

生物质热解气部分氧化的数值模拟

苏毅, 罗永浩, 陈祎, 吴文广, 陈亮, 王芸, 赵善辉

(上海交通大学机械与动力工程学院, 上海市 闵行区 200240)

Numerical Simulation of Biomass Pyrolysis Gas Reaction Under Partial Oxidation Environment

SU Yi, LUO Yonghao, CHEN Yi, WU Wenguang, CHEN Liang, WANG Yun, ZHAO Shanhui
(School of Mechanical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Minhang District, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT: A numerical model was built to investigate the reaction property of biomass pyrolysis gas under partial oxidation environment. Phenol, toluene, benzene and naphthalene were selected as tar model compound. It is assumed that biomass pyrolysis gas consists of CO, CO₂, CH₄, H₂, N₂, O₂ and model tar compounds. A continuous test rig was built in order to verify the model. Results show that, for small molecular gases, model could accurately predict their variation tendency, but the quantity is not accurate. For tar compounds, the prediction of trends and quantity are more accurate. Therefore, the proposed model could qualitatively reflect the partial oxidation of biomass pyrolysis reaction, and its quantitative agreement is also reasonable.

KEY WORDS: biomass; pyrolysis gas; tar; partial oxidation; model

摘要: 为研究生物质热解气在部分氧化条件下的反应特性, 更好地预测气相产物的反应行为, 建立一个管流反应区内的热解气部分氧化反应模型。选用苯酚, 甲苯, 苯, 萘 4 种物质作为焦油模型化合物, 小分子气体由 CO、CO₂、CH₄、H₂、N₂ 和 O₂ 组成。搭建一个连续性实验台用以验证模型。结果显示, 模型对于小分子气体的变化趋势能够较准确地预测, 但定量预测仍存在一定的误差; 对于焦油总量及变化趋势方面较为准确。与实验结果相比, 该模型能够定性地反映生物质热解气部分氧化条件下的反应规律。

关键词: 生物质; 热解气; 焦油; 部分氧化; 模型

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(863 计划)(200805z312); 上海市科委科技攻关计划(09dz1201802); 上海交通大学研究生创新能力培养专项基金。

The National High Technology Research and Development of China (863 Program)(200805z312); Technology Research Program of Shanghai Science and Technology Commission (09dz1201802); Shanghai Jiaotong University Innovation Fund for Postgraduates.

0 引言

生物质气化技术近年来得到了广泛的关注。它通过将固体生物质转变为可燃气体, 从而实现了生物质能的高效清洁利用^[1]。但是, 气化气中的焦油组分容易堵塞管路, 损坏阀门, 甚至聚合成更大分子引起燃烧的不稳定等, 致使系统的可靠性及使用寿命降低^[2]。

焦油在热化学转化过程中最初生成于热解反应, 因为热解反应是生物质气化或燃烧过程的必经阶段^[3-4]。生物质在高温下发生键的断裂反应, 大分子的纤维素, 半纤维素和木质素等组分裂解成为小分子气体, 生物质焦及液体产物。其中分子量大于苯的有机污染物(不含炭黑和焦炭)就被称为焦油^[5]。围绕焦油的脱除, 近年来开发了多种技术路线: 如热化学转化, 催化裂解, 机械脱除等^[5]。其中, 以部分氧化法为代表的热化学方法得到了一些学者的关注。

Beenackers 等^[6]采用管流反应器研究模拟生物质气化气中的萘通过部分氧化, 其产物主要是一氧化碳。Brandt 和 Henriksen^[7-8]采用管流反应器研究了 800, 900 和 1000 °C 下, 木片热解气的部分氧化反应。实验中所采用的空气系数为 0~0.7, 研究表明在 900 °C 和 0.5 的过量空气系数时可获得最小焦油量。Jensen 等^[9]采用小型管流反应器对麦秸秆热解产生的焦油进行了部分氧化的研究。发现焦油脱除量为温度和氧量的函数, 当温度从 500 °C 升高到 900 °C 时焦油开始裂解, 在 700 °C 以上增加氧量能脱除大量焦油, 在 500 °C 时产生的焦油量为 12%, 当温度升高到 900 °C 并增加氧量, 焦油量减少到 1.1%。此外, 焦油在部分氧化时还可以转化为可燃

的小分子气体。

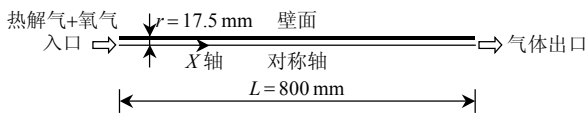
在数值模拟方面, Hoeven 等^[10]采用 Chemkin2.0 软件包中的搅拌反应器(perfectly stirred reactor, PSR)和 GRI3.0 反应机制模拟了不含焦油生物质气的部分氧化, 将整个反应过程分为两步, 计算结果表明 H 自由基具有很高的反应性。Brezindky^[11]根据 Princeton 大学采用高温绝热湍流活塞流化学动力学反应器所做的实验, 总结了常压和高温下气态苯、甲苯、乙苯和丙苯氧化的详细反应机制。Brezindky^[12]还采用管流反应器研究了 1170 K 附近、当量比为 0.64~1.73 和常压下苯酚氧化的详细化学反应机制。

以上这些研究多针对单一的焦油组分研究其在高温惰性环境下的裂解反应或部分氧化条件下的反应动力学特性。本文将以管流反应器为对象, 同时考虑小分子气体和多种焦油模型化合物的反应动力学及反应器内的流动与传热, 建立一个含焦油生物质热解气在高温部分氧化条件下的数值计算模型。预测生物质热解气部分氧化反应后的气体组分、焦油成分、焦油总量等参数。

1 模型及计算方法

1.1 数值计算区域

如图 1 所示, 数值计算区域为 800 mm×17.5 mm 的二维区域, 入口为包含小分子气体和模型焦油化合物的生物质热解气, 其质量流量依据不同的氧气浓度而变化, 温度为 500 °C。壁面温度设为 900 °C, 内部辐射率设为 0.8, 壁面粗糙系数为 0.5。出口逆流湍流强度为 10%, 逆流湍流长度设为 0.05 m, 逆流温度为 23 °C。



湍流强度为 10%; 入口温度为 400 °C; 壁面温度设为 900 °C; 内部辐射率设为 0.8; 壁面粗糙系数为 0.5; 出口逆流湍流强度为 10%; 逆流湍流长度设为 0.05 m; 逆流温度为 23 °C。

图 1 计算区域与边界物理条件

Fig. 1 Studied geometry and boundary conditions

1.2 计算流体守恒方程

生物质热解气入口速度约为 0.2 m/s, 考虑计算区域的几何尺寸可以求得雷诺数约为 3 500, 故将该区域内流体的流动当做湍流处理。因此采用标准 $k-\varepsilon$ 模型描述湍流流动以同时满足精度和计算速度的要求。计算守恒方程组如下。

连续性方程:

$$\nabla(\rho\bar{v}) = 0 \quad (1)$$

动量方程:

$$\nabla(\rho\bar{v}\bar{v}) = -\nabla p + \nabla(\bar{\tau}) + \rho\bar{g} \quad (2)$$

能量方程:

$$\nabla[\bar{v}(\rho H + p)] = \nabla[k_{\text{eff}}\nabla T - \sum_j(h_j\bar{J}_j)] + S_f \quad (3)$$

式中: $H = \sum_i(Y_i h_i) = \sum_i Y_i \int_0^T c_p dT$; $k_{\text{eff}} = k + k_i$; $k_i = \frac{v_i c_p}{Pr_i}$ 。

辐射传热模型—离散坐标辐射模型:

$$\nabla(I(\bar{r}, \bar{s}), \bar{s}) + (\alpha + \sigma_s)I(\bar{r}, \bar{s}) = \alpha n^2 \frac{\alpha T^4}{\pi} + \frac{\sigma_s}{4\pi} \int_0^{4\pi} I(\bar{r}, \bar{s})\Phi(\bar{s}, \bar{s})d\Omega \quad (4)$$

$k-\varepsilon$ 湍流模型:

$$\frac{\partial}{\partial x_i}(u_i) = 0 \quad (5)$$

$$\rho \frac{Du_i}{Dt} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j}[\mu_e(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i})] + \rho g_i \quad (6)$$

$$\rho \frac{Dk}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_j}[(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k})\frac{\partial k}{\partial x_j}] + G_k - \rho\varepsilon \quad (7)$$

$$\rho \frac{D\varepsilon}{Dt} = \frac{\partial}{\partial x_j}[(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\varepsilon})\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_j}] + c_1 \frac{\varepsilon}{k} G_k - c_2 \rho \frac{\varepsilon^2}{k} \quad (8)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho H) + \frac{\partial}{\partial x_i}(\rho u_i H) = \frac{\partial}{\partial x_i}(\frac{k_i}{c_p} \frac{\partial H}{\partial x_i}) + \tau_{ik} \frac{\partial u_i}{\partial x_i} + S_h \quad (9)$$

式中: $\mu_T = \rho c_\mu \frac{k^2}{\varepsilon}$; $\mu_e = \mu + \mu_T$; $G_k = -\rho u'_i u'_j \frac{\partial u_j}{\partial x_i}$;

$c_1 = 1.44$; $c_2 = 1.92$; $c_\mu = 0.09$; $\sigma_k = 1.0$; $\sigma_\varepsilon = 1.3$ 。

物质输运方程:

$$\nabla(\rho\bar{v}Y_i) = -\nabla[-(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_T}{Sc_i})\nabla Y_i] + R_i \quad (10)$$

式中: $R_i = \frac{(\xi^*)^2 \chi}{\tau^*}(Y_i^* - Y_i)$; $\xi^* = C_\xi (\frac{v\varepsilon}{k^2})^{3/4}$; $\tau^* =$

$C_\tau (\frac{v}{\varepsilon})^{1/2}$; $\chi = \frac{\rho}{|1 - (\xi^*)^3|}$; $C_\xi = 2.1377$; $C_\tau = 0.4082$;

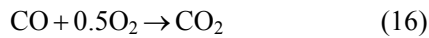
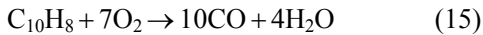
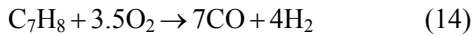
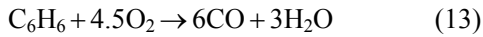
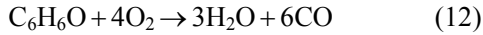
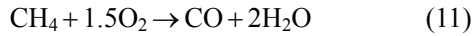
Y_i^* 为经过一个 τ^* 时间反应后的物质状态。

1.3 化学反应机制模型

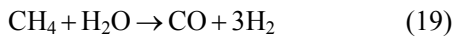
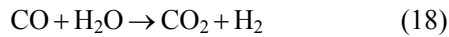
根据生物质焦油的分类方法, 生物质热解气中的焦油主要为一次和二次焦油。三次焦油一般产生于 700 °C 以上的惰性或部分氧化环境下。在一次和二次焦油中, 苯酚及其衍生物是主要的成分, 甲苯也是一种主要的初级焦油^[13-14]。而萘一般认为是由小分子的芳香烃聚合而成的, 它可以作为三次焦油的典型代表^[15]。在焦油裂解与聚合过程中, 苯作为

芳香烃的基本结构单元往往充当着中间产物的角色^[16]。因此, 本文选取苯酚和甲苯作为热解气中的焦油模型化合物选取苯酚、甲苯、萘、苯作为部分氧化后的焦油模型化合物。

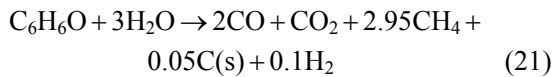
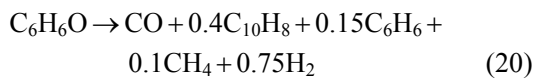
模型中烃类不是直接被氧化成为 CO_2 , 而是首先转化为 CO 和 H_2O (公式(11)—(15)), 第二步 CO 再转化为 CO_2 ^[17](公式(16))。



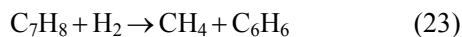
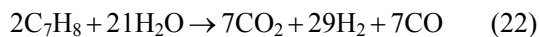
在小分子气体反应中, 除了 CO 氧化反应外, 本模型还考虑了 H_2 的氧化(公式(17)), CO 与 H_2O 的变换反应(公式(18))和甲烷重整反应(公式(19))。



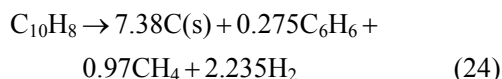
苯酚的裂解经历了从环戊二烯中间体到萘的反应途径^[15]。环戊二烯生成萘的反应是瞬间完成的, 同时产生 H_2 。因此, 萘被认为是苯酚热裂解的直接产物(公式(20))。苯酚与水蒸气的反应在 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 之后开始进行, 反应生成 CO 、 CO_2 、 CH_4 和 H_2 ^[15], 同时, 产物中也有单质炭^[18](公式(21))。



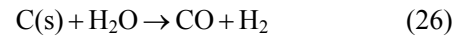
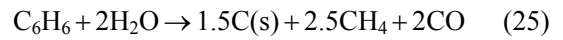
甲苯与水蒸气的反应温度范围较广, 但是在高于 $900\text{ }^\circ\text{C}$ 时反应速率加快, 生成 CO_2 、 H_2 和 CO (公式(22))。在 $800\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温下, 甲苯与氢气发生脱甲基反应生成 CH_4 和苯(公式(23))。



萘的转化包含了 2 个反应途径, 1 个为萘聚合生成碳黑, 另 1 个为萘裂解生成轻质组分苯, CH_4 和 H_2 (公式(24))。该反应中没有考虑其他 C_2 气体, 而是依据 H 元素平衡将其包含在 CH_4 之中。 C_2 在混合气中的含量一般为 $5\%\sim 6\%$ ^[19], 因此, 如果以 C_2H_4 计算, 误差最大为 4% , 在允许的误差范围之内。



苯热解生成 CH_4 、 CO 和碳黑^[20](公式(25))。固体产物 C(s) 包含了多环芳香烃生成的碳黑和轻质焦油裂解生成的单质炭, 随后 C(s) 与蒸汽发生氧化反应(公式(26))。



模型焦油化合物的转化机制如图 2 所示。

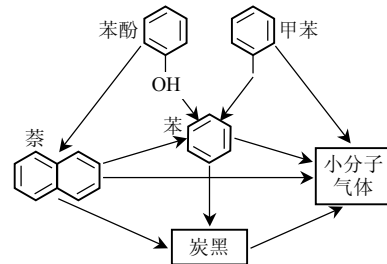


图 2 焦油转化机制

Fig. 2 Mechanism of tar conversion

由于计算区域是湍流流动, 需要考虑化学反应与湍流的耦合效应, 因此采用涡团耗散概念模型(eddy dissipation concept, EDC)计算湍流尺寸下的阿累尼乌斯化学反应常数^[21]。化学反应速率常数如表 1 所示。

表 1 化学反应速率常数

Tab. 1 Kinetic constants

反应方程	K_s	$E/(\text{J/kmol})$	a	b	参考文献
(12)	4.4×10^{11}	1.255×10^8	0.5	1.25	[22]
(13)	$9.2 \times 10^6 \times T$	8×10^7	0.5	1	[23]
(14)	2.4×10^{11}	1.255×10^8	-0.1	1.85	[24]
(15)	3.8×10^7	5.545×10^6	1	1	[25]
(16)	$9.2 \times 10^6 \times T$	8×10^7	0.5	1	[23]
(17)	$1.3 \times 10^{11} \times [\text{H}_2\text{O}]^{0.5}$	1.256×10^8	1	0.5	[26]
(18)	1×10^{14}	4.2×10^7	1	1	[27]
(19)	1389	1.256×10^7	1	1	[28]
(20)	1.65×10^{11}	3.29×10^8	1.7	-0.8	[20]
(21)	1×10^7	10^8	1	—	[15]
(22)	1×10^8	10^8	1	—	[15]
(23)	2.323×10^5	3.56×10^8	1	0	[29]
(24)	3.3×10^5	2.47×10^8	1	0.5	[29]
(25)	$3.39 \times 10^{14} \times [\text{H}_2]^{-0.5}$	3.5×10^8	1.6	—	[20]
(26)	$3.39 \times 10^{16} \times [\text{H}_2]^{-0.4}$	4.43×10^8	1.3	0.2	[20]
(27)	3.60×10^{12}	3.1×10^8	1	1	[16]

阿累尼乌斯化学反应速率常数按下式计算:

$$k_c = k_s e^{-E_a/(RT)} [A]^a [B]^b \quad (27)$$

1.4 数值计算方法

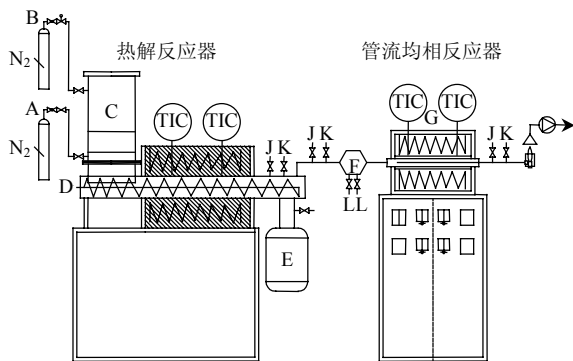
根据计算区域几何尺寸, 通过对网格进行独立性验证, 确定 9000 个网格可以满足计算的需要。采用 Semi-Implicit Method for Pressure Linked Equation Consistent(SIMPLE)算法对表 1 所列的控制方程进行数值求解。当计算残差保持低于 10^{-3}

(能量方程和辐射传热方程为 10^{-6})时认为计算结果收敛。

2 实验研究

2.1 实验设备

如图3所示,系统由热解反应器和管流均相反应器组成。热解反应器尺寸为 $\Phi 1000\text{ mm} \times 600\text{ mm}$, 采用电加热控制在 $500\text{ }^\circ\text{C} (\pm 1\text{ }^\circ\text{C})$ 。设计给料量为 $4\text{ kg/h} (\pm 0.2\text{ kg})$, 可以通过调节螺旋输送器的转速来调节进料量及停留时间。料仓通入携带气 N_2 , 利用 N_2 将含焦油的热解气经由热解反应器尾部的管路携带至均相管流反应器中, 热解产生的半焦和灰分落入灰箱中。均相管流反应器尺寸为 $\Phi 35\text{ mm} \times 800\text{ mm}$, 采用外部电加热, 最高温度可达 $1500\text{ }^\circ\text{C} (\pm 1\text{ }^\circ\text{C})$ 。均相管流反应器之前设有一混合器, 可通过它使得热解气和引入气充分混合后再通入均相管流反应器, 连接管路均采用加热带加热至 $400\text{ }^\circ\text{C} (\pm 0.5\text{ }^\circ\text{C})$, 以防止热解气中的焦油和水蒸气冷凝。



A—携带气; B—紧急冲洗; C—料仓; D—螺旋输送机; E—灰箱;
F—气体混合器; G—均相管流反应器; J; K—气体和焦油取样口。

图3 实验台

Fig. 3 Schematic of test rig

2.2 实验条件

实验原料为成型的稻秆颗粒, 直径为 8 mm , 长度为 $6\sim 12\text{ mm}$, 其元素分析和工业分析见表2。

表2 稻秆的工业分析和元素分析(收到基)

Tab. 2 Proximate and ultimate analysis of rice straw pellets (as received) %

工业分析					元素分析			
M_{ar}	A_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}	C_{ar}	H_{ar}	O_{ar} (差值计算)	N_{ar}	S_{ar}
13.45	7.84	62.79	15.92	35.58	4.63	58.65	0.94	0.20

热解反应器温度设定为 $500\text{ }^\circ\text{C}$, 原料进料速度为 4 kg/h , 管流反应器温度设定为 $900\text{ }^\circ\text{C}$, 氮气作为载气, 流量为 600 L/h , 通过设定不同的氧气流量以获得不同的当量比(实际氧量与生物质原料理论需氧量之比)。

2.3 焦油及小分子气体分析方法

焦油采集系统如图4所示。采样完成后, 采集瓶及其管路用三氯甲烷—甲醇(1:4)的溶液洗涤, 将洗涤液移至已称重的 300 mL 烧瓶中, 采用 RE3000A 型旋转蒸发器在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 和转数 $30\sim 40\text{ r/min}$ 下蒸发溶剂。待大部分溶液被蒸发后, 再将其置入真空干燥箱中, 在 N_2 惰性环境和 $35\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下干燥 1 h , 完成剩余溶液的蒸发, 然后称重再减去烧瓶的质量, 即为焦油的总质量。

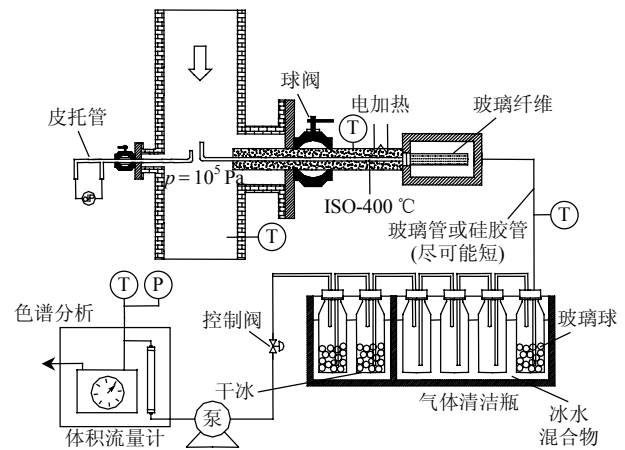


图4 焦油与气体取样系统

Fig. 4 Tar and gas sampling system

采用日本岛津 Shimadzu GC-14B 气相色谱仪分析气体成分, 载气为氩气, 检测器为热导池 (thermal conductivity detector, TCD), 检测器灵敏度为 $5000\text{ (mV}\cdot\text{mL/mg)}$ 。色谱柱柱温为 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 进样口温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, TCD 检测器温度为 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 控温精度为 $0.01\text{ }^\circ\text{C}$ 。进样量为 1 L 。

3 结果与讨论

3.1 热解气成分

通过实验测得生物质热解反应器产生的热解气成分如表3所示。经最大残差法计算气体成分的测量数据不确定度为 0.02% 。

表3 生物质热解气成分(质量流量/原料进料量)

Tab. 3 Pyrolysis gaseous products composition (mass flow rate/biomass feeding rate) %

焦油	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂
25.74	1.714 64	7.968 37	0.356 82	0.020 72

以此实验数据设定模型入口的热解气参数。依据 1.3 的假设, 热解焦油由苯和甲苯 2 种物质组成, 且假设 2 种物质质量各占焦油总质量的 50% 。

3.2 小分子气体

在管流反应器前混合不同的氧气量以获得相应当量比条件下的实验结果。在数值计算中, 通过

改变入口处的氧气浓度以及混合气体的质量流量得到不同当量比条件下的模拟结果。

生物质热解产物中的 CO_2 一般是由半纤维素、纤维素、木质素中的羧基(COOH)和羰基($\text{C}=\text{O}$)官能团裂解或重整生成的。如图 5 所示, 当量比小于 0.2 时, 二氧化碳析出量迅速上升, 在当量比为 0.15 时达到最大值, 随后缓慢下降。 CO_2 气体量的变化可能主要与水汽变换反应和部分氧化反应有关。数值模拟的结果能够比较好地预测其变化趋势。

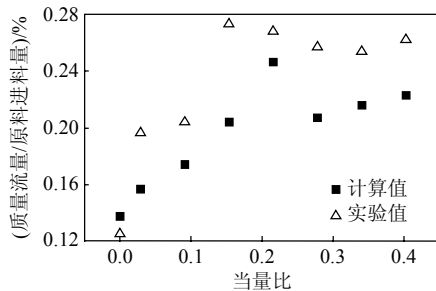


图 5 当量比对 CO_2 析出量的影响
Fig. 5 Effect of ER on CO_2 yield

CO 量的变化通常被认为是焦油二次裂解反应的一个指标参数。从图 6 可以看出, 随着氧气量的增加, CO 不仅没有被氧化反而析出量增大。这主要是由于氧量促进了焦油的裂解, 从而生成了更多的 CO 。由于模型的假设, 即初级焦油组分在通过部分氧化或裂解时, 第一步首先生成 CO , 其次发生 CO 的氧化反应, 因此计算所得的 CO 值大于实验测量值, 这可能是因为实际过程中焦油的裂解也会直接产生一部分 CO_2 。

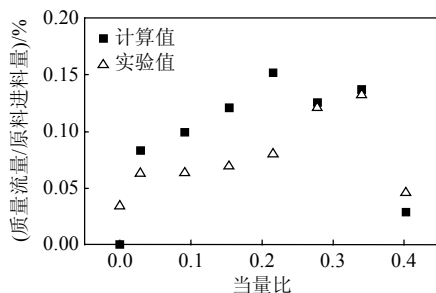


图 6 当量比对 CO 析出量的影响
Fig. 6 Effect of ER on CO yield

除 CO 外, H_2 量也可以作为焦油二次反应的一个指标。如图 7 所示, H_2 在热解气中的组分最小, 但是在通过部分氧化反应后, 氢气量迅速增加, 至当量比为 0.34 时达到最大值。与焦油部分氧化的实验结果比较可以看出, 此时也是焦油量的最小值。在当量比小于 0.22 时, 数值计算的结果可以较好地预测 H_2 的量值, 但是当量比继续增大时误差较大。

实验测得的 CH_4 即为 CH_4 气体的真实含量, 但是在模型中将 C_2 的气相产物也叠加在 CH_4 的总量上。因此从图 8 可以看出计算结果大于实验结果。但是在当量比较小的条件下差别不大, 通过这一现象从侧面也可以推测在当量比较小的情况下, 焦油裂解产生的 C_2 气相产物较少, 而随着氧量的增加逐渐增加。

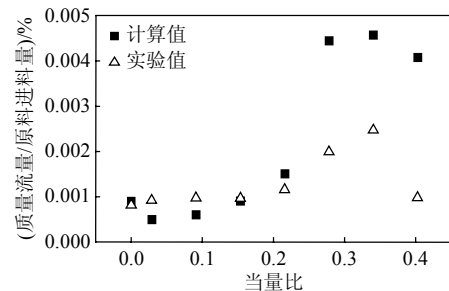


图 7 当量比对 H_2 析出量的影响
Fig. 7 Effect of ER on H_2 yield

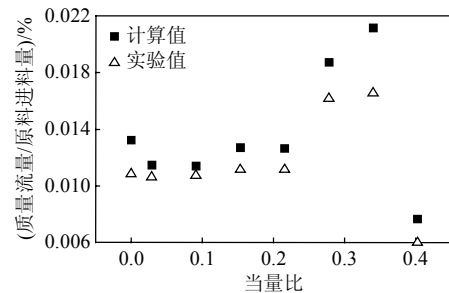


图 8 当量比对 CH_4 析出量的影响
Fig. 8 Effect of ER on CH_4 yield

3.3 焦油

一些研究者^[30-34]认为高分子芳香烃的形成机制为共振稳定基(resonantly stabilized radical, RSR)机制和脱氢加乙炔机制。在这 2 个机制中氢的萃取形成了芳香烃的活性部位^[30,33], 随后生长为稳定的多环芳香烃分子^[30]。除了共振稳定基和脱氢加乙炔机制之外, 芳香烃基的脱氢环化作用和多环芳香烃的异构化作用也影响了芳香烃的生成^[31], 这些反应机制的相对重要性取决于反应条件。对焦油部分氧化后质量流量的实验和预测值比较如图 9 所示。模型能够较好地预测焦油量的变化趋势。在当量比等于 0.15 时误差较大, 并且计算所得的焦油含量减少速率低于实验值。这可能是由于热解焦油中的糠醛、有机酸等物质在本模型中并没有考虑, 而这些组分在高温下极易裂解, 因此实验结果比预测值要低。与此相反, 在当量比大于 0.15 时, 预测值减少速率大于实验值, 这可能是由于模型中, 分子量大于萘的物质没有考虑, 而在氧量较高的条件下, 这些大分子芳香烃是主要的焦油成分, 继续提高氧气

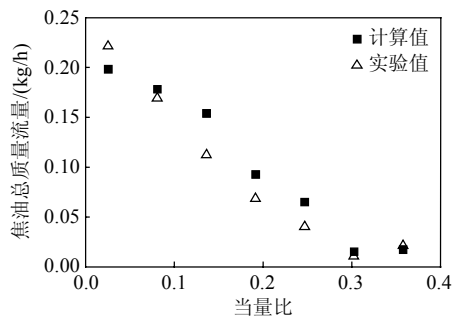


图9 焦油的质量流量

Fig. 9 Mass flow rate of total tar

量或者温度也很难裂解。

4 结论

本文建立了生物质热解气部分氧化的数学模型,依据生物质焦油的分类特性选取苯酚和甲苯作为热解气中的焦油模型化合物,选取苯酚,甲苯,萘,苯作为部分氧化后的焦油模型化合物。将模拟结果与计算结果进行了比较分析,结论如下:

1) 模型对于 CO_2 的预测值比实验值偏小,而对于 CO 的预测则偏大。这可能是由于模型假设焦油裂解先生成 CO 再氧化成 CO_2 。在当量比小于 0.22 时,模型能较好地预测 H_2 和 CH_4 的变化,对于更大的当量比预测值则高于实验值。但是模型预测结果的趋势变化与实验结果基本吻合;

2) 在对焦油总量的预测方面,模型计算结果与实验结果基本一致,仅在当量比等于 0.15 时存在一定的误差;

3) 该数学模型能够较准确地预报生物质热解焦油部分氧化条件下的反应特性,但对于小分子气体仅能从趋势上做定性的判断,在定量预报方面仍有一定欠缺。

参考文献

- [1] Higman C, Van der Burgt M. Gasification[M]. 2nd Edition. New York: Elsevier Science, 2003: 1-5.
- [2] Goyal H B, Seal Diptendu, Saxena R C. Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: a review[J]. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2008, 12(2): 504-517.
- [3] 苏毅,王芸,吴文广,等.水分对于稻秆热解特性的影响[J].中国电机工程学报,2010,30(26): 107-112.
Su Yi, Wang Yun, Wu Wenguang, et al. Effect of moisture content on rice straw pyrolysis behavior[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(26): 107-112(in Chinese).
- [4] 陈亮,苏毅,陈祎,等.两段式秸秆气化炉中当量比对气化特性的影响[J].中国电机工程学报,2009,29(29): 102-107.
Chen Liang, Su Yi, Chen Yi, et al. Effect of equivalence ratio on gasification characteristics in a rice straw two-stage gasifier[J]. Proceedings of the CSEE, 2009, 29(29): 102-107(in Chinese).
- [5] Milne T A, Evans R J, Abatzoglou N. Biomass gasifier "Tars": their nature, formation, and conversion[R]. Colorado: National Renewable Energy Laboratory, 1998: 3-4.
- [6] Lammers G, Beenackers AACM. Effects of temperature and gas composition on model tar compounds decomposition kinetics[C]//Proceedings of the 1st World Conference on Biomass for Energy and Industry, Sevilla, 2000: 2052-2055.
- [7] Brandt P, Henriksen U. Decomposition of tar in pyrolysis gas by partial oxidation and thermal cracking[C]//Proceedings of the Ninth European Bio-energy Conference, Copenhagen, 1996: 1336-1340.
- [8] Brandt P, Henriksen U. Decomposition of tar in pyrolysis gas by partial oxidation and thermal cracking[C]//Part 2. Proceedings of the International Conference: 10th European Conference and Technology Exhibition, Würzburg, 1998: 1616-1619.
- [9] Jensen P A, Larsen E, Jørgensen K H. Tar reduction by partial oxidation[C]//Proceedings of the 9th European Bioenergy Conference, 1996: 1371-1375.
- [10] Hoeven T A, de Lange H C, van Steenhoven A A. Ex-situ removal on tar of small-scale biomass gasification by partial oxidation[C]//The 2nd World Conference on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection, Rome, Italy, 2004.
- [11] Brezinsky K. The high temperature oxidation of aromatic hydrocarbons[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1986, 12(1): 1-24.
- [12] Brezinsky K, Pecullan M, Glassman I. Pyrolysis and oxidation of phenol[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 1998, 102(44): 8614-8619.
- [13] Swierczynski D, Courson C, Kiennemann A. Study of steam reforming of toluene used as model compound of tar produced by biomass gasification[J]. Chemical Engineering and Processing, 2008, 47(3): 508-513.
- [14] Gil J, Corella J, Aznar M P, et al. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: effect of the type of gasifying agent on the product distribution[J]. Biomass & Bioenergy, 1999, 17(5): 389-403.
- [15] Philopp Morf Philipp Hasler, Thomas Nussbaumer. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips[J]. Fuel, 2002, 81(7): 843-853.
- [16] Andreas J. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels[J]. Fuel, 1996, 75(12): 1441-1448.
- [17] Westbrook C K, Dryer F L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion[J]. Progress in Energy and Combustion Science, 1984, 10(1): 1-57.
- [18] Miller R S, Bellan J. A generalized biomass pyrolysis model based on superimposed cellulose, hemicellulose and lignin kinetics[J]. Combustion Science and Technology, 1997, 126(1-6): 97-137.
- [19] Fagbemi L, Khezami L, Capart R. Pyrolysis products from different biomasses: application to the thermal cracking of tar[J]. Applied Energy, 2001, 69(4): 293-306.
- [20] Jess A. Reaktionskinetische untersuchungen zur thermischen zersetzung von modellkohlenwasserstoffen[J]. Erdol Erdgas Kohle, 1995, 111(11): 479-484.
- [21] Belletre J, Tazerout M. Numerical simulation of reactive flows in a wood gasifier[J]. Proceedings of the Third Mediterranean Combustion Congress, Marrakech(Morocco), 2003.
- [22] Jones W P, Lindstedt R P. Global reaction schemes for hydrocarbon combustion[J]. Combustion and Flame, 1988, 73(3): 233-249.

- [23] Bryden K M, Ragland K. Numerical modeling of a deep, fixed bed combustor[J]. *Energy & Fuels*, 1996, 10(2): 269-275.
- [24] Westbrook C K, Dryer F L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 1984, 10(1): 1-57.
- [25] Shaw D W, Zhu X D, Misra M K. Determination of global kinetics of coal volatiles combustion[C]//Twenty-Third Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1990, 1155-1162.
- [26] DONGHOON SHIN SANGMIN CHOI. The combustion of simulated waste particles in a fixed bed[J]. *Combustion and Flame*, 2000, 121(1-2): 167-180.
- [27] Blasi Colomba Di. Dynamic behaviour of stratified downdraft gasifiers[J]. *Chemical Engineering Science*, 2000(55): 2931-2944.
- [28] Biba V, Klose E, Malecha J. Mathematical model for the gasification of coal under pressure[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 1978, 17(1): 92-98.
- [29] Taralas Georgios, Kontominas Michael G, Kakatsios Xenophon. Modeling the thermal destruction of toluene (C_7H_8) as tar-related species for fuel gas cleanup[J]. *Energy & Fuels*, 2003, 17(2): 329-337.
- [30] Frenklach M, Yuan T, Ramachandra M K. Soot formation in binary hydrocarbon mixtures[J]. *Energy & Fuels*, 1988, 2(4): 462-480.
- [31] Marinov N M, Pitz W J, Westbrook C K, et al. Aromatic and polycyclic aromatic hydrocarbon formation in a laminar premixed n-butane flame[J]. *Combustion and Flame*, 1998, 114(1-2): 192-213.
- [32] Ranzi E, Faravelli T, Goldaniga A, et al. Pyrolysis and oxidation of unsaturated C_2 and C_3 species[J]. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2000, 21(1-3): 71-78.
- [33] Richter H, Granata S, Green W H, et al. Detailed modeling of PAH and soot formation in a laminar premixed benzene/oxygen/argon low-pressure flame[C]//Proceedings of the Combustion Institute, 2005: 1397-1405.
- [34] Violi A, D'Anna A, D'Alessio A. Modeling of particulate formation in combustion and pyrolysis[J]. *Chemical Engineering Science*, 1999, 54(15-16): 3433-3442.



苏毅

收稿日期: 2010-11-03。

作者简介:

苏毅(1983), 男, 博士研究生, 主要从事生物质能开发和利用方面的研究, suyi@sjtu.edu.cn;罗永浩(1962), 男, 教授, 主要从事煤的清洁燃烧及生物质热化学利用方面的研究, yhluo@sjtu.edu.cn。

(责任编辑 张媛媛)