

摘 要

气化是生物质能主要利用方向之一,但是传统气化技术存在燃气中焦油含量高、废水难以处理等问题,燃气净化不彻底是阻碍生物质气化技术大规模商业化应用的至关因素,开发稳定高效的低焦油气化工艺成为生物质气化行业公认的难题。热裂解脱除焦油是一种简单有效且易于工程化的方法,但是目前还没有成熟的研究成果及工业化运行装置,因此研究开发完善简单高效的低焦油气化工艺及装置对于推动生物质能大规模应用具有重要的工程价值。由于焦油成分的复杂性,目前对生物质气化过程所做的数值模拟计算较少有考虑焦油组分的,因此无法分析到焦油在炉内的裂解状况,无论从热力学还是动力学角度,建立含有焦油的生物质气化过程数学模型对于研究低焦油气化工艺具有重要的理论指导意义。本文以下吸式固定床为对象,借助试验和数值计算两种手段研究了农林类生物质实现低焦油气化关键问题,包括低焦油气化装置、考虑焦油裂解过程的数学模型等。

热解是生物质气化过程非常重要的一个环节,热解过程生成焦油,热解产物为后续氧化还原反应过程提供物质来源。为了更好地组织氧化还原过程、获得低焦油气化工艺,就需要掌握焦油生成特性及热解产物分布规律,本文首先在所建小型常压热解试验台上,研究了农林类生物质在移动床中的热解特性,得出了生物质在不同反应温度和反应时间下气、液、固三种热解产物的产率及其分布规律,并分析了组成成分。结果表明,在小型装置常规热解气化过程中,对热解产物分布影响最大的是反应温度,反应时间影响很小;随着反应温度的升高,固体、液体产物产率明显下降,气体产物产率显著上升,固、液、气三种产物产率 400℃时分别约占 40-45%、45-50%、7-10%,800℃时分别约占 20-30%、12-18%和 55-60%;常温下热解气态产物主要由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、轻烃 C_mH_n 组成,随着热解温度从 400℃提高 800℃, H_2 含量显著上升, CO 和 CO_2 含量明显下降, CH_4 含量有所上升, C_mH_n 含量变化不大;热解温度在 500-600℃时,焦油产量最大,随着温度的提高,焦油产量明显降低。

为实现低焦油气化过程,就必须提供焦油裂解所需的稳定高温环境,使焦油

裂解环节与热解还原过程在空间上分开，即利用分步式方法实现低焦油气化过程。本文借助下吸式固定床反应器，提出了一种简单易操作的分步式低焦油气化工艺，即将干燥热解和燃烧还原过程在物理空间上分开进行，并建立了相应气化装置，通过试验验证了低焦油气化工艺的可行性。结果表明，在分步式固定床气化装置中，燃气组分、热值、燃气中焦油含量与氧化区温度密切相关，热解温度、当量比 ER 等因素又直接决定着氧化区的温度；在其它条件不变的情况下，热解温度从 390℃ 提高到 550℃，氧化区温度也随之升高，反应加剧，焦油分解彻底，出灰率降低，碳转化率升高；空气气化、ER 等于 0.25、热解温度超过 450℃、氧化区温度超过 950℃ 时，产品气焦油含量小于 20mg/Nm³，燃气热值约为 5MJ/Nm³，气化效率大于 72%，碳转化效率超过 90%；热解温度 450℃，ER 从 0.23 提高到 0.3，氧化区温度升高，燃气中 CO、CH₄ 含量下降，H₂ 含量略有增加，燃气热值降低，焦油含量减少；当量比 0.25-0.3、热解温度 400-500℃，空气气化燃气热值为 4.2-5.3MJ/Nm³，富氧气体（氧体积浓度 90%）气化燃气热值为 7-9.5MJ/Nm³。当以空气为气化剂时，水蒸汽加入后氧化区温度有所降低，燃气中 H₂ 含量提高，CO 含量下降，CH₄ 含量有所增加，气体热值略有升高。

氧化区是焦油裂解的关键环节，为了更加清楚掌握反应条件对焦油裂解过程的影响，建立了氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程的动力学数学模型，实现了氧化区反应过程的可视化研究，得到了氧化区内各种物质的变化规律。计算结果表明，在其它条件不变时，ER 对氧化区温度场、浓度场有较大影响，随着 ER 从 0.17 提高到 0.32，氧化区内整体温度提高，氧化区出口 C(S)、H₂O、C₂H₄ 比例下降，N₂ 和 CO₂ 比例上升，CO 与 H₂ 含量先增加后减少，CH₄ 含量变化不大，焦油含量明显降低；热解温度高，氧化区内整体温度也高，焦油裂解速度越快；气化剂入口速度越大，氧化区气流扰动越大，燃烧越充分，焦油裂解越彻底；在热解温度和 ER 相同时，空气气化和富氧气体（氧体积浓度 90%）气化两种方式对焦油裂解程度影响不大，但对浓度场影响较大；从氧化区轴向截面来看，各种组分沿轴向方向都在不断发生变化，燃烧及焦油裂解反应主要集中在气化剂入口向下约 200mm 范围内，氧化区喇叭口及下部区域主要是 H₂O 与各种物质发生的一些重整反应；焦油在燃烧初期裂解较快，之后速度逐渐变慢，焦油裂解速度实质上主要受温度影响。

为了能够从理论上系统地考察气化炉输入与输出物质的关系,本文从热力学角度,基于物质平衡、能量平衡和化学反应平衡建立了生物质气化过程数学模型,并引入了焦油模化物基本概念。模型计算结果与前人所建模型计算结果基本吻合,说明模型计算准确;但与分步式固定床气化试验结果相比时发现在 CO、CO₂ 组成上存在较大差别,其它成分基本接近,这主要是由于试验过程中受多方面因素的影响,很多反应实际达不到平衡,模型计算是完全实现平衡时的理想结果,它给出了各种成分的最终变化趋势,因此热力学计算结果可以从宏观上指导工程实践。计算结果表明,空气气化、当量比 0.25、反应温度 1000℃,达到平衡状态时,燃气中 CO、H₂ 体积之和在 40%以上,CH₄ 约占 0.8-2.5%,焦油含量很少,燃气热值为 6-7.7MJ/Nm³;空气预热温度提高,燃气中 CO、H₂ 体积含量增加,CO₂、H₂O、CH₄、N₂、焦油体积含量均有所下降,气体热值明显增加;原料水分增加,燃气中 CO、H₂、N₂ 含量下降,CO₂、H₂O、CH₄ 含量上升,焦油含量微增,气体热值先微降后微升;随着水蒸汽的加入,燃气中 H₂、CH₄、H₂O、CO₂ 体积含量均略有增加,CO、焦油含量略有下降,燃气热值增加;ER 从 0.2 提高到 0.3,CO 含量明显下降,CO₂、N₂ 含量显著上升,H₂O、CH₄、焦油含量下降,H₂ 含量变化不大,气体热值明显下降。

综上所述,本课题从理论分析、试验研究和数值计算等方面比较全面系统地研究了农林类生物质低焦油气化关键技术问题,利用分步式气化方法找到了实现低焦油气化的工艺参数,获得了考虑焦油在内的氧化区反应过程动力学数学模型和整个气化过程的热力学数学模型,得出了各种反应物质在炉内的变化规律,这些成果不仅具有重要的理论意义,还可以指导工程实践。

关键词: 下吸式固定床;农林类生物质;低焦油;分步式气化;试验研究;数值计算

ABSTRACT

Gasification is one of the most promising conversion routes for biomass utilization, but traditional gasification technology is flawed in some ways, such as high tar content in fuel gas and difficulty in waste water treatment. A pivotal factor that prevents biomass gasification technology from massive commercial application is incomplete purification of fuel gas. To develop stable and efficient low-tar gasification process becomes an acknowledged difficulty. Heat destruction for tar removal is a simple and effective method which is easy to be engineered, but now it still lack perfect research result and industrialized running device, therefore, developing and perfecting effective low-tar gasification technology and apparatus is of significant engineering value for promoting the massive application of biomass energy. Due to the complexity of the tar composition, current numerical computation on biomass gasification process seldom takes the tar composition into consideration, which makes it impossible to analyze the cracking of tar in the gasifier. Hence, building up a mathematical model of biomass gasification process that contains tar as an impact parameter will make theoretical guidance to study on low-tar gasification technology. In this paper, to take downdraft fixed bed for an example, many critical issues in making plant biomass achieve low-tar gasification were investigated by means of experiment and numerical computation, such as low-tar gasification device, mathematical model with tar crack process and so on.

Pyrolysis plays a very important role in biomass gasification process, for tar is produced during pyrolysis process and pyrolysis products are reactants of the following oxidation and reduction processes. In order to organize redox processes well and gain low-tar gasification technology, it is necessary to master the rules of tar production and distribution properties of pyrolysis products. A small pyrolysis experiment platform was built up. The pyrolysis property of plant biomass was studied on the platform. The distribution rules of the gaseous, liquid and solid

ABSTRACT

pyrolysis products at different reaction temperature and time were obtained, and their compositions were analyzed. The results showed that the reaction temperature had a strong impact on the products distribution while the reaction time showed very little. It was also found that the yields of liquid products and solid products decreased obviously as the reaction temperature rising, while the yields of gaseous products clearly increased. The mass ratios of solid, liquid and gaseous products took the percentages of 40-45%, 45-50%, 7-10% respectively at about 400°C, and they went to 20-30%, 12-18% and 55-60% respectively as the reaction temperature rose to 800°C. It could be concluded that the uncondensable gaseous products mainly contained H₂, CO, CO₂, CH₄ and light hydrocarbon (C_mH_n). As the temperature increased from 400°C to 800°C, the volume content of H₂ rose obviously, those of CO content and CO₂ both decreased distinctly, the CH₄ volume content increased slightly, and there was no visible change in C_mH_n content. The yield of tar reached its peak at the pyrolysis temperature of 500-600°C and decreased as the temperature rose.

In order to achieve the low-tar gasification process, a stable high-temperature condition which should separate from pyrolysis and reduction stages is essential. A step-by-step method can carry out the low-tar gasification. In this paper, with the use of downdraft fixed bed reactor for example, a simple and maneuverable low-tar step-by-step gasification technology was proposed, which made pyrolysis and oxidation become two separate processes by physical space. Besides, a corresponding device was built up, and the low-tar gasification technology was validated through extensive experiments. As the results showed, in the step-by-step fixed gasification device, the component, heat value, and tar content of the fuel gas were nearly bound up with the temperature of oxidation zone which can be directly influenced by pyrolysis temperature and equivalence ratio (ER). With other conditions remaining the same, as the pyrolysis temperature rose from 390°C to 550°C, the temperature of oxidation zone increased, the reaction intensified, tar decomposed more completely, the residual ash content decreased and the carbon conversion ratio increased. Under the conditions that air ER was 0.25, pyrolysis temperature was above 450°C and the

temperature of oxidation zone was above 950°C, the raw tar content of the fuel gas was less than 20 mg/Nm³, and the low heat value(LHV) was about 5MJ/Nm³, while the gasification efficiency was higher than 72%, and the carbon conversion ratio was over 90%. As ER increased from 0.23 to 0.3 at the pyrolysis temperature 450°C, the temperature of oxidation zone rose, the volume contents of CO and CH₄ in the fuel gas decreased while the H₂ content increased slightly, both the gas calorific value and the tar content reduced. Under the conditions that ER was from 0.25 to 0.3 and pyrolysis temperature varied from 400°C to 500°C, the gas calorific value ranged from 4.2 to 5.3 MJ/Nm³ while using air as the gasification agent, and the value changed from 7 to 9.5 MJ/Nm³ while using oxygen-enriched gas in which the volume concentration of oxygen was 90% as the gasification agent. When air was used as the gasification agent, as adding the steam, the temperature of oxidation zone reduced, the H₂ content increased and the CO content decreased, while the CH₄ content and the gas calorific value added up slightly.

Oxidation zone is the key to tar crack. In order to know the influence of reaction conditions on the tar crack process, a dynamic mathematical model of reaction process in oxidation zone was established, which made the reaction processes visualize, and the changing rules of various reactants in oxidation zone could be analyzed. It was concluded from the calculation results that ER had a great effect on both the temperature value and the substance concentration in oxidation zone. As ER growing from 0.17 to 0.32, the average temperature of the oxidation zone increased, while the mole ratios of C(S), H₂O, C₂H₄ and tar all decreased at the outlet of oxidation zone, in contrast to the increase of the ratios of N₂ and CO₂. The content of CO and H₂ declined after their initial growth. The growth of ER showed a little effect on the content of CH₄. The results also indicated that the higher the pyrolysis temperature was, the higher the average temperature of the oxidation zone was and the faster the tar cracked. With the increase of the inlet velocity of gasification agent, the reactions in the field worked more perfect and tar crack became more complete for intensification of gasification agent disturbance. While the pyrolysis temperature and ER remained unchanged, the two gasification methods with separately air and

oxygen-enriched gas as the gasifying agent, in which the volume concentration of oxygen was 90%, showed slight influence on tar crack but great effect on concentration field. Seen from the axial cross-section of the oxidation zone, it showed that all the components changed along the axial direction. Combustion reactions and tar crack reactions mainly took place at the gasifying agent inlet surface down to about 200mm and it was some reforming reactions in the horn part and the lower area of the oxidation zone. The cracking speed of tar was mainly influenced by temperature.

In order to systematically investigate the relationship between reactants and products of gasifier in theory, this paper established a thermodynamic mathematical model of biomass gasification process with tar on the bases of mass balance, energy balance and chemical reaction balance. The results were in good accord with those the predecessors got, but had some difference in the content of CO and CO₂ with the experiment results of step by step fixed gasification bed. The difference was mainly resulted from that some reactions couldn't achieve the balance in experiments while in numerical simulations they were supposed to be balanced. The simulation results actually indicated the ideal trends. Therefore they could be used to make theoretical guidance to the practice on the view of macroscopic. The results showed that under the conditions that air ER was 0.25 and reaction temperature was 1000°C, after the reactions achieved their balance, the volume of CO and H₂ in the gas added up to more to 40% while CH₄ took about 0.8% to 2.5%. The tar content was really a little and the LHV of fuel gas ranged from 6 to 7 MJ/Nm³. As the air preheating temperature went up, the volume ratios of CO and H₂ increased, while the volume contents of CO₂, H₂O, CH₄, N₂ and tar all reduced, as a result, LHV of the fuel gas improved. Increasing moisture content in raw material could bring down the volume ratios of CO, H₂ and N₂, and raise the ratios of CO₂, H₂O, CH₄, while making little effect on the content of tar and the gas calorific value. The entry of water vapor could increase the volume contents of H₂, CO₂, H₂O and CH₄ while decrease the contents of CO and tar, as a result, which could make LHV of the fuel gas rise. As ER increased from 0.2 to 0.3, the contents of CO, H₂O, CH₄ and tar decreased clearly, and the

contents of CO_2 and N_2 , increased obviously, while the H_2 content varied inconspicuously and the gas calorific value decreased.

In summary, this subject comprehensively and systematically studied the key issues in plant biomass low-tar gasification technology with the use of theoretical analysis, experiment research and numerical calculation. In this paper, the low-tar gasification processing parameters were found through a step-by-step gasification method. Besides, a dynamic mathematical model of oxidation zone in downdraft fixed bed and a thermodynamics mathematical model for the whole gasification process were established, in which the tar was both considered as effect parameters, and the changing rules of various reactants in the furnace were obtained. The work done by this research can offer theoretical support and practice guidance to the plant biomass gasification industry.

Key words: Downdraft fixed bed, Plant biomass, Low-tar, Step by step gasification, Experiment research, Numerical computation

CONTENTS

CHINESE ABSTRACT I

ENGLISH ABSTRACT..... IV

NOMENCLATURE..... IX

CHAPTER 1 INTRODUCTION.....1

 1.1 Importance of biomass energy development 1

 1.2 Mode of biomass energy utilization.....2

 1.3 Principle and classification of biomass gasification 3

 1.4 Tar generation mechanism and its harmfulness in process of biomass gasification..... 8

 1.5 Research status at home and abroad 9

 1.5.1 Application status of gasification technology 9

 1.5.2 Research progress of low-tar gasification technology 13

 1.5.3 Status of numerical computation about biomass gasification process.. 14

 1.6 Source and main contents of the dissertation.....20

CHAPTER 2 THERMO-CHEMICAL RELATED PROPERTIES OF PLANT BIOMASS22

 2.1 Physical property22

 2.1.1 Shape.....22

 2.1.2 Cumulate density23

 2.1.3 Natural accumulation angle24

 2.1.4 Mechanical strength of pyrolysis char24

 2.1.5 Melting point of ash.....24

 2.2 Ultimate analysis and heat value.....25

 2.3 Proximate analysis26

 2.4 Biochemistry constitute27

 2.5 Summary28

CHAPTER 3 RESEARCH ON DISTRIBUTION PROPERTIES OF PYROLYSIS PRODUCTS IN MOVING BED UNDER DIFFERENT REACTION TEMPERATURE AND TIME30

 3.1 Pyrolysis equipment and test instrument30

 3.2 Experiment method.....32

 3.3 Distribution properties under different reaction temperature and residence time33

CONTENTS

3.3.1 Solid products	33
3.3.2 Liquid products	34
3.3.3 Gaseous products	36
3.3.4 Comparison of pyrolysis products about different kinds of biomass ...	38
3.4 Summary	38
CHAPTER 4 EXPERIMENT RESEARCH ON LOW-TAR GASIFICATION OF BIOMASS IN STEP FIXED BED	40
4.1 Propose of low-tar gasification technology of biomass step by step	40
4.2 Introduction of low-tar gasification technology in step fixed bed	41
4.3 Introduction of equipment system	43
4.3.1 Equipment design and system construction.....	43
4.3.2 Data acquisition and test point distribution	46
4.4 Experiment method and test instrument	47
4.4.1 Experiment in cold state.....	47
4.4.2 Tar test method.....	49
4.4.3 Test instrument.....	50
4.4.4 Experiment method in hot state	50
4.5 Experimental Results of the low-tar gasification system.....	51
4.5.1 Effect of reaction temperature.....	51
4.5.2 Effect of equilibrium ratio.....	53
4.5.3 Effect of different kinds of gasification agent.....	54
4.6 Summary	56
CHAPTER 5 NUMERICAL COMPUTATION OF REACTION PROCESS OF OXIDATION AREA IN STEP FIXED BED.....	58
5.1 Creation of Gemotric model	58
5.2 Mathematical governing equation.....	60
5.3 Assign of model parameters.....	62
5.3.1 Select of physical model	62
5.3.2 Definition of reaction substances and mechanisms	62
5.3.3 Define other parameters	65
5.4 Results and Analysis	66
5.4.1 Validity verification of the model	66
5.4.2 Effect of equilibrium ratio.....	69
5.4.3 Effect of pyrolysis temperature.....	73
5.4.4 Effect of intake wind velocity	75
5.4.5 Effect of gasification agent constitute.....	78

5.5 Summary	79
CHAPTER 6 RESEARCH ON THERMALDYNAMIC MATHEMATICAL MODEL OF BIOMASS GASIFICATION WITH TAR.....	81
6.1 Propose and assumption of the model	81
6.1.1 Propose of the thermaldynamic model with tar	81
6.1.2 Assumption in the model	82
6.2 Foundation of the model	82
6.2.1 Mass balance equation	83
6.2.2 Energy balance equation	83
6.2.3 Balance equation of chemical reactions.....	85
6.2.4 Solution of the model.....	88
6.3 Results and Analysis	89
6.3.1 Validity verification of the model	89
6.3.2 Effect of different kinds of raw material.....	90
6.3.3 Effect of air preheat temperature	91
6.3.4 Effect of moisture content of raw metaerial.....	92
6.3.5 Effect of steam content	93
6.3.6 Effect of equilibrium ratio.....	94
6. 4 Summary	94
CHAPTER 7 CONCLUSIONS AND SUGGESTIONS.....	96
7.1 Conclusions.....	96
7.2 Innovations.....	99
7.3 Suggestions for future study	99
APPENDIX COMPUTATION PROGRAM CODE OF THERMALDYNAMIC MATHEMATICAL MODEL	100
REFERENCES.....	102
ACKNOWLEDEMENT.....	114
MAIN ACHIEVEMENTS.....	115
ENGLISH DISSERTATION.....	PI-1
Paper I: Experimental Research on Pyrolysis Process about Corn Stalk and Rice Husks.....	PI-1
Paper II: Research on Thermodynamic Model of Biomass Gasification Process	PII-1

符号说明

η 气化效率, %	摩尔数
LHV 低位热值, kJ/kg 或 kJ/m ³	ΔH_f^0 标准生成焓, J/mol
HHV 高位热值, kJ/kg 或 kJ/m ³	ΔG_f^0 标准生成吉布斯自由能, J/mol
τ 停留时间, min	$H_{m,T}$ 显焓, J/mol
T 物质或容器内反应温度, K	η_T 热效率, %
n 电机或绞龙转速, r/min	C_p 定压比热容, J/mol.k
ER 当量比	P 容器内压力, Pa
ρ 流体密度, kg/m ³	K_c 用摩尔浓度表示的化学反应平衡常数
u x 方向速度分量, m/s	K_p 用气体分压表示的化学反应平衡常数
v y 方向速度分量, m/s	K_y 用摩尔百分比表示的化学反应平衡常数
w z 方向速度分量, m/s	ΔV 反应前后气体摩尔数改变值
μ 动力黏度, Pa.S	下脚标:
E 反应活化能, J/kmol	d 表示干基状态下相关参数
R 气体常数, J/kmol.K	ad 表示空干基状态下相关参数
A 指前因子	in 表示输入物质相关参数
β 反应速率中温度指数	out 表示输出物质相关参数
η_c 碳转化率, %	p 用分压表示的相关参数
m 每摩尔干基原料气化所需氧气摩尔数	r 表示反应 r 的相关参数
w_1 每摩尔干基物料气化添加水分摩尔数	
w_2 每摩尔干基物料气化添加水蒸汽	

注: 具体符号说明以文中注释为准

第1章 绪论

1.1 开发生物质能源的重要性

目前,能源短缺和环境恶化已成为全球关注的两大问题。随着世界经济持续快速发展,人类对能源的需求不断扩大,与此同时,传统化石燃料的大量开采使用很大程度上破坏了人类的生活环境。生态环境和社会的可持续发展对能源发展提出了两个重要的问题:一是大力提高能源利用率;二是积极开发有利于改善环境、保护生态的新的替代能源。生物质能是新能源的重要组成部分,且储量大、分布广、可再生,其高效利用受到全世界的普遍关注。

生物质能是通过植物的光合作用将太阳能转化为化学能而储存在生物质内部的一种能量形式,涵盖的有机体包括动植物和微生物等,具体分为农业废弃物、林业废弃物、禽畜粪便、工业有机废弃物及能源植物等。生物质能不仅具有储量大、分布广等特点,同时还是一种环境友好型的资源,又称绿色能源,考虑到使用时放出的二氧化碳的量与生长时吸收的量相当,它又是二氧化碳零排放资源。生物质仅次于煤、石油、天然气,为第四大能源。据统计,全球每年经光合作用所产生的生物质有1400-1800亿吨(干重),其热当量约为 3×10^{21} 焦耳,是全球总能耗量的10倍,但目前全球生物质作为能源利用量尚不足其总能的4%^[1,2]。在全球消费的一次能源中,生物质能约占10%^[3]。

尽管我国能源品种齐全,且总量可观,但是我国人口基数大,使得人均资源量远低于世界平均水平。据有关部门预测,随着经济的持续快速发展,未来20年我国能源消费需求将比目前增长1倍左右,而仅矿物资源量难以满足要求,因此,我国更需要寻找新的可替代能源来维持可持续发展。我国是一个农业大国,生物质资源相当丰富,仅农村秸秆产量每年就约6.5亿干吨,2010年估计约7.26亿干吨,相当于3亿多吨标煤;薪柴和农林废弃物每年约达3700万立方米,相当于2000万吨标煤,但我国生物质能利用率不足三分之一,因此生物质能的开发利用潜力巨大^[4]。

为了促进生物质等可再生能源的发展,近几年国家有关部门和地方各级政府制定了一系列相关政策法规,如《中华人民共和国可再生能源法》、《中国可再生

能源中长期发展规划》(2007-2020年)、《农业生物质能产业发展规划》(2007-2015年)、很多省份还专门制定了十二五期间本省生物质能专项发展规划等。生物质能的广泛使用对于改善我国能源结构,推动可持续发展,促进节能减排,发展低碳经济,具有重要的意义。

1.2 生物质能利用方式

在所有可再生能源中,生物质能是唯一的碳资源。从化学组成上看,生物质与煤类似,都是碳氢化合物,理论上讲常规化石燃料利用方式均可用于生物质能,但由于生物质种类繁多且具有不同的特点和属性,其利用技术远比煤复杂。总体来说,生物质能利用方式可分为物理转换、热化学转换和生物转换三类,涵盖固化、热解、气化、液化和直接燃烧等技术领域,如图 1-1 所示。

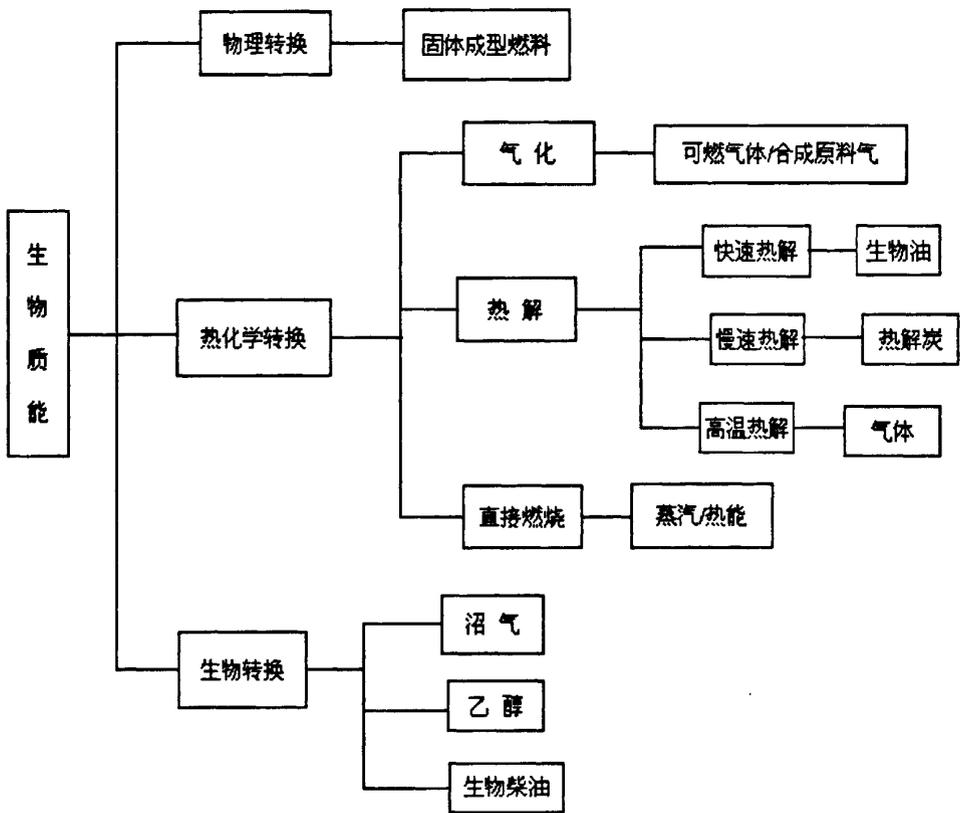


图 1-1 生物质能主要利用方式

物理转换主要指通过致密成型技术加工获得的生物质固体成型燃料。它针对农业废弃物密度小、收缩比大这一特点,通过施加外力使松散物料转变成颗粒

状、块状、棒状等形式。成型前后物料化学性能几乎没有变化，物理性能如密度、颜色、形状等变化较大。

生物转换是指通过生物菌种的化学作用使生物质转化为高品质气体或液体燃料。生物转换使用的生物质原料主要包括禽畜粪便、工业有机废弃物、农作物秸秆等，可生产的燃料主要为沼气、乙醇和生物柴油等。

热化学转换是生物质能利用过程中相当重要的方式，涵盖热解、气化和直接燃烧等技术，主要通过控制加热速度、反应温度、空燃比等参数来获得不同的产品或产能。热化学转换使用的生物质原料主要包括农作物秸秆、薪柴、枝丫、木屑、谷壳等，基本都为农林类生物质。

1.3 生物质气化原理及分类

气化是生物质非常重要的一种利用方式，使用的原料主要是农林类生物质。这些原料通常含有 70~90% 的挥发份，且灰份含量低，受热后在相对较低的温度下就有相当数量的固体燃料转化为气体析出，正是因为这一特性使得农林类生物质原料非常适宜气化，气化技术是当今生物质领域研究关注的重要热点之一^[5-8]。

生物质气化技术有着广泛的用途，气化所得产品气可直接用于供气、供热、发电等，组分经过调整后还可通过合成工序转化为甲醇、二甲醚等液体燃料^[9-14]。

1. 生物质气化原理

生物质气化基本原理是借助空气、氧气、水蒸汽等气化介质，在不完全燃烧条件下使生物质加热，大分子碳氢化合物依次发生干燥、热解、燃烧和还原反应过程，最终转化为 CO、H₂、CH₄ 等小分子不凝性可燃气体。

生物质原料进入气化装置之后，在外热源作用下，首先受热析出表面的水分，随着温度的升高，脱水后的物料开始发生热解反应，高分子有机化合物吸热后链键断裂，析出挥发份。热解是一个复杂的过程，包括若干种不同的反应路线，高温热解所得气态产物成分复杂，包括数百种碳氢化合物，有些在常温下冷凝形成焦油，有些即为小分子不凝性气体。总的来说，热解是一个吸热过程。

热解后的产物与通入的气化介质发生燃烧反应，放出大量热量，形成高温环境，为焦油裂解创造有利条件，并为热解和后续还原反应提供热量。氧化层温度

较高，化学反应速度进行非常快，整个反应主要受气化介质的扩散速度所控制。当氧气基本耗尽时，二氧化碳数量达到峰值，之后开始进入还原反应，主要包括布多尔反应、水煤气反应及煤气变换反应等。还原反应基本都是吸热反应，温度越高反应越强烈。随着反应进行，反应层温度不断降低，反应速度逐渐变缓直至反应终止^[15,16]。

气化和燃烧都是碳氢化合物和氧发生的反应，两者的主要区别在于燃烧中供给充足的氧气，使原料完全燃烧，目的是直接获取热量，燃烧后的产物基本是二氧化碳和水蒸汽等不可燃的高温烟气；气化是通过有限供氧燃烧部分原料，为热解和还原反应提供所需的热力学条件，目的是得到具有一定热值的可燃气体，燃气再燃烧可进一步释放热量。

2. 生物质气化分类

生物质气化有多种分类方式，可以从不同的角度进行归纳，如气化介质、气化装置、反应压力、规模等，采用较多的分类方式是气化介质和气化装置。

(1) 根据气化介质分类

根据气化介质的不同，生物质气化主要分为空气气化、氧气气化、水蒸汽气化等。

空气气化是以空气作为气化介质的气化过程，是所有气化技术中最简单的一种技术。在气化过程中，空气中的氧与生物质中可燃组分发生氧化反应，放出的热量为其它过程（如热解、还原）提供能量。空气中含有约 79% 的氮气，由于氮气是惰性气体，不参与化学反应，因此氮气的大量存在稀释了可燃气体，降低了燃气热值。空气气化燃气热值一般在 5 MJ/Nm^3 左右^[17]。

氧气气化是以氧气作为气化介质的气化过程，其原理与空气气化相同。与空气气化相比，由于不用加热氮气，系统的热效率较高；燃气中没有氮气稀释，燃气热值可提高到 9 MJ/Nm^3 以上^[18]。但是，由于生产氧气需要消耗大量的能量，因此氧气气化成本较高。

水蒸汽气化是以水蒸汽作为气化介质的气化过程。它不仅包括水蒸汽和碳的还原反应，还有一氧化碳和水蒸汽的变换反应等^[19]，主要为吸热过程，因此需要外加热源。水蒸汽气化产生的燃气质量高，氢气和甲烷含量比例大，燃气热值

可达 17-21 MJ/Nm³[1,20]。但是, 由于系统需要蒸汽发生器, 而且产生蒸汽的过程需要外部提供热源, 系统的独立性较差, 技术较复杂。

上述各气化介质可以单独使用, 也可以两种或更多种气化介质混合在一起共同使用, 如空气-水蒸汽气化、氧气-水蒸汽气化等[17,21-24]。

(2) 根据气化装置分类

根据气化装置不同, 生物质气化主要分为固定床气化和流化床气化。

固定床气化炉中气化反应在一个相对静止的床层中进行, 原料由炉子顶部加料口加入, 物料在炉内基本按层次进行反应。反应产生的气体在炉内的流动基本靠风机来实现, 炉内的反应速度较慢。固定床气化的特征是一个容纳原料的炉膛和一个承托反应料层的炉排。固定床适用于处理量较小的场合, 原料适应范围广, 操作简单。根据气流在炉内的流动方向, 固定床气化又主要分为上吸式固定床和下吸式固定床。上吸式固定床炉膛形式基本为简单的圆柱形, 早期的下吸式固定床炉膛结构也为简单圆柱形, 分别如图 1-2、1-3 所示, 之后为了提高局部反应强度, 又发展了缩口形下吸式固定床和倒锥形下吸式固定床, 结构形式分别如图 1-4、1-5 所示。

流化床气化是将生物质原料通入气化炉中, 气化介质由鼓风机从炉体底部吹入, 全部颗粒被吹起, 物料在炉内呈悬浮状态。流化床气化炉内部气化反应速度进行快, 主要用于规模化生产。流化床对物料粒度的均一性要求较严, 只能使用颗粒或粉状原料。与固定床相比, 流化床操作较为复杂。按炉子结构和炉内反应状态, 流化床气化可分为鼓泡流化床和循环流化床, 分别如图 1-6、1-7 所示。

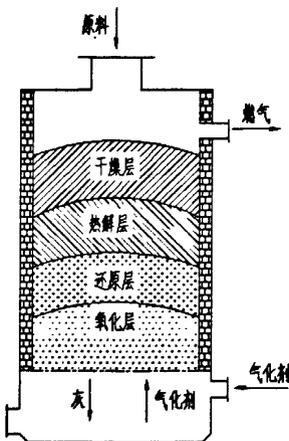


图 1-2 上吸式固定床

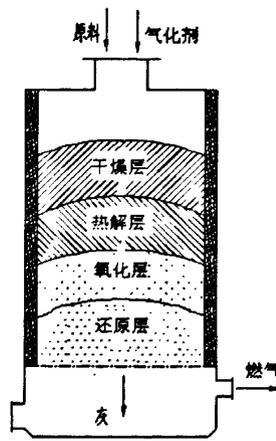


图 1-3 下吸式固定床

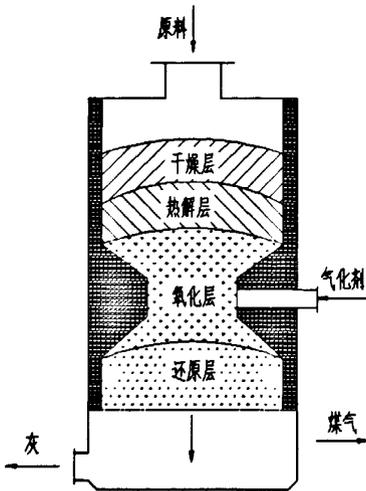


图1-4 带缩口下吸式固定床

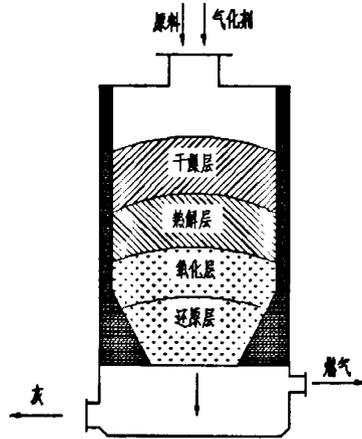


图1-5 倒锥形下吸式固定床

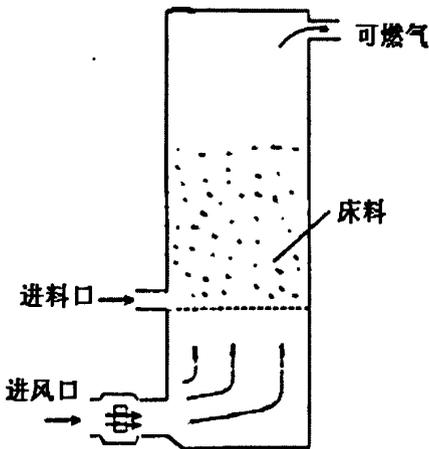


图 1-6 鼓泡流化床

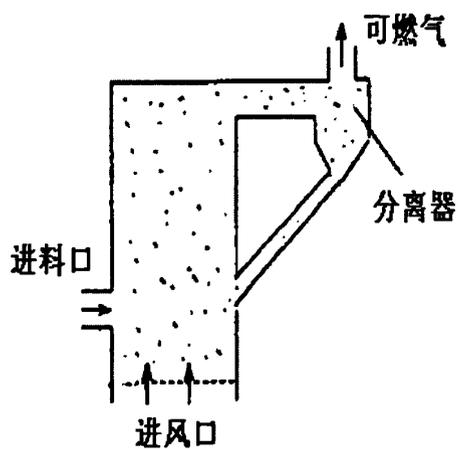


图 1-7 循环流化床

3. 生物质气化影响因素

影响生物质气化过程的因素很多，除了上述气化介质、气化装置之外，还包括反应温度、当量比、物料特性等^[15,25,26]。

反应温度是气化过程非常重要的影响因素之一。温度的高低决定着反应进行地快慢。温度升高，反应速度加快，气体热值提高，但也带来一些不良后果，如热损失增加、对材料耐热性能要求提高，甚至因过热而引起结焦等不正常运行。气化炉的实际操作温度一般在 800-1000℃^[27]。

当量比是指生物质在气化过程中所消耗的氧量与完全燃烧所需要的理论氧量之比，是气化过程的另一重要影响因素。当量比大，说明气化过程消耗的氧量多，反应温度升高，有利于气化反应的进行，但燃烧的生物质比例也增加，产生的二氧化碳数量增加，气体质量下降。实际运行过程中，当量比一般控制在

0.2-0.3之间^[28-30]。

物料的理化特性对炉内反应过程、气流速度、温度分布均匀性等均有重要的影响^[5]。物理特性主要包括堆积密度、形状、粒度、水分、流动性、半焦机械强度、灰熔融性等，化学性质包括挥发份及灰份含量、反应活性等。物料特性与反应温度、炉内压力等反应条件共同作用，在不同程度上影响着气化过程。

4. 生物质气化指标参数

考察生物质气化过程好坏的指标主要包括气化效率、气体热值、气体产率、焦油含量等。

(1) 气化效率

气化效率又称冷煤气热效率，是指单位固体燃料转换成气体燃料的化学能（热值）与固体燃料的化学能（热值）之比，用 η 表示，即

$$\eta = \frac{\text{冷煤气低位热值 (kJ/m}^3\text{)} * \text{干冷煤气产率 (m}^3\text{/kg)}}{\text{原料低位热值 (kJ/kg)}} \quad (1-1)$$

气化效率是衡量气化过程好坏的重要指标，国家行业标准规定 $\eta \geq 70\%$ ^[31]。

(2) 气体热值

气体热值是指单位体积燃气所包含的化学能，单位为 kJ/m^3 。生物质气化所产生的气体是由多种可燃物组成的混合气体，其热值计算方法为

$$LHV = \sum(x_i * LHV_i) \quad (1-2)$$

式中 LHV 为气体的低位热值， x 表示物质的体积百分比，下脚标 i 表示第 i 种气体。

(3) 气体产率

气体产率是指单位质量原料气化后所产生的气体燃料的体积，单位为 m^3/kg 。气体产率可分为湿气体产率（包括水分在内的气体体积）和干气体产率。

(4) 焦油含量

焦油含量是指单位体积燃气中所含焦油的数量，单位为 mg/Nm^3 。焦油含量高是考核气化产品气一个非常重要的指标参数。我国农业部2001年颁布的标准NY/T443-2001《秸秆气化供气系统技术文件及验收规范》中明确规定了居民供气中焦油和灰尘含量小于 50mg/Nm^3 为合格^[32]。荷兰应用科学研究组织（TNO）确定

燃气在内燃机中应用，其焦油含量应低于 $100\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，最好低于 $50\text{mg}/\text{Nm}^3$ ^[33]。

1.4 生物质气化过程焦油生成机理与危害

近年来，生物质气化技术在很多场合均有了成功运行的案例，但是燃气净化不彻底是阻碍燃气高效利用的至关因素，其中焦油脱除是行业公认的世界性难题。

焦油是一种可冷凝性烃类物质的复杂混合物，高温时呈气态，常温下为粘稠状液体，组成成分相当复杂，迄今为止还没有一个对焦油统一的定义。在生物质热解气化领域，业内人士普遍认为输出产物中常温下可冷凝的那部分有机物质即为焦油。国内外专家认为焦油更确切地定义是：有机材料在热或部分氧化作用下产生的大分子芳香类物质，包括苯在内^[34-36]。

焦油是生物质气化过程中必有的物质，它生成于气化过程的热解段^[37-39]。当生物质原料受热超过 200℃ 时，便开始逐渐发生热分解，大分子之间的链断裂，生成木醋液、焦油、气体和焦炭等，随着温度的升高，析出的气态产物逐渐增多。开始产生的较大分子物质一般都是原料原始结构中的一些片断，如左旋葡萄糖、羟基乙醛、甲氧基酚等，这些物质极不稳定，被认为是初级焦油，随着温度的升高，初级焦油会进一步发生裂解，进而形成二级焦油，主要是酚类和烯烃类，如果温度进一步升高，有一部分焦油还会转化为三级焦油等^[40]。当温度达到一定程度后，焦油几乎可以完全裂解为小分子不凝性气体和碳粒，因此，高温是去除焦油的关键因素。所以在常规气化过程中，消除焦油的关键环节在氧化段。

焦油性质的不稳定性导致了焦油成分的复杂性，生物质热解过程中产生的焦油组成成分估计有1000种以上，能辨别出的组分就有上百种，含量超过5%的主要有苯、甲苯、酚、二甲苯、苯乙烯、萘等物质^[41]。光学仪器分析显示，苯及5环以上的碳氢化合物约占焦油总质量的70-90%^[42]。

影响生物质气化过程焦油生成量的因素很多，包括炉型、反应温度、物料种类、粒径、停留时间等^[43]。其中温度是最大的影响因素，在热解过程中，随着温度的升高，热解产生的气态产物比率明显提高，焦油析出更加充分。研究发现，当热解温度达到 $500\text{-}600\text{℃}$ 时，焦油产量最大，此时再提高温度，焦油会发生分解，焦油产量明显降低。国内外学者在对多种气化技术研究发现，从

550-1000℃燃气中焦油含量下降幅度在 47-90%之间, 温度升高到一定程度后, 焦油的裂解会逐渐变缓^[44-46]。生物质热解焦油各成分质量分数多少与反应条件及反应设备有着一定关系。Elliot 等人^[47]通过测定不同热解温度下焦油的成分, 发现在 500℃时焦油主要为苯、酚、醚类化合物, 600℃时主要为烷基苯酚, 700℃时为一些杂环醚类。

在常规生物质气化过程中, 尽管产品气中焦油所占比例非常少, 每立方米燃气中最多不过上百克, 但焦油的存在具有很多危害, 大体概括为以下几点:

(1) 由于焦油在低温时凝结为粘稠状液体, 与颗粒杂质一起粘附于设备及管道内壁, 难于清洗, 常常破坏系统的稳定运行; (2) 轻质焦油如苯、酚等溶于水后, 造成水体的二次污染; (3) 焦油中的酸性成分腐蚀用气或发电设备; (4) 焦油在高温裂解时会产生细小碳黑, 难以过滤净化, 而且不易燃尽, 致使工业废气中微细颗粒物增多, 对大气环境产生不良影响; (5) 焦油能量高, 约占整个生物质能的 5%-15%, 这部分能量得不到利用, 降低了系统的气化效率; (6) 焦油成分中含量较高的多环芳香烃具有毒性, 对接触人员容易造成危害^[48]。

综上所述, 焦油的存在, 不仅破坏系统稳定运行, 大大降低了燃气利用价值, 而且容易造成工业废气中微细灰尘颗粒物增多, 影响大气质量。因此, 焦油的存在在很大程度上阻碍了生物质气化技术的大规模商业化应用。

1.5 国内外研究现状

1.5.1 气化技术应用现状

生物质气化技术已有一百多年的历史。最初的气化反应器产生于 1883 年, 它以木炭为原料, 气化后的燃气驱动内燃机, 推动早期汽车或农业排灌机械的发展。经过半个多世纪的发展, 生物质气化技术已经取得了长足的进步, 单台气化炉处理料量从每小时几公斤增大到几吨, 气化发电规模从几千瓦扩展到几十兆瓦, 气化技术应用范围从发电、供热扩展到制氢、合成液体燃料等领域。据统计, 在目前商业运行的装置中, 75%采用下吸式固定床, 20%采用流化床, 2.5%采用上吸式固定床, 另外 2.5%采用其他形式的气化系统^[49]。

生物质气化发电、供热起步最早, 技术最成熟, 应用范围最广泛, 装机规模

也最大。从整个发展水平来看，国外比较领先的国家主要有瑞典、美国、英国、芬兰、意大利等^[50,51]，生物质气化整体联合循环（B/IGCC）系统是未来发展的重点。瑞典 Värnamo 生物质 IGCC 发电厂在 1993 年到 1999 年正式运行，是世界上首家以生物质为原料的整体气化联合循环发电厂，电厂采用循环流化床气化炉，操作温度 950-1000℃，压力 18bar，通过燃气轮机产生电力，规模 4.2MW，系统流程如图 1-8 所示^[52]，该厂运行为其它生物质电厂提供了很多宝贵经验。瑞典能源中心计划在巴西建一座装机容量为 20-30MW 的发电厂，利用生物质气化、联合循环发电等先进技术处理当地丰富的蔗渣资源^[53]。美国 Hawaii 大学和 Vermont 大学 1995 年在国家能源部的资助下开展了流化床气化发电工作，分别建立了处理生物质量为 100t/d 和 200t/d 的工业装置，并成功投入运行^[54]。据报道，美国有 350 多座生物质发电站，总装机容量已超过 1000MW，单机容量达 10~25MW^[55,56]。英国 ARBRE 生物质发电厂 1999 年建成，设计发电量为 8MW，采用两台常压 CFB 炉，一台为气化炉，一台为催化裂解炉，操作温度为 850-900℃，同样使用燃气轮机发电，系统整体电效率为 31%^[57,58]。芬兰坦佩雷电力公司在瑞典建立一座废木材气化发电厂，装机容量为 60MW，产热 65MW。意大利 TEF 生物质 IGCC 示范电厂于 2002 年 6 月在 Cascina 建成，生物质消耗量为 8230kg/h，发电规模为 16MW，系统发电效率为 31.7%^[59]。

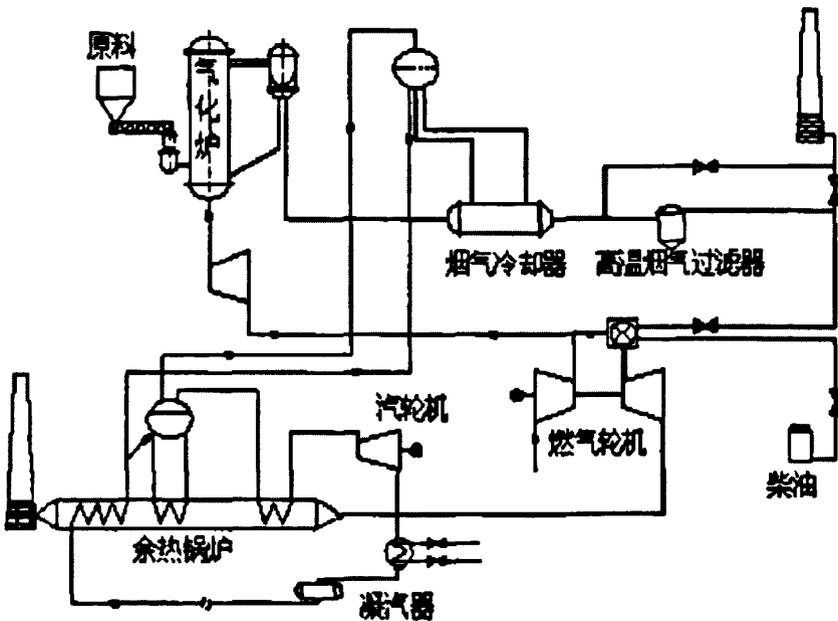


图 1-8 瑞典 Värnamo 生物质 IGCC 电厂流程图

随着能源需求的不断增长，一些发展中国家也开始了这方面的研究，利用形式主要是发电、供热、供炊事燃气等，规模一般都相对较小^[60, 61]，如马来西亚利用气化技术将棕榈、橡胶等加工废弃物转化为电力、炊事燃气等，作为当地能源的重要补充^[62]；印度以稻壳为原料，研制出 3.7-100kW 多种规格的生物质气化发电装置^[63]；泰国计划在北部以稻壳、甘蔗渣、棕榈纤维等废弃物为原料，分别建设 29MW 和 110MW 的生物质气化工厂^[64, 65]。

除了将生物质气化用于发电、供热、做炊事燃气之外，很多国家还开展了其它方面的研究应用，如制取富氢气体，合成甲醇、二甲醚等液体燃料^[12-14, 66-69]。加拿大 Acharya 等人以锯末（粒度 0.425-0.5mm）为原料，以水蒸汽为气化剂，同时在氧化钙的催化作用下研究了生物质气化制氢反应过程，所得产品气中氢气含量可达 54.43%。荷兰 Michiel 等人提出了一种利用生物质气化结合费托合成技术得到液体燃料的工艺，气化产生的 H_2 和 CO 经费托合成后得到不同分子链长度的碳氢化合物，大部分碳氢化合物脱氢后形成柴油为主的液体燃料，少量短分子碳氢化合物转化为合成气。

从总体上来看，国外生物质气化装置中发达国家一般规模较大，自动化程度高，工艺较复杂，但是目前在焦油处理及燃气轮机改造方面还存在不少问题，工程造价也偏高，限制了推广应用。

我国对生物质气化技术的研究始于上世纪 80 年代，早期的应用领域也主要集中在发电、供气等方向。80 年代初期就研制了由固定床气化炉和内燃机组相结合的稻壳发电系统，形成了 160kW、200kW 两种规格的产品，并得到一定规模的应用，系统流程如图 1-9 所示。

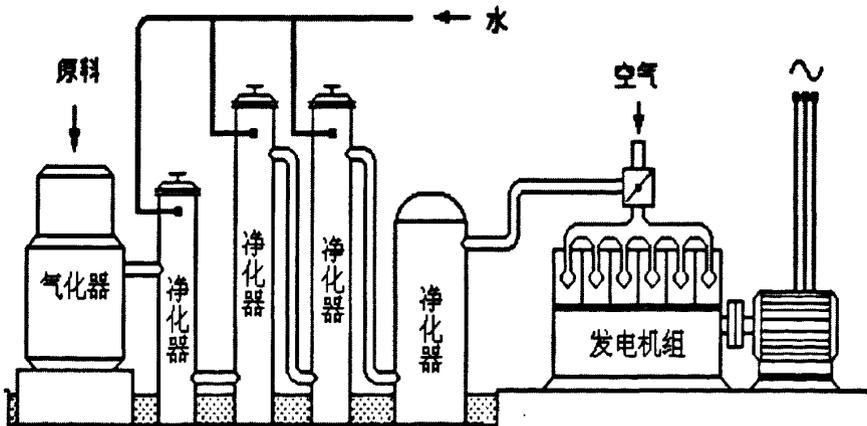


图 1-9 早期稻壳气化发电系统流程图

经过 20 多年的努力，已开发出多种固定床和流化床气化炉。“九五”期间，国家科委安排了“生物质热解气化及相关技术”的科技攻关专题，重点研究开发 1MW 大型生物质气化发电技术和农村秸秆气化集中供气技术。利用秸秆、木屑、稻壳等为原料，生产燃气或电力，建成了 1MW 生物质流化床气化发电示范系统，如图 1-10 所示^[70]，建立了村镇级秸秆气化集中供气系统 500 多套，如图 1-11 所示^[71]。“十五”期间，我国在生物质能利用方面也开展的轰轰烈烈，研制出 4MW 生物质气化联合循环发电系统，初步具备产业化应用的条件，近年来，兆瓦级生物质气化发电系统已推广应用 20 多套，取得一定的社会、环境和经济效益，展现出良好的市场前景^[72, 73]。

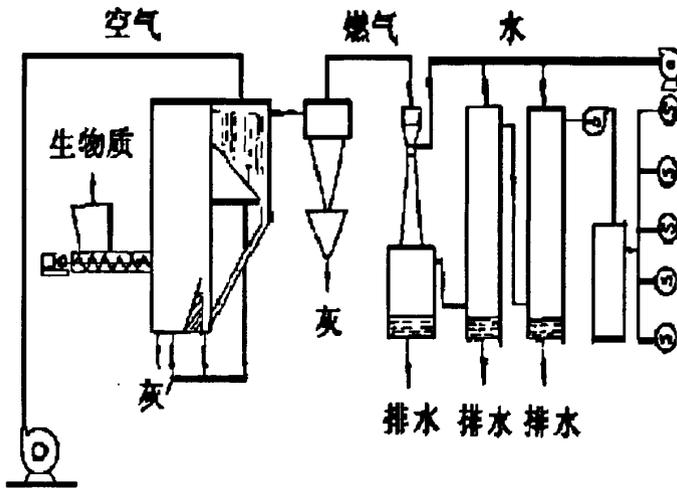


图 1-10 生物质流化床气化发电示范系统流程图

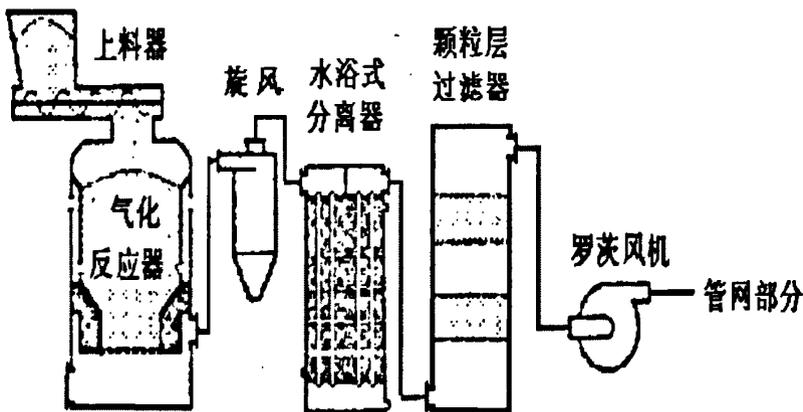


图 1-11 秸秆气化集中供气系统流程图

除了发电、供气之外，我国在生物质气化制备富氢气体、合成液体燃料等方面也有了突破性进展^[74-75]。大连理工大学高宁波等人利用上吸式气化炉结合多孔

陶瓷重整反应器开展了生物质气化制氢的研究，每公斤生物质所产氢气可达79.91g^[76]。中国科学院广州能源研究所和山东省科学院能源研究所，以玉米芯为原料，采用固定床一步法合成二甲醚工艺，合作建成了年产百吨级的生物质气化合二甲醚中试示范装置，调试成功并实现初步运行^[77-78]。

1.5.2 低焦油气化技术研究进展

由于农林类生物质通常含有70-90%的挥发份，在气化过程中极易生成大分子焦油。焦油成为生物质气化技术的共性问题，无论是固定床气化炉还是流化床气化炉，传统的气化技术所产燃气中普遍存在初始焦油含量高的问题。焦油在高温时呈气态，与可燃气体完全混合，低温时凝结为液态，与燃气中的飞灰粘结在一起堵塞输气管道和用气设备，分离和处理极为困难，从而影响后续系统的稳定运行。焦油的存在，大大降低了燃气的利用价值，成为生物质气化技术推广应用中的一大重要障碍。

近几年，全球气候变暖形势日益加剧，相关环境保护政策频繁出台，生物质能作为矿物燃料的一种重要替代能源，其开发利用技术受到了前所未有的关注。为了开发高效、低焦油的生物质气化工艺，有效解决焦油问题，国内外学者和科研院所进行了大量探索性地研究。

目前，工业上常用的焦油脱除方法主要是在气化炉外进行脱除，即借助气化炉之外的一种或多种设备使焦油进行物理或化学转化，如干式过滤法、湿式洗涤法、静电捕集法、催化裂解法等^[52, 59, 79-82]。干式过滤、静电捕集和水洗方式虽然操作简单、成本低，但是效率不高，另外，为防止二次污染，需要增设额外的净化和废水处理设备，提高了系统投资，而且处理掉的焦油不能被利用，造成能源浪费。催化裂解是指在催化剂的作用下使焦油进行有效转化，通常是在专门的设备中进行，常用的催化剂主要有白云石、镍基催化剂、铁基催化剂等，近些年也有尝试开发橄榄石负载镍系催化剂的。催化裂解虽然系统简单、能量利用率高，且对燃气组分有调整作用，但普遍存在催化剂积炭、失活、磨损及应用成本等问题，且需要再生处理，增加了系统的复杂性和投资。催化裂解方法目前主要用于实验研究，可商业化应用的专业催化剂系统还没有形成。

另外一种脱除焦油的方法是通过优化炉体结构、调整操作参数、分段通入气

化介质等措施,在气化炉内将热解段产生的焦油就转化为可燃气体^[83-86]。该类方法是目前研究的热点,也是未来的发展方向。

国外很多专家学者进行了一些研究工作。美国 Cao 等人^[87]提出了一种生物质新型无焦油气化方法,在实验室中以锯末为原料,将流化床反应器分为上下两个区域,上部为热解还原、焦油裂解和成分重整区,下部为残碳氧化区,空气在底部和上部两个位置同时通入,所产燃气焦油含量小于 $10\text{mg}/\text{Nm}^3$,系统碳转化率和冷气效率分别为 87.1%和 56.9%。希腊 Elefsiniotis 等人^[88]开发的上下吸两段式生物质气化炉分为上吸式与下吸式两部分,通过关风器进行连接,热解过程在上吸式中进行,气化过程在下吸式中进行,热解后的残炭落入下吸式气化炉,热解气体经管道与空气混和后进入下吸式燃烧,温度可达 $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$,焦油在此处得到裂解,燃气中焦油含量 $25\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。日本 Xiao 等人^[89]提出了一种带内循环的多阶段流化床生物质气化过程,最终得到了富氢和低焦油的产品气。泰国 Bhattacharya 等人^[90]设计了一种两段式气化炉,第一段产生的热解气体和焦油进入第二段还原区,在还原区加入二次风产生高温,产品气中焦油含量为 $19\text{--}34\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。

我国部分高校及科研机构也进行了一些相关研究。中国科学技术大学提出了一种复合式生物质气化炉,在下吸式气化炉近处设一个干馏炉,气化炉燃气出口与干馏炉的进气口连通,气化炉产生的高温气体余热为原料干燥热解提供部分能量,同时对燃气中的焦油进行吸附消除,达到降低焦油的目的^[91]。中国科学院广州能源研究所提出了一种生物质复合气化方法,将热解、燃烧、气化、焦油裂解、重整和组分调控等反应相对分开,实现参数分区控制和优化匹配,同时所有过程均在一个流化床反应器内完成,相关研究还在进行之中,未见成果报道^[92]。山东大学赖艳华等人^[93, 94]研究了一种两段气化装置,通过分段供风、优化缩口结构来降低气化过程中燃气的焦油含量。

尽管国内外学者通过优化炉体结构、调整控制参数等方法对炉内热裂解脱除焦油进行了一些有益尝试,但还没有成熟有效的工业化应用装置,因此开发稳定高效的低焦油气化技术仍是目前生物质气化行业共同奋斗的目标。

1.5.3 生物质气化过程数值计算现状

所谓生物质气化过程数值计算就是应用基本定律,结合过程中涉及到的流

动、燃烧、化学反应、传热等知识，对研究对象建立数学模型并进行数值计算。随着应用规模的不断扩大及计算机运算能力的提高，数值模拟计算在设计生产过程中发挥着越来越大的作用。通过数学模型进行模拟试验，可以减少中间试验次数，缩短放大周期，确定最佳工艺条件。

生物质气化过程反应机理非常复杂，包括分子键的断裂、异构化和分子聚合等反应，涉及到热力学、流体力学、传热传质和化学反应动力学等学科。根据学者研究侧重点的不同，模拟整个气化过程的数学模型可以分为两类，一种是热力学模型，也称平衡模型，另一种是动力学模型，也称机理模型^[95-100]。早期的数值计算都是研究人员借助某种计算编程软件，如 FORTRAN、BASIC 等，针对研究对象自己编写程序代码来完成庞大的计算任务。随着计算机技术的进步，一些商业数值计算软件应运而生，如 FLUENT、CFX、ASPEN PLUS、MATLAB、CHEMKIN 等，而且根据需要可以在这些软件上进行二次开发，计算手段越来越多^[101-106]。

相对煤气化技术的发展，生物质气化技术起步较晚，对生物质气化过程的模拟计算近些年也才刚刚兴起，由于两者在工艺和装置上存在一定的相似性，很多数值计算方法是在煤气化数学模型的基础上发展而来的。

1、热力学模型

热力学模型，也称平衡模型，它是基于物质平衡、能量平衡和化学反应平衡对气化过程建立的一种数学模型。此类模型将整个气化过程作为一个黑匣子处理，不考虑其内部的各种分解和聚合反应，假定气化过程中的多个异相和同相化学反应在离开反应器时都达到化学平衡状态，因此不用考虑气化动力学和反应器的流体力学特性，只要知道操作温度、压力等数据即可给出反应器出口产物分布、燃气温度等参数。用平衡模型对生物质气化过程进行数值模拟已有不少文献报道^[107-109]。Schuster、Watkinson 等人^[18, 110-113]基于纯化学反应平衡理论给出了一个可以预测燃气的热力学平衡模型，该模型只要给出原料成分组成、温度和气化蒸汽量等参数，就可以计算出燃气产量、成分、热值及系统气化效率。由于在气化过程中实际加入的碳并没有完全得到转化，美国 Li 等人^[114]在纯平衡理论模型基础上，结合试验结果，考虑碳未完全转化情况而引入非平衡当量比因子，提出了一个可以预测燃气成分、热值及冷气效率的生物质循环流化床气化模型，模型预测结果除甲烷偏高外其它值与实验结果比较吻合。泰国 Jarungthammachote 等^[115]

考虑碳活性对甲烷生成反应的影响,修正了甲烷反应的平衡常数,使得模型能够很好地预测甲烷的生成,但该文献假设生物质中的碳完全转化到气相中,且未考虑系统散热。廖强、蒋受宝等人^[116, 117]在纯平衡理论的基础上,引入碳转化率和热效率两个重要参数,建立了生物质气化数学模型,可以预测产物的气体成分及热值等参数。邓世敏等人^[118]假定碳与水蒸汽的反应及碳与二氧化碳的反应达到平衡,而甲烷生成反应达不到平衡,在计算中乘以某个系数,结合物料平衡、能量平衡建立了气流床气化炉数学模型。

由于受多种因素的影响,在实际生产中很多反应达不到平衡状态,但是在热力学模型中可以通过引入碳转化率、非平衡当量因子、热效率等方式进行修正,因此数值计算结果可以对工程设计或实践中操作参数的调整进行参考性分析。

热力学模型不考虑气化过程传热传质及化学反应速度,避开了讨论复杂的气化机理和燃料的流体力学特性,求解过程相对简单,因此热力学模型计算结果不能用来分析炉内反应状态或优化炉型结构等。

2、动力学模型

动力学模型,又称机理模型,是从气化机理出发综合考虑气化动力学特性和流体力学特性而提出的一种模型。该类模型不仅仅局限于稳态或平衡过程,还可以模拟气化动态过程。动力学模型是针对某种特定的反应器,对于床内不同的流动形态采用不同的机理模型,在此前提下,还要考虑原料在反应器内的行为,如挥发份析出、焦炭的燃烧与气化反应及其动力学特性、能量平衡等因素。由于动力学模型考虑了具体反应器的内在性质,贴近真实状态,长期以来一直是生物质气化数值计算研究的重点。

根据炉型结构及炉内运动状态的不同,动力学模型可以分为流化床动力学模型、下吸式固定床动力学模型和上吸式固定床动力学模型^[119-122]。

(1) 流化床气化炉动力学模型

根据炉内的运动状态,流化床动力学模型可以大致分为单相全混模型和两相模型。

单相全混模型是将固体颗粒与气体都看成流体介质,且这些流体相互之间渗透占据同一空间。该模型通过建立控制单元内的连续方程、各物质反应速率方程、

动量方程及能量方程求出流体进出单元的速率,根据总物质平衡进行求解。Purdy和Rhinehart等人^[123]针对流化床煤气化装置建立了动态和稳态全混单相模型,探讨气化炉内瞬态脱挥发份反应及燃烧气化反应。中国科学院广州能源研究所阴秀丽等人^[124]在实验基础上,建立了生物质循环流化床的一维单相数学模型,模型综合考虑了生物质气化动力学数据、简化的循环流化床基本流体动力学特性和原料的宽筛分特性,模型预测结果和实验数据基本一致。单相全混模型发展较早,模型较简单,一般仅用来对实验数据作初步分析。

两相模型是以流化床两相理论为基础的,认为床层内包括两相,即气泡相和乳化相。中国科学院广州能源所吕鹏梅等人^[125]给出了一种生物质流化床气化的—维稳态两相动力学模型,模型认为在两相中均存在化学反应,考虑两相内轴向气体扩散,认为热解过程瞬时完成,主要考虑了焦炭、CO、CO₂、H₂、H₂O、CH₄等物质在床内发生的8个主要化学反应,模型可以预测沿床高方向反应气体浓度分布。D.Fiashci等人^[126]给出了一种—维两相生物质流化床气化动力学模型,综合考虑了生物质气化动力学及流化床中密相段气泡相和乳化相之间的质量交换,利用该模型可以预测气化温度和气体成分浓度沿轴向的变化,作者还给出了某种流化床在不同当量比、压力、床层高度和风速下的最优工况的理论计算结果。A.Sanz等人^[127, 128]等人针对空气为气化介质的循环流化床生物质气化炉给出了一种—维稳态半经验模型,该模型考虑了12个生物质热解气化动力学方程,并结合质量和能量平衡方程及一些简化的循环流化床流体力学特性,给出了温度与主要气体成分的轴向分布、燃气热值、焦油含量、飞灰中碳含量、气体产率的预测结果,利用该模型还研究了当量比、生物质水分含量、循环流率、二次风风量和位置及催化剂存在对燃气成分和焦油含量的影响。S. S. Sadaka等人^[129]基于流化床两相理论给出了一种可以预测空气—水蒸汽为气化介质的生物质流化床气化反应器动态和稳态的理论模型,模型将流化床沿床层高度方向分为射流区、鼓泡区和栓塞区,每个区假定分别以气泡相和乳化相存在,并计算出两相之间的传热和传质系数,综合考虑了流化床水动力学、对流和热动力学特性并通过微元法给出了微分方程组解,模型的输入参数包括流化速度、蒸汽流率和生物质/蒸汽比,输出参数包括床温、气体成分、气体热值和产气速率。随着模型研究的不断深入,已有学者在模型中开始考察径向温度、浓度等参数的变化。中国科技大

学周密等人^[130, 131]利用 CFD 软件对流化床生物质气化过程进行了模拟, 模型考虑了湍流、辐射等因素的影响, 重点考察了炉内温度分布、气体成分分布及生物质颗粒的运动轨迹, 探索了炉体几何结构、生物质及气化介质通入速率对产气成分的影响。东南大学王小芳等人^[132]提出了一种流化床煤气化过程的三维数学模型, 该模型以欧拉多相流模型为基础, 气相采用 $k-\varepsilon$ 湍流模型, 固相采用基于颗粒动力学理论封闭模型, 引入传热、传质、煤热解、气化过程反应模型, 获得了气化炉内气体成分分布、温度分布以及化学反应速率的变化规律。两相模型由于比较贴近实际, 是发展较好的一种模型, 此类模型准确与否很大程度上取决于使用的动力学参数和流体力学参数, 这些数据有些来源于经验公式有些依赖于炉型结构, 不同学者之间差异较大, 所以提出的模型也较多。由于试验数据的匮乏及缺乏足够的实践证明, 目前没有完全公认的一种流化床动力学模型。

(2) 固定床气化炉动力学模型

与流化床相比, 生物质气化所经历的干燥、热解、燃烧和还原四个过程在固定床气化炉中分区明显, 固定床内不同区段床层高度上化学反应有着明显的不同, 致使炉内温度和气体成分的变化显著。根据炉型的不同, 固定床动力学模型可具体分为下吸式和上吸式两大类。由于固定床气化炉各反应区分区明显, 根据研究侧重点的不同, 很多学者只选取部分反应区进行模拟。

① 下吸式固定床气化动力学相关模型

在下吸式气化炉中, 还原反应是整个气化过程的最后一个环节, 在气化过程中起着决定性的作用, 很多学者针对还原区进行了动力学研究。丹麦 Benny 等人^[133]提出了一种下吸式固定床反应器炭气化的一维稳态动力学模型, 模型基于物质守恒、能量守恒和气相(即水汽变换)化学反应平衡, 利用 Langmuir-Hinshelwood 系数重点考察了炭反应动力学活性。该模型认为甲烷生成于裂解阶段, 在还原层甲烷的反应速度很慢, 故认为还原层中甲烷和氮气是惰性的, 模型还假定还原层中没有焦油的存在。新西兰学者 Giltrap 等人^[134]针对下吸式反应器的还原层建立了气-炭反应稳态动力学模型, 模型假定还原区顶部热解产物完全分解、空气中的所有氧气燃烧生成 CO_2 , 模型预测的甲烷浓度偏高, 其它产物与试验值基本吻合。该模型计算过程所需参数较多, 很多难以获取, 且还原区顶部的假定与实际工况有些不符, 这些条件限制了该模型的应用。印度学者

Babu 等人^[135]对 Giltrap 等人的模型进行了一定修正, 在反应中考虑了炭反应活性的影响。

上述模拟还原区反应过程时均假定热解气态产物浓度不发生改变, 实际过程并非如此, 热解产物因工况不同是发生变化的, 它受多种因素的影响, 如热解升温速率、热解温度、停留时间等。Gao、Jayah 等人^[136, 137]提出了两区模型, 主要考察热解和还原两个反应区。Gao 等人假定进入气化炉的所有 O_2 都与碳燃烧转化为 CO_2 , 热解产生的挥发份气体仅考虑 CO 、 CH_4 和 H_2O , 且根据原子平衡得到它们的数量, 热解反应得到的气体直接进入还原区, 在还原反应过程中考虑了炭反应活性的影响, 主要研究了不同热解升温速率对整个气化过程的影响。Jayah 等人认为热解温度决定热解气的组成, 热解气态产物主要考虑了 CO 、 H_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 和 N_2 , 热解气同样作为还原区气体的起始浓度。在实际反应过程中, 热解会产生大量的焦油, 而且在氧化层会参与燃烧反应。

在生物质气化过程中, 焦油产生于热解段, 分解为小分子气体主要在氧化段。为了研究焦油的裂解情况, 法国 Luc Gerun 等人^[138]重点研究了下吸式固定床氧化区的反应机制, 利用 CFD 软件建立了一个轴对称的二维动力学数学模型, 模型考虑了连续方程、动量守恒方程和能量守恒方程, 涉及湍流和辐射换热的影响, 重点研究了热解气组成、空气进入速度、空燃比等因素对氧化区焦油裂解的影响。模型考虑了 13 个气相同相反应, 假定炭粒穿越这一区域速度快, 所以忽略了异相反应。

意大利 Colomba 等人^[139]针对下吸式固定床气化炉分别基于固相和气相的物质平衡、能量平衡建立了一维非稳态气化模型, 结合干燥、热解、燃烧、还原四个过程的动力学特性对模型进行了求解。该模型可以分析操作条件、化学反应动力学、传输系数对气化性能的影响, 但该模型没有考虑辐射传热对气化过程的影响。

② 上吸式固定床气化动力学相关模型

由于上吸式气化炉所产燃气初始焦油含量很高, 所以该类装置实际应用相对较少, 因此对上吸式气化炉气化过程进行动力学研究的学者也不多。

同济大学魏敦崧等人^[140]结合试验对上吸式固定床气化过程进行了动力学模拟研究, 建立了简单的一维稳态数学模型。模型假定物料在干燥层和热解层失去

全部的水分和挥发份,仅对气化层进行了重点研究,建立了微分方程,利用该模型可以求得沿炉高方向的温度和气体成分分布,但该模型未考虑辐射换热的影响。瑞典Yang等人^[14]借助上吸式气化炉对高温空气气化过程进行了研究,建立了一维数学模型,模型将整个气化过程分成干燥、热解和燃烧气化三个阶段,考虑不同气化阶段的动力学特性,重点考察了空气温度、气化剂中氧含量、给料速度等因素的影响,获得了炉内温度梯度分布。

动力学模型是从基本物理原理出发,涉及复杂的流动、传质、传热和化学反应速度等知识,比较符合实际,但模型对动力学参数和流体力学参数非常依赖,往往造成不同气化炉之间不能通用,要想从动力学角度精确地描述生物质气化这一过程工作量非常巨大,就目前来讲是非常困难的。

综合上述研究资料,国内外生物质气化技术已经得到了一定程度的应用,且规模在不断扩大,但是燃气中焦油的存在很大程度上阻碍了大规模商业化进程,简单高效的低焦油气化技术是生物质气化行业共同努力的目标。生物质气化过程的热力学及动力学数值模拟计算已开展了不少工作,但是多数模型都没有考虑焦油的产生及脱除等问题。

1.6 课题来源与研究内容

山东省科学院能源研究所自“八五”以来连续承担着多项国家和省级有关生物质能源利用的科技攻关课题,获得了一批重要基础数据和研究成果,很多技术实现了工业应用。针对推广中遇到的问题,近些年正在攻克炉内低焦油气化相关技术,并试图通过数值计算获得一些有价值的相关研究成果。本课题是在山东省科学院能源研究所承担的山东省自主创新重大科技专项“500kW 生物质气化发电技术与装备研究”(2006GG1107010)和国家“863”高技术研究发展计划资助项目“生物质与太阳能互补的分布式供能系统研究与示范”(2009AA05Z214)基础上提炼出来的。

本文选取下吸式固定床为对象,从试验和数值计算两个角度对生物质低焦油气化关键问题进行研究。本文拟进行以下研究工作:

(1) 搭建小型常压热解试验台,研究农林类生物质在移动床中的热解特性,得出不同反应温度、不同停留时间下气体、液体、固体三种热解产物的组成及变

化规律,热解试验结果为低焦油气化工艺、热解产物燃烧及焦油裂解动力学建模研究奠定基础;

(2) 深入分析焦油生成机理及裂解条件,借助下吸式固定床气化炉,提出一种简单易操作的低焦油气化工艺,建立试验装置并进行验证,找到实现低焦油的运行参数,分析不同条件下燃气组成、燃气热值、燃气中焦油含量等气化指标;

(3) 利用 Fluent 软件,建立固定床氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程的动力学数学模型,研究热解温度、当量比、进风速度等因素对炉内反应过程尤其是焦油裂解情况的影响程度;

(4) 分析气化过程,引入焦油模化物基本概念,给出气化炉的输入输出物质,从热力学平衡角度建立考虑焦油的生物质气化过程数学模型,分析空气预热温度、原料水分、水蒸汽添加率、当量比等因素对燃气热值、气化效率、焦油含量等指标的影响规律。

第 2 章 农林类生物质热化学转换相关特性

用于气化的生物质原料大部分是农作物秸秆和各种农林加工废弃物，统一称为农林类生物质。为了整篇文章叙述方便，更好地分析生物质在气化过程中的表现现象和深层机理，本章概括性地将农林类生物质与热化学转换相关的特性进行统一说明。

2.1 物理性质

原料的物理性质对生物质气化过程有着重要的影响，主要包括水分、形状、堆积密度、流动性、半焦机械强度、灰熔点等几个方面。

在生物质气化过程中，通常使用自然风干条件下的物料，水分一般在 8-20% 之间。过高水分含量的生物质，在干燥过程中需要太多的能量，系统不能实现自能平衡，在气化过程中需要外加热源。

2.1.1 形状

用于气化的生物质原料主要包括农作物秸秆、稻壳、木屑、树皮、枝丫等。这些原料的形状各异，长短不一，如图 2-1 所示。



图 2-1 生物质原料形状

原料的形状对布风均匀性、反应稳定性等都有重要的影响。为了保证料层的稳定性，应尽量使用形状相似、尺寸相近的原料。利用粉碎或成型装置，可以将不同种类的原料进行加工处理，使其变成粉状、块状或颗粒状，如图 2-2 所示。



图 2-2 加工处理后原料形状

2.1.2 堆积密度

原料的堆积密度是指在自然堆积状态下测量得到的密度，它反映了单位体积内的物料质量，其值大小直接影响到气化炉和给料装置的设计。图 2-3 给出了常见农林类生物质原料的堆积密度^[142]，其中秸秆类物质经过了初步粉碎，尺度小于 40mm。

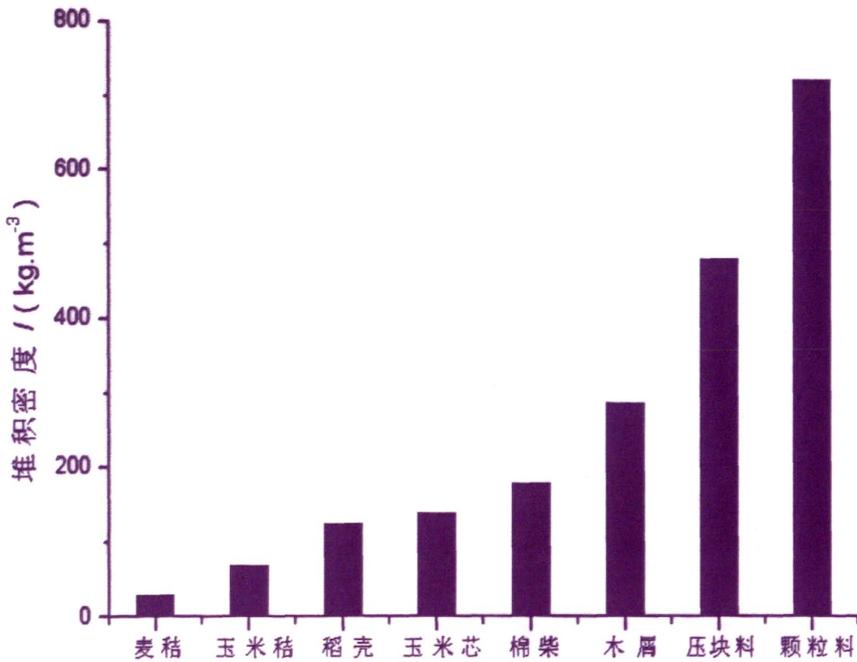


图2-3 常见农林类生物质原料的堆积密度

从图 2-3 中可以看出，农林类生物质原料的堆积密度差别比较大，未经压缩的麦秸、玉米秸的堆积密度每立方米只有几十公斤，木屑的堆积密度接近 300kg/m³左右，压缩后的块料和颗粒料堆积密度明显增大。

原料的堆积密度大，能量密度就高，炉膛可容纳的有效能量就多，越容易形

成稳定的料层，对气化工工艺越有利。

2.1.3 自然堆积角

物料自然堆积会形成一个锥体，锥体母线与底面的夹角称为自然堆积角。自然堆积角反映了物料的流动特性。流动性好的物料在很小的坡度时就会滑落，只能形成很矮的锥体，因此自然堆积角小；流动性不好的物料会形成很高的锥体，自然堆积角大。

压块料、颗粒料等堆积密度较大的原料流动性较好，自然堆积角一般不超过 45° ，在气化器中依靠重力向下移动顺畅，容易形成充实而均匀的反应层。而玉米秸和麦秸这类密度小的物料，自然堆积后即使底部被掏空，上面的原料依然不下落，此时自然堆积角已经超过了 90° 而成为钝角^[143]，因此在气化器里很容易产生架桥、穿孔等现象，当以这类物质为气化原料时，运行中经常需要用机械或人工搅动料层，以消除架桥和穿孔。

2.1.4 半焦机械强度

生物质受热后析出挥发份，剩余半焦组成后续反应层，因此半焦的机械强度对反应层的稳定性有着重要的影响。秸秆类原料热解半焦的机械强度很低，析出大量挥发份后，体积明显收缩，不能保持原有形状，容易在反应层中产生孔洞，形成不均匀气流，细而散的半焦颗粒降低了反应层的活性和透气性。玉米芯、棉柴等堆积密度较大的原料形成的半焦机械强度较高，析出挥发份后几乎可以保持原来的形状，可以形成孔隙率高而且均匀的优良反应层。近几年生物质原料成型技术有了较快发展，压缩后的块料和颗粒料，其堆积密度、流动性和机械强度都有了明显改观，明显提高了生物质原料的品质。

2.1.5 灰熔点

灰熔点是原料中的灰份达到一定温度以后，发生变形、软化和熔融时的温度，它与灰份组成有关。生物质中灰的成分较为复杂，基本都以硅酸盐、硫酸盐、氯化物以及各种金属氧化物的形式存在，当加热到一定温度后，灰的部分成分开始熔融，随着温度的升高，熔化的成分逐渐增多。由于灰中各成分的熔点并不相同，因此灰熔点并不是一个固定值，而是一个范围，可用四个特征温度来表示，即变

性温度、软化温度、半球温度和流动温度。表 2-1 给出了常见农林类生物质原料的灰熔点。

表2-1 常见农林类生物质原料的灰熔点

原料种类	变形温度(°C)	软化温度(°C)	半球温度(°C)	流动温度(°C)
木屑	1050	1070	1080	1100
稻壳	1130	1230	1260	1290
玉米秸	1040	1060	1090	1110
麦秸	1000	1030	1100	1150
玉米芯	1030	1080	1150	1210

灰熔点是影响气化炉操作温度的主要因素，灰熔点低的原料，气化炉操作温度不能太高，否则会由于灰熔融而引起结渣、结块，影响气流均匀分布，最终导致工艺失败。木材的灰份含量很低，对气化器工作影响较小，而秸秆类原料灰份较高，灰熔融后结渣现象不容忽视，因此气化炉的操作温度一般控制在灰熔点以下。

2.2 元素分析及发热值

元素分析是生物质热化学转换的物质基础。由于生物质原料水分含量变化很大，为了便于问题分析和工程计算，一般均采用干燥基。对于干燥基物料来说，生物质元素组成主要包括碳、氢、氧、氮、硫。

在能量转换过程中发热值是衡量原料好坏的重要参数。每千克生物质完全燃烧所释放出的热量称为发热值，又分为高位发热值和低位发热值两种，两者之差为烟气中水蒸汽的汽化潜热。水蒸汽来源有两个：一个是原料中带入的水分，另一个是原料中氢元素与氧反应生成的水。表 2-2 给出了常见生物质原料的元素分析和高位发热值。

表 2-2 常见农林类生物质原料的元素分析

原料种类	C _d (%)	H _d (%)	O _d (%)	N _d (%)	S _d (%)	A _d (%)	HHV(MJ/kg)
麦秸	45.8	5.96	40	0.45	0.16	7.6	18.49
玉米秸	46.8	5.74	41.4	0.66	0.11	5.3	18.1
玉米芯	47.1	5.65	44.1	0.29	0.02	2.83	18.4

原料种类	C _d (%)	H _d (%)	O _d (%)	N _d (%)	S _{t,d} (%)	A _d (%)	HHV(MJ/kg)
稻壳	39.9	5.1	37.9	2.17	0.12	14.8	16.67
棉柴	46.6	5.42	41.4	0.84	0.23	5.5	18.6
花生壳	45.5	5.52	34.4	1.97	0.16	12.4	17.2
木屑	49.2	5.7	41.3	2.5	0.02	1.3	19.8

从表 2-2 可以看出,干燥基生物质原料中碳含量基本为 40-50%,氢含量基本为 5-6%,氧含量基本为 35-45%,三种元素总量约占到 90%,剩余的为灰份和少量的硫、氮。在热化学转换过程中,一般都以利用碳氢化合物为目标,重点关注的是碳和氢的转变,以及与氧的反应,碳、氢、氧构成了反应的物质平衡基础。碳是燃料中的主要元素,其含量的高低对燃料发热值起着决定性的影响。纯碳不易燃烧,含碳量越高,燃点越高,点火越困难。碳在生物质中有两种存在形式,一种是它与氢和氮组成化合物,燃烧时以挥发物的形式析出;另一种是固定碳,挥发物析出后,在更高的温度下才能燃烧。生物质中氢常以碳氢化合物的形式存在,氢含量越多,越容易燃烧。氧在转换过程中主要作用是助燃,它的存在相当于反应物质内具有一个均匀分布的内热源。

在元素组成中,氮是惰性元素,基本不参与反应;灰份对热化学转换也没有作用,但是灰中钾、钠等碱金属在高温气化过程中容易引起炉内团聚、腐蚀等问题,已成为秸秆类物料燃烧利用过程中不可回避的难题^[44];硫是有害成分,在气化过程会转化成 H₂S、SO₂、SO₃ 等,这些微量气体会与燃气中的水蒸汽反应生成亚硫酸或硫酸,腐蚀设备,污染环境。

干燥基生物质原料的热值一般在 16-20MJ/kg,与煤相比,是一种能量密度较低的固体燃料。生物质中氮、硫含量非常低,其不可燃成份主要是灰份,各种原料高位发热值之间的差值主要由灰份的多少引起。

2.3 工业分析

原料的工业分析包括水分、灰份、挥发份和固定碳,其中挥发份是指失去水分的干燥生物质原料加热后析出的挥发性物质的含量,主要是有机碳氢化合物,固定碳是指析出挥发份后残留的碳,这些碳与灰份在一起形成半焦。表 2-3 给出

了常见生物质原料的工业分析。

表 2-3 常见农林类生物质原料的工业分析

原料种类	水分 $M_{ad}(\%)$	挥发份 $V_d(\%)$	固定碳 $C_d(\%)$	灰分 $A_d(\%)$
麦秸	7.67	74.8	17.6	7.6
玉米秸	9.67	80.7	14.0	5.3
玉米芯	4.87	79.47	17.7	2.83
花生壳	7.88	70.3	17.3	12.4
棉柴	6.78	75.1	19.4	5.5
木屑	10.54	77.2	21.5	1.3
稻壳	9.61	70.3	14.9	14.8

从表 2-3 可以看出,干基状态下生物质原料的挥发份一般在 70-80%之间,而固定碳含量小于 20%。固定碳的比例对生物质气化装置的设计是非常重要的,在热作用下生物质析出大量挥发份,剩余的半焦与生物质原料相比,重量和体积均明显减小,从而引起床层密度和空隙率的显著变化,容易造成床层反应不稳定。

2.4 生物化学组成

为了有效利用生物质,需要了解生物质的生物化学组成、结构和性质。从生化角度分析,农林类生物质是由纤维素、半纤维素、木质素以及少量灰份和提取物组成。纤维素和半纤维素都是由碳水化合物构成的,木质素则是由碳水化合物通过一系列生物化学反应合成的。提取物是指可溶于水或有机溶剂并可以提取出来的物质,在生物质中所占比例较少^[145]。纤维素、半纤维素、木质素在受热时转化方向及转化的难易程度各不相同,它们的组成比例会影响到生物质在热解气化过程的表现行为。表 2-4 给出了几种常见生物质原料的生化组成。

表 2-4 常见生物质原料的生化组成(干基)

种类	纤维素(%)	半纤维素(%)	木质素(%)	提取物及灰份(%)
麦秸	39.9	28.2	16.7	15.2
玉米秸	41.7	27.2	20.3	10.8
花生壳	35.7	18.7	30.2	15.4

种类	纤维素(%)	半纤维素(%)	木质素(%)	提取物及灰份(%)
棉柴	42.0	12.0	15.0	31.0
稻壳	28.6	28.6	24.4	18.4
树枝	41.0	24.0	27.8	7.2

从表 2-4 可以看出, 纤维素在生物质的生化组成中所占比例最大, 其次是半纤维素和木质素。从化学结构来看, 纤维素是由葡萄糖组成的大分子多糖, 受热时链键断裂, 首先分解为葡萄糖, 然后葡萄糖脱水形成葡聚糖和左旋葡萄糖, 进一步分解将生成 CO、CO₂、H₂、碳以及一些醛类、酮类和有机酸等; 半纤维素不是均一聚糖, 是一群复合聚糖的总称, 包括木聚糖、甘露糖、葡萄糖、半乳糖等单元, 这些聚糖将纤维素和木质素紧密地相互贯穿在一起, 半纤维素与纤维素相比, 分子链短且有支链, 在受热时更容易分解, 可产生更多的气体和较少的焦油; 木质素是一类无定形芳香族聚合物, 其基本单元是苯丙烷骨架, 同时连接了多个羟基, 结构比纤维素、半纤维素复杂, 热稳定性较好^[146-150]。从链键断裂情况来看, 纤维素热解主要发生在 300-375℃较窄范围内; 半纤维素主要发生在 225-325℃范围内; 木质素在 200-500℃范围内均可发生链断裂, 但分解速度最快的区间通常在 310-420℃范围内^[151]。

生物质热解过程可以看作是纤维素、半纤维素和木质素热解过程的叠加。

2.5 本章小结

为了整篇文章叙述方便, 在后续章节中更好地分析生物质在气化过程中的表现现象和深层机理, 本章从热化学转换的角度, 重点分析了农林类生物质原料的理化特性, 主要包括形状、堆积密度、流动性、半焦机械强度、灰熔点、元素组成、工业分析、生化组成等。主要得到以下结论:

(1) 农林生物质原料种类繁多, 形状各异, 长短不一, 粉碎或压缩处理后原料外形明显改观, 一般为粉状、粒状或块状;

(2) 未经压缩的秸秆类生物质原料堆积密度小, 能量密度低, 因此加料装置和气化反应装置尺寸均较大, 同时原料流动性及半焦机械强度也较差, 容易在炉内形成架桥、孔洞等现象, 破坏反应层的稳定性。压缩成型后密度、流动性、

半焦机械强度均明显提高。为了保证料层的稳定性，应尽量使用形状相似、尺寸相近、流动性好的原料；

(3) 农林生物质原料的灰熔点多数在 1000℃左右，为避免结焦，炉内反应温度应控制在灰熔点以下；

(4) 农林生物质原料硫含量非常低，对环境友好；

(5) 农林生物质原料固定碳含量少，挥发份含量高，热解后固体剩余物体积一般都明显收缩，从而引起床层密度和空隙率的显著变化，容易造成床层反应的不稳定；

(6) 从生化角度分析，农林类生物质主要由纤维素、半纤维素、木质素组成，其中纤维素含量最大，其次是半纤维素和木质素。纤维素热解主要发生在 300-375℃较窄范围内；半纤维素主要发生在 225-325℃范围内；木质素在 200-500℃范围内均可发生链断裂，但分解速度最快的区间通常在 310-420℃范围内。

第3章 反应温度与时间对移动床生物质热解产物分布的影响研究

生物质热解是组成生物质的长分子化合物在无氧或缺氧状态下受热相继发生断裂，逐步转化为气态物质和半焦的过程。热解是生物质气化过程非常重要的一个环节，热解生成焦油，热解产物为后续氧化还原反应过程提供物质来源。常温下，热解产物的形态表现为气态、液态和固态三种，三种产物的比例取决于热解过程的反应条件。尽管影响生物质的因素很多，但是在常压试验装置中，对热解产物分布影响最大的条件是反应温度和反应时间。为了更好地组织氧化还原过程，获得低焦油产品气，有必要深入研究这些条件对生物质热解特性的影响规律。

3.1 热解装置及测试仪器

为了较真实地反映热解特性、降低设备放大时的误差，研究生物质在常压条件下的热解规律，在实验室设计并搭建了一套小型生物质热解试验台。系统流程如图 3-1，实物装置如图 3-2，系统处理料量 10-15kg/h。

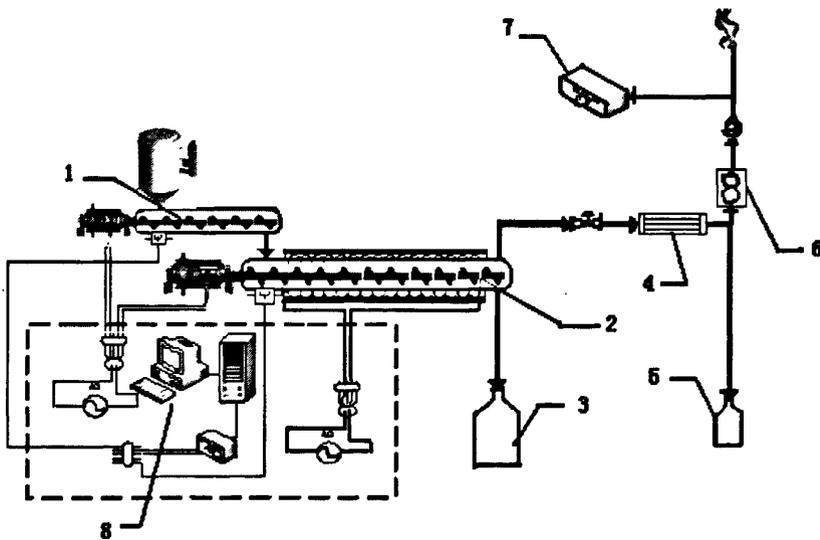


图 3-1 热解装置流程示意图

1.加料器; 2 管式热解炉; 3.半焦收集器; 4.冷却器; 5.液体收集器; 6.气体流量计; 7.红外气体分析仪; 8. 数据采集与控制系统

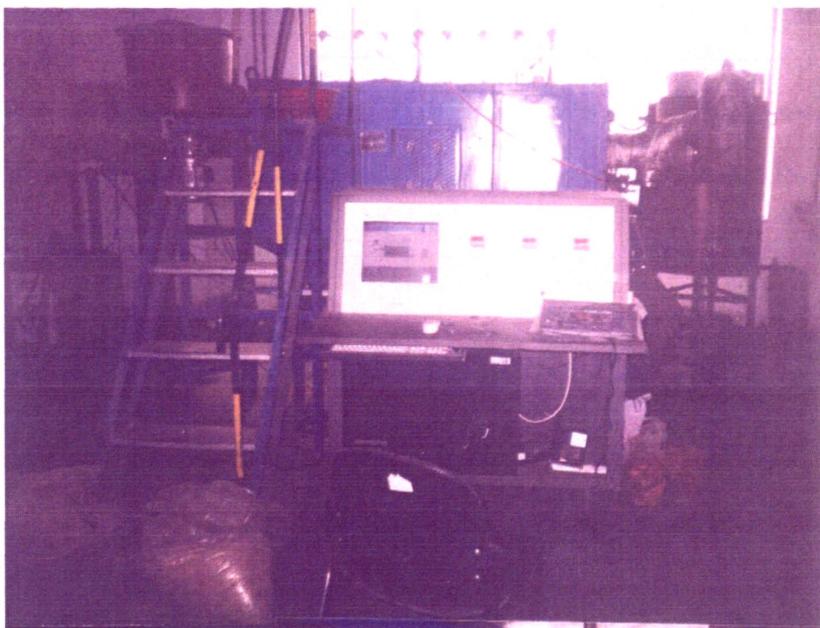


图 3-2 热解装置实物图

整套热解系统主要由以下几部分组成：

(1) 定量加料装置 主要由料仓、螺旋加料器及调速电机组成。加料能力主要通过调整电机转速来控制。

(2) 移动床热解炉 主要由耐热钢管、螺旋推进器、电机、加热部件及保温层组成。钢管内径为 80 毫米，材料为 1Cr18Ni9Ti；钢管外侧均匀布置电加热丝，加热段长度为 2 米；电加热丝外侧是保温层；钢管内部为螺旋推进器，由一端的电机带动旋转，将物料从一端输送到另一端，电机转速可调；

(3) 分离冷凝装置 主要包括半焦收集器、冷却器、液体收集器等；

(4) 数据采集与控制装置 采集的数据主要包括原料重量、燃气流量、反应温度等，使用涡街气体流量计测量燃气流量，通过热电偶测量热解温度，温度测点位于管内，数据实时显示监控界面上。

试验过程所用到的测试仪器仪表列入表 3-1 中。

表 3-1 热解实验所用测试仪器仪表

序号	仪器名称	型号	量程范围	精度	用途
1	快速水分分析仪	MA30	0-100%	0.01%	测试物料水分含量
2	热电偶	WRPK	300-1100℃	0.25%t	测试反应温度
3	气体流量计	ZWBJ-90/99	3-20m ³ /h	1%	测量热解气流量

序号	仪器名称	型号	量程范围	精度	用途
4	电子称	ACS-30A	0-30kg	1/3000	计量物料
5	红外气体分析仪	Model 1080	H ₂	0-50%	在线分析热解气成分
			CO	0-50%	
			CO ₂	0-50%	
			CH ₄	0-20%	
			O ₂	0-25%	
6	气相色谱	Agilent 6890			分析气体轻烃含量
7	工业分析仪	SDTGA 5000			测试半焦中挥发份含量

3.2 试验方法

1. 试验原料

试验原料选用自然风干条件下的玉米秸、稻壳、花生壳，粒度粉碎至 5mm 以下，水分 10%左右，原料的基本特性详见第 2 章。

2. 冷态试验方法

连接好设备，测试各部件运转是否正常，标定不同电机转速下定量加料器的加料能力和物料在热解炉中的停留时间，验证试验系统的温控装置是否灵敏。

3. 热态试验方法

从生化角度分析，生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成；从工业角度分析，生物质主要由挥发份和固定碳组成。生物质热解过程从本质上来讲就是链键断裂析出挥发份的过程，可以看作是纤维素、半纤维素和木质素热解过程的简单叠加，结合三种物质的热解温度范围和分解速度^[151]，同时为了保证热解尽量充分，试验温度选取在 400-800℃之间，反应时间设定在 6-24min。

具体试验步骤大致如下：

- (1) 连接好设备，检查无误；
- (2) 设定加料器的加料能力和物料在热解炉中的停留时间；
- (3) 打开电加热器，设定试验反应温度，待热解炉内达到设定温度并稳定 20min 后进行试验；

(4) 将物料加入到料仓中，开启电机，原料由螺旋推进器送入热解炉中，原料被加热，同时不断地向尾部移动，至尾部后，固体产物落入半焦收集器，部

分气态产物冷凝后流入液体收集器,小分子不凝性气体经流量计和真空泵后燃烧放空;

(5) 待系统输入和产出稳定后进行测试。用快速水分分析仪测试物料中水分含量,统计加料量,记录气体流量,对固体半焦和液体产物取样、称重。然后进行下一工况试验,重复上述步骤,完成所有试验。

3.3 不同反应温度和反应时间下热解产物分布规律

3.3.1 固体产物

热解是生物质不断析出挥发份的过程,热解后的剩余产物一般由少量挥发份、固定碳和灰份组成,常称为半焦。半焦占输入原料的质量百分比称为产率。不同停留时间、不同反应温度条件下玉米秸、稻壳热解半焦产率分布状况如图 3-3 所示。

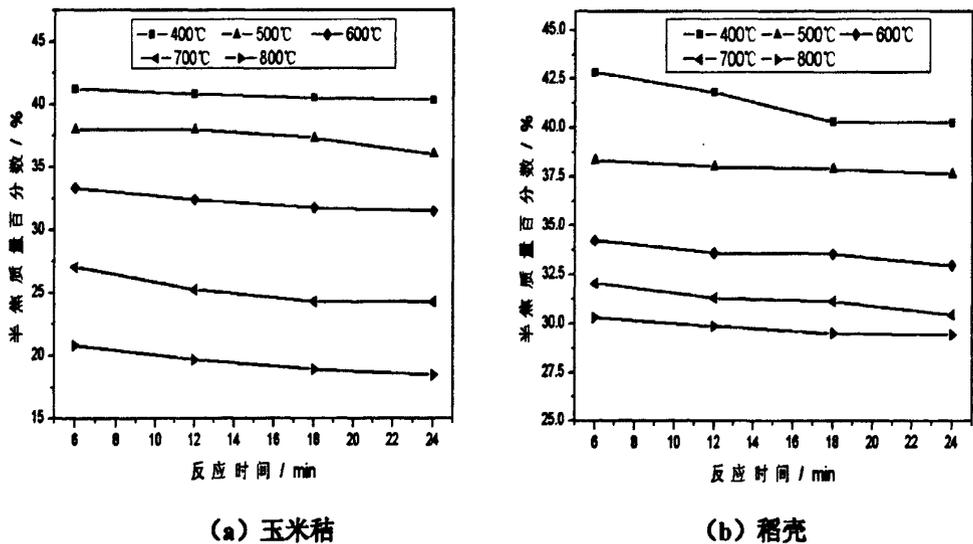


图 3-3 固体产物产率的分布规律

从图 3-3 可以看出,玉米秸和稻壳热解半焦产率随温度和反应时间的变化表现出相似的特性。

在同样反应时间内,不同反应温度下半焦的产率相差较大,随着温度的升高,半焦质量百分比大幅下降。400℃时,玉米秸热解固体产物产率占 40%左右,800℃时,固体产物产率仅占 20%左右。随着温度的升高,固体产率明显下降是必然

的，这是因为温度较低时，水分和低沸点易挥发的物质从原料中先析出，而高沸点的大分子有机物质仍保留在半焦中，随着温度的升高，这些物质才逐渐转变为气态。温度升高，意味着有更多的碳氢化合物析出。与玉米秸相比，稻壳灰份含量高，挥发份含量低，所以不同热解温度下稻壳所剩固体产物数量也多。

同一反应温度下，随着反应时间的延长，固体产物产率略有下降，但变化不大，说明当生物质颗粒较小时，由于热惰性小，因此反应时间对半焦产率影响很小。研究发现，当反应温度超过 400℃ 时，农林类生物质在小型热解装置中发生大量失重的时间段仅为 1-3min，之后挥发性物质析出速度大大变缓^[152]。因此，当反应时间超过这一时间段后，再延长停留时间对最终气、液、固三种热解产物的组成比例改变很小。

为了评估热解反应深度，利用工业分析仪测试了不同反应条件下玉米秸热解半焦中挥发份含量，所得结果汇总绘制于图 3-4 中。

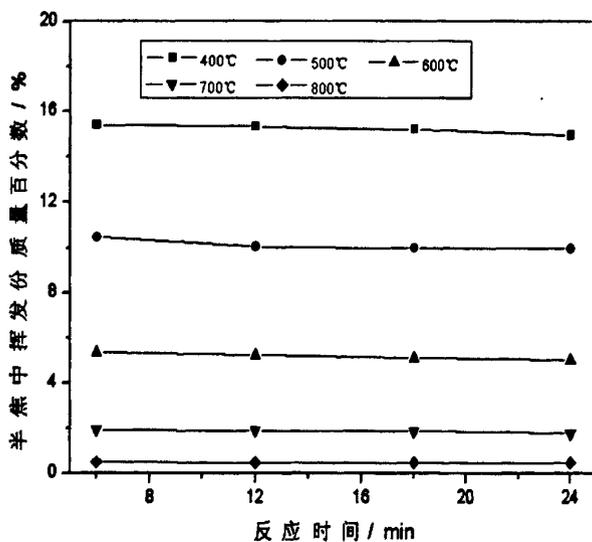


图 3-4 热解半焦中挥发份含量

从图 3-4 可以看出，热解温度越高，半焦中挥发份含量越少，反应时间影响很小。热解反应温度为 400℃ 时，半焦中挥发份含量大约占 15% 左右，500℃ 时大约为 10%，600℃ 时挥发份含量大约为 5%，而当热解温度升至 800℃ 时，半焦中挥发份含量仅占 0.5% 左右，可以认为热解非常彻底。

3.3.2 液体产物

热解气态产物经冷却器冷凝后，一部分会凝结为液体产物，其余部分保持气

态排出。冷凝得到的液体产物主要包括水和焦油两部分，水来源于两个方面：原料中的固有水分和原料中氢、氧元素反应生成的水分；焦油是热解过程中产生的大分子碳氢化合物，成分相当复杂，焦油的组成和数量与反应温度、反应时间等因素息息相关。不同停留时间、不同反应温度下玉米秸热解液体产物产率如图3-5所示。

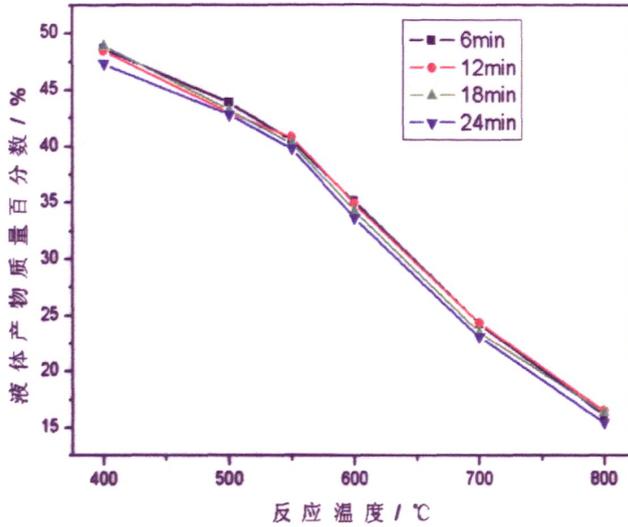


图 3-5 液体产物产率的分布规律

从图 3-5 可以看出，同一停留时间条件下，随着反应温度的升高，液体产物的产率明显下降；而在同一反应温度下，反应时间对液体产物产率影响同样很小。400°C 时，液体产物的产率接近 50%，而 800°C 时，产率降低到 16% 左右。观察发现，低温时液体产物颜色较浅，而且只有少量粘稠状液体粘附在收集器底部；随着热解温度提高，液体产物颜色逐渐加深，而且更为粘稠。

之所以发生上述现象，是由于随着热解温度的升高，生物质原料干燥脱水后便开始逐渐析出挥发性物质，温度越高，析出的挥发性物质越多。纵观纤维素、半纤维素、木质素的热解主要温度可以知道，当热解温度达到 400°C 时，大部分挥发性物质已经析出，因此随着热解温度再升高，尽管还会从生物质中析出一些挥发性物质，但是气态产物的二次反应扮演了主要角色，大分子不稳定物质如左旋葡萄糖、羟基乙醛、甲基酚等逐步断裂为较小分子物质烯烃、萘、苯类等，经过多步断裂反应，才会最终有一部分物质转化为小分子不凝性气体^[153]。在焦油分解的同时干燥热解产生的水蒸汽还会与碳氢化合物发生重整反应，温度越高，重整反应速度越快^[37,38]。这两面的共同作用使得液体产物产率随温度的升高而明

显下降，而且液体产物中水分含量减少，因此产物变得逐渐粘稠且颜色加深。研究表明，热解温度在 500-600℃时，焦油产量最大；在 500℃时焦油的成分主要为苯、酚、醚类化合物，600℃时主要为烷基苯酚类物质，700℃时为一些杂环醚类物质^[47]。

3.3.3 气体产物

热解气态产物经过冷却去除液体后即可得到常温下的气体产物。由于反应时间对固体产物和液体产物的产率影响均不大，推理可得对气体产物产率影响也不大，此处仅将不同反应温度条件下玉米秸的气体产物产率绘制于图 3-6 中，物料停留时间 τ 取 18min。

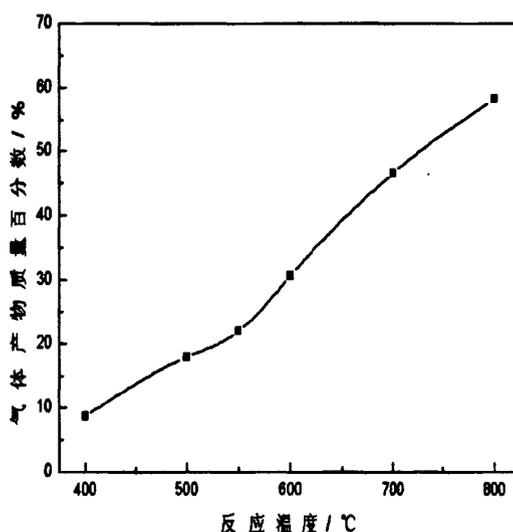


图 3-6 不同反应温度下气体产物产率的变化规律 ($\tau=18\text{min}$)

图 3-6 显示，反应温度对气体产物产率有着显著的影响，在 400℃时，产率低于 10%，800℃时却超过了 55%。这是由于热解是组成生物物质的大分子碳水化合物链键逐步断开的过程，随着温度的升高，大分子逐步断裂为小分子，从而使气体产物产率提高。

常温下热解气体产物主要由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、轻烃 C_mH_n 组成。 C_mH_n 主要包括 C_2H_4 、 C_2H_6 和 C_3+ 等 (C_3+ 指分子式中碳原子数大于等于 3 个的不凝性气体)。停留时间 18min、不同反应温度下玉米秸热解气体产物成分如图 3-7 所示，550℃反应温度、不同停留时间下玉米秸热解气体产物成分如图 3-8 所示。

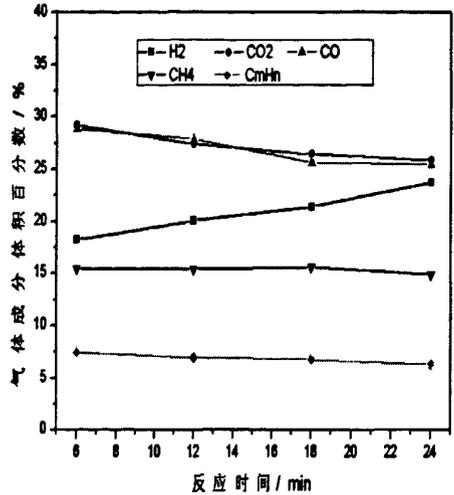
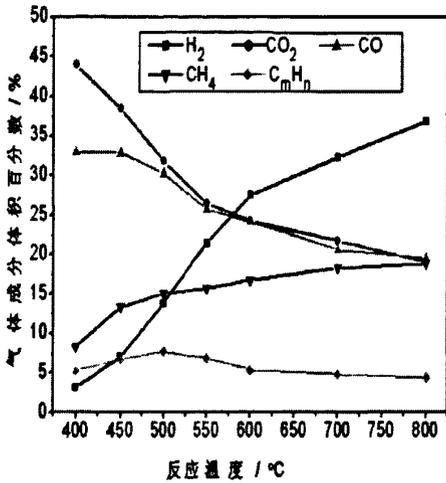


图 3-7 气体成分随温度的变化 ($\tau = 18 \text{ min}$) 图 3-8 气体成分随时间的变化 ($T = 550^\circ \text{C}$)

从图 3-7 可以看出，反应温度对燃气的组成有重要的影响。随着热解温度从 400°C 升高到 800°C ，气体产物中 H_2 含量显著升高，从 3% 左右升高至 35% 左右； CO 和 CO_2 含量均明显下降，分别从 32.8%、43.9% 下降到 19.4%、19%； CH_4 含量从 8.3% 上升到 18.8%； C_mH_n 的含量在 4.4-7.7% 之间，约在 $500\text{-}600^\circ \text{C}$ 时含量最大。

之所以出现上述现象，是由于随着热解温度的升高，碳水化合物中的氢元素更多的裂解为单质氢释放到燃气中，从而使 H_2 含量显著上升。热解温度较低时， CO 和 CO_2 含量较高，是因为组成生物质的纤维素和半纤维素等化学结构单元中含有大量的含氧官能团（羧基、羰基和羟基），这些官能团在较低温度下便可裂解为小分子气体，如羧基生成 CO_2 、羰基生成 CO 、羟基形成 H_2O ^[154]，随着温度的升高，它们继续与碳和水蒸汽发生二次反应，因此浓度逐渐降低。气体产物中 CH_4 的来源主要包括：较低温度时的脱甲基反应、较高温度时的醚键断裂等^[152, 154]。热解温度越高，大分子碳氢化合物裂解出的 CH_4 越多，但同时 CH_4 也会分解，生成炭黑和氢气，气体产物中 CH_4 体积浓度的变化是这些反应综合作用的结果。 C_mH_n 的变化存在类似的平衡机制，一方面较大分子的物质逐步裂解为 C_mH_n ，另一方面 C_mH_n 又裂解为 CH_4 和 H_2 。

对比图 3-7 和图 3-8 可知，与反应温度相比，停留时间对气体产物成分的影响要小得多。随着停留时间的延长， H_2 含量略有增加， CO 和 CO_2 含量略有下降， CH_4 和 C_mH_n 基本不变。

3.3.4 不同种类生物质热解产物组成比较

为了比较不同种类生物质热解产物的状况，将反应温度 550℃、停留时间 18min 下玉米秸、稻壳、花生壳热解产物的分布绘制于图 3-9 中。

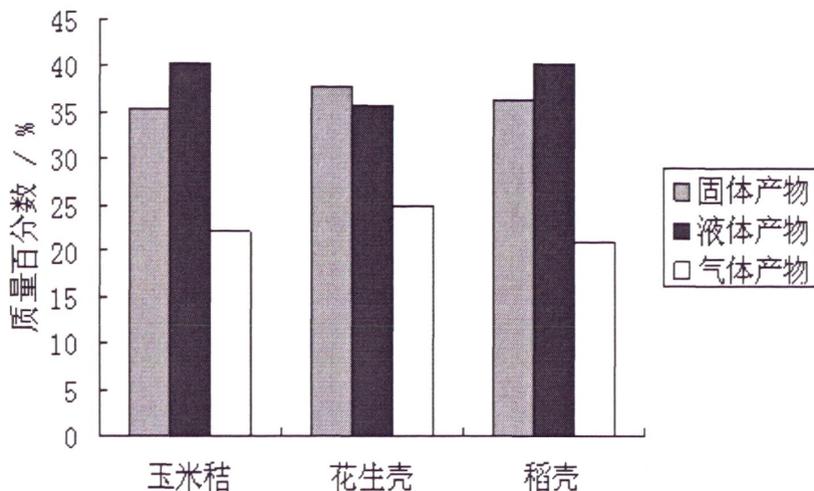


图 3-9 550℃时不同生物质原料热解产物的分布状况 (τ = 18min)

从图 3-9 可以看出，当热解温度在 550℃时，不同生物质原料固体产物和液体产物产率基本都在 35-40%之间，气态产物基本都在 20-25%之间，这说明在同一热解装置相同热解温度下，农林类生物质原料热解产物比率相差并不大，热解特性具有一定的相似性。在热解过程中，对气、液、固三种产物比例影响最大的是原料中挥发份比例及生化组成结构，其次是灰份含量及原料的质量密度等。农林类生物质原料挥发份含量一般都在 70-80%之间，在组成结构上基本都是由相似的结构单元通过各种乔键（如-O-，-CH₂ 等）连接而成，这些结构单元都具有较多含氧官能团、脂肪烃结构和较少的芳香族结构^[152]。气、液、固三种产物分布上的少量差异主要是由于原料中挥发份比例、生化组成结构和灰份含量的不同所引起。

3.4 本章小结

热解是生物质气化过程非常重要的一个环节，热解生成焦油，热解产物为后续氧化还原反应过程提供物质来源。为了更好地掌握焦油生成特性、组织氧化区燃烧过程，本章在搭建的移动床热解试验台中主要研究了农林类生物质的热解特

性。资料研究表明,在同一装置中,对热解产物分布影响最大的是反应温度和反应时间。通过大量实验,得出了农林类生物质在不同热解条件下气体、液体、固体三种热解产物的组成和变化规律,结果表明:

(1) 在小型常压移动床热解装置中,对热解产物分布影响最大的反应条件是反应温度,由于热惰性小因此反应时间影响很小;

(2) 随着反应温度的提高,大分子碳氢化合物逐步裂解,固体、液体产物产率明显下降,气体产物产率明显上升,在400℃时固体、液体、气体产物产率分别约占40-45%、45-50%、7-10%,800℃时固体、液体、气体产物产率分别约占20-30%、12-18%和55-60%;随着反应时间的延长,固体、液体、气体产物比率变化规律同反应温度提高类似,但变化幅度很小;

(3) 随着反应温度的升高,半焦中挥发份含量越来越低。反应温度为400℃时,半焦中挥发份含量大约占15%左右,500℃时大约为10%,600℃时大约为5%,而当热解温度升至800℃时,半焦中挥发份含量仅占0.5%左右;

(4) 常温下热解气体产物主要由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、轻烃 C_mH_n 组成,随着温度的提高, H_2 含量显著上升,400℃时约占3%,而800℃时升高至35%左右; CO 和 CO_2 含量均明显下降,分别从32.8%、43.9%下降到19.4%、19%; CH_4 含量从8.3%上升到18.8%; C_mH_n 的含量在4.4-7.7%之间;

(5) 在同一热解装置相同热解温度下,不同种类生物质原料的气、液、固三种热解产物之间的比例相差并不大,农林类生物质原料热解具有一定的相似性,少量差异主要由于原料中挥发份比例、生化组成结构和灰份比例的不同所引起。

热解试验结果为后续章节分步式固定床低焦油气化工艺的设计、氧化区热解产物燃烧及焦油裂解动力学建模等问题研究奠定了基础。

第4章 分步式固定床生物质低焦油气化试验研究

4.1 生物质低焦油分步式气化工艺的提出

在生物质气化过程中,焦油生成于热解段,主要消除于燃烧段。焦油在高温时呈气态,低于 200℃ 时开始冷凝,变成黏稠状液体。常温下焦油容易和灰粘结在一起,难于净化处理,堵塞输气管道和用气设备,影响系统的稳定运行。焦油的存在很大程度上影响了生物质气化技术的商业化应用,因此应该尽可能采用化学法炉内脱除焦油,从源头上控制焦油的产生。

根据前面的叙述可知,炉内脱除焦油有两类方法:一个是热裂解,一个是借助催化剂进行催化裂解。大规模工业装置中依赖催化剂脱除焦油很难实现长期稳定运行,主要原因是催化剂容易因积碳、磨损而失活,需要再生处理。热裂解脱除焦油最重要的是温度,因此生物质气化过程中燃烧区稳定的高温环境是炉内热化学法去除焦油的关键。然而传统的气化技术,无论是固定床还是流化床,热解、燃烧、还原各反应层在物理空间上分界不是很明显,而且常常存在交叉,受原料灰熔点的限制,气化炉的实际操作温度一般在 800-1000℃,此时许多焦油还不能得到充分分解,因此燃气中焦油含量较高。上吸式气化炉出口燃气中焦油含量非常高,可达 50g/Nm³,主要是由于热解气上行经历干燥区后直接排出炉体,含焦油的热解气几乎不经历高温区,燃气中焦油主要是初级焦油和二级焦油;下吸式气化炉出口燃气焦油含量较少,约为 2g/Nm³,下吸式气化炉中热解气不仅经历燃烧的高温区,而且之后气体下行还要经过碳床,起到一定的过滤作用,气化燃气中的焦油主要是三级焦油;流化床气化炉介于两者之间,炉体出口燃气中焦油含量约为 6g/Nm³,主要为二级和三级焦油^[34,42,93,155]。生物质原料密度小,挥发份含量高,热解过程会析出很多挥发份,热解后原料体积大大收缩,各反应层交叉在一起致使炉内常常产生孔洞,出现烧穿、偏流等现象,破坏反应层稳定性。为了使焦油充分裂解,就应该提供稳定的满足焦油裂解条件的高温环境。

从文献综述资料中可以知道,为了保证焦油裂解的高温环境,国内外学者已经提出了一些低焦油气化工艺,如分段供风、炉内分区等方案,但很多方法还在实验室研究中,有的难于运行操作,有的难于真正实现低焦油气化,还未见到工

业化运行的高效热裂解低焦油气化装置。

根据前述分析可知，为了使焦油充分裂解，需要提供一个稳定的高温环境，为了实现这一目的，就必须避免各反应层之间的交叉，使焦油裂解环节在物理空间上不受热解还原过程干扰，即利用分步式方法实现低焦油气化过程。

本章借助下吸式固定床反应器，提出了一种简单易操作的分步式低焦油气化工艺。

4.2 分步式固定床低焦油气化工艺

分步式固定床低焦油气化工艺是将气化过程中的干燥热解和氧化还原几个过程在物理空间上相对分开且分步进行。气化装置主要由热解反应器和气化反应器组成，整个工艺包括加料装置、气化装置、过滤冷却装置、燃气输送装置和出灰装置几个部分，工艺流程如图4-1所示。

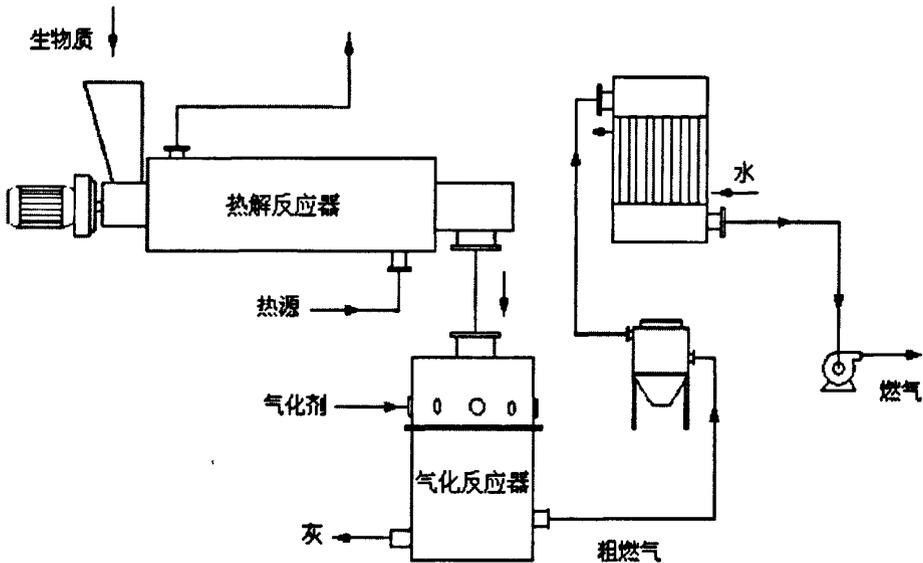


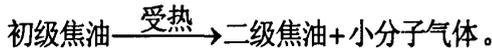
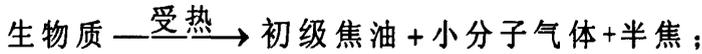
图4-1 分步式固定床生物质气化工艺流程示意图

分步式固定床生物质低焦油气化过程的具体工艺流程为：

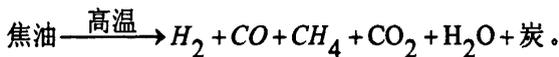
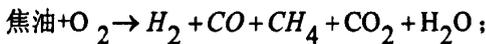
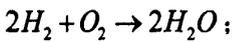
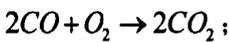
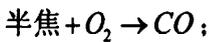
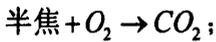
生物质原料经加料器送入热解反应器，在外热源的作用下受热首先脱除水分，随着温度的升高，组成生物质的纤维素、半纤维素和木质素链键逐渐断裂，挥发份从颗粒表面析出，形成初级焦油，但是初级焦油不稳定，受热继续发生分解，生成二级焦油，物料在外力的作用下不断向前推进；热解产物（包括热解气

和固体半焦)落入气化反应器,在重力和引风机作用下下行,在气化反应器的上半部,即氧化区,与通入的气化介质发生强烈的燃烧反应,放出大量热量,通过控制气化介质的数量,调整氧化区的温度,使其保持在高位运行,大分子重烃类物质得到充分裂解,不完全燃烧后的具有较高温度的气态产物(包括 CO_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 、 N_2 、 H_2O 等)进入下部炽热的炭层,继续与半焦发生还原反应。由于还原反应都为吸热过程,随着反应的进行,还原层温度逐渐降低,直至反应结束,完成炉内整个气化过程,燃气经气化炉出口排出。由于燃气温度较高且含有飞灰,在使用冷煤气的场合燃气需要经过简单过滤冷却。

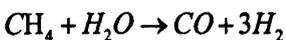
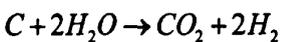
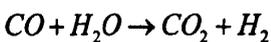
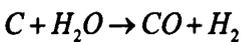
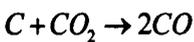
在热解反应器中物料脱水后发生的主要反应为:



在气化反应器的氧化区发生的主要反应为:



在气化反应器的还原层发生的主要反应包括:



传统下吸式固定床气化炉中,物料从顶端落入,燃气从下部排出,干燥、热

解、氧化、还原几个过程界限并不分明，而且经常存在层的交叉，分步式固定床生物质气化工工艺人为地将干燥热解和氧化还原过程分开在两个容器中进行，其主要优点是：

(1) 可以更有效地组织热解产物的燃烧过程，保证稳定的高温环境

将热解和氧化过程分开进行，可以单独控制反应参数，减少热解和氧化过程在空间上的相互干扰。原料经过热解以后，所形成半焦的流动性与原有生物质原料相比有了较大改观，热解产物可以很容易地穿过氧化区进入还原层，这样可以更加有效地组织燃烧过程，容易形成均匀稳定的高温环境，保证重质焦油的深度裂解，还可以避免因局部过热而引起的结焦现象。

(2) 装置结构简单，容易控制

分步式固定床生物质低焦油气化装置由热解反应器和气化反应器两个设备组合而成，热解反应器结构为夹层式的螺旋推进器，气化反应器为传统的下吸式固定床，因此组合后整体结构简单；螺旋推进器只需设定电机转速，在运行过程中无需其它操作，气化反应器只需设定炉排转速，调整气化剂通入量即可，所以本气化装置秉承了传统下吸式气化炉操作简单、容易运行的特点。

(3) 在热解反应器中，采用机械输送方式，提高了原料适应性

由于农林类生物质原料形状、密度、水分差别较大，在固定床中容易出现架桥、孔洞、下料不畅等现象，从而引起反应穿孔、产气不均等问题，采用强制推进的机械输送方式，不但可以保证热解反应层的稳定，而且还可以通过控制推进速度，方便调整热解反应时间，这两方面作用同时均提高了原料适应性。

4.3 试验系统简介

依据上述工艺，设计并建立了一套分步式固定床生物质低焦油气化试验台，整套系统包括加料装置、燃气发生装置、净化冷却装置、氧气发生器、蒸汽发生器、数据采集与控制装置、风机水泵等几个部分。

4.3.1 设备设计与系统建设

设备设计首先要确定系统规模，根据规模大小确定设备具体参数。为了尽可能降低系统放大时的误差，结合实际情况，系统规模原料处理量选取为

40-60kg/h。热解所需外热源选用燃烧柴油产生的烟气。

1、燃气发生装置设计

燃气发生装置是整个气化系统的关键核心设备，为此单独进行介绍，具体包括热解反应器和气化反应器。

热解反应器选用带夹层螺旋推进装置，根据原料处理量、原料密度、物料填充系数、停留时间等因素综合确定壳体直径。夹层内部输送物料，夹层外部输送烟气；物料由中心螺旋轴携带不断旋转前移，同时被外部烟气间接加热。热解反应器一端与气化反应器直接相连，一端与减速电机相连。物料在其中的停留时间通过调整电机转速来控制，设定在 6-30min 可调。材料以 Q235A 为主，少量选用 1Cr18Ni9Ti。

气化反应器选用带喉口的下吸式固定床气化炉型式，炉体直径根据气化强度确定，炉体高度为氧化区、还原区、灰层、灰室、出气腔等几部分高度之和。在氧化区，热解产物与气化介质混合发生扩散式燃烧反应，形成均匀稳定的高温环境，促使焦油强化裂解。与传统下吸式固定床气化炉不同，分步式固定床气化反应器的氧化区以气空间为主，几乎没有料层的填充，与热解气态产物相比，热解半焦密度大得多，在重力及引风的作用下半焦以下行为主，多数来不及反应即落入下方的料层。尽管气化介质与热解产物一经碰撞立刻会被消耗掉，单纯氧化反应过程非常短暂，而且在炉内所占空间高度非常小，但是为了保证燃烧前后产物的充分混合，分步式固定床气化反应器中氧化区高度远大于传统气化炉中氧化区高度。还原区的高度主要取决于还原反应速度进行的快慢，影响因素主要有料层温度、半焦粒度、反应活性等，高度一般取 600-1000mm。

2、其它设备设计与选型

定量加料装置主要由料仓、螺旋绞龙输送部件及调速电机组成。为了防止物料在料仓中架桥，料仓中设有机机械搅拌部件。加料量主要通过调整电机转速来控制。料仓直径 1.5 米，高 1 米，可容纳 3-4 个小时的原料量。

净化冷却装置包括旋风除尘器、袋式过滤器和间接水式冷却器。从气化炉出来的燃气一般在 400-500℃，并携带一定量飞灰颗粒，需要净化处理后才能使用。由于燃气中几乎没有了焦油，本套装置采用全干式处理方法，避免了传统水洗焦油带来的二次水污染问题。旋风除尘器结构采用长锥体型式；袋式除尘器设计为

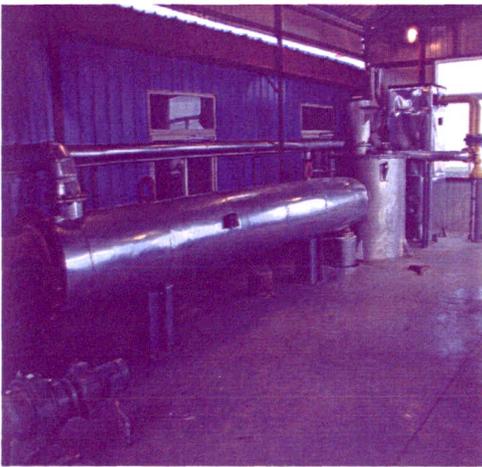
两路，滤袋选用耐高温的氟美斯材料，通过阀门切换，采用离线清灰方式。间接水式冷却器采用常规结构型式，为圆柱形。

热源发生装置由燃烧机和热风炉两部分组成，通过燃烧柴油产生高温烟气，通入热解反应器烟气侧，为热解反应提供所需能量。经计算，当原料预热到400-600℃，该工艺干燥热解过程所需柴油率为2.5-3kg/h。

蒸汽发生器和氧气发生装置均外购，其中蒸汽发生器的额定蒸发产量为50kg/h，额定工作压力0.7MPa；氧气发生装置即制氧机，采用变压吸附方式，额定产量为10Nm³/h，纯度为90%以上，出口压力为0.4MPa。

3、建成后的试验系统

建成后的分步式固定床低焦油气化系统如图4-2至图4-5所示。



(a) 二层主体设备



(b) 一层主体设备

图4-2 分步式固定床生物质气化系统主体设备

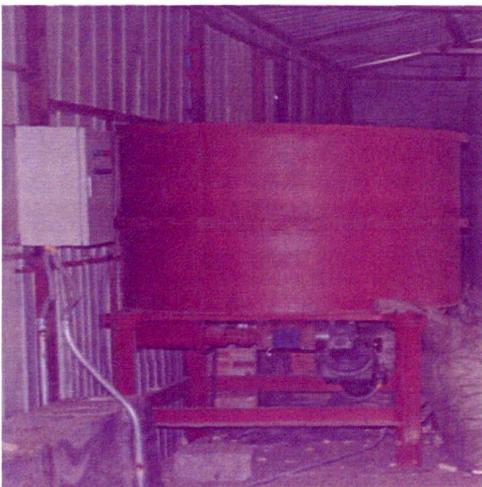


图4-3 定量加料装置

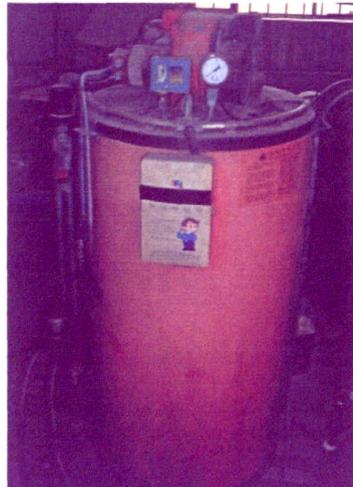


图4-4 蒸汽发生器



图 4-5 氧气发生装置

4.3.2 数据采集与测点分布

为了摸清系统运行过程中的主要参数，关键数据的采集与控制以工控机为核心，采用串行总线和分布式模块结构形式，对系统中的温度、压力、成分等参数的模拟量或开关量进行采集，工控机在组态软件的支持下，每秒对多路数据进行采集、转换和储存。少量数据采用现场显示、人工记录的方式，系统中采集的压力、温度测点分布见表 4-1。

表 4-1 整套装置温度、压力测点分布一览表

序号	类别	代号	位置	仪器	显示方式
1		T1	热解反应器物料出口末端	热电偶	工控机
2		T2-T5	气化炉从上到下依次分布 4 个	热电偶	工控机
3		T6	气化炉燃气出口	热电偶	工控机
4	温度	T7	袋式除尘器前管道	热电偶	工控机
5		T8	热解反应器烟气通道入口	热电偶	工控机
6		T9	热解反应器烟气通道出口	温度表	现场显示
7		T10	罗茨风机入口前	温度表	现场显示
8	压力	P1	炉膛顶部	压力传感器	工控机

序号	类别	代号	位置	仪器	显示方式
9		P2	气化炉燃气出口	压力传感器	工控机
10		P3	旋风除尘器出口	U型管	现场显示
11		P4	袋式除尘器出口	U型管	现场显示
12		P5	冷却器出口	U型管	现场显示

4.4 试验方法与测试仪器

根据实际条件, 试验采用玉米芯为原料, 自然风干状态, 无需粉碎, 原料的基本特性详见第2章。

4.4.1 冷态试验

1、单机试验

单机试验基本在系统安装之前完成, 主要用来检测各分设备运转是否正常, 标定一些运转设备在工作状态下的匹配关系。

(1) 标定加料器送料绞龙转速与加料量的关系

定量加料器减速电机选用涡轮蜗杆形式, 通过旋转电机手轮调整转速。手轮所转圈数与送料绞龙转速及拨叉转速之间的关系见表4-2。送料绞龙转速与加料量之间的关系如图4-6所示。

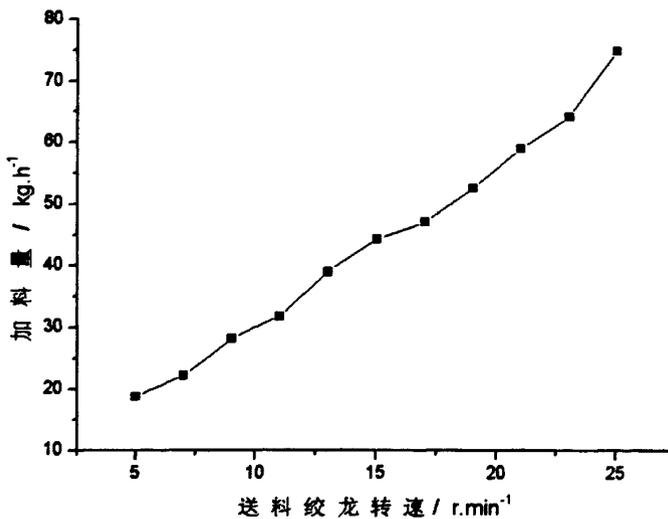


图4-6 定量加料器送料绞龙转速与加料量的关系

表 4-2 手轮所转圈数与送料绞龙转速、拨叉转速的关系

从最慢开始 所转圈数	送料绞龙 转速(r/min)	拨叉转速 (r/min)	从最慢开始所 转圈数	送料绞龙 转速(r/min)	拨叉转速 (r/min)
0	5	0.5	12	13.7	1.37
4	6.8	0.68	16	17.95	1.795
8	9.9	0.99	20	25	2.5

(2) 标定热解反应器转速与物料停留时间的关系

热解反应器减速电机选用摆线针轮形式，通过旋转电机手轮调整绞龙转速，从而改变物料在热解反应器内的停留时间。手轮所转圈数与热解反应器绞龙转速之间的关系见表 4-3。热解反应器绞龙转速与物料停留时间之间的关系如图 4-7 所示。

表 4-3 手轮所转圈数与热解反应器绞龙转速的关系

从最慢开始 所转圈数	叶片转速 (r/min)	从最慢开始 所转圈数	进料转速 (r/min)	从最慢开始 所转圈数	进料转速 (r/min)
0	1.1	9	2.4	18	4.4
3	1.4	12	3.0	21	5.1
6	1.9	15	3.7	22.3	5.6

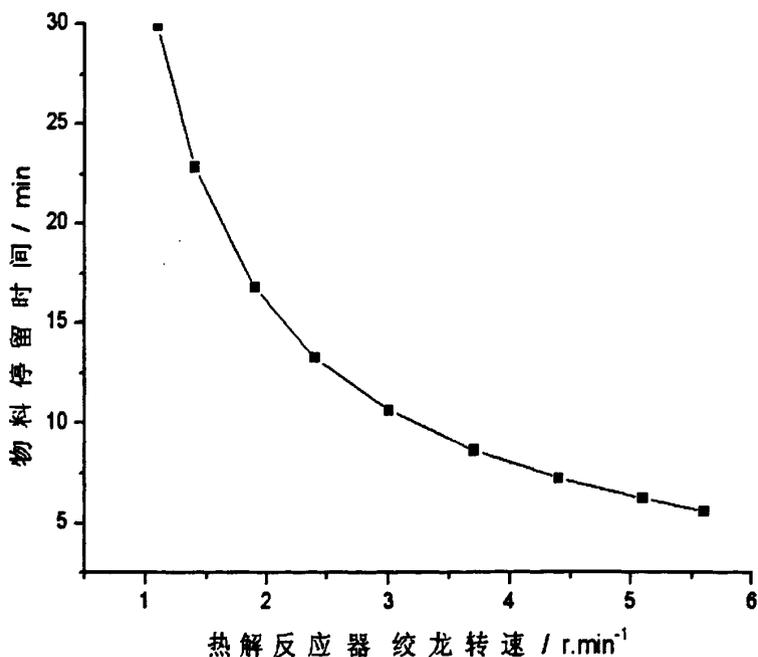


图 4-7 热解反应器绞龙转速与物料停留时间的关系

2、联机试验

连接好各设备，检查各部件是否牢固可靠，查看各处阀门开关是否正常；单机启动，开启系统中水泵、电机、风机等各运转部件，检查运转及电气设备是否正常；检查水封等处水位是否正常；检查各处仪器、仪表及测试取样系统是否处于正常状态，验证温控装置、数据采集系统是否正常；进行系统气密性试验；标定罗茨风机在不同回流开度下的气体流量。

4.4.2 焦油测试方法

燃气中焦油等杂质测试方法，参照国家标准 GB 12208-90《城市燃气中焦油和灰尘含量的测定方法》进行，取样系统如图 4-8 所示。

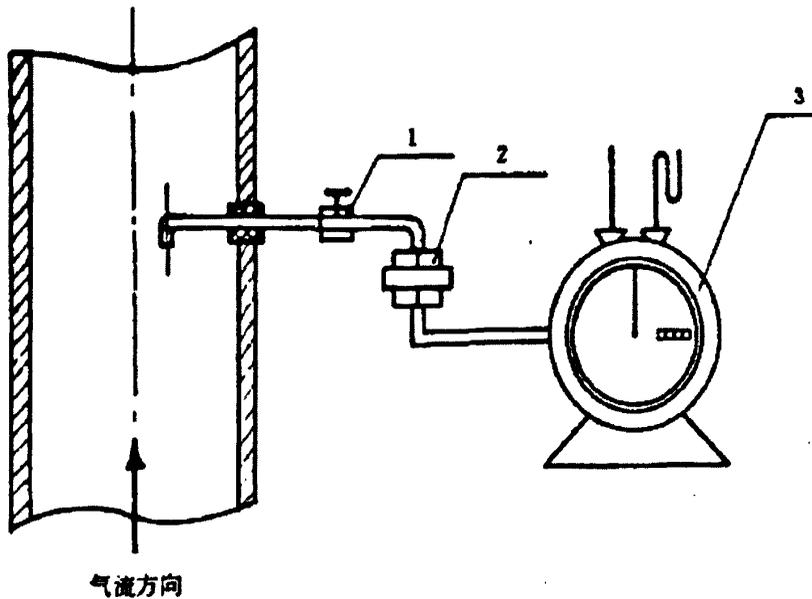


图 4-8 焦油取样系统

1、阀门；2、取样器；3、湿式气体流量计

测试原理即让一定流量的燃气通过已知重量的滤膜，以滤膜过滤前后的增重和流过滤膜燃气的体积，计算出燃气中焦油等杂质的含量。取样时，燃气流速不能太快，以 3.5~4L/min 为宜，焦油及灰尘捕集量不小于 2mg。滤膜的材料为超精细玻璃纤维，取样前后都在干燥器进行干燥，用变色硅胶吸附滤膜中的水分，干燥 2h 后称重，继续干燥 30min 后再次称重，直至前后两次称重之差不超过 0.3mg 为止。

4.4.3 测试仪器

整个试验过程所用到的测试仪器包括水分分析仪、自动量热计、机械磅、分析天平、气体分析仪、马弗炉等，详见表 4-4。

表 4-4 分步式固定床低焦油气化系统试验所用测试仪器

序号	仪器名称	型号	量程范围	精度	用途
1	快速水分分析仪	MA30	0-100%	0.01%	测试物料水分含量
2	微电脑自动量热计	WZR-1T			测量物料热值
3	电子称	ACS-30A	0-30kg	1/3000	物料计量
4	分析天平	CPA225D	0-220g	0.01mg	称取滤膜、灰样质量
5	湿式气体流量计	LMF-2	0-0.5 ³ /h	0.025 升	计量流过燃气的体积
6	控氧仪	KY-2F	0-25%	0.001%	在线检测燃气含氧量
7	热导式氢分析器	QRD-1102A	0-50%	0.01%	在线测试燃气 H ₂ 体积含量
8	红外气体分析仪	Model 1080	CO 0-50% CH ₄ 0-20%	0.01%	在线测试燃气中 CO、CH ₄ 体积含量
9	气相色谱	Agilent 6890			离线测试燃气成分
10	快速智能马弗炉	XL-100	0-1000℃	±3℃	测试灰中含碳量

4.4.4 热态试验方法

利用所建分步式固定床低焦油气化装置，主要研究热解反应温度、氧化还原温度、当量比、气化剂种类等因素对产品气的组成、焦油含量、气化效率等指标的影响规律。试验步骤大致如下：

(1) 测量原料中水分含量，称取并计量加入料仓中的原料，待用。

(2) 预热系统：开启烟气引风机、燃烧机，启动热解反应器，调整电机转速，控制热解反应器烟气入口温度在适宜的范围。

(3) 启动试验：当热解反应器出口温度达到目标值后，开启冷却水泵、罗茨风机；启动定量加料器，调整电机转速至所需值；调整罗茨风机回流，使气化炉顶端始终保持在微负压状态、观察系统各处阻力情况。

(4) 运行调整：①观察气化炉内碳层高度，适时调整，使其距喉口处的距离保持在300mm左右，调整气化剂流量，使喉口处温度保持在800-1200℃之间，保证炉内燃烧还原稳定，保证燃气质量；②调整配风及冷却水流量，保证热解反应器烟气入口温度、袋式除尘器燃气入口温度、罗茨风机燃气入口温度都在合理范围内；③观察炉排及系统各处阻力，适时转动炉排、开启袋式除尘器喷吹系统，在线排灰，保持系统正常稳定运行，摸索出灰规律。

(5) 测试：待工况稳定运行后，取某一时间段，记录该工况反应条件，并测取试验数据，主要包括该时间段内加料量、出灰量、出气量、燃气成分、焦油含量及灰中含碳量等。测试完毕后，转入下一工况，重复上述步骤。

4.5 低焦油气化系统试验结果

4.5.1 反应温度的影响

在分步式固定床生物质气化过程中，反应温度包括热解区温度、氧化区温度和还原区温度。根据第3章试验结果可知，在小型常压热解装置中对产物组成影响最大的因素是热解反应温度，停留时间影响很小。热解产物是气化反应器的入口物质，在气化反应器中将进一步参加氧化还原反应，所以热解温度将对最终产品气组成产生一定影响。氧化区是热解产物燃烧的地方，同样也是焦油裂解的关键场所，氧化区放出的热量同时还为还原反应提供所需能量，氧化区温度越高，还原区温度也相应增加，还原反应进行地就越充分，这是一个自适应过程。当然整个操作温度还受灰熔点的限制，要控制在灰熔点以下。因此，反应区温度的高低是产品气好坏的重要决定因素之一。

干燥热解为吸热过程，在实际气化过程中结合具体工艺，所需热源通常可以使用系统余热，本试验装置选用燃烧柴油产生的高温烟气。综合分析第3章试验结果，根据工程上通常可获得的余热温度，结合设备材料、造价、寿命等多方面因素，在分步式固定床低焦油气化装置中热解温度选取在390-550℃之间，停留

时间设定在 12min 左右。当以常温空气为气化剂、当量比在 0.25 时，不同反应温度下分步式固定床玉米芯气化的试验结果如表 4-5 所示。

表 4-5 不同反应温度下燃气成分和焦油含量

热解温度 (°C)	氧化温度 (°C)	CO (%)	CO ₂ (%)	CH ₄ (%)	O ₂ (%)	H ₂ (%)	热值 (kJ/Nm ³)	焦油及灰尘 (mg/Nm ³)
390	805	11.6	12.5	3.82	2.1	9.4	4130	276.74
410	888	12.8	13.3	3.55	1.6	10.7	4306	109.32
430	902	13.74	15.28	3.28	1.1	12.22	4473	84.66
450	932	14.58	17.8	2.95	0.93	14.36	4669	48.89
470	951	15.14	17.42	2.77	0.72	15.87	4826	15.33
490	973	15.87	17.26	2.66	0.65	16.65	4955	12.56
510	988	16.23	16.87	2.82	0.77	16.95	5102	10.86
530	1014	16.42	16.52	2.68	0.69	17.39	5113	8.11
550	1045	16.87	16.38	2.78	0.83	17.56	5231	7.22

注：表中成分数据为体积百分数

表 4-5 可以看出，当量比一定时，热解温度、氧化区温度对燃气成分、燃气热值有着重要的影响。

在其它条件不变的情况下，热解温度从 390°C 提高到 550°C，氧化区温度相应也增加，这是由于氧化区热解半焦的下落速度较快，氧化区内以燃烧气态物质为主，热解温度提高后，析出的气态物质增多，在氧化区可燃烧的气态物质也增多，所以氧化区温度升高。

随着热解温度及氧化区温度的升高，产品气中 CO、H₂ 含量增加，但增长幅度逐渐减缓，CO₂ 含量先增加后降低；在热解温度较低时，随着热解温度的升高，CH₄、O₂ 含量降低，当热解温度升到一定值后，两者含量变化已不明显；燃气热值逐渐增加。这是由于 ER 数量不变，随着热解气态产物的增多，氧化区燃烧变得相对更加不充分，随着氧化区温度的增加，焦油裂解完善程度提高，还原层温度增加，还原及重整反应进行得更加充分，因此 CO、H₂ 含量增加，CO₂ 含量先增加后降低，燃气热值提高，成分及热值的变化幅度逐渐减小说明温度的影响减弱，反应越来越接近平衡，当达到一定程度后 O₂ 及 CH₄ 的含量几乎不再怎么变化。

从表 4-5 中还可以看出,反应温度对焦油及灰尘含量影响非常大,当氧化区温度低于 900℃时,每立方米燃气中焦油及灰尘含量几百毫克,当氧化区温度在 950℃左右时,每立方米燃气中焦油及灰尘含量在几十毫克,当气化温度超过 1000℃时,每立方米燃气中焦油及灰尘含量已经小于 10 毫克。这是因为温度越高,焦油裂解越彻底,尽管焦油裂解会产生非常细小的炭黑,但是在热作用下炭黑有自然团聚现象,团聚后大部分颗粒仍然可以被布袋过滤掉^[156],因此温度越高,焦油及灰尘含量越少。

分析表 4-5 中的数据,当以空气为气化介质、当量比 0.25 时,最佳气化工况为热解温度超过 450℃、气化温度超过 950℃,此时产品气热值在 5000kJ/Nm³左右,焦油含量小于 20mg/Nm³,气化效率>72%。对比文献[15][93]数据,与传统气化炉相比,分步式固定床气化技术所产燃气焦油含量大大降低,H₂含量有所增加,燃气热值略有提高。

为了综合评价反应进行的深度,测量记录稳定状态某时间段内总出灰量和总加料量,两者比值即为总出灰率;称取不同工况下灰样,并借助马氟炉进行了燃烧测试分析。当量比 0.25 时,不同热解温度下灰渣相关参数列入表 4-6 中。

表 4-6 不同工况灰渣相关参数

热解温度(℃)	气化温度(℃)	总出灰率(%)	灰中含碳量(%)	碳转化率(%)
390	805	8.02	76.8	88.22
430	902	7.54	69.4	89.99
470	951	6.96	62.7	91.65
530	1014	6.52	56.5	92.95

在生物质气化过程中,总出灰率有两个决定因素,一个是原料中的灰份含量,再一个就是反应深度。从表 2-2 可知,玉米芯干基状态下的灰含量为 2.83%,通过表 4-6 我们可以看出,随着反应温度的增加,反应加剧,出灰率和灰中含碳量都逐渐降低,碳转化率升高。在分步式固定床低焦油气化装置中,碳的转化效率通常在 90%以上。

4.5.2 当量比的影响

当量比是指生物质在气化过程中所消耗的空气量(氧量)与完全燃烧所需要

的理论空气量(氧量)之比,是燃气品质的重要影响因素。以常温空气为气化剂,热解温度控制在约 450℃,玉米芯在不同当量比条件下的气化试验结果见表 4-7。

表 4-7 不同当量比条件下产品气有效成分体积含量及热值

ER	氧化区温度(℃)	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	热值(kJ/Nm ³)	焦油及灰尘 (mg/Nm ³)
0.23	890	16.25	14.14	3.18	4954	105.26
0.25	932	14.58	14.36	2.95	4669	48.89
0.28	1010	13.78	14.52	2.33	4318	<20
0.3	1080	13.45	14.84	2.09	4208	

从表 4-7 可以看出,随着当量比从 0.23 提高到 0.3,氧化区温度升高,燃气中 CO、CH₄ 含量下降, H₂ 含量略有增加,燃气热值降低,焦油及灰尘含量下降。这是因为热解气态物质一定时,随着当量比的提高,氧化区燃烧掉的物质增加,放出的热量增多,尽管焦油裂解会吸收一部分热量,但氧化区温度整体仍呈上升趋势,产品气热值降低,焦油及灰尘含量下降。CO 含量下降,是因为 ER 增加以后,在氧化区生成的 CO 含量明显减少,CO₂ 含量增加,尽管在还原层会生成一部分 CO,但是由于还原时间较短,达不到平衡,仍不如氧化作用影响大,所以 CO 含量下降,下降幅度逐渐减少是由于氧化区温度提高以后还原区温度也相应提高,还原作用加强;CH₄ 含量下降说明燃烧作用对其影响要大于焦油裂解作用;H₂ 含量是燃烧、焦油裂解、蒸汽重整等共同作用的结果,表现较为突出的是 ER 提高以后整个反应层温度提高,蒸汽重整作用加强。

4.5.3 气化剂种类的影响

在生物质气化过程中,常用的气化剂有空气、氧气、空气-水蒸汽等。

当量比 0.25-0.3、热解温度 400-500℃、气化温度 950-1050℃条件下玉米芯分别以空气、富氧气体(氧体积浓度 90%)为气化剂时所得到的燃气成分列入表 4-8 中,某段试验时间内燃气成分的变化曲线如图 4-9、图 4-10 所示。

综合分析表 4-8、图 4-9、4-10 可以看出,富氧气体(氧体积浓度 90%)气化指标要明显优于空气气化,使用空气气化时燃气热值在 4.2-5.3 MJ/Nm³,富氧气体气化时燃气热值在 7-9.5 MJ/Nm³。当以富氧气体为气化介质时,燃气中 H₂ 和

CO 的变化范围都在 26-38%之间, 且波动趋向一致, 两者的体积比接近 1: 1, 总体积含量超过 60%, 是一种优质的化工合成气。由于制备富氧气体要使用较多的电能, 若气化最终产品目标附加值较低时一般不经济, 所以富氧气体气化一般用在化工合成以制取液体燃料的场合较多。

表 4-8 空气、富氧气体为气化剂时分步式固定床气化燃气成分

气化剂	燃气成分(vol%)						燃气热值 (MJ/Nm ³)
	H ₂	CO	CH ₄	CO ₂	N ₂	O ₂	
空气	13~20	13~20	1~3.5	12~25	45~60	<1.0	4.2~5.3
富氧气体	26~38	26~38	0.5~2	16~25	8~10	<1.0	7~9.5

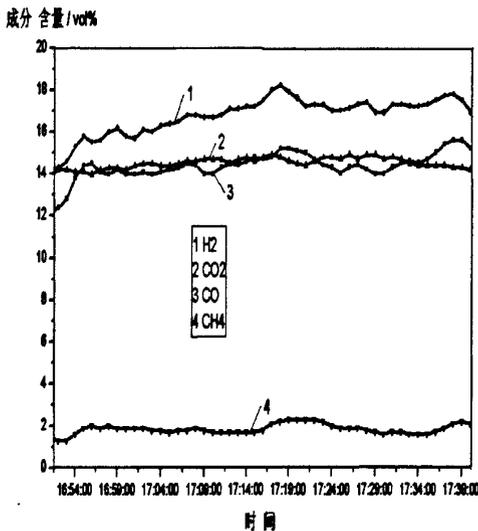


图 4-9 空气气化某一时间段气体成分实时变化曲线

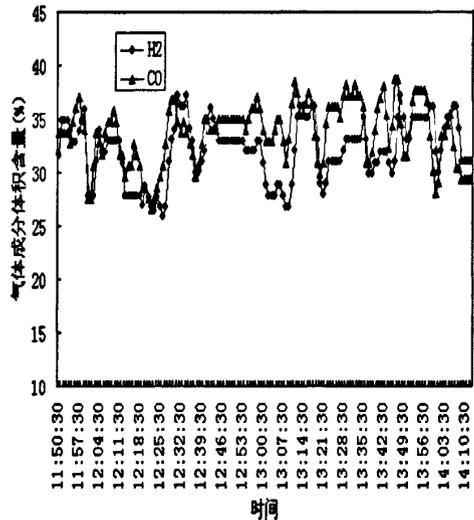


图 4-10 富氧气体气化某一时间段 CO、H₂ 实时变化曲线

众所周知, 水蒸汽对燃气成分具有一定的调整作用。为了分析水蒸汽在气化过程中的作用, 当以空气为气化剂时, 当量比为 0.3, 在其它条件不变的条件下, 研究了水蒸汽加入前后有效气体成分及氧化区温度的变化情况, 并将其列入表 4-9 中。

从表 4-9 中可以看出, 水蒸汽加入后, 氧化区温度有所降低, 燃气中 H₂ 含量明显提高, CO 含量下降, CH₄ 含量增加, 气体热值升高。这是因为水蒸汽加入后, 会主要促进下列反应的发生:





水蒸汽变换反应以吸热反应为主，因此氧化区温度有所降低；从成分变化结果来看，水蒸汽加入后主要影响的应该是前两个反应，即（4-1）和（4-2）。

表 4-9 水蒸汽加入前后有效气体成分及炉温的变化情况

序号	气化介质	氧化区温度 (°C)	有效燃气成分(vol%)			燃气热值 (kJ/Nm ³)
			H ₂	CO	CH ₄	
工况 1	空气	1080	14.84	13.45	2.09	4208
	空气-水蒸汽 (汽料比 0.2)	1042	17.62	12.18	2.68	4606
工况 2	空气	1135	16.38	14.62	2.24	4587
	空气-水蒸汽 (汽料比 0.15)	1108	17.65	13.54	2.79	4827

4.6 本章小结

在生物质气化过程中，焦油产生于热解段，主要消除于燃烧段，为实现低焦油气化过程，就要保证焦油裂解所需的高温环境，避免各反应层在物理空间上的交叉，本章提出了分步式气化思想，依托下吸式固定床气化炉，设计了分步式固定床低焦油气化工艺。

分步式固定床气化工艺实质是将气化过程中的干燥热解和氧化还原过程在物理空间上相对分开进行，实现分步式气化，这样可以单独控制各个反应区的操作参数，减少各反应区物理空间上的相互干扰，使反应进行地更加充分；原料经过热解以后，形成半焦的流动性与原有生物质原料相比有较大改观，热解产物可以很容易地穿过氧化区进入还原层，这样可以更加有效地组织燃烧过程，容易形成均匀稳定的高温环境，保证重质焦油的深度裂解，还可以避免因局部过热而引起的结焦现象。

依据上述工艺，建立了一套分步式固定床低焦油气化装置，系统处理原料量为 40-60kg/h，整套系统包括加料装置、燃气发生装置、净化冷却装置、氧气发

生器、蒸汽发生器、数据采集与控制装置、风机水泵等几个部分。在建成的试验装置上进行了一系列相关研究，主要考察了反应温度、当量比、气化剂种类等因素对产品气组成、焦油含量、气化效率等指标的影响规律，主要结果如下：

(1) 在分步式固定床低焦油气化装置中，当气化剂种类一定时，燃气成分、热值、燃气中焦油含量与氧化区温度息息相关，热解温度、当量比等因素又直接决定着氧化区的温度；

(2) 当量比一定时，随着热解温度从 390℃ 提高到 550℃，氧化区温度随之增加，反应加剧，焦油分解彻底，燃气热值增加，出灰率降低，碳转化率及气化效率升高；产品气中 CO、H₂ 含量增加，但增长幅度逐渐减缓，CO₂ 含量先增加后降低；在热解温度较低时，随着热解温度的升高，CH₄、O₂ 含量降低，当热解温度升到一定值后，两者含量变化已不明显；

(3) 空气气化、当量比 0.25 时，热解温度超过 450℃、氧化区温度超过 950℃，产品气焦油含量小于 20mg/Nm³，燃气热值约为 5000kJ/Nm³，气化效率 > 72%，碳转化效率超过 90%；

(4) 当热解温度在 450℃ 左右时，随着当量比从 0.23 提高到 0.3，氧化区温度升高，燃气中 CO、CH₄ 含量下降，H₂ 含量略有增加，焦油含量下降，燃气热值降低；

(5) 与传统气化炉相比，分步式固定床气化技术所产燃气焦油含量大大降低，H₂ 含量有所增加，燃气热值略有提高；

(6) 当量比 0.25-0.3、热解温度 400-500℃ 时，空气气化燃气热值为 4.2-5.3MJ/Nm³，富氧气体（氧体积浓度 90%）气化燃气热值为 7-9.5 MJ/Nm³；当以富氧气体为气化介质时，燃气中 H₂ 和 CO 的变化范围都在 26-38% 之间，且波动趋向一致，两者的体积比接近 1:1，总体积含量超过 60%；

(7) 水蒸汽对燃气成分具有一定的调整作用，当以空气为气化剂时，水蒸汽加入后氧化区温度有所降低，燃气中 H₂ 含量明显提高，CO 含量下降，CH₄ 含量增加，气体热值升高。

第5章 分步式固定床氧化区反应过程数值计算

在分步式固定床生物质低焦油气化系统中，氧化区热解产物稳定良好的燃烧状况是实现低焦油气化的关键环节。但是利用目前的测试手段很难获得或观察到氧化区内整个反应层的具体燃烧状态及物质变化规律，不利于找到最佳工况。随着计算机技术的进步和数值计算方法的发展，数值模拟软件已经可以建立“数字化实验室”进行形象化计算分析。为了分析氧化区内反应状况，评价当量比、热解温度、进风速度等因素对燃烧及焦油裂解过程的影响，深入掌握低焦油气化的反应机理，本章利用 Fluent 软件对分步式固定床氧化区反应过程进行了数值模拟计算。

5.1 几何模型的建立

依据第4章分步式固定床生物质低焦油气化装置中氧化区结构尺寸建立几何模型，见图5-1。上边界为热解产物入口，气化剂入口与上边界的距离为100mm，下边界为燃烧产物出口。用 Fluent 软件包中前置软件 Gambit 作前处理器，绘制几何结构并进行网格划分和边界条件类型设定。

1、建立几何结构

(1) 绘制反应区主体

首先沿 z 轴正向画一个圆台， $h=200\text{mm}$ ， $R1=R2=300\text{mm}$ ， $R3=100\text{mm}$ ，形成 volume1，并将其沿 z 轴正向移动 100mm；选中 volume1 的下边缘面 face.1，并沿 z 轴负向平推 100mm，形成 volume2；选中 volume1 的上边缘面 face.3，并沿 z 轴正向平推 400mm，形成 volume3；将 volume1、volume2、volume3 合并形成新的 volume1。

(2) 绘制气化剂入口管道

先沿 x 轴正向建立一个圆柱， $h=120\text{mm}$ ， $R1=R2=5\text{mm}$ ，形成 volume2，并向 z 轴正向、y 轴正向各移动 600mm、50mm；沿 z 轴方向旋转 45° 复制 volume2，形成 volume3；沿 z 轴方向旋转 45° 复制 volume3，形成 volume4；同理，形成 volume5-volume9；合并 volume1~volume9，所有区域形成一体 volume1。

(3) 将反应区主体与气化剂入口管道分割成不同的体

由于反应区主体和气化剂入口管道在尺寸上存在较大悬殊, 为了更加精确细致地划分网格, 将反应区主体与气化剂入口管道分割成不同的体。沿 z 轴正向建立一个圆柱, $h=500\text{mm}$, $R_1=R_2=100\text{mm}$, 形成 volume2, 并将 volume2 向 z 轴正向移动 300mm; 用 volume2 分割 volume1 形成新的体, 分割后 volume2 不保留。合并反应区主体中独立的两个体, 这样把整个计算区域划分成了反应区主体和气化剂入口管道两部分。

2、划分网格及设定边界类型

网格划分是一项很重要的工作, 网格的质量往往决定计算的成败和收敛的快慢。网格过密, 计算量太大, 使得计算机难以满足要求, 网格过于粗大, 往往难以收敛。

使用结构化网格对计算区域进行离散化。对燃烧反应区 elements 选择 Tet/Hybrid, 即以四面体网格为主, 在合适的位置也可以包括六面体、锥体和楔形网格, Type 选择 TGrid, spacing 选择最短边的 40%。接着对气化剂入口管道进行网格划分, elements 选择 Hex/Wedge, 即以六面体网格为主, 在合适的位置可以包括楔形网格, Type 选择 Cooper “制桶” 模式, 其它选定为默认值。这样整个计算区域共划分成 18.84 万个网格, 3.59 万个节点。

划分完网格之后, 需要对几何结构边界条件设定类型, 包括反应物入口、交界面、壁面、产物出口等。边界条件类型设定完毕之后即可从 Gambit 软件中导出网格文件 oxidation-part.msh。建成后的氧化区几何模型如图 5-1 所示。

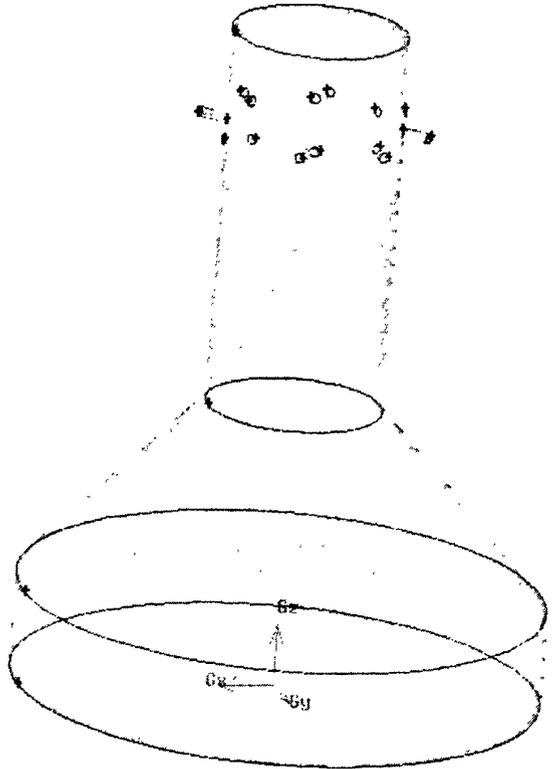


图 5-1 热解产物燃烧空间几何模型

5.2 数学控制方程

氧化区反应过程是湍流与化学反应共同作用的结果，其数学控制方程除了基本的守恒方程之外，还包括湍流方程、辐射换热方程、组分质量守恒方程等。

1、基本控制方程

基本控制方程主要包括质量守恒方程、动量守恒方程和能量守恒方程。使用三维直角坐标系， z 轴正方向竖直向上，流体的密度为 ρ ， u 、 v 、 w 分别为对应于 x 、 y 、 z 方向上的速度分量，各方程的具体表达式如下^[165]：

$$\text{质量守恒方程，也称作连续方程} \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (5-1)$$

动量守恒方程，也称作 N-S 方程

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho uu)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho uv)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho uw)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(\mu \frac{\partial u}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu \frac{\partial u}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu \frac{\partial u}{\partial z}) - \frac{\partial p}{\partial x} \quad (5-2)$$

$$\frac{\partial(\rho v)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho vu)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho vv)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho vw)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(\mu \frac{\partial v}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu \frac{\partial v}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu \frac{\partial v}{\partial z}) - \frac{\partial p}{\partial y} \quad (5-3)$$

$$\frac{\partial(\rho w)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho wu)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho wv)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho ww)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(\mu \frac{\partial w}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\mu \frac{\partial w}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\mu \frac{\partial w}{\partial z}) - \frac{\partial p}{\partial z} - \rho g \quad (5-4)$$

能量守恒方程，是热交换流动系统中必须满足的基本定律

$$\frac{\partial(\rho T)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u T)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v T)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w T)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x}(\frac{k}{c_p} \frac{\partial T}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y}(\frac{k}{c_p} \frac{\partial T}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z}(\frac{k}{c_p} \frac{\partial T}{\partial z}) + S_T \quad (5-5)$$

式中 t 为时间； T 为温度； μ 为动力黏度； k 为传热系数； c_p 为比热容； S_T 为粘性耗散项，包括化学反应热和由于粘性作用导致的机械能转化为热能的部分。

2、湍流方程

氧化区中流体的流动基本都处于湍流状态，其控制方程选用可以计算低雷诺数湍流且考虑旋转效应的 RNG $k-\varepsilon$ 方程，其湍动能 k 和耗散率 ε 的方程形式如下

[165, 166]:

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} [(\alpha_k \mu_{eff}) \frac{\partial k}{\partial x_i}] + G_k + G_b - \rho \varepsilon - Y_M \quad (5-6)$$

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_i} [(\alpha_\varepsilon \mu_{eff}) \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i}] + C_{1\varepsilon} \frac{\varepsilon}{k} (G_k + C_{3\varepsilon} G_b) - C_{2\varepsilon} \rho \frac{\varepsilon^2}{k} - C_{2\varepsilon}^* \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (5-7)$$

式中 G_k 表示由于平均速度梯度产生的湍动能; G_b 表示由于浮力影响产生的湍动能; Y_M 表示可压缩湍流脉动膨胀对总的耗散率的影响; $C_{1\varepsilon}$ 、 $C_{2\varepsilon}$ 、 $C_{3\varepsilon}$ 一般为默认值常数; α_k 、 α_ε 分别是湍动能 k 和耗散率 ε 的有效湍流普朗特数的倒

数; $C_{2\varepsilon}^* = C_{2\varepsilon} + \frac{C_\mu \rho \eta^3 (1 - \eta / \eta_0)}{1 + \beta \eta^3}$, 其中 $\eta = Sk / \varepsilon$ 、 η_0 、 β 、 C_μ 为默认值常数。

3、辐射换热方程

辐射换热是高温条件下换热的主要机制,分步式固定床氧化区的温度一般都在 1000℃ 左右甚至更高,其辐射换热量远大于导热、对流换热量。辐射换热方程表达式为:

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} + (\alpha + \sigma_s) I(\vec{r}, \vec{s}) = \alpha n^2 \frac{\sigma T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\vec{r}, \vec{s}') \Phi(\vec{s}, \vec{s}') d\Omega' \quad (5-8)$$

式中 \vec{r} 表示位置矢量; \vec{s} 表示方向矢量; \vec{s}' 表示散射方向矢量; s 表示射程长度; α 表示吸收系数; n 表示折射率; σ_s 表示散射系数; σ 表示斯蒂芬波尔兹曼常数, $5.672 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot \text{K}^4)$; I 表示辐射强度, 取决于 \vec{r} 和 \vec{s} ; T 表示计算域的温度, K; Φ 表示空间位置函数, Ω' 表示立体角。

4、组分质量守恒方程

氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程多种物质之间存在质的交换,但每种组分都需要遵守组分质量守恒定律。对于一个确定的系统而言,某种组分质量对时间的变化率等于通过系统界面净扩散流量与通过化学反应产生的该组分生产率之和。第 i 种组分的守恒方程为:

$$\frac{\partial(\rho c_i)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho c_i u)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho c_i v)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho c_i w)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} (D_i \frac{\partial(\rho c_i)}{\partial x}) + \frac{\partial}{\partial y} (D_i \frac{\partial(\rho c_i)}{\partial y}) + \frac{\partial}{\partial z} (D_i \frac{\partial(\rho c_i)}{\partial z}) + S_i \quad (5-9)$$

式中 ρ 为流体的密度； u 、 v 、 w 分别为对应于 x 、 y 、 z 方向上的速度分量； c_i 为组分 i 的体积浓度； D_i 为组分的扩散系数； S_i 为组分 i 通过化学反应的生成率。

当系统中共有 N 种化学组分时，需要求解 $N-1$ 个这样的方程。

5.3 模型设定

在 FLUENT 中导入网格文件，检查无误后，需要对物理模型、反应机理、求解算法进行定义。

5.3.1 选择物理模型

1、定义求解器

采用非耦合求解算法，即按顺序依次求解动量方程、压力修正方程、能量方程、组分方程和其他标量方程，直至收敛。选择三维、稳态、隐式算法。

2、设定物理模型

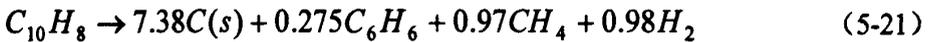
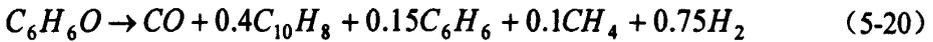
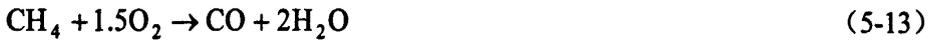
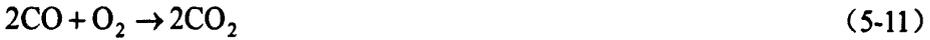
在模拟热解产物燃烧过程时除了要计算速度场外，还需计算温度场、浓度场，因此需要设定相应的物理模型。(1) 选择能量方程；(2) 由于存在局部低雷诺数湍流和旋流流动，在湍流计算时选择双方程模型中的 RNG $k-\epsilon$ 模型，考虑粘性热；(3) 辐射模型选择 DO 模型，在计算吸收系数时选择 WSGGM；(4) 选择物质运输与化学反应模型，反应过程选择体积反应模型，反应机制选择 Finite-Rate/Eddy-Dissipation，即实际化学反应速率为两者之中小的，在该模块中考虑了物质质量扩散的影响。

5.3.2 添加反应物质及反应机理

根据第 3 章试验结果，生物质热解产物主要包括焦炭、焦油、水蒸汽和小分子不凝性气体。当热解温度在 500-600℃ 时，焦油产量最大，且成分最复杂，这使得热解产物组成成分也变得很复杂。要想按每种产物实际比例描述热解产物的组成，目前是不现实的，一些研究者对焦油进行了简化，提出了焦油模化物这一概念，Hyun 等人^[157]以苯为焦油模化物研究了生物质气化焦油在镍基催化剂作用

下的蒸汽重整过程; Zhao 等人^[158,159]以甲苯为模化物研究了生物质热解焦油在蒸汽作用下的制氢过程; 还有很多人以萘为焦油模化物进行了课题研究^[160-162]; 少量研究学者以二种或三种物质、或者假想一种物质作为焦油模化物进行研究^[87,138,139,163]。结合试验结果、孙立等人^[152, 164]研究成果及可获得的焦油组分相关动力学参数, 本章选取苯、苯酚、萘三种物质作为焦油模化物。苯、苯酚、萘这三种物质均为焦油组成中质量比例较大的为数不多的几种物质之一, 质量比例均在 5% 以上^[41]。本章最终选取 C (S)、CO、CO₂、H₂O、CH₄、H₂、C₂H₄、C₆H₆、C₆H₆O、C₁₀H₈ 等 10 种物质作为热解产物, 与气化介质发生不完全氧化燃烧及裂解反应。

在氧化区发生的主要化学反应如下:



反应 r 的正向反应速率 $K_{c,r}$ 用 Arrhenius 公式表示为^[165, 166]。

$$K_{c,r} = A_r T^{\beta_r} e^{-E_r/RT} [C_A]^a [C_B]^b$$

式中 A_r 表示指前因子； β_r 表示温度指数（无量纲）； E_r 表示反应活化能（J/kmol）；R 为气体常数（J/kmol.K）；a、b 分别为反应物 A、B 的速率指数。

在 Fluent 的 Materials 模板，添加相应的反应物质，在 mixture-template 模版中添加化学反应，并给定动力学相关参数，设置反应机制。上述化学反应正向反应速率表达式见表 5-1。

表 5-1 化学反应正向反应速率表达式^[138, 167]

序号	化学反应	正向反应速率表达式
1	(5-10)	$5.92 * 10^2 * T * e^{-18005.8/T} [C_{O_2}]$
2	(5-11)	$1.3 * 10^{11} * e^{-15107/T} [C_{CO}] [C_{O_2}]^{0.25} [C_{H_2O}]^{0.5}$
3	(5-12)	$1 * 10^{14} * e^{-5051.7/T} [C_{H_2}] [C_{O_2}]$
4	(5-13)	$4.4 * 10^{11} * e^{-15097/T} [C_{CH_4}]^{0.5} [C_{O_2}]^{1.25}$
5	(5-14)	$1.0 * 10^{12} * e^{-20844/T} [C_{C_2H_4}] [C_{O_2}]$
6	(5-15)	$2.4 * 10^{11} * e^{-15097.4/T} [C_{C_6H_6}]^{-0.1} [C_{O_2}]^{1.85}$
7	(5-16)	$9.2 * 10^6 * T * e^{-10464.3/T} [C_{C_6H_6O}]^{0.5} [C_{O_2}]$
8	(5-17)	$9.2 * 10^6 * T * e^{-10464.3/T} [C_{C_{10}H_8}]^{0.5} [C_{O_2}]$
9	(5-18)	$1389 * e^{-1510.7/T} [C_{CO}] [C_{H_2O}] [C_{CO_2}] [C_{H_2}]$
10	(5-19)	$1.65 * 10^{11} * e^{-39571.8/T} [C_{CH_4}]^{1.7} [C_{H_2O}]^{-0.8}$
11	(5-20)	$1.0 * 10^7 * e^{-12027.9/T} [C_{C_6H_6O}]$
12	(5-21)	$3.39 * 10^{14} * e^{-42097.7/T} [C_{C_{10}H_8}]^{1.6} [C_{H_2}]^{-0.5}$
13	(5-22)	$3.9 * 10^{16} * e^{-53283.6/T} [C_{C_6H_6}]^{1.3} [C_{H_2O}]^{0.2} [H_2]^{-0.4}$
14	(5-23)	$3.6 * 10^{12} * e^{-37286.5/T} [C_{H_2O}]$

序号	化学反应	正向反应速率表达式
15	(5-24)	$6.789 \times 10^7 * T^{0.5} * e^{-11847.5/T} [C_{CO_2}]^{0.3}$

5.3.3 设置其它参数

1. 设定操作环境

考虑重力作用，Z轴负向为重力方向，操作压力为1个大气压，操作温度为环境温度。

2. 定义边界条件

在数值模拟计算中，边界条件的设定相当重要，直接关系到计算的成败。边界条件主要包括流体区域的设定、进出口边界物质组成及状态、壁面边界条件等。热解产物入口边界的设定主要根据第3章试验结果，固体产物为热解半焦C(S)，常温下液体产物由水(H₂O)、苯(C₆H₆)、苯酚(C₆H₆O)、萘(C₁₀H₈)组成，小分子不凝性气体由CO、CO₂、CH₄、H₂、C₂H₄组成。不同热解温度下气、液、固三类产物的比例及小分子不凝性气体的组成根据第3章试验结果设定，液体产物水、苯、苯酚、萘具体组成比例根据文献[152][164][168]研究成果给出。不同热解温度下热解产物入口初始边界条件列入表5-2中。

表5-2 不同热解温度下热解产物入口初始边界条件

	450℃	500℃	550℃
C (S) (wt%)	39.19	38.19	35.56
H ₂ O (wt%)	33.65	31.16	30.09
C ₆ H ₆ (wt%)	1.22	1.64	1.95
C ₆ H ₆ O (wt%)	3.75	3.29	2.92
C ₁₀ H ₈ (wt%)	8.11	7.12	6.26
H ₂ (wt%)	0.06	0.15	0.38
CO (wt%)	4.44	5.86	7.37
CO ₂ (wt%)	7.76	9.44	11.33
CH ₄ (wt%)	1.01	1.75	2.32
C ₂ H ₄ (wt%)	0.81	1.40	1.84

气化剂入口为速度入口，其数值根据合理的气化剂当量比进行设定；气体出口界面为充分发展流边界；壁面边界条件假定为恒定壁温，不同工况具体数值参考第 4 章试验结果。

3、选定求解算法

计算方法采用压力-速度耦合中的 SIMPLE 算法；动量、能量选项选用二阶迎风格式，其他使用一阶迎风格式对网格进行离散化；能量方程残差收敛标准设为 1.0×10^{-6} ，其它方程设为 1.0×10^{-3} 。

5.4 计算结果与分析

5.4.1 模型有效性验证

模型优劣主要取决于模型的有效性和灵敏性，只有建立了正确的数学模型，才能对实际问题进行有效模拟。为了验证本章所建动力学模型的有效性及灵敏性，将计算结果与分步式固定床气化试验结果及文献资料数据进行了对比分析。

1、反应温度的对比分析

利用所建氧化区动力学模型进行了热解产物燃烧过程的数值计算，热解温度 550°C 、当量比 0.27 条件下模型计算所得轴向截面温度场如图 5-2 所示，不同高度横向截面温度场如图 5-3 所示。

从图 5-2、5-3 可以看出，氧化区整个温度场从上到下存在较大梯度，气化剂通入后热解产物在气流携带下迅速燃烧，形成假想切圆，放出大量热量，此时横向截面温度梯度也较大；由于整个气流向向下运行，在气化剂入口偏下约 50mm 处炉膛温度几乎达到最高，局部温度达到 1700°C 左右，由于高温下辐射作用较强，使得附近区域温度均较高；之后随着焦油裂解、气体重整等反应的进行，氧化区温度逐渐下降，横向截面温度梯度也逐渐减小，温度逐渐趋于一致，至燃气出口处整个平面温度基本一致，约 1000°C 。

试验过程中氧化区仅插入一个热电偶，位置在缩口区中部，试验测得该工况下反应温度为 1150°C 左右，而计算结果热电偶处温度约为 1300°C ，比实际值偏高，这主要是由于计算时假设炉壁绝热，而且计算过程中热解产物焦油假定只有苯、苯酚、萘三种物质组成，这三种物质裂解所需热量要小于相同质量的更大分

子焦油裂解所需热量,这两种原因都会使氧化区温度理论计算结果度比实际值偏高。

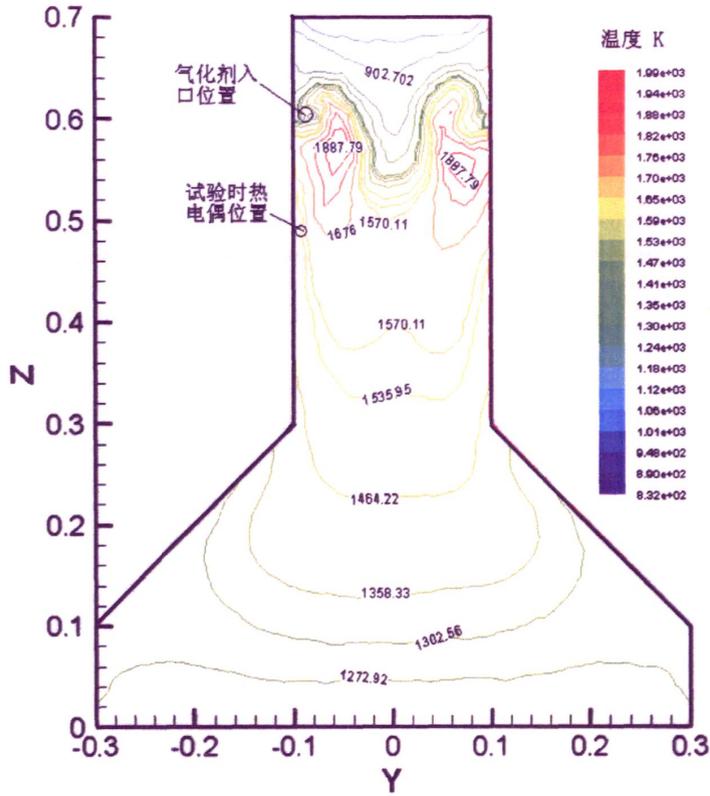
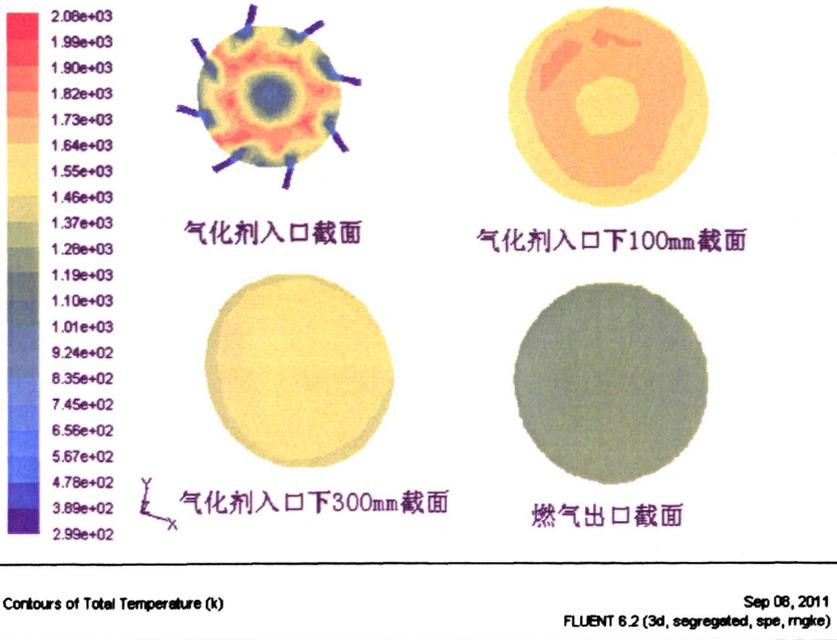


图 5-2 轴向截面温度场



Contours of Total Temperature (K) Sep 08, 2011
FLUENT 6.2 (3d, segregated, spe, mgke)

图 5-3 不同高度横向截面温度场

2、焦油含量的对比分析

在动力学计算过程中假定焦油由苯、苯酚、萘三种物质组成，当量比 0.27、热解温度 550℃ 条件下计算所得焦油各组分在氧化区内裂解情况如图 5-4 所示。

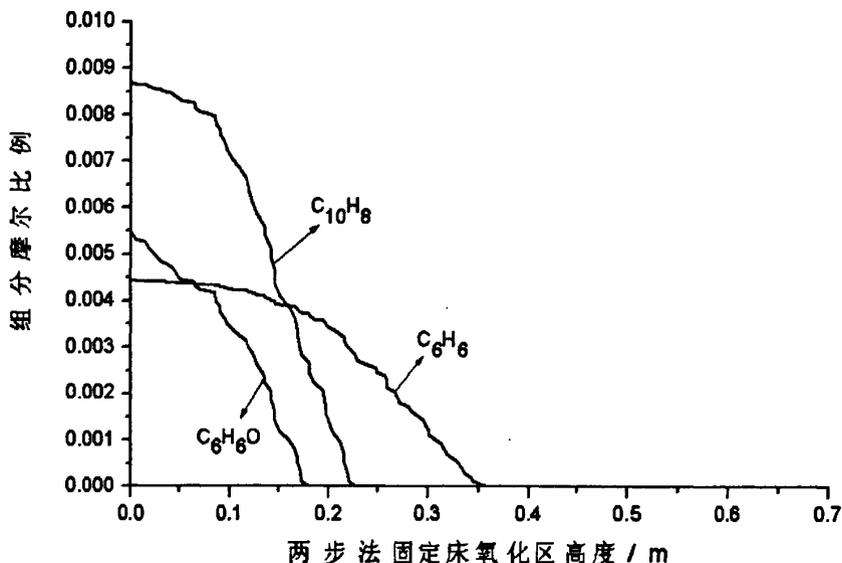


图 5-4 当量比 0.27、热解 550℃ 条件下焦油裂解情况

图 5-4 显示，当量比 0.27、热解 550℃ 时焦油各组分在氧化区内基本全部转化为小分子气体，氧化区出口截面苯、苯酚、萘三种物质占总物质摩尔比例几乎为零。在这三种物质中，苯酚 (C_6H_5-OH) 由于含有 -O- 键，非常容易被氧化，性质最不稳定，最先得分解，转化为萘、苯和大量小分子不凝性气体；萘由两个相连的苯环组成，也是一种不太稳定的物质，在较短空间内分解为苯和其它小分子气体；苯是最简单的芳香烃，结构稳定，难于发生氧化和裂化反应，分解速度最慢，在反应初期苯摩尔比例并没有下降，主要是因为苯酚、萘分解过程中会生成一部分苯。从第 4 章试验结果可以知道，此工况下所测分步式固定床气化所得燃气中焦油及灰尘含量小于 $10\text{mg}/\text{Nm}^3$ ，也就是说试验时该工况下产品气中焦油含量也几乎为零，与计算结果一致。

3、气体成分对比分析

限于各种因素，试验过程中并不能测量氧化区出口处的燃气成分，由于氧化结束后燃气还要继续在炉内发生还原反应，气体成分会发生较大变化，所以试验所测炉体出口后燃气成分并不能和计算结果直接进行比较。为了验证模型对燃气成分计算的有效性，将本章计算结果和文献[139]氧化区结束时成分数据进行对

比, 见表 5-3。文献[139] Colomba 等人研究了分层下吸式气化炉的动力学行为, 并给出了沿床层高度方向气体成分的变化, 根据下吸式固定床气化炉的特点, 最高温度附近即为氧化区, 文献中当量比 0.3, 热解 500℃。

表 5-3 气体成分对比

	H ₂ O (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	N ₂ (%)	C ₂ H ₄ (%)	焦油 (%)
模型计算结果	16.15	13.49	7.07	6.46	2.48	53.89	0.46	0
文献[139]数据	17	13	6.5	6	2.8	未给出	未给出	2

注: 表中各成分为氧化区结束时体积含量

从表 5-3 可以看出, 本章所建动力学模型计算燃气成分结果与文献[139]给出的结果除焦油体积含量差别较大外, 其它成分比较接近。焦油的区别主要是由于文献[139]认为焦油裂解和碳还原一起进行, 焦油的分解几乎贯穿整个碳层, 没有把热解产物燃烧空间、焦油裂解和碳还原分开, 所以文献[139]在氧化结束时还存在较多焦油。

综合上述温度场、焦油分解及气体成分的分析可以看出, 本章所建动力学模型基本正确, 计算结果误差较小, 可以用来分析炉内氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程的动力学特性。

4、网格独立性分析

数值计算准确程度与计算区域网格大小紧密相关。网格数量越多, 由网格尺寸引起的计算误差就应该越小, 合理的网格划分可以得出几乎与网格数量无关的数值解。

本节建立了三套网格系统进行数值计算, 网格数目分别为 11 万、18.84 万和 31.33 万, 计算发现 31.33 万网格与 18.84 万网格相比, 计算结果精度相差仅 0.5%。尽管所建模型划分网格数目并不太多, 但是由于模型包含较多的化学反应, 计算过程仍然比较耗时。考虑到计算精度与经济性, 可采用网格数为 18.84 万网格系统对分步式固定床氧化区反应过程进行三维数值计算分析。

5.4.2 ER 的影响

氧化区是热解产物燃烧和焦油裂解的重要场所, 当量比 ER 的大小将直接关

系到氧化区热解产物燃烧的多少，从而又会影响到炉内温度场、浓度场及焦油裂解程度的变化。以热解温度 550℃、空气气化为例，对不同 ER 条件下氧化区温度场、各种组分变化情况进行比较分析。

1、ER 对温度场的影响

ER 分别为 0.17、0.22、0.27、0.32 条件下氧化区轴向截面温度场如图 5-5 所示。不同 ER 条件下氧化区内最高温度、燃气出口温度列入表 5-4 中。

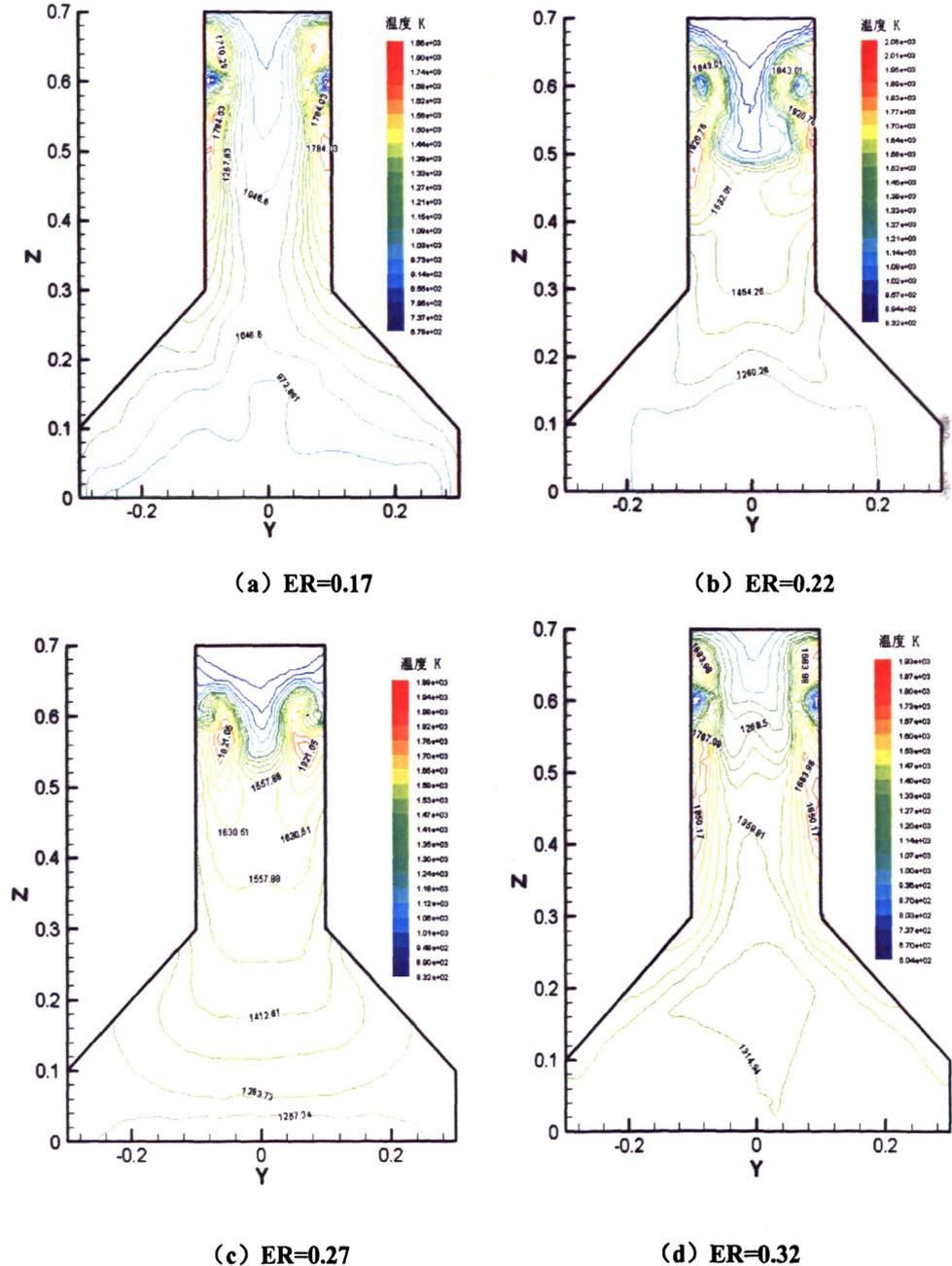


图 5-5 同一热解温度、不同 ER 条件下空气气化时氧化区温度场

表 5-4 不同 ER 条件下氧化区最高温度及燃气出口温度比较

	ER=0.17	ER=0.22	ER=0.27	ER=0.32
氧化区最高温度 (°C)	1675	1702	1717	1682
燃气出口温度 (°C)	699	987	994	1041

综合分析图 5-5 和表 5-4 可以看出, 随着 ER 的提高, 氧化区内高温区所占区域增大, 温度梯度变小, 氧化区整体温度及燃气出口温度都逐渐升高; 不同 ER 氧化区内最高温度差别并不大, 均在 1650°C 以上。这主要是由于 ER 越大, 热解产物燃烧程度越充分, 放出的热量越多, 因此氧化区整体温度越高、温度梯度越小。不同 ER 时氧化区内最高温度差别并不大, 是由于最高温度主要取决于热解产物燃烧时的瞬间状态、燃烧物质混合均匀程度, 只要混合充分局部点的燃烧温度就应该相差不大。对于同一横向截面, 中心温度低, 主要是由于在计算过程中认为炉内是常压, 反应物质流向受输入物质射入方向和重力的共同影响。

2、ER 对浓度场的影响

ER 分别为 0.17、0.22、0.27、0.32 条件下氧化区出口截面燃气成分分布列入表 5-5 中。

表 5-5 不同 ER 条件下氧化区出口截面燃气成分摩尔比例

	ER=0.17	ER=0.22	ER=0.27	ER=0.32
C(S) (%)	36.598	34.933	32.068	30.29
H ₂ O (%)	12.033	11.161	10.294	9.685
CO ₂ (%)	8.596	9.283	9.685	11.354
CO (%)	6.406	7.812	7.265	5.847
H ₂ (%)	5.857	6.451	7.018	5.498
CH ₄ (%)	2.282	2.711	2.6	2.108
C ₂ H ₄ (%)	0.479	0.446	0.41	0.317
N ₂ (%)	25.35	27.17	30.66	34.90
C ₆ H ₆ (%)	1.602	0.26	0	0
C ₁₀ H ₈ (%)	0.797	0	0	0
C ₆ H ₆ O (%)	0	0	0	0

分析表 5-5 可知, 随着 ER 的提高, 氧化区出口截面 C (S)、H₂O、C₂H₄ 摩尔比例下降, N₂ 和 CO₂ 摩尔比例上升, CO 与 H₂ 含量先增加后减少, CH₄ 含量变化不大, 但也基本呈先增加后降低的趋势, 焦油含量明显降低, 在焦油代表物中苯酚最不稳定, 萘次之, 苯相对最稳定, 分解速度最慢, 热解温度 550℃ 时当 ER 超过 0.27 时理论上焦油已基本可以完全裂解。

之所以出现上述现象, 主要是由于 ER 提高以后, 通入的氧量增加, 燃烧的可燃物质增多, 所以 C (S)、C₂H₄ 比例下降, CO₂ 含量上升, 氧含量增加的同时伴随着进入的氮含量也增多, 所以最终产物中 N₂ 含量增加; 在 ER 非常小时, C (S) 与氧燃烧会同时生成 CO₂ 和 CO, 所以随着 ER 的提高, CO 含量增加, 当升至一定值后 ER 再提高, C (S) 或者 CO 就有了更多与氧接触的机会, 会转化成更多的 CO₂, 因此 CO 含量会随之下降; 热解产物与氧燃烧会产生水蒸汽, 但是水蒸汽还会与 CO、CH₄ 等物质进一步发生重整反应, 温度越高, 二次反应越激烈, 所以 ER 提高 H₂O 含量会随之降低; H₂、CH₄ 的变化是燃烧、焦油裂解、蒸汽重整共同作用的结果, 当 ER 增加到一定值焦油基本裂解完后再提高 ER, 氢气、甲烷比例就会下降; 焦油含量主要与氧化区整体温度有关, 温度越高, 焦油含量越少。

为了分析氧化区内各种成分沿轴向高度的变化, 以 ER 等于 0.22 为例, C(S)、H₂O、CO₂、CO、H₂、CH₄、C₂H₄、N₂ 等 8 种物质沿轴向高度浓度的变化绘制图 5-6 中, C₆H₆、C₁₀H₈、C₆H₆O 等 3 种代表焦油的物质沿轴向高度浓度的变化绘制于图 5-7 中。

从图 5-6 和图 5-7 可以看出, 在氧化区整个垂直高度上, 各种组分都是在不断发生变化的, 在 Fluent 中查看每个反应进行情况可知, 燃烧反应主要集中在气化剂入口向下约 200mm 范围内, 氧化区喇叭口及下部区域主要是 H₂O 与各种物质发生的一些重整反应, 焦油在燃烧初期裂解较快, 之后速度逐渐变慢, 焦油裂解速度主要与温度高低相关。从整体来看, 氧化区轴向截面从上到下 C (S)、H₂O、C₂H₄、C₁₀H₈、C₆H₆O、C₆H₆ 几种物质含量逐渐减少; N₂、CO₂ 含量逐渐增加; CO、CH₄、H₂ 三种物质含量明显增加的位置集中在气化剂入口下方 100-150mm 范围内, 是因为此时燃烧及焦油裂解反应快速进行。

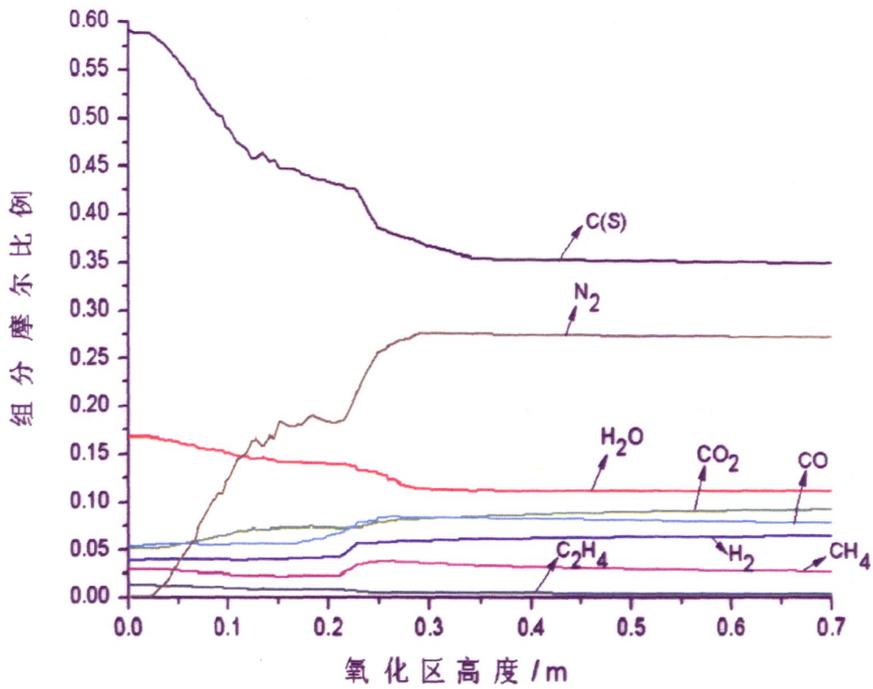


图 5-6 ER 0.22 时除焦油外各组分沿轴向高度变化情况

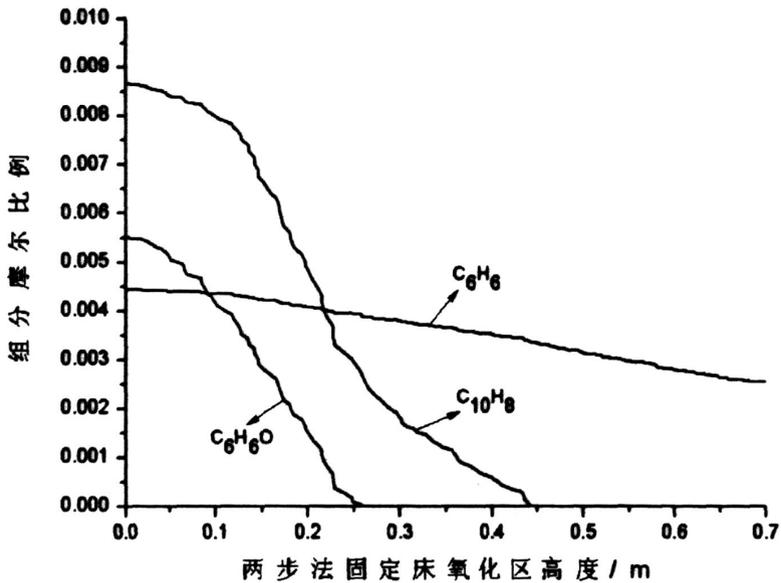


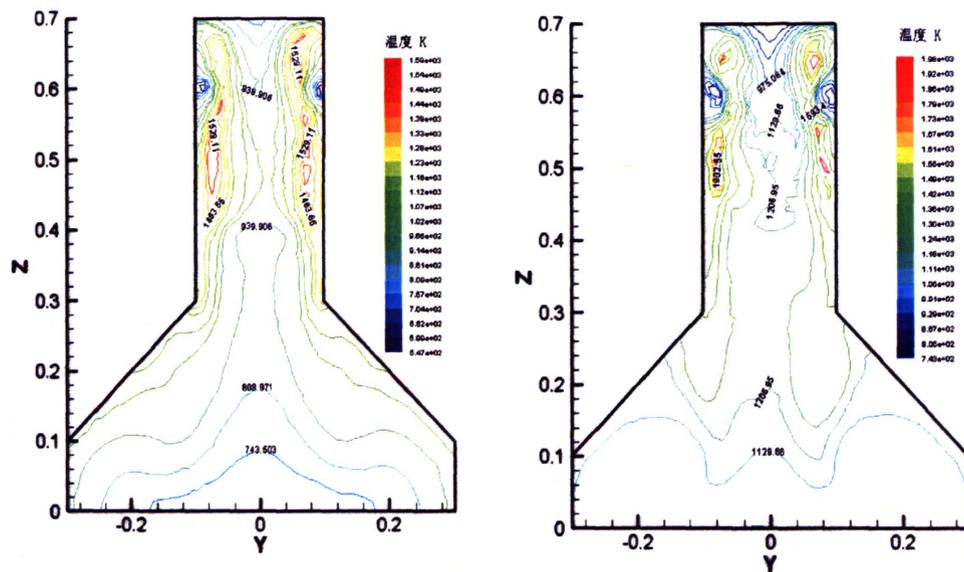
图 5-7 ER 0.22 时焦油各组分沿轴向高度变化情况

5.4.3 热解温度的影响

在下吸式固定床中，热解产物直接进入氧化区与气化剂一起构成氧化区的反应物质，因此热解产物的组成将对氧化区反应过程产生一定影响。根据第3章分

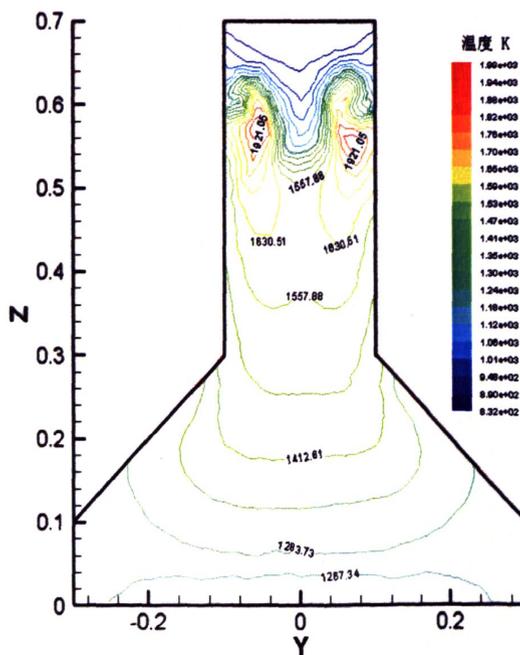
析可知,在相同装置中对热解产物组成影响最大的是反应温度,因此本章研究了不同热解温度下所得热解产物在氧化区中的反应过程。

当量比 0.27、空气气化时,热解温度 450℃、500℃、550℃条件下热解产物在氧化区中燃烧及裂解所形成的温度场如图 5-8 所示,氧化区出口各组分摩尔比例列入表 5-6 中。



(a) 450℃热解时氧化区温度场

(b) 500℃热解时氧化区温度场



(c) 550℃热解时氧化区温度场

图 5-8 不同热解温度下氧化区温度场

表 5-6 不同热解温度下氧化区出口界面气体成分摩尔比例

热解温度	C (S) (%)	H ₂ O (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	N ₂ (%)	焦油 (%)
450	34.15	13.96	10.46	2.96	1.86	0.61	0.11	35.81	0.08
500	32.94	11.85	8.83	5.18	4.95	1.45	0.29	34.51	0
550	32.07	10.29	9.69	7.26	7.02	2.6	0.41	30.66	0

分析图 5-8 (a) 和 (b) 可以知道, ER 相同, 500℃热解时氧化区温度比 450℃热解时氧化区温度明显高一些, 这主要是由于热解温度低时高温下气态产物数量就少, 在氧化区热解半焦下落较快, 参与反应的比例也很小, 燃烧主要以气态物质的反应为主, 所以热解温度低时氧化区内的温度也会偏低。对比图 5-8 (b) 和 (c) 可以看出, 550℃热解时氧化区最高温度与 500℃热解时氧化区最高温度差别并不大, 但 550℃热解时氧化区的温度场要均匀一些, 温度梯度减小。

从表 5-6 可以看出, ER 相同时, 随着热解温度从 450℃提高 550℃, 氧化区出口 C (S)、H₂O、N₂ 比例明显减少, CO、H₂、CH₄、C₂H₄ 比例明显增加, CO₂ 先降低后增加。分析 Fluent 中各物质浓度变化过程, 随着热解温度的提高, 焦油物质裂解速度也明显加快。之所以出现上述变化规律, 主要是由于热解温度升高, 热解析出的气态物质增多, 由于半焦下落速度快, 气态物质与气化剂反应相对充分一些, 因此热解温度高, 在氧化区烧掉的可燃气态物质就会相对少一些, 再加上焦油裂解也越来越充分, 所以热解温度越高, CO、H₂、CH₄、C₂H₄ 比例就会升高, C (S)、N₂ 比例下降; 从温度场可以看出, 热解温度高, 氧化区整体温度也高, 所以蒸汽重整反应会更加充分, 因此 H₂O 含量下降; CO₂ 是(5-1)、(5-2)、(5-9)、(5-15)等反应共同作用的结果。

5.4.4 进风速度的影响

在当量比和热解温度不变的条件下, 本章研究了气化剂进风速度对氧化区反应过程的影响。以当量比 0.27、热解 500℃为例, 分别考察了空气气化时 8 个进风口和 4 个进风口氧化区热解产物燃烧过程, 气化剂进口具体布置结构如图 5-9 所示, 都认为形成假想切圆燃烧。

8 个进风口和 4 个进风口结构形式气化剂入口横向截面速度场如图 5-10 所

示，氧化区出口燃气成分见表 5-7，焦油裂解情况分别如图 5-11、5-12 所示。

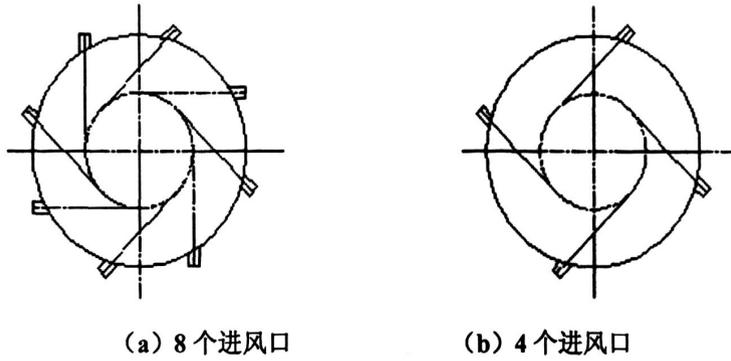


图 5-9 不同布风结构形式

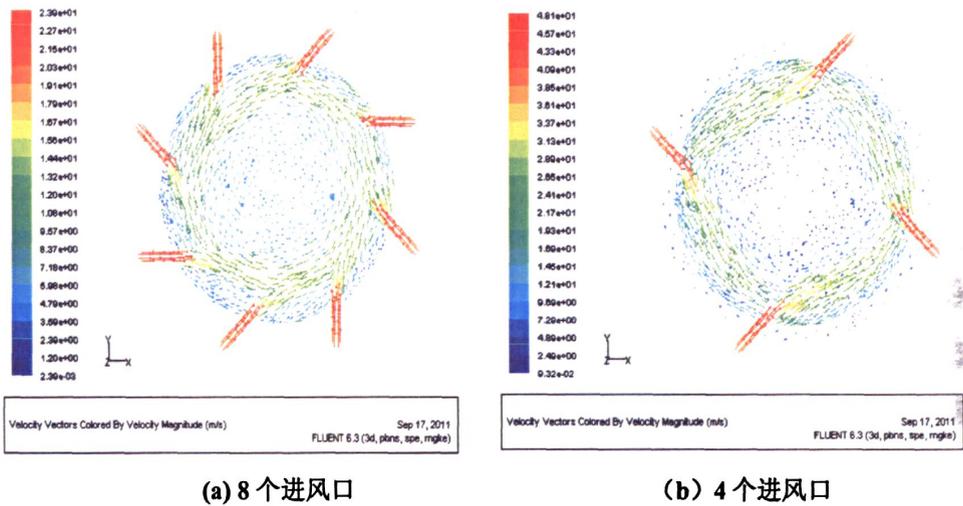


图 5-10 不同进风速度气化剂入口横向截面温度场

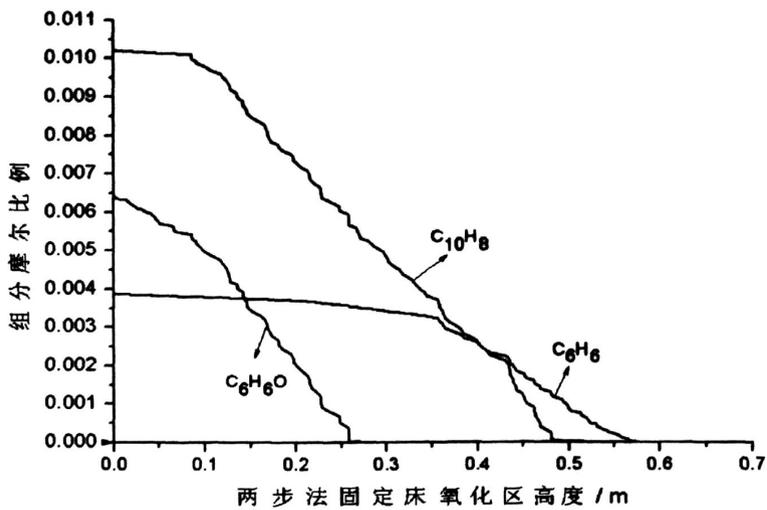


图 5-11 8 个进气口轴向截面焦油组分情况

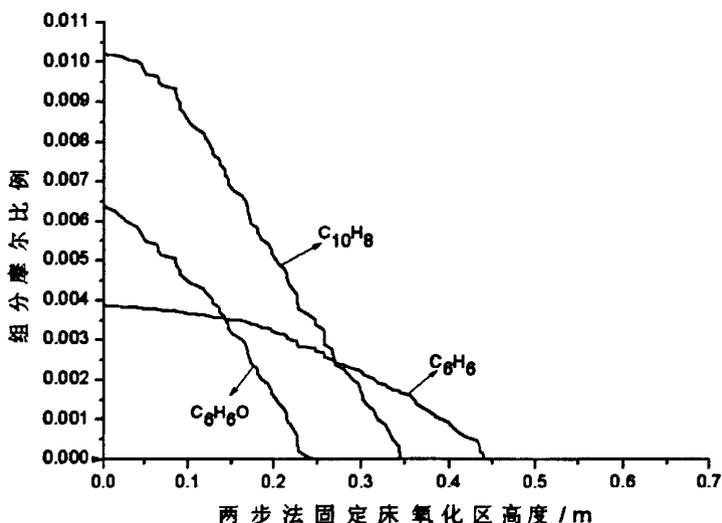


图 5-12 4 个进气口轴向截面焦油组分情况

表 5-7 不同布风方式氧化区出口界面气体成分摩尔比例

	C(S) (%)	H ₂ O (%)	CO ₂ (%)	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₂ H ₄ (%)	N ₂ (%)	焦油 (%)
8 个进风口	32.94	11.85	8.83	5.18	4.95	1.45	0.29	34.51	0
4 个进风口	33.35	12.34	9.36	3.84	4.55	1.08	0.22	35.26	0

综合分析表 5-7、图 5-10 至图 5-12 可以看出，气化剂进风速度对炉内速度场、浓度场都产生了影响。

与 8 个布风口相比，4 个布风口时气化剂的喷射速度加快了一倍，对比图 5-10 (a) 和 (b)，氧化区 4 个布风口气化剂入口横向截面速度场与 8 个布风口速度场有些不同，4 个布风口时由于气化剂入口速度大，在气化剂快速旋转带动下，大部分物质在形成的切圆外快速流动，与 8 个布风口相比，4 个布风口的焦化剂入口横向截面中心分布的速度稀疏了很多。从 Fluent 中观察温度场，与 8 个布风口相比，4 个布风口时气化剂入口上下燃烧明显加强，高温区所占空间更加集中于气化剂入口周围，同时也反映出该区域所发生的化学反应更加彻底。

分析图 5-11、图 5-12 可以知道，尽管当量比 0.27、热解 500℃ 条件下 8 个布风口和 4 个布风口焦油都可以全部裂解，但是与 8 个布风口相比，4 个布风口时焦油组分裂解要快一些，主要是由于进风速度增大，扰动加强，燃烧变得更加充分，高温区相对更加集中使得焦油更容易裂解。

从表 5-7 可以看出，不同的进风速度对氧化区出口最终燃气组成还是有一定

影响的。布风口数量减少，气化剂入口喷射速度增大，气流扰动增强，燃烧更加快速充分，所以氧化区出口处可燃气态组分 CO 、 H_2 、 CH_4 、 C_2H_4 摩尔比例都有所下降， CO_2 、 $\text{C}(\text{S})$ 、 H_2O 、 N_2 摩尔比例都有所增加。在氧化区中，与气态反应物相比，固态反应物 $\text{C}(\text{S})$ 密度要大很多，在重力的作用下下行速度较快，所以反应较少，因此 $\text{C}(\text{S})$ 的摩尔组分增加。

5.4.5 气化介质的影响

当量比相同时，空气气化和富氧气体(氧体积浓度 90%)气化所需气化剂的总数量差别较大，由于气化剂的组成不同，进风速度明显差异，使得炉内速度场及浓度场均会不同。热解 550°C 、ER0.27 条件下使用空气气化和富氧气体(氧体积浓度 90%)气化氧化区内各种成分沿轴线方向的变化分别如图 5-13、5-14 所示。

对比图 5-13、5-14 可以知道，两种气化方式焦油的裂解程度相差不大，基本都可以全部裂解。气体成分变化最剧烈的区域是气化剂入口至气化剂入口下 150mm 范围内，说明该区域是燃烧及焦油裂解反应发生的主要空间。富氧气体气化与空气气化所得产物组成比例明显不同，主要是由于空气气化时会带入大量的氮气；另外，由于两种气化方式氧化区温度场、速度场、浓度场的不同使得后续重整反应进行的程度也并不相同，因此除氮含量外其它燃气组成比例还存在少量差异。

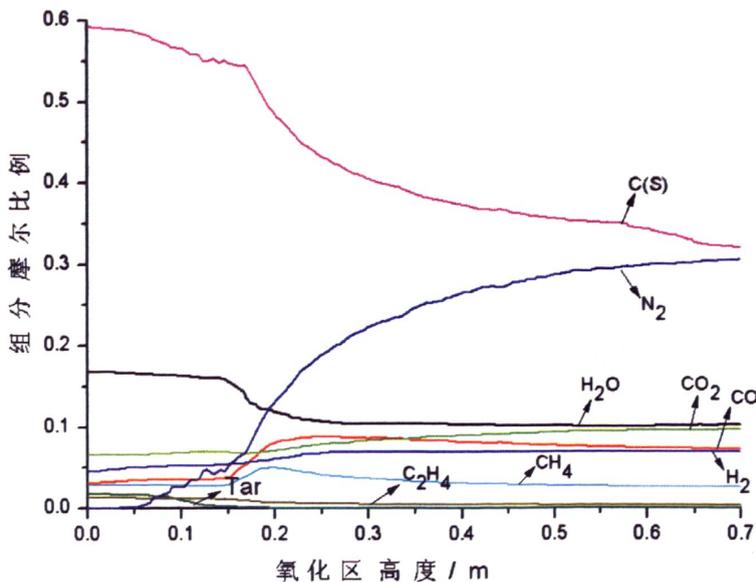


图 5-13 空气气化沿中心轴向下各种成分的变化情况

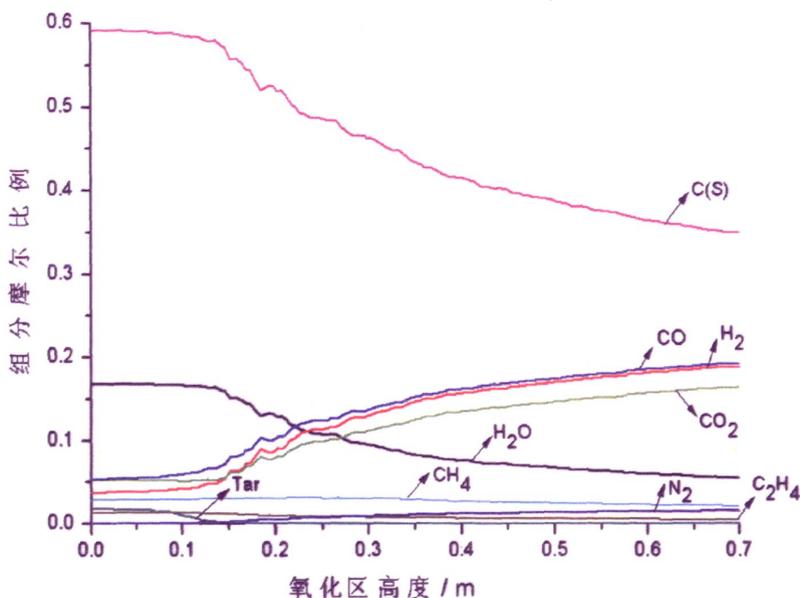


图 5-14 富氧气化沿中心轴向下各种成分的变化情况

5.5 本章小结

氧化区热解产物稳定良好的燃烧状况是实现低焦油气化的关键环节，为了分析氧化区内部反应过程，掌握当量比、热解温度、进风速度等因素对燃烧及焦油裂解的影响，本章以第4章分步式固定床低焦油气化装置中氧化区结构尺寸为依据，利用 Fluent 软件建立了氧化区反应过程的数学模型，实现可视化研究。

模型考虑气体粘性和辐射换热影响，选取 C(S)、CO、CO₂、H₂O、CH₄、H₂、C₂H₄、C₆H₆、C₆H₆O、C₁₀H₈ 等 10 种物质作为热解产物，反应机制由 15 个化学反应组成，涵盖燃烧、重整、焦油裂解等多个环节，热解产物入口边界主要根据第3章试验结果给出，气化剂入口边界条件主要根据气化剂的种类和所需当量比给出，计算方法选用 SIMPLE 算法。

利用第4章试验结果及文献数据对模型有效性进行了验证，并对误差进行了分析，本章所建模型基本可以实现氧化区反应过程的准确数值计算。建立三套网格系统考察所建网格独立性，结果发现 31.33 万网格与 18.84 万网格计算结果精度相差仅 0.5%，考虑到精度改善和经济性，本章认为选取 18.84 万网格系统进行数值计算即可得到几乎与网格数目无关的数值解。本章计算所得主要结论如下：

- (1) 当量比 ER 对氧化区温度场、浓度场有重要的影响；

(2) 随着 ER 的提高, 氧化区内高温区所占区域增大, 温度梯度变小, 氧化区整体温度及燃气出口温度都逐渐升高; 不同 ER 氧化区内最高温度差别并不大, 均在 1650℃ 以上;

(3) 随着 ER 从 0.17 提高到 0.32, 氧化区出口截面 C (S)、H₂O、C₂H₄ 摩尔比例下降, N₂ 和 CO₂ 摩尔比例上升, CO 与 H₂ 含量先增加后减少, CH₄ 含量变化不大, 但也基本呈先增加后降低的趋势, 焦油含量明显降低, 在焦油代表物中苯酚分解最快, 萘次之, 苯相对最稳定, 热解温度 550℃ 时当 ER 超过 0.27 时理论上焦油已基本可以完全裂解;

(4) 在氧化区纵向截面上, 各种组分都是在不断发生变化, 燃烧及焦油裂解反应主要集中在气化剂入口向下约 200mm 范围内, 氧化区喇叭口及下部区域主要是 H₂O 与各种物质发生的一些重整反应; 焦油在燃烧初期裂解较快, 之后速度逐渐变慢, 裂解速度实质上主要与温度高低相关; 从组分组成来看, 氧化区轴向截面从上到下 C (S)、H₂O、C₂H₄、C₁₀H₈、C₆H₆O、C₆H₆ 几种物质含量逐渐减少; N₂、CO₂ 含量逐渐增加; CO、CH₄、H₂ 三种物质含量明显增加的位置集中在气化剂入口下方 100-150mm 范围内;

(5) 热解温度对氧化区反应过程也有直接影响; 随着热解温度从 450℃ 提高到 550℃, 氧化区内整体温度越高, 氧化区出口 C (S)、H₂O、N₂ 摩尔比例减少, CO、H₂、CH₄、C₂H₄ 比例增加, CO₂ 先降低后增加;

(6) 当 ER 和热解温度相同时, 气化剂入口速度越大, 氧化区内气流扰动越强, 燃烧越充分, 焦油裂解也越快越彻底, 氧化区出口 CO、H₂、CH₄、C₂H₄ 及焦油组分摩尔比例越低, CO₂、C (S)、H₂O、N₂ 比例越高;

(7) 空气气化和富氧气体气化两种气化方式对焦油裂解程度影响不大, 所得产物组成比例明显不同。

第6章 考虑焦油的生物质气化过程热力学模型研究

氧化区动力学数学模型尽管可以非常形象地分析内部反应过程,获得炉内焦油裂解情况,优化局部运行参数,但是不能从整体上考察气化过程输入和输出的关系,无法分析各因素对最终气化指标的影响。热力学模型,又称平衡模型,是将整个过程作为黑匣子处理,不考虑过程中反应动力学和流体力学特性,假定化学反应在离开气化反应器时已经达到平衡状态,而建立的一种数学模型,用来研究气化反应器的输入与输出关系。利用热力学模型不但可以得到平衡状态时出口燃气的组成,还可以研究反应条件如温度、当量比等对平衡状态的影响。尽管实际生产中不可能达到完全平衡,但是可以借鉴平衡模型的计算结果调整操作参数,设法使其接近热力学平衡状态,从而获得最佳生产工况,因此热力学模型对气化反应器的设计、试验研究和实际生产都有较好的指导意义。虽然热力学模型不能用来优化炉型结构,但是相对动力学模型由于计算过程较为简单,在实际工程中仍有很多使用。

6.1 模型的提出与模型中的假设

6.1.1 考虑焦油的热力学模型的提出

通过前面章节的分析可以知道,焦油是生物质气化过程中的一种必然伴生物,而且是一种非常不利的产物。焦油的产生和消除不仅与炉型结构息息相关,而且还与气化过程的操作条件相关,如当量比、物料水分含量、炉内反应温度、气化介质组成等。因此,要想获得生物质低焦油高品质燃气,就应该仔细研究气化操作条件对燃气中焦油含量的影响。

由于焦油的成分上百种,且不同的气化过程焦油组成也不相同,因此焦油综合的热力学特性数据难以获取,传统的生物质气化过程热力学模型均没有考虑焦油组成,更无法分析操作条件对焦油的影响趋势。尽管焦油在燃气中所占比例并不高,但是焦油危害极大,低焦油气化、焦油高效转化等与焦油相关的课题成为生物质气化行业新的研究热点。因此,在热力学模型中考虑焦油这一组成成分是

非常有必要的。

本文在综合考虑碳转化率、热效率等因素下，提出了一种含有焦油的生物质气化过程的热力学数学模型，从而使传统模型进一步得到完善。

6.1.2 模型中的假设

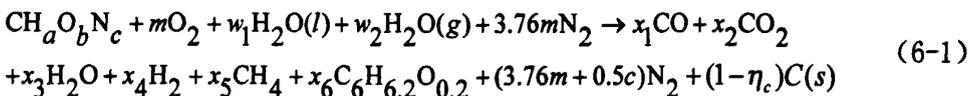
根据前边的分析可知，焦油的组分非常复杂，估计有 1000 种以上，能辨别出的就有上百种，含量超过 5% 的主要有苯、甲苯、酚、二甲苯、苯乙烯、萘等物质^[41]。要想把每种组分都考虑到模型中来，就目前来讲是不现实的。引入焦油模化物这一基本概念，结合试验结果、文献[41][42][162]等数据资料、应有的未知数、可得到方程数目及方程组封闭性等多种因素，认为输出物质中焦油由苯、甲苯、酚、二甲苯、苯乙烯、萘等 6 种物质组成，根据质量相等的原则折算后假想 $C_6H_{6.2}O_{0.2}$ 这一物质代表焦油组分。

本章选择气化炉为研究对象，热力学模型假设气化炉为一个全混反应器，即炉内温度、压力、组分均一致，反应物在炉内有足够长的停留时间，炉内达到了平衡状态，包括热平衡、力平衡、物质扩散平衡和化学反应平衡。结合农林类生物质原料特性和气化过程特点，本章所建模型假设条件如下：

- (1) 由于生物质中硫含量较低，假定生物质由 C、H、O、N 元素组成；
- (2) 反应在 1 个标准大气压下进行；
- (3) 空气的体积组成为 21% O_2 和 79% N_2 ；
- (4) 气化炉输出物质包括 CO 、 CO_2 、 H_2 、 CH_4 、 $C_6H_{6.2}O_{0.2}$ 、 H_2O 、 N_2 、 $C(S)$ ；
- (5) 气化炉密封良好，没有气体泄漏；
- (6) 系统中气体为理想状态气体。

6.2 热力学数学模型的建立

生物质空气和水蒸汽气化总的化学反应方程式为：



式中 $CH_aO_bN_c$ 为干基生物质原料分子式； x_i 为 1 摩尔干基生物质气化所生成各种产物的摩尔数， $i=1,2,\dots,6$ ； m 为 1 摩尔干基生物质气化所需氧气的摩尔数；

w_1 为 1 摩尔干基生物质气化所添加水分的摩尔数； w_2 为 1 摩尔干基生物质气化所添加水蒸汽的摩尔数； η_c 为气化过程的碳转化率。

式 (6-1) 中等式左边为气化炉的输入物质，包括生物质原料和气化介质；等式右边为气化炉的输出物质，包括固态产物和气体产物。

热力学模型主要由物质平衡方程、能量平衡方程和化学反应平衡方程三方面组成。

6.2.1 物质平衡方程

由式 (6-1) 可以得到碳、氢、氧的物质平衡方程：

$$\text{碳平衡 } x_1 + x_2 + x_5 + 6x_6 = \eta_c \quad (6-2)$$

$$\text{氢平衡 } 2x_3 + 2x_4 + 4x_5 + 6.2x_6 = a + 2w_1 + 2w_2 \quad (6-3)$$

$$\text{氧平衡 } x_1 + 2x_2 + x_3 + 0.2x_6 = b + 2m + w_1 + w_2 \quad (6-4)$$

6.2.2 能量平衡方程

以气化炉为整个研究系统，根据系统输入物质与输出物质能量守恒的原则得到能量平衡方程，即：

$$\sum_{out} n_{i,out} [\Delta H_{f,out}^0 + (H_{m,T_{out}} - H_{m,298})] = \eta_T \sum_{in} n_{i,in} [\Delta H_{f,in}^0 + (H_{m,T_{in}} - H_{m,298})] \quad (6-5)$$

式中 n_i 为 i 物质的摩尔数，mol； ΔH_f^0 为物质的标准生成焓，J/mol； $(H_{m,T} - H_{m,298})$ 为物质的显焓变化，J/mol； η_T 为系统的热效率，%；下脚标 out 、 in 分别代表输出物质和输入物质。

生物质气化炉一般为常压，显焓变化 $(H_{m,T} - H_{m,298})$ 可通过定压比热容计算得到，其计算公式为：

$$H_{m,T} - H_{m,298} = \int_{298}^T C_p dT = \int_{298}^T (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT \quad (6-6)$$

式中 C_p 为定压比热容，J/mol.k； a_0 、 a_1 、 a_2 为常数。

一般单一物质的标准生成焓、定压比热容可通过热力学相关书籍查得，如文献^[169,170]，本文能量平衡方程所用常规单一物质的特性参数见表 6-1。

表 6-1 常用物质的特性参数

物质	ΔH_f^0 (J.mol ⁻¹)	C_p (J. mol ⁻¹ . K ⁻¹)		
		a	b*10 ³	c*10 ⁶
CO(g)	-110520	26.537	7.683	-1.172
CO ₂ (g)	-393510	26.75	42.258	-14.25
CH ₄ (g)	-74810	14.15	75.496	-17.99
H ₂ (g)	0	26.88	4.347	-0.3265
H ₂ O(g)	-241820	29.16	14.49	-2.022
H ₂ O(l)	-285830	29.16	14.49	-2.022
O ₂ (g)	0	28.17	6.297	-0.7494
N ₂ (g)	0	27.32	6.226	-0.9502
C(g)	0	16.68	4.32	0

反应残碳的标准生成焓为 0，定压比热容 C_p 满足关系式^[171]：

$$C_{p,char} = (0.36T + 1390) \quad J / kg.K$$

$$= (16.68 + 4.32 * 10^{-3} * T) \quad J / mol.K$$

焦油模化物 $C_6H_{6.2}O_{0.2}$ 特性参数满足下列关系式^[162]：

定压比热容： $C_{p,tars} = 88.627 + 0.12074T - 0.12735 * 10^{-4} * T^2 - 0.36688 * 10^7 / T^2$ J/mol/k

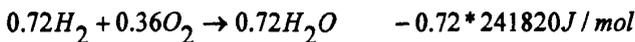
标准生产焓： $\bar{h}_{f,tars}^0 = 82.927$ kJ/mol

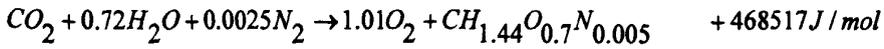
低位热值： $LHV_{tars} = 40579$ kJ/kg

在气化过程中，输入系统的生物质原料一般为常温，所以不涉及到显焓变化的问题，其标准生成焓可通过发热值计算得到^[109]。根据标准生成焓的定义，即标准状态、298K 条件下由最稳定的单质生成 1mol 化合物的焓变。以玉米芯为例，根据表 2-2 的元素分析，可得分子式为 $CH_{1.44}O_{0.7}N_{0.005}$ ，并假定由 C、H₂、O₂、N₂ 四种稳定单质生成，即



但实际情况下上述反应不能发生， $CH_{1.44}O_{0.7}N_{0.005}$ 可基于下列反应生成：





计算后可得玉米芯的标准生成焓为-117084 J/mol。

利用上述方法，根据表 2-2 的元素分析，可得玉米秸、玉米芯、稻壳、花生壳的分子式及标准生成焓，见表 6-2。

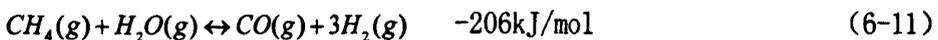
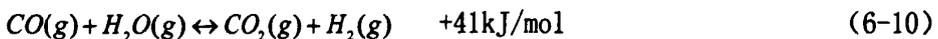
表 6-2 部分生物质原料的标准生成焓

原料名称	分子式	高位热值 (J/mol)	标准生成焓 (J/mol)
玉米秸	CH _{1.472} O _{0.663} N _{0.012}	463609	-107880
稻壳	CH _{1.534} O _{0.712} N _{0.046}	500345	-78641
玉米芯	CH _{1.44} O _{0.7} N _{0.005}	468517	-117084
棉柴	CH _{1.396} O _{0.666} N _{0.015}	477634	-99103
花生壳	CH _{1.456} O _{0.567} N _{0.037}	452471	-84666

6.2.3 化学反应平衡方程

在生物质气化过程的热力学模型计算中，化学平衡是必须考虑的一个重要因素。与还原反应相比，燃烧反应进行得非常之快，可以认为都能达到平衡状态，真正的反应速度主要受限于还原阶段发生的几个主要反应^[109,116,172]，这些反应进行的完善程度将直接影响着最终的燃气成分。还原反应基本都是可逆反应，这就涉及到化学平衡问题。所谓化学平衡，是指正反应速度与逆反应速度相等，此时表面看上去反应已经不在进行。

在生物质气化过程中还原阶段发生的主要化学反应如下：



假定上述方程的化学反应平衡常数依次为 K_{p1} 、 K_{p2} 、 K_{p3} 、 K_{p4} 、 K_{p5} 。

对于平衡状态均相可逆反应 $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$ ，平衡常数表达式为^[173]：

$$K_c = \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n}, \quad K_p = \frac{(p_c)^p(p_d)^q}{(p_A)^m(p_B)^n}, \quad K_y = \frac{(y_c)^p(y_d)^q}{(y_A)^m(y_B)^n}$$

式中 K_c 、 K_p 、 K_y 分别表示用摩尔浓度表示的平衡常数、用气体分压表示的平衡常数和用摩尔百分比表示的平衡常数。

K_p 、 K_y 与 K_c 分别存在如下关系：

$$K_p = K_c (RT)^{(\Delta V)} \quad (6-12)$$

$$K_y = K_c \left(\frac{RT}{P}\right)^{(\Delta V)} \quad (6-13)$$

式中 P 为系统总压力； R 为气体常数； T 为系统热力学温度； ΔV 为反应前后气体摩尔数改变值，即 $(p+q-m-n)$ 。

(6-12)、(6-13) 两边相除，得：

$$k_p = k_y P^{\Delta V} \quad (6-14)$$

根据上述关系式，可对(6-7)至(6-11)每个化学反应建立一个方程，又由于在一个化学反应系统中各个反应的总压力相等，所以可以推导出不同反应间的方程式，从而得到最终化学反应平衡方程式，整理后可得下列4个方程：

$$K_{p1} \cdot x_2 \cdot x_4 = K_{p2} \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (6-15)$$

$$K_{p2} \cdot K_{p3} \cdot x_4 \cdot x_3 = x_1 \cdot x_5 \quad (6-16)$$

$$K_{p4} \cdot x_1 \cdot x_3 = x_2 \cdot x_4 \quad (6-17)$$

$$K_{p2}^2 \cdot x_3 \cdot x_4 = K_{p5} x_1 \cdot x_5 \quad (6-18)$$

在化学反应平衡计算中，一个最重要的事情就是化学反应平衡常数 k_p 的计算，下面具体介绍一下 k_p 的计算过程^[169]。

k_p 是温度的函数，满足关系式：

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I \quad (6-19)$$

式中 R 为气体常数， T 为系统的热力学温度， ΔH_0 、 I 的表达式分别为：

$$\Delta H_0 = \Delta H_f^0 - \Delta a T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{3} T^3$$

$$I = \frac{1}{RT} (-\Delta G_f^0 + \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{6} T^3)$$

对于反应 $mA + nB \leftrightarrow pC + qD$

$$\Delta H_f^0 = p\Delta H_{f,C}^0 + q\Delta H_{f,D}^0 - m\Delta H_{f,A}^0 - n\Delta H_{f,B}^0$$

式中 $\Delta H_{f,A}^0$ 、 $\Delta H_{f,B}^0$ 、 $\Delta H_{f,C}^0$ 、 $\Delta H_{f,D}^0$ 分别为 A、B、C、D 物质的标准生成焓。

$$\Delta G_f^0 = p\Delta G_{f,C}^0 + q\Delta G_{f,D}^0 - m\Delta G_{f,A}^0 - n\Delta G_{f,B}^0$$

式中 $\Delta G_{f,A}^0$ 、 $\Delta G_{f,B}^0$ 、 $\Delta G_{f,C}^0$ 、 $\Delta G_{f,D}^0$ 分别为 A、B、C、D 物质的标准生成吉布斯自由能，可通过查文献[169]得到。

$$\Delta a = pa_C + qa_D - ma_A - na_B$$

式中 a_A 、 a_B 、 a_C 、 a_D 分别为 A、B、C、D 物质定压比热容中的系数。

Δb 、 Δc 的计算方法类似 Δa ，不再一一赘述。

在生物质气化过程中，常用物质的标准生成吉布斯自由能列于表 6-3。

表 6-3 常用物质的标准生成吉布斯自由能

物质	CO(g)	CO ₂ (g)	CH ₄ (g)	H ₂ (g)	H ₂ O(g)	H ₂ O(l)	O ₂ (g)	N ₂ (g)
ΔG_f^0 (J·mol ⁻¹)	-137170	-394360	-50720	0	-228570	-237130	0	0

在化学反应平衡方程 (6-15) 至 (6-18) 4 个方程中只有 2 个是独立的，本文热力学模型计算中选取前 2 个，因此化学反应平衡常数仅涉及到 K_{p1} 、 K_{p2} 、 K_{p3} ，其计算公式为：

$$\ln K_{p1} = -\frac{20552.9}{T} + 1.16 \ln T - 1.877 \times 10^{-3} \times T + 0.239 \times 10^{-6} \times T^2 + 14.45$$

$$\ln K_{p2} = -\frac{15556.6}{T} + 0.91 \ln T - 0.408 \times 10^{-3} \times T + 0.01 \times 10^{-6} \times T^2 + 10.23$$

$$\ln K_{p3} = \frac{7295.05}{T} - 6.771 \ln T + 3.758 \times 10^{-3} \times T - 0.3475 \times 10^{-6} \times T^2 + 33.48$$

利用上述公式计算所得不同温度下的化学反应速率平衡常数见图 6-1。从图 6-1 可以看出，布多尔反应 (6-7)、水煤气反应 (6-8) 的平衡常数要远远大于甲

烷化反应(6-9)的平衡常数,也就是说在同等温度条件下会优先进行前两个化学反应。

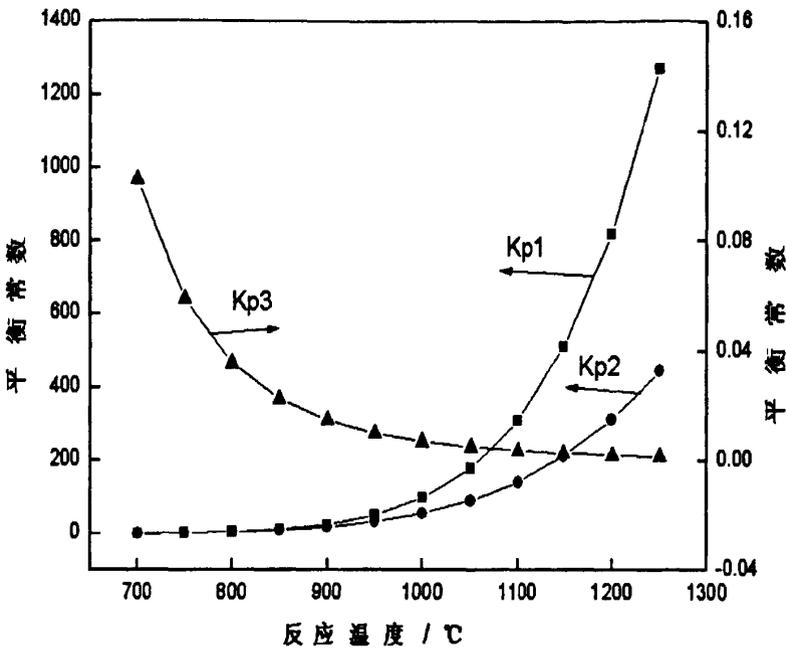


图 6-1 各反应不同温度下的平衡常数

6.2.4 模型求解

整个数学模型由物质平衡方程、能量平衡方程和化学反应平衡方程三部分组成,式(6-2)~式(6-5)、式(6-15)、式(6-16)构成一组非线性方程组,共6个方程6个未知数。

本文采用牛顿法对非线性方程组进行求解,利用 Matlab 7.0 编写了计算程序包,程序源代码见附录。模型需要输入的已知参数包括干基物料元素分析、标准生产焓,当量比,收到基物料水分含量,加入的水蒸汽数量,系统的热效率、碳转化率,输入物质的温度、输出物质的温度。模型的输出参数为燃气中各成分的摩尔数。计算过程如图 6-2 所示。

通过各气体成分的摩尔数,可以计算燃气中各气体成分的体积百分比,从而,因此,利用所建数学模型,可以分析不同操作条件对燃气成分的影响程度,如物料种类、空气预热温度、当量比 ER、水分含量、水蒸汽添加量等,计算结果可对气化炉的设计和实际运行提供参考价值。

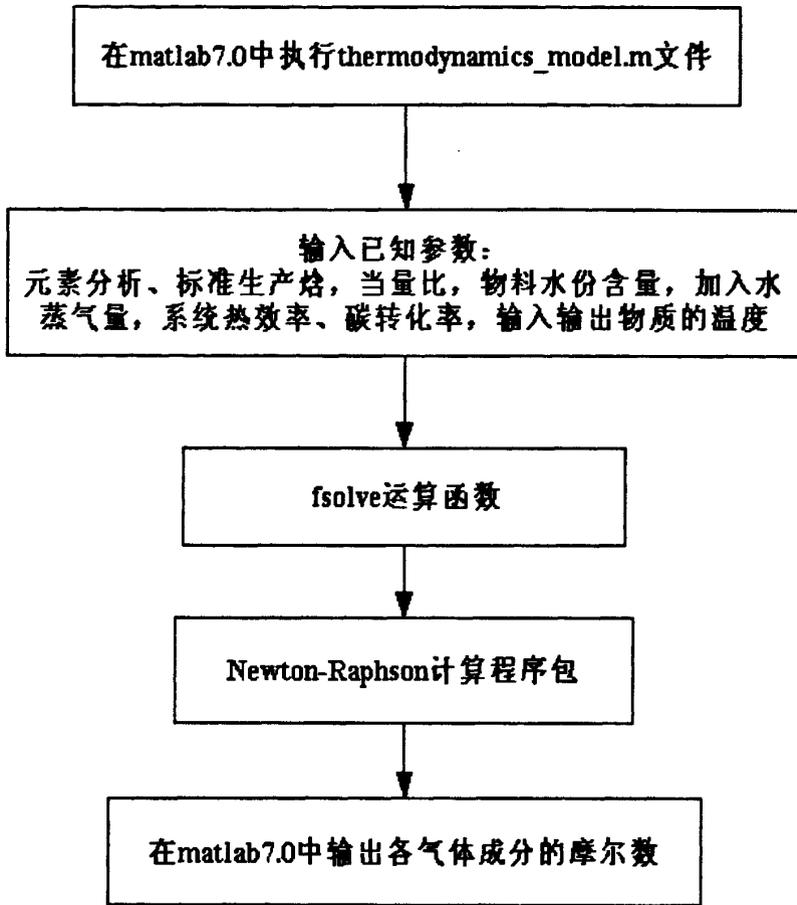


图 6-2 热力学模型计算程序框图

6.3 计算结果与分析

6.3.1 模型有效性验证

为了验证模型的有效性，将模型计算结果与分步式固定床气化结果及文献资料数据进行了对比，列入表 6-4 中。

表 6-4 模型计算结果与其它数据的对比

	第 1 组数据		第 2 组数据		第 3 组数据	
	模型	文献[109]	模型	文献[174]	模型	分步式固定床气化
CO(%)	29.29	28.45	24.79	24.62	27.73	15.73
CO ₂ (%)	6.81	6.25	9.53	9.71	8.76	16.07
H ₂ (%)	21.87	20.87	14.13	13.16	17.37	16.55

	第 1 组数据		第 2 组数据		第 3 组数据	
	模型	文献[109]	模型	文献[174]	模型	分步式固定床气化
CH ₄ (%)	0.71	0.85	3.43	3.22	2.34	2.62
N ₂ (%)	41.32	43.01	48.12	51.20	43.52	49.03
焦油 (%)	0.22	未给出	0.65	未给出	0.38	0.0004
低位热值 (kJ/Nm ³)	6315	6151	5886	5684	6216	5002
说明	木片为原料, 气化温度 800℃		木质类为原料, 气化温度 955℃		玉米芯为原料, 气化温度 1000℃	

从表 6-4 可以看出, 模型计算结果与文献[109]、文献[174]计算结果基本吻合, 误差较小, 其数值上的差别主要是由于是否考虑焦油及少量热力学参数给定值不同所引起, 因此, 从理想状态下的热力学平衡角度来看, 本章所建模型有效, 计算结果基本正确。

但模型计算结果与分步式固定床气化试验结果差别较大, 主要体现在 CO、CO₂ 体积含量、燃气热值等方面, 这主要是由于在试验过程中因受多方面因素的影响, 很多反应根本达不到平衡, 如还原层 CO₂ 与碳的反应在温度较低时反应速度很慢, 达到平衡的时间需要几分钟甚至几个小时, 但实际气化过程气体停留在还原层的时间不过是几秒钟, 所以模型计算结果是完全实现平衡时的理想结果, 它给出了各种成分的最终变化趋势, 因此热力学计算结果可以从宏观上指导工程实践。

6.3.2 原料种类的影响

以表 2-2 中的数据为基础, 利用上述模型, 计算了玉米秸、稻壳、棉柴、花生壳、玉米芯的气化结果。假定反应温度 1000℃、当量比 0.25、碳转化率 0.9、热效率 0.97、环境空气气化。各种物料的气化结果见表 6-5。

表 6-5 不同种类物料的气化结果

	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₆ H _{6.2} O _{0.2} (%)	N ₂ (%)	低位热值 (kJ/Nm ³)
玉米秸	24.97	7.28	8.39	16.31	2.12	0.46	40.46	6280.4
稻壳	34.13	2.49	3.19	24.86	0.90	0.11	34.32	7634.1
棉柴	28.62	5.94	6.65	18.19	1.64	0.04	38.92	6666.5

第 6 章 考虑焦油的生物质气化过程热力学模型研究

	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ O (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	C ₆ H _{6.2} O _{0.2} (%)	N ₂ (%)	低位热值 (kJ/Nm ³)
花生壳	25.16	5.78	6.94	17.13	1.83	0.17	42.99	6176.6
玉米芯	25.26	7.98	8.81	15.82	2.13	0.35	39.63	6216.3

从表 6-5 可以看出, 使用不同物料进行气化, 所得燃气各成分所占比例有差异, 但仍存在一定规律: 常温空气气化, 当量比 0.25、气化温度 1000℃ 时, 生物质燃气的有效成分主要是 CO、H₂, 两者体积之和在 40% 以上; 其次是 CH₄, 约占 0.8-2.5%; 焦油含量很少, 小于 0.5%; 无效成份 CO₂、H₂O、N₂ 的体积含量之和占到一半左右。使用空气气化达到平衡状态时所得燃气热值在 6000-7700 kJ/Nm³ 之间, 属于低热值燃气, 比实际生产中所得燃气热值要高一些, 其差别主要是因为实际生产中由于反应时间较短, 化学反应不能达到理想平衡状态。各物料所得燃气组成具体数量上的差别主要是由于物料生化组成的差异所引起。

尽管不同物料气化在燃气组成上存在一定差异, 但空气预热温度、水分含量、当量比等因素对气化结果的影响规律应该还是一致的, 为了方便比较, 各因素的影响规律都以花生壳为例进行计算。

6.3.3 空气预热温度的影响

假定气化温度 1000℃、空气当量比 0.25, 使用干基物料进行气化, 空气预热温度对气化结果的影响如图 6-3 所示。

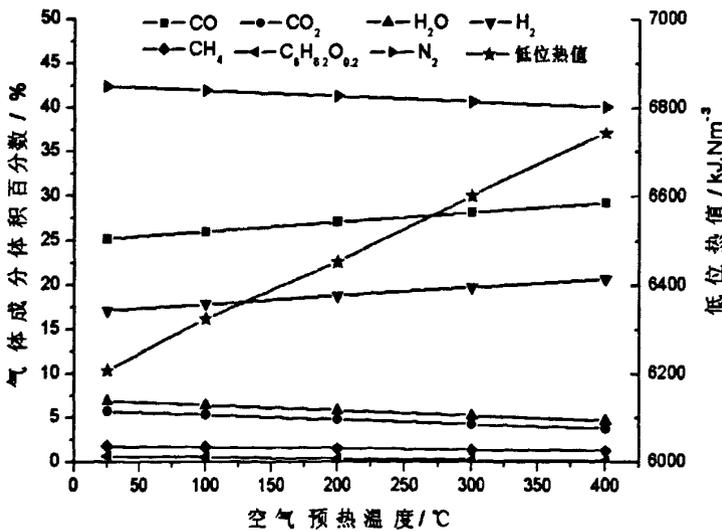


图 6-3 空气预热温度的影响

由图 6-3 可以知道,随着进入气化炉空气温度的提高,燃气中 CO、H₂ 的体积含量增加,CO₂、H₂O、CH₄、N₂、焦油体积含量下降,气体热值明显增加,说明系统的气化效率提高。这是因为空气预热温度提高,进入气化炉内的热量增多,有利于气化炉内整个化学反应的进行,尤其是吸热反应。从本模型考虑的主要化学反应可以看出,布多尔反应(6-7)、水煤气反应(6-8)、蒸汽重整反应(6-11)均为吸热反应,炉内热量增多,有利于正向反应的进行,因此 CO、H₂ 的含量增加;甲烷化反应(6-9)、水煤气变换反应(6-10)是放热反应,温度升高,有利于反应逆向进行,因此 CH₄、CO₂ 含量下降。炉内热量越高,越有利于焦油分解,所以焦油含量降低。

6.3.4 原料水分的影响

假定反应温度 1000℃、环境空气、当量比 0.25,原料水分含量对气化结果的影响如图 6-4 所示。

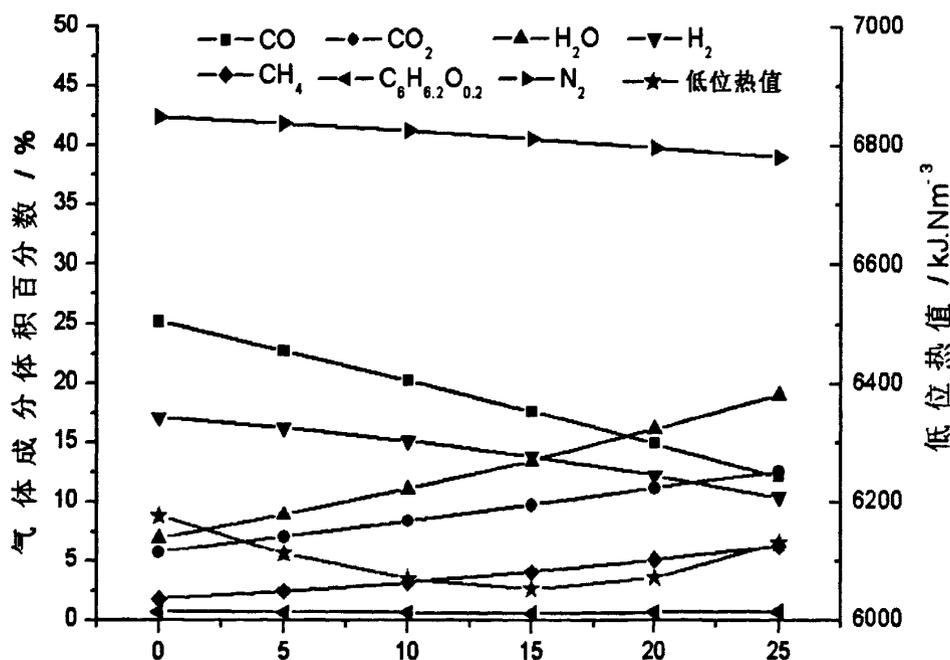


图 6-4 原料水分含量的影响

从图 6-4 可以看出,当水分含量从 0%提高到 25%时,CO 体积含量从 25.1%显著下降到 12.1%,H₂ 含量从 17.1%明显降低到 10.4%,而 CO₂、H₂O、CH₄ 含量明显上升,N₂ 含量略有下降,焦油含量略微增加,气体热值下略下降后略升高。这是因为水的气化潜热较大,水分增多,意味着气化需要吸收的热量增加,

不利于炉内还原反应的进行，也不利于焦油的裂解，因此 CO、H₂ 含量下降，而 CO₂、CH₄ 则恰恰相反。热值是 CH₄、焦油的变化与 CO、H₂ 的变化共同作用的结果。

6.3.5 水蒸汽的影响

假定气化温度 1000℃、环境空气和水蒸汽同时作为气化介质、空气当量比 0.25，干基物料进行气化，水蒸汽添加率对气化结果的影响如图 6-5 所示。

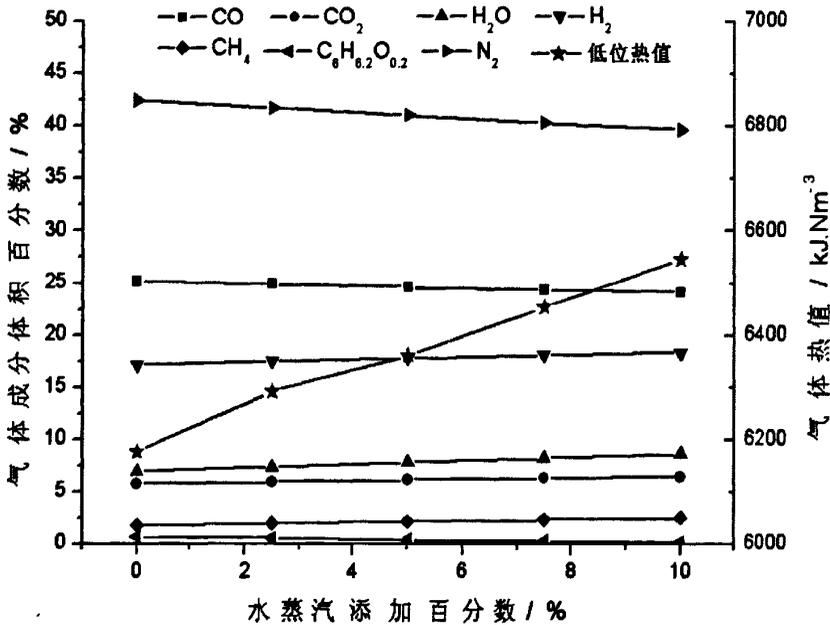


图 6-5 干基物料气化水蒸汽添加率的影响

从图 6-5 可以看出，随着水蒸汽添加率从 0 增加到 10%，燃气中 N₂ 体积含量下降、H₂、CH₄、H₂O、CO₂ 体积含量均略有增加，CO、焦油体积含量略有下降，燃气热值增加，说明气化效率提高。

水蒸汽增加，有利于水煤气反应 (6-8)、水煤气变换反应 (6-10) 和蒸汽重整反应 (6-11) 的正向进行，也有利于焦油蒸汽重整分解，所以 H₂、CO₂ 含量增加、CO 含量下降、焦油含量降低，H₂ 含量增加后，有利于甲烷化反应 (6-9)，因此 CH₄ 含量增加。水蒸汽和水分含量对气化结果影响呈不同的趋势，主要是由于水的气化潜热影响所致。与水分含量影响相比，水蒸汽添加量对各种成分的影响比较平缓，而对热值影响较为明显。

6.3.6 ER 的影响

假定反应温度 1000℃、干基物料、环境空气进行气化，当量比对气化结果的影响如图 6-6 所示。

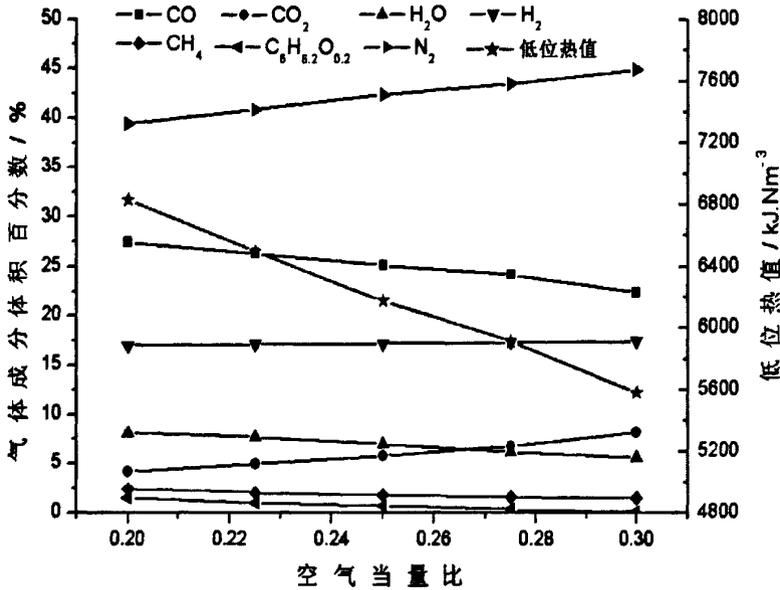


图 6-6 空气当量比的影响

从图 6-6 可以看出，随着空气当量比从 0.2 提高到 0.3，CO 含量明显下降，CO₂、N₂ 含量显著上升，H₂O、CH₄、焦油含量下降，H₂ 含量略有增加，气体热值明显下降。这是因为随着空气当量比的提高，通入的氧气量增加，氧化区的燃烧反应进行得更加充分，焦油裂解也会更完善，因此 CO₂ 增加，焦油含量降低。而 CO₂ 还原成 CO 的多少，主要取决于还原区的反应温度，所以，在同等温度条件下，ER 越大，CO₂ 含量越高，CO 含量越低。另外，随着 ER 的增加，随之带入的 N₂ 流量也增大，因此 N₂ 比例明显提高。

6.4 本章小结

本章首先分析了建立考虑焦油在内的生物质气化过程热力学数学模型的重要性，但是，由于焦油成分的复杂性和热力学数据的难获取性，传统的热力学模型并没有考虑焦油这一因素，本章在综合分析前人文献资料的基础上，引入焦油模化物基本概念，认为焦油由苯、甲苯、酚、二甲苯、苯乙烯、萘等 6 种物质组

成, 根据质量相等原则折算后假想 $C_6H_6.2O_{0.2}$ 这一物质代表焦油, 提出了考虑焦油在内的生物质气化过程热力学数学模型。

选取气化炉为研究对象, 基于输入物质与输出物质的物质平衡、能量平衡和化学反应平衡建立了数学模型, 并借助 Matlab 软件利用牛顿法对非线性方程组进行了求解。

模型计算结果与前人所建模型计算结果基本吻合, 误差较小, 说明所建模型有效, 计算结果基本正确; 将模型计算结果与分步式固定床气化试验结果进行对比时, 发现燃气中 CO 、 CO_2 组成有较大差别, 其它成分基本接近, 这是由于试验过程中因多方面因素的影响, 很多反应实际达不到平衡, 模型计算是完全实现平衡时的理想结果, 它给出了各种成分的最终变化趋势, 因此热力学计算结果可以在宏观上指导工程实践。通过计算主要得到如下结果:

(1) 使用不同物料进行气化, 所得燃气各成分所占比例有差异, 但仍存在一定规律; 常温空气气化、当量比 0.25、气化温度 $1000^{\circ}C$ 时, 生物质燃气的有效成分主要是 CO 、 H_2 , 两者体积之和在 40% 以上; 其次是 CH_4 , 约占 0.8-2.5%; 焦油含量很少, 小于 0.5%; 无效成份 CO_2 、 H_2O 、 N_2 的体积含量之和占到一半左右; 空气气化达到平衡状态时所得燃气热值在 $6000-7700 \text{ kJ/Nm}^3$ 之间;

(2) 随着入炉空气预热温度的提高, 燃气中 CO 、 H_2 体积含量增加, CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、 N_2 、焦油体积含量均有所下降, 气体热值明显增加, 气化效率提高;

(3) 当水分含量从 0% 提高到 25%, CO 体积含量从 25.1% 显著下降到 12.1%, H_2 含量从 17.1% 明显降低到 10.4%, 而 CO_2 、 H_2O 、 CH_4 含量明显上升, N_2 含量略有下降, 焦油含量微增, 气体热值先微降后微升;

(4) 随着水蒸汽添加率从 0 增加到 10%, 燃气中 N_2 体积含量下降, H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 体积含量均略有增加, CO 、焦油体积含量略有下降, 燃气热值增加, 说明气化效率提高;

(5) 随着空气当量比从 0.2 提高到 0.3, CO 含量明显下降, CO_2 、 N_2 含量显著上升, H_2O 、 CH_4 、焦油含量下降, H_2 含量变化不大, 气体热值明显下降。

第7章 全文总结与展望

7.1 全文总结

本文利用理论分析、试验研究和数值计算手段研究了农林类生物质实现低焦油气化关键问题,包括低焦油气化装置、考虑焦油裂解过程的数学模型等。考察了生物质在移动床中的热解特性,得出了不同热解条件下气体、液体、固体三种热解产物组成和变化规律;为了获得焦油裂解所需稳定的高温环境,提出了分步式气化思想,发展和完善了分步式固定床低焦油气化工艺和装置,找到了实现低焦油气化的工艺参数;氧化区是焦油裂解的关键环节,为了更加清楚掌握反应条件对焦油裂解过程的影响,建立了氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程的动力学数学模型,实现了氧化区反应过程的可视化研究;为了从整体上分析输入与输出物质间的关系,从热力学角度建立了考虑焦油的生物质气化过程数学模型,得出了不同输入条件下气化炉各种输出物质的变化规律,为生物质能低焦清洁利用奠定了理论基础。

1、结合常规生物质气化过程,在所建小型常压移动床热解装置中,研究了农林类生物质的热解特性,获得了反应温度和时间对气、液、固三种热解产物的影响规律。结果表明,在小型常压热解装置中,对热解产物分布影响最大的条件是反应温度,反应时间影响很小;随着反应温度的提高,固体、液体产物产率明显下降,气体产物产率明显上升,固、液、气三种产物产率 400℃时分别约占 40-45%、45-50%、7-10%, 800℃时分别约占 20-30%、12-18%和 55-60%,随着反应时间的延长,变化规律类似,但变化幅度很小;常温下热解气态产物主要由 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、轻烃 C_mH_n 组成,随着温度的提高, H_2 含量显著上升, CO 和 CO_2 含量明显下降, CH_4 含量有所上升, C_mH_n 含量变化不大。

热解试验结果为低焦油气化工艺的提出及设计、氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程的建模奠定基础。

2、为实现低焦油气化过程,就必须提供焦油裂解所需的稳定高温环境,就需要避免各反应层空间上的交叉,将热解和燃烧过程在物理空间上分开进行的分步式气化工艺可以实现低焦油气化过程,基于这一思想,借助下吸式气化炉建立

了分步式固定床低焦油气化试验装置。

3、在建成的分步式低焦油气化装置中进行了一系列相关试验,获得了反应温度、当量比、气化剂种类等因素对产品气组成、焦油含量、气化效率等指标的影响规律。结果表明,在分步式固定床气化装置中,燃气组分、热值、燃气中焦油含量与氧化区温度密切相关,热解温度、当量比 ER 等因素又直接决定着氧化区的温度;ER 一定时,热解温度从 390℃ 提高到 550℃,氧化区温度也随之升高,反应加剧,焦油分解彻底,出灰率降低,碳转化率及气化效率升高。空气气化,ER 等于 0.25 时,热解温度超过 450℃、氧化区温度超过 950℃,产品气原始焦油含量小于 20mg/Nm³,燃气热值约为 5MJ/Nm³,气化效率大于 72%,碳转化效率超过 90%;热解温度 450℃ 左右时,ER 从 0.23 提高到 0.3,氧化区温度升高,燃气中 CO、CH₄ 含量下降,H₂ 含量略有增加,燃气热值降低,焦油含量下降。当量比 0.25-0.3、热解温度 400-500℃,空气气化燃气热值为 4.2-5.3MJ/Nm³,富氧气体(氧体积浓度 90%)气化燃气热值为 7-9.5 MJ/Nm³;当以富氧气体为气化介质时,燃气中 H₂ 和 CO 的变化范围都在 26-38%之间,且波动趋向一致,两者的体积比接近 1:1,总体积含量超过 60%。水蒸汽对燃气成分具有一定的调整作用,水蒸汽加入后氧化区温度有所降低,燃气中 H₂ 含量提高,CO 含量下降,CH₄ 含量有所增加,气体热值略有升高。

4、建立了氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程的动力学数学模型,选取 C(S)、CO、CO₂、H₂O、CH₄、H₂、C₂H₄、C₆H₆、C₆H₆O、C₁₀H₈ 等 10 种物质作为热解产物,考虑气体粘性、辐射换热、湍流与化学反应共同作用等影响,利用分步式固定床试验数据和文献数据验证了模型计算的有效性,并考核了网格独立性,结果表明所建模型正确,计算误差合理,可用于氧化区反应过程的计算,实现了可视化研究。

5、利用所建氧化区数学模型,研究了 ER、热解温度、进口风速、气化剂种类等因素对氧化区温度场、浓度场的影响规律。结果表明,ER 对氧化区温度场、浓度场有着重要的影响;随着 ER 从 0.17 提高到 0.32,氧化区内整体温度及燃气出口温度都升高,氧化区出口 C(S)、H₂O、C₂H₄ 摩尔比例下降,N₂ 和 CO₂ 摩尔比例上升,CO 与 H₂ 含量先增加后减少,CH₄ 含量变化不大,但也基本呈先增加后降低的趋势,焦油含量明显降低,在焦油代表物中苯酚分解较快、萘次之,

苯分解最慢；在氧化区纵向截面上，各种组分都是在不断发生变化，燃烧及焦油裂解反应主要集中在气化剂入口向下约 200mm 范围内，氧化区喇叭口及下部区域主要是 H_2O 与各种物质发生的一些重整反应；焦油在燃烧初期裂解较快，之后速度逐渐变慢，裂解速度实质上主要与温度高低相关。热解温度越高，氧化区内整体温度越高，焦油裂解速度越快；气化剂入口速度越大，氧化区气流扰动越大，燃烧越充分，焦油裂解也越彻底；空气气化和富氧气体气化两种气化方式对焦油裂解程度影响不大，但所得产物组成比例明显不同。

6、为了从整体上考察研究气化炉输入物质与输出物质之间的关系，从热力学角度，基于物质平衡、能量平衡和化学反应平衡建立了生物质气化过程数学模型，并引入了焦油模化物基本概念，以此用来分析焦油随外界因素的变化规律。本文所建热力学数学模型计算结果与前人所建模型计算结果基本吻合，误差较小，但与分步式固定床气化试验结果在 CO 、 CO_2 组成上存在较大差别，其它成分基本接近，这主要是由于试验过程中很多反应实际达不到平衡，模型计算是完全实现平衡时的理想结果，它给出了各种成分的最终变化趋势，因此热力学计算结果可以从宏观上指导工程实践。

7、利用上述所建热力学模型，研究了空气预热温度、水分含量、水蒸汽添加率、当量比等因素对气化指标的影响规律。结果表明，空气气化、当量比 0.25、反应温度 $1000^\circ C$ ，达到平衡状态时，燃气中 CO 、 H_2 体积之和在 40% 以上， CH_4 约占 0.8-2.5%，焦油含量很少，燃气热值在 $6-7.7 MJ/Nm^3$ 之间；空气预热温度提高，燃气中 CO 、 H_2 体积含量增加， CO_2 、 H_2O 、 CH_4 、 N_2 、焦油体积含量均有所下降，气体热值明显增加，气化效率提高；原料水分增加，燃气中 CO 、 H_2 、 N_2 含量下降， CO_2 、 H_2O 、 CH_4 含量上升，焦油含量微增，气体热值先微降后微升；随着水蒸汽的加入，燃气中 H_2 、 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 体积含量均略有增加， CO 、焦油体积含量略有下降，燃气热值增加；ER 从 0.2 提高到 0.3， CO 含量明显下降， CO_2 、 N_2 含量显著上升， H_2O 、 CH_4 、焦油含量下降， H_2 含量变化不大，气体热值明显下降。

综上所述，本课题从理论分析、试验研究和数值计算等方面比较全面系统地研究了农林类生物质低焦油气化关键技术问题，利用分步式气化方法找到了实现低焦油气化的工艺参数，获得了考虑焦油在内的氧化区反应过程动力学数学模型

和整个气化过程的热力学数学模型，得出了各种反应物质在炉内的变化规律，这些成果不仅具有重要的理论意义，还可以指导工程实践。

7.2 论文创新点

(1) 建立焦油裂解关键环节——氧化区热解产物燃烧及焦油裂解过程的动力学数学模型，得出了不同当量比、热解温度、进风速度、气化剂组成等条件下氧化区内各种物质的变化规律，可为低焦油气化装置的设计及优化提供理论依据。

(2) 引入焦油模化物基本概念，考虑散热、碳不完全转化等影响因素，基于物质平衡、能量平衡和化学反应平衡建立考虑焦油的生物质气化过程数学模型，扩得了不同输入条件下各种输出物质的变化规律，为生物质能低焦清洁利用奠定了理论基础。

(3) 发展和完善分步式固定床生物质低焦油气化工艺和装置，得出了反应温度、当量比、气化剂种类等因素对燃气组分、热值、焦油含量等指标的影响规律。

7.3 未来研究建议

分步式气化技术通过炉内热裂解脱焦，不经净化即可获得几乎不含焦油的燃气，操作简单，是一种非常有前景的工艺路线。尽管目前已通过试验装置进行了初步验证，但是很多工作有待于进一步完善，主要体现在以下几个方面：

(1) 建议今后通过试验、测试等手段积累完善更多焦油组分燃烧分解动力学相关参数，完善数学模型，使其更加贴近实际；

(2) 建议进一步完善分步式固定床低焦油气化装置，考察整套工艺设备的可靠性、经济性；

(3) 建议深化分步式气化核心思想的应用范围，使其在流化床、上吸式固定床等装置中得到应用。

附录 热力学模型计算程序代码

```

function thermodynamics_model
x0=[0.3,0.3,0.2,0.25,0.15,0.25]
x=fsolve(@original_data,x0)
x_N2=3.76*m+0.5*c
%以下为子函数
function F=original_data(x)
%首先输入干基物料的元素分析，假定干基物料分子式为 CHaObNc
C=input('请输入干基物料碳的质量百分数:');
H=input('请输入干基物料氢的质量百分数:');
O=input('请输入干基物料氧的质量百分数:');
N=input('请输入干基物料氮的质量百分数:');
C_m=C/12;
H_m=H/1;
O_m=O/16;
N_m=N/14;
a=H_m/C_m
b=O_m/C_m
c=N_m/C_m
a_c=input('请输入碳转化率:');
ER=input('请输入干基物料的空燃比:');
m=ER*(1+a/4-b/2);
kw1=input('请输入收到基原料中水分质量百分数:');
w1=(kw1/18)*(12+a*1+b*16+c*14)/(1-kw1);
kw2=input('请输入单位质量干基物料气化所添加的水蒸汽数量（质量单位）:');
w2=(kw2/18)*(12+a*1+b*16+c*14);
t1=input('请输入炉内反应温度(°C):');
T1=t1+273.15;

```

附录 热力学模型计算程序代码

```

Kp_1=-20552.9/T1+1.16*log(T1)-1.877*10^(-3)*T1+0.23867*10^(-6)*T1^2+14.446;
Kp1=exp(Kp_1) % Kp_1 代表 C+CO2=2CO 反应的平衡常数
Kp_2=-15556.58/T1+0.91135*log(T1)-0.40774*10^(-3)*T1+0.01*10^(-6)*T1^2+10.23273;
Kp2=exp(Kp_2) % Kp_2 代表 C+H2O=CO+H2 反应的平衡常数
Kp_3=7295.0536/T1-6.77*log(T1)+3.7576*10^(-3)*T1-0.34755*10^(-6)*T1^2+33.4798;
Kp3=exp(Kp_3) % Kp_3 代表 C+2H2=CH4 反应的平衡常数
t2=input('请输入进入气化炉空气温度(°C): ');
T2=t2+273.15;
t3=input('请输入进入气化炉水蒸汽温度(°C): ');
T3=t3+273.15;
a_T=input('请输入系统的热效率: ');
Qg=input('请输入原料的标准生成焓 (J/mol): ');
a_CO=-110520+(26.537*T1+(7.683*0.001*T1^2)/2-(1.172*10^(-6)*T1^3)/3)-8243.137
a_CO2=-393510+(26.75*T1+(42.258*0.001*T1^2)/2-(14.25*10^(-6)*T1^3)/3)-9727.85
a_H2O=-241820+(29.16*T1+(14.49*0.001*T1^2)/2-(2.022*10^(-6)*T1^3)/3)-9320.22
a_H2=(26.88*T1+(4.347*0.001*T1^2)/2-(0.3265*10^(-6)*T1^3)/3)-8204.6
a_CH4=-74810+(14.15*T1+(75.496*0.001*T1^2)/2-(17.99*10^(-6)*T1^3)/3)-7415.44
a_C6H62O02=82927+(88.627*T1+(120.74*0.001*T1^2)/2-(12.735*10^(-6)*T1^3)/3)-31678 %
C6H62O02 为焦油模化物
a_C=16.68*T1+0.00216*T1^2-5165.15
a_N2_out=(3.76*m+0.5*c)*(27.32*T1+(6.226*0.001*T1^2)/2-(0.9502*10^(-6)*T1^3)/3)-8413.79
);
a_O2=m*(28.17*T4+(6.297*0.001*T4^2)/2-(0.7494*10^(-6)*T4^3)/3)-8672.146);
a_N2_in=3.76*m*(27.32*T2+(6.226*0.001*T2^2)/2-(0.9502*10^(-6)*T2^3)/3)-8413.79);
a_H2O_in=w1*(-285830)+w2*(-241820+29.16*T3+(14.49*0.001*T3^2)/2-(2.022*10^(-6)*T3^3
)/3-9315.23+43947);
b6=a_T*(Qg+a_O2+a_N2_in+a_H2O_in)-a_N2_out %能量平衡方程中的常数项
F=[x(1)+x(2)+x(5)+6*x(6)-a_c;2*x(3)+2*x(4)+4*x(5)+6.2*x(6)-a-2*(w1+w2);x(1)+2*x(2)+x(3)
+0.2*x(6)-b-2*m-(w1+w2);Kp1*x(2)*x(4)-Kp2*x(1)*x(3);Kp2*Kp3*x(4)*x(3)-x(1)*x(5);a_CO*
x(1)+a_CO2*x(2)+a_H2O*x(3)+a_H2*x(4)+a_CH4*x(5)+a_C6H62O02*x(6)+(1-a_c)*a_C-b6]

```

参考文献

- [1] 吴创之, 马隆龙. 生物质能现代化利用技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [2] 刘亚军. 生物质焦油催化裂解实验及中热值气化技术应用研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004
- [3] 庄会永, 张雁茹, 田雅林等. 中国农林生物质工业化收集应用模式的研究[J]. 中国工程科学, 2011, 13 (2): 101-106
- [4] 李琳, 郑骥. 我国生物质能行业发展现状及建议[J]. 中国环保产业, 2010, (12): 50-54
- [5] Ragnar Warnecke. Gasification of biomass: comparison of fixed bed and fluidized bed gasifier [J] . Biomass and Bioenergy, 2000, 18(6):489-497
- [6] A. van der Drift, J. van Doorn, J. W. Vermeulen. Ten residual biomass fuels for circulating fluidized-bed gasification[J]. Biomass and Bioenergy, 2001, 20(1): 45-56
- [7] Jhuma Sadhukhan, Yingru Zhao, Nilay Shah, et al. Performance analysis of integrated biomass gasification fuel cell (BGFC) and biomass gasification combined cycle (BGCC) systems[J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(6): 1942-1954
- [8] Andrea Kruse. Hydrothermal biomass gasification[J]. The Journal of Supercritical Fluids, 2009, 47(3):391-399
- [9] Jianzhong Xu, Jun Sui, Bingyu Li, et al. Research, development and the prospect of combined cooling, heating, and power systems[J]. Energy, 2010, 35(11):4361-4367
- [10] 关海滨, 孙荣峰, 闫桂焕, 等. 生物质气化的分布式冷热电联供系统研究[J]. 农业机械学报, 2010, 41 (11): 98-104
- [11] Lijun Wang, Curtis L. Weller, David D. Jones, et al. Contemporary issues in thermal gasification of biomass and its application to electricity and fuel production [J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32(7): 573-581
- [12] Buljit Buragohain, Pinakeswar Mahanta, Vijayanand S. Moholkar. Thermodynamic optimization of biomass gasification for decentralized power generation and Fischer-Tropsch synthesis[J]. Energy, 2010, 35(6): 2557-2579
- [13] Toshiaki Hanaoka, Yanyong Liu, Kotetsu Matsunaga, et al. Bench-scale production of liquid fuel from woody biomass via gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8):859-865
- [14] Wennan Zhang. Automotive fuels from biomass via gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8): 866-876
- [15] 孙立, 张晓东. 生物质发电产业化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011
- [16] 耿家锐, 沈强华, 刘俊场. 焦炭反应性影响因素研究现状及展望[J]. 云南冶金, 2009,

38 (2): 59-62.

[17] Pengmei Lv, Zhenhong Yuan, Longlong Ma, et al. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier[J]. *Renewable Energy*, 2007, 32(13): 2173-2185

[18] G. Schuster, G. Löffler, K. Weigl, et al. Biomass steam gasification- an extensive parametric modeling study[J]. *Bioresource Technology*, 2001, 77(1): 71-79

[19] M. Detournay, M. Hemati, R. Andreux. Biomass steam gasification in fluidized bed of inert or catalytic particles: Comparison between experimental results and thermodynamic equilibrium predictions[J]. *Powder Technology*, 2011, 28(2): 558-567

[20] Kentaro Umeki, Kouichi Yamamoto, Tomoaki Namioka, et al. High temperature steam-only gasification of woody biomass[J]. *Applied Energy*, 2010, 87(3):797-798

[21] Yu-hong Qin, Jie Feng, Wen-ying Li. Formation of tar and its characterization during air-steam gasification of sawdust in a fluidized bed reactor[J]. *Fuel*, 2010, 89(7): 1344-1347

[22] Manuel Campoy, Alberto Gómez-Barea, Fernando B. Vidal, et al. Air-steam gasification of biomass in a fluidized bed: Process optimization by enriched air[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(5):677-685

[23] Xiangmei Meng, Wiebren de Jong, Ningjie Fu, et al. Biomass gasification in a 100 kWth steam-oxygen blown circulating fluidized bed gasifier: Effects of operational conditions on product gas distribution and tar formation[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(7): 2910-2924

[24] Toshiaki Hanaoka, Seiichi Inoue, Seiji Uno, et al. Effect of woody biomass components on air-steam gasification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2005, 28(1):69-76

[25] Avdhesn Kr. Sharma. Experimental investigations on a 20 kW_e, solid biomass gasification system[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(1):421-428

[26] 宿凤明, 孙绍增, 赵义军, 等. 生物质空气气化机理和燃气品质影响因素研究[J]. 哈尔滨工业大学学报, 2006, 38 (11): 1898-1902

[27] Rade Karamarkovic, Vladan Karamarkovic. Energy and exergy analysis of biomass gasification at different temperatures[J]. *Energy*, 2010,35(2):537-549

[28] 吴创之, 阴秀丽, 徐冰, 等. 生物质富氧气化特性的研究[J]. 太阳能学报, 1997, 18 (3): 237-242

[29] 苏德人, 周肇秋, 谢建军, 等. 生物质流化床富氧-水蒸汽气化制备合成气研究[J]. 农业机械学报, 2011, 42 (3): 100-104

[30] Gerardo Gordillo, Kalyan Annamalai. Adiabatic fixed bed gasification of dairy biomass with air and steam[J]. *Fuel*, 2010, 89(2):384-391

[31] 袁振宏, 吴创之, 马隆龙. 生物质能利用原理与技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005

- [32] NY/T443-2001 《秸秆气化供气系统技术文件及验收规范》[S]
- [33] Hasler P, Nussbaumer T. Gas cleaning for IC engine applications from fixed bed biomass gasification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1999,16(6):385-395
- [34] Miline T A, Evans R J. Biomass gasification “tars”: Their nature formation and conversion[R]. NERL Technical Report, 1998
- [35] Lopamudra D, Krzysztof J, et al. A review of the primary measure for tar elimination in biomass gasification processes[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, (24): 125-140
- [36] 孙云娟, 蒋剑春. 生物质气化过程中焦油的去除方法综述[J]. *生物质化学工程*, 2006, 40 (2): 31-35.
- [37] Christoph Baumhagl, Sotirios Karellas. Tar analysis from biomass gasification by means of online fluorescence spectroscopy[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2011, 49(7):885-891
- [38] Chunshan Li, Kenzi Suzuki. Tar property, analysis, reforming mechanism and model for biomass gasification-An overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009, 13(3):594-604
- [39] Thana Phuphuakrat, Tomoaki Namioka, Kunio Yoshikawa. Tar removal from biomass pyrolysis gas in two-step function of decomposition and adsorption[J]. *Applied Energy*, 2010, 87(7):2203-2211
- [40] 张晓东. 生物质气化与焦油的催化裂解动力学试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003
- [41] 陈冠益, 高文学, 颜蓓蓓,等. 生物质气化技术研究现状与发展[J]. *煤气与热力*, 2006, 26(7): 20-26
- [42] C.M. Kinoshita, Y. Wang, J. Zhou. Tar formation under different biomass gasification conditions[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1994, 29(2):169-181
- [43] Umberto Arena, Lucio Zaccariello, Maria Laura Mastellone. Tar removal during the fluidized bed gasification of plastic waste[J]. *Waste Management*, 2009, 29(2):783-791
- [44] Thana Phuphuakrat, Nimit Nipattummaku, Tomoaki Namioka, et al. Characterization of tar content in the syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge[J]. *Fuel*, 2010, 89(9):2278-2284
- [45] 张晓东, 周劲松, 骆仲泱, 等. 生物质热解煤气中焦油含量的影响因素[J]. *燃烧科学与技术*, 2003, 9(4): 329-334
- [46] P. Gilbert, C. Ryu, V. Sharifi, et al. Tar reduction in pyrolysis vapours from biomass over a hot char bed[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(23):6045-6051
- [47] Elliot M A. *Chemistry of Coal Utilization*[M]. 2nd ed. New York: Wiley Interscience, 1981
- [48] Dahlman J W K, Zwart R Olga. Tar removal 4MWt commercial demonstration biomass gasification in France[C]. San Francisca Gasification Technology Conference, 2007

- [49] 陈平. 生物质流化床气化机理与工业应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006
- [50] Arjan F. Kirkels, Geert P.J. Verbong. Biomass gasification: Still promising? A 30-year global overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(1):471-481
- [51] A. A. C. M. Beenackers. Biomass gasification in moving beds, a review of European technologies[J]. *Renewable Energy*, 1999, 16(1-4): 1180-1186
- [52] Krister Ståhl, Magnus Neergaard. IGCC power plant for biomass utilization, Värnamo, Sweden [J]. *Biomass and Bioenergy*, 1998, 15(3):205-211
- [53] Knut Bernotat, Thomas Sandberg. Biomass fired small-scale CHP in Sweden and the Baltic States: a case study on the potential of clustered dwellings[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 27(6): 521-530
- [54] 蒋剑春. 生物质热化学转化行为特性和工程化研究[D]. 北京: 中国林业科学研究院, 2003
- [55] US Department of Energy. Electricity from biomass: National Biomass Power Program[M]. Five Year Plan. US Department of Energy, Washington DC,1993
- [56] Hitofumi Abe, Akio Katayama, Bhuwneshwar P. Sah, et al. Potential for rural electrification based on biomass gasification in Cambodia[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2007, 31(9): 656-664
- [57] Keith Pitcher, Barbara Hilton, Henrik Lundberg. The arbre project: Progress achieved[J]. *Biomass and Bioenergy*, 1998, 15(3): 213-218
- [58] Athena Piterou, Simon Shackley, Paul Upham. Project ARBRE: Lessons for bio-energy developers and policy-makers[J]. *Energy Policy*, 2008, 36(6):2044-2050
- [59] H. J. De Lange, P. Barbucci. The THERMIE energy farm project[J]. *Renewable Energy*, 1999, 16(1-4): 1004-1006
- [60] Roland V. Siemons. Identifying a role for biomass gasification in rural electrification in developing countries: the economic perspective[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2001, 20 (4) :271-285
- [61] S. C. Bhattacharya, P. Abdul Salam. Low greenhouse gas biomass options for cooking in the developing countries[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 22(4):305-317
- [62] S. Mekhilef, R. Saidur, A. Safari, et al. Biomass energy in Malaysia: Current state and prospects[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15 (7): 3360-3370
- [63] Buljit Buragohain, Pinakeswar Mahanta, Vijayanand S. Moholkar. Biomass gasification for decentralized power generation: The Indian perspective[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2010, 14(1): 73-92
- [64] M. Junginger, A. Faaij, R. van den Broek, et al. Fuel supply strategies for large-scale bio-energy projects in developing countries. Electricity generation from agricultural and forest residues in Northeastern Thailand[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2001, 21(4): 59-275

- [65] S. Prasertsan, B. Sajjakulnukit. Biomass and biogas energy in Thailand: Potential, opportunity and barriers[J]. *Renewable Energy*, 2006, 31(5):599-610
- [66] M.A.A. Mohammed, A. Salmiaton, W.A.K.G. Wan Azlina, et al. Hydrogen rich gas from oil palm biomass as a potential source of renewable energy in Malaysia[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011, 15(2):1258-1270
- [67] Bishnu Acharya, Animesh Dutta, Prabir Basu. An investigation into steam gasification of biomass for hydrogen enriched gas production in presence of CaO[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, 35(4):1582-1589
- [68] J.F. González, S. Román, D. Bragado, et al. Investigation on the reactions influencing biomass air and air/steam gasification for hydrogen production [J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(8):764-77
- [69] Michiel J. A. Tijmensen, André P. C. Faaij, Carlo N. Hamelinck, et al. Exploration of the possibilities for production of Fischer Tropsch liquids and power via biomass gasification[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2002, 23(2): 129-152
- [70] 王伟, 赵戴青, 杨浩林, 等. 生物质气化发电系统的生命周期分析和评价方法探讨[J]. *太阳能学报*, 2005, 26 (6): 752-759
- [71] 魏泉源, 王凯军, 宋英豪, 等. 中国农村生物质集中供气工程建设与管理模式[J]. *农业工程学报*, 2009, 25 (5): 303-307
- [72] 阴秀丽, 周肇秋, 马隆龙, 等. 生物质气化发电技术现状分析[J]. *现代电力*, 2007, 24 (5): 48-52
- [73] 欧训民. 生物质气化发电技术的现状及发展趋势[J]. *能源技术*, 2009, 30 (2): 84-88
- [74] Laihong Shen, Yang Gao, Jun Xiao. Simulation of hydrogen production from biomass gasification in interconnected fluidized beds[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32(2):120-127
- [75] 孙晓轩. 生物质气化合成甲醇二甲醚技术现状及展望[J]. *中外能源*, 2007, 12 (4): 29-36
- [76] Ningbo Gao, Aimin Li, Cui Quan. A novel reforming method for hydrogen production from biomass steam gasification[J]. *Bioresource Technology*, 2009, 100(18):4271-4277
- [77] 王铁军, 吕永兴, 吴创之, 等. 百吨级生物质合成气合成二甲醚中试系统设计及运行分析[J]. *太阳能学报*, 2009, 30 (11): 1566-1570
- [78] 吕永兴, 王铁军, 吴创之, 等. 生物质气一步法合成二甲醚中试试验[J]. *现代化工*, 2009, 29 (7): 68-71
- [79] Chunbao (Charles) Xu, Jaclyn Donald, Enkhsaruul Byambajav, et al. Recent advances in catalysts for hot-gas removal of tar and NH_3 from biomass gasification[J]. *Fuel*, 2010, 89(8): 1784-1795

- [80] Jun Han, Heejoon Kim. The reduction and control technology of tar during biomass gasification/ pyrolysis: An overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2008, 12(2): 397-416
- [81] L. Ma, H. Verelst, G.V. Baron. Integrated high temperature gas cleaning: Tar removal in biomass gasification with a catalytic filter[J]. *Catalysis Today*, 2005, 105(3-4):729-734
- [82] Lopamudra Devi, Krzysztof J. Ptasinski, Frans J. J. G. Janssen. Review of the primary measures for tar elimination in biomass gasification processes[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2003, 24(2): 125-140
- [83] Juan Daniel Martínez, Electro Eduardo Silva Lora, Rubenildo Viera Andrade, et al. Experimental study on biomass gasification in a double air stage downdraft reactor[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2011, 35(8): 3465-3480
- [84] Sascha R. A. Kersten, Wolter Prins, Bram van der Drift, et al. Principles of a novel multistage circulating fluidized bed reactor for biomass gasification[J]. *Chemical Engineering Science*, 2003, 58(3-6):725-731
- [85] Kitipong Jaojaruek, Sompop Jarungthammachote, Maria Kathrina B. Gratuito, et al. Experimental study of wood downdraft gasification for an improved producer gas quality through an innovative two-stage air and premixed air/gas supply approach[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102(7):4834-4840
- [86] Brandt P., Larsen E., Henriksen U. High tar reduction in a two-stage gasifier[J]. *Energy & Fuels*, 2000, 14(4):816-819
- [87] Yan Cao, Yang Wang, John T. Riley, et al. A novel biomass air gasification process for producing tar-free higher heating value fuel gas[J]. *Fuel Processing Technology*, 2006, 87(4): 343-353
- [88] ELEFSINIOTIS, Lampros[GR/GR]. TWO-STAGE COMBINED COCURRENT – COUNTERCURRENT GASIFIER: PCT, WO 2007/102032 A2 [P]. 13 September 2007
- [89] Xianbin Xiao, Duc Dung Le, Kayoko Morishita, et al. Multi-stage biomass gasification in Internally Circulating Fluidized-bed Gasifier (ICFG): Test operation of animal-waste-derived biomass and parametric investigation at low temperature[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(8): 895-902
- [90] S. C. Bhattacharya, A. H. Md. Mizanur Rahman Siddique, Hoang-Luong Pham. A study on wood gasification for low-tar gas production[J]. *Energy*, 1999, 24(4):285-296
- [91] 中国科技大学. 一种复合式生物质气化炉及其燃气制备方法: 中国, 00133263.5[P]. 2003-07-30
- [92] 中国科学院广州能源研究所. 一种生物质复合气化的方法即装置: 中国,

10032675.4[P]. 2007-12-18

[93] 赖艳华, 吕明新, 马春元, 等. 两段气化对降低生物质气化过程焦油生成量的影响[J]. 燃烧科学与技术, 2002, 8 (5): 478-481

[94] 赖艳华, 吕明新, 马春元, 等. 缩口结构对降低生物质两段气化中焦油生成量的影响研究[J]. 太阳能学报, 2004, 25 (4): 547-551

[95] M. Ruggiero, G. Manfrida. An equilibrium model for biomass gasification processes[J]. Renewable Energy, 1999, 16(1-4):1106-1109

[96] 周密, 阎立峰, 王益群, 等. 生物质定向气化制合成气—气化热力学模型与模拟[J]. 化学物理学报, 2005, 18 (1): 69-74

[97] Rodolfo Rodrigues, Argimiro R. Secchi, Nilson R. Marcilio, et al. Modeling of Biomass Gasification Applied to a Combined Gasifier-Combustor Unit: Equilibrium and Kinetic Approaches[J]. Computer Aided Chemical Engineering, 2009, 27:657-662

[98] Maria Puig-Arnavat, Joan Carles Bruno, Alberto Coronas. Review and analysis of biomass gasification models[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010, 14 (9): 2841-2851

[99] Capucine Dupont, Guillaume Boissonnet, Jean-Marie Seiler, et al. Study about the kinetic processes of biomass steam gasification[J]. Fuel, 2007, 86(1-2):32-40

[100] K. Jaojaruek, S. Kumar. Numerical simulation of the pyrolysis zone in a downdraft gasification process[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(23):6052-6058

[101] Luiz Felipe Pellegrini, Silvio de Oliveira Jr. Exergy analysis of sugarcane bagasse gasification[J]. Energy, 2007, 32(4): 314-327

[102] Mehrdokht B. Nikoo, Nader Mahinpey. Simulation of biomass gasification in fluidized reactor using ASPEN PLUS[J]. Biomass and Bioenergy, 2008, 32(12):1245-1254

[103] 刘鑫, 陈文义, 范晓旭, 等. 小型生物质循环流化床气化炉内流动整体三维模拟[J]. 农业机械学报, 2011, 42 (6): 112-116

[104] Wayne Doherty, Anthony Reynolds, David Kennedy. Computer simulation of a biomass gasification-solid oxide fuel cell power system using Aspen Plus[J]. Energy, 2010, 35(12): 4545-4555

[105] 张巍巍, 陈雪莉, 王辅臣, 等. 基于 ASPEN PLUS 模拟生物质气流床气化工艺过程[J]. 太阳能学报, 2007, 28 (12): 1360-1364

[106] M.K. Cohce, I. Dincer, M.A. Rosen. Thermodynamic analysis of hydrogen production from biomass gasification[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(10): 4970-4980

[107] Yaning Zhang, Bingxi Li, Hongtao Li, et al. Thermodynamic evaluation of biomass gasification with air in autothermal gasifiers[J]. Thermochemical Acta, 2011, 519(1-2):65-71

[108] Chanchal Loha, Himadri Chattopadhyay, Pradip K. Chatterjee. Thermodynamic analysis of

- hydrogen rich synthetic gas generation from fluidized bed gasification of rice husk[J]. *Energy*, 2011, 36(7): 4063-4071
- [109] Z. A. Zainal, R. Ali, C. H. Lean, et al. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2001, 42(12):1499-1515
- [110] Watkinson A.P., Lucas J.P., Lin O.J.. A prediction of performance of commercial coal gasifiers[J]. *Fuel*, 1991, 70(4):519-527
- [111] Carlos R. Altafini, Paulo R. Wander, Ronaldo M. Barreto. Prediction of the working parameters of a wood waste gasifier through an equilibrium model[J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44(17): 2763-2777
- [112] Chanchal Loha, Pradip K. Chatterjee, Himadri Chattopadhyay. Performance of fluidized bed steam gasification of biomass—Modeling and experiment[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(3):1583-1588
- [113] Andrés Melgar, Juan F. Pérez, Hannes Laget, et al. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process[J]. *Energy Conversion and Management*, 2007, 48(1): 59-67
- [114] X. T. Li, J. R. Grace, C. J. Lim, et al. Biomass gasification in a circulating fluidized bed[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2004, 26(2):171-193
- [115] Jarunghammachote S, Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier[J]. *Energy*, 2007, 32(9):1660~1669
- [116] 廖强, 朱跃钊, 廖传华, 等. 高温空气气化生物质的平衡模型研究[J]. *农机化研究*, 2009, (1): 174~177。
- [117] 蒋受宝, 蒋绍坚, 张灿. 生物质气化计算平衡模型[J]. *中南林学院学报*, 2006, 26(2): 68-71
- [118] 邓世敏, 危从师, 林万超. IGCC 系统专用单元模型研究[J]. *中国电机工程学报*, 2001, 21(3): 34-36
- [119] A. Gómez-Barea, B. Leckner. Modeling of biomass gasification in fluidized bed[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2010, 36(4): 444-509
- [120] D.A. Nemtsov, A. Zabaniotou. Mathematical modelling and simulation approaches of agricultural residues air gasification in a bubbling fluidized bed reactor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2008, 143(1-3):10-31
- [121] Avdhesh Kr. Sharma. Modeling and simulation of a downdraft biomass gasifier 1. Model development and validation[J]. *Energy Conversion and Management*, 2011, 52(2): 1386-1396
- [122] 杨肖. 低焦油、高热值农村秸秆气化技术的开发与应用[D]. 天津: 天津大学, 2010
- [123] 步学朋. 流化床气化炉的数学模拟[J]. *煤炭转化*, 1994, 17(2): 61-67

- [124] 阴秀丽, 徐冰燕, 吴创之等. 生物质循环流化床气化炉的数学模型研究[J]. 太阳能学报, 17 (1): 1-8
- [125] 吕鹏梅, 王铁军, 常杰, 吴创之, 陈勇. 生物质流化床空气-水蒸汽气化模型研究[C]. 2005年中国生物质能技术与可持续发展研讨会, 53-63
- [126] D.Fiaschi, M.Michellini. A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetics model[J]. Biomass and Bioenergy, 2001, 21(2):121-132.
- [127] A.Sanz, J.Corella. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. Results from a pseudo-rigorous 1-dimensional model for stationary state[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(3): 247-258.
- [128] J.Corella, A.Sanz. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers:A pseudo-rigorous model for stationary state[J]. Fuel Processing Technology, 2005, 86(9): 1021-1053
- [129] S.S.Sadaka, A.E.Ghaly, M.A.Sababah. Two-phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors: Part111-model validation[J]. Biomass and Bioenergy, 2002, 22(6): 479-487
- [130] 周密. 生物质在流化床气化炉内定向转化过程的模型模拟研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2006
- [131] 王益群. 生物质在流化床中热解过程的动力学数值模拟[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2008
- [132] 王小芳, 金保升, 钟文琪. 基于欧拉多相流模型的流化床煤气化过程三维数值模拟[J]. 东南大学学报(自然科学版), 2008, 38(3): 454-460
- [133] Benny Gøbel, Ulrik Henriksen, Torben Kvist Jensen, et al. The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(10): 2043-2052
- [134] D.L.Giltrap, R.McKibbin, G.R.G. Barnes. A steady state model of gas-char reactions in a downdraft biomass gasifier[J]. Solar Energy, 2003, 74(1): 85- 91
- [135] B V Babu, P N Sheth. Modeling and simulation of reduction zone of downdraft biomass gasifier[J]. Energy Conversion and Management, 2006, 47(15-16): 2602-2611
- [136] Ningbo Gao, Aimin Li. Modeling and simulation of combined pyrolysis and reduction zone for a downdraft biomass gasifier[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(12): 3483-3490
- [137] T. H. Jayah, Lu Aye, R. J. Fuller, et al. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying[J]. Biomass and Bioenergy, 2003, 25(4): 459-469
- [138] Luc Gerun, Maria Paraschiv, Răzvan Vijeju, et al. Numerical investigation of the partial oxidation in a two-stage downdraft gasifier[J]. Fuel, 2008, 87(7): 1383-1393
- [139] Colomba Di Blasi. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers[J]. Chemical

- Engineering Science, 2000, 55(15): 2931-2944
- [140] 魏敦崧, 李芳芹, 李连民. 生物质固定床气化试验研究[J]. 同济大学学报(自然科学版), 2006, 34(2): 255-259
- [141] Weihong Yang, Anna Ponzio, Carlos Lucas. Performance analysis of a fixed-bed biomass gasifier using high-temperature air[J]. Fuel Processing Technology, 2006, 87(3): 235-245
- [142] 周春梅. 生物质秸秆与残炭成型工艺及燃烧特性的试验研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2007
- [143] 许敏. 生物质热解气化特性研究与应用[D]. 天津: 天津大学, 2008
- [144] 叶贻杰. 生物质灰特性及其结渣机理的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2007
- [145] 王军. 生物质化学品[J]. 北京: 化学工业出版社, 2008
- [146] Emma Jakab, Erika Mészáros, Judit Borsa. Effect of slight chemical modification on the pyrolysis behavior of cellulose fibers[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2010, 87(1):117-123
- [147] Takashi Hosoya, Haruo Kawamoto, Shiro Saka. Pyrolysis gasification reactivities of primary tar and char fractions from cellulose and lignin as studied with a closed ampoule reactor[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2008, 83(1):71-77
- [148] Takashi Hosoya, Haruo Kawamoto, Shiro Saka. Solid/liquid- and vapor-phase interactions between cellulose- and lignin-derived pyrolysis products[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2009, 85(1-2):237-246
- [149] Dangzhen Lv, Minghou Xu, Xiaowei Liu, et al. Effect of cellulose, lignin, alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis and gasification[J]. Fuel Processing Technology, 2010, 91(8):903-909
- [150] T. Hosoya, H. Kawamoto, S. Saka. Cellulose-hemicellulose and cellulose-lignin interactions in wood pyrolysis at gasification temperature[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2007, 80(1):118-125
- [151] 万仁新. 生物质能工程[J]. 北京: 中国农业出版社, 1995
- [152] 孙立. 生物质热解制氢机理和实验研究[D]. 天津: 天津大学, 2008
- [153] 王铁柱. 生物质焦油催化裂解试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2003
- [154] 谭洪. 生物质热裂解机理试验研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2005
- [155] Thanaphuakrat, Nimit Nipattummakul, Tomoaki Namioka, et al. Characterization of tar content in the syngas produced in a downdraft type fixed bed gasification system from dried sewage sludge[J]. Fuel, 2010, 89(9):2278-2284
- [156] 李晓霞, 闫桂焕, 孙荣峰, 等. 生物质燃气高温过滤材料的研究[J]. 环境工程学报, 2008, 2(10): 1389-1392

- [157] Hyun Ju Park, Sung Hoon Park, Jung Min Sohn, et al. Steam reforming of biomass gasification tar using benzene as a model compound over various Ni supported metal oxide catalysts[J]. *Bioresource Technology*, 2010, 101(1): S101-S103
- [158] Baofeng Zhao, Xiaodong Zhang, Lei Chen, et al. Steam reforming of toluene as model compound of biomass pyrolysis tar for hydrogen[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(1):140-144
- [159] Dariusz Swierczynski, Claire Courson, Alain Kiennemann. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2008, 47(3):508-513
- [160] Lopamudra Devi, Krzysztof J. Ptasinski, Frans J.J.G. Janssen. Pretreated olivine as tar removal catalyst for biomass gasifiers: investigation using naphthalene as model biomass tar[J]. *Fuel Processing Technology*, 2005, 86(6):707-730
- [161] Hiroyuki Noichi, Azhar Uddin, Eiji Sasaoka. Steam reforming of naphthalene as model biomass tar over iron–aluminum and iron–zirconium oxide catalysts[J]. *Fuel Processing Technology*, 2010, 91(11):1609-1616
- [162] Jun Yang, Xueguang Wang, Lin Li, et al. Catalytic conversion of tar from hot coke oven gas using 1-methylnaphthalene as a tar model compound[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 96(1-2):232-237
- [163] Francisco V. Tinaut, Andrés Melgar, Juan F. Pérez, et al. Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. An experimental and modelling study[J]. *Fuel Processing Technology*, 2008, 89(11):1076-1089
- [164] Baofeng Zhao, Li Sun, Xiaodong Zhang, et al. Thermodynamic Equilibrium analysis of Rice Husk Pyrolysis[C]. *Proceedings of ASME Turbo Expo 2008, Berlin, Germany*
- [165] http://my.fit.edu/itresources/manuals/fluent6.3/help/html/ug/main_pre.htm
- [166] 于勇, 张俊明, 姜连田. *Fluent 入门与进阶教程*[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2008
- [167] Donghoon Shin, Sangmin Choi. The combustion of simulated waste particles in a fixed bed[J]. *Combustion and Flame*, 2000, 121(1-2):167-180
- [168] Yi Su, Yonghao Luo, Yi Chen, et al. Experimental and numerical investigation of tar destruction under partial oxidation environment[J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92(8):1513-1524
- [169] 宋世谟, 庄公惠, 王正烈. *物理化学 (第三版) 上册*[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000
- [170] 沈维道, 蒋智敏, 童均耕. *工程热力学 (第三版)* [M]. 北京: 高等教育出版社, 2000
- [171] Sharma A K. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass)

参考文献

- gasifier[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49(4): 832~842.
- [172] 蒋绍坚, 赵颖, 林竹, 等. 高温空气气化数学模型的建立与分析[J]. *太阳能学报*, 2006, 27(10):1058~1062
- [173] 李绍芬. 反应工程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003
- [174] Senelwa K. The air gasification of woody biomass from short rotation forests[D]. Palmerston North: Massey University, 1997

致 谢

本文是在导师孙奉仲教授悉心指导下完成的。导师传授给我的不仅是知识和技能，同时他深邃的学术造诣、严谨的治学态度、活跃的学术思想、无私的敬业精神更是深深地感染着我，激励着我不断前进，使我受益终生。在此论文完成之际，谨向导师孙奉仲教授表示衷心的感谢和崇高的敬意。

非常感谢山东省科学院能源研究所领导们的大力支持，给我提供机会使我能够得以实现读博的愿望，特别感谢许敏副所长在我博士课题选题、研究及编写过程中给予的指导和帮助，感谢孙立调研员、孙荣峰主任在我读博期间工作、学习中给予的支持、指导和帮助，感谢张晓东副所长在博士论文撰写过程中给予的指导，感谢姜建国、张卫杰、关海滨、李晓霞、肖琦、王凯、初雷哲、管宁、王建梅等同事的帮助，感谢山东省科学院能源研究所的同事们一直以来对我的关心和帮助。

感谢山东大学能动学院赵元宾老师、牟纳斯师妹在论文方面给予的帮助，感谢史月涛副教授、高明老师在我博士学习期间给予的关心和帮助，感谢陆万鹏、陈友良、程岫、范军、李飞、陈宝奎、宁玉琴、张磊、苏超、宫婷婷、闫东、邹欢等全体师兄师弟师妹们的支持和帮助，感谢能动学院一直关心我、支持我的老师们。

感谢丈夫姚东辉、父母、姐姐、女儿的理解和大力支持，是你们给了我很多动力，给我提供了很多时间，让我有决心和毅力去克服困难、攻读博士学位，早日完成这一心愿。

最后，再一次向支持我、帮助我、关心我的老师、领导、同事、同学、朋友、家人表示衷心的感谢和祝福！

攻读博士学位期间主要成果

一、论文

- 1、玉米秸和稻壳热解产物的分布规律. 燃烧科学与技术, 2010, 16 (4): 358-362. (EI: 20103713232097). 第一位
- 2、生物质气化过程的热力学模型研究. 农业机械学报, 2010, 41 (9): 85-89. (EI: 20104113293599). 第一位
- 3、Experimental research on pyrolysis process about corn stalk and rice husks. Proceeding of ASME Turbo Expo 2008: Power for Land, Sea and Air. Berlin, Germany. (EI:20093812311609).第一位
- 4、生物质基燃气发电项目的研究与应用. 农机化研究, 2011, 33 (7): 217-221. (中文核心). 第一位
- 5、生物质气化的分布式冷热电联供系统研究. 农业机械学报, 2010, 41 (11): 98-104. (EI: 20105213523698). 第三位

二、获奖及参与的主要研究项目

- 1、山东省科技攻关计划重大科技专项: 生物质气化联合发电技术与装备研究 (2005GG1107002);
- 2、山东省自主创新重大科技专项: 500kW 生物质气化发电技术与装备研究 (2006GG1107010)
- 3、国家高技术研究发展计划 (863 计划): 生物质与太阳能互补的分布式供能系统研究与示范 (2009AA05Z214)
- 4、“十一五”国家科技支撑计划重大项目“农林剩余物制备生物燃气关键技术研究”之子课题“高温生物燃气粉尘过滤净化技术”(2006BAD07A0302)
- 5、参与编写《生物质发电产业化技术》(化学工业出版社, 2011)

1 8

ENGLISH DISSERTATION

Paper I: Experimental Research on Pyrolysis Process about Corn Stalk and Rice Husks

Abstract: Pyrolysis is one of the most promising conversion routes for biomass utilization, wherein biomass can be converted to solids, liquids and permanent gases, which are all used as a fuel. Researchers have proved that non-condensable gases can be translated into electric power by the gas turbine unites and liquid fuels can be used in vehicles after refined. In this paper, we mainly researched the distribution properties of pyrolysis products, as well as the characteristics of permanent gases under different reaction temperature and residence time. The experiments prove that the main process of prolysis is the transformation of biomass to liquid at low temperature. Along with the increase of reaction temperature, hydrocarbons further crack into small-molecule gases, so the whole reaction gradually changes into the production of permanent gases. The results show that the reaction temperature which is closely related with the compositions of permanent gases has a more important influence on the pyrolysis products than the residence time. With the increase in the reaction temperature, the volume content of H₂ rises sharply, while CO and CO₂ both decrease obviously in the volume content. Meanwhile the volume content of CH₄ increases slightly, especially when the temperature is lower than 500°C. And the highest volume content of light hydrocarbons achieves at about 500°C. As the reaction temperature changes from 400°C to 500°C, the LHV of permanent gases increases from 12.5MJ/Nm³ to 16MJ/Nm³. When the temperature exceeds 500°C, the LHV of permanent gases changes gently in a range of 16~17 MJ/Nm³.

Keywords: biomass, pyrolysis, permanent gases, reaction temperature

0 Introduction

Energy and environment are precondition of human survival and development. Nowadays the primary energies used are mostly mineral fuels, which have limited reserves and would cause serious environmental pollution. And more and more attention has been paid to discover clean and renewable resources. Biomass is a kind of important renewable energy which is friendly to the environment. Pyrolysis is one of the most potential technologies for biomass utilization. Pyrolysis products from biomass have many applications, for example, permanent gases can be used in producing electric energy by the gas turbine and liquid products can be refined into chemical products [1, 2]. In recent years, extensive researches have been carried out aiming to develop the renewable resources from biomass, especially the pyrolysis by the Pyrolysis Network (PyNe) [3]. The exploitation and utilization of biomass would push forward the improvement of energy structure and the establishment of sustainable development system.

This paper mainly focused on the pyrolysis of corn stalk and rice husks which are two sorts of typical biomass in China. The distribution properties of pyrolysis

products and the characteristics of permanent gases were investigated under different reaction temperature and residence time.

1 Biomass Characteristics

The analysis of the characteristics of biomass is significant and helpful to master pyrolysis process. Biomass, especially represented by crop wastes, consists of large number of non-homogeneous macromolecule organic compounds which are connected with various chemical bonds (such as -O-, -CH₂ etc). Biomass are various in their components and structures according to their species and growth conditions, but most of them generally contain carbon, hydrogen, oxygen and small part of nitrogen and sulfur. Normally the volatile matter in biomass is higher than that in coal. Element analysis and volatile content of several kinds of typical biomass and coals are listed in Table 1 [4]. Data in Table 1 are separately analyzed according to dry basis for biomass and dry ash-free basis for coal.

Table 1 Characteristic of Some Typical Biomass and Coal

	C, wt%	H, wt%	O, wt%	N, wt%	S, wt%	V, wt%
Corn Stalk	45.21	5.62	36.84	3.12	0.32	72.99
Rice Husks	43.93	5.35	37.90	0.52	0.07	70.29
Cotton Stalk	46.82	5.74	40.42	0.91	0.13	74.11
Blind Coal	92.2	3.1	2.8	1.4	0.5	7.06
Soft Coal	77.6	4.5	6.9	1.7	9.3	22.07
Lean Coal	82.59	4.35	5.17	1.3	5.85	13.1

Compared with coal, biomass obviously has much lower carbon content. The ratio of H to C of biomass is higher, which is favorable to produce gaseous alkyl hydrocarbons or light aryl hydrocarbons. The ratio of O to C and volatile content are also higher, which would make it easier for oxygen-containing chemical bonds (-O-) to crack into gaseous products.

2 Experiment Apparatus

Biomass pyrolysis is a complicated process which involves an indefinite number of physical and chemical reactions including crack, isomerization and polymerization of chemical bonds. Then, three main products (solids, liquids and permanent gases) are obtained under different reaction conditions [5].

In order to investigate the distribution properties of pyrolysis products and the influencing factors on them, an experimental platform was built in our lab and the system model is depicted in Fig. 1. Feedstock capacity of the system is about 10-15kg/h, and the pyrolysis furnace is made of refractory steel with a diameter of 80mm. The heat needed in the reaction is supplied by electricity.

The basic description of the experimental process is as following: Firstly, biomass is fed into the pyrolysis furnace by the feedstock vessel and moved to the furnace afterbody by the screw thruster. During this step, pyrolysis reactions take place when biomass is heated to certain temperature. Then, the pyrolysis products are delivered to the end of furnace, solid products drop into the solid-collecting vessel and liquid

condensates get into the liquid-collecting vessel after gaseous products are cooled. Finally, permanent gases are released after analyzing by the infrared gas analyzer.

When the pyrolysis reactions take place, some gaseous products are produced in the furnace, which make the system keep a micro-positive pressure so as to isolate from its outside.

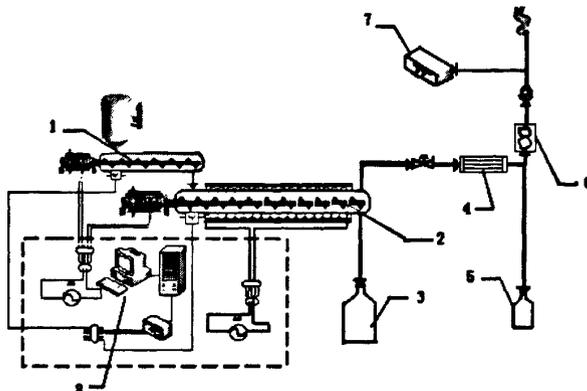


Fig.1 Model of the Experiment System

1.feedstock vessel; 2.pyrolysis furnace; 3.solid-collecting vessel; 4.condenser;
5.liquid-collecting vessel; 6.flowmeter; 7.infrared gas analyzer; 8. data acquisition system

3 Distribution Properties of Pyrolysis Products

It is well known that biomass can be translated into solids, liquids and permanent gases by pyrolysis. Different yields of pyrolysis products would be obtained under different reaction conditions. In our experiments, characteristics of used materials are shown in Table 1, whose humidity is about 10-12%.

3.1 Solid Products

Biomass would be pyrolyzed completely with the volatile matter released when the temperature is higher than 800°C. The mass ratio of solid products can be used to evaluate the deepness of pyrolysis reactions to some extent, for there is always parts of hydrocarbons remained in the solid products at the different temperature [6]. The mass ratio of solid products about corn stalk and rice husks is shown in Fig.2, where τ represents residence time.

We can see from Fig.2 that the yield of solid products evidently decreased with the increase of the temperature. The mass ratio of solid products was above 40% at 400°C, while a big decrease down to 20% (corn stalk) and 30% (rice husks) happened at 800°C. It is obvious that the reaction temperature has a remarkable effect on the yield of solid products. Most large-molecule hydrocarbons would stay in the charcoal at the low temperature, and would crack into gaseous matter at the high temperature. That means the higher temperature is, the more completely pyrolysis reaction will carry out, and then the less solid products will be produced. The conclusion fits well with reference literature [6, 7].

Additionally, the mass ratios of solid products did not show much difference with the same reaction temperature and different residence time, which reveals that the

residence time had a small effect on the yield of solid products. Based on lots of experiments we found that main weight-loss process finished in 1-3 minutes above 400°C, and then residual volatiles were gradually released.

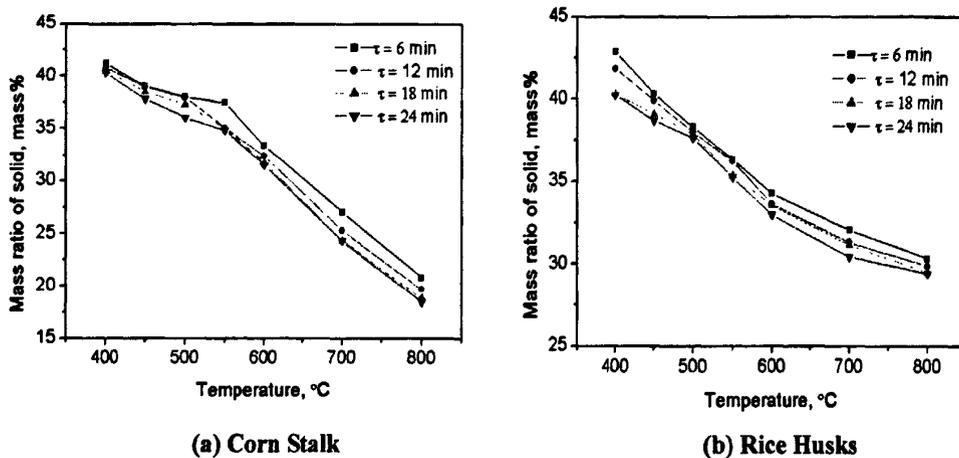


Fig.2 Mass Ratio of the Solid Products

3.2 Liquid Products

Water and tar are the two main liquid products in the process of pyrolysis. Water comes from the moisture in biomass and the reaction of hydrogen and oxygen. However, the yield and component of tar are very complex, which are related with biomass characters (such as size, water content etc), pyrolysis conditions (e.g. temperature, time, pressure), and reactor type. The mass ratio of liquid products is listed in Fig. 3.

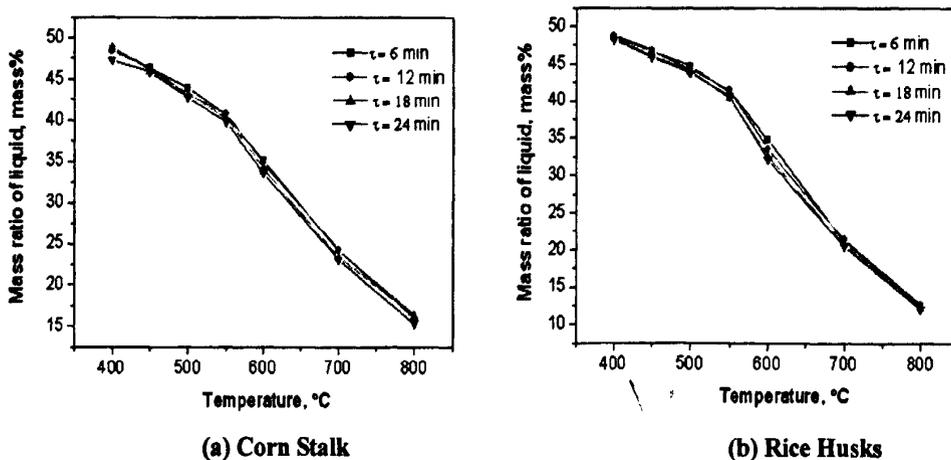


Fig.3 Mass Ratio of the Liquid Products

The curves in Fig.3 showed almost the same tendency with the solid mass ratio, because the higher reaction temperature is beneficial to a deep-pyrolysis reaction which would further convert the large-molecule hydrocarbons into gaseous matter with a few amount of liquids and solids left. The mass ratio of liquid products was nearly 50% at 400°C, while it was only more than 10% at 800°C.

The color of liquid products was comparatively light and only a small quantity of

dope deposited at the bottom of vessel in the low temperature, which means there was a significant amount of water in it. As the temperature rose, the color gradually became dark, and finally turned into puce, meanwhile the liquids became much thicker. That is because carbonhydrates firstly has the dehydration reaction under the low temperature. With the increase in the temperature, the pyrolysis reactions go further, and some hydrocarbons, like benzene, hydroxybenzene and naphthalene etc, crack into small-molecular permanent gases, meanwhile produced steam reacts with char and hydrocarbon etc. Finally the liquid products contain less and less water. The two phenomena explain why liquid products diminish with the increase of reaction temperature [8].

3.3 Permanent Gases

Permanent gases can be obtained after gaseous products are cooled, which is a kind of syngas mostly including H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , light hydrocarbons with a number of carbon atomicity less than four.

Because the reaction temperature has a more important effect on the yield of pyrolysis products than the residence time, only the effects of different reaction temperature on the yield of permanent gases from corn stalk and rice husks were studied in this paper, and the results are showed in Fig. 4.

We can find based on Fig.4 that the yield of the permanent gases increased sharply with the increase of the temperature. The mass ratio of them was less than 10% at 400 °C , while exceeded 50% at 800°C. The reason for this is that heavy hydrocarbons gradually crack into small-molecule gases along with the growing of temperature. So it is more favorable to produce the permanent gases at high temperature.

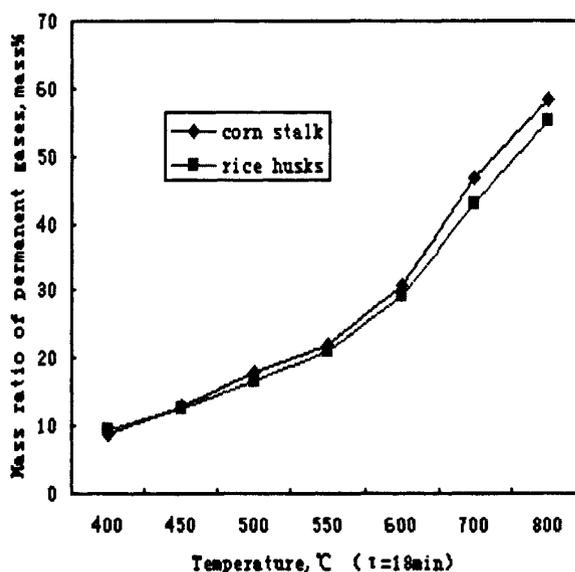


Fig.4 Mass Ratio of the Permanent Gases

4 Characteristics of Permanent Gases

The volume contents of the main components of permanent gases including H_2 , CO , CO_2 and CH_4 , were analyzed by on-line infrared gas analyzer. In addition, the non-condensable gases also contained a small quantity of light hydrocarbon, namely C_mH_n , mainly consisting of C_2H_4 , C_2H_6 , C_3+ etc. Sum of volume contents about C_mH_n were calculated by gas chromatography.

4.1 Contents of Gas Components

The volume contents of permanent gases components at different reaction temperature and residence time are showed in Fig. 5 and Fig. 6 respectively, where T represents reaction temperature.

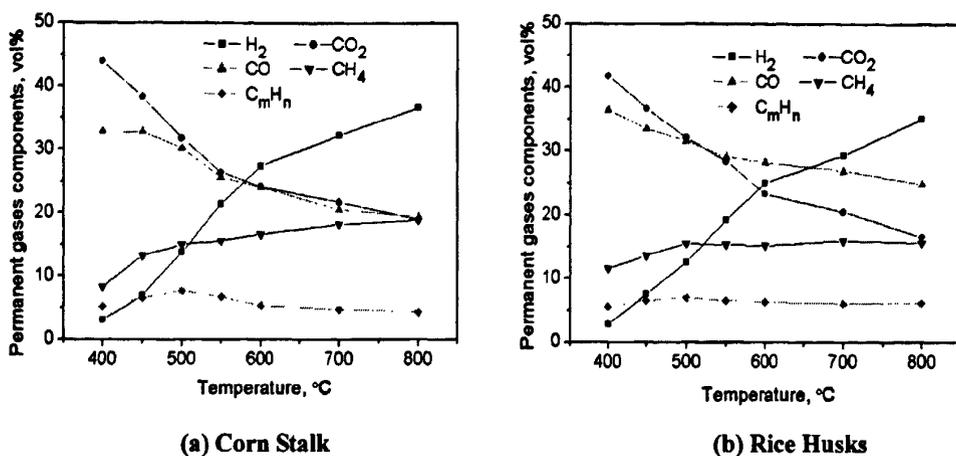


Fig.5 Volume Contents of the Permanent Gases Components at Different Reaction Temperature ($\tau=18\text{min}$)

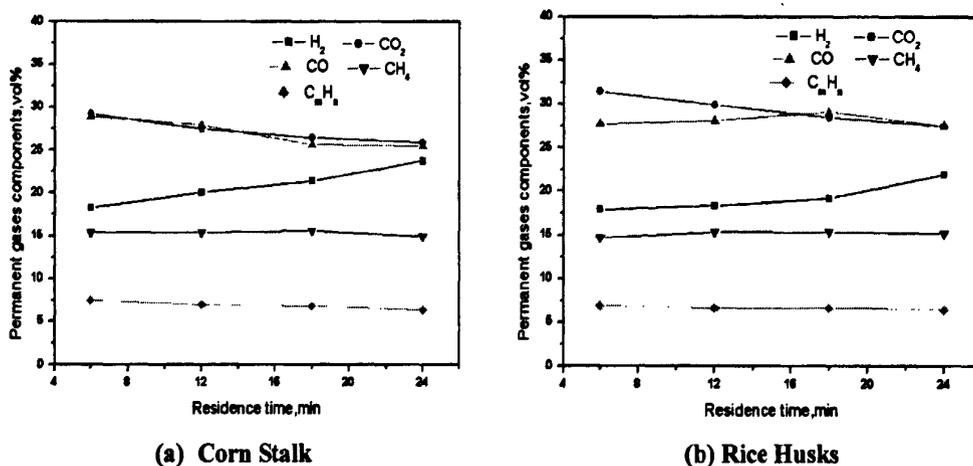


Fig.6 Volume Contents of the Permanent Gases Components at Different Residence Time ($T=550^\circ\text{C}$)

We can see from the curves in Fig.5 that the volume content of H_2 was only about 3% at 400°C and rose to about 35% at 800°C . However, the contents of CO and CO_2 had the opposite tendency compared with H_2 . The volume content of CO_2 declined from 43% (at 400°C) to 20% (at 800°C), and the value of CO dropped from above 30% (at 400°C) to 20% (at 800°C). The volume content of CH_4 increased slightly with the increase of the temperature, especially before 500°C . And the highest content of light hydrocarbons was achieved at about 500°C .

So we can conclude that the reaction temperature has a remarkable influence on the volume contents of permanent gases components, especially for H_2 , CO and CO_2 . With the growing of the temperature, the content of H_2 rose sharply, but the contents of CO and CO_2 both declined obviously. The phenomena are similar to reference literature [9].

The curves of permanent gases components in Fig.6 changed gently with

different residence time, especially CH₄ and C_mH_n, which means that residence time only has a trivial effect on the yield of permanent gases components compared with reaction temperature.

When the reaction temperature rises, hydrogen element in the carbohydrates is cracked into independent hydrogen, which makes the yield of H₂ increase sharply.

Biomass has lots of oxygen-containing groups, such as carbonyl, carboxyl and hydroxide etc, which would crack into small-molecular gases along with the temperature increasing. Carboxyl-containing groups change into CO₂, carbonyl groups turn into CO and hydroxide groups become into H₂O, meanwhile they would further react with carbon or steam, which reduce the density of CO and CO₂. Therefore, the higher the reaction temperature is, the smaller the yields of CO and CO₂ are.

CH₄ mainly comes from demethylating reaction during the low temperature, rupturing reaction of ether bonds in the high temperature and further cracking of volatile pyrolysis products. Under the condition of high temperature, C₂H₄ and C₂H₆ would break into H₂ and CH₄, at the same time CH₄ would crack into H₂ and C. So the content of CH₄ in the figures is the outcome of comprehensive reactions.

Balance mechanism of light hydrocarbons is similar to that of CH₄.

4.2 Low Heat Value of Permanent Gases

Low heat value (LHV) of combustible gases can be calculated in terms of the following formula:

$$Q_g = \sum C_i Q_i / 100 \tag{1}$$

Where Q_g is the LHV of combustible gases in MJ/Nm³, Q_i is the LHV of combustible gas i in MJ/Nm³, C_i is the volume percent of combustible gas i.

The LHV of permanent gases from corn stalk and rice husks under different reaction conditions is showed in Fig. 7.

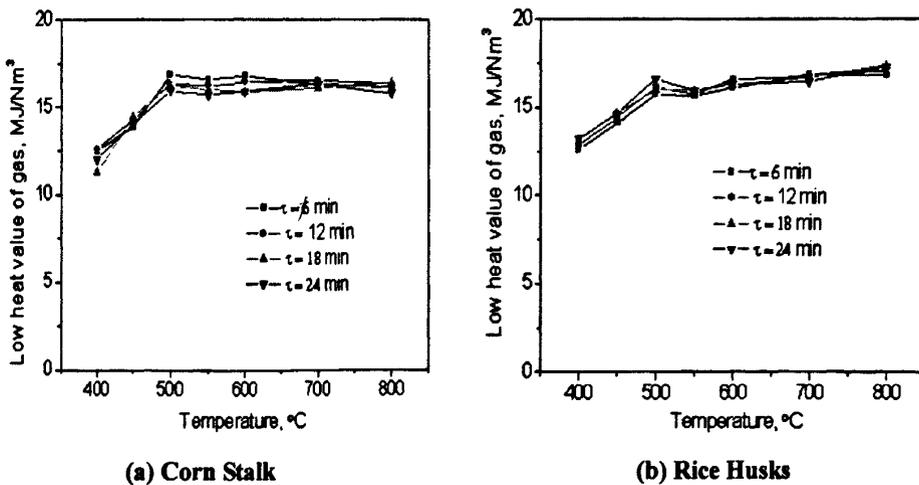


Fig.7 Low Heat Value Of the Permanent Gases

We can see from Fig. 7 that when the reaction temperature changed from 400°C

to 500°C, the LHV of permanent gases increased from 12.5MJ/Nm³ to 16MJ/Nm³. While the temperature was above 500°C, the LHV of permanent gases changed gently in the range of 16~17 MJ/Nm³. The distances among the curves of different residence time were all very small, which explains the residence time has a little influence on the LHV of permanent gases.

Biomass can be gasified by means of different gasification media. Air gasification produces a low heating-value gas (LHV 5-6MJ/Nm³), for nitrogen from air transfer into the gas. Oxygen gasification produces a medium heating-value gases (LHV 10-12MJ/Nm³), because the reaction of oxygen and char produces lots of carbon dioxide [10]. However there is no gasification agent during the pyrolysis process, so the pyrolysis syngas generally contains less number of O₂ and N₂, whose LHV is higher even than oxygen gasification.

The pyrolysis syngas has some disadvantages. It is well-known that there are not combustion reactions in the pyrolysis process, especially on the condition of high temperature (about 1000°C), so a greater quantity of tar has been contained in pyrolysis products. It is reported that the tar content in pyrolysis syngas is about 60g/Nm³ at 850°C [11]. However, the tar content of gasification gas in CFB is only above 10g/Nm³. The lower the reaction temperature is, the higher the tar content is.

5 Conclusion

The experimental results clearly demonstrate that the reaction temperature has a more important influence on the pyrolysis products than the residence time. The high temperature helps macromolecule compounds crack into small-molecule gaseous products, so the higher the temperature is, the less the yields of solids and liquids are, while the higher the proportion of permanent gases is. When the temperature reached 800°C, the mass ratio of permanent gases was above 55%.

The reaction temperature is closely related with the compositions of permanent gases. With the growing of the temperature, the volume content of H₂ rises sharply, but the values of CO and CO₂ both decrease obviously. While the content of CH₄ increases slightly, especially when the temperature is lower than 500°C. And the highest volume content of light hydrocarbons is achieved at about 500°C.

As the reaction temperature changes from 400°C to 500°C, the LHV of permanent gases increases from 12.5MJ/Nm³ to 16MJ/Nm³. When the reaction temperature exceeds 500°C, the LHV of permanent gases changes gently in a range of 16~17 MJ/Nm³.

References

- [1] S N Barker, 1996, Gasification and pyrolysis-routes to competitive electricity production from biomass in the UK, *Energy Convers*, Vol.37, pp.861-866
- [2] Zhu X.F., Zheng J.L., Guo Q.X., Zhu Q.S., 2005, Property, up-grading and utilization of bio-oil from biomass, *Engineering Science*, Vol.7, pp.83-88
- [3] Nakorn W., Taro S., Wiwut T., 2007, Pyrolysis behaviors of rice straw, rice husk, and corncob by TG-MS technique, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, Vol.78, pp.265-271

- [4] Guo Y.H., Sun B.M., Liu H.B., 2005, Discussion of the relationship between ultimate analysis and proximate analysis for the coal, *Modern Electric Power*, Vol. 22, pp.55-57
- [5] Yuan Z.H., Wu C.Z., Ma L.L., 2005, Principle and Technology of Biomass Utilization, Chemistry Industry Press, Beijing, pp.289-293
- [6] Sun L., Xu M., Sun R.F. 2004, Indirectly heated pyrolysis for selected biomass materials, *Proceedings of the ASME Turbo Expo 2004*, Vienna, Austria, Vol.7, pp.179-183
- [7] A.A. Boateng, H.G. Jung, P.R. Adler, 2006, Pyrolysis of energy crops including alfalfa stems, reed canarygrass, and eastern gamagrass, *Fuel*, Vol.85, pp.2450-2457
- [8] Su Q., Xiao B., Wang Y.Y., 2007, Study on the effects of operating conditions on cellulosic-biomass pyrolysis, *Energy Research and Information*, Vol.23, pp.11-15
- [9] Cao Q., Bao W.R., Lv Y.K., Xie K.C., 2004, Pyrolysis and reaction mechanism analysis of corncob, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, Vol.32, pp.557-562
- [10] Madhukar R. Mahishi, D.Y. Goswami, 2007, Thermodynamic optimization of biomass gasifier for hydrogen production, *International Journal of Hydrogen Energy*
- [11] Zhang X.D., Zhou J.S., Luo Z.Y., 2003, Influence of Pyrolysis Parameters on Tar Content in the Gas, *Journal of Combustion Science and Technology*, Vol.9, pp.329-334

Paper II: Research on Thermodynamic Model of Biomass Gasification Process

Abstract: Considering carbon partial conversion and heat loss of the system, a thermodynamic model of biomass gasification was established based on mass balance, energy balance and chemical equilibrium, which was solved with Newton-Raphson method. The model is validated by comparison with the literature data. The effects of air preheat temperature, moisture content, equivalence ratio (ER) on gasification performance were analyzed. The detailed process of modeling and the calculating results are much valuable for the development of the biomass gasification.

Keywords: biomass, gasification, thermodynamics, equilibrium model

0 Introduction

The reaction mechanism of biomass gasification was very complicated, which included same-phase reactions and multiphase reactions, and it concerned many subjects such as thermodynamics, hydromechanics, heat and mass transfer, chemical kinetics, and so on. Hence, it is quite difficult to found mathematical models which could accurately describe the whole gasification process [1]. According to the difference of emphasis, the mathematical models could be divided into classes for thermodynamic model and dynamic model.

Dynamic model considering kinetic characteristic and hydromechanics characteristics was more close to practical process, however, there were no acknowledged models, because many intermediate product construction and reaction mechanism were uncertain [2-4]. Thermodynamic model also called zero dimensional equations, for which the whole process was posed as blackbox. The same-phase reactions and multiphase reactions of gasification process were assumed to reach balance when the gas left the gasifier. However, in fact, some reactions were difficult to reach balance. As a result, there were large deviation between calculated values and experimental values [5-7]. Li et al put forward a kind of biomass gasification model for circulating fluid bed, which was based on pure balance models, and the unbalance equivalence factor was led in the model for the incomplete conversion of carbon [8]. Jarunghammachote et al corrected the equilibrium constant of methanation reaction, for which the effect of carbon activity on reaction was considered [9]. As a result, the production of methane could be predicted well. However, in the paper, the carbon of biomass was assumed to transform into fuel gas completely, and the system heat loss was not concerned. Based on literature [9], Liao Qiang et al researched the temperature effect of the air on gasification process, but which concerned carbon partial conversion and system heat loss.

In this paper, a kind of mathematical model was founded on the basis of thermochemical equilibrium mechanism, for which the effect of heat loss and incomplete conversion of carbon was concerned. The influence of preheat temperature, moisture content and equilibrium ratio on gasification identify parameters was

considered.

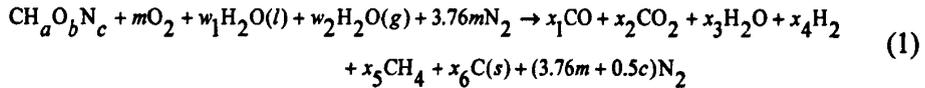
1 Assumption in the model

Assumed conditions of the model were shown as follows:

① Because the sulfur content of biomass was low, the biomass was assumed to be composed by the elements of C, H, O, N; ② The reactions carried on under one normal atmosphere; ③ The temperature, pressure and component was uniform in the gasifier; ④ The volume of air composition was of 21% O₂ and 79% N₂; ⑤ The fuel gas was composed by CO, CO₂, H₂, CH₄, H₂O and N₂, under ideal condition.

2 Foundation of the mathematical model

When the gasification media was air and steam, the total chemical equation of biomass gasification was:



Where CH_aO_bN_c expressed the biomass molecular formula for dry basis; x_i (i = 1, 2, ..., 6) expressed the mole number of different reaction products for per mole dry basis biomass; m expressed the mole number of oxygen needed by the gasification for per mole dry basis biomass; w₁ expressed the mole number of water needed by the gasification for per mole dry basis biomass; w₂ expressed the mole number of steam needed by the gasification for per mole dry basis biomass.

2.1 Material balance

The carbon, hydrogen and oxygen equilibrium equation could be obtained from formula 1.

$$\text{Carbon balance } x_1 + x_2 + x_5 + x_6 = 1 \quad (2)$$

$$\text{Hydrogen balance } 2x_3 + 2x_4 + 4x_5 = a + 2w_1 + 2w_2 \quad (3)$$

$$\text{Oxygen balance } x_1 + 2x_2 + x_3 = b + 2m + w_1 + w_2 \quad (4)$$

2.2 Energy balance

The reactants inputting into the gasifier included biomass, air and steam, and the products outputting from the gasifier consisted gases and residual carbon. Formula 5 could be obtained by the energy balance principle for inputting and outputting materials.

$$\sum_P n_{iP} (\Delta H_{fp}^0 + H_{m,T_2} - H_{m,298}) = \eta_T [\sum_R n_{iR} (\Delta H_{f,R}^0 + H_{m,T_1} - H_{m,298})] \quad (5)$$

Where n_i expressed the mole number of component i , mol; ΔH_f^0 expressed standard molar formation enthalpy, J/mol; $H_{m,T}$ expressed sensible enthalpy, J/mol; T_1 expressed the temperature of reactants, K; T_2 expressed the temperature of productions, K; η_T expressed thermal efficiency, %; the subscript of P, R separately expressed reactants and productions.

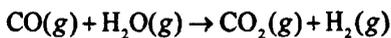
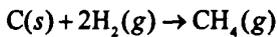
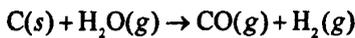
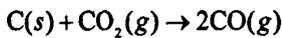
The calculation formula of sensible enthalpy variation was follows:

$$H_{m,T} - H_{m,298} = \int_{298}^T C_p dT = \int_{298}^T (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT \quad (6)$$

Where C_p expressed specific heat at constant pressure, J/mol·k; a_0 , a_1 , a_2 expressed constants, which could be acquired form literature [11].

2.2 Chemical reaction equilibrium

No matter what kind of gasifier equipment, the process of biomass gasification could be divided into four steps as following: dryness, pyrolyzation, combustion, and reduction. Comparing with reduction, the combustion reaction ($C + O_2 \rightarrow CO_2$) carried on so quickly. As a result, the key roles which play on the final fuel gas composition were the several reduction reactions [7, 10, 12, 13]. Considering the main fuel gas composition from the experimental result, boudouard reaction, water-gas reaction, methanation reaction and water-gas shift reaction were utilized in the paper as the base of chemical equilibrium calculation, and the equilibrium constants separately were K_{p1} , K_{p2} , K_{p3} , K_{p4} .



According to the relation between equilibrium constant and gas mole number, the formulas were transformed, and showing as following:

$$K_{p1} \cdot x_2 \cdot x_4 = K_{p2} \cdot x_1 \cdot x_3 \quad (7)$$

$$K_{p2} \cdot K_{p3} \cdot x_4 \cdot x_3 = x_1 \cdot x_5 \quad (8)$$

$$K_{P4} \cdot x_1 \cdot x_3 = x_2 \cdot x_4 \quad (9)$$

Only two of the formulas were independent, and the first two formulas were chosen in this paper.

For the certain reaction, equilibrium constant was the function of temperature, and was written as follows:

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{\Delta b}{2R} T + \frac{\Delta c}{6R} T^2 + I$$

The literature [11] could be referenced for the calculation process of equilibrium constant. In the above reactions, the curves of equilibrium constant changing by temperature were shown in Fig.1.

There were six equations and six unknowns from formula (2) to formula (5), formula (7) and formula (8), which formed a set of nonlinearity equations of thermodynamic model for the biomass gasification process.

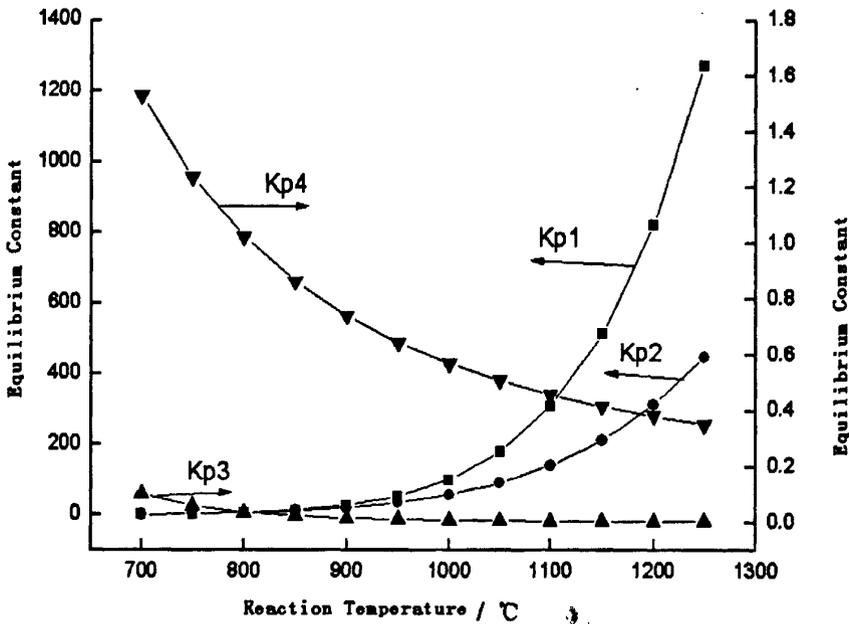


Fig.1 Relationship between equilibrium constant and reaction temperature

3 Characteristic data

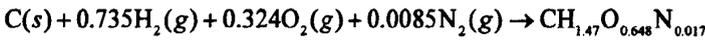
Characteristic data of O₂, H₂O, N₂, CO, CO₂, H₂, CH₄ could be searched in reference [11].

The characteristic data of carbon could be searched in reference [3] and [16].

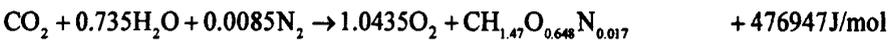
$$\Delta H_{f, char}^0 = 0$$

$$C_{p, char} = (0.36T + 1390) \text{J}/(\text{kg.K}) = (16.68 + 4.32 * 10^{-3} * T) \text{J}/(\text{mol.K})$$

Except for the elemental analysis data, the standard formation enthalpy also was indispensable for biomass. According to the definition of standard enthalpy, which was the enthalpy variation for per mol compound formation by simple substance under normal state [13], the formula could be obtained. To the cotton stalk, for example, the molecular formula was $\text{CH}_{1.47}\text{O}_{0.648}\text{N}_{0.017}$ according to the elemental analysis, which could be formed by four kinds of simple substances that were C, H_2 , O_2 , N_2 , and the formula shown as flowing:



However, in fact, the above reaction could not happen, $\text{CH}_{1.47}\text{O}_{0.648}\text{N}_{0.017}$ may be obtained by the following reactions:



After computation the standard formation enthalpy of cotton stalk was -94300.7J/mol .

4 Solution and validation of mathematical models

In this paper, Newton-Raphson method was adopted in the solving of equations, and the software Matlab 7.0 was utilized to write mathematical computation program package. The known parameters should be input into the models such as molecular formula of biomass, standard formation enthalpy, moisture content w_1 , oxygen mole m , steam mole w_2 , system thermal efficiency η_r , the material temperature inputting gasifier, and the material temperature outputting gasifier. The output parameters from the models were mainly mole numbers of different gases and the residual carbon.

In order to validate the exactitude of the model, the calculation results of the models were compared with the data of literatures in table 1.

In the Tab.1, the comparison between calculation results and literature data was shown, which were basically uniform. Because the effect of tar and other C_xH_y in the fuel gas could not be considered in the models, the calculation results and the experiment value could not be in good accord.

Tab.1 Comparison of the calculated results by model with literature data

	Reaction Temperature 800℃		Reaction Temperature 955℃	
	Model Result	Data of Literature [13]	Model	Data of Literature [17]
CO	29.29%	28.45%	24.79%	24.62%
CO ₂	6.81%	6.25%	9.53%	9.71%
H ₂	21.87%	20.87%	14.13%	13.16%
CH ₄	0.71%	0.85%	3.43%	3.22%
N ₂	41.32%	43.01%	48.12%	51.20%

5 Results and analysis

During the process of biomass gasification, the factors such as air preheat temperature, moisture content of material, equilibrium ratio et al played an important role on gasification indicators. In the paper, sawdust was used as raw material, and influence rule of above factors on gasification performance was reasearched by the model. The molecular formula of sawdust was $\text{CH}_{1.44}\text{O}_{0.66}$, with the high heat value of 449 568 J/mol, and the standard formation enthalpy was -118 050 J/mol.

5.1 Influence of air preheat temperature

The influence of air preheat temperature, was shown in Fig.2 under the condition of reaction temperaute 900℃ and air equivalent ratio 0.25.

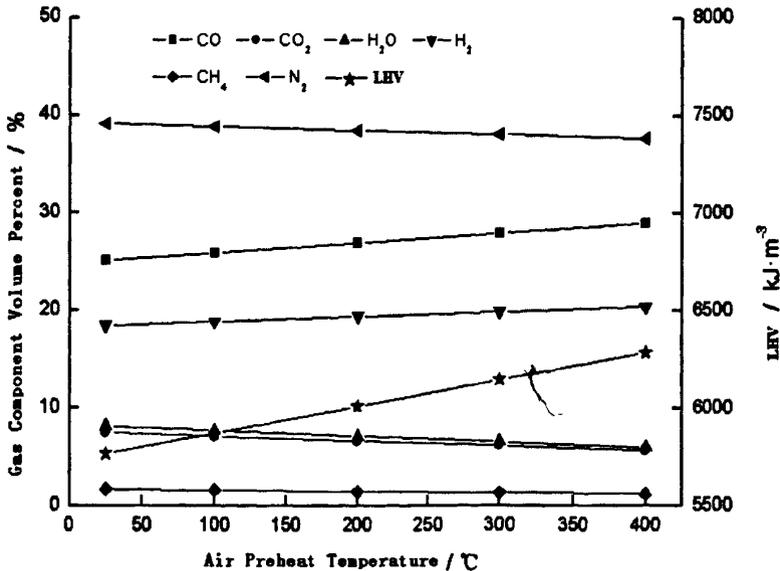


Fig 2 Effect of air preheat temperature on gas component

From Fig.2, the volume content of CO and H₂ increased separately 3.8% and 1.98%, when the air temperature rose from 25℃ to 400℃, And the volume content of

CO₂, H₂O, CH₄ and N₂ decreased a little. The heat value of fuel gas increased obviously, which showed that the gasification efficiency increased. Because the air preheat temperature increased, the heat quantity inputting into the furnace added, which was in favor of endothermic reaction.

5.2 The effect of moisture content

The effect of moisture content in material was shown in Fig.3 with the reaction temperature 900°C and air equivalent ratio 0.25.

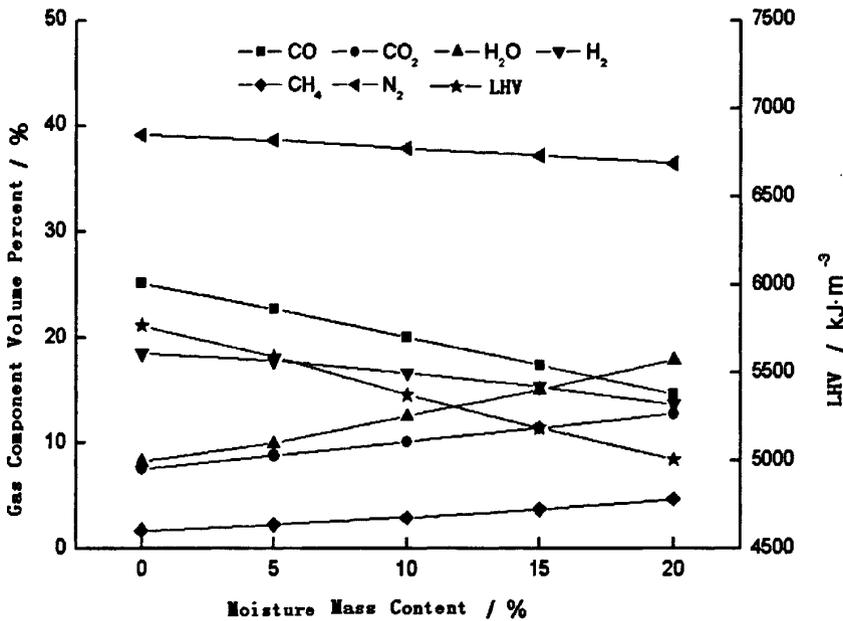


Fig 3 Effect of moisture content on gas component

From Fig.3, the volume content of CO decreased from 25.14% to 14.58%, when the moisture content of materials increased from 0% to 20%, and the volume content of CO₂, H₂O, CH₄ increased obviously, while the volume content of N₂ decreased a little. The heat value of fuel gas decreased a little. Because the latent heat of vaporization for water was large, the rise of water content meant that the heat drawn by the gasification reaction increased, which lead that the temperature in the furnace decreased. As the result, it made against for the production of CO and H₂, while it was in favor of CH₄ and CO₂.

5.3 The effect of air equivalent ratio

The influence of air equivalent ratio was shown in Fig. 4 under the condition of environment air gasification and reaction temperature 900°C.

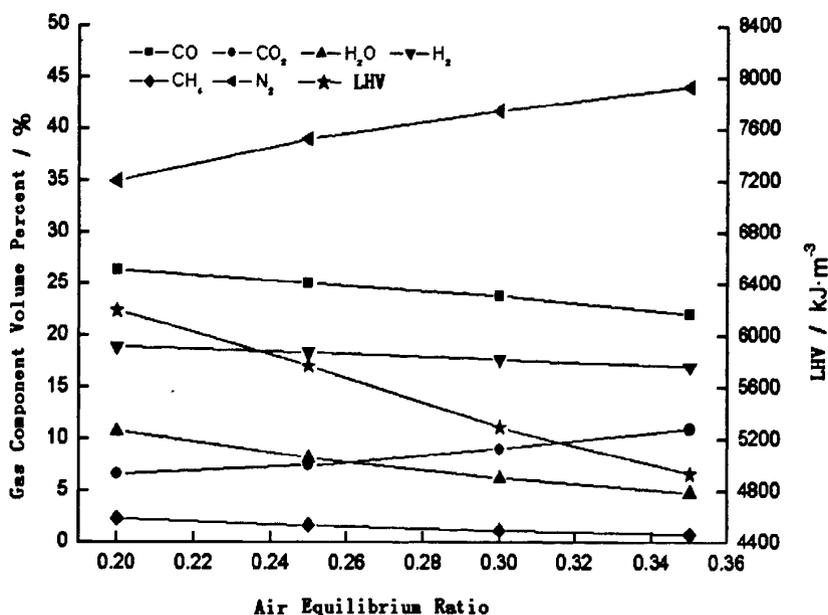


Fig 4 Effect of air equivalence ratio on gas component

We can see From Fig.4, when the air equivalent ratio increased from 0.2 to 0.35, the volume content of CO_2 and N_2 increased; the volume content of CO , H_2O , CH_4 decreased; the volume content of H_2 changed a little. Because by the increase of air equivalent ratio, the combustion reaction finished sufficiently, and more CO_2 was produced. The proportion of CO_2 changed to CO determined by the reaction temperature of reducing zone. At the same temperature, the larger the air equivalent ratio, the more the volume content of CO_2 was. In addition, by the air equivalent ratio rose, more volume of N_2 was brought in, and the number of N_2 added.

6 Conclusion

In this paper, thermodynamic model for biomass gasification process was founded base on mass balance, energy balance and chemical reaction equilibrium, which considered several factors such as system heat loss, carbon incomplete conversion and so on. The model was solved in use of Newton-Raphson method. By comparasion with literature data, the validity of model was proved. Finally, the influence of air preheat temperature, moisture content, and air equivalent ratio on gasification indicators was analyzed.

References

- [1] Zhou Mi. Theory and computation on the optimal gasification of biomass in the fluidized bed gasifier[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2006
- [2] Fiaschi D, Michelini M. A two-phase one-dimensional biomass gasification kinetics model[J].

Biomass and Bioenergy, 2001, 21(2): 121~132

[3] Tinaut F V, Melgar A, Pérez J F, et al. Effect of biomass particle size and air superficial velocity on the gasification process in a downdraft fixed bed gasifier. an experimental and modelling study[J]. Fuel Processing Technology, 2008, 89(11): 1076~089

[4] Gøbel B, Henriksen U, Jensen T K, et al. The development of a computer model for a fixed bed gasifier and its use for optimization and control[J]. Bioresource Technology, 2007, 98(10): 2043~2052

[5] Schuster G, Löffler G, Weig K, et al. Biomass steam gasification-an extensive parametric modeling study[J]. Bioresource Technology, 2001, 77(1): 71~79

[6] Melgar A, Pérez J F, Laget H, et al. Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process[J]. Energy Conversion and Management, 2007, 48(1): 59~67

[7] Jiang Shaojian, Zhao Ying, Lin Zhu, et al. Establishment and analysis on mathematical model for high temperature air gasification[J]. Acta Energiæ Solaris Sinica. 2006, 27(10): 1058~1062 (in Chinese)

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

[9] Jarunghammachote S, Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier[J]. Energy, 2007, 32(9):1660~1669

[10] Liao Qiang, Zhu Yue-zhao, Liao Chuan-hua, et al. Equilibrium model study on biomass gasification with high temperature air[J]. Agricultural Mechanization Research. 2009, (1):174~177

[11] Song Shimo, Zhuang Gonghui, Wang Zhenglie. Physical Chemistry (3rd Edition) (Book A) [M]. Beijing: China Higher Education Press, 2000:395-400

[12] Wang Zhongxian, Zhang Hong, Chen Xingyuan, et al. Simulation of heat pipe biomass gasifier[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering (China), 2008, 59(2): 316~321

[13] Zainal Z A, Ali R, Lean C H, et al. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials[J]. Energy Conversion and Management, 2001, 42(12): 1499~1515

[14] Sheth P N, Babu B V. Experimental studies on producer gas generation from wood waste in a downdraft biomass gasifier[J]. Bioresource Technology, 2009, 100(12):3127~3133

[15] Dogru M, Howarth C R, Akay G, et al. Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier[J]. Energy, 2002, 27(5):415~427

[16] Sharma A K. Equilibrium modeling of global reduction reactions for a downdraft (biomass) gasifier[J]. Energy Conversion and Management, 2008, 49(4): 832~842

[17] Senelwa K. The air gasification of woody biomass from short rotation forests[D]. Palmerston North: Massey University, 1997

学位论文评阅及答辩情况表

论文评阅人		姓名	专业技术 职 务	是否博导 (硕导)	所在单位	总体评价 ※	
		匿名评阅					良好
		匿名评阅					良好
		杜广生	教授	是	山东大学	优秀	
答辩委员会成员		姓名	专业技术 职 务	是否博导 (硕导)	所在单位		
		主席	刘泽常	教授	是	山东建筑大学	
		委 员	王志明	教授	是	山东大学	
			程勇	教授	是	山东大学	
			杜广生	教授	是	山东大学	
			许敏	研究员	否	山东科学院	
答辩委员会对论文的 总体评价※		优秀	答辩秘书	李明	答辩日期	2011.11.27	
备注							

※优秀为“A”；良好为“B”；合格为“C”；不合格为“D”。