

DOI:10.3969/j.issn.1000-1298.2010.09.017

生物质气化过程的热力学模型研究*

闫桂焕^{1,2} 孙奉仲¹ 孙荣峰² 关海滨² 姜建国² 许敏³

(1. 山东大学能源与动力工程学院, 济南 250061; 2. 山东省科学院能源研究所, 济南 250014;

3. 山东省生物质气化技术重点实验室, 济南 250014)

【摘要】 在综合考虑系统散热和碳不完全转化等因素的情况下, 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热力学模型, 并用 Newton-Raphson 方法对模型进行了求解。模型计算结果与文献数据基本吻合。最后, 利用所建模型分析了空气预热温度、原料含水率、反应温度、空气当量比对气体成分、热值等指标的影响程度。

关键词: 生物质 气化 热力学 平衡模型

中图分类号: TK6; TK123 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2010)09-0085-05

Research on Thermodynamic Model of Biomass Gasification Process

Yan Guihuan^{1,2} Sun Fengzhong¹ Sun Rongfeng² Guan Haibin² Jiang Jianguo² Xu Min³

(1. School of Energy and Power Engineering, Shandong University, Ji'nan 250061, China

2. Energy Research Institute, Shandong Academy of Sciences, Ji'nan 250014, China

3. Key Laboratory for Biomass Gasification Technology of Shandong Province, Ji'nan 250014, China)

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, reaction temperature and equivalence ratio on gasification performance were analyzed by the model. The detailed process of modeling and the calculating results are valuable for the development of the biomass gasification.

Key words Biomass, Gasification, Thermodynamics, Equilibrium model

引言

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, 既有同相反应又有异相反应, 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, 因此要想建立一种精确完善描述整个过程的数学模型是很困难的^[1]。根据学者研究侧重点的不同, 模拟气化过程的数学模型分为两类, 即平衡模型和动力学模型。

动力学模型是从气化机理出发, 综合考虑气化反应动力学特性和流体力学特性, 比较符合实际, 但是由于气化过程非常复杂, 若干中间产物结构及反应机理尚无定论, 目前尚无公认的模型^[2-4]。热力学模型又称零维模型, 是将整个气化过程作为一个黑匣子处理, 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。但是在实际条件下一些反应很难达到平衡状态, 因此往往造成部分燃气成分理论计算值与试验值存在较大

收稿日期: 2009-12-04 修回日期: 2010-03-09

* “十一五”国家科技支撑计划资助项目(2006BAD07A0302)、国家“863”高技术研究发展计划资助项目(2009AA05Z214)和山东省自主创新重大专项(2006GG1107010)

作者简介: 闫桂焕, 博士生, 山东省科学院高级工程师, 主要从事生物质能技术研究, E-mail: yanguihuan@163.com

通讯作者: 孙奉仲, 教授, 博士生导师, 主要从事电站热力设备节能技术研究, E-mail: sfzh@sdu.edu.cn

偏差^[5-7]。Li等^[8]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,针对循环流化床提出了一种生物质气化模型。Jarungthammachote等^[9]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。廖强等^[10]在文献[9]的基础上增加了未反应残碳、系统散热的影响,主要考察了预热高温空气对气化指标的影响程度。

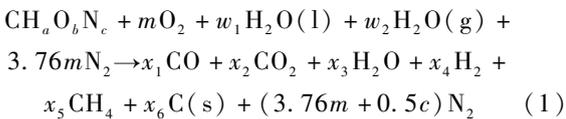
本文在综合考虑系统散热和碳不完全转化等因素的情况下,基于热化学平衡机理建立一种生物质气化过程的数学模型,主要考察空气预热温度、原料含水率、反应温度对气化指标的影响程度。

1 模型基本假设

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气化器内部温度、压力、组分均匀一致。④空气的体积组成为21% O₂和79% N₂。⑤合成燃气组成为CO、CO₂、H₂、CH₄、H₂O、N₂,且为理想状态。

2 数学模型的建立

生物质空气和水蒸气气化总的化学反应方程式为



式中 CH_aO_bN_c——干基生物质原料分子式

x_i ——1 mol 干基生物质气化所生成各种产物的摩尔数, $i=1, 2, \dots, 6$

m ——1 mol 干基生物质气化所需氧气的摩尔数

w_1 ——1 mol 干基生物质气化所需水分的摩尔数

w_2 ——1 mol 干基生物质气化所需水蒸气的摩尔数

2.1 物质平衡

由式(1)可得碳、氢、氧的元素平衡方程为

$$x_1 + x_2 + x_5 + x_6 = 1 \quad (2)$$

$$2x_3 + 2x_4 + 4x_5 = a + 2w_1 + 2w_2 \quad (3)$$

$$x_1 + 2x_2 + x_3 = b + 2m + w_1 + w_2 \quad (4)$$

2.2 能量平衡

输入气化器的是反应物,包括生物质、空气和水蒸气,输出气化器的是生成物,包括各种气体产物和

剩余碳。根据输入输出物质能量平衡原则可得

$$\sum_p n_{ip} (\Delta H_{f,p}^0 + H_{m,T_2} - H_{m,298}) = \eta_T \left[\sum_R n_{iR} (\Delta H_{f,R}^0 + H_{m,T_1} - H_{m,298}) \right] \quad (5)$$

式中 n_i —— i 组分的摩尔数, mol

ΔH_f^0 ——标准生成焓, J/mol

$H_{m,T}$ ——显焓, J/mol

T_1 ——反应物温度, K

T_2 ——生成物温度, K

η_T ——热效率, %

下标 p, R 分别代表生成物和反应物。

显焓变化计算公式为

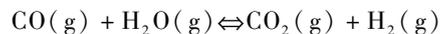
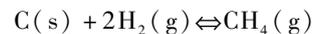
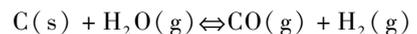
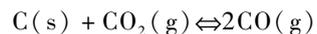
$$H_{m,T} - H_{m,298} = \int_{298}^T C_p dT = \int_{298}^T (a_0 + a_1 T + a_2 T^2) dT \quad (6)$$

式中 C_p ——定压比热容, J/(mol·K)

a_0, a_1, a_2 ——常数, 可通过文献[11]查表求得

2.3 化学反应平衡

无论哪种类型的气化装置,生物质气化过程都可以分为干燥、热解、燃烧和还原几个步骤。与还原过程相比,燃烧反应(C + O₂ → CO₂)进行得非常快,可以认为是在瞬间完成的,因此对最终燃气成分起关键作用的是还原阶段发生的几个主要反应^[7,10,12-13]。结合试验结果中的主要气体成分^[14-15],本文选取布多尔反应、水煤气反应、甲烷化反应和水煤气变换反应作为化学平衡计算的基础,且平衡常数依次为 $K_{p1}, K_{p2}, K_{p3}, K_{p4}$ 。



根据平衡常数和气体摩尔数之间的关系,整理后可得

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

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

$$K_{p4} x_1 x_3 = x_2 x_4 \quad (9)$$

其中只有2个是独立的,本文选取前2个。

对于确定的反应,平衡常数是温度的函数,且满足的关系式为

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

平衡常数的详细计算过程可参见文献[11]。上述反应平衡常数随温度的具体变化关系如图1所示。

由式(2)~(5)、式(7)~(8)共6个方程6个

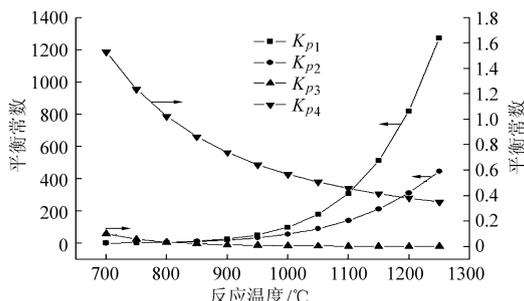


图1 化学反应平衡常数与温度的变化关系

Fig.1 Relationship between equilibrium constant and reaction temperature

未知数,构成一组非线性方程组,即生物质气化过程的热力学模型。

3 特性数据

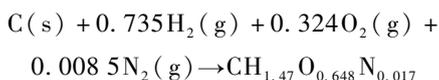
对于 O₂、H₂O、N₂、CO、CO₂、H₂、CH₄ 的特性数据可以通过文献[11]查到。

反应过程中碳的特性数据,参见文献[3,16]可知

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

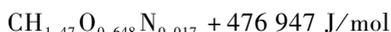
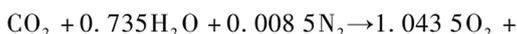
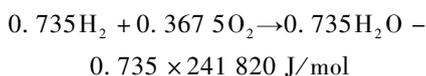
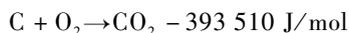
$$C_{p, char} = (0.36T + 1390) \text{ J}/(\text{kg} \cdot \text{K}) = (16.68 + 4.32 \times 10^{-3} T) \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$$

生物质原料除需要元素分析数据外,还需要标准生成焓。根据标准生成焓的定义,即标准状态、298 K 条件下由最稳定的单质生成 1 mol 化合物的焓变,可以计算求得^[13]。以棉秆为例,已知高位热值为 4 769 475 J/mol,根据元素分析可得分子式为 CH_{1.47}O_{0.648}N_{0.017},可由 C、H₂、O₂、N₂ 4 种稳定单质生成,即



但实际情况下上述反应是不能发生的,

CH_{1.47}O_{0.648}N_{0.017}可基于下列反应生成。



计算后得棉秆标准生成焓为 -94 300.7 J/mol。

4 数学模型的求解与验证

采用 Newton-Raphson 对方程组进行求解,利用 Matlab 7.0 编写了计算程序包。模型需要输入的已知参数包括生物质原料分子式、标准生产焓,含水率 w₁,消耗的氧气量 m、水蒸气量 w₂,系统的热效率 η_T,进入气化器物质的温度,输出气化器

物质的温度。模型输出的参数主要为燃气中各气体成分的摩尔数和反应残碳的摩尔数。

为了验证模型的正确性,作者将模型计算结果与文献中的气体成分体积分数数据进行了对比,如表 1 所示。

表 1 模型计算结果与文献数据的对比

Tab.1 Comparison of the calculated results by

| 燃气成分 | 模型 with literature data | | % | |
|-----------------|-------------------------|--------|------------|--------|
| | 反应温度 800°C | | 反应温度 955°C | |
| | 模型 | 文献[13] | 模型 | 文献[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 |

从表 1 中可以看出,模型计算结果和文献数据基本吻合。由于模型设计很难全面考虑其他 C_xH_y 以及焦油等因素的影响,因此难以保证理论计算值和试验值完全一致。

5 结果与分析

在生物质气化过程中,空气预热温度、原料含水率、反应温度、空气当量比等因素均对气化指标有着重要的影响。本文以木屑为原料,利用所建模型分别研究了上述诸因素对气化性能的影响规律。木屑的分子式 CH_{1.44}O_{0.66},高位热值 449 568 J/mol,标准生成焓 -118 050 J/mol。

5.1 空气预热温度的影响

气化温度 900°C、空气当量比 0.25 条件下空气预热温度的影响如图 2 所示。

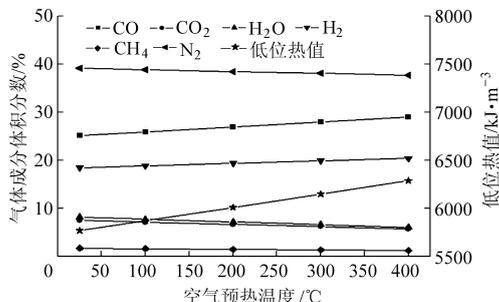


图 2 空气预热温度对气体成分的影响

Fig.2 Effect of air temperature on gas component

由图 2 可知,随着空气温度从 25°C 升高到 400°C,CO、H₂ 体积分数分别提高 3.8% 和 1.98%,CO₂、H₂O、CH₄、N₂ 体积分数均略有下降,气体热值明显上升,说明气化效率增加。这是因为空气预热温度升高,带入炉内的热量增多,有利于炉内吸热反

应的进行。

5.2 原料含水率的影响

反应温度 900℃、空气当量比 0.25、常温空气气化条件下原料含水率的影响如图 3 所示。

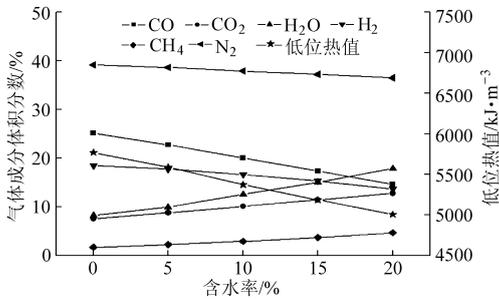


图 3 原料含水率对气体成分的影响

Fig. 3 Effect of moisture content on gas component

图 3 显示,当原料含水率从 0% 提高到 20% 时,燃气中 CO 体积分数从 25.14% 下降到 14.58%, H₂ 体积分数从 18.42% 降低到 13.65%, 而 CO₂、H₂O、CH₄ 体积分数显著上升, N₂ 体积分数略有下降, 但变化不大, 气体热值有所减小。这是因为水的气化潜热较大, 水的增多意味着气化所需要吸收的热量增加, 导致气化炉内温度降低, 不利于 CO、H₂ 的生成, 而 CH₄、CO₂ 则恰恰相反。

5.3 反应温度的影响

空气当量比 0.25、常温空气气化条件下反应温度对气化指标的影响如图 4 所示。

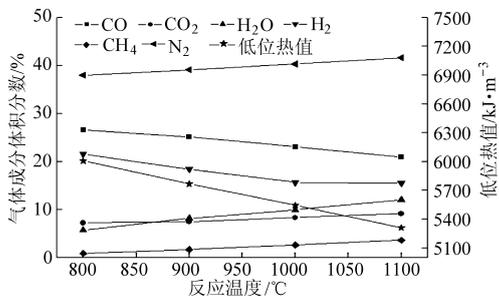


图 4 反应温度对气体成分的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on gas component

图 4 表明, 反应温度对气化指标有明显影响。

随着温度的升高, CO、H₂ 体积分数明显下降, CO₂、N₂ 升高, H₂O、CH₄ 明显上升, 气体热值有所下降。这是因为 CH₄、H₂O 主要来源于热解过程, 温度越高, 炉内热解、燃烧还原反应进行得越充分。

5.4 空气当量比的影响

反应温度 900℃、常温空气气化时空气当量比对结果的影响如图 5 所示。

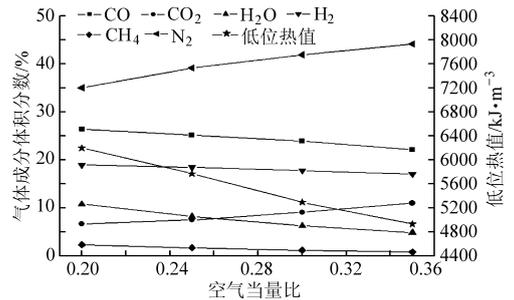


图 5 空气当量比对气体成分的影响

Fig. 5 Effect of air equivalence ratio on gas component

由图 5 可以看出, 随着空气当量比从 0.2 升高到 0.35, CO₂、N₂ 体积分数升高, CO、H₂O、CH₄ 相应降低, H₂ 体积分数变化不大, 气体热值有所下降。这是因为随着空气当量比提高, 燃烧反应进行得更加充分, 产生更多的 CO₂, 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, 空气当量比越大, CO₂ 体积分数越高, CO 体积分数越低。另外, 空气当量比提高, 随之带入的 N₂ 流量增大, 因此 N₂ 比例升高。

6 结束语

本文在综合考虑系统散热、碳不完全转化等因素的情况下, 基于物质平衡、能量平衡和化学反应平衡建立了一种生物质气化过程的热力学模型, 并利用 Newton-Raphson 方法对模型进行了求解。通过与文献数据的对比, 验证了模型的正确性。最后利用所建模型分析了空气预热温度、原料含水率、反应温度、空气当量比各因素对气化指标的影响程度。

参 考 文 献

- 1 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.
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. (in Chinese)
- 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): 1076~1089.
- 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, Loffler 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 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): 1 058 ~ 1 062.
- 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 Jarunthammachote S, Dutta A. Thermodynamic equilibrium model and second law analysis of a downdraft waste gasifier[J]. *Energy*, 2007, 32(9): 1 660 ~ 1 669.
- 10 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, 31(1): 174 ~ 177.
- 11 宋世谟,庄公惠,王正烈. 物理化学:上册[M]. 3版. 北京:高等教育出版社, 2000: 395 ~ 400.
- 12 王中贤,张红,陈兴元,等. 热管式生物质气化炉的模拟[J]. *化工学报*, 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): 1 499 ~ 1 515.
- 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): 3 127 ~ 3 133.
- 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.

(上接第 59 页)

发量的灌溉预警装置无论是在小尺度田块还是较大区域农田均可使用,既适合农户,也适合基层水管机构指导区域农田灌溉管理。灌溉预警装置采用自动补水设计,使用过程中不需要人工加水,省时省力,

操作简便,而且能根据降雨情况随时调整灌溉预警指标,是一种动态的灌溉预警,因而比较符合实际,实用价值较高。田间试验证明,本文提出的装置及方法对提高当地膜下滴灌棉花的灌溉管理水平,促进节水、增产具有显著效果。

参 考 文 献

- 1 Cripps J E L, George P R, Oakley A E. Scheduling irrigation of cabbages using pan evaporation [J]. *Irrigation Science*, 1982, 3(3): 185 ~ 195.
- 2 Phene C J, Detar W R, Clark D A. Real-time irrigation scheduling of cotton with an automated pan evaporation system[J]. *Applied Engineering in Agriculture*, 1992, 8(6): 787 ~ 793.
- 3 Liu H J, Kang Y H. Sprinkler irrigation scheduling of winter wheat in the North China Plain using a 20 cm standard pan [J]. *Irrigation Science*, 2007, 25(2): 149 ~ 159.
- 4 康跃虎. 实用型滴灌灌溉计划制定方法[J]. *节水灌溉*, 2004(3): 11 ~ 13.
Kang Yuehu. Applied method for drip irrigation scheduling[J]. *Water Saving Irrigation*, 2004(3): 11 ~ 13. (in Chinese)
- 5 Yuan B Z, Nishiyama S, Kang Y H. Effects of different irrigation regimes on the growth and yield of drip-irrigated potato[J]. *Agricultural Water Management*, 2003, 63(3): 153 ~ 167.
- 6 刘海军,黄冠华,王明强,等. 基于蒸发皿水面蒸发量制定冬小麦喷灌计划[J]. *农业工程学报*, 2010, 26(1): 11 ~ 17.
Liu Haijun, Huang Guanhu, Wang Mingqiang, et al. Sprinkler irrigation scheme of winter wheat based on water surface evaporation of a 20 cm standard pan[J]. *Transactions of the CSAE*, 2010, 26(1): 11 ~ 17. (in Chinese)
- 7 李明思,郑旭荣,贾宏伟,等. 棉花膜下滴灌灌溉制度试验研究[J]. *中国农村水利水电*, 2001(11): 13 ~ 15.
Li Mingsi, Zheng Xurong, Jia Hongwei, et al. Experimental research on under-mulch drip irrigation regime for cotton[J]. *China Rural Water and Hydropower*, 2001(11): 13 ~ 15. (in Chinese)
- 8 胡晓棠,李明思,马富裕. 膜下滴灌棉花的土壤干旱诊断指标与灌水决策[J]. *农业工程学报*, 2002, 18(1): 49 ~ 53.
Hu Xiaotang, Li Mingsi, Ma Fuyu. Drought diagnosis indexes and drip irrigation decision making for cotton under mulch[J]. *Transactions of the CSAE*, 2002, 18(1): 49 ~ 53. (in Chinese)