循环流化床锅炉炉内原位催化脱硝技术研究及应用

陈千惠1,齐文义1,郝代军1,李小苗1,黄延召1,孟学峰1,邓向军1

(1.中石化炼化工程(集团)股份有限公司洛阳技术研发中心,洛阳市 471000)

摘要:循环流化床锅炉烟气 NO_x 污染控制多采用选择性非催化还原技术(selective non-catalytic reduction, SNCR)、选择性催化还原技术(selective catalytic reduction, SCR)、低温氧化技术(Low Temperature Oxidation, LoTOx)或联合技术以实现烟气污染物的达标排放,繁杂的设备与剂耗为生产运行带来了更高的成本压力。为进一步控制循环流化床锅炉脱硝成本,本研究根据炉内含氮化合物形态演变机制,制备了循环流化床锅炉炉内原位脱硝催化剂,并在实验室固定床、燃煤 CFB 锅炉中型反应器及工业锅炉上开展了的催化剂应用性能评价。固定床评价条件下能够实现 99%的 NO 脱除率;燃煤 CFB 中型燃烧器条件下,脱硝率为 63.1%~78.1%,且具有优异的抗烧结性能;工业锅炉应用结果表明,投加炉料质量比 5%的脱硝催化剂时,炉内 NO_x 浓度能够降低 60%以上,并有效提高燃料效率。炉内原位脱硝催化剂的制备与应用,能够有效降低后续脱硝单元负荷,为循环流化床锅炉烟气污染控制提供了更具经济性和实用性的技术选项。

关键词:循环流化床锅炉, NOx, 炉内原位脱硝,催化剂

中图分类号: TQ426 文献标志码: A

Development and Application of In-situ Catalytic Denitrification Technology for Circulating Fluidized Bed Boilers

CHEN Qian-hui¹, QI Wen-yi¹, HAO Dai-jun¹, Li Xiao-miao¹, HUANG Yan-zhao¹, MENG Xue-feng¹, DENG Xiang-jun¹

(1.SEG Luoyang R&D Center of Technology, Luoyang 471000, China)

Abstract: SNCR, SCR, LoTOx or the combined technologies were commonly used in circulating fluidized bed(CFB) boiler to control the NO_x emission for meeting the policy requirements. Nevertheless, introduction of those complicated equipments would bring extra expensive costs for production. In order to reduce the denitrification cost of CFB boiler systems, in-situ denitrification catalysts were designed and prepared based on the mechanism of the formation evolution of nitrogen compounds in CFB furnace. Denitration activity of the catalysts were measured within laboratory and industrial experiments. Denitration activity of the catalyst reached about 99% in fixed bed reactor condition, 63.1%~78.1% in medium scale CFB combustor, and the anti-sintering of the catalyst was also proved excellent during the experiments. In the industrial application, the NO_x concentration in the exhaust gas decreased more than 60% by 5 wt% addition of the catalysts to the bed material, meanwhile leading a higher fuel efficiency of the conbustion process. Development of the in-situ denitrification technology provides not only higher operation flexibility of the CFB boiler system, but also an alternative economical and practical option for its denitration process.

Keywords: circulating fluidized bed boiler; NO_x;in-situ catalytic denitration; catalyst

收稿日期:XXXX-XX-XX 责任编辑:

基金项目:中国石油化工股份有限公司科技开发合同项目(NO.318015-6)

作者简介: 陈千惠(1992一),女,河南洛阳人,工程师,主要研究方向为工业烟气处理技术开发。E-mail: <u>chenqh.segr@sinopec.com</u> 通讯作者: 齐文义(1964一),男,河南南阳人,教授级高工,主要研究方向为工业烟气处理技术开发。E-mail: qiwenyi.segr@sinopec.com

0 引言

循环流化床(CFB)锅炉技术是一项清洁燃煤技术,因其良好的燃料适应性、运行灵活性和污染控制经济性等特点,正逐步成为主流燃煤发电技术 $[\cdot]$ 。不过,在实际生产应用过程中,CFB 锅炉运行仍受到烟气氮氧化物(NO_x)等污染物排放限制。

燃料煤中氮含量约为 $0.5\%\sim3\%^{[2]}$ 。CFB 锅炉烟气中的 NO_x 主要来自燃料中的含氮物质,其中,NO 约占全部 NO_x 污染物的 90%以上, NO_2 约占 $5\%\sim10\%$,还有约 1%的 N_2O 。燃料煤进入 CFB 锅炉后,含氮化合物在高温环境中迅速转化为 NH_3 、HCN 等小分子化合物,进而与气相中的 O、OH 等自由基反应,经历 NH_2 、NH、NCO 等中间态,最终被氧化为 NO 和 N_2 等产物 [3] 。此外,在 CFB 锅炉的还原燃烧区内,循环物料表面富集的 FeO_x 、CaO 等金属氧化物会对 NO_x 转化产生影响,床料表面部分金属氧化物的催化作用也会促使 NO_x 被 NH_3 、HCN、CO 和半焦等还原性物质还原为 N_2 [4]。CFB 锅炉烟气中 NO_x 含量是上述氧化与还原过程共同作用的结果,为 NO_x 生成量和还原量相减得到的净值。

对于燃用中低挥发分煤种的 CFB 锅炉而言,在床温和过剩空气系数控制得当的情况下,烟气 NO_x 排放量一般可控制在 200 mg·Nm⁻³ 左右。但随着锅炉的大型化和煤种品质的差异化,CFB 锅炉实际运行过程中不可避免存在气固混合不均匀的情况,导致局部氧化气氛强,产生热点,使得烟气的 NO_x 浓度远远超出设计值。为满足不断收紧的环保要求,CFB 锅炉脱硝流程不断延长,CFB 锅炉低成本污染物控制优势日渐削弱。当前,控制 CFB 锅炉烟气 NO_x 排放的技术思路主要分为两类:一是通过调整配风、优化进料等方式对锅炉进行流态重构、优化燃烧工艺,从源头抑制 NO_x 生成^[5];二是在锅炉系统中适当的温度窗口区域设置选择性非催化还原法(SNCR)、选择性催化还原法(SCR)和低温选择性氧化法(LoTO_x)等烟气脱硝单元,对已生成的 NO_x 进行脱除^[6]。不过,上述两类措施均会引起投资成本和系统复杂性的升高。

本研究基于 CFB 锅炉内 NO_x 氧化-还原反应机理及循环物料特性,制备了一种原位脱硝催化剂,通过燃料加料系统、石灰石加料系统或专用加料系统将催化剂投加入循环流化床锅炉密相床层中,催化剂可随床料在系统内循环,主要作用有二,一是提高炉内还原性物质与 NO_x 的反应速率,强化 NO_x 的还原过程,在锅炉燃烧室内原位地将更多 NO_x 还原为 N₂,实现 NO_x 的炉内原位脱除;二是抑制 NH₃和 HCN 中间物种向 NO_x转化,降低锅炉 NO_x的原始排放量。主要反应式如式(1)和式(2)所示。该技术实施性好,操作弹性大,相较于传统催化脱硝技术而言,无需引入额外还原剂和脱硝设备,且无二次污染生成。

 $NO + CO/NH₃/HCN \rightarrow N₂ + CO₂$ (1)

 $NO + C \rightarrow N_2 + CO_2 \tag{2}$

1 催化剂的制备与评价

1.1 脱硝催化剂的制备

脱硝催化剂制备采用溶胶-凝胶法。称取 60g 活性黏土和 30g 飞灰作为载体于烧杯中,并添加 10g 扩孔剂混合均匀,随后边搅拌边加入 100 mL Fe、60 mL Cu 和 25 mL Co 三种活性金属盐溶液,金属盐溶液摩尔浓度均为 2 mol/L,持续搅拌 6 h,继而加入稀盐酸溶液进行酸化处理并继续搅拌 6h,随后经挤条成型、烘干、煅烧后,研磨至 80~350 μm 微球,制得脱硝催化剂。

1.2 脱硝催化剂的评价方法

为充分考查 CFB 锅炉操作条件、锅炉床料、锅炉运行情况与原位脱硝催化剂脱硝活性和稳定性的交互 影响,本研究先后开展了固定床反应器小试评价、CFB 锅炉中试试验以及工业试验等不同规模的试验研究。

由于 CFB 锅炉烟气中 NO_x 主要以 NO 为主,还原性物质主要以 CO 为主,因此小试评价过程采用 NO 作为典型污染物,用 CO 作为典型还原剂开展催化剂脱硝活性评价。催化剂小试评价装置(图 1)操作条件参考 CFB 锅炉实际工况设定,具体地,反应器入口通入含 NO 和 N₂、O₂、CO 混合气,气体浓度分别为 N₂:O₂:CO=96:3:1,其中 NO 初始浓度 600 mg·m⁻³。CFB 锅炉炉膛温度一般为 800 \mathbb{C} ~900 \mathbb{C} ,为了更加全面的模拟燃料量变化和风量调控等因素造成的床温波动,研究过程中将反应温度范围拓宽至 750 \mathbb{C} ~925 \mathbb{C} 。试验过程中,称取 1g 催化剂和石英砂(稀释剂)的混合物用于催化剂活性评价,控制总气流量为 100 mL·min⁻¹,并程控升温至预设温度进行催化剂活性评价,反应器进出口 NO 污染物浓度采用烟气分析仪检

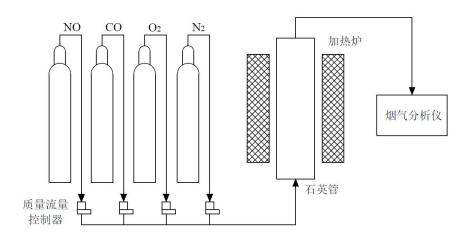


图 1 固定床反应器试验装置示意图

Fig.1 The schematic diagram of fixed bed reactor

在燃煤 CFB 锅炉中型试验装置(图 2)上开展进一步研究。试验以黄沙作为床料,催化剂投加量为总床料量的 5 wt%。利用电加热辅助设施对反应器进行加热,当床温升至 650 °C,将燃料煤通过螺旋加料器给入,进煤量为 1 kg·h⁻¹ 直至床层温度稳定在 850 °C。试验过程通过调整总风量和配风的方式,匹配不同的一次风率和燃烧器出口过剩氧量,考查催化剂在不同工试验况下的脱硝性能。

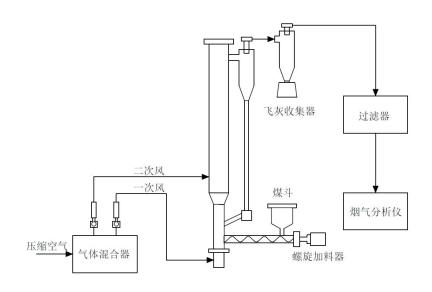


图 2 CFB 锅炉中试装置示意图

Fig.2 The schematic diagram of CFB combustor

工业应用试验在中石化某企业 220 t·h·¹ CFB 锅炉上开展。该锅炉主要燃料为煤、高硫焦和少量瓦斯废气,锅炉平均床温约为 900℃。脱硝催化剂通过飞灰循环系统管线加注至炉膛内部,催化剂的投加量为总床料的 5 wt%左右,考查不同运行周期下,脱硝催化剂对锅炉烟气中 NO_x 脱除效果以及对锅炉生产运行状况的影响。

中型试验和工业应用试验所用燃料煤性质如表 1 所示。

表 1 燃料煤元素分析和工业分析

Table.1 Ultinate and proximato analyses of coal

C_{ar}	H_{ar}	S_{ar}	N_{ar}	O_{ar}	M_{ad}	\mathbf{A}_{ad}	V_{ad}	$FC_{ad} \\$	(MJ·kg ⁻¹)
48.68	2.78	0.52	0.86	2.33	6.79	31.53	28.62	48.37	21.85

1.3 检测与表征方法

试验过程中,烟气 NO 浓度由采用烟气采样分析仪(Testo 350)检测;催化剂和床料化学成分测试采用 X 射线荧光光谱仪(LAB CENTER XRF-1800)表征,工作电压为 40 kV;催化剂表面形貌采用扫描电镜(Hitachi S-3400N)表征,工作电压为 30 kV;孔容和比表面积采用全自动比表面积及孔隙度分析仪(micromeritics ASAP 2020)表征;催化剂磨损指数测试参考美国材料与试验协会《ASTM D4058-96(2020)催化剂和催化剂载体的磨损和磨损的标准试验方法》,采用磨损指数分析仪(沈阳科汇 MS-D)测试;催化剂粒度分布测定借鉴《NB/SH/T 0951-2017 催化裂化催化剂粒度分布的测定 激光散射法》,采用激光粒度分析仪(Bechman Coulter LS13320)进行分析检测。

2 结果与讨论

2.1 催化剂脱硝性能评价

在小型固定床评价装置上考查反应温度、催化剂填装量和循环灰等床料对催化剂脱硝活性的影响。脱硝催化剂和床料的化学组成如表 2 所示。

表 2 催化剂和床料组分分析

Table.2 The chemical composition of catalyst and bed material

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	CaO	TiO ₂	СоО	MgO	P_2O_5	Na ₂ O
催化剂	20.1	34.7	16.5	9.6	5.6	3.4	3.5	1.7	2.2	1.27
飞灰	46.4	33.9	3.0	0.0	7.9	1.1	0.0	0.9	0.2	0.3
炉渣	47.7	31.7	3.6	0.0	8.7	1.2	0.0	1.1	0.2	0.3
循环灰	45.0	31.6	3.5	0.0	9.9	1.0	0.0	1.2	0.2	0.3

脱硝催化剂含有丰富的活性组分并具有发达的孔隙结构,能够降低 NO 和 CO 的反应活化能,并为反应提供活性位点,从而提高反应速率,因此向床料中填装脱硝催化剂可显著提高 NO 脱除率(图 3)。另外,NO 与 CO 反应为吸热反应,升高反应温度同样有利于加快反应速率,一定范围内 NO 脱除率随反应温度提高而升高。但是由于催化剂活性位点有限,随着反应温度持续升高,催化剂表面的 NO、CO 吸附与 N_2 、 CO_2 产物脱附过程达到动态平衡,NO 脱除率随之达到最高,反应转化率对温度提升不再敏感。如需进一步提高 NO 脱除率,则需要进一步增加催化剂填装量以提供更多活性反应位点,不过在实际应用过程中,随之带来的成本压力也应纳入考量。

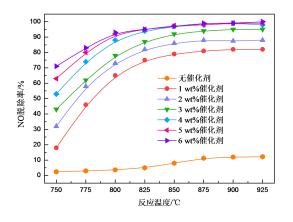


图 3 催化剂填装量对 NO 脱除率的影响

Fig.3 Influence of catalyst content on denitration efficiency

在 CFB 锅炉实际运行过程中,系统内存在大量的飞灰、循环灰和炉渣等固体物料,这些床料均为多孔结构,且均含有少量 Fe、Mg、Ti 及微量 Ga、Cr、Zr等活性金属组分,因此在合适的反应温度下,三者均表现出一定的脱硝性能(图 4)^[7]。试验结果证实,无催化剂添加的情况下,在 750~825℃区间内,床料的脱硝性能随反应温度变化较小,而在 825~925℃区间内,床料对 NO 脱除率的影响较为明显,并且相较而言,飞灰与循环灰比炉渣拥有更加发达的孔隙结构,因而表现出更好的脱硝反应活性^[8]。另外,不同床料的添加均会对脱硝催化剂的反应活性起到促进作用。与单独添加床料结果类似,循环灰对原位脱硝剂有着最好的协同强化效果,飞灰和炉渣相对较弱,但各类床料的存在对反应系统氧化还原气氛的调节,将促进NO 在原位脱硝剂上的还原过程。在实际 CFB 锅炉系统中,虽然装置不同位置的飞灰、循环灰和炉渣分布比例存在差异,但床料的存在对原位脱硝剂的应用整体会产生较为积极的影响。

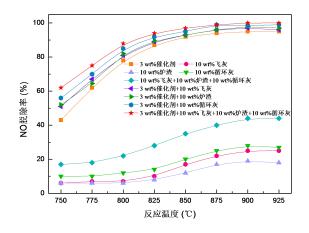


图 4 床料对 NO 脱除率的影响

Fig.4 Influence of bed material on denitration efficiency

2.2 中试规模催化剂性能评价

CFB 锅炉烟气中 NO_x 浓度与一次风率和过剩氧量等参数息息相关(表 3)。在 CFB 锅炉正常燃烧工况下,烟气中 NO_x 浓度与一次风率和过剩氧量均成正比,向 CFB 锅炉添加脱硝催化剂后,烟气 NO_x 浓度随一次风率及过剩氧量的变化趋势与常规运行规律类似。更低的一次风率除了有助于抑制密相床层 NO_x 的生成外,还会在还原燃烧区域内生成更高浓度的 CO,进而促进 CO 与 NO_x 的脱硝反应[9]。更低的过剩氧量同样能够提升燃烧室中 CO 的浓度,增强还原气氛,从而为原位脱硝剂提供更为理想的工作环境。此外,由于过剩氧量的调节能够对整体炉膛内 CO 浓度起到直接调节作用,所以相较而言,过剩氧量对催化剂脱硝率的影响甚至高于一次风率。

试验进一步检测了燃烧产生飞灰中的含碳量,以判断脱硝催化剂对燃煤效率的影响。试验过程中,维持各参数条件不变,向中型 CFB 锅炉试验装置添加催化剂后,飞灰含碳量表现出 2%~3%的下降。这是由于催化剂中的含铁化合物具备一定载氧性能,燃烧过程中随着催化剂的移动与 Fe 元素价态变换,其在炉膛不同位置与氧元素发生结合与释放,对 CFB 锅炉燃烧过程中的含氧基团分布起到一定调控作用,优化燃料与氧原子的接触和反应效率,进而促进燃料燃烧[10-11]。

			表 3 中型	以试验条件和结	果		
		Table.3	The condi	tions and result	ts of pilot test		
	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4	工况 5	工况 6	I
催化剂比例/wt%	0	0	0	0	5	5	

	工况 1	工况 2	工况 3	工况 4	工况 5	工况 6	工况 7	工况 8
催化剂比例/wt%	0	0	0	0	5	5	5	5
燃料煤/(kg·h ⁻¹)	1	1	1	1	1	1	1	1
一次风率/%	70	60	70	60	70	60	70	60
过剩氧量/%	6	6	3	3	6	6	3	3
温度/℃	850	850	850	850	850	850	850	850
NO _x 浓度/(mg·m ⁻³)	245.5	228.8	190.6	178.6	90.5	75.6	47.7	39.2

NO _x 脱除率/%	_	_	_	_	63.1	67.0	74.5	78.1
飞灰含碳量/%	13.5	13.4	13.7	14.0	11.2	11.0	11.5	11.4

CFB 锅炉内部为高温高尘环境,并且燃料燃烧过程会产生大量水蒸气,这些环境因素对脱硝催化剂的稳定性提出了更为苛刻的要求。对反应前的新鲜催化剂和反应 72 小时后的催化剂的表面形貌和粒径分布、磨损指数等一系列物理性质分析表征(图 5、表 4),证实了反应前后催化剂的表面形态和各项物性指标无明显差异,说明催化剂的抗烧结与抗磨损性能较为理想,CFB 锅炉苛刻的燃烧环境基本不会对催化剂物理性能造成负面影响。

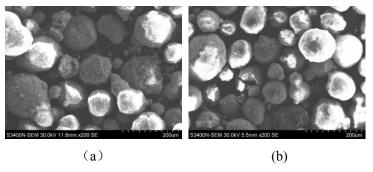


图 5 脱硝催化剂表面形态 (a.反应前; b.反应后)

Fig.5 Surface morphology of denitration catalysts (a.before reaction; b.after reaction)

表 4 脱硝催化剂物理性质

Table.4	Physical Properties of denitration catalysts
	反应前催化剂

指标	反应前催化剂	反应后催化剂
堆积密度/(kg·m ⁻³)	1280	1276
孔容/(mL·g-¹)	0.14	0.13
比表面积/(m²·g-1)	68	65
磨损指数/(%·h-1)	1.43	1.47
粒度分布/V%		
0~80 μm	8.8	8.9
80~350 μm	83.8	84.0
350~500 μm	7.0	6.8

2.3 炉内原位催化脱硝工业试验

脱硝催化剂的工业规模试验在中石化下属某企业 220 t·h·l CFB 锅炉设备中开展,该 CFB 锅炉系统目前的脱硝手段主要采用炉内 SNCR 联合炉外 LoTO_x 技术。由于锅炉自身脱硝压力大,常规运行过程中 LoTO_x 系统需要长期满负荷运行,仅通过调节 SNCR 单元喷氨量以达到外排烟气 NO_x 浓度低于 50 mg·m·³ 的排放标准,不但影响装置操作灵活性,同时也带来更高的脱硝成本。因此,炉内原位催化脱硝工业试验的开展不但为该企业 CFB 锅炉系统运行提供了新的技术思路,有效缓解现有脱硝单元操作负荷,同时也提供了降低污染排放控制成本的可能性。

脱硝催化剂工业应用试验期间,锅炉进煤量约为 20 t/h。试验分为空白标定(10 天)、催化剂快速加注(5 天)和催化剂稳定加注(45 天)三个阶段,期间持续监测 NOx 浓度变化情况(图 6)。空白试验期间重点关注锅炉原始运行情况,未向炉内添加脱硝剂,该阶段锅炉烟气中 NO_x 原始排放浓度约为 240 mg·m³。快速加注阶段,利用飞灰循环管线向炉内加注催化剂,催化剂加注速率为 30 kg/h。随着床料中催化剂含量逐渐增加,烟气中 NO_x 浓度快速下降,当催化剂藏量达到床料的 5 wt%后进入稳定加注阶段。本催化剂不考虑再生性,因此在稳定加注阶段,催化剂的加注量约等于催化剂跑损量,加注速率约为 4 kg/h,该阶段 NO_x 浓度保持在 90±20 mg·m³,NO_x 脱除率最高可达到 70%以上。停止加注催化剂后,炉内 NO_x

逐步上升。试验期间,锅炉各项运行参数正常,由于炉内 NO_x浓度的降低,后部 SNCR 脱硝单元平均负荷减少约 83.3%,LoTO_x 脱硝单元平均负荷减少约 28%。经分析检测,试验前后 CFB 锅炉飞灰含碳量均值分别为 13.02%和 11.47%,验证了生产规模下,脱硝催化剂仍能够对锅炉燃烧效率起到良好的提升效。

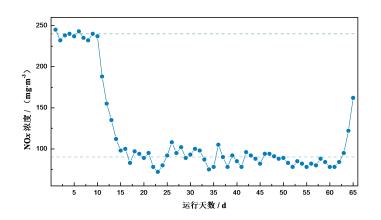


图 6 CFB 炉内 NOx浓度变化情况

Fig.6 NO_x concentration in CFB boiler

3 结论

基于强化 CFB 锅炉炉内氧化还原过程的技术原理,本研究制备了一种 CFB 锅炉炉内原位脱硝催化剂,促进炉内 CO 与 NO_x 的反应,实现了炉内原位催化还原,有效降低烟气 NO_x 排放。

- (1) 在小型固定床评价条件下,更多的催化剂填装量有利于脱硝率的提升,脱硝剂与炉内各类床料具有良好的协同作用,能够实现接近 100%的 NO 脱除率。
- (2)锅炉操作条件会对脱硝效果起到重要影响,中试结果表明,更低的一次风率和过剩氧量有利于脱硝率的提升。
- (3) 工业规模试验验证了脱硝剂的可靠性和稳定性,仅通过 5 wt%的催化剂添加,锅炉烟气 NOx 浓度即可降低 60%以上,极大降低后续脱硝单元负荷。此外,中试研究和工业规模试验均证实了脱硝剂的添加有助于调控炉内含氧基团分布,能够有效促进煤的燃尽,提高燃料效率。

总体来说,本研究制备的 CFB 锅炉原位脱硝剂脱硝性能良好、理化性质稳定,炉内原位脱硝技术的开发对 CFB 锅炉系统污染排放控制大有助益,为生产过程灵活调控提供了更大空间的同时,也为 CFB 锅炉脱硝技术研究提供良好的技术启发。

参考文献(References):

- [1] 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.
- LV Junfu, ZHOU Tuo, ZHANG Yang, et al. Prospect of the circulating fluidized bed boiler technology for the goal of carbon neutral-zation[J]. Journal of Chinese Society of Power Engineering, 2022, 42(11):1005-1012.
- [2] 李竞岌、杨海瑞、吕俊复、等。节能型循环流化床锅炉低氮氧化物排放的分析[J]. 燃烧科学与技术、2013、19(4):6.
- LI Jingji, YANG Hairui, LV Junfu, et al. Low NOx emission characteristic of low energy consumption CFB boilers[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2013, 19(4):6.
- [3] 高明明, 郭炯楠, 于浩洋, 等. 适应深度调峰的循环流化床 NOx 排放建模[J]. 洁净煤技术, 2023, 29(6):24-31.
- GAO Mingming, GUO Jiongnan, YU Haoyang, et al. Modeling of nitrogen oxide emission in circulating fluidized bed for deep peak regulation[J]. Clean Coal Technology, 2023,29(6):24-31.
- [4] 柯希玮, 蒋苓, 吕俊复, 等. 循环流化床燃烧低污染排放技术研究展望[J]. 中国工程科学, 2021, 23(3):9.
- KE Xiwei, JIANG Ling, LV Junfu, et al. Prospects for the low pollutant emission control of circulating fluidized bed combustion technology[J]. Strategic Study of CAE, 2021, 23(3):9.

[5] 王超, 宋国良, 吕清刚. 循环流化床超低 NOx 与 SO₂排放技术研究进展[J]. 洁净煤技术, 2021,27(4):17-25.

WANG Chao, SONG Guoliang, LV Qinggang. Research progress on ultra-low NOx and SO_{2 emission} control technology for CFB boilers[J]. Clean Coal Technology, 2021,27(4):17-25.

[6] 周海成, 高志芳, 龙红明, 等. 烧结烟气中 NOx治理技术及发展趋势[J]. 洁净煤技术, 2021,27(5):77-88.

ZHOU Haicheng, GAO Zhifang, LONG Hongming, et al. Governance technology and development trend of NOx in sintering[J]. Clean Coal Technology, 2021,27(5):77-88.

[7] 王旭东,周腾腾,赵俊博,等.飞灰负载 Cr-Cu-Mn 催化剂的中低温 SCR 脱硝性能及其机制[J]. 能源环境保护, 2022, 36(6):61-69.

WANG Xudong, ZHOU Tengteng, ZHAO Junpeng, et al. Performance and mechanism of fly ash supported Cr-Cu-Mn catalyst for SCR denitrification at medium and low temperatures[J]. Energy Environmental Protection, 2022,36(6):61-69.

[8] 罗光前, 赖言涛, 邹仁杰, 等. 以飞灰为载体的低温 SCR 成型催化剂的性能研究[J]. 工程热物理学报, 2023,44(02):558-565.

LUO Guangqian, LAI Yantao, ZHOU Renjie, et al. Study on Performance of Low temperature SCR with Fly ash Molding Catalyst[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2023,44(02):558-565.

[9] 李竞岌. 循环流化床锅炉氮氧化物生成机理的实验与模型研究[D]. 清华大学, 2016.

LI Jingji. Experimental and modeling study on NOx generation mechanism in circulating fluidized bed boiler[D]. Tsinghua University, 2016.

[10] Lind, Fredrik Corcoran, Angelica Thunman, Henrik. Validation of the oxygen buffering ability of bed materials used for OCAC in a large scale CFB boiler[J]. Powder Technology: An International Journal on the Science and Technology of Wet and Dry Particulate Systems, 2017, 316462-468.

[11] 杜寒. 以天然铁矿石为床料的氧载体辅助燃烧过程研究[D]. 湖北:华中科技大学, 2021.

DU Han. Study on oxygen carrier aided combustion process with natural iron ore as bed material[D]. Huazhong University of Science & Technology, 2021.