, 2000, 14:862-868.
- [65] OUYANG Z Q, ZHU J G, LYU Q G, et al. The effect of limestone on SO₂ and NO_x emissions of pulverized coal combustion preheated by circulating fluidized bed[J]. *Fuel*, 2014, 120:116-121.
- [66] LI J J, ZHANG H, YANG H R, et al. The theory and practice of NO_x emission control for circulating fluidized bed boilers based on the re-specification of the fluidization state[J]. *Fuel Processing Technology*, 2016, 150:88-93.
- [67] CAI R X, KE X W, LYU J F, et al. Progress of circulating fluidized bed combustion technology in China: A review[J]. *Clean Energy*, 2017, 1(1):36-49.
- [68] 蔡润夏, 柯希玮, 葛荣存, 等. 循环流化床超细石灰石炉内脱硫研究[J]. *中国电机工程学报*, 2017, 37(10):1-7.
- CAI Runxia, KE Xiwei, GE Rongcun, et al. The in-situ desulfurization with ultra-fine limestone for circulating fluidized bed boilers[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2017, 37(10):1-7.