

DOI: 10.19666/j.rlfed.202305107

燃煤锅炉氧化亚氮排放现状与研究分析

郑欣昱^{1,2}, 尚曼霞², 苗苗², 笮耀东³, 常勇强³, 王随林¹, 黄中²
(1.北京建筑大学环境与能源工程学院, 北京 100044; 2.清华大学能源与动力工程系, 北京 100084;
3.中国特种设备检测研究院国家市场监督管理总局重点实验室(特种设备安全与节能), 北京 100029)

[摘要] 为加快实现“碳达峰”和“碳中和”目标, 国家、地方及行业陆续出台了一系列关于温室气体控制的法律、法规及制度文件。氧化亚氮(N_2O)作为一种具有较强温室效应的气体, 引起越来越多研究者的重视。总结了国内外 N_2O 研究现状, 对比了典型燃煤锅炉 N_2O 排放情况, 分析了燃烧过程中 N_2O 的生成机理、影响因素、抑制方法及脱除手段, 探讨了燃煤锅炉的 N_2O 减排策略, 指出在加强燃煤锅炉 N_2O 相关标准的制订、新技术研发及示范应用工作的同时, 还需要对 N_2O 的影响因素如加压富氧条件、煤质自身含水率等加深研究, 进一步完善抑制与脱除办法。

[关键词] 燃煤锅炉; 氧化亚氮; 温室气体; 标准; 排放现状

[引用本文格式] 郑欣昱, 尚曼霞, 苗苗, 等. 燃煤锅炉氧化亚氮排放现状与研究分析[J]. 热力发电, 2023, 52(9): 21-28.
ZHENG Xinyu, SHANG Manxia, MIAO Miao, et al. Emission status and research analysis of nitrous oxide emissions from coal-fired boilers[J]. Thermal Power Generation, 2023, 52(9): 21-28.

Emission status and research analysis of nitrous oxide emissions from coal-fired boilers

ZHENG Xinyu^{1,2}, SHANG Manxia², MIAO Miao², DA Yaodong³, CHANG Yongqiang³,
WANG Suilin¹, HUANG Zhong²

(1.School of environmental and energy engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;
2.Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China;
3.Key Laboratory of Special Equipment Safety and Energy-saving for State Market Regulation, China Special Equipment Inspection & Research Institute, Beijing 100029, China)

Abstract: In order to accelerate the achievement of the goals of “carbon peaking” and “carbon neutrality”, a series of laws, regulations, and institutional documents on greenhouse gas control have been introduced by the country, local governments, and industries. Nitrous oxide (N_2O), as a gas with strong greenhouse effects, has attracted increasing attention from researchers. This article summarizes the current research status of N_2O at home and abroad, compares the N_2O emissions of typical coal-fired boilers, analyzes the generation mechanism, influencing factors, suppression methods, and removal methods of N_2O during the combustion process, explores N_2O emission reduction strategies for coal-fired boilers, and provides suggestions. It is necessary to strengthen the formulation of N_2O related standards, research and development of new technologies, and demonstration applications for coal-fired boilers. Further research is needed on the influencing factors of N_2O , such as pressurized oxygen enrichment conditions and coal moisture content, to further improve the suppression and removal methods.

Key words: coal-fired boilers; nitrous oxide; greenhouse gases; standards; emission status

氧化亚氮(N_2O)俗称笑气, 是一种稳定的化合物。与其他氮氧化物(NO_x)不同, N_2O 是一种温室气体^[1], 其在对流层中以较为稳定的形式存在, 一般认为其比主要温室气体 CO_2 强 300 倍^[2], 全球

气候变暖潜能值约为 296~310。有报道称 N_2O 在大气中的含量以每年 0.3% 的速度增加^[3], 急需引起人们的关注。近十年, 人们的研究重点多聚焦于 NO_x 的减排技术, 制定了《火电厂大气污染物排放标准》

收稿日期: 2023-05-25

基金项目: 国家重点研发计划项目: 循环流化床宽负荷下硫氮污染物高效协同控制方法与策略研究(2022YFB4100301)

Supported by: National Key Research and Development Program (2022YFB4100301)

第一作者简介: 郑欣昱(1998), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为高水分固体废弃物的处置技术, zhengxinyu0921@sina.com。

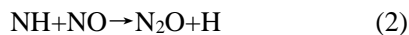
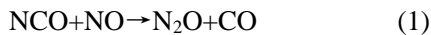
通信作者简介: 黄中(1983), 男, 博士, 研究员, 主要研究方向为循环流化床锅炉技术开发与工程应用, huangzhong@tsinghua.edu.cn。

(GB 13223—2011)、《能源发展战略行动计划(2014—2020年)》等一系列行业标准和制度规范,且排放标准和限值较为明确,但对 N_2O 的关注有限。目前被考虑最多的 N_2O 排放系统包括生态源、工业源和焚烧系统^[4]。生态系统中,土壤本身存在一定的氮素和农业施用的氮肥都会产生 N_2O 。针对这类问题的研究较多^[5-7],通过改善土壤和肥料都可以减少 N_2O 的产生;工业源,如己二酸的生产会产生大量的 N_2O 作为副产物,但目前没有针对己二酸生产的限制性法律政策,该行业正在探讨减排程序^[8];在焚烧系统中, N_2O 排放主要取决于燃料的氮含量、燃烧温度等因素,但目前还没有统一的监测方法和明确的排放限值。

基于以上背景,本文聚焦于燃煤锅炉 N_2O 的排放问题,从其生成机理出发,总结了国内外 N_2O 研究现状,梳理统计了典型燃煤锅炉 N_2O 排放情况,分析了燃烧过程中 N_2O 的生成机理、影响因素、抑制方法及脱除手段,探讨了燃煤锅炉的 N_2O 减排策略,给出了建议。

1 燃煤锅炉 N_2O 的生成机理

从生成机理上讲,一般认为 N_2O 的生成是均相反应和多相反应共同作用的结果^[9],主要由焦炭中析出的HCN转化得到。在燃烧过程中,生成 N_2O 的均相反应主要有:



在实际燃烧体系中,反应(1)更为重要。在高温燃烧过程中,如果存在燃料氮,则 N_2O 在早期火焰中形成,后期的高温条件下几乎没有 N_2O 的排放^[8]。对于燃料氮的反应,在层流火焰中加入燃料氮会导致 N_2O 作为中间体的出现,只有低温火焰下才会有较高的排放。此外,在大的湍流火焰中加入燃料氮并不会比未加入时产生更多的 N_2O 。

1976年首次有了对燃煤锅炉 N_2O 排放量进行测量的报道^[3],但在随后的数年间只进行了少量研究。相比煤粉锅炉等其他类型的燃煤锅炉,循环流化床(circulating fluidized bed, CFB)锅炉由于其低温燃烧特性较煤粉锅炉更容易产生 N_2O ^[10]。一般认为CFB中形成 N_2O 机制有2种^[8]: 1) 燃料氮挥发为HCN和 NH_3 ,然后被氧化为 N_2O ; 2) 焦炭氮氧化成NO,NO与焦炭氮反应生成 N_2O 。有学者^[11]更加详细解释了这2种机制的发生,煤颗粒在被投入炉内后,在高温下快速发生脱挥发分过程,一部分

含氮化合物随挥发分析出,称之为挥发分氮,而残存在焦炭中的部分称为焦炭氮。挥发分氮在高温环境中的化学活性很高,与挥发分脱出过程中的自由基结合形成HCN、 NH_3 等小分子,并经NCO、NH等基团被氧化为 N_2 、NO、 N_2O 等,在此过程中 N_2O 的转化路径如图1所示^[12]。不同类型锅炉生成 N_2O 的阶段有所不同。例如焦炭在CFB锅炉中,生成 N_2O 主要在燃烧的2个阶段发生:在挥发分析出阶段,HCN与 NH_3 通过均相反应生成 N_2O ;在燃烧阶段,氮经过复杂的均相和多相反应生成 N_2O ^[9]。煤粉锅炉的反应主要发生在主燃烧区和还原区^[13],反应机理基本相似。

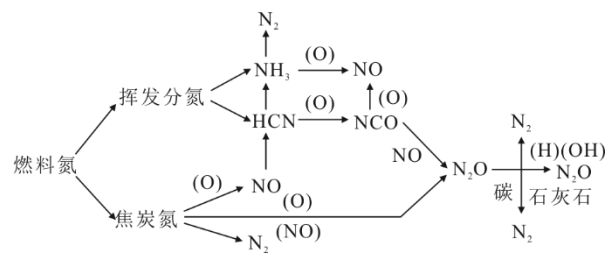


图1 N_2O 的转化路径

Fig.1 The conversion path of N_2O

2 燃煤锅炉 N_2O 排放现状

先前的调查和研究表明, N_2O 主要由燃煤发电厂、燃气轮机和商业设施的垃圾焚烧炉产生。近些年对于电厂锅炉煤燃烧产生污染物的关注主要聚焦于 NO_x 。总体而言,CFB锅炉的 N_2O 排放高于煤粉锅炉,而后者又高于燃油和燃气锅炉^[14]。有调查指出^[15]:在CFB燃烧中, N_2O 的排放量大多在 $5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5 \text{ mg/m}^3$ ^[16],这比传统的煤粉锅炉高^[17-18];而在天然气和燃油涡轮机中, N_2O 排放量通常小于 $2 \times 10^3 \text{ mg/m}^3$ 。大多数情况下,煤粉锅炉 N_2O 排放水平为 $2 \times 10^4 \sim 3 \times 10^4 \text{ mg/m}^3$ ^[19-21]。不同类型锅炉 N_2O 排放量见表1,CFB锅炉及试验台不同工况及反应条件下 N_2O 排放量见表2。

表1 不同类型锅炉 N_2O 排放质量浓度
Tab.1 N_2O emissions from different types of boilers

锅炉类型	N_2O 排放质量浓度/($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)
CFB 锅炉	$5 \times 10^4 \sim 2 \times 10^5$ ^[16]
煤粉锅炉	$< 2 \times 10^4$
天然气和燃油涡轮机	$< 2 \times 10^3$

有学者^[12,27]在研究煤粉空气分级燃烧的污染物排放问题时发现,主燃烧区和还原区存在大量的 N_2O ,且 N_2O 和NO的质量浓度水平基本相同。这2个区域的温度一般超过 $1200 \text{ }^\circ\text{C}$,并且 N_2O 在这

个温度下基本上可以分解。加入燃尽空气后，出口处 NO 的质量浓度明显升高，N₂O 的质量浓度下降。Liu 等人^[28]认为 N₂O 和 NO 之间存在从一个质量浓度转移到另一个质量浓度的关系，即煤粉锅炉在减少 NO_x 的同时就会带来 N₂O 排放的增加。

表 2 CFB 锅炉及试验台不同工况及反应条件下 N₂O 排放质量浓度

Tab.2 N₂O emissions from CFB boilers and test benches under different operating conditions and reaction conditions

反应器	工况	排放质量浓度/(mg·m ⁻³)
气流床反应器 ^[20]	800~850 °C	1.5×10 ⁵ ~1.8×10 ⁵
	>950 °C	<2×10 ⁴
1 MW CFB 试验台 ^[21]	烟煤, 887~931 °C	101.7~165.0
小型鼓泡流化床 ^[22-23]	950~1 250 °C	1.3×10 ⁶ ~2.2×10 ⁶
150 MW CFB 锅炉 ^[24]	108、124、135 MW	50~240
8 MW CFB 试验台 ^[25]	780~900 °C	100~393
1 MW CFB 试验台 ^[26]	880~970 °C	102.2~216.0

近期有学者^[29]检测了现有燃煤和煤/氨联合燃烧火电厂的 NO 和温室气体 N₂O 排放水平，结果如图 2 所示。由图 2 可见，煤/氨联合燃烧下，N₂O 会有所减少，但同时 NO 的排放量会增加。

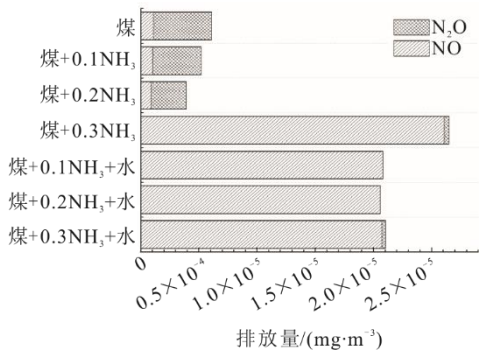


图 2 煤/氨联合燃烧火力发电厂不同条件下 NO 和 N₂O 排放情况

Fig.2 NO and N₂O emissions of coal/ammonia combined combustion fossil fuel power station under different conditions

随着社会环保意识的增强，对污染物排放要求越来越严格，我国各省份都有明确的 NO_x 排放标准。例如根据北京市地方标准 DB 11/139—2015，针对新建电厂规定，NO_x 排放质量浓度要小于 30 mg/m³。此外，随着对 N₂O 排放的重视，有的国家和地区已经开始制定 N₂O 排放标准和相关法规，早前欧洲议会和理事会第 1307/2013 号条例^[30]指出，到 2030 年将 N₂O 的排放量比 2013 年减少 42%。欧洲议会和理事会关于工业排放的第 2010/75/EU 号指令^[31]将排放量较严重的硝酸行业中 N₂O 排放限制在 2×10⁴~10⁵ mg/m³，相较于 2006 年之前的 2×10⁴~3×10⁵ mg/m³ 有明显减少。

3 影响锅炉烟气 N₂O 的因素

大量学者对于煤炭燃烧时 N₂O 形成和破坏的潜在机制进行研究。Bonn 等人^[17]对热功率大于 200 MW 的 CFB 锅炉在不同操作条件下进行了 N₂O 排放量测试，发现石灰石进料速率和二次风与一次风的比例对 N₂O 排放无明显影响，推测炉膛温度是主要影响因素。近年来有学者指出，N₂O 排放量受炉温、氧含量等运行方式以及燃料特性等因素共同影响^[32]。因此本文主要从温度、氧含量（过量空气系数）、煤质和脱硫工艺等方面综述其对于燃煤锅炉 N₂O 生成的影响。

3.1 温度

从反应机理上看，一方面，随着燃烧温度升高，关键中间体 NCO 逐渐转化为 NO，而不是 N₂O，主要进行分解反应（反应(3)），从而减少 N₂O 的生成。另一方面，由于温度升高降低了床内半焦和 CO 的含量浓度，抑制了 NO 的异相还原反应（反应(4)和反应(5)），进而减少 N₂O 的生成^[33]。



在常规空气燃烧中，流化床温度对 NO 和 N₂O 排放的影响是相反的。随着温度的升高，N₂O 排放减少，N₂O 形成的温度窗口在 750~950 °C^[34]。有学者通过实验证实这一结论，炉膛温度由 700 °C 上升到 900 °C，N₂O 的生成量降到不足原来的 1/3^[35]，炉膛温度升高可以有效抑制 N₂O 的生成。在这个温度窗口外，Anders 等人^[36]在 CFB 锅炉进行了实验研究，发现温度从 850 °C 升高到 930 °C，N₂O 排放量减半，从约 10⁵ mg/m³ 减少到 5×10⁴ mg/m³。Roy 等人^[37]研究 CFB 锅炉在 820~880 °C 内 N₂O 的排放量，实验结果如图 3 所示。

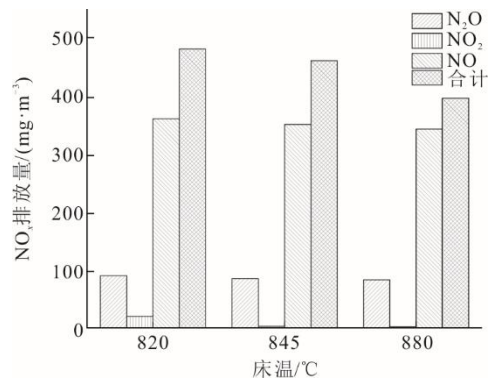


图 3 床层温度对 NO_x 排放量的影响
Fig.3 The Effect of Bed Temperature on NO_x Emissions

由图 3 可见, N_2O 排放量减少 26%, 从 82 mg/MJ (燃料单位热值对应的排放量) 降低到 60 mg/MJ。Miao 等人^[38]对 5 种高挥发分燃料在鼓泡床燃烧的污染物排放性质进行研究, 发现随温度升高, N_2O 均出现减少。

另有学者在富氧条件下与常规空气条件进行了对比实验^[19], 发现温度对 NO 和 N_2O 排放的影响与常规条件下相同, 随着温度的升高, N_2O 排放量减少。其原因主要在于 NCO 等中间物种主要转化为 NO 而不是 N_2O ^[39]。更有学者提出应在增压富氧条件下对 N_2O 的生成特性进行研究。Lasek 等人^[40]认为压力对于 N_2O 生成的影响更大; Aho 等人^[41]通过加压气流床反应器实验指出总压和氧分压在 0.015~0.06 MPa 内不影响 N_2O 的形成, 在较高的压力下, 燃料氮到 N_2O 的转化率随着总压和氧分压的增加而降低; 然而 Hämäläinen 等人^[42]给出相反的结论。因此加压富氧条件的影响有待进一步研究。

3.2 氧含量 (过量空气系数)

有学者^[43]进一步研究了氧含量对于 N_2O 生成的影响, 发现与温度影响机理相似, 在高氧含量下, 由于颗粒燃烧温度的提高, 自由基 (反应(6)和反应(7)) 对 N_2O 的快速分解和 N_2O 的热分解 (反应(8)) 会有所增强。同时, 在高氧含量下, 自由基对 NCO 的还原作用也会增强, NCO 更倾向于生成 NO 而不是 N_2O , 从而减少 N_2O 的产生。



Liu 等人^[44]通过模拟不同燃烧气氛发现, 在 CO/O_2 可燃气氛中, NH_3 会转化为高比例的 NO 和一定量的 N_2O , 而氧含量的增加可以促进 NH_3 氧化成 NO, 进而减少 N_2O 的生成。Li 等人^[45]也提出建议, 认为提升氧含量, 可以减少 N_2O 的生成。Hou 等人^[14]应用 CFB 锅炉评估了 O_2 对 N_2O 分解的影响, 发现 O_2 即使是少量存在, 也会造成对 N_2O 的还原作用显著减弱。总的来说, 随着氧含量的增加, 燃料氮向 N_2O 的转化率降低。Miao 等人^[38]通过实验得到: 在去除温度效应的实验中, 较高的过量空气系数通常会增加 N_2O 的排放。Mann 等人^[46]考察了温度与过量空气系数之间的耦合关系, 发现在较高温度下, 过量空气系数对 N_2O 排放的影响较小。Amand 等人^[47]认为, 在 CFB 锅炉中将过量空气系数控制在 1.05~1.10 的水平是可取的。

3.3 煤质

燃料煤对于 N_2O 生成的影响主要是其自身品质和含水率 2 个方面。对于煤种的差异对 N_2O 的影响, Amand 等人^[47]通过实验对比了石油焦、烟煤和褐煤的燃料氮转化 N_2O 的排放量, 认为床料碳含量对燃料氮转化率有影响但不排除其他因素的作用。有研究表明^[8]低阶煤燃料氮燃烧产生更多的 NH_3 , 在流化床条件下不能有效地转化为 N_2O , 这初步解释了低阶燃料所观察到的较低排放的现象。反之, 低阶煤由于灰分组成和形态的不同, N_2O 的非均质还原程度更高。Gavin 等人^[48]进一步指出, 褐煤和无烟煤燃料氮转化为 N_2O 的转化率低于烟煤。

不同学者聚焦于研究不同煤种的焦炭氮和挥发分氮对 NO_x 形成的必要性。Liu 等人^[49]通过实验研究给出具体解释, 煤种碳氮含量的高低决定了焦炭和挥发分对 N_2O 形成的影响。在高碳含量煤的煤焦燃烧过程中, 部分燃料氮会在煤焦表面转化为 N_2O 和 NO。实验表明, 一些 N_2O 可能被煤焦吸附, 然后被煤焦分解。总的来说, 对于挥发分低、碳氮含量高的煤, 焦炭氮燃烧对 N_2O 的生成起主要作用; 对于挥发性氮含量高、碳含量低的煤, 挥发性氮燃烧对 N_2O 的生成起主要作用。

3.4 脱硫工艺

典型的 CFB 锅炉一般会在燃烧过程中添加石灰石进行炉内脱硫。石灰石进入炉内后首先短少分解产生 CaO, 这将影响 NO_x 的生成^[50-51]。Wu 等人^[18]通过理论计算分析了 CaO 对 CFB 锅炉 N_2O 排放的影响, 发现 SO_2 更容易吸附在 CaO 表面, 进而阻碍 N_2O 的催化分解。苗苗等^[24]通过实验证实, 持续加入石灰石会使得 N_2O 排放量降低, 停止加入石灰石 N_2O 含量升高。

4 N_2O 的抑制与脱除方法

有研究者指出燃料分级燃烧、气体再燃烧和催化分解是几种主流的 N_2O 控制技术^[3], 因此以下从燃烧优化、脱硝技术、燃料掺混和催化分解 4 方面进行综述。

4.1 燃烧优化

早在 1995 年, Bonn 等人^[17]通过比较流化床锅炉各部分的 N_2O 排放量, 指出最大的排放量来自燃烧室。Kramlich 等人^[52]通过研究 N_2O 在煤粉分级燃烧中的行为, 发现燃烧主要分为 2 级, 煤粉火焰产生的 N_2O 排放量可占 NO_x 总量的很大一部分 (高

达 25%)；然而，应用燃烧改性技术来控制 NO 排放并没有导致 N₂O 水平的显著提高。Liu 等人^[44]通过将 NO 和 N₂O 反应结合到一起，建立了空气分级燃烧模型，从而预测了 N₂O 的生成。

对于优化燃烧的应用，Zhang 等学者^[53-56]通过模拟的方法研究了不同负荷条件下，煤氨燃烧比对 NO_x 排放量的影响，发现产生的 NO_x 排放量非常低。有学者使用详细的动力学模型进一步分析了 N₂O 的化学性质，并主要关注火焰中 N₂O 的形成和破坏反应^[57]。在这些火焰中，反应(9)被发现是 N₂O 的主要途径。Konnov 等人^[58]对于贫氧条件下预混火焰的燃烧进行模拟，得到同样的结论。



更有学者^[59]通过 CFB 锅炉空气的分级给入对燃烧过程进行优化，将多余的空气加入旋风分离器，利用分离器进行烟气再燃技术。有研究发现，将空气部分从燃烧室底部添加，部分从分离器加入可以将 N₂O 的排放量减少到原来的 1/4 (2.5 × 10⁴ mg/m³)。

4.2 脱硝技术

烟气 NO_x 最常用的控制方法包括选择性非催化还原 (SNCR) 和选择性催化还原 (SCR) 技术，这些技术已广泛应用于工业设施^[60-61]，CFB 最常使用 SNCR 脱硝技术，因此可以考虑利用 SNCR 方法协同脱除 N₂O^[62]。钠添加剂可能是减少 SNCR 中 N₂O 形成的一种有效手段。Chen 等人^[63]进行了隧道炉实验，将多种钠化合物与尿素同时注入，发现可以促进对 NO 的去除，N₂O 排放也大幅减少。其他钠化合物，如 Na₂CO₃，也可以减少 N₂O 的排放。含有 Na 基的物质同样可以作为添加剂使用。有学者将含 Na 的染料废水作为添加剂，应用于染料工业 SNCR 过程，发现脱氮效率提高，可以通过利用染料废物作为添加剂来减少 N₂O 的排放^[64]。

反应温度也对于 SNCR 反应中 N₂O 的减少存在较大影响。巩志强等^[65]通过实验发现，在 SNCR 过程中，反应温度为 833 °C 时，N₂O 排放量较高，但升高到 871 °C 和 921 °C 的工况下，N₂O 排放量明显降低。

对于不同炉型下脱硝技术的影响，Jeon 等人^[29]针对煤/氨共燃火力发电厂，采用尿素还原剂测定 SNCR 和 SCR 2 种不同的脱硝方法的脱硝效率，结果表明 SNCR 可以通过优化停留时间，进而影响 N₂O 的生成过程，而 SCR 过程基本不影响 N₂O 生成。针

对燃煤锅炉，Krawczyk^[66]通过实验发现 SNCR 过程中，如果 NO_x 还原增加，N₂O 质量浓度降低。针对 CFB 锅炉，Muzio 等人^[67]通过实验得到 CFB 燃烧试验装置中产生了 2.6 × 10⁴~8.4 × 10⁴ mg/m³ 的 N₂O。

4.3 燃料掺烧

大量学者在煤中掺混生物质进行研究。生物质是高挥发分燃料，Armesto 等学者^[23]认为高挥发分造成 N₂O 质量浓度上升。Shen 等人^[22]将煤与生物质在 CFB 进行混燃，发现对于高氮含量煤，可采用煤和生物质共燃减少 N₂O 的排放。其他学者^[68]通过实验同样得到这个规律。学者们从反应机理上对于生物质掺混可以减少 N₂O 的原因进行探究。Li 等人^[69]通过研究多种生物质样品发现，生物质热解产生 NH₃ 和 HCN 的反应同时进行，但 HCN 的形成比 NH₃ 的形成要快得多且 HCN 可以与新生成的焦炭相互作用。生物质燃烧阶段主要分为挥发分和焦炭燃烧阶段，这 2 个阶段的 NO 和 N₂O 产率分配有很大不同，产率与燃料中的氮含量有关，氮含量越高 N₂O 产率越高。

Miao 等人^[38]将包括赤泥在内的多种材料与煤掺混在 CFB 锅炉燃烧，对比 N₂O 排放量的变化，发现实验所采用的材料，包括不同地区煤种、油页岩、煤矸石和赤泥，均能不同程度地加速 N₂O 的分解，但对 NO 的影响并不显著，赤泥的影响效果最明显。

4.4 催化分解

催化分解是去除 N₂O 的一种有效方法^[70]，其存在诸多优势，运行成本很低且工艺简单，而且其分解产物对环境没有二次污染，不产生 CO₂，是一种极具发展潜力的 N₂O 去除方式^[71]。

催化剂对于 N₂O 分解作用的研究已取得一定进展^[72]。催化剂主要分为金属、金属氧化物和混合氧化物。对于金属催化剂，学者根据金属元素活性排序，对活性最强的 Ru 进行研究^[73-74]，发现 Ru 颗粒的不稳定性和团聚会导致催化活性降低甚至失活，认为 H₂O 是影响 Ru 催化效果的重要因素。对于金属氧化物催化剂而言，不同金属元素合成催化剂的作用存在差异。大量学者^[75-77]对于 Fe 基、Cu 基合成的催化剂进行实验研究，发现 Fe 基的催化活性高于其他金属，但不如 Rh^[78]。另有学者对混合氧化物，主要是钙钛矿^[79]、尖晶石、六铝酸盐氧化物和通过水滑石煅烧获得的混合氧化物进行实验研究，发现六铝酸盐氧化物提高催化性能最有效且状态稳定，有极大的发展前景^[80]。

5 结论及建议

1) 目前国内没有针对 N_2O 的监测方法、技术规范, 考虑到对温室效应气体的控制要求的逐渐严格, 亟需标准指引。

2) 对于锅炉 N_2O 的影响因素, 在加压富氧条件、煤质自身含水率等对于 N_2O 的影响因素研究还存在研究空间, 在后续研究需要加以重视。

3) 对于 N_2O 的抑制与脱除办法, 仍需要深入开展研究工作, 进一步完善和论证。

[参考文献]

- [1] SHIMIZU T, TOYONO M. Emissions of NO_x and N_2O during co-combustion of dried sewage sludge with coal in a bubbling fluidized bed combustor[J]. *Fuel*, 2007, 86(15): 957-964.
- [2] BRAULIO M L, CHRIS G, BENJAMIN S, et al. Side-on coordination in isostructural nitrous oxide and carbon dioxide complexes of nickel[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 60(13): 1-5.
- [3] WÓJTOWICZ M A, PELS J R, MOULIJN J A. Combustion of coal as a source of N_2O emission[J]. *Fuel Processing Technology*, 1993, 34(1): 1-71.
- [4] LUÍS A, LAURA I V, HOLZ A C F, et al. A comprehensive review of NO_x and N_2O mitigation from industrial streams[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2022, 155: 111916.
- [5] SHEN H, NAGAMINE T, SHIRATORI Y, et al. Enhanced mite grazing leads to pattern shifts in soil N_2O emissions after organic fertilizer application[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2023, 181: 109027.
- [6] XU C, ZHU H, WANG J, et al. Fertilizer N triggers native soil N-derived N_2O emissions by priming gross N mineralization[J]. *Soil Biology and Biochemistry*, 2023, 178: 108961.
- [7] HAN S, LUCAS-BORJA M E, CHEN W, et al. Soil glomalin-related protein affects aggregate N_2O fluxes by modulating denitrifier communities in a fertilized soil[J]. *Science of The Total Environment*, 2023, 880: 163147.
- [8] LINAK W P, KRAMLICH J C. A review of nitrous oxide behavior in the atmosphere, and in combustion and industrial systems[J]. *Studies in Environmental Science*, 1998, 72: 265-313.
- [9] 任维, 张建胜, 姜孝国, 等. 焦炭流化床燃烧条件下氧化亚氮生成途径的实验研究[J]. *环境科学学报*, 2003(3): 408-410.
REN Wei, ZHANG Jiansheng, JIANG Xiaoguo, et al. Experimental study on nitrous oxide formation during char combustion at fluidized bed conditions[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2003(3): 408-410.
- [10] 侯祥松, 李金平, 张海, 等. 石灰石脱硫对循环流化床中 NO_x 生成和排放的影响[J]. *电站系统工程*, 2005(1): 5-7.
HOU Xiangsong, LI Jinping, ZHANG Hai, et al. Limestone effects on NO_x formation & emission in CFB combustors[J]. *Power System Engineering*, 2005(1): 5-7.
- [11] 李竞岌, 杨欣华, 杨海瑞, 等. 鼓泡床焦炭型氮氧化物生成的试验与模型研究[J]. *煤炭学报*, 2016, 41(6): 1546-1553.
LI Jingji, YANG Xinhua, YANG Hairui, et al. Experimental study and modeling of NO_x generation from charnitrogen in the bubbling bed[J]. *Journal of China Coal Society*, 2016, 41(6): 1546-1553.
- [12] BROWN D, GASSNER M, FUCHINO T, et al. Thermo-economic analysis for the optimal conceptual design of biomass gasification energy conversion systems[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2009, 29(11-12): 2137-2152.
- [13] FAN W, LI Y, GUO Q, et al. Coal-nitrogen release and NO_x evolution in the oxidant-staged combustion of coal[J]. *Energy*, 2017, 125: 417-426.
- [14] 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): 43-51.
- [15] KOORNNEEF J, JUNGINGER M, ANDRÉ F. Development of fluidized bed combustion-an overview of trends, performance and cost[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2007, 33(1): 19-55.
- [16] 王启民, 李源, 杨海瑞, 等. 燃煤循环流化床锅炉 N_2O 的生成、消解与控制[J]. *沈阳工程学院学报(自然科学版)*, 2007(2): 108-111.
WANG Qimin, LI Yuan, YANG Hairui, et al. Generation, digestion and control of N_2O in circulating fluidized bed boiler using coal[J]. *Journal of Shenyang Institute of Engineering(Natural Science)*, 2007(2): 108-111.
- [17] BONN B, PELZ G, BAUMANN H. Formation and decomposition of N_2O in fluidized bed boilers[J]. *Fuel*, 1995, 74(2): 165-171.
- [18] WU L, QIN W, HU X, et al. Mechanism study on the influence of in situ SO_x removal on N_2O emission in CFB boiler[J]. *Applied Surface Science*, 2015, 333: 194-200.
- [19] DE LAS OBRAS-LOSCERTALES M, MENDIARA T, RUFAS A, et al. NO and N_2O emissions in oxy-fuel combustion of coal in a bubbling fluidized bed combustor[J]. *Fuel*, 2015, 150: 146-153.
- [20] AHO M J, RANTANEN J T, LINNA V L. Formation and destruction of N_2O in pulverized fuel combustion environments between 750 and 970 °C[J]. *Fuel*, 1990, 69(8): 957-961.
- [21] 金森旺, 孙献斌, 赵鹏勃, 等. CFB 锅炉燃用烟煤的 NO_x 与 N_2O 排放特性试验研究[J]. *电力学报*, 2021, 36(6): 520-526.
JIN Senwang, SUN Xianbin, ZHAO Pengbo, et al. Experimental study on NO_x and N_2O emission from CFB boiler burning bituminous coal[J]. *Journal of Electric Power*, 2021, 36(6): 520-526.
- [22] SHEN B X, MI T, LIU D C, et al. N_2O emission under fluidized bed combustion condition[J]. *Fuel Processing Technology*, 2003(1/3): 84.
- [23] 沈伯雄, 姚强, 刘德昌. 流化床中煤和生物质混烧 N_2O 和 NO_x 排放规律研究[J]. *电站系统工程*, 2002(2): 51-52.
SHEN Boxiang, YAO Qiang, LIU Dechang. Emission of N_2O and NO_x by co-combustion of biomass and coal in fluidized bed boiler[J]. *Power System Engineering*, 2002(2): 51-52.
- [24] 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.
- [25] MIAO Miao, KONG Hao, DENG Boyu, et al. Effect of limestone desulfurization on N_2O emission in CFB boiler field test[J]. *Thermal Power Generation*, 2020, 49(6): 1-6.
YUE G, ZHANG H, ZHAO C, et al. Proceedings of the

- 20th International Conference on Fluidized Bed Combustion[C/OL]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, [2023-05-04](2023-05-25). <http://link.springer.com/10.1007/978-3-642-02682-9>.
- [26] 金森旺, 吴芳, 孙献斌, 等. 床温及SNCR脱硝对CFB锅炉NO_x和N₂O排放影响的试验研究[J]. 热力发电, 2020, 49(5): 104-110.
- JIN Senwang, WU Fang, SUN Xianbin, et al. Experimental study on influence of bed temperature and SNCR denitrification on NO_x and N₂O emissions from CFB boiler[J]. Thermal Power Generation, 2020, 49(5): 104-110.
- [27] SHEN P, FAN W, WU X, et al. Influence of N₂O decomposition conversion on NO generation at high temperature[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2019, 25: 88-94.
- [28] LIU S, FAN W, GUO H, et al. Relationship between the N₂O decomposition and NO formation in H₂O/CO₂/NH₃/NO atmosphere under the conditions of simulated air-staged combustion in the temperature interval of 900–1 600 °C[J]. Energy, 2020, 211: 118647.
- [29] JEON M, LEE E, KIM M, et al. Nitric oxide (NO) and nitrous oxide (N₂O) emissions during selective non-catalytic reduction and selective catalytic reduction processes in a pulverized coal/Ammonia co-fired boiler[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2023, 11(2): 109398.
- [30] BERMAN J, ZORRILLA-LÓPEZ U, FARRÉ G, et al. Nutritionally important carotenoids as consumer products[J]. Phytochemistry Reviews Proceedings of the Phytochemical Society of Europe, 2015, 14(5): 727-743.
- [31] LEE M. The industrial emissions directive[J/OL]. Social Science Electronic Publishing, 2012. DOI: 10.2139/ssrn.2176720.
- [32] CHOI S H, KO J C. The investigation of emission characteristics and emission factor of N₂O at solid refuse fuel incinerator[EB/OL]. Journal of Korean Society of Environmental Engineers. [2023-04-20](2023-05-25). <https://www.jksee.or.kr/journal/view.php?doi=10.4491/KSEE.2019.41.2.82>.
- [33] 侯海盟, 李诗媛, 吕清刚, 等. 城市干化污泥循环流化床燃烧过程中NO和N₂O的排放特性[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(12): 2197-2201.
- HOU Haimeng, LI Shiyuan, LYU Qinggang, et al. Emission characteristics of NO and N₂O during dried sewage sludge combustion in circulating fluidized bed[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(12): 2197-2201.
- [34] KILPINEN P, HUPA M. Homogeneous N₂O chemistry at fluidized bed combustion conditions: a kinetic modeling study[J]. Combustion and Flame, 1991, 85(1): 94-104.
- [35] 吕清刚, 李志伟, 那永洁, 等. CFBC混烧城市污泥与煤: N₂O和NO的排放[J]. 工程热物理学报, 2004, 25(1): 163-166.
- LYU Qinggang, LI Zhiwei, NA Yongjie, et al. N₂O and NO emissions from co-firing sewage sludge with coal on CFBC[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2004, 25(1): 163-166.
- [36] LYNGFELT A, LECKNER B. SO₂ capture and N₂O reduction in a circulating fluidized-bed boiler: influence of temperature and air staging[J]. Fuel, 1993, 72(11): 1553-1561.
- [37] ROY B, CHEN L, BHATTACHARYA S. Nitrogen oxides, sulfur trioxide, and mercury emissions during oxy-fuel fluidized bed combustion of Victorian brown coal[J]. Environmental Science & Technology, 2014, 48(24): 14844-14850.
- [38] MIAO M, KONG H, DENG B, et al. Experimental study on N₂O and NO_x emission characteristics of five high-volatile fuels in bubbling bed combustion[J]. Fuel Processing Technology, 2020, 208: 106517.
- [39] PELS J R, WOJTOWICZ M A, KAPTEIJN F, et al. Trade-off between NO_x and N₂O in fluidized-bed combustion of coals[J]. Energy & Fuels, 1995, 9(5): 743-752.
- [40] LASEK J A, GLÓD K, JANUSZ M, et al. Pressurized oxy-fuel combustion: a study of selected parameters[J]. Energy & Fuels, 2012, 26(11): 6492-6500.
- [41] AHO M J, PAAKKINEN K M, PIRKONEN P M, et al. The effects of pressure, oxygen partial pressure, and temperature on the formation of N₂O, NO, and NO₂ from pulverized coal[J]. Combustion and Flame, 1995, 102(3): 387-400.
- [42] HÄMÄLÄINEN J P, AHO M J. Conversion of fuel nitrogen through HCN and NH₃ to nitrogen oxides at elevated pressure[J]. Fuel, 1996, 75(12): 1377-1386.
- [43] ZHOU H, LI Y, LI N, et al. Experimental study of the NO and N₂O emissions during devolatilization and char combustion of a single biomass particle in O₂/N₂ and O₂/H₂O under low temperature condition[J]. Fuel, 2017, 206: 162-170.
- [44] LIU S, FAN W, CHEN J, et al. Establishment of the N₂O and NO prediction model and reveal of the N₂O formation mechanism during air-staged combustion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2022, 61(19): 6375-6388.
- [45] LI S, XU M, JIA L, et al. Influence of operating parameters on N₂O emission in O₂/CO₂ combustion with high oxygen concentration in circulating fluidized bed[J]. Applied Energy, 2016, 173: 197-209.
- [46] MANN M D, COLLINGS M E, BOTROS P E. Nitrous oxide emissions in fluidized-bed combustion: fundamental chemistry and combustion testing[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1992, 18(5): 447-461.
- [47] ÅMAND L E, LECKNER B. Influence of fuel on the emission of nitrogen oxides (NO and N₂O) from an 8 MW fluidized bed boiler[J]. Combustion and Flame, 1991, 84(1): 181-196.
- [48] GAVIN D G, DORRINGTON M A. Factors in the conversion of fuel nitrogen to nitric and nitrous oxides during fluidized bed combustion[J]. Fuel, 1993, 72(3): 381-388.
- [49] LIU D C, WU Z S, SHEN B X, et al. The relative importance of char and volatile nitrogen on formation of nitrous oxides and nitric oxides[J]. Energy & Fuels, 1999, 13(6): 1252-1254.
- [50] HANSEN P F B, DAM-JOHANSEN K, JOHANSSON 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(9-11): 2419-2424.
- [51] WU L, QIN W, HU X, et al. Decomposition and reduction of N₂O on CaS (100) surface: a theoretical account[J]. Surface Science, 2015, 632: 83-87.
- [52] KRAMLICH J C, NIHART R K, CHEN S L, et al. Behavior of N₂O in staged pulverized coal combustion[J]. Combustion and Flame, 1982, 48: 101-104.
- [53] 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.
- [54] ZHANG J, ITO T, ISHII H, et al. Numerical investigation on ammonia co-firing in a pulverized coal combustion facility: effect of ammonia co-firing ratio[J]. Fuel, 2020, 267: 117166.
- [55] ISHIHARA S, ZHANG J, ITO T. Numerical calculation with detailed chemistry on ammonia co-firing in a coal-fired boiler: effect of ammonia co-firing ratio on NO emissions[J]. Fuel, 2020, 274: 117742.
- [56] ISHIHARA S, ZHANG J, ITO T. Numerical calculation with detailed chemistry of effect of ammonia co-firing on NO emissions in a coal-fired boiler[J]. Fuel, 2020, 266: 116924.
- [57] MARTIN R J, BROWN N J. Analysis and modeling of nitrous oxide chemistry in lean, premixed combustion[J]. Combustion and Flame, 1990, 82(3): 312-333.
- [58] KONNOV A A, DYAKOV I V. Nitrous oxide conversion in laminar premixed flames of $\text{CH}_4+\text{O}_2+\text{Ar}$ [J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2009, 32(1): 319-326.
- [59] LECKNER B. Fluidized bed combustion: mixing and pollutant limitation[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1998, 24(1): 31-61.
- [60] JEONG J H, KIM E H, HAN G D, et al. BMP-2 immobilization by phosphonated UV-curable low-molecular-weight chitosan derivative on the surface of titanium[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016, 34: 33-40.
- [61] GULLETT B K, GROFF P W, LIN M L, et al. NO_x removal with combined selective catalytic reduction and selective noncatalytic reduction: pilot-scale test results[J]. Air & Waste, 1994, 44(10): 1188-1194.
- [62] MENDOZA-COVARRUBIAS C, ROMERO C E, HERNANDEZ-ROSALES F, et al. N_2O formation in selective non-catalytic NO_x reduction processes[J]. Journal of Environmental Protection, 2011, 2(8): 1095-1100.
- [63] CHEN S L, SEEKER R, LYON R K, et al. N_2O decomposition catalyzed in the gas phase by sodium[J]. Fuel, 1993, 205: 99.
- [64] YOO K S, PARK S W. Improvement of deNO_x efficiency of SNCR process with chemical additives in urea solution[J]. Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society, 2017, 18(10): 663-668.
- [65] 巩志强, 周托, 刘志成, 等. 循环流化床燃用半焦 SNCR 脱硝特性试验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(增刊 2): 517-523.
GONG Zhiqiang, ZHOU Tuo, LIU Zhicheng, et al. Experimental study on NO_x removal characteristics of SNCR in a char-fired circulating fluidized bed[J]. Journal of China Coal Society, 2015, 40(Suppl.2): 517-523.
- [66] KRAWCZYK P. Experimental investigation of NO formation in selective non-catalytic NO reduction processes performed in stoker boiler[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2016, 18(4): 104-109.
- [67] MUZIO L J, MONTGOMERY T A, SAMUELSEN G S, et al. Formation and measurement of N_2O in combustion systems[J]. Symposium (International) on Combustion, 1991, 23(1): 245-250.
- [68] 殷立宝, 阎维平, 叶学民, 等. CFB 锅炉燃烧中 N_2O 的生成机理与减排控制[J]. 锅炉制造, 2004(1): 14-17.
YIN Libao, YAN Weiping, YE Xuemin, et al. Formation mechanism of N_2O in CFB boiler and some measures of decomposing N_2O [J]. Boiler Manufacturing, 2004(1): 14-17.
- [69] TAN L L, LI C Z. Formation of NO_x and SO_x precursors during the pyrolysis of coal and biomass. Part I. Effects of reactor configuration on the determined yields of HCN and NH_3 during pyrolysis[J]. Fuel, 2000, 79(15): 1883-1889.
- [70] OBALOVÁ L. Catalytic decomposition of N_2O and NO [J]. Catalysts, 2021, 11(6): 667.
- [71] 苗苗, 张缦, 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.
- [72] MIAO M, ZHANG M, KONG H, et al. Progress in catalytic decomposition and removal of N_2O in fluidized bed[J]. Energies, 2021, 14(19): 6148.
- [73] KIM S S, LEE S J, HONG S C. Effect of CeO_2 addition to $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst on N_2O decomposition[J]. Chemical Engineering Journal Lausanne, 2011, 169(1): 173-179.
- [74] SUI C, ZHANG T, DONG Y, et al. Interaction between Ru and Co_3O_4 for promoted catalytic decomposition of N_2O over the $\text{Ru}_x\text{-Co}_3\text{O}_4$ catalysts[J]. Molecular catalysis, 2017, 435: 435.
- [75] YAN L, REN T, WANG X, et al. Excellent catalytic performance of $\text{Zn}_x\text{Co}_{1-x}\text{Co}_2\text{O}_4$ spinel catalysts for the decomposition of nitrous oxide[J]. Catalysis Communications, 2003, 4(10): 505-509.
- [76] OHNISHI C, ASANO K, IWAMOTO S, et al. Alkali-doped Co_3O_4 catalysts for direct decomposition of N_2O in the presence of oxygen[J]. Catalysis Today, 2007, 120(2): 145-150.
- [77] GIECKO G, BOROWIECKI T, GAC W, et al. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts for the N_2O decomposition in the nitric acid industry[J]. Catalysis Today, 2008, 137(2-4): 403-409.
- [78] KONDRATENKO E V, KONDRATENKO V A, SANTIAGO M, et al. Mechanistic origin of the different activity of Rh-ZSM-5 and Fe-ZSM-5 in N_2O decomposition[J]. Journal of Catalysis, 2008, 256(2): 248-258.
- [79] SWAMY C S, CHRISTOPHER J. ChemInform abstract: decomposition of N_2O on perovskite-related oxides[J]. ChemInform, 1993, 24(25): 199325290.
- [80] SANTIAGO M, GROEN J C, PÉREZ-RAMÍREZ J. Carbon-templated hexaaluminates with enhanced surface area and catalytic performance[J]. Journal of Catalysis, 2008, 257(1): 152-162.

(责任编辑 刘永强)