

DOI: 10.1016/S1872-5813(21)60092-0

## 生物质气再燃脱除流化床 N<sub>2</sub>O 的机理研究

李颖, 牛胜利\*, 王永征, 韩奎华, 周文波, 王俊

(山东大学能源与动力工程学院, 山东 济南 250061)

**摘要:** 利用密度泛函理论和过渡态理论, 在分子水平上研究了循环流化床锅炉再燃过程中生物质气 CO 对 CaO 催化 N<sub>2</sub>O 脱除的影响。构建了 N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面的吸附模型, 同时对 N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面的分解及还原过程进行了探究。结果表明, N<sub>2</sub>O 在 CaO(100) 表面的异相分解相比于 N<sub>2</sub>O 的均相分解所需的能垒更低, CaO 的存在有利于 N<sub>2</sub>O 的分解; CaO(100) 表面的 O 活性位点被 N<sub>2</sub>O 分解产生的原子 O 毒化, 而再燃过程中生物质气 CO 促进了 CaO(100) 表面活性位点的再生, 有利于 CaO 对 N<sub>2</sub>O 分解的催化作用。

**关键词:** 生物质气; 再燃; CaO(100); N<sub>2</sub>O; 分子模拟

中图分类号: TQ534

文献标识码: A

### Mechanism of N<sub>2</sub>O reduction by biomass gasification gas reburning

LI Ying, NIU Sheng-li\*, WANG Yong-zheng, HAN Kui-hua, ZHOU Wen-bo, WANG Jun

(School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Jinan 250061, China)

**Abstract:** A molecular modeling based on the density functional theory (DFT) and the transition state theory (TST) was performed to investigate the influence of biomass gas CO on the N<sub>2</sub>O decomposition catalyzed by CaO during reburning in the circulating fluidized bed boiler. The model for N<sub>2</sub>O adsorption onto the CaO(100) surfaces were constructed; and the processes of the N<sub>2</sub>O decomposition on the CaO(100) surface and the surface recovery of CaO(100) were investigated. The results illustrate that the energy barrier of N<sub>2</sub>O decomposition on the CaO(100) surface is much lower than that in homogeneous case, and CaO is therefore able to catalyze the N<sub>2</sub>O decomposition. The atomic O from N<sub>2</sub>O decomposition can poison the active sites O atom on the CaO(100) surface, while biomass gas CO can promote the regeneration of the active sites on the surface of CaO(100), which is beneficial for CaO to catalyze the N<sub>2</sub>O removal.

**Key words:** biomass gas; reburning; CaO(100); N<sub>2</sub>O; molecular simulation

近年来, 循环流化床(CFB)锅炉因具有较高的燃烧效率, 较低的脱硫设备投资、运行成本及污染物排放量而受到广泛应用<sup>[1]</sup>。循环流化床的 NO<sub>x</sub> 生成量明显低于常规的煤粉炉, 但是其释放的 N<sub>2</sub>O 体积量可达到一般锅炉的 100 倍以上<sup>[2,3]</sup>。作为《京都议定书》规定的六种温室气体之一, N<sub>2</sub>O 被认为是 21 世纪最主要的臭氧消耗物质<sup>[4,5]</sup>, 因此, 较高的 N<sub>2</sub>O 排放量已成为制约 CFB 锅炉发展的瓶颈。再燃技术是控制流化床燃煤过程中 N<sub>2</sub>O 排放的最常采用的方法<sup>[6-8]</sup>。生物质能具有生态意义上碳的零排放, 同时其硫、氮含量较低, 在燃煤锅炉中采用生物质燃料再燃的方式, 不仅能够控制生物质能的利用规模, 还可以减少常规化石燃料燃烧过程中硫氧化物和氮氧化物的排放<sup>[9]</sup>。

生物质通过气化炉气化产生的以 CO、H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 为有效成分的燃料气中碱金属及氯元素含量低<sup>[10]</sup>, 可以克服生物质直接燃烧引起的锅炉受热面的灰腐蚀, 以及炉灰玷污严重等问题<sup>[11,12]</sup>, 是理想的再燃用燃料。

CaO 作为 CFB 锅炉中常用的脱硫剂及循环灰的主要成分, 在其炉膛和气固分离系统中大量存在。目前, 普遍认为 CaO 有助于减少 CFB 燃煤过程中 N<sub>2</sub>O 的排放。侯祥松等<sup>[13]</sup>通过探究石灰石脱硫对循环流化床 N<sub>2</sub>O 排放的影响, 发现减排作用主要是通过石灰石受热分解产生的 CaO 对 N<sub>2</sub>O 的分解的催化作用所致。周浩生等<sup>[14]</sup>实验研究了 CaO 及 CO 对 N<sub>2</sub>O 的催化还原作用, 结果表明, 在 CaO 和 CO 的多相催化和均相反应共同作用下, 能

Received: 2021-03-11; Revised: 2021-04-16

\* Corresponding author. E-mail: nsl@sdu.edu.cn.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (51576117) and Important Project in the Scientific Innovation of Shandong Province (2019JZZY020305).

国家自然科学基金(51576117)和山东省重大科技创新工程(2019JZZY020305)资助

本文的英文电子版由 Elsevier 出版社在 ScienceDirect 上出版 (<http://www.sciencedirect.com/science/journal/18725813>)

够有效地降低  $N_2O$  分解的活化能。胡笑颖<sup>[15]</sup> 通过实验研究了 CFB 电厂循环灰中 CaO 对生物质气还原分解  $N_2O$  的过程, 认为 CaO 对  $N_2O$  的抑制作用主要表现为对  $N_2O$  的直接分解(式(1))和由 CO 参与的间接分解的催化作用(式(2)), 且在 CaO 的作用下  $N_2O$  分解率随着生物质气含量的增加而增大。因此, 利用现有 CFB 锅炉中 CaO 成分较多的特点, 结合生物质气再燃技术, 是实现  $N_2O$  较高脱除率的有效途径。



基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)的量子化学研究是计算化学领域的常用方法, 能在埃纳尺度层面上描述催化剂的过程本质, 有助于系统、深入地揭示催化机理。因此, 基于前人的实验研究结果, 有研究人员从微观反应机理角度出发研究了 CaO 催化  $N_2O$  的反应机理<sup>[16-18]</sup>。Hu 等<sup>[19]</sup> 结合实验, 利用量子化学的方法研究了  $N_2O$  分子在 CaO(100) 表面的吸附, 认为 CaO(100) 表面对于  $N_2O$  分子的分解有很高的催化活性。Snis 等<sup>[20]</sup> 通过实验及量子化学研究了 CaO 及 MgO 对  $N_2O$  分解的催化活性, 发现 CaO 具有更高的催化活性。吴令男<sup>[21]</sup> 结合实验, 基于密度泛函理论研究了  $N_2O$  在 CaO 表面的非均相分解路径, 计算结果表明,  $N_2O$  在 CaO(100) 表面向  $N_2$  的转化可以自发进行, 但向 NO 的转化不能自发进行。综上, 已有实验表明 CO 的加入能够促进 CaO 对  $N_2O$  脱除的催化, 但目前微观理论的研究大都集中于  $N_2O$  在 CaO 表面的吸附及分解情况, 而有关生物质气再燃过程中 CO 对 CaO 催化  $N_2O$  的脱除影响的反应机理研究不足。

本研究基于密度泛函理论(DFT)和经典过渡态理论(TST), 针对 CFB 锅炉  $N_2O$  排放量偏高的特点, 借助分子模拟的手段, 设计了不同的反应路径, 探究了 CFB 锅炉内生物质气再燃过程对 CaO 催化  $N_2O$  脱除的影响。本文所得结论能够为控制 CFB 锅炉高效燃烧过程中  $N_2O$  的排放控制提供理论指导。

## 1 计算方法和模型

本研究所有计算均利用 Dmol<sup>3</sup> 模块完成, 采用自旋非限制广义梯度(Generalized Gradient Approximation)耦合 Perdew-Burke-Ernzerhof 泛函的方法(GGA-PBE)。计算精度在进行反应物、过渡态、中间体、产物的几何结构优化时设置为 Medium(energy:  $2 \times 10^{-5}$  Ha;

Max force: 0.04 Ha/nm; Max displacement:  $5 \times 10^{-4}$  nm; 1 Ha = 2625.5 kJ/mol), 自洽场(SCF)的总能量收敛极限为  $1.0 \times 10^{-5}$  Ha, 在过渡态搜索(transition state, TS)时设置为 Coarse(RMS convergence: 0.2 Ha/nm)。采用加极化函数展开的双数值基组(DNP)处理价电子波函数, 核心电子使用 Effective Core Potential 处理, 同时计算采用 Tkatchenko-Scheffler 方法进行 DFT-D 修正, 所有计算均考虑自选非限制性(Spin: unrestricted), 且将热拖尾效应(smearing)设置为 0.005 Ha 加速收敛。使用频率振动分析证明各优化结构的合理性, 结果表明, 产物、中间体及产物无虚频, 过渡态存在唯一虚频。同时, 采用相同计算水平对优化后的结构进行单点能计算, 并在此基础上进行零点能校正, 本文中所有计算均基于校正后的能量进行。

氧化钙是典型的立方晶系结构, 具有 Fm-3 m (No.225) 空间点群。采用上述参数优化得到的 CaO 晶胞参数为 0.482 nm, 与实验测量值基本一致<sup>[22]</sup>。选取 CaO 晶体最易暴露且表面能最低的 CaO(100) 表面为研究对象<sup>[23]</sup>, 采用  $p(2 \times 2)$  的五层周期模板, 计算时固定底层三层原子使其保持 CaO 体相结构, 其余原子层自由松弛。为消除周期结构之间的相互作用, 相邻两层平面的真空层设置为 1.2 nm。

表面吸附能  $E_{ad}$  定义为吸附前后各物质总能量的变化, 吸附能越大表示吸附越稳定。吸附能的表达式如式(3)所示。

$$E_{ad} = E_{sys} - E_{ads} - E_{sub} \quad (3)$$

式中,  $E_{ads}$  和  $E_{sub}$  分别表示吸附前吸附质底物的能量,  $E_{sys}$  表示吸附后整个体系的总能量。其中,  $E_{ad}$  为负值时表示吸附过程为放热反应, 该值越小则吸附作用越强烈。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $N_2O$ 的均相分解

$N_2O$  在大约 600 °C 以上才会发生如式(4)所示的均相热分解反应<sup>[24]</sup>。



$N_2O$  热分解过程的反应物(R)、过渡态(TS1)及产物(P)的优化结构如图 1 所示, 相应的反应势能面如图 2 所示。其中,  $N_2O$  的  $N_1-O_1$  键逐渐伸长, 具体值为 0.1194 nm(R)  $\rightarrow$  0.1974 nm(TS)  $\rightarrow$  0.2809 nm(P), 最终导致  $N_1-O_1$  键断裂。该过程需要克服 346.782 kJ/mol 的能垒, 并且需要吸收 282.285 kJ/mol 的能量, 最终生成  $N_2$  分子和 O 自由基。

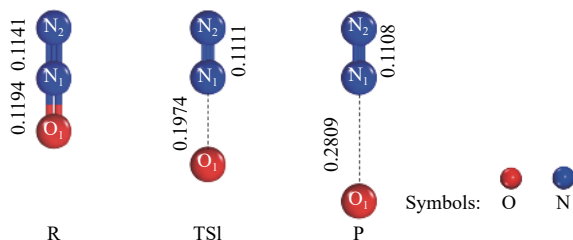


图 1 N<sub>2</sub>O 的均相分解反应各驻点结构示意图

Figure 1 Structures of stagnation points of N<sub>2</sub>O homogeneous decomposition (Bond length: nm)

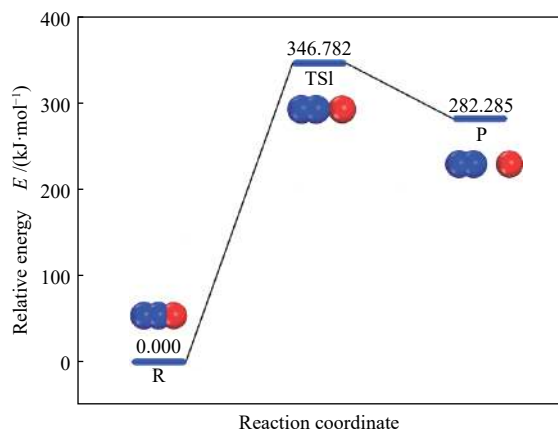


图 2 N<sub>2</sub>O 的均相分解反应势能面

Figure 2 Reaction potential energy surface of N<sub>2</sub>O homogeneous decomposition

## 2.2 CaO(100) 表面 N<sub>2</sub>O 的非均相分解

### 2.2.1 N<sub>2</sub>O 在 CaO(100) 表面的吸附

由前文可知, N<sub>2</sub>O 在 CaO 表面会发生如式(1)所示的非均相反应。本文首先探讨了 N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面 O 位点及 Ca 位点的吸附结构,

最终得出了图 3 所示的四种稳定吸附构型。其中, N<sub>2</sub>O 分子 O<sub>1</sub> 端在 CaO(100) 表面 O 位点及 Ca 位点吸附释放的能量分别为 -83.575 及 -33.715 kJ/mol, N<sub>2</sub> 端在 CaO(100) 表面 O 位点及 Ca 位点吸附释放的能量分别为 -15.129 及 -42.977 kJ/mol。对比吸附能大小可知, N<sub>2</sub>O 分子更倾向于以 O<sub>1</sub> 端吸附在 CaO(100) 的 O 位点, 与 Snis 等<sup>[25]</sup> 的研究结果一致。电子态密度可用于解释吸附分子与吸附表面的电子相互作用<sup>[26]</sup>。如图 4 所示, 对不同吸附情况的电子态密度进行了讨论以研究吸附后 N<sub>2</sub>O 分子的吸附端原子和 CaO(100) 表面吸附位点的电子特性。由 4(b)、(c)、(d) 可知, N<sub>2</sub>O 分子吸附在 Ca(100) 表面后, 其吸附端原子与表面位点均没有发生轨道杂化, 表示 N<sub>2</sub>O 分子与 Ca(100) 表面的弱相互作用。而由图 4(a) 可知, N<sub>2</sub>O 分子以 O<sub>1</sub> 端吸附在 CaO(100) 表面的 O 位点后, 吸附的原子 O<sub>1</sub> 与表面 O 位点发生了明显的杂化作用, 两者的 2s 轨道在 -22、-17 及 -14 eV 处出现轨道重叠, 2p 轨道在 -6、-4 eV 及费米能级附近存在轨道重叠, 反映了原子 O<sub>1</sub> 与 O 位点之间的共价键作用。电子态密度计算结果与吸附能分析结果一致。最优结构如图 5 所示, N<sub>2</sub>O 分子的 N<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> 键断裂, 原子 O<sub>1</sub> 吸附于表面 O 位点, 距离为 0.1505 nm; 裂解生成的 N<sub>2</sub> 分子键长为 0.1109 nm, 与自由 N<sub>2</sub> 分子一致; 原子 O<sub>1</sub> 与 N<sub>1</sub> 的距离为 0.2862 nm。因此, N<sub>2</sub>O 分子的 O 端在 CaO(100) 表面 O 位点上吸附后导致了 N<sub>2</sub>O 分解为吸附的原子氧及自由的 N<sub>2</sub> 分子。

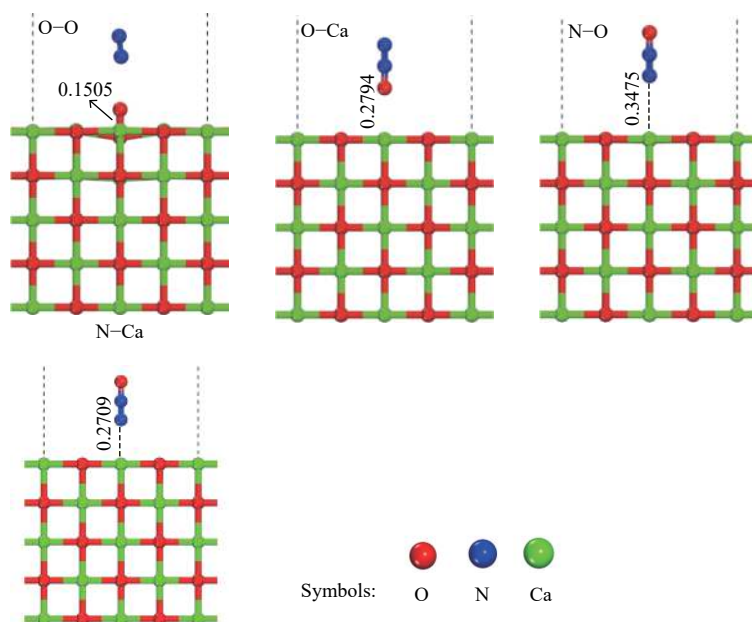


图 3 N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面吸附的稳定构型

Figure 3 Stable adsorption structures of N<sub>2</sub>O on the CaO(100) surfaces (Bond length: nm; blue: N atom; red: O atom; green: Ca atom)

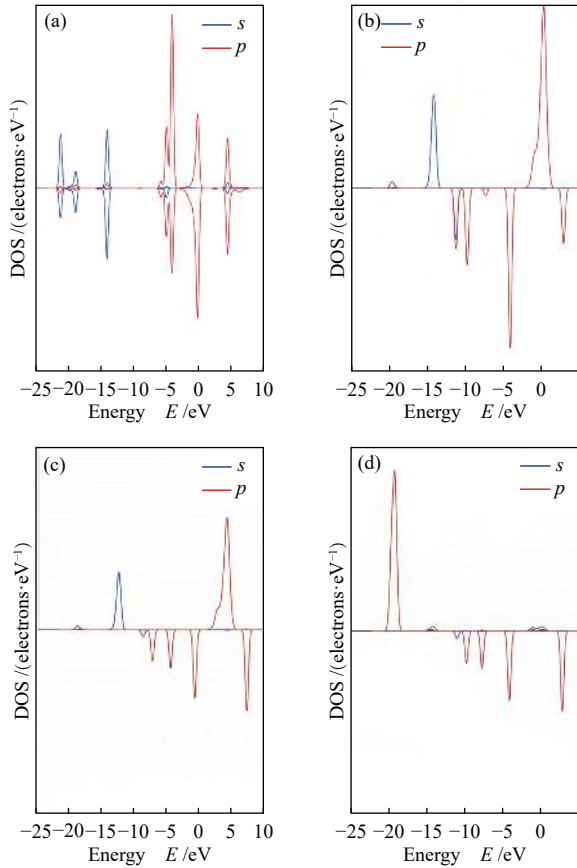


图 4 四种稳定构型在 CaO(100) 表面吸附后的局部态密度图

Figure 4 Partial densities of states of the four stable structures after adsorption on the CaO(100) surfaces  
(a) O-O, (b) O-Ca, (c) N-O, (d) N-Ca

### 2.2.2 N<sub>2</sub>O 在 CaO(100) 表面的分解过程

图 6 为 N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面分解过程中的反应物(R)、过渡态(TS1)及生成物(P)的优化结构,其反应势能面如图 7 所示。N<sub>2</sub>O 分子物理吸附在 CaO(100) 表面的 O 位点后, N<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> 键逐步伸长断裂,变化数值为 0.1197 nm(R)→0.1794 nm(TS1)→0.2862 nm(P), O<sub>1</sub> 与表面 O 位点逐渐接

近,变化数值为 0.3067 nm(R)→0.2519 nm(TS1)→0.1505 nm(P)。最终 N<sub>2</sub> 分子脱附, O<sub>1</sub> 原子与表面 O 位点成键。该反应过程需要克服 190.907 kJ/mol 能垒并释放 31.855 kJ/mol 能量。对比 N<sub>2</sub>O 的非催化均相热分解, CaO 可以显著降低 N<sub>2</sub>O 中 N<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> 键断裂所需克服的能垒,且吸附构型更加稳定,从而促进 N<sub>2</sub>O 的分解。

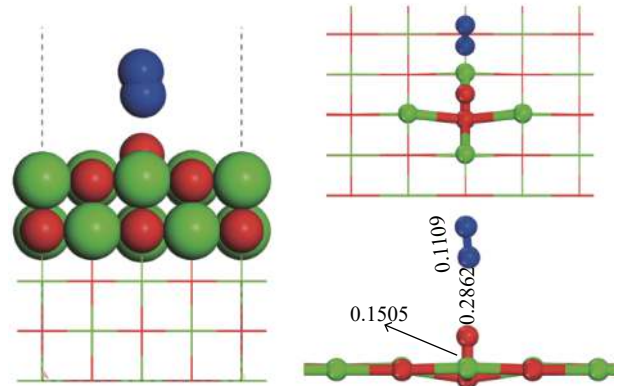


图 5 N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面吸附的最优构型  
Figure 5 Optimal adsorption structure of N<sub>2</sub>O on the CaO(100) surface (Bond length: nm)

Mulliken 电荷布局分析反映了吸附体系中原子与键在吸附前后的电子分布变化<sup>[27]</sup>。对 N<sub>2</sub>O 分子 O<sub>1</sub> 端在 CaO(100) 表面 O 位点吸附前后进行了 Mulliken 电荷布局分析。发现吸附后 CaO(100) 表面的 O 原子相较于纯 CaO(100) 表面电负性变小,由 -1.246 e 变为 -0.829 e; 而 N<sub>2</sub>O 分子的 O<sub>1</sub> 原子电负性变大,由 -0.279 e 变为 -0.649 e,表明表面 O 位点与 O<sub>1</sub> 之间发生了电荷转移。即在 CaO(100) 表面 O 位点的催化作用下, N<sub>2</sub>O 的 O<sub>1</sub> 原子通过 N<sub>1</sub>-O<sub>1</sub> 键的活化与断裂过程及其与表面 O 位点之间的成键过程,由 N<sub>2</sub>O 分子脱离并吸附至 CaO(100) 表面的 O 位点,形成过氧根基团,同时气态 N<sub>2</sub> 分子脱附。

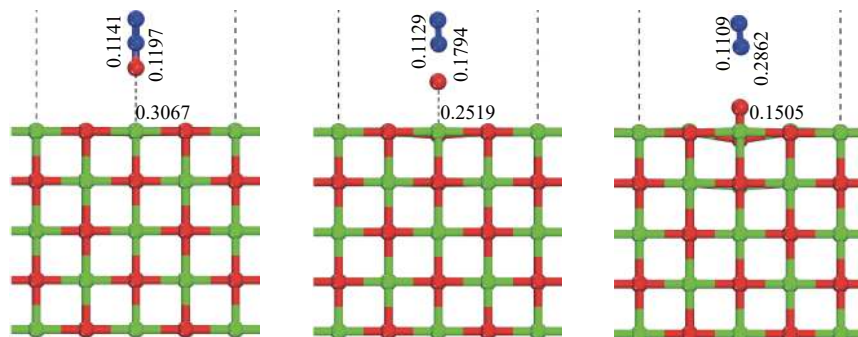


图 6 CaO(100) 表面 N<sub>2</sub>O 的分解反应各驻点结构示意图  
Figure 6 Structures of stagnation points of N<sub>2</sub>O decomposition on the CaO(100) surface (Bond length: nm)

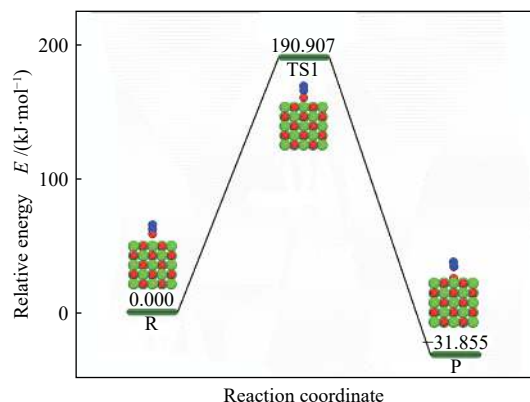
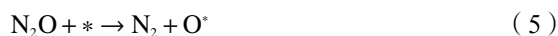


图 7 CaO(100)表面  $N_2O$  的分解反应势能面  
Figure 7 Reaction potential energy surface of  $N_2O$  decomposition on the CaO(100) surface

### 2.2.3 CaO(100) 表面的再生

由前文可知,  $N_2O$  分子在 CaO(100) 表面热解后, 其 O 原子占据了 CaO(100) 表面的 O 位点。若吸附 O 原子过多, 则表面活性催化 O 位点被高度覆盖, 因此探究了 O 原子的表面吸附对 CaO 催化  $N_2O$  分解的影响。Fu 等<sup>[28]</sup> 认为 O 原子吸附在表

面后, 后续吸附的  $N_2O$  将通过式(5)及式(6)的反应对 CaO 表面进行还原, 从而实现催化剂的表面再生。



进一步, 图 8 给出了  $N_2O$  在 CaO(100) 表面吸附的 O 原子分解过程中的反应物(R)、过渡态(TS1、TS2)、中间体(M)及生成物(P)的优化结构, 相应的反应势能面如图 9 所示。首先  $N_2O$  分子以  $O_1$  端吸附于表面吸附态的 O 原子处,  $N_2O$  分子的  $O_1$  端与吸附态的 O 原子逐渐靠近(0.3294 nm(R)→0.2501 nm(TS1)→0.1359 nm(M))并成键, 而其  $N_1-O_1$  键逐步断裂(0.1192 nm(R)→0.1940 nm(TS1)→0.3062 nm(M)), 该过程克服了 291.047 kJ/mol 的能垒并需要吸收 17.471 kJ/mol 的能量。随后  $O_2$  及  $N_2$  分子从表面脱附, CaO(100) 表面还原为初态, 需克服 75.145 kJ/mol 的能垒同时释放 40.838 kJ/mol 能量。

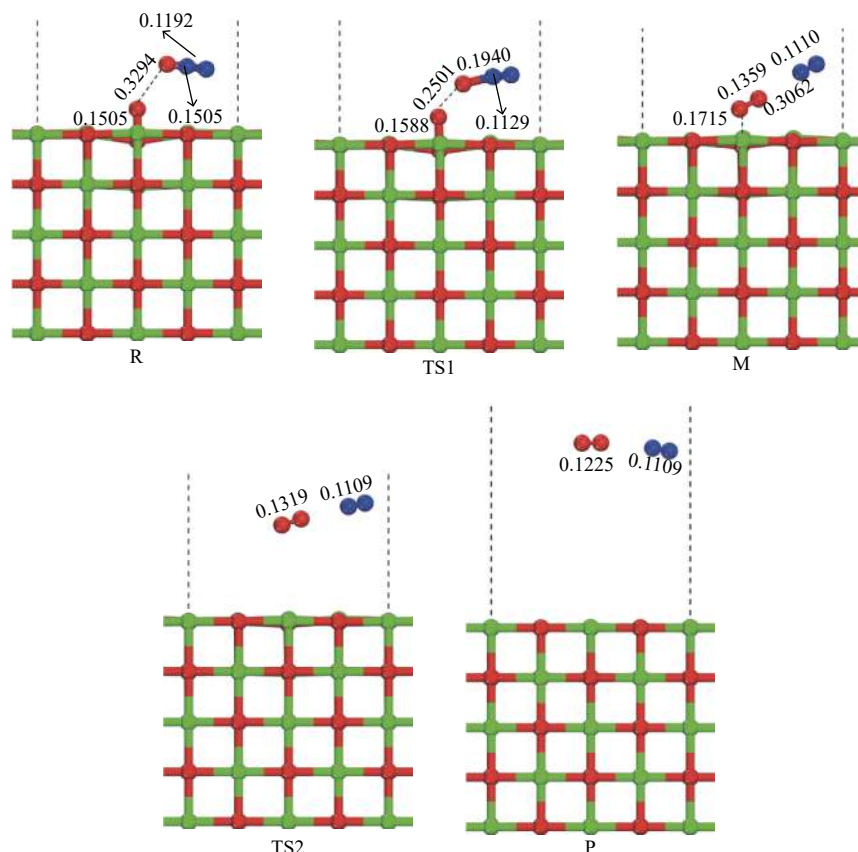


图 8  $N_2O$  参与的 CaO(100) 表面再生各驻点结构示意图

Figure 8 Structures of stagnation points of the recovery process on the CaO(100) surfaces with  $N_2O$  (Bond length: nm)

因此, 该反应过程的最大能垒存在于表面 O 原子的脱附过程, 说明该步为反应的决速步骤<sup>[29]</sup>。

虽然  $N_2O$  对 Ca(100) 表面的还原过程所需能垒低于  $N_2O$  的均相裂解, 但明显高于  $N_2O$  在 Ca(100)

表面的分解过程,这与 Wu 等的结论一致<sup>[30]</sup>。Leglise 等<sup>[31]</sup>通过实验发现 N<sub>2</sub>O 在催化剂表面的脱除过程中, N<sub>2</sub>O 对催化剂表面的还原是主要的速率限制步。因此,随着 N<sub>2</sub>O 在 CaO(100) 表面的分解,表面 O 位点覆盖的吸附态 O 原子增多, CaO(100) 表面的活性位点被逐渐钝化,明显降低了 CaO 对 N<sub>2</sub>O 分解的催化活性。

## 2.3 生物质气再燃时 CaO(100) 表面 N<sub>2</sub>O 的分解过程

### 2.3.1 CO 在 CaO(100) 表面的吸附

张磊等<sup>[32]</sup>认为, CaO 对于由 CO 参与的 N<sub>2</sub>O 均相还原反应通过式(2)有显著的催化作用。本文首先考虑了 CO 与 N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面上的竞争吸附。CO 在 CaO(100) 表面上的稳定吸附结构如图 10 所示,与 N<sub>2</sub>O 分子的吸附相似,包括 CO 的 C 端及 O 端在 Ca 位点与 O 位点的吸附四种结构。其中, CO 分子的 C 端在 CaO(100) 表面的 O 和 Ca 位点的吸附能分别为 -61.365 和

-70.193 kJ/mol, O 端在 O 和 Ca 位点的吸附能分别为 -41.532 和 -68.008 kJ/mol。相比于 CO 分子, N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面上的吸附能更大,因而将会优先吸附在 CaO(100) 表面并发生分解。

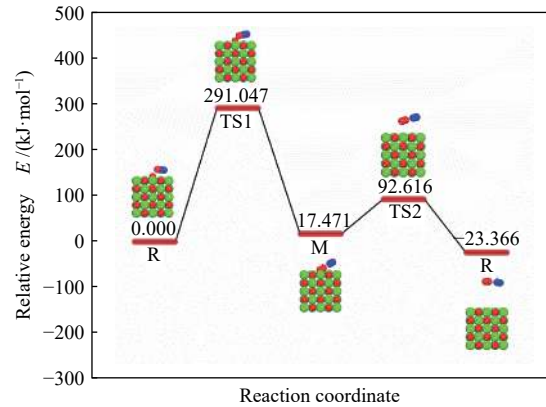


图 9 N<sub>2</sub>O 参与的 CaO(100) 表面再生反应势能面  
Figure 9 Reaction potential energy surface of the recovery process on the CaO(100) surfaces with N<sub>2</sub>O

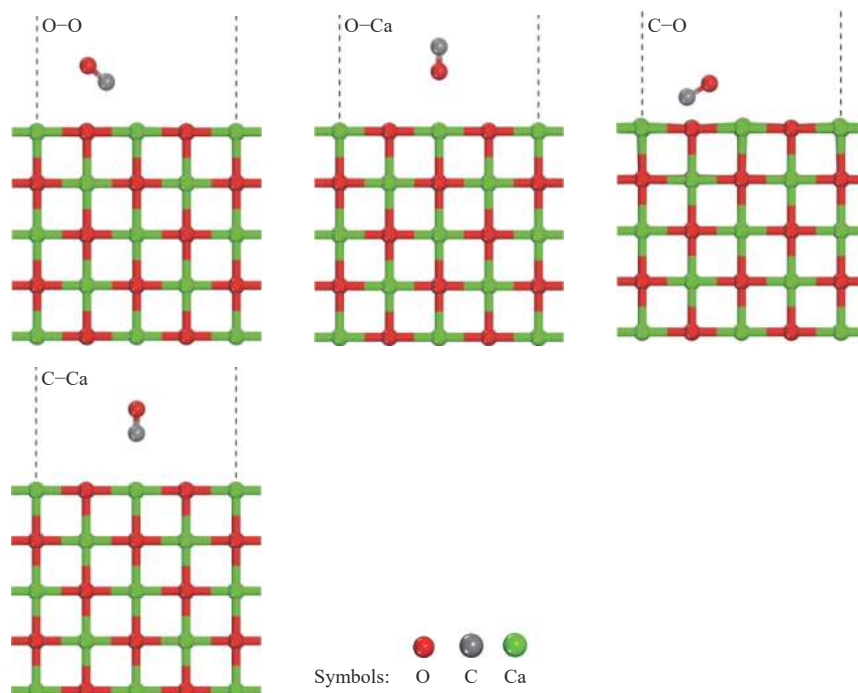


图 10 CO 分子在 CaO(100) 表面吸附的稳定构型

Figure 10 Stable adsorption structures of CO on the CaO(100) surfaces (gray: C atom; red: O atom; green: Ca atom)

### 2.3.2 CaO(100) 表面的再生

Kapteijn 等<sup>[33]</sup>认为,当存在 CO 时, N<sub>2</sub>O 分解后的催化剂表面的原子 O 脱除步骤如式(7)所示。



CO 对 CaO(100) 表面还原过程中的反应物 (R)、中间体 (M)、过渡态 (TS1、TS2) 及生成物 (P) 如图 11 所示,图 12 则为该过程的反应势能

面。根据 2.3.1, N<sub>2</sub>O 分子在 CaO(100) 表面吸附并发生分解,生成自由 N<sub>2</sub> 分子和一个原子 O。CO 分子随后吸附在 CaO(100) 表面,并逐渐靠近吸附于表面 O 位点的 O 原子,CO 分子中的 C 原子与 O 原子间距缩短(0.2411 nm(R)→0.1695 nm(TS<sub>1</sub>)→0.1260 nm(M)),最终 C 原子与 O 原子成键。原子 O 则远离吸附位点(0.1508 nm(R)→0.1931 nm

(TS<sub>1</sub>)→0.2282 nm(M)), 此过程克服了 151.511 kJ/mol 的能垒, 且放出大量热 (409.841 kJ/mol)。最后, M 吸收 115.141 kJ/mol 的能量形成了自由的 CO<sub>2</sub> 分子且从 CaO(100) 表面脱附, 该过程克服的能垒为 127.591 kJ/mol。由反应过程可知, 其反应决速步也为表面原子 O 的脱附步。由此可知, CO 对原子 O 吸附的 Ca(100) 表面的还原过程所需能垒远

低于 N<sub>2</sub>O 对 Ca(100) 表面的还原过程, 且低于 N<sub>2</sub>O 在 CaO(100) 表面的分解能垒。Debbagh 等<sup>[34]</sup> 实验发现, CO 对催化剂表面吸附原子 O 的去除效果比通过 N<sub>2</sub>O 更为显著, 这与本文计算结果一致。因此, 生物质气 CO 促进了 CaO 表面 O 活性位点的快速还原, 有利于 N<sub>2</sub>O 在 CaO 表面的吸附及 CaO 表面对 N<sub>2</sub>O 的分解的催化。

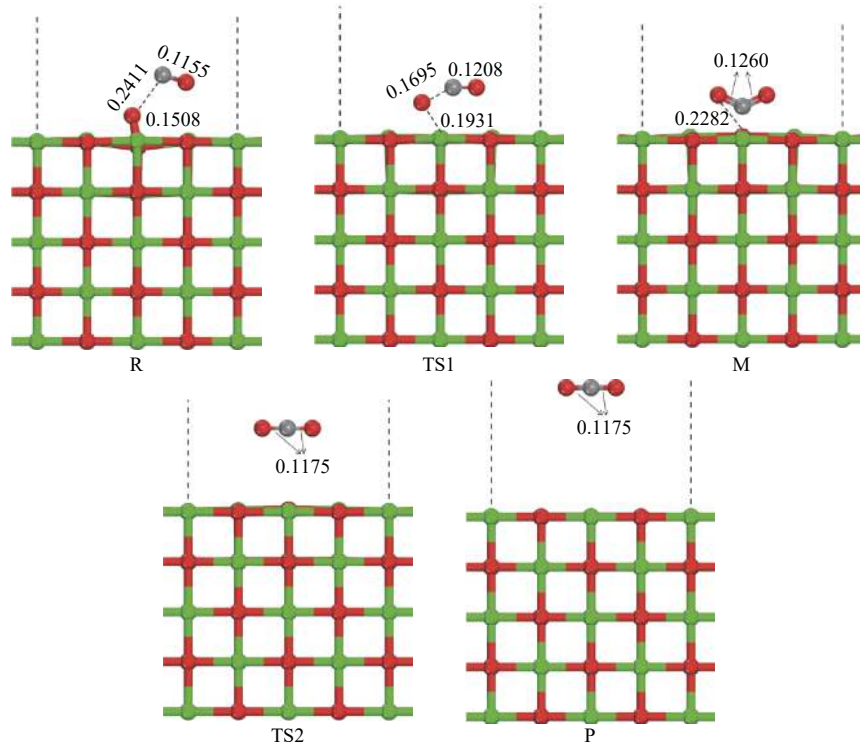


图 11 CO 参与的 CaO(100) 表面再生各驻点结构示意图

Figure 11 Structures of stagnation points of the recovery process on the CaO(100) surface with CO (Bond length: nm)

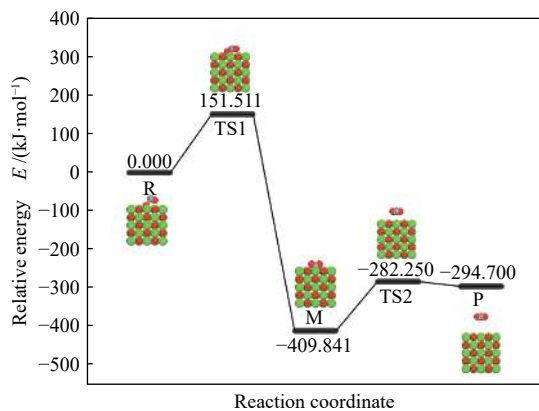


图 12 CO 参与的 CaO(100) 表面再生反应势能面

Figure 12 Reaction potential energy surface of the recovery process on the CaO(100) surface with CO

### 3 结 论

相比于 N<sub>2</sub>O 的均相分解, N<sub>2</sub>O 在 CaO(100)

表面分解所需的能垒更低, 即 CaO 的存在有利于 N<sub>2</sub>O 的脱除。

随着 N<sub>2</sub>O 在 CaO(100) 表面的分解, CaO(100) 表面 O 活性位点逐渐被吸附的原子 O 钝化, 不利于后续 N<sub>2</sub>O 的分解。

生物质气再燃过程 CO 的存在促进了 CaO(100) 表面吸附的原子 O 的去除和 CaO(100) 表面的还原, 有利于 CaO 对 N<sub>2</sub>O 分解的催化作用。

利用循环流化床锅炉 N<sub>2</sub>O 排放量大及 CaO 含量多的特点, 结合生物质气再燃技术, 是减少循环流化床锅炉 N<sub>2</sub>O 排放的重要途径。

### 致 谢

本论文的科学计算得到了山东大学的高性能计算云平台的计算支持和帮助。

## 参考文献

- [1] JI J, CHENG L, WEI Y, WANG J, GAO X, FANG M, WANG Q. Predictions of  $\text{NO}_x/\text{N}_2\text{O}$  emissions from an ultra-supercritical CFB boiler using a 2-D comprehensive CFD combustion model[J]. *Particuology*, 2020, **49**: 77–87.
- [2] ULUSOY B, LIN W, KARLSTRÖM O, LI S, SONG W, GLARBERG P, DAM-JOHANSEN K, WU H. Formation of NO and  $\text{N}_2\text{O}$  during raw and demineralized biomass char combustion[J]. *Energy Fuels*, 2019, **33**(6): 5304–5315.
- [3] 苗苗, 张纆, 吕俊复, 杨海瑞, 张凯. 流化床燃烧中 $\text{N}_2\text{O}$ 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, LV Jun-fu, YANG Hai-rui, ZHANG Kai.  $\text{N}_2\text{O}$  formation mechanism and control in circulating fluidized beds[J]. *J Tsinghua Univ: Nat Sci Ed*, 2020, **60**(6): 507–517.)
- [4] RAVISHANKARA A R, DANIEL J S, PORTMANN R W. Nitrous oxide ( $\text{N}_2\text{O}$ ): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century[J]. *Science*, 2009, **326**(5949): 123.
- [5] 周昊, 张志中, 鲍强, 刘建成, 岑可法. 添加剂对 $\text{NO}_x$ OUT脱硝及 $\text{N}_2\text{O}$ 、CO生成的影响特性[J]. 化工学报, 2014, **65**(6): 2232–2240. (ZHOU Hao, ZHANG Zhi-zhong, BAO Qiang, LIU Jian-cheng, CEN Ke-fa. Influence of additives on  $\text{NO}_x$ OUT denitration and formation of  $\text{N}_2\text{O}$  and CO[J]. *CIESC J*, 2014, **65**(6): 2232–2240.)
- [6] 郝江涛, 于伟, 卢平, 王秦超, 何楠, 祝秀明, 徐森荣. 生物质高级再燃脱硝的影响因素与元素释放特性[J]. 燃料化学学报, 2014, **42**(5): 552–559. (HAO Jiang-tao, YU Wei, LU Ping, WANG Qin-chao, HE Nan, ZHU Xiu-ming, XU Sen-rong. Influence factors and element release properties during NO reduction through biomass advanced reburning[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2014, **42**(5): 552–559.)
- [7] 殷立宝, 阎维平, 叶学民, 王卓. CFB锅炉燃烧中 $\text{N}_2\text{O}$ 的生成机理与减排控制[J]. 锅炉制造, 2003, (1): 7–9. (YIN Li-bao, YAN Wei-ping, YE Xue-min, Wang Zhuo. Formation mechanism of  $\text{N}_2\text{O}$  in CFB boiler and some measures of decomposing  $\text{N}_2\text{O}$ [J]. *Boiler Manuf*, 2003, (1): 7–9.)
- [8] 朱冲, 仇云霞. 适用循环流化床锅炉的脱硝技术[J]. 电力科技与环保, 2015, **31**(3): 15–17. (ZHU Chong, QIU Yun-xia. Denitrification technology for circulating fluidized bed boiler[J]. *Electr Power Environ Prot*, 2015, **31**(3): 15–17.)
- [9] 李至, 祝培旺, 胡敏. 生物质再燃减少燃煤锅炉 $\text{NO}_x$ 排放的研究及应用[J]. 电站系统工程, 2020, **36**(5): 7–12. (LI Zhi, ZHU Pei-wang, HU Min. Review of biomass re-burning study and application in China[J]. *Power Syst Eng*, 2020, **36**(5): 7–12.)
- [10] 杨章宁, 卢啸风, 倪刚, 冉桑铭. 生物质气与煤粉耦合燃烧再燃还原 $\text{NO}$ 热态试验研究[J]. 动力工程学报, 2020, **40**(10): 781–785, 814. (YANG Zhang-ning, LU Xiao-feng, NI Gang, RAN Shen-ming. Hot-state experiments on coupled reburning of biomass gas and pulverized coal for NO reduction[J]. *J Chin Soc Power Eng*, 2020, **40**(10): 781–785, 814.)
- [11] 李海英, 张泽, 姬爱民, 赵荣焯, 杨鹏. 生物质灰结渣和腐蚀特性[J]. 环境工程技术学报, 2017, 7(1): 107–113. (LI Hai-ying, ZHANG Ze, JI Ai-min, ZHAO Rong-xuan, YANG Peng. Behavior of slagging and corrosion of biomass ash[J]. *J Environ Eng Technol*, 2017, 7(1): 107–113.)
- [12] 王洋, 董长青. 生物质燃烧和热解中钾的释放规律研究进展[J]. 化工进展, 2020, **39**(4): 1292–1301. (WANG Yang, DONG Chang-qing. Release of K during biomass combustion and pyrolysis: a review[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2020, **39**(4): 1292–1301.)
- [13] 侯祥松, 李金平, 张海, 吕俊复, 岳光溪. 石灰石脱硫对循环流化床中 $\text{N}_2\text{O}$ 排放浓度的影响[J]. 电站系统工程, 2005, **21**(3): 1–3. (HOU Xiang-song, LI Jin-ping, ZHANG hai, LU Jun-fu, YUE Guang-xi. Limestone effects on  $\text{N}_2\text{O}$  emission in CFB combustors[J]. *Power Syst Eng*, 2005, **21**(3): 1–3.)
- [14] 周浩生, 陆继东, 周璇. 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 Hao-sheng, LU Ji-dong, ZHOU Hu. Nitrogen conberdion in fluidized bed combustion of coal with limestone addition[J]. *J Eng Thermophys*, 2000, **21**(5): 647–651.)
- [15] 胡笑颖. 生物质气再燃脱除燃煤流化床烟气中 $\text{N}_2\text{O}$ 的机理研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2011. (HU Xiao-ying. Mechanism study on biomass derived gas reburning for  $\text{N}_2\text{O}$  reduction in a fluidized bed combustor[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2011.)
- [16] WU L, QIN W, HU X, DONG C, YANG Y. Mechanism study on the influence of in situ  $\text{SO}_x$  removal on  $\text{N}_2\text{O}$  emission in CFB boiler[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **333**: 194–200.
- [17] KANTOROVICH L N, GILLAN M J. The energetics of  $\text{N}_2\text{O}$  dissociation on  $\text{CaO}(001)$ [J]. *Surf Sci*, 1997, **376**(1): 169–176.
- [18] PISKORZ W, ZASADA F, STELMACHOWSKI P, KOTARBA A, SOJKA Z. DFT modeling of reaction mechanism and ab initio microkinetics of catalytic  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over alkaline earth oxides: from molecular orbital picture account to simulation of transient and stationary rate profiles[J]. *J Phys Chem C*, 2013, **117**(36): 18488–18501.
- [19] HU X, WU L, JU S, DONG C, YANG Y, QIN W. Mechanistic study of catalysis on the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ [J]. *Environ Eng Sci*, 2014, **31**(6): 308–316.
- [20] SNIS A, MIETTINEN H. Catalytic decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$  on  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$ : Experiments and *ab initio* calculations[J]. *J Phys Chem B*, 1998, **102**(14): 2555–2561.
- [21] 吴令男. 燃料在循环流化床锅炉燃烧过程中挥发分氮的迁移规律研究[D]. 北京: 华北电力大学(北京), 2017. (WU Ling-nan. Study on the conversion mechanism of volatile nitrogen during fuel combstion in circulating fluidized bed boilers[D]. Beijing: North China Electric Power University, 2017.)
- [22] BROQVIST P, GRÖNBECK H, PANAS I. Surface properties of alkaline earth metal oxides[J]. *Surf Sci*, 2004, **554**(2): 262–271.
- [23] 厉志鹏, 牛胜利, 赵改菊, 韩奎华, 李英杰, 路春美, 程岫. Sr掺杂对 $\text{CaO}(100)$ 表面吸附甲醇影响的分子模拟[J]. 燃料化学学报, 2020, **48**(2): 172–178.



- (LI Zhi-peng, NIU Sheng-li, ZHAO Gai-ju, HAN Kui-hua, LI Ying-jie, LU Chun-mei, CHENG Shen. Molecular simulation study of strontium doping on the adsorption of methanol on CaO(100) surface[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2020, **48**(2): 172–178. )
- [24] KAPTEIJN F, RODRIGUEZ-MIRASOL J, MOULIJN J A. Heterogeneous catalytic decomposition of nitrous oxide[J]. *Appl Catal B: Environ*, 1996, **9**(1): 25–64.
- [25] SNIS A, STRÖMBERG D, PANAS I.  $\text{N}_2\text{O}$  adsorption and decomposition at a CaO(100) surface, studied by means of theory[J]. *Surf Sci*, 1993, **292**(3): 317–324.
- [26] GUO F Y, LONG C G, ZHANG J, ZHANG Z, LIU C H, YU K. Adsorption and dissociation of  $\text{H}_2\text{O}$  on Al(111) surface by density functional theory calculation[J]. *Appl Surf Sci*, 2015, **324**: 584–589.
- [27] 闫广精, 王春波, 张月, 陈亮.  $\text{H}_2\text{O}$ 对 $\text{SO}_2$ 在CaO表面上吸附的影响理论研究[J]. *燃料化学学报*, 2019, **47**(10): 1163–1172.  
(YAN Guang-jing, WANG Chun-bo, ZHANG Yue, CHEN Liang. Influence of  $\text{H}_2\text{O}$  on the adsorption of  $\text{SO}_2$  on CaO (001) surface: A DFT study[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2019, **47**(10): 1163–1172. )
- [28] FU C M, KORCHAK V N, HALL W K. Decomposition of nitrous oxide on FeY zeolite[J]. *J Catal*, 1981, **68**(1): 166–171.
- [29] 张秀霞, 谢苗, 伍慧喜, 吕晓雪, 林日亿, 周志军. 钙对焦炭非均相还原NO的微观作用机理: DFT研究[J]. *燃料化学学报*, 2020, **8**(2): 163–171.  
(ZHANG Xiu-xia, XIE Miao, WU Hui-xi, LV Xiao-xue, LIN Ri-yi, ZHOU Zhi-jun. Microscopic effect mechanism of Ca on NO heterogeneous reduction by char: A DFT study[J]. *J Fuel Chem Technol*, 2020, **8**(2): 163–171. )
- [30] WU L, HU X, QIN W, GAO P, DONG C, YANG Y. Effect of CaO on the selectivity of  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition products: A combined experimental and DFT study[J]. *Surf Sci*, 2016, **651**: 128–136.
- [31] LEGLISE J, PETUNCHI J O, HALL W K.  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition over iron-exchanged mordenite[J]. *J Catal*, 1984, **86**(2): 392–399.
- [32] 张磊, 杨学民, 谢建军, 丁同利, 姚建中, 宋文立, 林伟刚. 粉煤和石灰石加入位置对循环流化床燃煤过程 $\text{NO}_x$ 与 $\text{N}_2\text{O}$ 排放的影响[J]. *中国电机工程学报*, 2006, **26**(21): 92–98.  
(ZHANG Lei, YANG Xue-min, XIE Jian-jun, DING Tong-li, YAO Jian-zhong, SONG Wen-li, LIN Wei-gang. Effect of coal and limestone addition position on emission of  $\text{NO}_x$  and  $\text{N}_2\text{O}$  during coal combustion in a circulating fluidized bed combustor[J]. *Proc CSEE*, 2006, **26**(21): 92–98. )
- [33] KAPTEIJN F, MARBÁN G, RODRIGUEZ-MIRASOL J, MOULIJN J A. Kinetic analysis of the decomposition of nitrous oxide over ZSM-5 catalysts[J]. *J Catal*, 1997, **167**(1): 256–265.
- [34] DEBBAGH M N, BUENO-LÓPEZ A, LECEA C S M D, PÉREZ-RAMÍREZ J. Kinetics of the  $\text{N}_2\text{O} + \text{CO}$  reaction over steam-activated FeZSM-5[J]. *Appl Catal A: Gen*, 2007, **327**(1): 66–72.