

文章编号:1005-6548(2023)06-0467-11  
DOI:10.13357/j.dlxb.2023.050

中图分类号:TK16;TM621

文献标识码:A

学科分类号:47040

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## CFB中基于赤泥催化的 $N_2O/NO_x/SO_2$ 协同降低技术路线

苗苗,王彤,李超然,周托,张曼,杨海瑞

(清华大学能源与动力工程系,电力系统及发电设备控制和仿真国家重点实验室,北京100084)

**摘要:**随着污染物排放标准越发严格,为进一步发挥循环流化床污染物控制成本低的优势,需要明晰各个运行参数和因素对 $N_2O/NO_x/SO_2$ 排放的影响规律,挖掘 $N_2O/NO_x/SO_2$ 协同超低排放的可能性。基于“十四五”规划的要求和 $N_2O/NO_x/SO_2$ 的研究现状,初步形成了一条或实现 $N_2O/NO_x/SO_2$ 协同降低的技术路线:在保证燃烧效率的前提下,选择合适的床料(如赤泥)在炉内通过催化或反应脱除 $N_2O$ ,通过平衡赤泥中的铝铁比例,实现 $N_2O$ 和 $NO_x$ 的双低排放,同时由于赤泥良好的吸附能力和较强的碱性,可进一步实现 $SO_2$ 的脱除。如必要,通过流态重构或超细石灰石等将剩余的 $NO_x$ 和 $SO_2$ 降至合理水平,或通过SNCR和脱硫塔分别处理剩余的 $NO_x$ 和 $SO_2$ ,使其达到排放标准,从而实现 $N_2O/NO_x/SO_2$ 的协同超低排放。

**关键词:**循环流化床;赤泥; $N_2O$ ; $NO_x$ ; $SO_2$

### Collaborative Reduction Technology Route of $N_2O/NO_x/SO_2$ Based on Red Mud Catalysis in CFB

MIAO Miao, WANG Tong, LI Chaoran, ZHOU Tuo, ZHANG Man, YANG Hairui

(State Key Laboratory of Power System and Generation Equipment, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract:** With the increasingly strict emission standards for pollutants, to further leverage the low-cost advantage of circulating fluidized bed (CFB) pollutant control, it is necessary to clarify the impact of various operating parameters and factors on  $N_2O/NO_x/SO_2$  emissions, and explore the possibility of  $N_2O/NO_x/SO_2$  synergistic ultra-low emissions. Based on the requirements of the “14th Five Year Plan” and the research status of  $N_2O/NO_x/SO_2$ , a technology roadmap that may realize the coordinated reduction of  $N_2O/NO_x/SO_2$  has been preliminarily formed: under the premise of ensuring the combustion efficiency, select appropriate bed materials (such as red mud) to remove  $N_2O$  in the furnace through catalysis or reaction, and achieve dual low emissions

\* 收稿日期:2023-11-20

基金项目:国家自然科学基金面上资助项目(52276124)。

作者简介:苗苗(1995—),女,博士,主要从事CFB污染物排放与控制的研究工作, miaom18@mails.tsinghua.edu.cn;

王彤(2001—),女,博士研究生,主要从事CFB污染物排放与控制的研究工作, wang-t23@mails.tsinghua.edu.cn;

李超然(1998—),男,博士研究生,主要从事清洁煤燃烧的研究工作, 450600042@qq.com;

周托(1979—),男,副研究员,主要从事燃料清洁高效燃烧的研究工作, zhoutuo@tsinghua.edu.cn;

张曼(1971—),女,博士生导师,研究员,主要研究方向为CFB燃烧技术, zhangman@mail.tsinghua.edu.cn;

杨海瑞(1972—),男,博士生导师,教授,主要从事CFB燃烧、气固流动和污染控制的研究工作, yhr@tsinghua.edu.cn。

引文格式:苗苗,王彤,李超然,等. CFB中基于赤泥催化的 $N_2O/NO_x/SO_2$ 协同降低技术路线[J]. 电力学报, 2023, 38(06):467-477. DOI:10.13357/j.dlxb.2023.050.

of  $N_2O$  and  $NO_x$  by balancing the proportion of aluminum and iron in red mud. At the same time, due to the good adsorption capacity and strong alkalinity of red mud, it can further achieve the removal of  $SO_2$ . If necessary, the remaining  $NO_x$  and  $SO_2$  can be reduced to a reasonable level through flow state reconstruction or ultra-fine limestone. The remaining  $NO_x$  and  $SO_2$  also can be treated separately by SNCR and desulfurization tower, thereby achieving synergistic ultra-low emissions of  $N_2O/NO_x/SO_2$ .

**Key words:** circulating fluidized bed (CFB); red mud;  $N_2O$ ;  $NO_x$ ;  $SO_2$

## 0 引言

“双碳”目标对污染防治、减污降碳提出了更高的要求,燃煤机组面临着空前的压力<sup>[1]</sup>。基于我国富煤贫油少气的基本能源现状,由煤炭主导的能源结构在短期内难以根本改变,要实现“双碳”目标,必须立足国情,坚持稳中求进,逐步实现。近年来,我国对多样化、清洁能源的需求越来越迫切,对循环流化床(circulating fluidized bed, CFB)燃煤污染物的控制要求也越来越严格,因此,煤炭的清洁利用技术在能源领域仍具有举足轻重的地位<sup>[2]</sup>。由于循环流化床技术燃料适应范围广、负荷调节范围宽、灰渣便于综合利用、污染物排放量低等优势,其得到迅速发展,目前已经发展到较为成熟的阶段<sup>[3-5]</sup>。

CFB锅炉对于劣质燃料的利用优势明显,在我国火力发电中占据重要地位,但目前CFB锅炉的污染物控制方面仍面临协同降低的难题<sup>[6]</sup>。 $N_2O$ 、 $SO_2$ 、 $NO_x$ 拥有十分复杂的联系,往往此消彼长。由于 $N_2O$ 和 $NO_x$ 均来源于燃料中的氮元素,两者常存在竞争性生成关系,且 $NO_x$ 对 $N_2O$ 的转化也存在着重要作用,因此,在探究污染物协同降低的过程中,对 $N_2O$ 和 $NO_x$ 的关注十分关键<sup>[7]</sup>。同时,CFB锅炉脱硫过程会影响 $N_2O$ 和 $NO_x$ 的生成,通常石灰石的加入会导致 $SO_2$ 和 $N_2O$ 排放量降低, $NO_x$ 排放量升高<sup>[8]</sup>。因此,污染物协同降低除了需要考虑燃烧效率、 $N_2O$ 和 $NO_x$ 脱除效率,还需要考虑石灰石脱硫效率。

目前,已有多位学者针对CFB锅炉中 $N_2O/NO_x/SO_2$ 各污染物的减排技术进行研究。当床温升高时,炉内CO和 $N_2O$ 的排放量会减少,但脱硫效率会降低、 $NO_x$ 和 $SO_2$ 的排放量相应增加,研究发现,当温度从1 120 K上升到1 220 K时, $SO_2$ 的排放质量浓度将增加2倍以上<sup>[9]</sup>。XIE,等<sup>[10]</sup>通过与生物质混燃发现随生物质加入比例的提高, $NO$ 和 $N_2O$ 的排放量都有所下降,其中烟气中的 $N_2O$ 下降了80  $\mu\text{L/L}$ ,减排效果显著,但 $SO_2$ 和CO的排放量略有上升。周俊虎,等<sup>[11]</sup>发现,反应温度越高,使用的还原剂越少, $N_2O$ 排放质量浓度越低,适当调整运行参数可以实现 $NO_x$ 和 $N_2O$ 的最佳排放,但还需要进一步研究。LI,等<sup>[12]</sup>利用赤泥脱除 $SO_2$ 和 $NO_x$ ,在反应1 h内脱硝率达87%,脱硫率达93%。侯祥松,等<sup>[13]</sup>利用固定床实验发现循环灰中的 $Al_2O_3$ 、 $CaO$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $Fe_2O_3$ 是促进 $N_2O$ 分解的活性成分,当温度高于925  $^{\circ}\text{C}$ 时几乎没有 $N_2O$ 释放, $CaO$ 可使 $N_2O$ 脱氮后的残留量降低2/3左右。但受多方面因素影响,石灰石通常会导致 $N_2O$ 排放降低而 $NO_x$ 排放升高,例如 $CaO$ 会促进 $N_2O$ 的分解、使得CO等还原气体氧化消耗、促使挥发分氮氧化进而生成 $NO_x$ 等。同时,炉膛环境中的 $H_2O$ 、 $O_2$ 等可能会使得催化剂的催化效应大打折扣。

基于上述文献,当前CFB中 $N_2O/NO_x/SO_2$ 的处理过程无法有效达到协同降低的目标,且三者炉内受多种因素的影响浓度变化较大,因此,从经济性和催化活性角度考虑,亟需探究具有实际应用意义的可实现 $N_2O/NO_x/SO_2$ 协同降低的催化组分,进而探索出一条高效协同降低CFB锅炉中各污染物的技术路线。总体来看,赤泥具有潜在协同降低各种污染物的应用可能性,但利用赤泥减排的相关研究较少,需要进一步探究。

本文通过对 $N_2O/NO_x/SO_2$ 生成机理及相关影响因素进行分析,探究了利用赤泥对三者进行协同降低的可能性。通过对 $N_2O/NO_x/SO_2$ 控制机理进行总结,所得结论为发展CFB锅炉污染物高效协同减排技术提供参考。

## 1 $N_2O/NO_x/SO_2$ 生成机理及影响因素

### 1.1 CFB锅炉中 $N_2O$ 生成机理及影响因素

CFB锅炉由于燃烧温度较低,其 $N_2O$ 主要来源于燃料氮。目前,通过XPS等技术,已有多位研究者发

现,煤中的氮主要存在于芳香族吡咯、吡啶、季氮及其衍生物中,并与碳原子形成共价键<sup>[14]</sup>。

煤颗粒进入炉膛后,首先发生热解,燃料氮也迁移和转化。不同燃烧环境下焦炭氮、HCN和NH<sub>3</sub>的后续转化路径以及N<sub>2</sub>O的最终净转化率截然不同<sup>[15]</sup>。挥发分中,NH<sub>3</sub>和HCN是N<sub>2</sub>O的主要来源,且HCN与NH<sub>3</sub>相比对N<sub>2</sub>O生成贡献更大,均相反应过程中的中间产物、自由基转化过程、转化比例等仍需要进一步探究。上述两个主要反应体系中NO的存在对N<sub>2</sub>O的生成都是十分必要的<sup>[16]</sup>。其中,由NH<sub>3</sub>生成N<sub>2</sub>O的过程为:



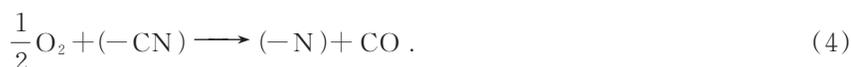
对于挥发分中的HCN,多数学者认为先转变成HNCO,进而生成NCO,其与NO反应生成N<sub>2</sub>O<sup>[17]</sup>。

焦炭在燃烧过程中伴随着焦炭氮的氧化,与挥发分氮相比,焦炭氮的转化涉及更多的非均相反应<sup>[18]</sup>。除了自身的燃烧和气化外,焦炭不仅可以用作N<sub>2</sub>O和NO<sub>x</sub>还原的反应物,还可以为CO、H<sub>2</sub>和NH<sub>3</sub>等还原气体提供吸附表面,间接还原N<sub>2</sub>O和NO<sub>x</sub><sup>[19]</sup>。

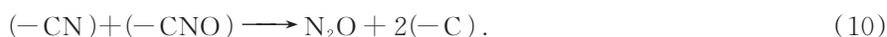
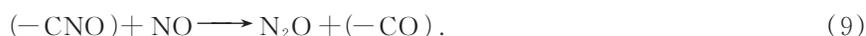
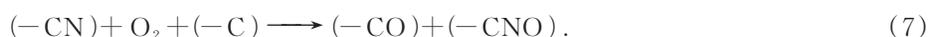
总结N<sub>2</sub>O非均相生成机理,主要包括焦炭氮与O<sub>2</sub>及NO的反应、NO与焦炭氮的反应、NO与焦炭的反应、焦炭与HCN或NH<sub>3</sub>反应,而在这些过程中NO都起到了不可或缺的作用。

在焦炭氮与O<sub>2</sub>、NO的反应中,氧气在焦炭氮转化成N<sub>2</sub>O的过程中是必须的,生成的中间产物可能是(-N)或者是(-CNO),与NO反应后生成N<sub>2</sub>O,在本反应中需要在碳环两个相邻位置上都有氮原子,但是通常焦炭的氮含量都比较低,以此种途径生成N<sub>2</sub>O的可能性较低<sup>[20]</sup>。

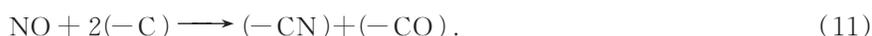
当中间产物为(-N)时,主要反应为:



当中间产物为(-CNO)时,主要反应过程为:



NO与焦炭氮的反应、NO与焦炭的反应为:



焦炭与气相中的HCN或NH<sub>3</sub>反应,HCN或NH<sub>3</sub>可以由焦炭氮生成,也可以由NO在焦炭表面的还原反应生成,生成的HCN或NH<sub>3</sub>在气相中氧化,进而通过均相生成机理的一系列途径生成N<sub>2</sub>O<sup>[21-22]</sup>。

影响N<sub>2</sub>O排放的因素有很多,床温、过量空气系数、燃料性质、分级燃烧、矿物质催化等都会对N<sub>2</sub>O的排放产生影响<sup>[7]</sup>。同时,多种还原效应的共存使得焦炭的非均相反应受到许多因素的影响,反应过程相对复杂。

## 1.2 CFB锅炉中NO<sub>x</sub>生成机理及影响因素

燃料氮的转化路径主要包括煤的热解、焦炭燃烧反应、气体均相反应、床料表面的非均相催化反应等<sup>[3]</sup>。同时,石灰石脱硫和喷氨脱硝工艺也会对NO<sub>x</sub>产生影响。

在多种影响因素中,挥发分氮与焦炭氮之比、HCN和NH<sub>3</sub>之比为NO<sub>x</sub>生成过程中需要重点关注的两个参数。同时,不同粒度燃料颗粒的热解行为也有显著差异,颗粒尺寸越大,颗粒温度上升越慢,热解时间也越长,残余焦炭质量分数增加,每种挥发分的产率也略有变化<sup>[23-24]</sup>。

在CFB炉膛的不同高度和环境下,HCN和NH<sub>3</sub>以及焦炭氮向NO<sub>x</sub>的后续净转化率和转化途径存在显著差异,因此,不同含氮物质在不同位置释放所引起的反应也可能不同,并影响最终的NO<sub>x</sub>排放<sup>[25]</sup>。图1为流化床燃烧条件下燃料型N<sub>2</sub>O和NO<sub>x</sub>的主要和次要生成路径。

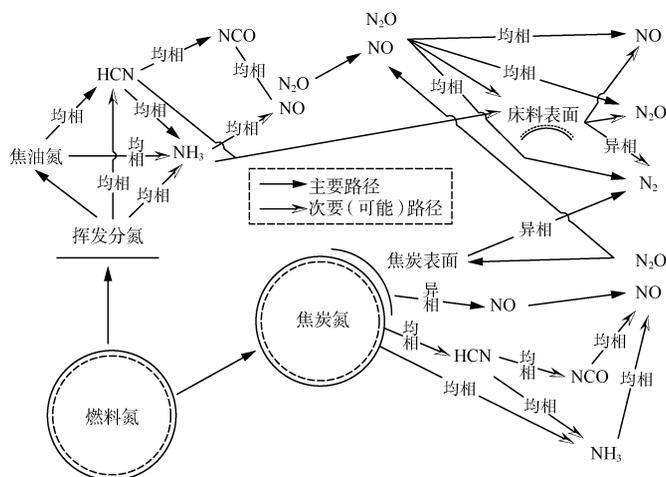


图1 流化床燃烧条件下燃料型N<sub>2</sub>O和NO<sub>x</sub>的生成路径<sup>[26]</sup>

Fig. 1 Generation pathways of N<sub>2</sub>O and NO<sub>x</sub> under fluidized bed combustion conditions

对于均相反应,气氛是影响NO<sub>x</sub>转化排放的重要因素之一。通常,氧气体积浓度越高,氧化性越强,NO<sub>x</sub>生成量也越大<sup>[27]</sup>;NH<sub>3</sub>等还原性气体较多时形成还原性气氛,对降低NO<sub>x</sub>排放具有积极影响<sup>[28]</sup>,反应为:



同时,CFB炉膛环境中含有大量H<sub>2</sub>O、CH<sub>4</sub>、CO等气体及相关活性原子基团,也会对NO<sub>x</sub>的转化产生一系列影响<sup>[29-31]</sup>。

焦炭反应包含扩散、吸附至表面、反应、解析等过程<sup>[32]</sup>,通常可用两个总包反应进行表述:



CFB锅炉中除了燃烧颗粒外,还包括石灰石脱硫颗粒以及灰分等,这些颗粒会对NO<sub>x</sub>的催化分解及还原产生一定作用。如图2,NO<sub>x</sub>反应过程与石灰石脱硫形成一个相对完整的系统,通过石灰石的脱硫过程与NO<sub>x</sub>的催化分解相互影响<sup>[33-35]</sup>。

### 1.3 CFB锅炉中SO<sub>2</sub>生成机理及影响因素

煤中的硫燃烧后在炉膛内主要以SO<sub>2</sub>的形式存在,CFB锅炉脱硫可以通过向炉中添加石灰石来实现。石灰石投入后,通过高温煅烧反应,生成多孔的CaO,当SO<sub>2</sub>和O<sub>2</sub>扩散到CaO表面和内孔中时,发生硫化反应,生成CaSO<sub>4</sub>。



由于生成物CaSO<sub>4</sub>的摩尔体积远大于CaO和CaCO<sub>3</sub>的摩尔体积,因此反应发生后会堵塞微孔进而降低化学反应速率<sup>[36-38]</sup>。

煤的燃烧过程中,影响SO<sub>2</sub>生成的因素主要包括燃烧气氛、炉膛温度、燃料停留时间、石灰石粒径、石灰石活性等<sup>[39]</sup>。石灰石脱硫具有一个最佳的温度区间,温度过高会导致空隙烧结、比表面积和反应速率降低;温度过低,则会导致CaO孔减少,煅烧时间延迟和硫化反应速率降低<sup>[40]</sup>。

石灰石表面脱硫过程<sup>[37]</sup>如图3所示,表1列出了部分文献中的最佳脱硫温度。

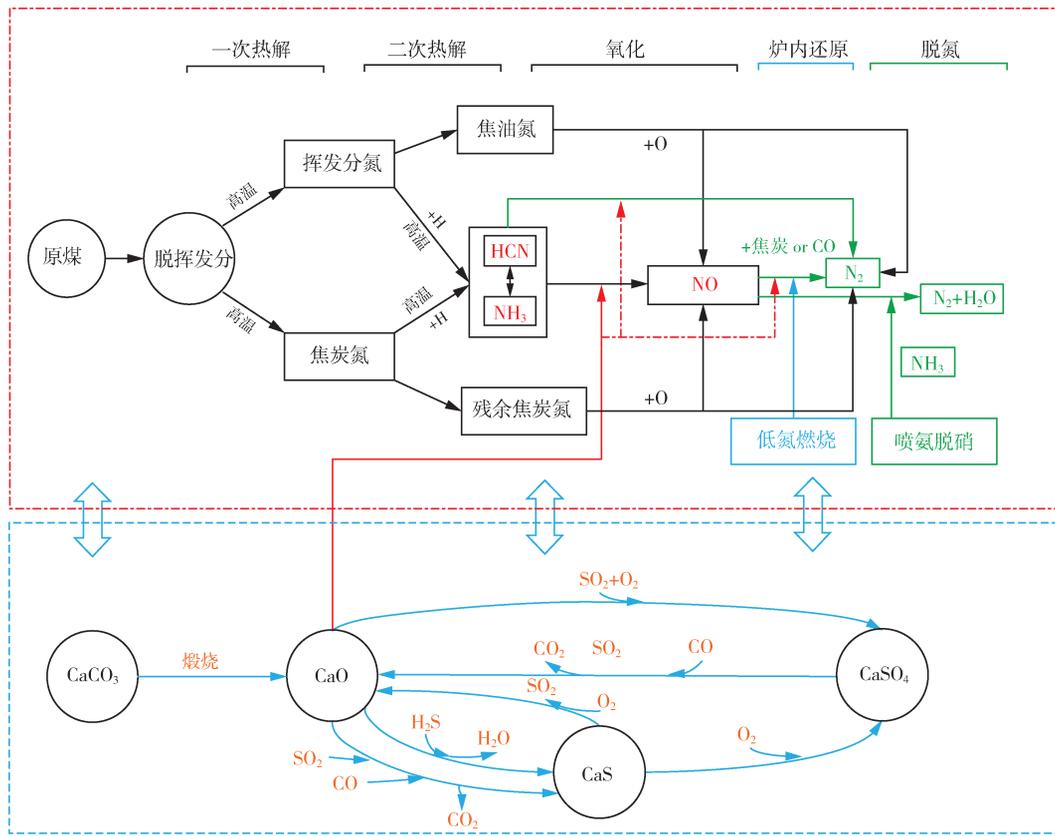


图 2 石灰石脱硫与  $NO_x$  转化相互影响<sup>[34-35]</sup>

Fig. 2 Interaction between limestone desulfurization and  $NO_x$  conversion

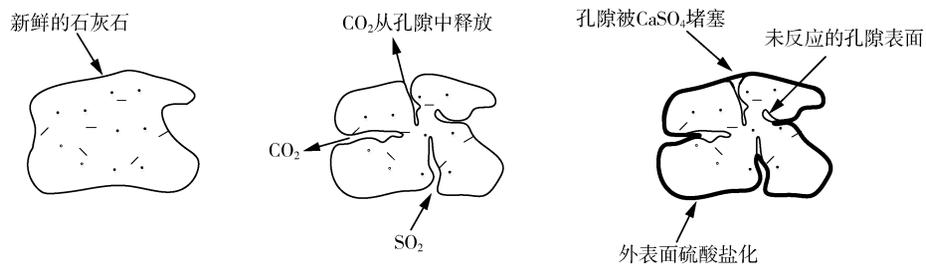


图 3 石灰石表面脱硫过程<sup>[37]</sup>

Fig. 3 Desulfurization process on limestone surface

表 1 部分文献中最佳脱硫温度

Tab. 1 The optimal desulfurization temperature in some literature

研究者	时间	脱硫剂平均粒径/ $\mu\text{m}$	最佳温度/ $^{\circ}\text{C}$	反应器
LYNGFELT <sup>[41]</sup>	1999年	宽粒径	820~850	CFB
TARELHO <sup>[42]</sup>	2005年	710~1 000	825	BFB
BRAGANCA <sup>[43]</sup>	2009年	350	850	BFB
LUPIANEZ <sup>[44]</sup>	2013年	720	850	BFB
DE DIEGO <sup>[45]</sup>	2013年	300~500	850	BFB
CAI <sup>[46]</sup>	2019年	0~20, 75~106, 400~600	840~870	TGA/CFB
KE <sup>[47]</sup>	2021年	50	848	CFB

CFB 锅炉底部的氧气体积浓度低、燃料燃烧不充分,产生了较多 CO,导致还原性气氛强<sup>[41]</sup>。在还原性气氛下 CaSO<sub>4</sub>会发生分解,生成 CaO 或 CaS,这不利于脱硫<sup>[48]</sup>。

石灰石在 CFB 炉膛内脱硫具有最佳脱硫粒径。从化学反应速率分析,石灰石的粒径越小,表面积越大,孔隙越丰富,反应速率越高<sup>[49]</sup>。根据气固两相流动特性,不同颗粒尺寸的床料停留时间差异较大,因此 CFB 锅炉的分离性能对脱硫过程的影响很大<sup>[50]</sup>。太细或太粗的颗粒在炉中的停留时间较短<sup>[51]</sup>,脱硫效果较差。

## 2 赤泥相关性质

### 2.1 赤泥的化学组成

赤泥为氧化铝生产过程中的碱性副产品,其工艺来源主要包括烧结法、拜耳法和联合法。近年来,拜耳法赤泥在我国的产量逐渐增加,拜耳法赤泥中含有大量铁氧化物,主要以 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 和 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在。图 4、图 5 为典型赤泥的 XRD 和 XPS 分析结果<sup>[52]</sup>,可见赤泥中的主要成分以含氧化合物的形式存在,如 Ca、Fe、Al、Na、Ge、Ni、Si 和 Ti 等。

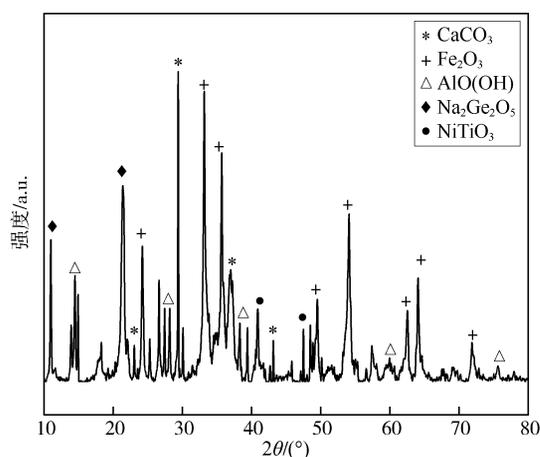


图 4 典型赤泥的 XRD 分析结果<sup>[52]</sup>

Fig. 4 XRD results of typical red mud

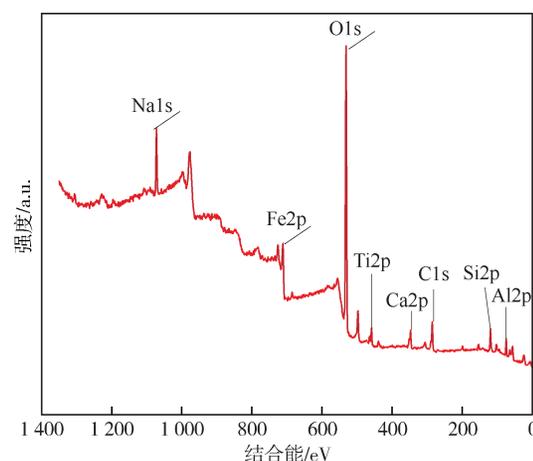


图 5 典型赤泥的 XPS 分析结果<sup>[52]</sup>

Fig. 5 XPS results of typical red mud

### 2.2 赤泥用于 N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> 减排的可能性

以往的研究表明,除了床温、过量空气系数等常规参数外,床料循环灰中所含的各种氧化物对 N<sub>2</sub>O 和 NO<sub>x</sub> 的分解也具有良好的催化作用,主要组分包括 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等。赤泥的成分中涵盖了循环灰的各个组分,具有可以应用于 N<sub>2</sub>O 和 NO<sub>x</sub> 脱除的理论基础,同时由于其强碱性和良好的吸附能力,在脱硫方面也发挥了很好的作用。

赤泥具有丰富的孔隙,整体呈现碱性,对烟气中 SO<sub>2</sub> 等酸性气体具有极佳的吸附分解作用。研究表明,赤泥除可作为直接脱硫剂使用外,还可作为高效脱硫剂的载体。NIE, 等<sup>[53]</sup>发现赤泥中含有的固体碱和可溶性碱在脱硫过程中具有极大的活性,当 pH > 7 时,脱硫率在 98% 以上,随着 SO<sub>2</sub> 的吸收量增加,pH 值逐渐降低;当 pH < 6 时,脱硫率低于 95%。赤泥致密的孔隙可以为脱硫剂提供丰富的附着位点<sup>[54]</sup>,可以通过酸处理提高作为脱硫剂载体的 SiO<sub>2</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量。

## 3 N<sub>2</sub>O/NO<sub>x</sub>/SO<sub>2</sub> 控制机理及技术路线

### 3.1 N<sub>2</sub>O 控制机理及技术路线

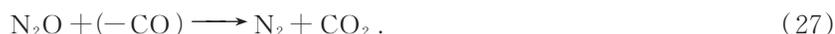
N<sub>2</sub>O 的分解机理包括三个方面,一是与环境中的 H<sup>+</sup>/OH<sup>-</sup> 碰撞或高温下均相分解<sup>[55]</sup>:



二是通过吸附在催化剂表面,进行分解<sup>[56]</sup>:



三是与焦炭表面的活性原子基团反应,进行分解<sup>[57]</sup>:



要减少N<sub>2</sub>O的排放,可以根据N<sub>2</sub>O的分解机理分析N<sub>2</sub>O的减排途径。从影响N<sub>2</sub>O生成因素的角度分析,适当提高床温、降低过量空气系数、选用含氮量低的煤种、改进燃烧方式、加入矿物质催化等都可以起到一定效果。

在N<sub>2</sub>O生成过程中,O<sub>2</sub>含量直接影响N<sub>2</sub>O的生成,并且N<sub>2</sub>O的排放随着过量空气系数的增加而增加。因此,通过适当降低过量空气系数,可以同时降低N<sub>2</sub>O和NO<sub>x</sub>的排放。床温对N<sub>2</sub>O排放的影响是所有因素中最明显的,在煤种不同的工况下,N<sub>2</sub>O排放量随床温的升高而降低<sup>[58]</sup>。

循环灰中各氧化物(如CaO、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等)的组成和比例也会影响N<sub>2</sub>O的排放。HOU,等<sup>[59]</sup>研究了燃煤CFB锅炉中循环灰对N<sub>2</sub>O的催化分解,结果表明,不同氧化物对N<sub>2</sub>O的催化分解效果不同,CaO和Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>非常活跃,而Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和SiO<sub>2</sub>对N<sub>2</sub>O的催化分解作用较小。

基于金属氧化物理论和各种氧化物对N<sub>2</sub>O的催化特性,探索现有物质(如含有各种金属氧化物的循环灰)分解N<sub>2</sub>O的性质制作相应催化剂,或成为解决N<sub>2</sub>O排放问题的一种方法。获得的床料需要具有更强的N<sub>2</sub>O分解能力、更低的失活率和更好的经济性。需要注意的是,床料还应对NO<sub>x</sub>和SO<sub>2</sub>具有一定的消除作用,至少不产生负面影响,基于此,赤泥具有极大的应用潜力。

赤泥及其主要成分在流化床主温区(750℃~950℃)和低温区对N<sub>2</sub>O均有良好的分解作用,见图6,与其他床料相比,赤泥具有更好的N<sub>2</sub>O分解性能,其主要成分Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>在N<sub>2</sub>O的分解中起到相似的作用。添加Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>以平衡赤泥中铁和铝的比例,可以实现同时去除煤燃烧过程中的N<sub>2</sub>O和NO<sub>x</sub>的效果。因此,通过改变炉内床料的组成并采用合适的粒度范围(接近循环灰的粒度),N<sub>2</sub>O可以以催化或反应的形式分解。

### 3.2 NO<sub>x</sub>控制机理及技术路线

在保证燃烧效率的情况下,适当降低过量空气系数,或采用分级配风(如控制一次风的比例,保持下部的还原气氛,并在炉膛较高的位置加入二次风),可以减少NO<sub>x</sub>排放。通过上述方法,可以加强炉内的还原气氛,进而实现低氮燃烧。

通过提高床料质量和降低床压降,同时保持炉膛上部处于快速流化状态,可以保证传热性能;通过降低二次风区域中的床料浓度、增强二次风穿透的效果以及改善炉膛上部的气固混合效果,可以提高燃烧效率;通过降低炉膛下部的床料浓度,可以减少密相区的磨损,上述方法可用于实现流态重构,有利于实现低氮燃烧<sup>[60]</sup>。

负荷变化对床温有很大影响,当床温升高时,NO<sub>x</sub>排放增加。对于低挥发分燃料,将床温控制在900℃以下可以大大减少NO<sub>x</sub>排放;如果燃料的挥发分含量高,则必须结合相应的脱硝技术,才能实现超低排放。

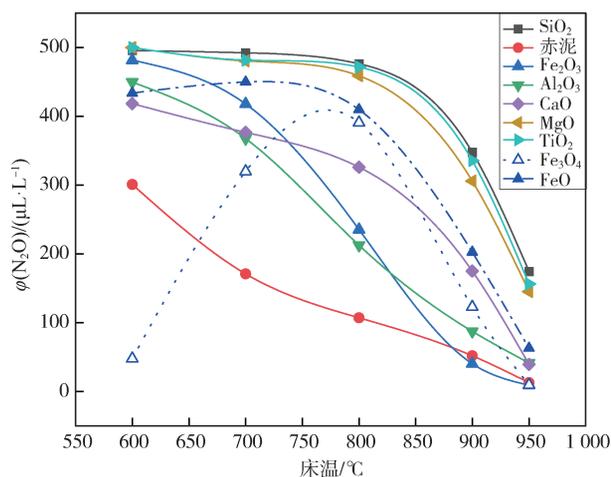


图6 赤泥及其主要组分对N<sub>2</sub>O的分解作用<sup>[52]</sup>

Fig. 6 Decomposition of N<sub>2</sub>O by red mud and its main components

如表 2, 主流脱硝技术包括选择性非催化还原(selective non-catalytic reduction, SNCR)、选择性催化还原(selective catalytic reduction, SCR)、SNCR+SCR 联合脱硝工艺、循环氧化吸收协同(circulating oxidation and absorption, COA)脱硝技术等。相对而言, SNCR 脱硝更适用于 CFB 锅炉, 注入点设置在分离器入口烟道中, 由于旋风分离器的强混合效应, 可以显著降低氨氮比, 提高脱硝效率。

表 2 SCR 和 SNCR 之间的技术比较<sup>[61]</sup>

Tab. 2 Technical comparison between SCR and SNCR

对比的方面	SCR	SNCR
脱硝效率/%	70~90	60~85
反应温度/°C	320~400	850~1 150
氨逃逸/( $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ )	3~5	5~10
还原剂	氨为主	尿素为主
还原剂喷入位置	在省煤器和 SCR 反应器之间的烟道中	炉膛中上部、炉膛出口和水平烟道
催化剂	$\text{TiO}_2/\text{V}_2\text{O}_5$	无

当采用赤泥作为床料用于脱除  $\text{N}_2\text{O}$  时, 可通过平衡赤泥中的铝铁比例, 实现  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_x$  的双低排放, 炉内的低氮燃烧可通过创建还原气氛和流态重构来实现<sup>[62]</sup>, 结合 SNCR 技术, 进一步减少  $\text{NO}_x$ 。基于此, 再加上超细石灰石的应用, 有望实现  $\text{NO}_x$  和  $\text{SO}_2$  的双重超低排放<sup>[46]</sup>。

### 3.3 $\text{SO}_2$ 控制机理及技术路线

由于 CFB 锅炉脱硫具有最佳反应温度, 大部分在  $850\text{ }^\circ\text{C}$  左右, 因此为了确保高效脱硫, 必须严格控制床温稳定。针对 CFB 底部氧气浓度低的问题, 适当加强氧气和石灰石的混合, 合理选择一次风和二次风的比例, 加强二次风渗透, 可以提高脱硫效率。

分离器的性能对脱硫影响较大, 分离器无法捕获的细颗粒将形成飞灰逃逸, 而无法随烟气一起携带的大颗粒将留在炉膛底部, 相比之下, 循环灰的停留时间相对较长, 反应活性适中。为了获得更好的脱硫效率、延长停留时间, 石灰石的粒径应接近循环灰的粒度。此外, 随着气固流动理论和实践的进一步发展, 分离器的性能逐渐提高, 可以考虑超细石灰石, 如图 7 所示。除了提高反应速率, 超细颗粒还可以增强颗粒聚集, 促进返混, 进一步延长停留时间<sup>[46]</sup>。蔡润夏<sup>[63]</sup>在实际 CFB 锅炉中发现, 当使用高效旋风分离器时, 超细颗粒的储存量增加, 停留时间也相应增加。因此, 超细石灰石可以在低钙硫比条件下实现高效脱硫, 甚至可以实现  $\text{SO}_2$  的超低排放。

总体来看, 根据目前的脱硫技术, 可采取相应措施来确保脱硫效率, 如采用适当的钙硫比和反应温度 ( $850\text{ }^\circ\text{C}$ )、适当选择一次空气和二次空气的比例以及加强二次空气渗透, 保持石灰石的粒径与循环灰的粒径相似。当采用赤泥作为床料脱除  $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{NO}_x$  时, 由于其良好的吸附能力和较强的碱性, 可进一步实现  $\text{SO}_2$  的脱除。随着分离器性能的逐步提高, 可以考虑使用超细石灰石<sup>[8]</sup>。为了进一步确保达标, 还可在烟道尾部安装脱硫塔, 采用炉内脱硫和 CFB-FGD 两级脱硫工艺<sup>[36]</sup>。

## 4 结论

本文针对 CFB 锅炉燃煤过程中  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x/\text{SO}_2$  的生成机理、控制机理、影响因素进行分析, 探讨了赤泥应用于三者减排的可能性, 提出一条或实现  $\text{N}_2\text{O}/\text{NO}_x/\text{SO}_2$  协同降低的技术路线, 主要结论有:

1) 对于  $\text{N}_2\text{O}$ , 由于  $\text{NO}_x$  与  $\text{N}_2\text{O}$  之间的矛盾联系, 建议在床料与燃料燃烧后采用床料催化作用脱除  $\text{N}_2\text{O}$ , 基于每种氧化物的催化和反应特性, 通过改变炉内床料的组成并采用接近循环灰的粒径,  $\text{N}_2\text{O}$  可以在 CFB

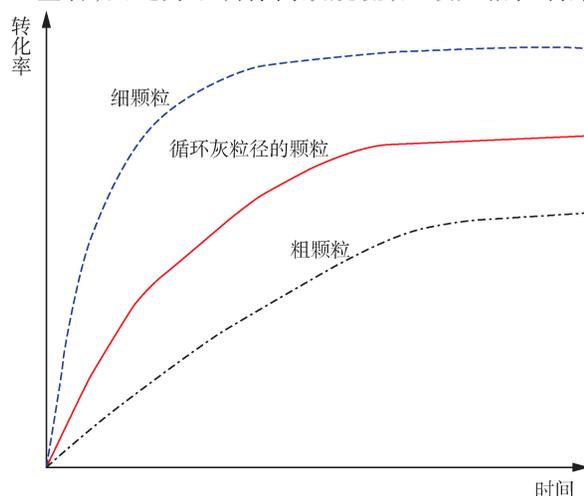


图 7 考虑化学反应速率和停留时间的最佳粒径

Fig. 7 Optimal particle size considering chemical reaction rate and residence time

中以催化或反应的形式分解。与其他床料相比,赤泥具有更强的 $N_2O$ 分解能力、更低的恢复率和更好的经济性能。

2)对于 $NO_x$ ,当床料质量提高且床料的平均粒径减小时,可以实现流态重构和低氮燃烧。结合SNCR技术,可进一步减少 $NO_x$ 。在此基础上,结合超细石灰石,有望实现 $NO_x$ 和 $SO_2$ 的双低排放。

3)对于 $SO_2$ ,要严格控制脱硫过程中床温的稳定性,选择最适合脱硫的温区(约 $850\text{ }^\circ\text{C}$ )。同时,需要适当加强氧气与石灰石的混合,选择与循环灰相近的石灰石粒度。此外,随着气固流动理论和实践的进一步发展,可以考虑采用超细石灰石或炉内脱硫和CFB-FGD两级脱硫工艺。

#### 参考文献:

- [1] 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,2018,41(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,2018,41(1):1-12.
- [2] 杨海瑞,吕俊复,张海,等. 超临界循环流化床锅炉的最新进展[J]. 锅炉技术,2005,36(5):1-6.  
YANG Hairui,LYU Junfu,ZHANG Hai, et al. Update Progress of Supercritical Circulating Fluidized Bed Boiler[J]. Boiler Technology,2005,36(5):1-6.
- [3] 苗苗,孔皓,邓博宇,等. 石灰石脱硫对循环流化床锅炉现场试验中 $N_2O$ 排放的影响研究[J]. 热力发电,2020,49(6):1-6.  
MIAO Miao,KONG Hao,DENG Boyu, et al. Effect of Limestone Desulfurization on  $N_2O$  Emission in CFB Boiler Fieldtest [J]. Thermal Power Generation,2020,49(6):1-6.
- [4] 吴优福. 循环流化床锅炉 $SO_2$ 超低排放技术研究[J]. 洁净煤技术,2017,23(2):108-113,118.  
WU Youfu. Study on  $SO_2$  Ultra Low Emission Technology on Circulating Fluidized Bed Boiler[J]. Clean Coal Technology,2017,23(2):108-113,118.
- [5] 杨海瑞,薛雷,郭远熊,等. 循环流化床锅炉燃煤着火特性[J]. 燃烧科学与技术,2005,11(3):236-240.  
YANG Hairui,XUE Lei,GUO Yuanxiong, et al. Ignition Characteristic of Coal in CFB Boiler[J]. Journal of Combustion Science and Technology,2005,11(3):236-240.
- [6] 杨海瑞,吕俊复,邢兴,等. 循环流化床锅炉污染物排放规律的热态研究[J]. 电站系统工程,2000,16(3):131-134.  
YANG Hairui,LYU Junfu,XING Xing, et al. Hot Test of Emission in a Industrial Scale Circulating Fluidized Bed Boiler [J]. Power System Engineering,2000,16(3):131-134.
- [7] 苗苗,张曼,吕俊复,等. 流化床燃烧中 $N_2O$ 生成机理与减排技术[J]. 清华大学学报(自然科学版),2020,60(6):507-517.  
MIAO Miao,ZHANG Man,LYU Junfu, et al.  $N_2O$  Formation Mechanism and Control in Circulating Fluidized Beds[J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology),2020,60(6):507-517.
- [8] 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,2018,38(10):3042-3048,3155.  
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,2018,38(10):3042-3048,3155.
- [9] 周浩生,陆继东,周琥,等. 流化床燃煤过程降低 $N_2O$ 排放措施评述[J]. 热能动力工程,2000,15(1):1-3,80.  
ZHOU Haosheng,LU Jidong,ZHOU Hu, et al. A Review of the Measures Aimed at Reducing Nitrous Oxide Emissions from a Fluidized Bed Coal Combustion Process[J]. Journal of Engineering for Thermal Energy and Power,2000,15(1):1-3,80.
- [10] XIE J J,YANG X M,ZHANG L, et al. Emissions of  $SO_2$ , NO and  $N_2O$  in a Circulating Fluidized Bed Combustor during Co-Firing Coal and Biomass[J]. Journal of Environmental Sciences,2007,19(1):109-116.
- [11] 周俊虎,杨卫娟,周志军,等. 选择非催化还原过程中的 $N_2O$ 生成与排放[J]. 中国电机工程学报,2005,25(13):91-95.  
ZHOU Junhu,YANG Weijuan,ZHOU Zhijun, et al. Nitrous Oxide Formation and Emission in Selective non-Catalytic Reduction Process[J]. Proceedings of the CSEE,2005,25(13):91-95.
- [12] LI B,WU H,LIU X L, et al. Simultaneous Removal of  $SO_2$  and NO Using a Novel Method with Red Mud as Absorbent Combined with  $O_3$  Oxidation[J]. Journal of Hazardous Materials,2020,392:122270.
- [13] 侯祥松,张海,岳光溪. 循环灰对 $N_2O$ 热分解催化作用的研究[J]. 中国矿业大学学报,2007,36(3):303-307.  
HOU Xiangsong,ZHANG Hai,YUE Guangxi. Catalytic Activity of Circulating Materials from CFB Boilers for the Thermal Decomposition of  $N_2O$ [J]. Journal of China University of Mining & Technology,2007,36(3):303-307.
- [14] PERRY D L,GRINT A. Application of XPS to Coal Characterization[J]. Fuel,1983,62(9):1024-1033.
- [15] ZHOU H,HUANG Y,MO G Y, et al. Experimental Investigations of the Conversion of Fuel-N, Volatile-N and Char-N

- to  $\text{NO}_x$  and  $\text{N}_2\text{O}$  during Single Coal Particle Fluidized Bed Combustion[J]. *Journal of the Energy Institute*, 2017, 90(1): 62-72.
- [16] ZHANG G Y, ZHU C Q, GE Y X, et al. Fluidized Bed Combustion in Steam-Rich Atmospheres for High-Nitrogen Fuel: Nitrogen Distribution in Char and Volatile and Their Contributions to  $\text{NO}_x$ [J]. *Fuel*, 2016, 186: 204-214.
- [17] KRAMLICH J C, COLE J A, MCCARTHY J M, et al. Mechanisms of Nitrous Oxide Formation in Coal Flames[J]. *Combustion and Flame*, 1989, 77(3/4): 375-384.
- [18] WU X Y, SONG Q, ZHAO H B, et al. Kinetic Modeling of Inherent Mineral Catalyzed NO Reduction by Biomass Char[J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(7): 4184-4190.
- [19] ZHAO Z B, LI W, QIU J S, et al. Influence of Na and Ca on the Emission of  $\text{NO}_x$  during Coal Combustion[J]. *Fuel*, 2006, 85(5/6): 601-606.
- [20] GOEL S, ZHANG B, SAROFIM A F.  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  Formation during Char Combustion: Is it HCN or Surface Attached Nitrogen?[J]. *Combustion and Flame*, 1996, 104(1/2): 213-217.
- [21] AEMAND L E, LECKNER B. Formation of Nitrogen Oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ) in a Circulating Fluidized-Bed Combustor[J]. *Energy & Fuels*, 1993, 7(6): 1097-1107.
- [22] MIETTINEN H, PAULSSON M, STROEMBERG D. Laboratory Study of  $\text{N}_2\text{O}$  Formation from Burning Char Particles at FBC Conditions[J]. *Energy & Fuels*, 1995, 9(1): 10-19.
- [23] SALMASI A, SHAMS M, CHERNORAY V. Simulation of Sub-Bituminous Coal Hydrodynamics and Thermochemical Conversion during Devolatilization Process in a Fluidized Bed[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, 135: 325-333.
- [24] VALDÉS C F, CHEJNE F. Effect of Reaction Atmosphere on the Products of Slow Pyrolysis of Coals[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 126: 105-117.
- [25] 柯希玮. 循环流化床燃烧  $\text{NO}_x$  排放特性整体数学模型研究[D]. 北京: 清华大学, 2021.
- [26] WINTER F, WARTHA C, LÖFFLER G, et al. The  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  Formation Mechanism during Devolatilization and Char Combustion under Fluidized-Bed Conditions[J]. *Symposium (International) on Combustion*, 1996, 26(2): 3325-3334.
- [27] JOHNSON J E. Formation and Reduction of Nitrogen Oxides in Fluidized-Bed Combustion[J]. *Fuel*, 1994, 73(9): 1398-1415.
- [28] WENDT J O L, STERNLING C V. Effect of Ammonia in Gaseous Fuels on Nitrogen Oxide Emissions[J]. *Journal of the Air Pollution Control Association*, 1974, 24(11): 1055-1058.
- [29] SCHÄFER S, BONN B. Hydrolysis of HCN as an Important Step in Nitrogen Oxide Formation in Fluidised Combustion. Part 1. Homogeneous Reactions[J]. *Fuel*, 2000, 79(10): 1239-1246.
- [30] SCHÖNENBECK C, GADIOU R, SCHWARTZ D. A Kinetic Study of the High Temperature  $\text{NO}$ -Char Reaction[J]. *Fuel*, 2004, 83(4/5): 443-450.
- [31] CODA ZABETTA E, HUPA M. A Detailed Kinetic Mechanism Including Methanol and Nitrogen Pollutants Relevant to the Gas-Phase Combustion and Pyrolysis of Biomass-Derived Fuels[J]. *Combustion and Flame*, 2008, 152(1/2): 14-27.
- [32] LI Y H, LU G Q, RUDOLPH V. The Kinetics of  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  Reduction over Coal Chars in Fluidised-Bed Combustion[J]. *Chemical Engineering Science*, 1998, 53(1): 1-26.
- [33] 柯希玮, 蔡润夏, 吕俊复, 等. 钙基脱硫剂对循环流化床  $\text{NO}_x$  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  $\text{NO}_x$  Reaction in Circulating Fluidized Bed Boilers[J]. *Clean Coal Technology*, 2019, 25(1): 1-11.
- [34] MIAO M, ZHOU T, ZHANG M, et al. Transformation of CFB Boilers Pollutant Treatment Strategies under China's Stricter Requirements and the Background of Carbon Neutrality (FBC24)[J]. *Fuel*, 2023, 342: 127009.
- [35] ABELHA P, GULYURTLU I, CABRITA I. Release of Nitrogen Precursors from Coal and Biomass Residues in a Bubbling Fluidized Bed[J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22(1): 363-371.
- [36] AR Í, BALCI S. Sulfation Reaction between  $\text{SO}_2$  and Limestone: Application of Deactivation Model[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2002, 41(2): 179-188.
- [37] BASU P. *Circulating Fluidized Bed Boilers: Design, Operation and Maintenance*[M]. Cham: Springer International Publishing, 2015.
- [38] ANTHONY E J, GRANATSTEIN D L. Sulfation Phenomena in Fluidized Bed Combustion Systems[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2001, 27(2): 215-236.
- [39] BORGWARDT R H. Calcination Kinetics and Surface Area of Dispersed Limestone Particles[J]. *AIChE Journal*, 1985, 31(1): 103-111.
- [40] MULLIGAN T, POMEROY M, BANNARD J. The Mechanism of the Sulphation of Limestone by Sulphur Dioxide in

- the Presence of Oxygen[J]. *Journal of the Institute of Energy*, 1989, 62:40-47.
- [41] LYNDFELT A, LECKNER B. Sulphur Capture in Circulating Fluidized-Bed Boilers: Can the Efficiency be Predicted? [J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(22):5573-5584.
- [42] TARELHO L A C, MATOS M A A, PEREIRA F J M A. The Influence of Operational Parameters on  $SO_2$  Removal by Limestone during Fluidised Bed Coal Combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(12/13):1385-1401.
- [43] BRAGANÇA S R, CASTELLAN J L. FBC Desulfurization Process Using Coal with Low Sulfur Content, High Oxidizing Conditions and Metamorphic Limestones[J]. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 2009, 26(2):375-383.
- [44] LUPIÁÑEZ C, GUEDEA I, BOLEA I, et al. Experimental Study of  $SO_2$  and  $NO_x$  Emissions in Fluidized Bed Oxy-Fuel Combustion[J]. *Fuel Processing Technology*, 2013, 106:587-594.
- [45] DE DIEGO L F, RUFAS A, GARCÍA-LABIANO F, et al. Optimum Temperature for Sulphur Retention in Fluidised Beds Working under Oxy-Fuel Combustion Conditions[J]. *Fuel*, 2013, 114:106-113.
- [46] CAI R, KE X, HUANG Y, et al. Applications of Ultrafine Limestone Sorbents for the Desulfurization Process in CFB Boilers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2019, 53(22):13514-13523.
- [47] KE X W, LI D F, LI Y R, et al. 1-Dimensional Modelling of In-Situ Desulphurization Performance of a 550 MWe Ultra-Supercritical CFB Boiler[J]. *Fuel*, 2021, 290:120088.
- [48] ZHAO S, YOU C F. The Effect of Reducing Components on the Decomposition of Desulfurization Products [J]. *Fuel*, 2016, 181:1238-1243.
- [49] SILCOX G D, KRAMLICH J C, PERSHING D W. A Mathematical Model for the Flash Calcination of Dispersed Calcium Carbonate and Calcium Hydroxide Particles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1989, 28(2):155-160.
- [50] BURSI J, LAFANECHERE L, JESTIN L. Basic Design Studies for a 600 MWe CFB Boiler(270b,  $2 \times 600^\circ C$ )[C]. *Proceedings of the 15th International Conference on Fluidized Bed Combustion*. Savannah:[s. n.], 1999.
- [51] YANG H R, YUE G X, XIAO X B, et al. 1D Modeling on the Material Balance in CFB Boiler[J]. *Chemical Engineering Science*, 2005, 60(20):5603-5611.
- [52] MIAO M, ZHOU T, HU X N, et al. Analysis of  $N_2O$  Reduction by Components of Red Mud in Bubbling Fluidized Bed [J]. *Fuel*, 2023, 333:126476.
- [53] NIE Q K, HU W, HUANG B S, et al. Synergistic Utilization of Red Mud for Flue-Gas Desulfurization and Fly Ash-Based Geopolymer Preparation[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369:503-511.
- [54] EBRAHIMINEJAD M, KARIMZADEH R. Influence of Phosphorus Content on Properties and Performance of NiW Nanocatalyst Supported on Activated Red Mud in Atmospheric Diesel Hydrodesulfurization[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 384:121485.
- [55] HULGAARD T, DAM-JOHANSEN K. Homogeneous Nitrous Oxide Formation and Destruction under Combustion Conditions[J]. *AIChE Journal*, 1993, 39(8):1342-1354.
- [56] ÅMAND L E, LECKNER B. Influence of Fuel on the Emission of Nitrogen Oxides ( $NO$  and  $N_2O$ ) from an 8 MW Fluidized Bed Boiler[J]. *Combustion and Flame*, 1991, 84(1/2):181-196.
- [57] ULUSOY B, LIN W G, KARLSTRÖM O, et al. Formation of  $NO$  and  $N_2O$  during Raw and Demineralized Biomass Char Combustion[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(6):5304-5315.
- [58] WÓJTOWICZ M A, PELS J R, MOULIJN J A.  $N_2O$  Emission Control in Coal Combustion[J]. *Fuel*, 1994, 73(9):1416-1422.
- [59] HOU X S, ZHANG H, YANG S, et al.  $N_2O$  Decomposition over the Circulating Ashes from Coal-Fired CFB Boilers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 140(1/2/3):43-51.
- [60] 杨石, 杨海瑞, 吕俊复, 等. 基于流态重构的低能耗循环流化床锅炉技术[J]. *电力技术*, 2010, 19(2):9-16.  
YANG Shi, YANG Hairui, LYU Junfu, et al. The Lower Energy Consumption(LEC) CFB Technology Based on State Specification Design Theory[J]. *Electric Power Technology*, 2010, 19(2):9-16.
- [61] 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):120-128.  
KE Xiwei, JIANG Ling, LYU Junfu, et al. Prospects for the Low Pollutant Emission Control of Circulating Fluidized Bed Combustion Technology[J]. *Strategic Study of CAE*, 2021, 23(3):120-128.
- [62] LI J J, ZHANG M, 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.
- [63] 蔡润夏. 基于粒度效应的循环流化床炉内高效脱硫技术研究[D]. 北京:清华大学, 2019.

[责任编辑: 阎正坤]