doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2013.04.023

生物质流化床气化反应过程数值模拟*

郭飞强[1]　董玉平[1]　景元琢[2]　董　磊[2]

(1. 山东大学机械工程学院, 济南 250061; 2. 山东百川同创能源有限公司, 济南 250101)

摘要: 建立了二维生物质流化床气化炉模型,模型包括气相质量、动量和能量守恒,热解过程动力学采用一步反应模型,气固均相与非均相反应采用物质输送模型,重点考察了颗粒在炉内的运动和热解气化过程,分析了温度和当量比对燃气组分的影响,并对模拟结果与实验结果进行对比验证。结果表明:颗粒在炉内的运行时间约为 2.15 s, 0.8 s 左右时颗粒进入稳定的流化环境;CO_2 和 CH_4 摩尔分数沿 y 轴方向逐渐将低,而 CO 和 H_2 摩尔分数沿 y 轴方向不断增加。在不同温度和当量比条件下,模拟所获得的 H_2、CO、CH_4 和 CO_2 摩尔分数与实验结果具有良好的一致性。

关键词: 生物质　颗粒　热解气化　数值模拟

中图分类号: TK6　　**文献标识码**: A　　**文章编号**: 1000-1298(2013)04-0127-04

Numerical Simulation of Biomass Gasification in Fluidized Bed

Guo Feiqiang[1]　Dong Yuping[1]　Jing Yuanzhuo[2]　Dong Lei[2]

(1. *School of Mechanical Engineering*, *Shandong University*, *Ji'nan* 250061, *China*

2. *Shandong Baichuan Tongchuang Energy Company*, *Ltd.*, *Ji'nan* 250101, *China*)

Abstract: A 2-D model of fluidized bed was developed to study biomass particles gasification. Mass, momentum and energy conservations of gas were considered. Biomass particles pyrolysis was based on a one-stage mechanism, and species transport mechanism was developed for homogeneous and heterogeneous reactions of gas and solid. The particle motion, gasification and effects of temperature and equivalent ratio on gas composition were investigated, and the results were compared with experimental results. The results showed that the total time of the particles in gasifier was about 2.15 s, and particles fluidization became stable in 0.8 s. The mole fractions of CO_2 and CH_4 decreased along y axial, while CO and H_2 had the opposite trend. Under different temperatures and equivalent ratios, the simulation mole fractions of H_2, CO, CH_4 and CO_2 agreed sufficiently well with the experimental dates.

Key words: Biomass　Particles　Pyrolysis gasification　Numerical simulation

引言

生物质气化是固体原料在气化剂作用下发生热化学反应转化为可燃气体的过程,主要产物为小分子气体、固体半焦和焦油,主要装备包括固定床和流化床气化炉。流化床气化炉具有气固混合充分、温度场均匀等优点,生物质颗粒物质与能量交换转化迅速,有利于均相与非均相反应[1~2]。现阶段大量的基础理论和实验数据研究流化床内复杂反应过程[3~4],但实验方式难以直观表达炉内的变化情况,因而计算流体动力学(CFD)模拟成为研究流化床气化反应的工具。

目前,国内外学者通过抽象简化气化反应过程,研究了大量的流化床热解转化模型,重点分析了生物质颗粒热解反应过程中质量、能量及动量转化关系,其中 Papadikis 等在气流床生物质颗粒快速热解

收稿日期: 2012-05-11　修回日期: 2012-08-17

*"十二五"国家科技支撑计划资助项目(2011BAD15B05)、"十一五"国家科技支撑计划资助项目(2010BAC66B02)和山东大学研究生自主创新基金资助项目(31360071613057)

作者简介: 郭飞强,博士生,主要从事生物质热解气化和燃气净化技术研究,E-mail: shandaguofeiqiang@163.com

通讯作者: 董玉平,教授,博士生导师,主要从事生物质能高效清洁转换技术研究,E-mail: dongyp@sdu.edu.cn

反应模拟方面做了大量工作,普遍采用 Chan 提出的两步、半全局反应模型[5~7],重点研究了粒子动力学特性与焦油的析出过程。

本文建立二维生物质流化床气化炉模型,利用 Fluent 模拟软件预测颗粒运动及热解气化过程,采用物质输送模型描述气固均相与非均相反应,获取温度和当量比(ER)对反应的影响,并对模拟结果进行实验验证。

1 模型建立

1.1 二维流化床几何模型

模拟对象为 100 kg/h 的鼓泡式流化床气化炉,其几何模型如图 1 所示。气化剂通过底层的多孔介质板进入气化炉内,生物质原料从侧壁进入气化炉,物料进入后受到重力和空气浮力的作用,并随着气化反应的不断进行,受力平衡不断变化。

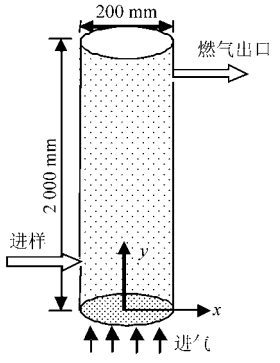

图 1 二维流化床模型示意图

Fig. 1 2-D computational geometry of fluidized bed

1.2 假设条件

(1)气化炉采用二维结构,气体为不可压缩。

(2)生物质颗粒为球形,不会发生破碎、磨损和凝聚现象。

(3)生物质颗粒进入气化炉后,瞬间与周围的气体均匀混合。

(4)气化炉壁面无速度滑移且无质量渗透。

(5)气相产物包括 N_2、O_2、CO、H_2O(g)、H_2、CO_2、CH_4 和焦油蒸气,固相产物为半焦颗粒,用 C(s)表示。

1.3 数学模型

1.3.1 基本控制方程

气相质量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g\rho_g)+\nabla(\varepsilon_g\rho_g\boldsymbol{\mu}_g)=S_p \tag{1}$$

式中 ε_g——气相孔隙率

ρ_g——气体密度,kg/m^3

$\boldsymbol{\mu}_g$——气相瞬时速度,m/s

S_p——源项

气相动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g\rho_g\boldsymbol{\mu}_g)+\nabla(\varepsilon_g\rho_g\boldsymbol{\mu}_g\boldsymbol{\mu}_g)=-\varepsilon_g\nabla p+\varepsilon_g\boldsymbol{\tau}_g+\varepsilon_g\rho_g g \tag{2}$$

式中 $\boldsymbol{\tau}_g$——气相应力张量,Pa

气相能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_g\rho_g H_g)+\nabla(\varepsilon_g\rho_g H_g\boldsymbol{\mu}_g)=\nabla\left(\frac{k_i}{c_p}\nabla H_g\right)+S_h \tag{3}$$

式中 H_g——气相焓,kJ/kg

k_i——热导率,W/(m·K)

c_p——比热容,J/(kg·K)

S_h——源项

1.3.2 气化反应模型

生物质中含有较高的挥发分,在高温环境下快速热解形成气态产物和固体半焦,并在炉内发生复杂的反应,最终生成三类主要产物:永久性气体(CO、CO_2、H_2 等)、固体半焦和液体产物(焦油和水蒸气)。

(1)生物质热解反应过程

采用一步动力学模型,反应过程表示为

$$\text{R1}\quad \text{Biomass}\rightarrow k_1\text{CO}+k_2\text{CO}_2+k_3\text{H}_2+k_4\text{CH}_4+k_5\text{H}_2\text{O}+k_6\text{C(s)}+k_7\text{C}_n\text{H}_m \tag{4}$$

式中 C_nH_m——生物质焦油

(2)均相与非均相反应

生物质热解产物所产生的气固产物高温环境下在反应炉内发生复杂的均相与非均相反应,主要包括反应过程

$$\text{R2}\quad \text{CO}+0.5\text{O}_2=\text{CO}_2 \tag{5}$$

$$\text{R3}\quad \text{H}_2+0.5\text{O}_2=\text{H}_2\text{O(g)} \tag{6}$$

$$\text{R4}\quad \text{CH}_4+1.5\text{O}_2=\text{CO}+2\text{H}_2\text{O(g)} \tag{7}$$

$$\text{R5}\quad \text{CO}+\text{H}_2\text{O(g)}\leftrightarrow\text{CO}_2+\text{H}_2 \tag{8}$$

$$\text{R6}\quad \text{CH}_4+\text{H}_2\text{O(g)}=\text{CO}+3\text{H}_2 \tag{9}$$

$$\text{R7}\quad \text{C}_n\text{H}_m+n\text{H}_2\text{O}=n\text{CO}+\left(n+\frac{m}{2}\right)\text{H}_2 \tag{10}$$

$$\text{R8}\quad \text{C}_n\text{H}_m+\left(\frac{n}{2}+\frac{m}{4}\right)\text{O}_2=n\text{CO}+\frac{m}{2}\text{H}_2\text{O} \tag{11}$$

$$\text{R9}\quad \text{C(s)}+\text{O}_2=\text{CO}_2 \tag{12}$$

$$\text{R10}\quad \text{C(s)}+0.5\text{O}_2=\text{CO} \tag{13}$$

$$\text{R11}\quad \text{C(s)}+\text{CO}_2=2\text{CO} \tag{14}$$

$$\text{R12}\quad \text{C(s)}+\text{H}_2\text{O(g)}=\text{CO}+\text{H}_2 \tag{15}$$

$$\text{R13}\quad \text{C(s)}+2\text{H}_2=\text{CH}_4 \tag{16}$$

本文采用 Arrhenius 模型定义上述反应过程,Arrhenius 常数为

$$K_i=A_i\mathrm{e}^{-E_i/(RT)} \tag{17}$$

式中　K_i——Arrhenius 常数

E_i——活化能，kJ/mol

A_i——频率因子，s^{-1}

R——摩尔气体常量，8.314 J/(mol·K)

T——温度，K

Arrhenius 常数参照文献[8～11]有关数据，如表 1 所示。

表 1　反应动力学常数

Tab. 1　Reference values of kinetic constants

反应式	A_i/s^{-1}	E_i/J·mol^{-1}
R1	4.4×10^{9}	1.52×10^{5}
R2	1.3×10^{11}	1.256×10^{5}
R3	3.09×10^{11}	1.0×10^{5}
R4	4.4×10^{11}	$1.255\,2\times10^{5}$
R5	2.978×10^{12}	3.69×10^{5}
R6	1.65×10^{11}	3.29×10^{5}
R7	$6.988\,8\times10^{3}$	3.0×10^{4}
R8	2.4×10^{11}	$1.255\,2\times10^{5}$
R9	9.35×10^{4}	8.28×10^{4}
R10	6.47×10^{3}	1.67×10^{5}
R11	1.18×10^{7}	2.45×10^{5}
R12	3.6×10^{12}	3.1×10^{5}
R13	2.083×10^{3}	2.3×10^{5}

1.3.3　模型参数设置

(1)采用二维非稳态模型求解计算，气体和颗粒引起的湍流流动采用 RNG $k-\varepsilon$ 模型。

(2)颗粒组从进样口射入反应器，采用单速率热解模型；气化反应过程采用组分输运模型，反应速率模型采用有限速率/涡耗散模型。

(3)采用欧拉-拉格朗日方法跟踪计算颗粒沿轨道的热量、质量及动量的变化。

(3)气化反应过程中的辐射传热过程采用 P1 辐射模型考虑。

模型中使用的物理参数如表 2 所示[4,12～13]。

表 2　模型中使用的物理参数

Tab. 2　Values of physical parameters in model

参数	数值
颗粒密度 ρ/kg·m^{-3}	560
颗粒直径 d_p/m	5×10^{-5}
动力粘度 μ/Pa·s	3.55×10^{-5}
颗粒比热导率 k_p/W·(m·K)$^{-1}$	0.12
半焦比热导率 k_{ch}/W·(m·K)$^{-1}$	0.071
颗粒比热容 c_p/J·(kg·K)$^{-1}$	1 500
半焦比热容 c_{ch}/J·(kg·K)$^{-1}$	670
生物质流量 U_0/kg·h^{-1}	100
初始当量比/g·g^{-1}	0.26
初始温度 t_0/℃	800

2　模拟结果与讨论

2.1　颗粒运动速度

生物质颗粒射入气化炉后，速度随时间的变化规律如图 2 所示。颗粒在炉内总体运行时间约为 2.15 s，颗粒刚进入气化炉时 y 轴方向速度小于零，即气体流速小于颗粒的临界速度，随着颗粒的逐渐反应，颗粒的质量不断降低，y 轴速度逐渐增加，在 0.3 s 左右变为正值。在进口位置颗粒的速度受到一定的影响，y 轴速度达到正值后出现一定的波动，在 0.8 s 左右颗粒速度达到基本稳定，颗粒达到稳定的流化状态。

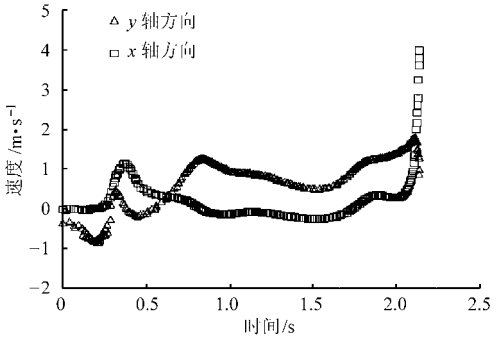

图 2　生物质颗粒运行速度随时间变化

Fig. 2　Particle velocity change during gasification

受气化炉下部气流的影响，0.3 s 时颗粒开始沿 x 轴正方向加速运动，随后减速达到气化炉的右壁，经微弱反弹后保持较小的 x 轴负方向速度。当颗粒达到气化炉出口位置处，x 轴正方向速度快速增加，以较高的速度飞出气化炉，此时在气化炉顶部具有一定的回旋，导致 y 轴方向速度在出口处出现急速下降的现象。

2.2　主要组分模拟结果

生物质热解气化的主要产物 CO、CO_2、H_2 和 CH_4 在不同反应时间的摩尔分数如图 3 所示。

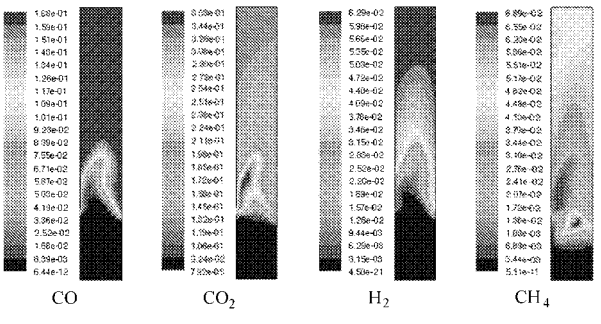

图 3　主要燃气组分的模拟结果

Fig. 3　Simulated result of product gas species

CO 和 H_2 的摩尔分数沿 y 轴方向逐渐升高，而 CO_2 和 CH_4 的摩尔分数逐渐降低。主要由于在炉体下端原料入口处，主要反应为快速热解(R1)及氧

化反应(R2 ~ R4,R9 ~ R10),产生的 CO_2 和 CH_4 浓度较高。随着轴向距离的不断增加,挥发份的非燃烧气化反应及焦油裂解转化反应成为主要反应(R5 ~ R8,R11 ~ R13),CO_2 和 CH_4 逐渐消耗降低,产生较高的 CO 和 H_2。

2.3 典型参数条件下模拟结果分析

生物质颗粒在气化炉内气化反应主要受反应温度及当量比影响,本文在模拟过程中改变气化炉内的温度及当量比,获取燃气出口处气体组分摩尔分数的平均值,并搭建实验台,对模拟结果和实验结果进行对比评价。

(1)燃气组分摩尔分数随温度变化

图 4 为生产率 100 kg/h,当量比为 0.26 时,燃气主要组分摩尔分数随反应温度的变化规律。H_2 和 CO 的生成反应主要为吸热的还原反应(R5 负向、R6 ~ R8、R12),其摩尔分数随温度升高不断增加;当温度由 700℃增加到 900℃时,H_2 和 CO 的摩尔分数模拟值分别由 7.12% 和 13.06% 增加至 13.05% 和 16.98%,其实验值由 6.21% 和 14.15% 增加至 12.44% 和 17.52%。CO_2 的生成反应主要为放热反应(R2、R5 正向、R9),随温度升高其生成量逐渐下降;CO_2 的消耗反应主要为吸热的还原反应(R5 负向、R11),高温环境加速 CO_2 转化,当温度由 700℃增加至 900℃时,CO_2 摩尔分数的模拟值和实验值分别由 19.96% 和 21.09% 降低至 15.88% 和 15.52%。CH_4 的生成反应同样主要是放热反应(R13),高温环境其生成受到抑制,因而摩尔分数随温度升高不断下降。

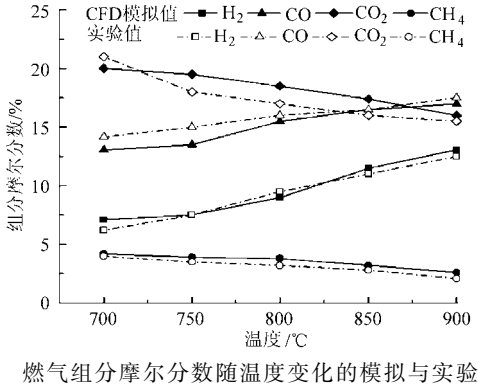

图 4 燃气组分摩尔分数随温度变化的模拟与实验结果

Fig. 4 Comparison of simulated effect about temperature on product gas compositions with experiment date

(2)燃气组分摩尔分数随当量比变化

当量比为空气实际供给量与生物质完全燃烧所需空气量的比值,其主要表达炉内氧气的供给量,对于炉内氧化反应具有决定作用。如图 5 所示,当生产率为 100 kg/h,初始温度为 800℃时,随着当量比增加,H_2、CO 和 CH_4 均具有下降的趋势。当当量比由 0.2 增加至 0.3 时,其模拟值分别由 14.55%、19.17% 和 5.33% 降至 5.41%、14.69% 和 2.42%,相对应的实验值由 13.71%、19.50% 和 4.78% 降至 5.12%、14.88% 和 2.63%,模拟结果与实验值变化趋势基本相同。当量比的增加提高了 CO_2 的摩尔分数,当量比为 0.2 和 0.3 时 CO_2 的摩尔分数模拟值与实验值分别为 13.87%、14.21% 与 22.12%、21.98%。

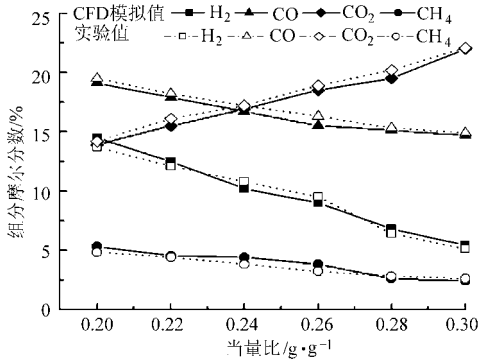

图 5 燃气组分摩尔分数随当量比变化的模拟与实验结果

Fig. 5 Comparison of simulated effect about ER on product gas compositions with experiment date

3 结论

(1)生物质颗粒进入气化炉后,x 轴和 y 轴方向速度不断变化,0.8 s 左右时颗粒进入稳定的流化环境。CO_2 和 CH_4 在快速热解和氧化反应作用下,沿 y 轴方向摩尔分数逐渐将低;而 CO 和 H_2 主要受还原反应影响,摩尔分数沿 y 轴方向不断增加。

(2)温度和当量比对气化反应过程具有重要影响,CFD 模型设计的反应所获得 H_2、CO、CH_4 和 CO_2 摩尔分数与实验结果具有良好的一致性,能够较为准确地表达生物质流化床气化复杂反应过程,证实了采用热动力学平衡模型可以对炉内反应过程进行准确表达。

参 考 文 献

1 刘荣厚,牛卫生,张大雷,等. 生物质热化学转换技术[M]. 北京:化学工业出版社,2005:123 ~ 147.

2 郭飞强,董玉平,景元琢,等. 主动配气式生物质气化炉流场模拟与试验[J]. 农业机械学报,2012,43(3):93 ~ 96.
Guo Feiqiang, Dong Yuping, Jing Yuanzhuo, et al. Flow fields simulation of biomass gasifier under active air distribution[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2012, 43(3):93 ~ 96. (in Chinese)

(下转第 183 页)

参 考 文 献

1 汪立平,徐岩,王栋,等. 苹果酒香气成分研究进展[J]. 食品与发酵工业,2002,28(7):59 ~ 65.
Wang Liping, Xu Yan, Wang Dong, et al. Research progress on aroma components of cider[J]. Food and Fermentation Industries,2002,28(7):59 ~ 65. (in Chinese)

2 Lea A G H. Fermented beverage product[M]. London: Academic and Professional Press, 1995.

3 彭帮柱,岳田利,袁亚宏. 苹果酒发酵过程中糖度近红外光谱检测模型的建立[J]. 光谱学与光谱分析, 2009,29(3):652 ~ 655.
Peng Bangzhu, Yue Tianli, Yuan Yahong. Modeling of sugar content based on NIRS during cider-making fermentation[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009,29(3):652 ~ 655. (in Chinese)

4 Peng Bangzhu, Yue Tianli, Yuan Yahong. Analysis of key aroma components in cider from Shaanxi (China) fuji apple[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2009,44(3):144 ~ 152.

5 Wang L P, Xu Y, Zhao G A, et al. Rapid analysis of flavor volatile in apple wine using headspace solid-phase microextraction [J]. Journal of the Institute of Brewing, 2004,110(1):57 ~ 65.

6 Peng Bangzhu, Yue Tianli, Yuan Yahong. A fuzzy comprehensive evaluation for selecting yeast for cider making[J]. International Journal of Food Science and Technology, 2008,43(4): 140 ~ 144.

7 李代禧,吴智勇,徐端钧,等. 啤酒主要成分的近红外光谱法测定[J]. 分析化学,2004,32(8): 1 070 ~ 1 073.
Li Daixi , Wu Zhiyong, Xu Duanjun, et al. Measurement of the principal components in beer by means of near infrared spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004,32(8): 1 070 ~ 1 073. (in Chinese)

8 彭帮柱,龙明华,袁亚宏,等. 傅立叶变换近红外光谱法检测白酒总酸和总酯的研究[J]. 农业工程学报, 2006,22(12): 216 ~ 219.
Peng Bangzhu, Long Minghua, Yuan Yahong, et al. Determination of TA and TE concentration in liquor based on FT-NIRS[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2006,22(12): 216 ~ 219. (in Chinese)

9 Tamburini E, Vaccari G, Tosi S. Near-infrared spectroscopy: a tool for monitoring submerged fermentation processes using an immersion optical-fiber probe[J]. Applied Spectroscopy,2003,57(2):132 ~ 138.

10 Barton I I, Franklin E. Theory and principles of near infrared spectroscopy [J]. Spectroscopy of Europe,2002,14(1): 12 ~ 22.

11 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等. 现代近红外光谱分析技术[M]. 北京:中国石油化工出版社,2000.

12 Gaden E L. Fermentation kinetics and productivity[J]. Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering, 1959,1(4):413 ~ 418.

13 Luedeking R, Piret E L. A kinetic study of the lactic acid fermentation batch process at controlled pH[J]. Journal of Biochemical and Microbiological Technology and Engineering, 1959,1(4):393 ~ 412.

14 陈斌. 液态食品品质的近红外光谱分析技术[D]. 镇江:江苏大学,2001.
Chen Bin. Quality inspection of liquid food by near infrared spectroscopy analysis technology[D]. Zhenjiang: Jiangsu University, 2001. (in Chinese)

15 张树明,杨阳,梁学军,等. 葡萄酒发酵过程主要参数近红外光谱分析[J]. 农业机械学报,2013,44(1):152 ~ 156.
Zhang Shuming, Yang Yang, Liang Xuejun, et al. NIR spectroscopy analysis of main parameters in red wine fermentation[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013,44(1):152 ~ 156. (in Chinese)

(上接第 130 页)

3 苏德仁,周肇秋,谢建军,等. 生物质流化床富氧-水蒸气气化制备合成气研究[J]. 农业机械学报, 2011,42(3):100 ~ 104.
Su Deren, Zhou Zhaoqiu, Xie Jianjun, et al. Biomass oxygen enriched - steam gasification in an atmospheric fluidized bed for syngas production[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2011,42(3):100 ~ 104. (in Chinese)

4 Papadikis K, Gu S, Bridgwater A V, et al. Application of CFD to model fast pyrolysis of biomass [J]. Fuel Processing Technology, 2009,90(4): 504 ~ 512.

5 Xue Q, Heindel T J, Fox R O. A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors [J]. Chemical Engineering Science, 2011,66(11): 2 440 ~ 2 452.

6 Wai-Chun R Chan, Marcia Kelbon, Krieger B B. Modeling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle[J]. Fuel, 1985,64(11): 1 505 ~ 1 513.

7 Zhou H, Jensen A D, Glarborg P, et al. Numerical modeling of straw combustion in a fixed bed[J]. Fuel, 2005,84(4): 389 ~ 403.

8 Donghoon Shina, Sangmin Choi. The combustion of simulated waste particles in a fixed bed[J]. Combustion and Flame,2000, 121(1 ~ 2): 167 ~ 180.

9 Kim Y J, Leel J M, Kim S D. Modeling of coalgasification in an internally circulating fluidized bed reactor with draught tube[J]. Fuel,2000,79(1):69 ~ 77.

10 Jones W P, Lindstedt R P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion[J]. Combustion and Flame, 1988,73(3):233 ~ 249.

11 Wang Y, Kinoshita C M. Kinetic model of biomass gasification[J]. Solar Energy, 1993,51(1):19 ~ 25.

12 Li X, Grace J R, Watkinson A P, et al. Equilibrium modeling of gasification: a free energy minimization approach and its application to a circulating fluidized bed coal gasifier[J]. Fuel, 2001,80(2):195 ~ 207.

13 孟庆敏,陈晓平,刘道银. 单个球形木材颗粒热解过程数值模拟[J]. 中国电机工程学报,2012,32(2):61 ~ 66.
Meng Qingmin, Chen Xiaoping, Liu Daoyin. Numerical simulation of pyrolysis of a wood particle[J]. Proceedings of the CSEE, 2012,32(2):61 ~ 66. (in Chinese)