

超低热值高湿含氨燃气低氮燃烧组织方法及其工业验证

王志宁¹, 张杨鑫¹, 韩强², 张扬^{3*}, 张海³, 吕俊复³

(1. 清华大学山西清洁能源研究院, 山西省太原市 030000; 2. 太原锅炉集团有限公司, 山西省太原市 030000; 3. 热科学与动力工程教育部重点实验室(清华大学能源与动力工程系), 北京市海淀区 100084)

Low-NO_x Combustion Organization Method for Ultra-low-specific-energy High-humidity Ammonia-containing Gas and Its Industrial Validation

WANG Zhining¹, ZHANG Yangxin¹, HAN Qiang², ZHANG Yang^{3*}, ZHANG Hai³, LYU Junfu³

(1. Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University, Taiyuan 030000, Shanxi Province, China; 2. Taiyuan Boiler Group Company Limited, Taiyuan 030000, Shanxi Province, China; 3. Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education (Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University), Haidian District, Beijing 100084, China)

ABSTRACT: The use of industrial by-product gas combustion for power generation or heat supply can effectively improve energy utilization. Some of the by-product gases are characterized by high water content, low calorific value, and ammonia content, and thereby problems, such as unstable combustion, low fuel burnout rate, and high NO_x emission, exist in the combustion utilization of the by-product gases. Aiming at the above problems, this study firstly carries out reaction kinetic simulation and obtains the combustion and pollutant characteristics of typical ultra-low specific energy high-humidity ammonia-containing by-product gas (the off-gas of carbon black furnace). The effects of flue gas re-circulation and air staging on NO_x formation in the process of off-gas combustion are investigated. A technical scheme based on multiple re-circulations of high-temperature flue gas combined with staged combustion is proposed and validated in industrial-scale applications. The results show that the use of multiple re-circulations of high-temperature flue gas to heat the reactants significantly improves the flame propagation speed, thereby making the flame more stable. The optimized staged combustion scheme effectively inhibits the formation of fuel-NO_x. The results of industrial-scale experiments present that the combustion stability and fuel burnout rate are effectively improved by using the proposed combustion

organization method. The CO emission concentration is lower than 50 mg/N·m³, and the NO_x emission is reduced by 300~400 mg/N·m³. The adoption of combustion stabilization scheme of the multiple high-temperature flue gas internal circulation integrated with the staged combustion is capable of effectively solving the problem of combustion organization of ultra-low specific energy and high-humidity ammonium-containing gases.

KEY WORDS: ammonia-containing gas; ultra-low specific energy; nitrogen oxides; chemical reaction kinetics; carbon black off-gas

摘要: 利用工业副产燃气燃烧发电或供热,可以有效提高能源利用率。部分副产燃气具有含水量高、热值低、含氨的特点,在燃烧利用中存在燃烧不稳定、燃尽率低和 NO_x 排放高等问题。针对上述问题,该文开展反应动力学模拟,获得炭黑尾气的燃烧特性及污染物排放特性;研究烟气再循环和空气分级对炭黑尾气燃烧过程中 NO_x 生成的影响规律,提出基于高温烟气多重回流结合分级燃烧的技术方案,开发相关燃烧技术,并完成工业验证。结果表明,优化后的分级燃烧方案能够有效抑制燃料型 NO_x 的生成。工业验证显示,CO 排放浓度低于 50 mg/N·m³, NO_x 排放降低了 300~400 mg/N·m³。可知,采用多重高温烟气内循环稳燃结合分级燃烧方案,能够有效地解决超低热值高湿含氨燃气燃烧组织的难题。

关键词: 含氨燃气; 超低热值; 氮氧化物; 化学反应动力学; 炭黑尾气

基金项目: 国家自然科学基金项目(U24B2069); 清华大学山西清洁能源研究院中试示范揭榜挂帅项目(2023JZ0501001)。

Project Supported by National Natural Science Foundation of China (U24B2069); Pilot Demonstration Unveiling and Commanding Project of Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University (2023JZ0501001).

0 引言

我国是工业生产大国，工业过程副产气排放量巨大、种类繁多。工业副产气直接排放，不仅对环境造成污染，且副产气中的 H_2 、 CO 等可燃气体排放也造成大量的能源浪费。因此，工业副产气的清洁利用是全社会关注的重要问题，对于工业系统的节能减排具有重要意义。

工业副产气的利用方式主要有两种：一是对副产气中的高价值成分进行回收用作化工原料，例如针对氢含量占比较高的副产气，可通过变压吸附分离技术，实现氢气等副产气组分的分离富集^[1]；二是对于可燃的副产气作为燃料进行燃烧发电或供热，实现对其能量的回收再利用^[2]。其中，燃烧热利用方法具有成本低、适应性宽的特点，得到了较大规模的推广。

部分工业副产燃气可燃成分含量极低，一般低于 $3000\text{ kJ/N}\cdot\text{m}^3$ ，且含有大量水分(高于 35%)，如炭黑尾气、固体氧化物燃料电池尾气等。以炭黑尾气为例，它是炭黑生产过程中产生的副产气，其可燃成分占比约 20%~30%，且不同生产工艺产生的副产气可燃组分差异较大，主要为 CO 、 CH_4 、 H_2 等，水分占比高达 40%，其热值约 $2500\sim 3100\text{ kJ/N}\cdot\text{m}^3$ ^[3-4]。已有研究表明，高浓度水蒸气会带来显著的稀释效应和化学效应^[5]，致使燃料的火焰传播速度更低、抵抗熄火的能力更弱。因此高湿低热值燃气的燃烧利用存在一定难题，设计不当时容易发生燃烧不稳定、燃烧温度过低导致不完全燃烧(CO 排放超过 $1600\text{ mg/N}\cdot\text{m}^3$)，出现受热面积碳等问题。并且由于工艺的影响，炭黑尾气中含有一定量氮元素(主要形式为分子态 NH_3 ， NH_3 浓度在 0.2~0.4%)，燃烧后烟气中 NO_x 浓度极高，给尾气净化处理装置(如 NO_x 选择性催化还原 SCR 装置^[6])带来巨大的压力。炭黑尾气热值低，含有含氮可燃组分的特性，在工业副产燃气中具有典型性及代表性。解决炭黑尾气燃烧中的相关问题对解决超低热值高湿含氨燃气的清洁高效燃烧问题具有重要意义。

燃烧稳定是保障工业设备安全运行的必要条件之一，为提高燃烧稳定性，进行了大量研究。研究发现，采用旋流燃烧方式，可以有效提高燃烧稳定性^[6]。韩德琳等^[7]通过旋流钝体提高燃烧稳定性，发现不同钝体角度对火焰的稳定效果不同。Somarathne 等^[8]研究发现旋流叶片角度为 50° 时，燃烧稳定性最佳。也有研究发现，内烟气再循环可

以提高燃烧稳定性。王志宁等^[9]通过特殊结构，卷吸高温烟气预热低温空气，提高了燃烧稳定性。Yellugri 等^[10]通过旋流装置实现了高温烟气回流，随着旋流数升高，高温烟气卷席量增大，燃烧稳定性增强，同时 NO_x 排放也逐渐减少。然而，上述稳燃方法在超低热值的高湿燃气燃烧技术是否可行尚待验证。

对于含氨燃料，燃料中氮元素向氮氧化物的转化是关键之处。沈文锋等^[11]研究对冲火焰中低浓度 NH_3 的氧化过程，可知随着 NH_3 的浓度增加，燃料型 NO 反应路径逐渐成为 NO 生成的主要路径。已有研究发现，分级燃烧可以有效降低燃料型 NO_x 的生成，如空气分级和燃料分级燃烧技术^[12-14]。侯翠等^[15]设计一种燃气-空气双分级低氮燃烧器，可有效降低天然气燃烧过程中的氮氧化物生成。Ribeirete 和 Costa 等^[16]通过实验发现，空气分级可降低 20%左右的 NO_x 排放量。杨协和等^[17]研究空气分级燃烧技术对焙烧炉内煤气燃烧 NO_x 生成的影响，发现采用 40%的空气分级比例，炉膛出口 NO_x 浓度显著降低。虽然分级燃烧技术可以有效降低氮氧化物的生成，但不合理的分级比例会导致燃烧不稳定，烟气中 CO 含量升高等问题。王静毅等^[18]通过大涡模拟发现，随着当量比增加，压力升高，湍流脉动加强，燃烧反应更加充分，燃烧产生的热量也相应的增大。除分级燃烧外，外烟气再循环也是降低 NO_x 排放的有效手段，其降低 NO_x 排放的机理在于降低了燃烧温度，化学反应速度变慢， NO_x 生成减少，但也会引起燃烧不稳定等问题^[19]。Li 等^[20]利用反应器网络方法，研究氨的分级燃烧过程中氨向 NO_x 的转化规律，发现燃烧过程的空气分级调控是控制氨向 NO_x 转化的有效方法，其中优化设计空气分级的比例是降低 NO_x 生成的关键。上述理论结果为燃烧组织方法提供了理论支持，但仍需工程实践的检验。

基于上述考虑，为保证超低热值高湿含氨燃气燃烧稳定性，减少氮氧化物生成，提高燃料燃尽率，本文以炭黑尾气为例，开展其燃烧特性、污染物燃烧特性及其燃烧组织方法和技术的研究。首先，通过 Chemkin-Pro 软件^[21]进行了化学反应动力学数值模拟，获得典型超低热值高湿含氨燃气的火焰传播速度及 NO_x 生成路径。随后，基于数值模拟结果开发了燃烧组织方法。最后，在某炭黑尾气锅炉机组上对该燃烧方法进行工程验证。研究成果可为超

低热值高湿含氨燃气清洁高效利用提供一定理论指导。

1 超低热值高湿含氨燃气燃烧与污染物生成特性数值模拟

1.1 超低热值高湿含氨燃气燃烧特性

超低热值高湿含氨工业副产气种类繁多,为确定其燃烧特性与污染物生成特性,本文以炭黑尾气为例,利用 Chemkin-Pro 软件开展了数值模拟。表1为某炭黑生产企业产生的炭黑尾气组分(温度为200℃),其中H₂O占比接近40%,可燃气体系数占比低于25%,热值为2500kJ/N·m³。除表1中组分外,炭黑尾气中还含有部分未被脱除的炭黑颗粒。

表1 炭黑尾气主要成分

Table 1 Main component of carbon black off-gas

序号	组分	体积分数/%
1	H ₂	10.2
2	N ₂	38.3
3	CH ₄	0.25
4	CO	10.08
5	CO ₂	2.46
6	H ₂ O	37.7
7	C ₂ H ₂	0.54
8	NH ₃	0.20
9	其他可燃成分	0.27

1.1.1 华白数

华白数是燃气各组分含量改变时衡量热负荷变化的重要参数,两种燃气的华白数接近,是保证燃气能够互换的最基本条件。华白数计算如下:

$$W = H/\sqrt{d} \quad (1)$$

式中: W 为燃气华白数, MJ/m³; H 为燃气热值, MJ/m³; d 为燃气相对密度。天然气华白数约50.49 MJ/m³, 炭黑尾气华白数为3.09 MJ/m³, 二者差距巨大, 这表明已有的天然气燃烧技术设计的经验, 难以直接移植到炭黑尾气燃烧技术上, 需要专门研究。

1.1.2 火焰传播速度

火焰传播速度是指火焰前锋沿其法线方向相对于未燃可燃混合气的推进速度。火焰传播速度表征了进行燃烧过程的火焰前锋在空间的移动速度, 是衡量燃烧稳定性的重要基础数据之一。利用 Chemkin-Pro 软件中的一维自由传播火焰模型(1D-freely-propagation flame)进行了数值模拟。获得了天然气、焦炉煤气、兰炭尾气和炭黑尾气等不同燃料

的火焰传播速度, 如图1所示。模拟中, 燃料温度为298 K, 空气温度为298 K, 压力为101325 Pa。可以看出, 炭黑尾气火焰传播速度在过量空气系数(α)为0.9附近时达到最大值, 约8 cm/s, 远低于其他工业副产燃气火焰传播速度。由于炭黑尾气火焰传播速度低, 燃烧器在设计时, 燃料及空气射流速度选取不能太快, 如果燃料、空气出口风速过快, 会导致脱火, 从而引起燃烧震荡, 甚至熄火。

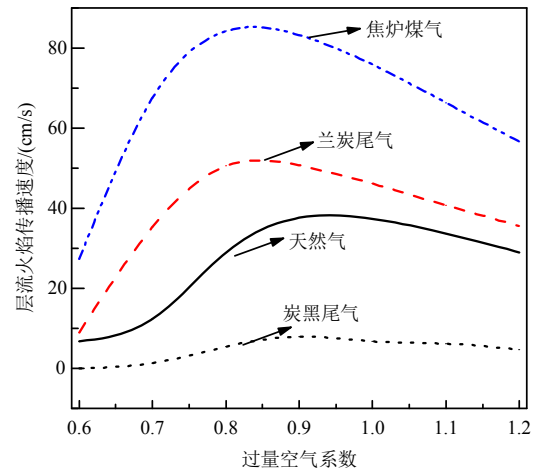


图1 不同燃料层流火焰传播速度(压力 $p=101\ 325\ \text{Pa}$, 未燃混合物温度 $T_u=298\ \text{K}$)

Fig. 1 Laminar flame propagation velocity for different fuels (pressure $p=101\ 325\ \text{Pa}$, unburned mixture temperature $T_u=298\ \text{K}$)

1.1.3 内烟气再循环对火焰传播速度的影响

炭黑尾气含水量高, 可燃组分比例低, 火焰传播速度低, 在燃烧时容易出现震荡。提高燃料与空气温度, 可有效提高燃烧稳定性。通过巧妙设计燃烧器结构, 将高温烟气回流, 预热空气与燃料, 从而提高燃料火焰传播速度, 增加炭黑尾气燃烧稳定性, 是可行的技术方案, 本文称该方案为内烟气循环(internal flue gas recirculation, IFGR)。同时, 可采用换热后的冷烟气再循环(flue gas recirculation, FGR)来调节燃烧器射流动量和火焰区温度。内烟气再循环比(R_{IFGR})和外烟气再循环比(R_{FGR})定义如下:

$$R_{IFGR} = Q_{IFGR}/Q_0 \quad (2)$$

$$R_{FGR} = Q_{FGR}/Q_0 \quad (3)$$

式中: Q_{IFGR} 为内循环烟气体积, Nm³/h; Q_{FGR} 为外循环烟气体积, Nm³/h; Q_0 为理论烟气体积, Nm³/h。

虽然高温烟气回流提高了空气与燃料的温度, 但也降低了反应物浓度。研究表明, 浓度降低, 火焰传播速度降低, 燃烧稳定性降低^[14]。因此, 高温烟气回流对火焰传播速度(S_u^0)的影响需要专门研究

确定。本文设定烟气温度(T_{fg})为炭黑尾气理论燃烧温度 1519 K。如图 2 所示,在不同过量空气系数条件下,随着内烟气循环比(R_{IFGR})增加,火焰传播速度升高。这说明虽然高温烟气回流稀释导致氧浓度降低,但提高了空气与燃料温度,且温度升高效应要强于稀释效应,从而使火焰传播速度增加。研究表明,合理使用高温烟气的内烟气循环可以有效提高燃烧稳定性。

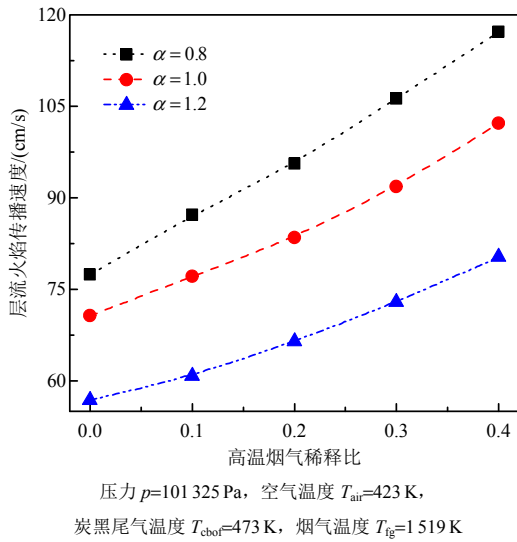


图 2 不同过量空气系数下内烟气循环对比对火焰传播速度的影响

Fig. 2 Effect of internal flue gas circulation ratio on flame propagation velocity under different excess air coefficients

1.2 超低热值高湿含氨燃气污染物生成特性

燃料在燃烧中,产生的氮氧化物主要为热力型 NO_x 、快速型 NO_x 及燃料型 NO_x 。为理清典型超低热值高湿含氨化工副产气-炭黑尾气的 NO_x 生成路径,本文利用 Chemkin-Pro 软件进行反应动力学模拟。该模拟采用了全混流反应器(perfect stirred reactor, PSR)模型。图 3 为炭黑尾气燃烧过程中 NO_x 的主要生成路径。炭黑尾气燃烧过程中产生的 NO_x 主要为来源于燃料型 NO_x ,即 NH_3 在燃烧过程中转化为 NO_x 。而炭黑尾气的绝热火焰温度低,仅为

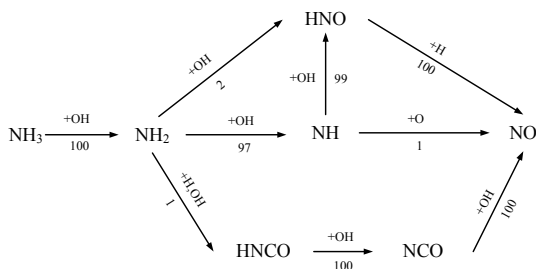


图 3 炭黑尾气 NO_x 生成路径($\alpha=1.2$)
Fig. 3 NO_x generation pathway of carbon black off-gas combustion($\alpha=1.2$)

1519 K, 热力型 NO_x 极少。另外由于燃料中碳氢化合物较少($<1.1\%$),快速型 NO_x 路径可以忽略。

因此在实际应用中要合理分配各级燃料/空气比例,以及烟气再循环量。保证燃烧稳定的前提下,降低燃料型 NO_x 生成。针对以炭黑尾气为代表的超低热值高湿含氨燃气的燃烧组织方法和技术是本文进一步讨论的重点。

2 超低热值高湿含氨燃气燃烧组织方法

超低热值高湿含氨燃气火焰传播速度远低于其他传统气体燃料,且氮氧化物生成主要为燃料型 NO_x ,本文针对性地提出了相应的燃烧组织方法。该方法主要通过设置烟气回流装置卷吸高温还原性烟气预热低温空气,提高燃烧稳定性,同时结合径向分级燃烧方案,降低氮氧化物生成。进一步,炉膛整体采用轴向空气分级燃烧方案,创造“两级燃烧区”、“深度还原区”和“燃尽区”,进一步降低 NO_x 的生成。两级燃烧区如图 4 所示,低温烟气与空气混合后进入燃烧器,首先与回流的高温烟气混合,气体温度迅速升高。高温气体再与燃料混合进行燃烧,从而提高燃烧稳定性。其中低温烟气来源于烟气再循环风机自省煤器后抽取的烟气,高温烟气来自于燃烧器附近燃烧产生的烟气。燃料与中心一次风燃烧形成一级燃烧区,与外侧二次风燃烧形成二级燃烧区。通过调节一次风与二次风比例,调节一级燃烧区与二级燃烧区气氛,使高温回流烟气整体呈还原性,以减少氮氧化物的生成。

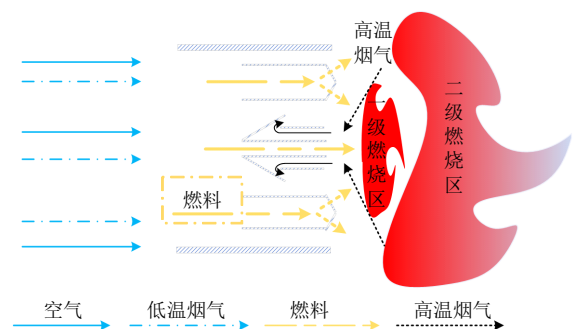


图 4 超低热值高湿含氨燃气燃烧器示意图

Fig. 4 Schematic diagram of ultra-low-specific-energy high-humidity ammonia-containing gas burner

2.1 基于化学反应网络的燃烧组织数值模拟

将燃烧区域根据流场划分为不同反应器,搭建化学反应网络,以炭黑尾气为例研究空气分级、外烟气再循环以及内烟气再循环对超低热值高湿含氨化工副产气燃烧氮氧化物生成的影响。如图 5 所示,化学反应网络主要由一级燃烧区(富燃区)和二

级燃烧区(贫燃区)组成。每个燃烧区由全混流反应器和柱塞反应器(plug flow reactor, PFR)组成。空气与低温烟气混合后,分两级参与反应。燃料与高温回流烟气及一级空-烟混合气首先在 PSR 1 内点燃,然后继续在 PFR 1 内燃烧,产物与二级空-烟混合气进入二级燃烧区,在 PSR 2 中完成快速掺混,并在贫燃条件下在 PFR 2 中继续燃尽。

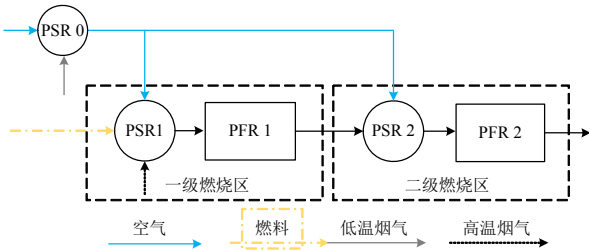


图5 燃烧器化学反应网络示意图
Fig. 5 Schematic diagram of the burner chemical reaction network

模拟中的化学反应动力学模型采用 GRI 3.0 机理^[22],该机理包含有 C/H/O/N 4 种元素,53 种组分,325 个基元反应,可以较为准确地预测含 NH₃ 燃料中 NO_x 的生成。

化学反应网络(chemical reactor networks, CRN)参数基于炭黑尾气燃烧器实际运行工况参数,燃气温度 473 K,空气温度 423 K,外循环低温烟气 433 K,内回流高温烟气约 1519 K,燃烧过程中总过量空气系数 $\alpha=1.2$,保持不变。假定内烟气循环的烟气为燃料完全燃烧后产物,组分如表 2 所示。

表 2 烟气组分

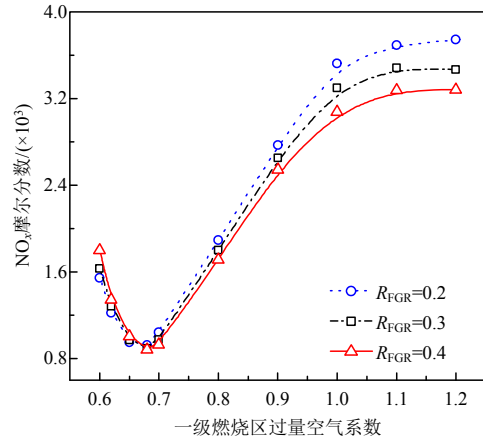
Table 2 Flue gas components

序号	组分	浓度/%
1	CO ₂	7.2
2	H ₂ O	32.9
3	N ₂	58.4
4	O ₂	1.5

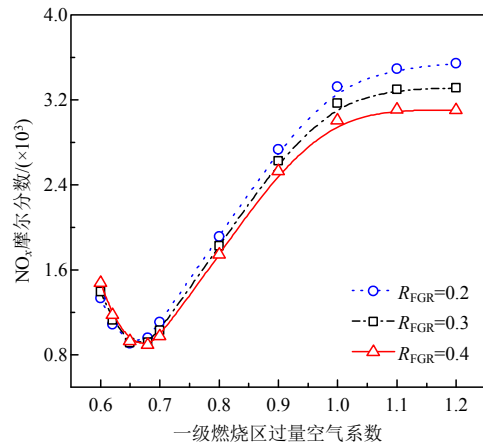
各级反应器采用求解能量方程模式,体积恒定,停留时间 5~10 ms,与燃烧器实际运行时燃料/空气在各区域内停留时间保持一致。

2.2 模拟结果及分析

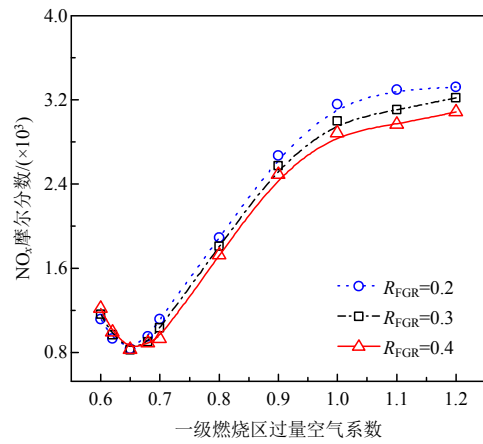
图 6 给出了不同的内/外烟气再循环比时,总体 NO_x 生成的情况。当内烟气再循环比 $R_{IFGR}=0.1$ 时(图 6(a)),一级燃烧区过量空气系数 $\alpha_1=1.2$ (无分级)时出口 NO_x 浓度最高,随着一级燃烧区 α_1 减小,出口 NO_x 浓度急剧降低,在 $\alpha_1=0.67$ 时 NO_x 浓度降至最低,然后 NO_x 浓度随 α_1 减小而增大,NO_x 浓度随 α_1 变化呈 V 形分布。在 $\alpha_1=0.65\sim 0.67$ 范围内,出口



(a) $R_{IFGR}=0.1$



(b) $R_{IFGR}=0.2$



(c) $R_{IFGR}=0.3$

图 6 内/外烟气再循环比及一级燃烧区 α_1 对 NO_x 生成的影响

Fig. 6 Effect of IFGR/FGR ratio and primary combustion zone α_1 on NO_x generation

NO_x 浓度维持在极低水平。NO_x 排放随一级燃烧区过量空气系数 α_1 增加,呈现先降低后增高趋势,这与相关文献等的研究结果类似^[23-24]。图 6(b)、(c)中,系统出口 NO_x 浓度呈现与图 6(a)同样的趋势,这主要是由于随着 α_1 逐渐减小,一级燃烧区由贫燃转为富燃,还原性逐渐增大,抑制了 NH₃ 向 NO_x 转化。在 $\alpha_1=0.67$ 时 NO_x 出口浓度达到最低。随着 α_1 继续

减小,当 $\alpha_1 < 0.67$ 时,一级燃烧区未燃尽的残留 NH_3 过多,这部分残留 NH_3 在二级燃烧区中的强氧化气氛中被氧化,导致出口 NO_x 浓度随着 α_1 减少而上升。在烟气内循环率一定时,随着外烟气再循环率增加,出口 NO_x 浓度逐渐降低。

对比图6(a)、(b)和(c)可知,相同外烟气再循环率条件下,出口 NO_x 浓度随着内烟气再循环率升高而降低,与外烟气再循环率对 NO_x 浓度的影响一致,这主要是由于随着内/外烟气再循环率的增加,燃烧温度降低, NO_x 生成减少。

3 超低热值高湿含氨燃气燃烧器技术的工业验证

由上文可知,提高内/外烟气再循环率,合理分配各级燃烧区空气比例可有效降低 NO_x 的生成。基于上述技术开发了超低热值高湿含氨燃气清洁高效燃烧技术,并以某燃用炭黑尾气的锅炉改造项目为依托,进行燃烧技术性能的工业验证。

3.1 锅炉概况

某炭黑尾气发电锅炉为L型自然循环汽包锅炉,燃烧器安装在锅炉前墙,共两台燃烧器,锅炉参数如表3所示。

表3 炭黑尾气锅炉参数

Table 3 Carbon black off-gas boiler parameters

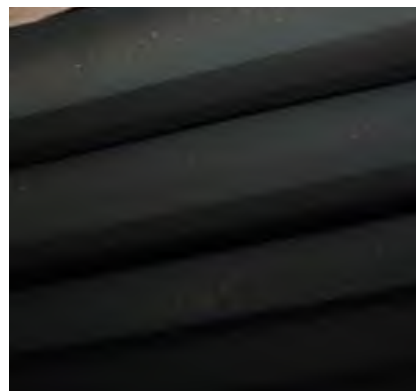
名称	参数
额定负荷/(t/h)	35
蒸汽额定温度/ $^{\circ}\text{C}$	420
蒸汽额定压力/MPa	3.2
排烟温度/ $^{\circ}\text{C}$	140

在采用本文提出的燃烧技术之前,原燃烧器在额定工况下出现了如下的问题:

1) 污染物排放高:CO排放浓度可高达 $1200\text{ mg/N}\cdot\text{m}^3$, NO_x 原始排放浓度高于 $650\text{ mg/N}\cdot\text{m}^3$ 。

2) 燃烧稳定性差:常出现熄火或燃烧震荡问题,为提高燃烧稳定性,在燃烧器中心安装天然气喷枪,使用天然气火炬来实现稳燃功能。

3) 燃尽率低:由于燃料燃尽率低,在尾部烟道,未燃尽的炭黑颗粒附着在换热面上,导致尾部受热面换热效率降低,排烟温度升高。锅炉设计排烟温度 140°C ,一个运行周期(4个月)中,排烟温度最高可达 240°C 。为解决该问题,锅炉需定期停炉维护,导致运行成本增加,图7(a)为运行一个周期后的锅炉尾部受热面。



(a) 燃烧器改造前



(b) 燃烧器改造后

图7 锅炉尾部受热面积碳情况

Fig. 7 Carbon residue deposit on the heating surface of the boiler

3.2 燃烧器性能试验

根据上文提供的燃烧组织方法,开发了超低热值高湿含氨燃气清洁高效燃烧技术,利用高温烟气循环的方式稳燃,不再需要使用天然气火焰作为稳燃手段,具有自稳燃特性,运行过程中无因燃烧不稳定导致的熄火或震荡问题。燃烧器设计中,为保证燃料燃尽率,同时降低 NO_x 生成,一级燃烧区过量空气系数 α_1 在 $0.7\sim 0.8$ 。

图8为采用本文提供的燃烧器技术前后不同负荷下CO排放浓度(折算至 3.5% 氧浓度)。使用原燃烧技术时,CO浓度最高可达 $1200\text{ mg/N}\cdot\text{m}^3$,不同负荷下,烟气中CO浓度均超过 $800\text{ mg/N}\cdot\text{m}^3$ 。在使用了本文提供的燃烧技术后,不同负荷下,烟气中CO浓度均低于 $50\text{ mg/N}\cdot\text{m}^3$ 。燃料侧与空气侧采用不同旋流数的旋流叶片,在保证旋流不被破坏的前提下,保证了燃料与空气的充分混合,同时旋流叶片使火焰变粗变短,提高了燃料在炉膛内的停留时间,保证燃料充分燃烧,提高燃料利用率。

图9为改造前后烟气中 NO_x 排放浓度, NO_x 浓度已折算至 3.5% 氧浓度。使用原燃烧技术时,不同负荷下, NO_x 初始浓度高于 $650\text{ mg/N}\cdot\text{m}^3$,为使 NO_x

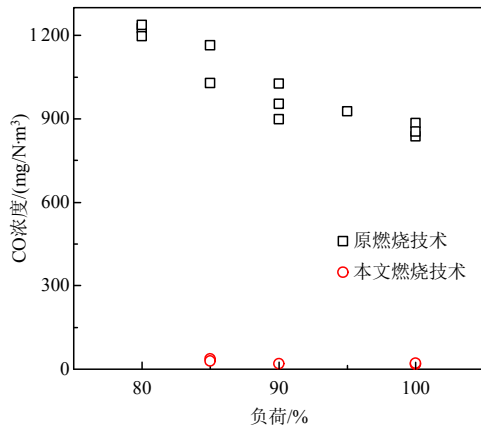


图8 本文燃烧技术与原燃烧技术CO排放浓度对比
Fig. 8 Comparison of CO emission concentrations of the present combustion technology to those of the original technology

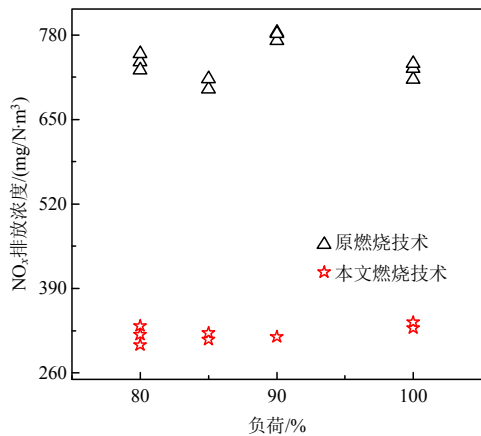


图9 本文燃烧技术与原燃烧技术NO_x排放浓度对比
Fig. 9 Comparison of NO_x emission concentrations of the present combustion technology to those of the original technology

排放达到当地污染物排放标准,采用SCR烟气处理技术,每天需使用氨水1400L。采用本文提供的燃烧技术后,外烟气再循环率为16%时,烟气NO_x初始排放低于330 mg/N·m³,有效抑制了NO_x的生成,实验统计数据表明氨水每天用量降低至650L,氨水减少量达到750L/d,创造了可观的经济价值。

性能试验运行4个月后,对炉内尾部受热面积碳情况进行排查,如图7(b)所示,与原燃烧器前相比,受热面积碳明显降低。试验4个月后,排烟温度由145℃增加至173℃,排烟温度仅上升28℃,显著降低了受热面的维保频率和难度。虽然性能实验中尾部受热面积碳情况得到改善,相同运行时间排烟温度升高不明显,但检查中发现,尾部烟道仍然有少量积碳存在,说明仍然有部分炭黑颗粒未完全燃烧,后续将进一步改进燃烧器结构,提高燃料燃尽率。

综上,采用本文提出的多重高温烟气内循环稳燃结合分级燃烧降氮的方案,能够有效地解决超低热值高湿含氨燃气燃烧组织难题,具有重要的参考意义和推广价值。

4 结论

本文通过数值模拟和工业试验等方法,研究了典型超低热值高湿含氨燃气-炭黑尾气的燃烧特性及污染物生成特性,提出了高温烟气多重回流结合分级燃烧的燃烧组织方法,并对该方法的技术可行性进行了工业验证,得到以下结论:

1) 高温烟气再循环方法可有效提高超低热值高湿燃料火焰传播速度,进而提升燃烧稳定性,是超低热值高湿工业副产气燃烧利用的可行技术手段。

2) 合理的空气分级比例可以有效抑制燃料型氮氧化物向NO_x的转换。空气分级条件下,NO_x生成随一级燃烧区过量空气系数先减少后增加,在一级燃烧区过量空气系数在0.65~0.67时,NO_x排放浓度达到最低值。

3) 工业试验表明采用高温烟气多重回流结合分级燃烧的燃烧技术可以有效提高低热值燃气的燃烧稳定性及燃料燃尽率,CO排放浓度可控制在50 mg/N·m³以下,NO_x原始排放降低超过350 mg/N·m³。

本文开发的燃烧技术能够实现超低热值工业副产燃气的清洁、高效和稳定燃烧,具有显著的环境效益和社会效益,工业应用时技术性能优越,同时能够改善尾部受热面积碳问题,延长了锅炉运行周期,提高了经济效益。未来将进一步开展从燃烧器区域延伸到全炉膛空间的燃烧组织方法理论研究和工业验证,最终实现超低热值多组分化工副产气的清洁高效燃烧技术的优化升级和多场景下的推广应用。

参考文献

- [1] 李爽,史翊翔,蔡宁生. 面向能源转型的化石能源与可再生能源制氢技术进展[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2022, 62(4): 655-662.
LI Shuang, SHI Yixiang, CAI Ningsheng. Progress in hydrogen production from fossil fuels and renewable energy sources for the green energy revolution[J]. Journal of Tsinghua University(Science and Technology), 2022, 62(4): 655-662(in Chinese).
- [2] 李良良,王敏,燕增峰. 浅析炭黑尾气的回收利用[J].

- 清洗世界, 2021, 37(3): 80-81.
- LI Liangliang, WANG Min, YAN Zengfeng. Analysis of carbon black tail gas recycling[J]. *Cleaning World*, 2021, 37(3): 80-81(in Chinese).
- [3] 戚伦辉, 王强. 浅谈炭黑生产过程中的节能降耗措施[J]. 内蒙古煤炭经济, 2020(12): 156-157.
- QI Lunhui, WANG Qiang. Introduction to the carbon black production process of energy saving and consumption reduction measures[J]. *Inner Mongolia Coal Economy*, 2020(12): 156-157(in Chinese).
- [4] 张连杰, 张同哲, 张江辉, 等. 炭黑尾气燃烧炉污染物排放特性的数值模拟研究[J]. 工业加热, 2022, 51(6): 20-24.
- ZHANG Lianjie, ZHANG Tongzhe, ZHANG Jianghui, et al. Numerical simulation of pollutant emission characteristics of carbon black tail gas furnace[J]. *Industrial Heating*, 2022, 51(6): 20-24(in Chinese).
- [5] LI Suhui, ZHANG Yang, QIU Xiaolong, et al. Effects of inert dilution and preheating temperature on lean flammability limit of syngas[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(5): 3442-3452.
- [6] 和淑婷. 山东某炭黑企业炭黑尾气利用烟气脱硫脱硝净化技术经济分析[J]. 煤炭加工与综合利用, 2020(9): 74-76.
- HE Shuting. Techno-economic study on flue gas desulfurization and denitrification of carbon black tail gas thermal utilization from A carbon black enterprise in Shandong province[J]. *Coal Processing & Comprehensive Utilization*, 2020(9): 74-76(in Chinese).
- [7] 韩德琳, 李丹, 王天天, 等. 位移钝体稳燃的旋流预混燃烧污染物生成特性[J]. 化工进展, 2022, 41(6): 2915-2923.
- HAN Delin, LI Dan, WANG Tiantian, et al. Emission characteristics of swirl premixed combustion stabilized using a displacing bluff body[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, 41(6): 2915-2923(in Chinese).
- [8] SOMARATHNE K D K A, HATAKEYAMA S, HAYAKAWA A, et al. Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air premixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2017, 42(44): 27388-27399.
- [9] 王志宁, 杨协和, 张扬, 等. 内/外烟气再循环对天然气燃烧 NO_x 生成的影响[J]. 化工进展, 2019, 38(9): 4327-4334.
- WANG Zhining, YANG Xiehe, ZHANG Yang, et al. I/e-FGR effect on NO_x emission of natural gas combustion[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, 38(9): 4327-4334(in Chinese).
- [10] YELLUGARI K, GOMEZ R V, GUTMARK E J. Effects of swirl number and central rod on flow in lean premixed swirl combustor[C]//AIAA Scitech 2020 Forum. Orlando: AIAA, 2020.
- [11] 沈文锋, 张海, 吴玉新, 等. 不同压力下对冲扩散火焰燃料型 NO 生成特性[J]. 工程热物理学报, 2016, 37(11): 2489-2493.
- SHEN Wenfeng, ZHANG Hai, WU Yuxin, et al. Fuel NO formations in counterflow diffusion flames at different pressures[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*. 2016, 37(11): 2489-2493(in Chinese).
- [12] 陈怀俊, 牛芳, 龚艳艳, 等. 煤粉富氧分级燃烧 NO_x 排放特性的实验研究[J]. 中国电机工程学报, 2023, 43(8): 3092-3099.
- CHEN Huaijun, NIU Fang, GONG Yanyan, et al. Experimental study on NO_x emission characteristics of pulverized coal oxygen-enriched staged combustion [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2023, 43(8): 3092-3099(in Chinese).
- [13] 王耿辉, 谢妍, 李君, 等. 煤种对氨煤混燃 NO_x 生成特性影响[J]. 中国电机工程学报, 2025, 45(2): 452-460.
- WANG Genghui, XIE Yan, LI Jun, et al. Effects of the coal type on NO_x formation characteristics of ammonia-coal cofiring[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2025, 45(2): 452-460(in Chinese).
- [14] 侯跃华, 刘海玉, 申欣, 等. 低负荷下 CFB 锅炉二次风优化对 NO_x 排放影响的数值模拟[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(9): 3588-3598.
- HOU Yuehua, LIU Haiyu, SHEN Xin, et al. Numerical simulation of the influence of CFB boiler secondary air optimization on NO_x emission under low load [J]. *Proceedings of the CSEE*, 2024, 44(9): 3588-3598(in Chinese).
- [15] 侯翠翠, 朱禹洲, 海明璋, 等. 燃气-空气双分级低氮燃烧器数值模拟[J]. 煤气与热力, 2020, 40(6): A32-A37, A43-A44.
- HOU Cuicui, ZHU Yuzhou, HAI Mingzhang, Numerical simulation of gas-air graded low nitrogen burner[J]. *Gas & Heat*, 2020, 40(6): A32-A37, A43-A44(in Chinese).
- [16] RIBEIRETE A, COSTA M. Detailed measurements in a pulverized-coal-fired large-scale laboratory furnace with air staging[J]. *Fuel*, 2009, 88(1): 40-45.
- [17] 杨协和, 蔡润夏, 张扬, 等. 空气分级技术对焙烧炉内煤气燃烧 NO_x 生成的影响[J]. 洁净煤技术, 2019, 25(3):

- 75-81.
- YANG Xiehe, CAI Runxia, ZHANG Yang, et al. Effect of air grading technology on NO_x formation of coal gas combustion in a calciner[J]. Clean Coal Technology, 2019, 25(3): 75-81(in Chinese).
- [18] 王静毅, 夏玉显, 罗剑平, 等. 当量比对预混燃烧影响的大涡模拟研究[J]. 力学季刊, 2018, 39(1): 49-59.
- WANG Jingyi, XIA Yuxian, LUO Jianping, et al. Large eddy simulation of the effects of equivalence ratio on premixed combustion[J]. Chinese Quarterly of Mechanics, 2018, 39(1): 49-59(in Chinese).
- [19] 曾强, 刘汉周, 阎良. 烟气再循环对天然气非预混燃烧 NO_x 排放特性的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2018, 24(4): 369-375.
- ZENG Qiang, LIU Hanzhou, YAN Liang. Effect of flue gas recirculation on NO_x emission characteristics of natural gas non-premixed combustion[J]. Journal of Combustion Science and Technology, 2018, 24(4): 369-375(in Chinese).
- [20] LI Zhaoxing, LI Suhui. Kinetics modeling of NO_x emissions characteristics of a NH₃/H₂ fueled gas turbine combustor[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2021, 46(5): 4526-4537.
- [21] CHEMKIN-PRO. Release 15131, Reaction Design[CP]. San Diego.
- [22] SMITH G P, GOLDEN D M, FRENKLACH M, et al GRI-Mech 3.0[EB/OL]. <http://combustion.berkeley.edu/gri-mech/version30/text30.html>.
- [23] DON KUNKUMA AMILA SOMARATHNE K, HATAKEYAMA S, HAYAKAWA A, et al. Numerical study of a low emission gas turbine like combustor for turbulent ammonia/air premixed swirl flames with a secondary air injection at high pressure[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2017, 42(44): 27388-27399.
- [24] OKAFOR E C, SOMARATHNE K D K A, RATTHANAN R, et al. Control of NO_x and other emissions in micro gas turbine combustors fuelled with mixtures of methane and ammonia[J]. Combust Flame, 2020, 211: 406-416.



王志宁

在线出版日期: 2024-10-29。

收稿日期: 2023-10-07。

作者简介:

王志宁(1990), 男, 硕士, 工程师, 主要从事气体燃料清洁燃烧方面的研究工作, wangzn@sice-tsinghua.org;

*通信作者: 张扬(1986), 男, 博士, 副教授, 主要从事特殊低碳燃料及其标准化、近极限燃烧理论与技术、低氮燃烧技术、气固流动、储能技术等方面的研究, yang-zhang@mail.tsinghua.edu.cn。

(责任编辑 胡琳琳)

Low-NO_x Combustion Organization Method for Ultra-low-specific-energy High-humidity Ammonia-containing Gas and Its Industrial Validation

WANG Zhining¹, ZHANG Yangxin¹, HAN Qiang², ZHANG Yang^{3*}, ZHANG Hai³, LYU Junfu³

(1. Shanxi Research Institute for Clean Energy, Tsinghua University; 2. Taiyuan Boiler Group Company Limited;

3. Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of

Education (Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University))

KEY WORDS: ammonia-containing gas; ultra-low-specific-energy; nitrogen oxides; chemical reaction kinetics; carbon black off-gas

China is a significant industrial economy. The emissions of by-product gases from industrial processes in China are huge in amount and varied in composition. The direct emission of industrial by-product gas not only pollutes the environment but also wastes considerable energy by the emission of H₂, CO, and other combustible gases in the by-product gas. Therefore, the clean utilization of industrial by-product gas is an important issue and is of great significance for energy conservation and emission reduction in industrial systems.

The by-product gases are characterized by low specific energy, high humidity, and sometimes ammonia content, and thereby the combustion utilization of the by-product gases becomes true only if one can overcome the problems, such as unstable combustion, low fuel burnout rate, and high NO_x emission.

In this paper, the carbon black off-gas (the off-gas of carbon black furnace), a typical ultra-low-specific-energy, high-humidity, and ammonia-containing by-product gas, is chosen as an example to study its clean combustion method. The effects of flue gas re-circulation and air staging on NO_x formation in the process of off-gas combustion are investigated. A technical scheme based on multiple re-circulations of high-temperature flue gas combined with staged combustion is proposed and validated in industrial-scale applications.

The NO_x generation pathway of carbon black off-gas combustion is demonstrated in Fig. 1. The NO_x is mainly from fuel-type NO_x, namely, NH₃ is converted into NO_x during the combustion process. The adiabatic flame temperature of carbon black off-gas is as low as 1519 K, so the thermal NO_x is suppressed. In addition, due to the low amounts of hydrocarbons in the fuel (<1.1%), the prompt NO_x pathway is neglectable.

In order to improve the combustion stability of the carbon black off-gas and reduce the NO_x formation, an internal flue-gas re-circulation device is proposed to

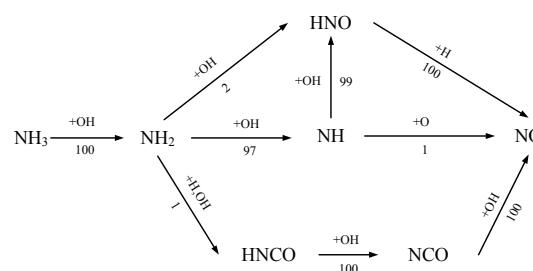


Fig. 1 NO_x formation pathway of carbon black off-gas combustion ($\alpha=1.2$)

entrain high-temperature reductive flue gas to the main combustion zone, aiming to pre-heat the reactants and reduce NO_x. The flue-gas re-circulation technique is integrated with the air-staged combustion technique, and the overall combustion organization method is verified by both numerical simulation and industrial-scale experiments. As shown in Fig. 2, the application of the proposed combustion organization method with optimized operation parameters delivers excellent performance as the NO_x formation is remarkably reduced while the combustion stability remains.

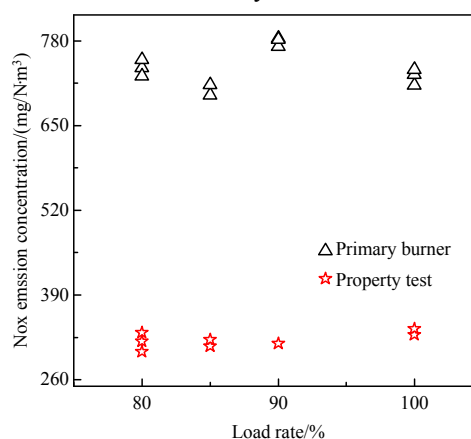


Fig. 2 Comparison of NO_x emission concentrations of the present combustion technology to those of the original technology

This study provides insights into the clean utilization of ultra-low-specific-energy, ammonia-containing, high-humidity, by-product gases.