

中图分类号：TP

论文编号：10006SY1504402

北京航空航天大学
硕士学位论文

生物质快速热解数值模拟研究

作者姓名 彭晶

学科专业 热能工程

指导教师 额日其太

培养院系 能源与动力工程学院

Numerical Simulation of Biomass Fast Pyrolysis

A Dissertation Submitted for the Degree of Master

Candidate: Peng Jing

Supervisor: Associate Professor Eri Qitai

School of Energy and Power Engineering

Beihang University, Beijing, China

中图分类号：TP

论文编号：10006SY1504402

硕 士 学 位 论 文

生物质快速热解数值模拟研究

作者姓名	彭晶	申请学位级别	工学硕士
指导教师姓名	额日其太	职 称	副教授
学科专业	热能工程	研究方向	生物质快速热解数值模拟
学习时间自	年 月 日	起至	年 月 日止
论文提交日期	年 月 日	论文答辩日期	2017 年 1 月 16 日
学位授予单位	北京航空航天大学	学位授予日期	年 月 日

关于学位论文的独创性声明

本人郑重声明：所呈交的论文是本人在指导教师指导下独立进行研究工作所取得的成果，论文中有关资料和数据是实事求是的。尽我所知，除文中已经加以标注和致谢外，本论文不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人或他人为获得北京航空航天大学或其它教育机构的学位或学历证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对研究所做的任何贡献均已在论文中作出了明确的说明。

若有不实之处，本人愿意承担相关法律责任。

学位论文作者签名：_____

日期：____年____月____日

学位论文使用授权书

本人完全同意北京航空航天大学有权使用本学位论文（包括但不限于其印刷版和电子版），使用方式包括但不限于：保留学位论文，按规定向国家有关部门（机构）送交学位论文，以学术交流为目的赠送和交换学位论文，允许学位论文被查阅、借阅和复印，将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，采用影印、缩印或其他复制手段保存学位论文。

保密学位论文在解密后的使用授权同上。

学位论文作者签 _____

日期：____年____月____日

指导教师签名：_____

日期：____年____月____日

摘 要

生物质在流化床反应器中的热解是通过热转化的方法将生物质原料转化成其他形式燃料的一种技术，与其它生物质能量转化技术相比它能带来较大的生物油产量。目前用计算流体力学软件建模能够很好的实现生物质在流化床中热解中复杂的流体力学过程、热传递和热化学反应过程的模拟研究。随着研究的不断进步，生物质热解的反应机理有不断的新发展，生物质热解模拟也越来越真实。生物质在流化床中的热解过程受到很多因素的影响，其中生物质种类、热解的温度、通入流化气体的速度和生物质中碱金属元素的含量等对生物质热解产物产量和生物质热解过程有显著影响。

本研究使用欧拉-欧拉计算流体动力学（CFD）结合先进的生物质热解化学反应动力学模型对流化床反应器中生物质的快速热解过程进行了详细的数值模拟计算。首先文章模拟研究了不同种类生物质的热解过程。研究重点关注了不同生物质材料的生物质组分对热解产物的产量、形成速率和组分的影响。结果表明，富含纤维素较多的生物质生成生物油的能力较强，焦炭主要由生物质中的木质素快速热解产生。此外，生物质的组分对生物油的组分影响很大。文中还进一步对不同生物质类型热解产生的生物油能量恢复系数进行了计算和评估。

本文还研究了温度对生物质热解过程的影响。研究结果表明，热解反应温度对生物质的热解得到的生成物的含量，生物质热解的反应速率及生物质组分的形成速率都有很大的影响。生物质热解主要发生在生物质温度高的反应器区域。随着热解温度升高，生物质热解反应的反应速率显著增加，流化床内未反应生物质的量显著减少。不同温度下热解得到的生物油的能量恢复系数主要取决于生物油的产量，且生物质在 500℃ 下发生热解时生物油的能量恢复系数达到最大值。

最后，研究了钾含量和流化气体速度对生物质热解产物产量和组分的影响。研究表明，生物量中钾含量的增加导致生物油的产量减少，同时气体和焦炭产量显著增加。由于钾元素对分解的抑制作用和对活性纤维素的解聚反应以及纤维素的解聚反应的催化作用，使得生物油和气体组成变化明显。研究发现流化气体速度的增加能显著提高流化强度使流化床反应器传热性能提高。

关键词：生物质，快速热解，流化床，计算流体力学，生物油

Abstract

Biomass fast pyrolysis in fluidized bed reactor is a technique for converting biomass into other forms of fuel by thermal conversion, which results in greater bio-oil production compared to other biomass energy conversion technologies. Computational fluid dynamics (CFD) modeling can well simulate the complex hydrodynamics, heat transfer, and thermochemical reactions of biomass fast pyrolysis in fluidized bed. With the progress of the research, the reaction mechanism of biomass pyrolysis has been developed, and the biomass pyrolysis simulation is more and more closely related to the actual pyrolysis process. The pyrolysis of biomass in fluidized bed is influenced by many factors, such as the pyrolysis temperature, fluidized gas velocity, particle size and alkaline earth metallic species. These factors have a significant effect on the biomass pyrolysis process and product yields. Although much research work has been done in modeling of biomass fast pyrolysis in fluidized bed reactor, further research is still needed.

In the present study, an Eulerian-Eulerian computational fluid dynamics (CFD) model combined with an advanced biomass reaction scheme was used to conduct simulation of biomass fast pyrolysis progress in detail. Firstly, the investigation of fast pyrolysis of four different biomass types in the fluidized bed reactors was conducted. The study focus on the influence of biomass components of different biomass types on the yields, formations, and contents of compositions of pyrolysis products. The result showed that bio-oil yield of cellulose-rich biomass was higher than other biomass types, and char mainly produced by the fast pyrolysis of LIG-C of biomass. Moreover, the contents of bio-oil components were affected by the fast pyrolysis of biomass components. Further, the energy recovery coefficient (ERC) of bio-oil obtained from pyrolysis of different biomass types was also calculated and analyzed in this paper.

Secondly, numerical simulations were conducted to investigate the influence of pyrolysis temperature on the fast pyrolysis of biomass. The results indicated that the pyrolysis temperature considerably influenced the product yields, reaction rates of fast pyrolysis reactions of biomass and bio-oil compositions. The simulation results show that the biomass pyrolysis

occurred mainly in the reactor region where the biomass temperature was high. With the increase of pyrolysis temperature, the reaction rate of the biomass pyrolysis reaction increased significantly and the unreacted biomass remained in the reactor decreased rapidly. It is found that the ERC of bio-oil mainly depended on the yield of bio-oil and reached the maximum value at 500 °C.

Finally, the effects of potassium content and gas superficial velocity on the yields and components of biomass pyrolysis products were simulated in this paper. The study shows that the increased potassium content in the biomass causes a significant increase in the gas and char yields and reduction of the bio-oil. Also, the dramatic composition variations of bio-oil and gas are observed due to the inhibition of fragmentation, the depolymerization reaction of activated cellulose, and the catalysis of the depolymerization reaction of cellulose. It is also found that the increasing gas superficial velocity increases the fluidization intensity significantly, which leads to the enhancement of the heat transfer in fluidized bed reactor.

Key words: biomass, fast pyrolysis, fluidized bed, CFD, bio-oil

目 录

第一章 绪论	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 生物质热解化学反应模型	4
1.3 生物质热解模拟研究现状	6
1.4 本文研究的主要内容	8
1.4.1 不同生物质热解的数值模拟研究.....	8
1.4.2 温度对生物质热解的影响研究.....	8
1.4.3 钾含量对生物质热解影响研究.....	9
第二章 不同种类生物质热解的数值模拟研究	10
2.1 物理模型和计算方法	10
2.1.1 物理模型	10
2.1.2 网格划分和计算方法	11
2.1.3 计算方程	12
2.1.4 参数定义	15
2.2 计算结果分析与讨论	16
2.2.1 模型验证	16
2.2.2 产物参量分布	17
2.2.3 生物油组分对比研究	20
2.2.4 生物油能量恢复系数分析	23
2.3 本章小结	24
第三章 温度对甘蔗渣热解的影响研究	25
3.1 物理模型和计算方法	26
3.1.1 物理模型	26
3.1.2 计算方法	27
3.2 计算结果分析和讨论	27
3.2.1 模型验证	27
3.2.2 产物产量分布	28
3.2.3 生物质热解能力分析	31
3.2.4 生物油组分分析	33
3.2.5 生物油 HHV 和 ERC 分析	35
3.3 本章小结	36

第四章 钾含量对生物质热解影响研究	38
4.1 物理模型和计算方法	38
4.1.1 物理模型	38
4.1.2 计算方法	39
4.2 计算结果分析和讨论	40
4.2.1 模型验证	40
4.2.2 产物产量分布	40
4.2.3 生物油组分分析	41
4.2.4 气体组分分析	43
4.2.5 生成物形成速率分析	45
4.2.6 流化气体速率对热解的影响	49
4.3 本章小结	51
结论与展望	53
(一) 本文主要结论	53
(二) 展望	53
参考文献	55
攻读硕士学位期间取得的学术成果	58
致谢	60

第一章 绪论

1.1 研究背景与意义

近些年来能源短缺问题受到了广泛关注。人们在节约能源并且改善能源使用结构的同时,也在不断思考如何获取新能源并开发新能源。生物质是新能源的一种,它的来源广,且与粮食生产无竞争关系^[1]。此外,生物质转化生成的产物(生物油、混合气、焦炭)较为环保,在一定程度上可以缓解能源短缺问题。因此利用生物质转化获取生物油是目前新能源研究的热点之一。生物质的转化利用技术多种繁多。其中热化学转化技术和生物转化技术较为常用。生物质的热化学转化又分为液化技术、气化、热解和直接燃烧。生物质的气化过程是给定较高的温度,在有限氧的空间中使生物质发生不完全燃烧,生成 CO、H₂ 和其他可燃气体。生物质液化顾名思义是将生物质转化为液体燃料,其方法可以是生物化学法,或是热化学方法。生物质热解的热化学分解过程是在没有氧气的情况下加热生物质,将生物质中的有机物质转化为生物油、焦炭和混合气体的过程。生物质快速热解产生的生物油的能量品质高,相对与生物质而言,热解产生的生物油存储和运输都较为简单^[2]。生物质热解技术有许多的优点。首先,热解生成的物质能够被利用,且通过对过程的控制可以达到增加其中一种产物的产量的目的。再者,热解过程中产生的污染性气体和灰分等都较少,因此生物质热解相对而言较为环保。且生物质自身携带的重金属物质在反应过程中将被焦炭固定,因而热解后重金属不会被排出。从这个层面上来说生物质热解较为安全。最后许多不适合被焚烧的生物质可以通过热解的手段加以转化。综上所述,热解过程不仅经济环保,而且过程也简单,生成的产物还能够被利用。因此,生物质热解技术得到了广泛的关注,许多学者对之进行了研究,它将有进一步的发展^[2]。

生物质热解过程需要在反应器中进行。反应器种类繁多,它是生物质热解中的关键部件。因为反应器和其升温的方式将影响到热解产物的结果,所以热解时需要谨慎选择反应器和其升温方式^[2]。热解的反应器研究和生产已经有多多年了,可用于生物质热解的反应器种类较多。目前广泛使用的有:流化床反应器、循环流化床反应器、烧蚀反应器、旋转锥反应器等。流化床反应器的工作原理如下:在流化床底部铺有砂粒,砂粒被加热后会随着进入流化床的高温气体流动,生物质进入流化床后在高温气体的带动下和砂粒掺混。生物质在流化床内迅速升温并进行了热裂解反应。流化床在生物质热解过程中的

应用较多,因为它的传热效率较高,床层温度能够保持一致性。此外,气流通过流化床时,在床内部的停留时间不会过长,因而热解蒸汽的二次裂解不会发生,进而提高生物油的产量,因此该反应器被广泛应用于生物质的热解。同流化床反应器一样,循环流化床反应器也具有较高的传热速率和较短的反应物停留时间,因此它也是另外一种理想的生物质快速热解液化反应器。烧蚀反应器的工作原理是:生物质颗粒在高压的条件下以较高的流速流经反应器。生物质在流动的过程中发生热解。这种反应器的优点在于,生物质的颗粒大小对热解反应的影响很小,并且在反应器内有较强的传热速率。该反应器的缺点是生物质的加热速率会因为生物质流动过快而受到影响。旋转锥反应器的工作原理是:生物质颗粒在反应器中受到离心力的作用,在离心力的作用下生物质被运输到反应器底部,与此同时离心力带入反应器底部的还有惰性换热介质。在反应器底部的这两种物质在高温的旋转锥壁面运动并不断掺混,生物质发生热解反应。

生物质资源有很多种,大体可以分为植物和非植物两大类,其中植物类主要包括森林、草类等陆生植物和水草等水生植物,而非植物类主要包括动物尸体、废水中的有机成分等^[3]。本文中讨论的生物质主要为木质生物质(如:草、木、和农业残留物)、甘蔗渣。一般而言,木质纤维素一类的生物质由纤维素、半纤维素和木质素以及少许的灰分组成。不同的木质生物质有不同的组分比例。如硬木(橡木、山毛榉等)纤维素含量相对较高,软木(松木等)含有较多的木质素,甘蔗渣的半纤维素含量较高,其纤维素较少。生物质热解生成物的组分较为复杂,且这些组分的种类会受到生物质原料组分的影响。因而不同生物质热解产生的生成物会有所不同。此外,木质生物质的热解过程受到很多因素的影响如温度、催化剂、升温速率、通入气体速度等^[4]。其中热解温度和通入流化气体的速度对于生物质的热解过程有十分显著的影响。由于木质生物质中含有的各组分起始热解温度不同,因而木质生物质热解的产物产量将受到热解温度的影响。当热解温度过低时,若温度没有达到生物质中部分成分的热解温度,则会导致生物质热解不够完全。研究表明木质生物质热解温度在 500℃左右时,热解效果较为理想^[5,6]。当热解温度超过一定温度时,生物质热解产生的部分生物油组分在高温下会发生二次反应。这就使得生成的生物油会继续发生进一步的热解反应,变成气体和焦炭。通入气体的速度会影响到气体在流化床中的滞留时间从而影响生物质在流化床中的流动过程,进而影响生物质的升温和热解过程,因而流动气体的速度对生物质热解有很大的影响。当气体的速度过低时,生物质和沙粒由于自身有一定的重量,因而在流化床中的流动较差,生物质热解缓慢。在气体通入速度较合理的时候会形成鼓泡流化床,这时流化床内生物质和

沙粒的掺混较好, 生物质热解较好。当气流速度较大时, 在流化床内会形成较多大的鼓泡, 此时沙粒和生物质颗粒的接触减少, 传热受到影响, 从而影响生物质热解。此外, 生物质通常含有相当数量的碱金属和碱土金属物质, 如钠、钾、钙等。许多研究发现, 碱土金属物质对生物质热解反应有显著的影响, 导致产率和成分的显著变化生物质热解产物^[7-9]。为了减少碱土金属物质对生物质热解的不利影响, 碱土金属物质通常需要用水洗或酸洗从生物质原料中去除^[10]。然而, 这些方法不能完全去除碱土金属物质^[11, 12], 少量的残余碱土金属物质仍然对生物质热解有重大影响。钾是最丰富的碱土金属物质之一, 对生物质热解反应有显著影响^[13, 14]。额外的或内在的钾元素导致了左旋葡聚糖 (LVG) 的产量降低和低分子量物质, 水, 气体和焦炭的产率上升^[14, 15]。因此, 钾元素对生物质热解的影响已成为生物质快速热解的重要研究领域。

计算流体动力学建模常用于研究在各种反应器配置中热化学反应的热与质量的传输。通过利用计算流体力学方法可以模拟不同的热化学过程, 如燃烧和气化。通过计算机对这些实验进行模拟计算能够减少实验中的人力、物力和财力消耗。然而, 用计算机对生物质热解过程进行模拟研究十分具有挑战性, 因为热解过程中含有复杂的流体力学过程, 热传递和热化学反应^[16]。近些年来, 生物质热解的计算流体力学模型的研究也得到了相应的发展, 许多研究人员使用计算机流体力学建模方法对生物质热解展开了模拟的工作。目前用计算流体力学建模能够很好的实现生物质热解过程的模拟研究。生物质热解过程中涉及到了相应的化学反应, 在计算流体力学建模模拟生物质热解的过程中需要加入相应的化学反应。已有许多研究人员对生物质热解过程做出了相应的研究。生物质热解液化动力学主要研究热解反应过程中温度、升温速率、反应时间等参数与物料转化率之间的关系, 通过动力学分析可深入了解反应机理, 预测反应速率, 以及反应进行的难易程度^[4]。温度是一个重要的影响因素, 它对生成物组分含量以及产率等都有较大的影响。升温速率对热解过程有正反两方面的影响, 升温速率增加, 生物质颗粒达到热解反应所需温度的时间变短, 有利于热解反应的进行。但与此同时, 由于传热滞后效应会影响内部热解的进行, 颗粒内外的温差变大。除了以上几个主要影响因素外, 在热解过程中, 生物质种类、粒径、含水量及形状和反应压力等因素也对热解反应过程和产品的产量有一定的影响^[4]。在木质生物质热解的过程中, 不同的成分有不同的起始热解温度。半纤维素的起始热解温度约为 150℃~350℃, 纤维素为 275℃~350℃, 木质素为 250℃~500℃^[3]。不同的组分在热解时生成的产物组分不同。

综上所述, 生物质热解是一个值得研究的领域, 近些年来有许多研究人员对这项技

术进行了多方面的研究，在计算流体力学建模模拟上也有了一定的发展，未来还会有更多相关的研究来推动这项技术的不断进步。

1.2 生物质热解化学反应模型

在生物质热解的实验和数值模拟上已经有了许多研究工作，快速热解中确切的反应机理和动力学是通过发展生物质快速热解动力学模型得到的，生物质热解化学反应动力学的深入研究和不断进入能够推动流化床中生物质热解计算流体力学模拟工作的不断进步。

如图 1 所示的是 Chan 在 1985 年提出的生物质热解的简单动力学机理^[17]，生物质热解最初的研究假设生物质中的单个组分生成气体、焦炭和有机液，它们的生成是有竞争关系的。这种研究方式下构建的简单动力学机理能够较好的反应生物质热解过程。Srivastava 等人研究了多种木质生物质热解在大的温度范围内等温 and 不等温以及不同加热速率条件下生物质热解研究，他使用这种简单动力学机理能够用于预测任意一种生物质在大范围绝热和非绝热条件下热解的浓度情况^[18]。Bab 和 Chaurasia 等人通过简单动力学机理和假设的方法得出了生物质热解最优的参数^[19]。然而这种生物质热解简单动力学机理的应用有限，它主要被用于对快速热解的定性分析。

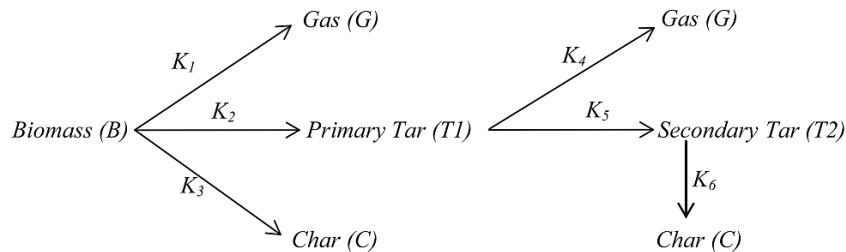


图 1 简单动力学机理

之后的研究又得到了多组分多步的动力学机理。如图 2 所示，这种动力学模型是基于多步和多组分的机理，同时还考虑到了木质素、纤维素和半纤维素作为反应物。这种机理可以被视为是简单动力学机理的一个进步。Miller 和 Bellan 使用全局动力学机理研究了任意生物质原料的小颗粒和大颗粒的热解过程，研究表明使用该机理得出的计算结果有着前所未有的稳健性^[20]。但是这个机理并未考虑到生物质组分之间的相互作用，因而它需要被进一步加强。

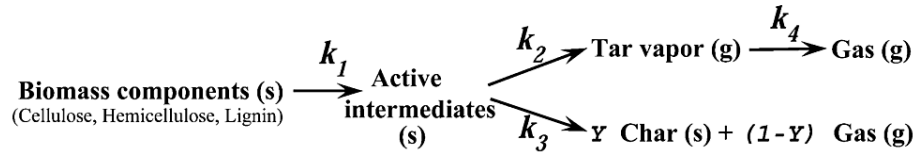


图 2 多组分多步动力学机理

Ranzi 等人经过不断的细化化学反应动力学得出了先进的动力学机理^[21](见图 3)。该机理考虑到了原料的特性即同时考虑了原料中的纤维素、半纤维素和不同种类的木质素，这些组分经过复杂的反应生成了有机液、焦炭和气体，同时还给出了每种产物的详细组分。Mellin 等人利用先进动力学机理结合计算流体力学建模模拟研究了生物质在反应器中的热解过程并将模拟结果和实验结果进行了详细对比^[22]。Panneerselva 等人研究分析了简单动力学机理、全局动力学机理和先进动力学机理对生物质热解产物产量的预测以及其他因素对生物质热解的影响^[23]。研究表明，先进的动力学机理能够更好的对生物质热解产物产量进行预测。在之后的生物质热解化学反应机理的研究中，Ranzi 等人在原有研究基础上发展并细化了先进的化学反应动力学机理^[24]。新的详细的机理如表 1 所示，它是利用现有的文献资源和将一些模型预测结果和实验数据进行对比得到的。模型除了考虑生物质原料中的三种主要成分以外还考虑了生物质产物的成分以及焦炭的气化反应和二次均匀气相反应。这个改进的生物质热解先进化学反应动力学机理若被用于生物质热解的计算流体力学研究中去会使得模拟效果比以往的各个机理结合计算流体力学的研究更能反应出生物质热解在流化床中流动和反应的真实性和可信度更高。

- 1 Cell → CellA
- 2 Cell → 5H₂O + 6Char
- 3 CellA → LVG
- 4 CellA → 0.95HAA + 0.25Glyoxal + 0.2Acetaldehyd + 0.25HMFU + 0.2Acetone + 0.16CO₂ + 0.23CO + 0.9H₂O + 0.1CH₄ + 0.61Char
- 5 HCell → 0.4HCell1 + 0.6HCell2
- 6 HCell1 → 0.75H₂ + 0.8CO₂ + 1.4CO + 0.5Formaldehyde
- 7 HCell1 → Xylan
- 8 HCell2 → CO₂ + 0.5CH₄ + 0.25C₂H₄ + 0.8CO + 0.8H₂ + 0.7Formaldehyde + 0.25Methanol + 0.125Ethanol + 0.125H₂O + Char
- 9 LignC → 0.35LignCC + 0.1 pCoumaryl + 0.08Phenol + 0.41C₂H₄ + H₂O + 0.495CH₄ + 0.32CO + CO + H₂ + 5.735Char
- 10 LignH → LignOH + Acetone
- 11 LignO → LignOH + CO₂
- 12 LignCC → 0.3pCoumaryl + 0.2Phenol + 0.35Acrylic-acid + 0.7H₂O + 0.65CH₄ + 0.6C₂H₄ + 1.8CO + H₂ + 6.4Char
- 13 LignOH → Lign + H₂O + Methanol + 0.45CH₄ + 0.2C₂H₄ + 2CO + 0.7H₂ + 4.15Char
- 14 Lign → Lumped-phenol
- 15 Lign → H₂O + 2CO + 0.2Formaldehyde + 0.4Methanol + 0.2Acetaldehyd + 0.2Acetone + 0.6CH₄ + 0.65C₂H₄ + 0.5H₂ + 5.5Char
- 16 H₂O(l) → H₂O(g)

图 3 先进动力学机理

表 1 生物质热解反应机理

	Reactions
R1	CELL → CELLA
R2	CELLA → 0.8HAA + 0.2GLYOX + 0.1CH ₃ HCO + 0.25HMFU + 0.3C ₃ H ₆ O + 0.21CO ₂ + 0.1H ₂ + 0.4CH ₂ O + 0.16CO + 0.83H ₂ O + 0.02HCOOH + 0.61Char

R3	CELLA→LVG
R4	CELL→6Char+5H ₂ O
R5	HCE→0.4HCE1+0.6HCE2
R6	HCE1→0.025H ₂ O+0.5CO ₂ +0.025HCOOH+0.5CO+0.8CH ₂ O +0.125C ₂ H ₅ OH+0.1CH ₃ OH+0.25C ₂ H ₄ +0.125G{H ₂ }+0.275G{CO ₂ } +0.4G{COH ₂ }+0.45G{CH ₃ OH}+0.325G{CH ₄ }+0.875Char
R7	HCE1→0.25H ₂ O+0.5CO ₂ +0.05HCOOH+0.3CO+0.15G{CO} +0.25G{CO ₂ }+1.7G{COH ₂ }+0.625G{CH ₄ }+0.375G{C ₂ H ₄ }+0.675 Char
R8	HCE1→XYLAN
R9	HCE2→0.2H ₂ O+0.175CO+0.275CO ₂ +0.5CH ₂ O+0.1C ₂ H ₅ OH+0.2HAA +0.025HCOOH+0.25G{CH ₄ }+0.3G{CH ₃ OH}+0.275G{C ₂ H ₄ } +0.4G{CO ₂ }+0.925G{COH ₂ }+Char
R10	LIGC→0.35LIGCC+0.1COUMARYL+0.08PHENOL+0.41C ₂ H ₄ +H ₂ O+0.3CH ₂ O+0.32CO+0.7G{COH ₂ }+0.495 G{CH ₄ }+5.735Char
R11	LIGH→LIGOH+C ₃ H ₆ O
R12	LIGO→LIGOH+G{CO ₂ }
R13	LIGCC→0.3COUMARYL+0.2PHENOL+0.35HAA+0.7H ₂ O+0.4CO +0.65G{CH ₄ }+0.6G{C ₂ H ₄ }+G{COH ₂ }+0.4G{CO}+6.75Char
R14	LIGOH→LIG+0.15G{H ₂ }+0.9H ₂ O+0.1CH ₄ +0.5CH ₃ OH+0.5G{CH ₃ OH} +0.05CO ₂ +0.3CO+G{CO}+0.05HCOOH+0.6G{COH ₂ }+0.35G{CH ₄ } +0.2G{C ₂ H ₄ }+4.15Char
R15	LIGOH→1.5H ₂ O+0.5CO+0.1CH ₄ +0.5G{H ₂ }+1.6G{CO}+3.9G{COH ₂ } +1.65G{CH ₄ }+0.3 G{C ₂ H ₄ }+0.5G{CH ₃ OH} +10.15Char
R16	LIG→FE2MACR
R17	LIG→0.95H ₂ O+0.2CH ₂ O+0.4CH ₃ OH+CO+0.2CH ₄ +0.05HCOOH +0.45G{CO}+0.5G{COH ₂ }+0.4G{CH ₄ }+0.65G{C ₂ H ₄ }+0.2C ₂ H ₄ O +0.2C ₃ H ₆ O+5.5Char
R18	LIG→0.6H ₂ O+0.4CO+0.2CH ₄ +0.4CH ₂ O+0.2G{CO}+0.4G{CH ₄ } +0.5G{C ₂ H ₄ }+0.4G{CH ₃ OH}+2G{COH ₂ }+6Char
R19	G{CO ₂ }→CO ₂
R20	G{CO}→CO
R21	G{COH ₂ }→CO+H ₂
R22	G{H ₂ }→H ₂
R23	G{CH ₄ }→CH ₄
R24	G{C ₂ H ₄ }→C ₂ H ₄
R25	G{CH ₃ OH}→CH ₃ OH

1.3 生物质热解模拟研究现状

随着生物质热解化学反应机理研究工作的不断进步，生物质在流化床中的快速热解计算流体力学数值计算模拟也在不断发展，近些年来有许多研究人员在生物质热解的模拟上做了大量的工作。Al-Haddad 用有限元结合简单化学反应动力学机理的方法计算了单种生物质颗粒在二维模型内的热解情况并将模拟结果与实验结果进行了对比^[25]。研究表明简单的化学反应机理模型需要进一步被优化和验证，因为它不能对不同产物的最终产量做很好的预测。Sharma 等人研究了反应温度、流化气体速度和生物质颗粒尺寸对生物质热解产物产量的影响^[26]。该研究使用了简单的热解反应机理并考虑了生物质热解中的二次反应，研究表明在温度高于 500℃时焦油会产生二次热解，流化气体速度的增加会降低焦油在反应器内的停留时间从而减少焦油的分解反应。同时研究表明生物质颗粒的增大会降低生物质传热速率从而导致热解生成的焦炭增多。Xue 等人研究了流化床反

反应器内生物质热解在全局多步的化学反应动力学机理结合欧拉-欧拉方法下的计算流体力学建模, 该研究考虑了不同种类的颗粒孔隙率来模拟生物质颗粒的物理性质的变化过程^[27]。之后 Xue 等人 (2012) 用同样的模型和方法研究了生物质热解中生物质表面密度、垂直速度、平均温度和产物产量等并实验数据在二维网格尺寸和二维和三维区域之间进行了比较^[28]。Papadikis 等人模拟研究了不同传热条件下生物质在流化床中的热解情况, 模拟中选取了两种不同尺寸的颗粒^[29]。其中一种颗粒的尺寸大于流化床中砂粒的尺寸, 另一种生物质颗粒的尺寸小于砂粒的尺寸, 因而颗粒尺寸不同就导致了传热状况不同。该研究使用的是欧拉建模结合多步化学反应动力学机理及二次反应的计算流体力学方法, 研究表明不同尺寸的生物质颗粒对传热系数有很大的影响, 且较小的颗粒能提供一个更好的传热因而更适用于流化床反应器中。此外, 小颗粒还能够减小二次反应的影响, 因此产出更多的生物油。Bruchmüller 等人用欧拉-拉格朗日的计算流体动力学方法研究了生物质热解中流化速度, 温度和水分含量对产物产量和分布的影响并与实验数据进行了分析和比较^[30]。研究表明流化速度对生物质热解最终的生物油产量具有较大的影响, 而生物质中的水分对生物质热解产生的生物油产量影响不大。Mellin 等人用欧拉-欧拉计算流体力学模型结合多步热解机理建模模拟了生物质热解过程中生成的气相在不同的热解反应条件下的变化情况^[31]。该研究表明流化气体速度在 450℃ 条件下对生物油产量的影响不大, 但是在更高温度下流化气体的速度的影响会大一些, 此外研究还表明生物质热解产生的液体产量会随着温度的上升而下降。随着生物质热解机理研究的不断进步, 近期, Mellin 等人用先进的化学反应动力学机理结合计算流体力学建模模拟了生物质在流化床中快速热解的过程^[22], 与简单动力学机理以及全局动力学机理不同的是, 先进的化学反应机理考虑了生物质原料中的木质素、纤维素和半纤维素这三种主要的成分, 同时还考虑了热解产物的参考成分反映出热解产物的具体组成成分。之后 Panneerselvam 和 Sai 用欧拉-欧拉方法的计算流体力学建模模拟对比分析了不同热解机理下生物质在流化床反应器内的热解过程, 此外该研究还模拟了不同种类和尺寸的生物质以及不同的热解温度下生物质的热解^[23]。该研究表明通过先进的生物质热解机理我们可以更加准确的计算出生物质热解过程中的各项产物组分的产量。在生物质热解过程中的物理研究方面也会更加接近真实的反应情况。

1.4 本文研究的主要内容

1.4.1 不同生物质热解的数值模拟研究

许多学者对生物质的热解过程展开了模拟研究。Papadis's 等人模拟研究了生物质热解过程鼓泡流化床中的热量，动量和质量传输^[29]。Xue 等人模拟研究了流化床反应器中纯纤维素和甘蔗渣的快速热解过程，并对比得出甘蔗渣的热解过程焦炭产量多于纤维素热解焦炭产量^[27]。Xue 等人在另一项模拟研究中比较了五种不同生物质原料的热解产物产量，来研究生物质组分和产物产量之间的关系^[28]。Panneerselvam 等人模拟研究了三种不同生物质的快速热解并分析了它们各热解产物的产量^[23]。

以往的研究主要关注在生物质热解产物的产量对比分析上，而没有对比分析不同生物质各个组分对热解反应产物产量的影响以及对产物组分的影响。生物质主要由纤维素，半纤维素和木质素组成。这三种组分在不同的生物质类型中有所不同，且这三种组分热解产生的物质也有很大的差异。因此，研究不同生物质材料对生物质快速热解过程中产物产量和产物的组成的影响具有重要意义。

因而在本文中使用计算流体软件结合先进的生物质热解反应机理，研究了四种不同生物质材料（甘蔗渣，山毛榉，橡木和松树）相同的操作条件下在流化床反应器中的快速热解过程。模拟旨在详细比较和分析四种不同生物质类型的快速热解，比较了不同生物质材料快速热解生成的产物产量，分析不同生物质成分对热解产物产量的影响。研究给出了不同生物质材料快速热解得到的生物油成分，并对具有代表性的生物油成分的生成进行了分析。文中还引入了能量转换系数来评估生物质热解过程中产生的生物油的能量的转换效率。

1.4.2 温度对生物质热解的影响研究

对生物质热解过程进行模拟能够有助于设计和优化流化床反应器中生物质的流化和反应过程。生物质快速热解获得的生物油的产量和组成主要取决于热解过程中的实验操作条件和生物质成分^[32, 33]。热解温度是影响生物质成分分解的最重要的操作参数之一。然而，之前关于生物质快速热解的 CFD 模拟主要集中在热解温度对产物产量变化的影响^[28, 34]，模拟研究没有给出不同生物质组分的产量和反应速率。考虑到这一点，本研究中详细模拟了流化床反应器中温度对生物质快速热解的影响。

研究使用计算流体力学软件结合先进的生物质热解化学反应模型对 400-550℃ 热解温度范围内生物质的快速热解进行了数值模拟。模拟研究了温度对热解产物产量的影响，

给出了不同热解温度下代表性热解反应的速率和典型生物油组分的形成速率，并深入分析了热解温度对生物质快速热解过程的影响。此外，研究中还比较和讨论了不同生物质组分生产热解产物的能力，研究了不同热解温度下各种生物油组分的质量分数的变化。文中还通过估算在不同热解温度下获得的生物油的能量恢复系数分析了快速热解过程的能量转换效率。

1.4.3 钾含量对生物质热解影响研究

由于考虑到碱金属物质热解作用的生物质热解机理较少，钾含量对生物质热解的模拟较难实现。Trendewicz 等人的研究给出了第一个考虑了钾含量对生物质颗粒热解影响的反应机理^[35]。在给出的反应机理中，作者仅考虑有钾元素存在时生物质热解反应中纤维素热解过程，未给出钾元素对半纤维素和木质素热解反应的影响。以往研究发现，钾元素的存在对纤维素，半纤维素和木质素的热解过程的影响不同^[15, 36, 37]。Jensen 等人对含有氯化钾和不含氯化钾的单个生物质组分进行了热解实验^[15]。实验结果表明，钾元素的存在对纤维素热解产生的焦炭，焦油和气体的产量有显著影响，钾含量对生物质中半纤维素和木质素反应的影响较弱。Yang 等人研究了碱金属盐对生物质热解的影响，发现 KCl 和 K₂CO₃ 都不影响木质素的热解行为^[36]。其他研究也表明木质素的热解几乎不受钾元素的影响^[36, 38]，而钾元素对生物质中纤维素的热解影响很大^[35]。然而，目前生物质的模拟研究中还未有考虑生物质中携带的钾元素生物质快速热解的影响。

基于上述分析，本研究利用 Trendewicz 等人的研究得出的钾含量对生物质热解过程中纤维素热解影响的反应机理结合计算流体力学软件，对有钾含量的生物质热解进行了模拟研究。模拟详细研究了钾浓度对生物质快速热解产物产量和组成的影响，并分析了流化气体速度对生物质热解过程的流动，传热，产量波动的影响。

第二章 不同种类生物质热解的数值模拟研究

生物质主要由纤维素，半纤维素和木质素组成。这三种组分在不同的生物质类型中有所不同，且这三种组分热解产生的物质也有很大的差异。以往的研究主要关注在生物质热解产物的产量对比分析上，而没有对比分析不同生物质各个组分对热解反应产物产量的影响以及对产物组分的影响。因此，研究不同生物质材料对生物质快速热解过程中产物产量和产物的组成的影响具有重要意义。本章采用欧拉-欧拉计算方法结合生物质热解化学反应动力学模型通过计算流体力学软件，对甘蔗渣，山毛榉，橡木和松树在流化床反应器内快速热解的过程进行了详细的模拟研究。本章的研究工作比较了不同种类生物质的快速热解生成各热解产物的产量，分析了不同生物质热解生成焦炭的形成速率。研究还给出了不同生物质类型快速热解得到的生物油成分，并对生物油组分中典型的组分的生成进行了分析。同时本章还讨论了流化床反应器中生物油 LVG 的形成速度和质量分布，并进一步对不同生物质热解生成生物油的能量回复系数进行了评估和比较。

2.1 物理模型和计算方法

2.1.1 物理模型

如图 4 所示是生物质热解流化床三维简单示意图。流化床中加入的成分为砂粒，且在生物质通入之前已被加热到设定的热解温度。在流化床下方通入的气体为高温氮气，生物质从侧边入口通入流化床后在流化气体的作用下和砂粒进行掺混，其温度迅速升高发生热解。

模拟中模型的尺寸大小依照文献中验证实验的实际尺寸设定，其具体尺寸参数在下图中给出。计算中生物质入口设定的是质量流量入口边界条件，高温气体入口设置的是速度入口边界条件，产物出口设定的是压力出口边界条件，反应器流化床壁面设置为无滑移边界条件。

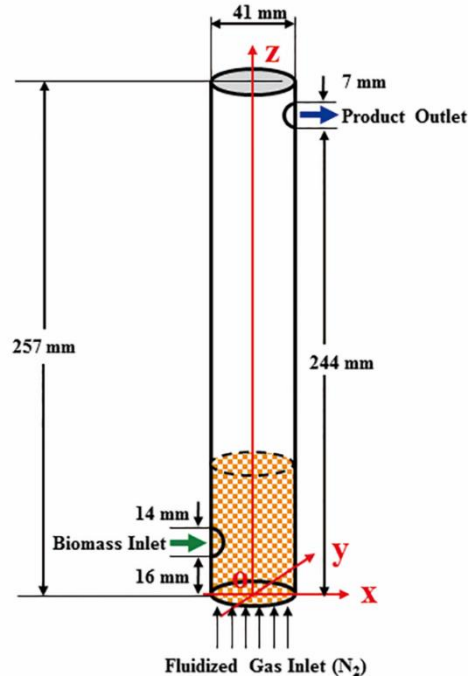


图 4 流化床简图

2.1.2 网格划分和计算方法

研究中使用的网格在 Z 方向上有 90 个网格节点，网格尺寸在 2.6-3.5mm 之间。 X 和 Y 方向的网格划分时使用了 O 网格技术，在划分网格时尽量保证网格尺寸的一致，长度在 2.56mm 左右，网格的最大尺寸为 3.03×10^{-8} m，网格的三维图如图 5 所示。

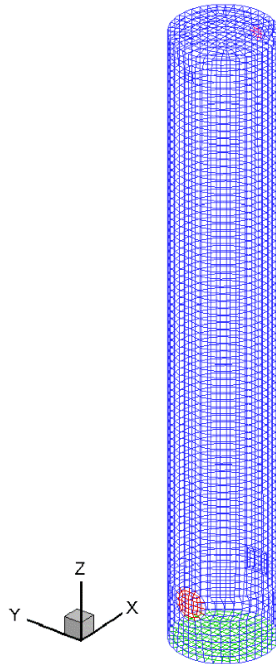


图 5 网格示意图

计算时的时间步长为 0.0001 秒，动量方程用二阶迎风格式进行求解。体积分数方程

的求解使用的是 QUICK 求解方法。相耦合 SIMPLE 算法来求解控制方程。流场中的湍流流动通过标准的 $k-\epsilon$ 模型来求解。通过在 FLUENT 中输入生物质热解所涉及到的化学反应方程来求解化学反应过程。热解模拟计算了近 30 秒的真实反应时长,在模拟中,数据文件有规律的输出计算结果。在计算结果达到稳定后,选取 5 秒内获得的数据进行统计分析。

2.1.3 计算方程

目前大多数研究使用的是欧拉-欧拉方法,近些年来拉格朗日方法也得到了一定的发展。本课题中模拟选用的是欧拉-欧拉多相流模型对生物质热解过程进行建模研究。在流化床反应器中将会考虑三个相的存在,它们分别是气体相和两个固相(沙粒和生物质)。通入的气体(氮气)和生成的可挥发的产物和没有冷凝的气体都包含在气相中。未发生反应的生物质和中间产物以及生物质热解产生的焦炭包含在生物质相中。在欧拉-欧拉多相模型中,这三相被认为是相互渗透连续的。模拟中气相被设定为初相,生物颗粒相和沙粒被设定为二次相。计算中的控制方程如下:

公式(2.1)是气相的连续方程,其中 α 表示的是体积分数, v 表示的是速度, \dot{m}_{bg} 表示的是生物质相和气相之间的质量转换(下标“g”和“b”分别表示气体相和生物质相)。^[39]

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) = \dot{m}_{bg} \quad (2.1)$$

公式(2.2)是气相中的组分运输方程,式中 Y_i 表示的是第 i 项气体组分的质量分数, \dot{m}_{bgi} 表示的是生物质相和气相组分 i 之间的质量交换^[39]。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g Y_i) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g Y_i) = \dot{m}_{bgi} \quad (2.2)$$

公式(2.3)是气相的动量守恒方程,式中 p 表示压力, \vec{g} 表示的是重力加速度, $\bar{\tau}_g$ 为气相的应力-应变张量, K_{sg} 为沙粒和气相之间的相间动量转化系数, K_{bg} 为生物质和气体相之间的动量转化系数(下标“s”表示沙粒相)。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g \vec{v}_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{v}_g \vec{v}_g) = & -\alpha_g \nabla p + \alpha_g \rho_g \vec{g} + \nabla \cdot \bar{\tau}_g + K_{sg}(\vec{v}_s - \vec{v}_g) + K_{bg}(\vec{v}_b - \vec{v}_g) \\ & + \dot{m}_{bg} \vec{v}_b \end{aligned} \quad (2.3)$$

气固相转换系数由 Gidaspow 给出^[40],模型的方程如下: 交换系数 K_{pg} 表示如下:
(下标“p”表示沙粒相或生物质相)

$$K_{pg} = \frac{3}{4} C_D \frac{\alpha_p \alpha_g \rho_g |\vec{v}_p - \vec{v}_g|}{d_p} \alpha_g^{-2.65} \quad \alpha_g > 0.8 \quad (2.4)$$

$$K_{pg} = 150 \frac{\alpha_p (1 - \alpha_g) \mu_g}{\alpha_g d_p^2} + 1.75 \frac{\rho_g \alpha_p |\vec{v}_p - \vec{v}_g|}{d_p} \quad \alpha_g \leq 0.8 \quad (2.5)$$

$$C_D = \frac{24}{\alpha_g Re_p} \left[1 + 0.15 (\alpha_g Re_p)^{0.687} \right] \quad (2.6)$$

式中 Re 为雷诺数，计算式如下：

$$Re = \frac{\rho v L}{\mu} \quad (2.7)$$

气相的能量守恒方程为公式(2.8)所示，

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} (\alpha_g \rho_g h_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g \vec{u}_g h_g) = & \alpha_g \frac{\partial p}{\partial t} + \bar{\tau}_g : \nabla \vec{v}_g - \nabla \cdot \vec{q}_g + \Delta H_g + H_{gs} a_{gs} (T_g - T_s) \\ & + H_{gb} a_{gb} (T_g - T_b) \end{aligned} \quad (2.8)$$

式中 h_g 表示为气相的比焓， \vec{q}_g 为热通量， ΔH_g 气相化学反应热。气体和沙粒相间的体积热交换系数 H_{gs} 以及气体和生物质相间的体积热交换系数 H_{gb} 的计算式由 Gunn 给出^[41]。

$$H_{gs} = \frac{6k_g \alpha_g \alpha_s Nu_s}{d_s^2}$$

(2.9)式中 k 为导热系数， Nu 为纽赛尔数， Pr 为普朗特数。

$$Nu_s = (7 - 10\alpha_g + 5\alpha_g^2)(1 + 0.7Re_s^{0.2}Pr^{1/3}) + (1.33 - 2.4\alpha_g + 1.2\alpha_g^2)Re_s^{0.7}Pr^{1/3} \quad (2.10)$$

$$Pr = \frac{\nu}{\alpha} \quad (2.11)$$

气体和生物质之间的热交换系数 (H_{gb}) 由 Ranz and Marshall 提出^[42, 43]，其计算公式如下：

$$H_{gb} = \frac{k_g Nu_b}{d_b} \quad (2.12)$$

$$Nu_b = 2 + 0.6Re_b^{1/2}Pr_g^{1/3} \quad (2.13)$$

式 (2.3) 和式 (2.8) 中的 $\bar{\tau}_g$ 表示气相的应力张量，其定义如下：

$$\bar{\tau}_g = \alpha_g \mu_g \left(\nabla \vec{v}_g + \nabla \vec{v}_g^T \right) + \alpha_g \left(\lambda_g - \frac{2}{3} \mu_g \right) \nabla \cdot \vec{v}_g \bar{I} \quad (2.14)$$

其中 μ_g 为气相的分子粘性， λ_g 为气相的体积粘性。

固相的计算公式如下：

固相 p 的连续方程如式(2.10)所示，式中 \dot{m}_p 为固相到气相之间的质量运输。

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \vec{v}_p) = \dot{m}_p \quad (2.15)$$

固相 p 的动量守恒方程如公式 (2.16) 所示, 式中 K_{np} 表示的是除固相 p 外的 n 相与固相 p 之间的动量交换系数。 K_{gp} 气相和固相 p 之间的动量交换系数。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p \vec{v}_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \vec{v}_p \vec{v}_p) = & -\alpha_g \nabla p + \alpha_p \rho_p \vec{g} + \nabla \cdot \bar{\tau}_p + K_{np}(\vec{v}_n - \vec{v}_p) \\ & + K_{gp}(\vec{v}_g - \vec{v}_p) \end{aligned} \quad (2.16)$$

公式(2.17)是固相 p 的能量守恒方程。式中 \vec{q}_p 是热流量, ΔH_p 固相 p 的反应热。

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p h_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \vec{u}_p h_p) = & \alpha_p \frac{\partial p_p}{\partial t} + \bar{\tau}_p : \nabla \vec{u}_p - \nabla \cdot \vec{q}_p + \Delta H_p \\ & + H_{pg} a_{pg}(T_p - T_g) \end{aligned} \quad (2.17)$$

在公式 (2.16) 和公式 (2.17) 中 $\bar{\tau}_p$ 表示的是固相的剪切应力, 其定义如下:

$$\bar{\tau}_p = -P_p \bar{I} + \alpha_p \mu_p (\nabla \vec{v}_p + \nabla \vec{v}_p^T) + \alpha_p (\lambda_p - \frac{2}{3} \mu_p) \nabla \cdot \vec{v}_p \quad (2.18)$$

式中 μ_p 为固相的固体剪切粘性, 其计算方式如公式 (2.19) 所示。 λ_p 为固相的体积粘性, 其计算方程如公式 (2.20) 所示。 P_p 表示的是固相的压力, 其计算方程如公式 (2.21) 所示。

$$\mu_p = \mu_{p,col} + \mu_{p,kin} + \mu_{p,fr} \quad (2.19)$$

式中 $\mu_{p,col}$ 为碰撞粘性系数, $\mu_{p,kin}$ 为动力粘性系数, $\mu_{p,fr}$ 为粘性摩擦系数。

$$\lambda_p = \frac{4}{3} \alpha_p \rho_p d_p g_{0,pp} (1 + e_{pp}) \left(\frac{\theta_p}{\pi}\right)^{1/2} \quad (2.20)$$

式中 e_{pp} 表示为颗粒碰撞恢复系数。计算中粒子的恢复系数选取为 0.9。 $g_{0,pp}$ 为径向分布函数, θ_p 为颗粒温度。

$$P_p = \alpha_p \rho_p \theta_p + 2 \rho_p (1 + e_{pp}) \alpha_p^2 g_{0,pp} \theta_p \quad (2.21)$$

固相 p 的颗粒温度与粒子随机运动的动能成正比, 其表达式如公式 (2.22) 所示。

$$\theta_p = \frac{1}{3} u_{p,j} u_{p,j} \quad (2.22)$$

从动力学理论推导出的输运方程由公式(2.23)给出:

$$\frac{3}{2} \left[\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_p \rho_p \theta_p) + \nabla \cdot (\alpha_p \rho_p \vec{v}_p \theta_p) \right] = (-P_p \bar{I} + \bar{\tau}_p) : \nabla \vec{v}_p + \nabla \cdot (k_{\theta_p} \nabla \theta_p) - \gamma_{\theta_p}$$

$$+\varphi_{N\theta p} \quad (2.23)$$

式中 $k_{\theta p}$ 为扩散系数， $\gamma_{\theta p}$ 碰撞能量耗散系数， $\varphi_{N\theta p}$ 为气相和固相，或是固相和固相之间的能量交换系数。反应器内的颗粒流动是通过颗粒流的动力学理论进行计算的。砂粒的颗粒相体积粘性系数是根据 Lun 等人给出的计算方法进行计算的^[44]，颗粒相的颗粒粘度是根据 Syamlal 给出的计算方法计算^[45]。

数值模拟计算研究工作采用的是 Fluent 15.0，生物质热解模拟研究需要生物质热解最新的化学反应动力学机理嵌入到计算模拟模型中。在计算中耦合生物质热解的反应方程都遵循一阶阿伦尼乌斯定律：

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2.24)$$

式中 A 表示的是反应速率常数，E 表示的是活化能。

2.1.4 参数定义

本章中用到的具体边界条件值如表 2 所示，模拟中固相用到的物性参数如

表 3 所示。本章研究的不同生物质有甘蔗渣颗粒、山毛榉颗粒、橡树颗粒和松树颗粒。如表 4 中所示，这些生物质颗粒有不同的组分含量。生物质主要由纤维素、半纤维素和木质素组成，其中木质素又分为富碳的木质素（LIG-C）、富氢的木质素（LIG-H）、富氧的木质素（LIG-O）。生物质中还含有水分和灰分。在本研究中，为了分析的方便，模拟时并未考虑生物质成分中的水分和灰分，而是对干燥和去除灰分后的生物质颗粒的热解进行模拟研究。

表 2 生物质入口边界条件

生物质入口质量流量(kg/s)	5.93×10^{-5}
生物质入口温度 (K)	300
流化气体速度(m/s)	0.744
流化气体温度 (K)	773
壁面热流量(w/m ²)	0
壁面边界条件	无滑移
出口气压(pa)	101325

表 3 颗粒相物性参数

	颗粒直径(mm)	密度(kg/m ³)	比热容(J/kg K)
砂粒	0.55	2650	835
焦炭	--	350	1583
甘蔗渣	0.625	1757.44	1125
山毛榉	0.625	680	1500
橡木	0.625	660	1300
松木	0.625	490	1150

表 4 不同生物质原料组分表

生物质	干重中组分的质量分数 (wt %)					
	纤维素	半纤维素	木质素	富碳木质素	富氢木质素	富氧木质素
甘蔗渣	36	47	17	17	0	0
山毛榉	48	28	24	11	0	13
橡木	51	27.80	21.2	3.20	2.90	15.10
松木	45	28	27	7	10	10

2.2 计算结果分析与讨论

2.2.1 模型验证

为保证研究模型模拟结果的真实性，在模拟研究前，我们对研究所使用的数值模拟方法和模型进行了模型验证。首先，本章对甘蔗渣的热解过程进行了模拟研究，模拟中使用到的参数和 Patel 实验中的参数保持一致^[46]。下表为模拟结果和 Patel 文章中的实验结果对比。如下表中所示实验和模拟结果中有机物的比重和总液体的比重相对误差在 5% 以内，因此模拟结果与实验值相近，模拟效果较好。

表 5 甘蔗渣热解实验数据和模拟数据对比表

	实验数据	模拟数据	相对误差 (%)
有机液体(yield % db)	63.38	66.28	4.57
总液体(yield %)	75.00	74.51	-0.65

附注 1：所有液体的总量减去所有水分的总量得到有机液体总量

$$\text{附注 2: 相对误差} = \frac{\text{计算值} - \text{实验值}}{\text{实验值}} \times 100\%$$

2.2.2 产物参量分布

生物质的组分对生物质热解产物产量的分布有很大的影响。如图 6 所示在模拟的热解条件下，这四种生物质热解产生的生物油参量均超过了 70%。其中，橡木热解产生的生物油产量最高（约为 77%），与此同时，甘蔗渣热解产生的生物油产量最少（约为 71%）。如生物质组分表 4 所示，在这四种生物质中橡木的纤维素含量最高，甘蔗渣含有的纤维素最低。本研究所得的模拟结果和其他研究中的模拟结果相近。在前人的研究中发现富含纤维素多的生物质在热解过程中生产的生物油产量较多。如下图所示，甘蔗渣热解产生的气体产量最高，而其他三种生物质热解产生的气体量几乎相同。橡木热解产生的焦炭产量最低，其他生物质热解产生的焦炭产量基本保持一致（约为 11%）。根据以往研究，木质素含量多的生物质原料在热解过程中产生的焦炭较多。然而对比图 6 和表 4，模拟结果中热解产生的焦炭产量和各生物质自身所含有的木质素的总量之间没有显示出相关性。因此，本文进一步研究了焦炭在流化床中的生成速率。

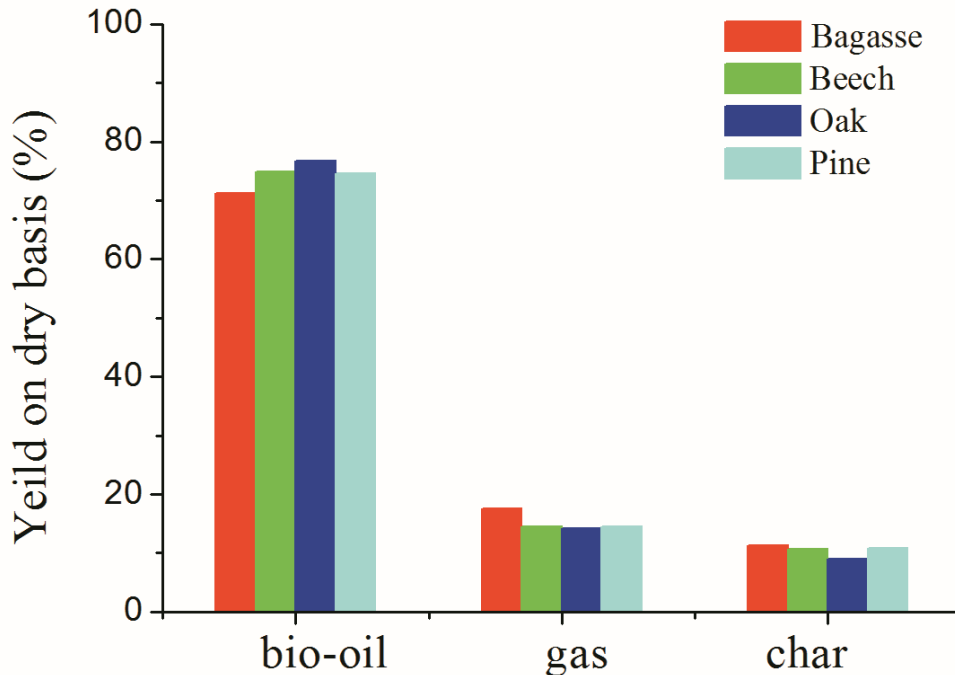
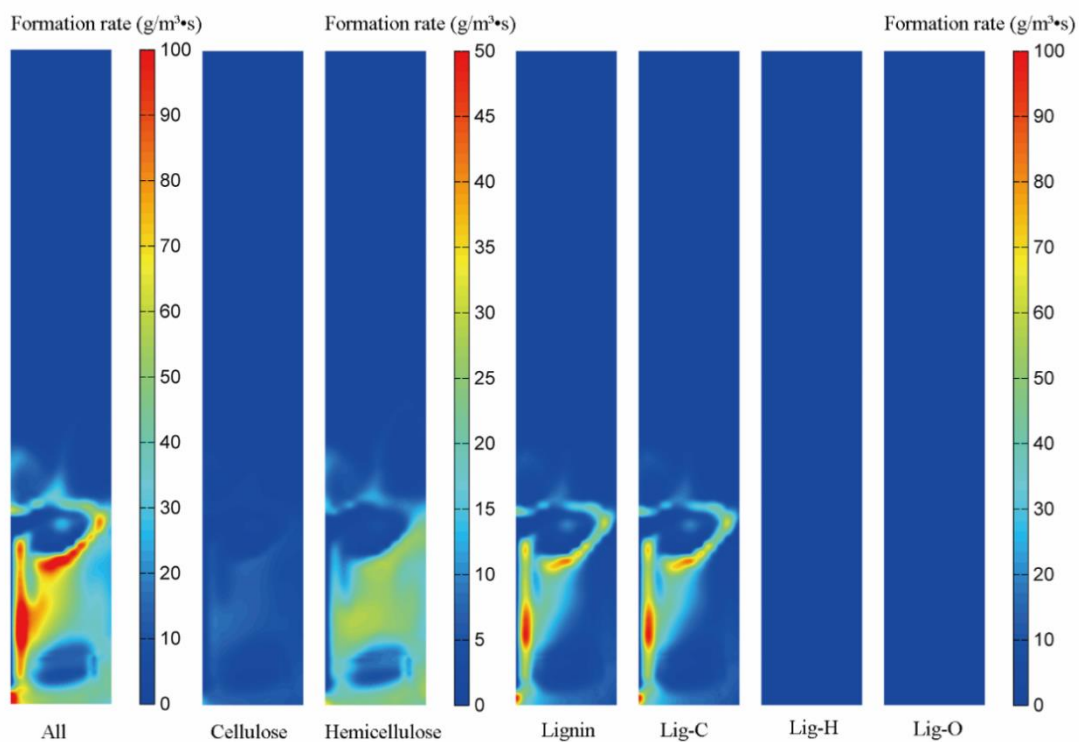
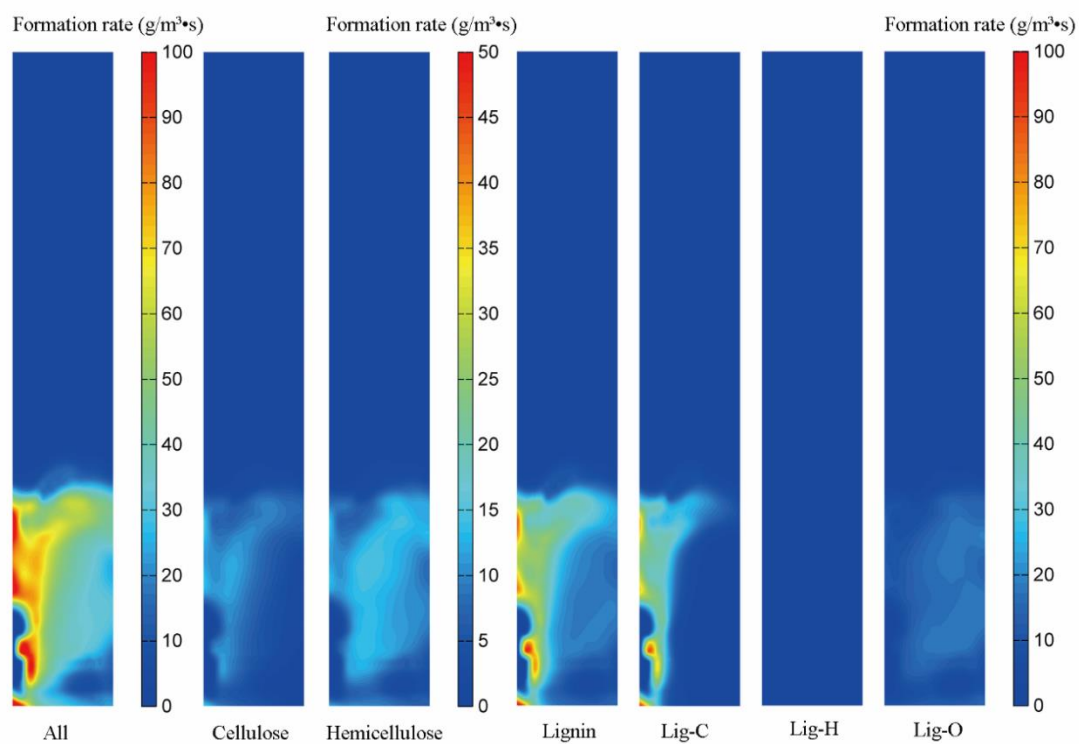


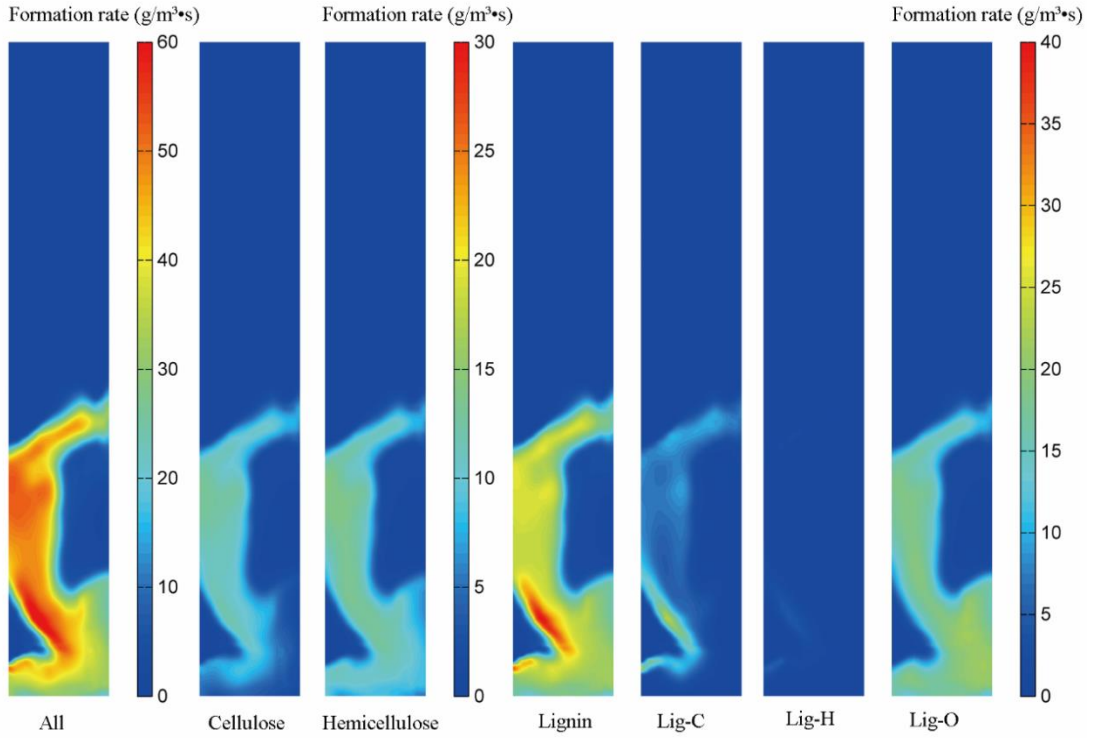
图 6 不同生物质热解生成各产物产量分布



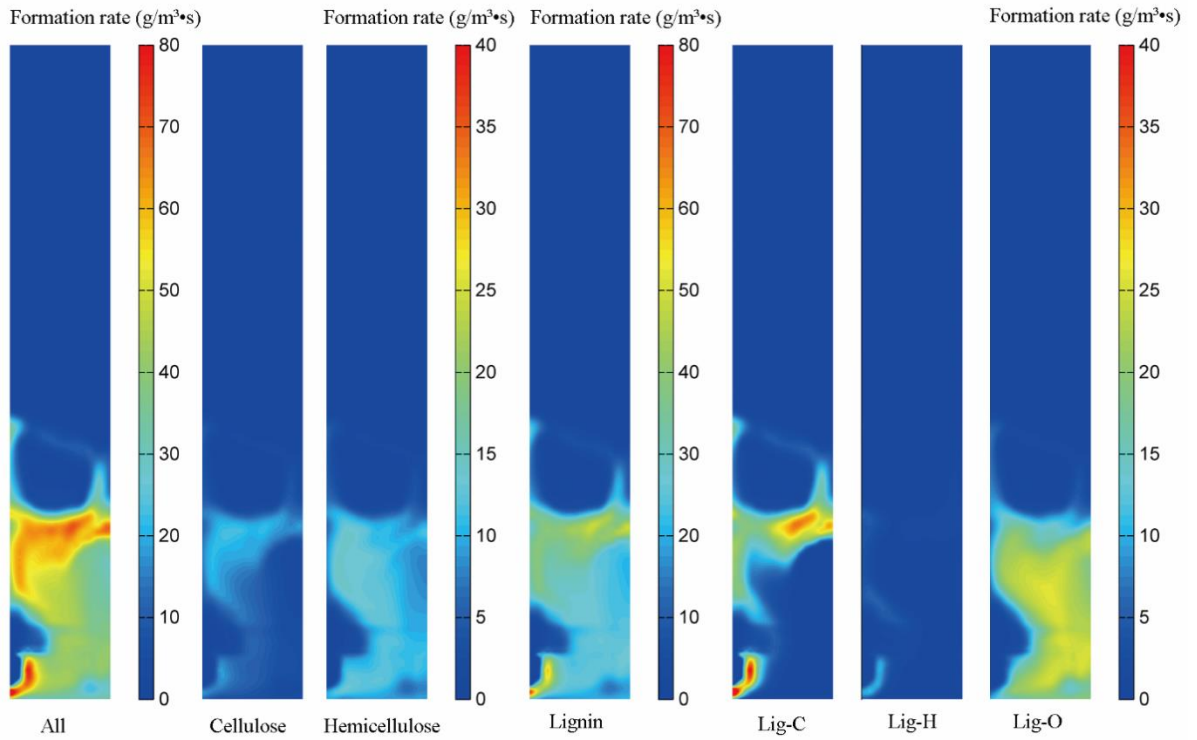
(a) 甘蔗渣及其各组分热解生成焦炭的瞬时速率云图



(b) 山毛榉及其各组分热解生成焦炭的瞬时速率云图



(c) 橡木及其各组分热解生成焦炭的瞬时速率云图



(d) 松木及其各组分热解生成焦炭的瞬时速率云图

图 7 不同生物质材料及其各组分热解生成焦炭的瞬时速率云图

如图 7 所示，与纤维素和半纤维素对比，木质素对焦炭的形成影响最大。然而，不同性质的木质素对焦炭的形成速率有不同的影响。甘蔗渣只含有富碳的木质素，因此甘

蔗渣的木质素组分中只有富碳的木质素对生物质热解形成的焦炭有贡献。有图 7 (b)所示, 富碳的木质素对焦炭形成的贡献要高于富氧的木质素, 虽然在山毛榉颗粒中富氧木质素的含量高于富碳木质素。橡木中富碳木质素的含量和富氢木质素的含量相差不大, 但从图 7 (c) 中可以看到与富氢的木质素相比富碳的木质素生成焦炭的能力更强。从图 7 (d) 中也能观测到同样的结论。综上所述, 我们能得出富碳的木质素比富氢的木质素和富氧的木质素对焦炭的形成贡献更大。模拟研究得出的结论和已发表的实验研究的结果一致。Jakab 等人对比研究了四种软木木质素十一种硬木生物质的热解过程, 他们研究发现软木木质素热解产生的焦炭要多于硬木热解产生的焦炭产量^[47]。

2.2.3 生物油组分对比研究

生物油是含有多种组分的复杂混合物。生物油中各种组分的物理和化学性质都将影响到生物油的性质。因此研究生物质的各个组分含量是研究生物油性质的基础。此外, 对生物质各组分含量的研究对生物质组分的提取也有一定的帮助。

下图显示的是四种不同生物质热解生成生物油的各组分含量。不同种类的生物质热解产生的生物有组分含量不同。这主要是因为不同方的生物质各自含有的生物质组分的含量不同, 在热解过程中不同生物质组分热解生成的产物组分有很大的差别。如表 6 所示, 在四种不同生物质热解产生的生物油中: 左旋葡聚糖, 羟基乙醛, 木聚糖, 芥子醛, 羟甲基糠醛和水是生物油的主要成分, 苯酚, 甲酸, 乙醛, 香豆醇的含量较少。从结果中能明显得出, 在这四种生物质热解产生的生物油中, LVG 占的比例最高(>35 %)。此外, 橡木热解产生的生物油中 LVG 的比重最高, 达到了近 40%。如表 1 中所示, LVG 来源于纤维素热解反应。而在这四种生物质中, 橡木含有的纤维素比例最高, 因此橡木热解生成的生物油中 LVG 的比重最大。甘蔗渣热解生成的生物油木聚糖, 甲醛, 乙醛等组分的含量最高, 羟甲基糠醛、乙二醛、丙酮的含量相对较低。甘蔗渣的生物油组分与其他三种生物质热解产生的生物油对比差别较大, 这可能是因为甘蔗渣的组分和其他三种生物质的组分的差别较大所致。

表 6 不同生物质材料热解生物油产物组分比重分析

组分名称	分子式	占生物油比重 wt (%)			
		Bagasse	Beech	Oak	Pine
木聚糖	$C_5H_8O_4$	15.43	7.74	7.37	7.48
左旋葡聚糖(LVG)	$C_6H_{10}O_5$	35.02	39.12	40.18	35.65
羟甲基糠醛 (HMFU)	$C_6H_6O_3$	5.50	7.40	7.38	7.29
甲醛	CH_2O	11.48	8.11	7.40	8.00

为研究生物在流化床中热解的程。本了生物多的物作为代	羟基乙醛 (HAA)	$C_2H_4O_2$	13.40	13.80	13.59	13.60	进一步
	乙醇	C_2H_5OH	2.43	1.28	1.19	1.29	物质产
	苯酚	C_6H_5OH	0.85	0.53	0.15	0.34	化床中
	乙醛	CH_3HCO	0.77	1.18	1.22	1.26	生成过
	甲醇	CH_3OH	0.58	1.39	1.78	2.04	章选取
	乙二醛	$C_2H_2O_2$	2.02	2.73	2.72	2.68	油中最
	香豆醇	$C_9H_{10}O_2$	1.71	1.06	0.31	0.69	质 LVG
	甲酸	$HCOOH$	0.86	0.71	0.73	0.79	表，研
	芥子醛	$C_{11}H_{12}O_4$	0.00	3.35	4.38	5.06	
	丙酮	C_3H_6O	3.04	4.29	4.94	6.52	
	水	H_2O	6.91	7.29	6.66	7.33	

究了 LVG 在流化床中的形成速率。图 8 (a) 显示的是生物质在流化床内的温度分布，从云图中可观测到，在流化床生物质入口处生物质的温度较低。随着生物质进入流化床内部，在高温气体的带动下生物质颗粒和流化床中的砂粒相互掺混，生物质的温度快速上升。因此，对比生物质在整个流化床内的温度分布可以观测到生物质在流化床内部的温度分布比生物质在生物质出口的温度分布更均匀。图 8 (b) 显示的是纤维素在流化床内部的质量分布情况，在生物质温度较低的位置，纤维素的质量分布要高于其他部位。这是因为纤维素在温度较高的区域比在温度较低的区域热解反应速率更快。LVG 在流化床内的高温区域的形成速率要高于其他区域。图 8 (d) 显示的是流化床中 LVG 的质量分布云图。对比 LVG 生成速率云图和 LVG 在流化床中的质量分布云图可以观测到在 LVG 形成速率较高的区域，LVG 的质量分布较高。之后在流化气体的驱动下，LVG 向流化床上方流动从反应器的出口流出。

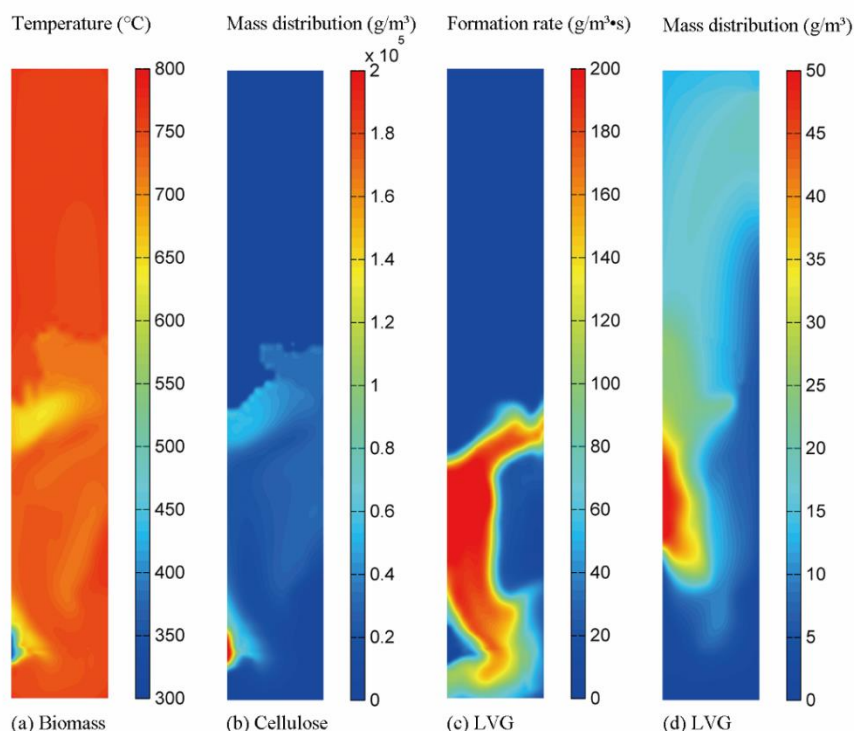


图 8 生物质(橡木)温度分布, 纤维素质量分布, LVG 形成速率和质量分布云图

下表显示的是生物油中 formaldehyde 和 HAA 的来源分析。从表中可以得出, 大部分的甲醛来源于生物质中半纤维素的热解, 还有一部分甲醛来源于纤维素的热解, 仅有小部分的甲醛来源于木质素的热解。甘蔗渣热解产生的生物油中 73% 的甲醛来自于半纤维素的热解。这主要是因为甘蔗渣中半纤维素的含量要高于研究中其他生物质中半纤维素的含量。如图 8 所示, 甘蔗渣热解生成的生物油中甲醛的质量分数最高。从表 7 中可以得出, 纤维素对 HAA 的产量贡献最大, 木质素对 HAA 的产量影响极小。在所研究的四种不同生物质原料中, 甘蔗渣的纤维素含量是最低的, 半纤维素的含量最高。因此由甘蔗渣中半纤维素热解得到的 HAA 的比重是最高的, 由甘蔗渣纤维素热解得到的 HAA 比重最低。这也就进一步表明, 生物质的组分对热解产物不同组分的产量有十分重要的影响, 进一步细化研究能够对通过生物质热解得到特定的生成物有极大的帮助。

表 7 不同生物质热解产物的甲醇和 HAA 来源性分析

	甲醇 wt (%)				HAA wt (%)			
	甘蔗渣	山毛榉	橡木	松木	甘蔗渣	山毛榉	橡木	松木
纤维素	18.24	34.76	37.92	34.67	62.51	81.74	82.71	81.65
半纤维素	72.98	55.04	56.39	56.37	37.40	18.18	17.23	18.29
木质素	8.78	10.20	5.69	8.95	0.09	0.08	0.06	0.06

2.2.4 生物油能量恢复系数分析

生物质热解的主要产物是生物油。生物油是一种能值较高的可再生能源。因此，分析生物质热解生成的生物油所含的能量来评估生物质热解能量的转化效率是十分重要的。在本研究中引入了一个能量转换系数被用来评估生物质热解过程中能量的转换效率，能量转换系数定义如下：

$$\text{生物油能量恢复系数} = \frac{\text{HHV}_{\text{生物油干重}} \times m_{\text{生物油干重}}}{\text{HHV}_{\text{生物质干重}} \times m_{\text{生物质干重}}} \quad (2.25)$$

其中 HHV 是高热值，研究中用 Y_{in} [48] 给出的生物质高热值计算的公式来计算生物质高热值。

$$\text{HHV} = 0.2949C + 0.8250 \quad (\text{MJ/kg}) \quad (2.26)$$

公式中 C 和 H 分别表生物质内部的碳和氢含量。经验证，公式的平均绝对误差低于 5%，且平均偏移误差在 0.57% 内 [48]。

生物油的 HHV 估算公式由 Channiwala 和 Parikh 给出 [49]，其公式如下：

$$\text{HHV} = 0.3491C + 1.1783H + 0.1005S - 0.1034O - 0.0151N - 0.021 \quad (\text{MJ/kg}) \quad (2.27)$$

式中 C, H, O, N, S 和 A 分别代表生物油中的碳、氢、氧、硫和灰含量。且经验证该公式的平均绝对误差为 1.45% [49]。

如公式(2.26)和公式(2.27)所示，生物质和生物油的 HHV 主要取决于他们的化学元素比重。物质的 HHV 和物质中的氧元素与碳元素的比值强相关。物质的氧碳比值较高时，物质的高热值可能较低 [1]。如表 8 所示，橡木的氧碳比值最高，因此橡木的高热值最低。甘蔗渣、山毛榉和松木的高热值相近，且高于橡木。此外，在生物油的高热值和它们对应的氧碳比值上也能找到相同的规律。

如公式所示，生物油的能量恢复系数与生物油和生物质的 HHV，以及生物油的产量相关。表 8 的结果表明橡木热解得到的生物油的能量恢复系数最高。这是因为橡木的生物油产量最大，且其生物油 HHV 与生物质 HHV 的比值最大。如表 8 所示，在这四种生物质中甘蔗渣的能量恢复系数最低，橡木的能量恢复系数最高。

表 8 不同生物质和其热解产生生物油的元素分析及高热值，生物油能量恢复系数表

	甘蔗渣	山毛榉	橡木	松木
生物质 C wt (%)	49.22	49.13	47.88	49.35
生物质 H wt (%)	6.00	5.93	5.98	6.02
生物质 O wt (%)	44.78	44.94	46.14	44.63

2.3 本章小结	O/C	0.910	0.915	0.964	0.904	章小 往对生 解的模 主要关 质热解 产量对 析，而
	生物质 HHV (MJ/kg)	19.46	19.38	19.05	19.52	
	生物油 C wt (%)	45.55	46.40	46.36	46.93	
	生物油 H wt (%)	6.52	6.49	6.52	6.62	
	生物油 O wt (%)	47.93	47.12	47.12	46.44	
	O/C	1.052	1.016	1.016	0.990	
	生物油 HHV (MJ/kg)	18.63	18.97	19.00	19.39	
	生物油能量恢复系数	0.635	0.679	0.714	0.687	

没有对比分析不同生物质各个组分对热解反应产物产量的影响以及对产物组分的影响。然而不同种类的生物质纤维素、半纤维素和木质素的组分含量有所不同，且这三种组分热解产生的物质也有很大的差异。因此，研究不同生物质材料对生物质快速热解过程中产物产量和产物的组成的影响具有重要意义。本章主要对四种组分不同的生物质材料在流化床反应器中的热解过程展开了详细的模拟研究，本章小结如下：

(1) 不同种类的生物质热解产生各产物的产量不同。其中纤维素含量多的生物质在热解过程中会产生更多的生物油。这四种生物质中，橡木纤维素含量最高，其热解生物油产量最大(约为 77 wt%)。甘蔗渣含有的纤维素最少，其热解产生的生物油产量最少(约为 71 wt%)。热解产物中，甘蔗渣热解产生的气体产量高达 18 wt%，橡木热解产生的焦炭产量最低为 10 wt%。

(2) 焦炭的产量和木质素有很大的相关性，木质素含量多的生物质在热解过程中会产生较多的焦炭，其中，富碳木质素是木质素中产生焦炭的主要来源。甘蔗渣中木质素的比重(17 wt%)小于松木中木质素的比重(27 wt%)，但甘蔗渣中富碳木质素的比重(17 wt%)高于松木中富碳木质素的比重(7 wt%)。因此导致这两种生物质热解产生的焦炭比重相差不大(约为 11 wt%)。

(3) 这四种不同种类生物质热解产生的生物油中，LVG 占的比例最高(>35 %)。其中，橡木热解产生的生物油中 LVG 的比重最高，达到了近 40%。甘蔗渣热解生成的生物油的组分中木聚糖，甲醛，乙醛等组分的含量最高，羟甲基糠醛、乙二醛、丙酮的含量相对较低，且其各组分比重与其他三种生物质热解产生的生物油对比差别较大。这是甘蔗渣的组分和其他生物质的各组分差别较大所致。

(4) 研究的四种不同生物质热解产生生物油的能量恢复系数估算中，橡木热解产生

的生物油的能量恢复系数最大为 0.714，甘蔗渣热解产生的生物油的能量恢复系数最小为 0.635。

第三章 温度对甘蔗渣热解的影响研究

热解温度是影响生物质成分分解的最重要的操作参数之一。然而，之前关于生物质

快速热解的 CFD 模拟主要集中在热解温度对产物产量变化的影响，模拟研究没有给出不同生物质组分的产量和反应速率。考虑到这一点，本研究中详细模拟了流化床反应器中温度对生物质快速热解的影响。本章对不同温度下（400℃、425℃、450℃、500℃和 550℃）甘蔗渣的快速热解过程进行了 CFD 模拟研究。首先为验证模型，本章使用了一个算例的模拟结果与实验结果进行对比。在模型得到验证后，本章对生物质热解的过程进行了详细的模拟研究和分析。并对不同温度下热解得到的生物油的高热值和能量恢复系数进行了估算来对生物质快速热解的能量转换效率进行评估。

3.1 物理模型和计算方法

3.1.1 物理模型

图 9 为用于数值模拟计算的流化床反应器示意图。反应器的几何形状是依据英国阿斯顿大学（Aston University, UK）提供的 300 g/s 流化床反应器的尺寸给出^[46]。表 9 给出了计算域的尺寸参数。与上一章的计算模型不同的是，本章的对流化床中生物质热解计算进行了二维模拟。模拟中，网格在横向上均匀分布有 15 个节点，在高度上均匀分布有 97 个节点。在流化床反应器中，砂粒为传热流化介质，预热的氮气作为流化气体从反应器底部流入反应器内。本章研究的生物质为甘蔗渣，甘蔗渣颗粒从反应器侧边生物质入口进入反应器。研究中快速热解温度从 400℃变化到 550℃。

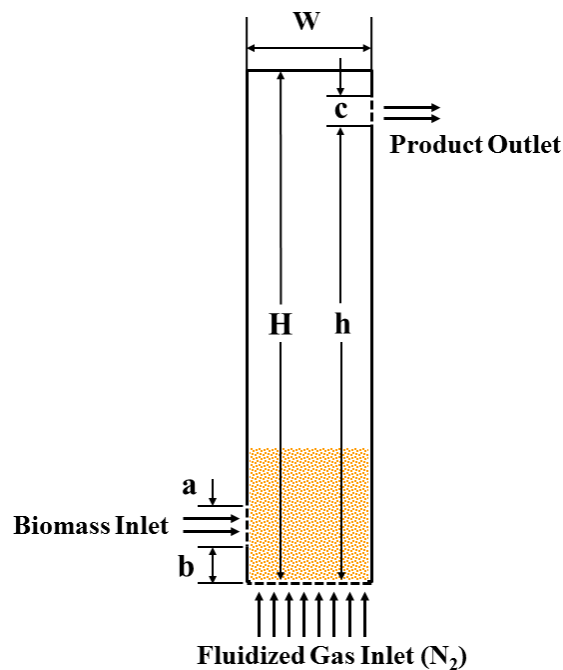


图 9 流化床反应器示意图

表 9 计算模型尺寸表

反应器高度, H	257 mm	反应器宽度, W	40 mm
生物质入口直径, a	14 mm	产物入口高度, b	13 mm
产物出口直径, c	7 mm	产物出口高度, h	244 mm

3.1.2 计算方法

在本章使用的模型中, 流化床中含有 150g 砂粒。在未通入氮气时, 砂粒占流化床床高 72.86 毫米, 砂粒的体积分数为 0.614。模拟中流化气体采用速度的入口边界条件, 生物质入口采用质量流量入口边界条件。预热的氮气以 0.744m / s 的速度从流化床下方流化气体入口流入流化床, 生物质以 213.41g / h 的速率从生物质入口。大气压力边界条件适用于流化床的出口。模拟中对壁面使用无滑移边界条件和绝热边界条件。颗粒相的物理性质如表 10 所示。

在进行模拟计算时, 时间步长设置为 10⁻⁴ 秒。计算采用二阶精度的迎风格式求解动量方程。体积分数方程用 QUICK 求解方法进行求解。采用相耦合 SIMPLE 算法求解控制方程。计算中, 使用 k- ϵ 湍流模型来模拟湍流的影响。在 ANSYS Fluent 15.0 中使用化学反应计算生物质快速热解的反应过程。模拟计算中每个算例计算了大约 20-30 秒的实际反应时间。在计算过程中定时输出计算数据来保存数据文件。根据计算保存得到的数据选取生物质热解过程中计算达到稳定后的最后 5 秒内的模拟输出结果求得平均值作为生物质快速热解的时间平均产物产量。

表 10 颗粒项物性参数

颗粒	直径 (mm)	密度 (kg/m ³)	体积密度 (kg/m ³)
沙粒	0.55	2670	1638.30
甘蔗渣	0.625	1757.44	1086.10

3.2 计算结果分析和讨论

3.2.1 模型验证

本章中研究的生物质原料是甘蔗渣, 它由三种主要组分组成, 即纤维素, 半纤维素和木质素, 其组分比例如表 11 所示。其中木质素进一步细分为三种组分, 即 LIGC, LIGH 和 LIGO, 它们分别富含碳木质素, 富氢木质素和富氧木质素。甘蔗渣中的水分和灰分含量参数是根据 Patel 的论文中给定的参数设置的, 甘蔗渣的主要组分的质量分数是从另一项研究中给出的参数设定的^[23]。首先要验证现有模型。为对原实验进行验证, 在模型中使用的各项参数和 Patel^[46]在实验中使用的参数保持一致。如表 12 所示, 模拟计算结果和实验中得出的生物质热解产物产量结果较为温和, 因此模型表现出了较强的

模拟能力，因而模型能被用于对甘蔗渣热解的进一步模拟研究中。

表 11 甘蔗渣组分

原料	wt %						水分	灰分
	纤维素	半纤维素	富碳木质素	富氢木质素	富氧木质素			
甘蔗渣	43.59	25.73	8.52	9.86	0		9.62	2.68

表 12 实验数据和模拟数据对比表 (流化气体温度: 500 ° C)

产物产量	wt %	
	实验结果	模拟结果
总液体 (bio-oil)	68.86*	69.10
气体	11.55*	12.32
焦炭	19.59*	18.58

3.2.2 产物产量分布

从以往文献研究中可以知道，热解温度对产物分布有很大的影响^[28, 32, 50]。不同热解温度下生物质热解产生的各产物产量模拟计算结果如下图所示。

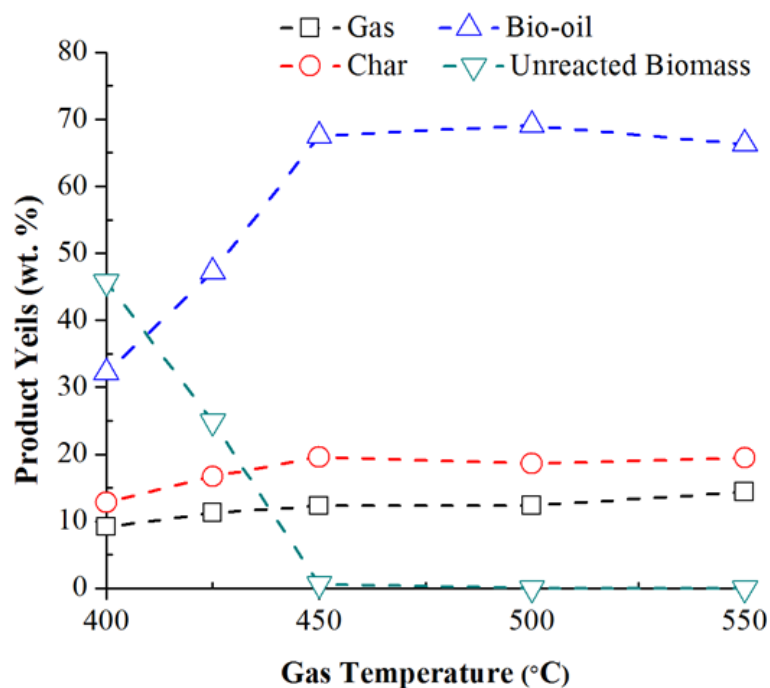


图 10 不同热解温度下生物质热解产物产量分布

模拟计算结果表明，随着热解温度的升高，生物油产量增加，在 500℃ 达到最大值。随着热解温度的升高，气体产量略有上升趋势。这可能是由于温度升高超过 500℃ 时，生物油进一步分解转化成气体的倾向较高所致^[26]。不同热解温度下，焦炭的产率略有变化，总体维持稳定趋势。从图中可以很明显看出，当热解温度从 400℃ 升高到 450℃ 时，未反应生物质的含量迅速下降，当热解温度从 450℃ 增加到 500℃ 时，流化床中未反应生物质的含量趋近于零。即在热解温度超过 450℃ 时，生物质热解转化较为完全，流化

床中未反应生物质的量极低。

图 11 显示的是生物质热解温度为 500°C 时，生物质在流化床内的温度分布云图和生物质不同组分在流化床内的质量分布云图。如图 11 所示，在流化床入口处生物质的温度最低为初始温度 300°C 。随着生物质流入流化床内部，生物质在流花气体的带动下与流化床内沙粒和气体进行传热，生物质的温度逐渐升高。生物质组分质量分数的云图表明生物质在流化床入口处的质量分数最大。每个组分的质量分数随着床高的增加而降低。这是因为，在生物质入口处，生物质的温度较低，未达到热解的温度要求，随着生物质与砂粒和流化气体的换热升温加强，生物质开始发生化学反应，在发生化学反应的区域内生物质的质量分数降低。从图中可以观察到大部分生物质热解发生在流化床入口上方的较高温度区域。热解温度对生物质的快速热解具有巨大的影响，因为它可以影响生物质转化的整个过程^[28,51]。根据以往文献研究得出的结论，纤维素在 300°C 以上开始热解，而半纤维素在 $220\text{-}300^{\circ}\text{C}$ 范围内分解，木质素在 $250\text{-}500^{\circ}\text{C}$ 的较宽范围内分解^[52]。因此这也就导致在流化床中，木质素、纤维素和半纤维素在床内的组分分布有很大的差别。同时生物质各组分在流化床中的质量分数也受到生物质自身各原料组分的含量不同的影响。

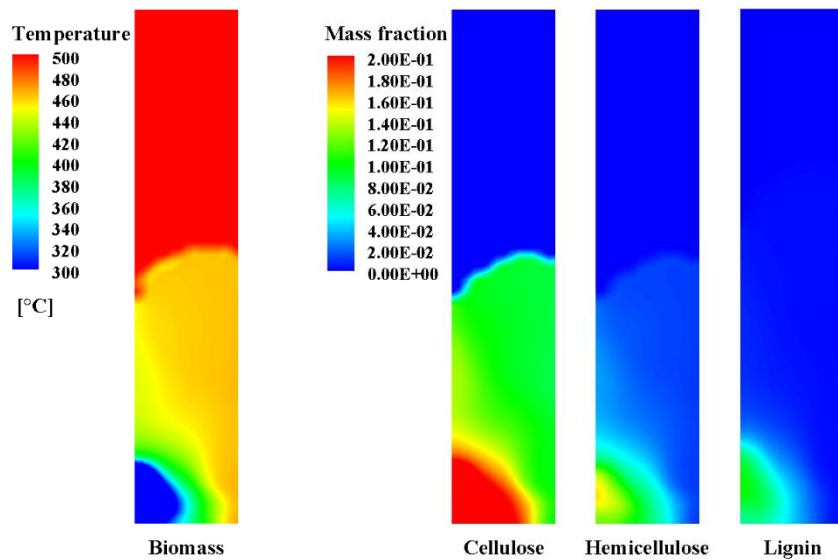
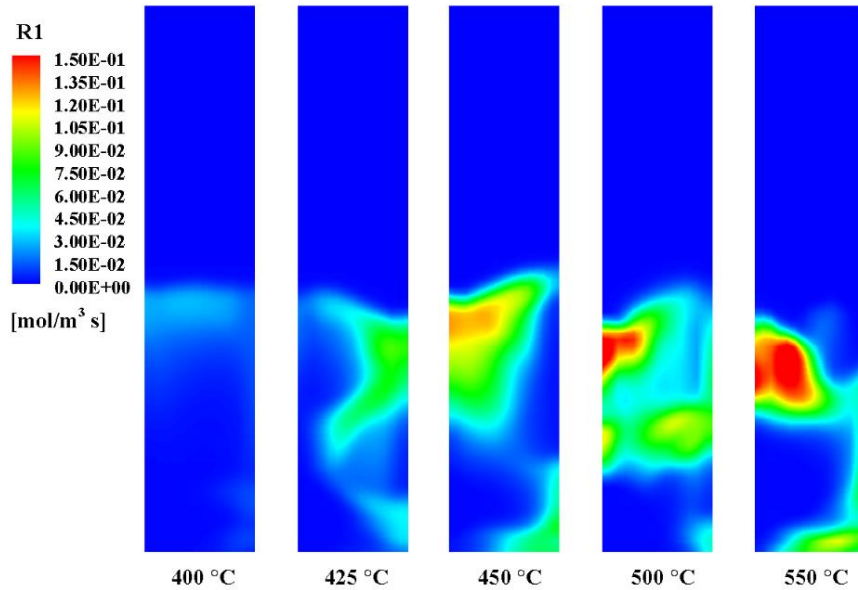


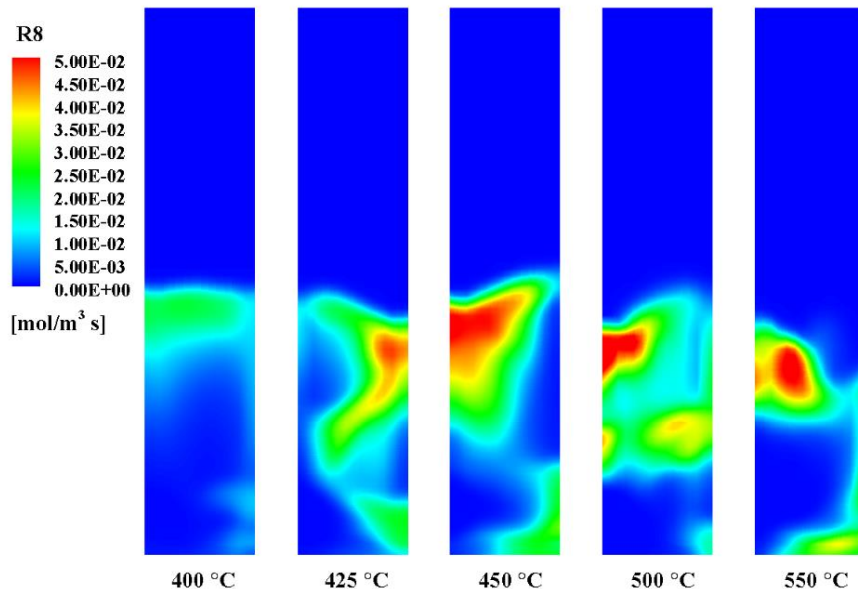
图 11 热解温度为 500°C ，20s 时，生物质温度分布和生物质各组分质量分数分布云图

图 12 显示了不同热解温度条件下三个不同反应的瞬时反应速率变化。其中，反应 1 属于纤维素热解反应，反应 8 和 10 分别属于半纤维素和木质素热解反应。很显然，当热解温度从 400°C 升高到 450°C 时，各反应的速率呈上升趋势。结果表明，生物质在低热解温度下不会完全分解。因此，在流化反应器中存在一些未反应的生物质，因而在低

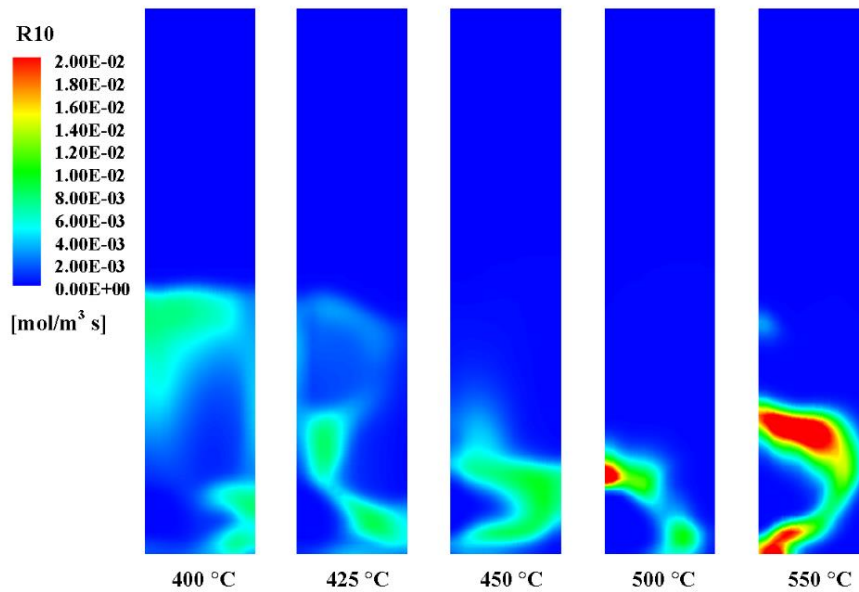
热解温度下生物油，焦炭和气体的产量相对较低。热解温度达到 450℃后，随着热解温度的上升，生物质热解反应的反应速率总体变化不大。结合生物质总的热解变化过程来看，由于温度较低时生物质原料的反应速率较低，导致反应器中留有未反应生物质；随着反应温度升高，流化床中未反应生物质的含量降低；当热解温度到达 450℃以上时，流化床中生物质反应完全，反应器中未反应生物质的含量极少。



(a) 反应 1 的反应速率云图



(b) 反应 8 的反应速率云图

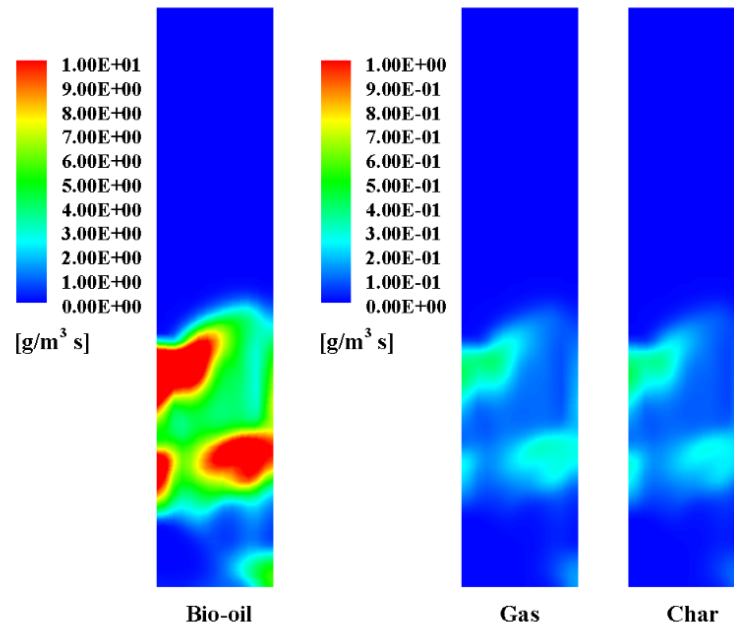


(c) 反应 10 的反应速率云图

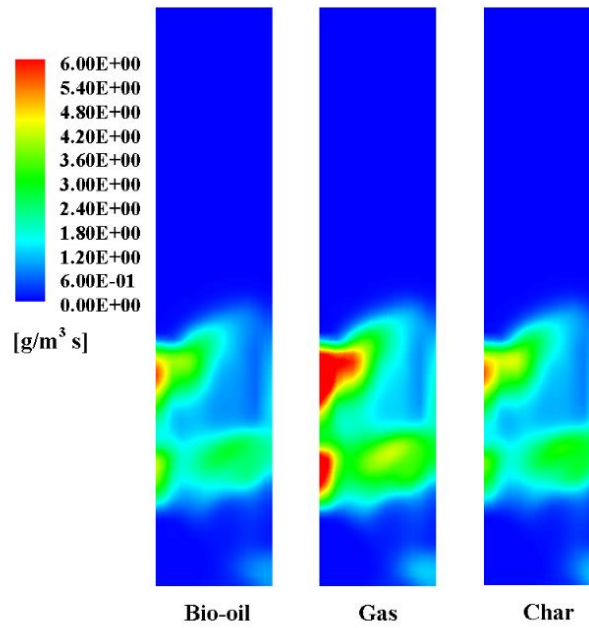
图 12 不同热解温度下不同反应的瞬时反应速率($\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$)云图

3.2.3 生物质热解能力分析

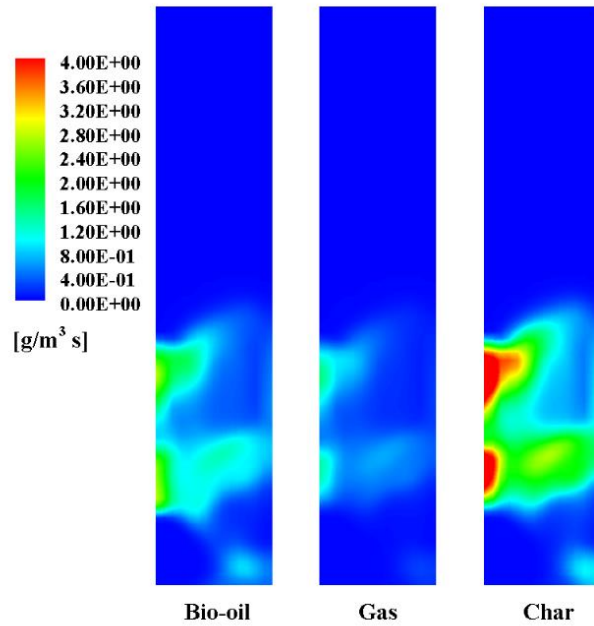
为了研究三种生物质组分生产热解产物的能力，热解温度为 500°C 时，本小节给出了不同生物质组分热解产生生物油、气体和焦炭的瞬时生成速率云图。如前文所述，在热解温度为 500°C 时，生物质能够热解完全，反应器内未反应生物质的含量极少。如图 13 (a) 所示，纤维素具有很强的生物油生产能力。大多数纤维素在热解过程中转化成生物油^[28]，只有小部分热解形成了气体和焦炭。因此，纤维素热解主要生成生物油。如图 13 (b) 所示，半纤维素热解产生气体的能力较强，其热解生成焦炭和生物油的生产能力几乎相同。图 13 (c) 表明，一半以上的木质素热解转化形成了焦炭，而只有少量的木质素对气体的生成有贡献。这些结果意味着富木质素的生物质快速热解将导致生物油的产量相对较低，并且焦炭的产量较高。通过模拟研究我们可以在选取生物质热解材料前对热解反应生成的各类生成物产量进行合理的估算，有针对性的选取生物质原料来生产所需产物。例如：为获得更高的生物油产量，最好选择富含纤维素较多和含木质素较少的生物质用于快速热解。



(a) 纤维素热解生成各产物的形成速率($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)



(b) 半纤维素热解生成各产物的形成速率($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)

(c) 木质素热解生成各产物的形成速率 ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)图 13 热解温度为 500°C ，20S 时，不同生物质组分热解生成各产物的瞬时形成速率

3.2.4 生物油组分分析

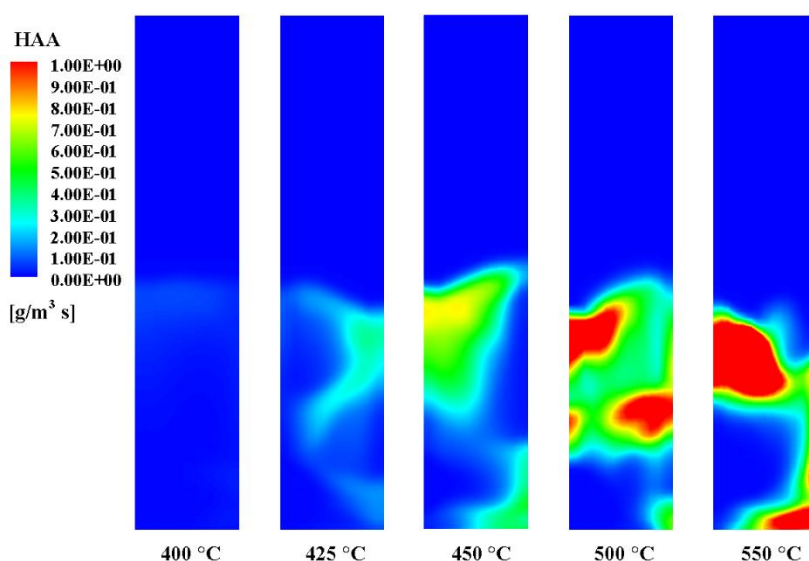
生物油是含有多种化学成分的复杂混合物^[51]。表 13 热解温度对生物油各组分比重的影响显示了在不同热解温度下获得的生物油的各组分质量分数。从表中可以看出，生物油的主要成分是左旋葡聚糖(LVG)，水，羟甲基糠醛(HMFU)，甲醛和羟基乙醛(HAA)。如表 6 所示，热解温度对生物油组分的比重有很大的影响。LVG 是纤维素热解的主要产物之一^[53]，在这些计算统计结果中 LVG 占生物油比重的三分之一以上。随着温度的变化，LVG 在生物油中的质量分数先增加后降低。羟基乙醛、羟甲基糠醛、乙二醛、乙醛的质量分数随着温度的升高而增加。在不同温度下生物质热解产生的生物油中，酸的质量分数最低，LVG 的质量分数一直最高。甲醛、乙醇的质量分数随着温度的上升而降低。总的来说，生物油中各组分含量的变化源于温度对生物质各组分热解的影响。

表 13 热解温度对生物油各组分比重的影响

组分名称	分子式	占生物油比重 wt %				
		400 $^\circ\text{C}$	425 $^\circ\text{C}$	450 $^\circ\text{C}$	500 $^\circ\text{C}$	550 $^\circ\text{C}$
左旋葡聚糖 (LVG)	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$	33.68	47.27	56.16	53.72	42.15
羟基乙醛 (HAA)	$\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$	0.71	1.56	2.83	5.03	8.60
羟甲基糠醛 (HMFU)	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_3$	0.39	0.86	1.57	2.78	4.76
丙酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	4.43	3.29	2.69	3.10	4.01
甲醛	CH_2O	7.89	7.23	5.97	5.45	5.55
甲醇	CH_3OH	4.20	3.83	3.34	3.08	3.94
芥子醛	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$	3.24	3.14	3.30	2.47	3.55

乙二醛	$C_2H_2O_2$	0.18	0.40	0.72	1.28	2.19
乙醇	C_2H_5OH	2.52	2.25	1.81	1.66	1.66
乙醛	CH_3HCO	0.13	0.27	0.49	0.85	1.55
苯酚	C_6H_5OH	0.79	0.63	0.41	0.38	0.39
香豆醇	$C_9H_{10}O_2$	1.57	1.26	0.81	0.77	0.79
木聚糖	$C_5H_8O_4$	5.48	2.88	1.44	1.01	0.63
丙烯酸	$C_3H_4O_2$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.017
水	H_2O	34.79	25.13	18.45	18.42	20.21

从模拟研究中使用的化学反应方程可以得到,生物油中的 HAA 和 HMFU 是由纤维素的热解产生的。当热解温度高于 450°C 时,生物油的组分含量不受生物质原料未完全反应的影响,生物质热解完全转化为生成物,生物油中的组分变化完全受温度控制。此时 HAA 和 HMFU 与 LVG 之间的竞争机制得以显现。从上表中可以观察到:当生物质能完全热解后,随着热解温度的升高,LVG 在生物油中的质量分数开始降低,HAA 和 HMFU 的比重开始增加。图 14 显示了在 20s 时,不同热解温度下 HAA, HMFU 和 LVG 的瞬时形成速率。如图 14 所示, LVG 的形成速率在较高的温度下随着温度的增加而降低。相反, HAA 和 HMFU 的生成速率随着温度的增加而增加,这就更加直观的显示了 HAA, HMFU 和 LVG 之间的竞争机制。前人的实验研究也给出了相似的研究结论^[54,55]。如表 13 所示,对于 LVG 的质量分数变化,当温度从 400°C 增加到 450°C 时, LVG 的质量分数增加。当热解温度从 450°C 升高到 550°C 时, LVG 的质量分数呈下降趋势。这是因为生物质在较低温度 ($400\text{--}425^{\circ}\text{C}$) 下会发生不完全热解反应。随着温度的升高,生物质的热解加强,生物油中 LVG 的质量分数增加。



(a) HAA 的形成速率 ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)

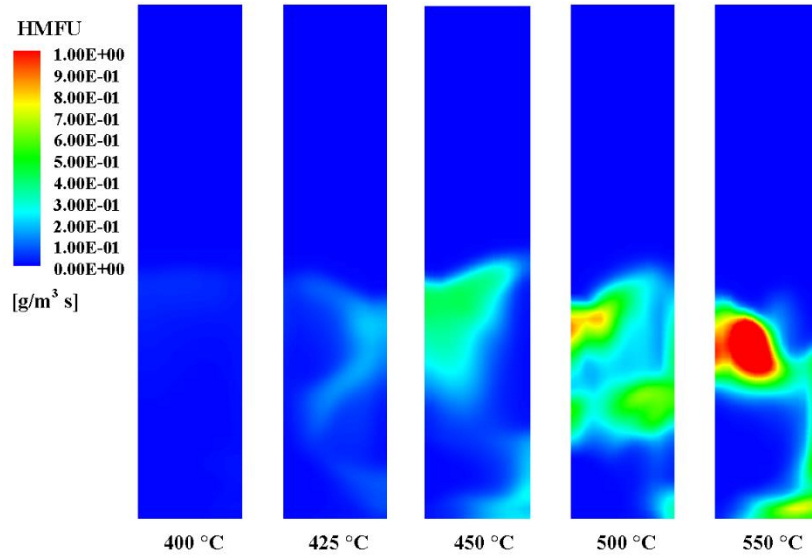
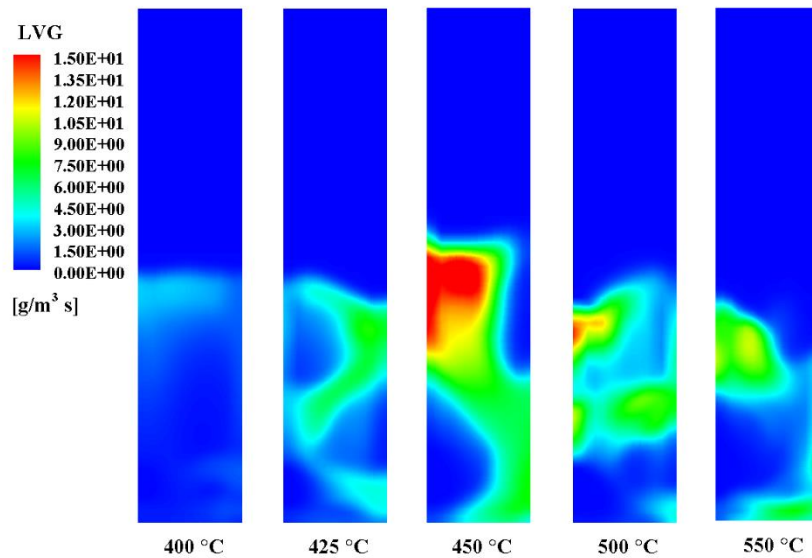
(b) HMFU 的形成速率 ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)(c) LVG 的形成速率 ($\text{g}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$)

图 14 20s 时, 不同热解温度下 HAA, HMFU 和 LVG 在流化床反应器内的瞬时形成速率

3.2.5 生物油 HHV 和 ERC 分析

生物质快速热解是将生物质材料在高温下转化为液体燃料的一种方式。且热解过程中产生的大部分能量都在生物质热解产生的生物油中。本章用第二章所定义的生物油的能量恢复系数即生物油的总能量与生物质的总能量之比对不同热解温度下生物质快速热解产生的生物油的能量恢复系数进行了估算。生物油能量恢复系数的计算基于生物质和生物油的高热值。在本章的生物质和生物油的计算中, 同样用到了第二章给出的 Yin 等人的生物质高热值估算公式^[48], 和 Channiwala and Parikh 给出的生物油热值估算公式

[49]。由于生物质和生物油的高热值都和物质所含有的各元素比重相关，因此在计算所得的表中也给出了各物质的元素比重。

表 14 所示的是生物油和生物质的元素组成和高热值以及生物油的能量恢复系数。如表所示，在 400℃ 下获得的生物油具有最高的 HHV 值。然而由于在 400℃ 时，生物油的产量是这五种热解温度下最低的，因此生物油的 ERC 仍然是最低的。从表 14 中可以看出，425℃，450℃，500℃ 和 550℃ 下生物油的化学元素含量基本相同。因此，在这四个热解温度下，计算所得的生物油的高热值基本相同（约为 19.3MJ / kg）。从表中计算结果分析可得，生物油的能量恢复系数主要取决于生物油的产量。随着热解温度从 400℃ 增加到 450℃，生物油的能量恢复系数迅速增加。由于 500℃ 下生物质热解产生的生物油产量最高，此时生物油的能量恢复系数最高为 61.05%。

表 14 生物质和不同热解温度下得到的生物油的元素分析、热值估算和生物油的能量恢复系数

	甘蔗渣	400 ℃	425 ℃	450 ℃	500 ℃	550 ℃
C (干重 wt %)	49.01	47.07	46.31	45.93	45.93	46.52
H (干重 wt %)	6.10	7.17	6.91	6.73	6.71	6.81
O (干重 wt %)	44.89	45.76	46.78	47.34	47.37	46.67
HHV (MJ/kg)	19.48	20.15	19.48	19.07	19.04	19.44
生物油能量恢复系数 (%)	--	23.99	39.16	59.70	61.05	58.42

3.3 本章小结

文章研究了热解温度对生物质成分分解热解过程的影响。模拟中我们和以往研究一样讨论了热解温度对产物产量变化的影响，此外本章还更进一步的细化了模拟研究，给出了不同生物质组分的产量和反应速率。本章使用欧拉-欧拉的 CFD 模型结合先进的生物质热解反应动力学反应，对不同热解温度下流化床反应器中生物质的快速热解进行了研究，本章小结如下：

(1) 热解温度对生物质的热解有很大的影响。随着热解温度的升高，甘蔗渣热解产生的生物油产量显著增加，在 500℃ 达到最大值 69.1%。当热解温度低于 450℃ 时，一些未反应的生物质存留在流化床中。这是因为低热解温度下生物质热解反应的反应速率也较低。随着热解温度从 400℃ 增加到 450℃，生物质热解反应的反应速率显著增加。如模拟结果所示，生物质热解主要发生在生物质温度高的反应器区域。

(2) 生物质的组分对生物质热解产物的产率有显著的影响。结果表明，纤维素热解主要产生生物油，而木质素热解主要产生焦炭。

(3) 模型对生物质组分与热解温度的关系给出了令人满意的结果。研究显示当热解

温度能保证生物质的完全热解时，随着热解温度从 450℃增加到 500℃，甘蔗渣热解生成的 LVG 在生物油中的比重从 56.16 wt%减少到了 42.15 wt%，与此同时 HAA 和 HMFU 的量不断增加。模拟由此体现了生物质热解中 LVG 与 HAA 和 HMFU 之间的竞争关系。

(4) 生物油的能量恢复系数主要取决于生物油的产量。当热解温度为 400℃时，甘蔗渣热解不完全，生物油的能量恢复系数仅有 23.99%。随着温度从 400℃增加到 500℃，甘蔗渣热解产生生物油的能量恢复系数逐渐升高，在 500℃时达到最大值为 61.05%。

第四章 钾含量对黄杨木热解影响研究

由于考虑到碱金属物质热解作用的生物质热解机理较少,目前生物质的模拟研究中还未有考虑生物质中携带的钾元素生物质快速热解的影响。Trendewicz 等人的研究第一个给出了考虑了钾含量对生物质颗粒热解影响的反应机理^[35]。本章基于欧拉-欧拉多相流 CFD 模型结合 Trendewicz 等人给出的详细的化学反应机理研究了钾含量和流化气体速度对流化床中生物质快速热解产物产量和组成的影响。并进一步分析了表面气体速度对生物质热解过程的流动、传热和产量波动的影响。

4.1 物理模型和计算方法

4.1.1 物理模型

模拟中使用的流化床反应器的示意图如下。流化气体是预热的氮气,从反应器底部流入流化床中。在本章研究中分别研究了三种不同流速的氮气对热解的影响,氮气的速率分别是 0.308m/s、0.5m/s 和 0.615m/s,流化气体在流化床中的停留时间为 0.65-1.3 秒。在流化床内有 140g 直径为 0.5mm 的沙粒被用作流化床内的换热介质。流化床中一共堆积了 88.85mm 深的沙粒,沙粒的体积分数为 0.618,沙粒的初始温度为 550℃。流化气体温度 550℃。生物质入口使用的质量入口边界条件。在流化床出口使用的是一个大气压边界条件。生物质从流化床侧边的生物质入口进入流化床中,生物质的初始温度为 300K,生物质质量流量为 150g / h。流化床表面使用的是无滑移边界条件。模拟中采用的三维模型进行模拟计算,本章模型与第二章中模拟计算使用模型的结构一致,但尺寸有所差别。

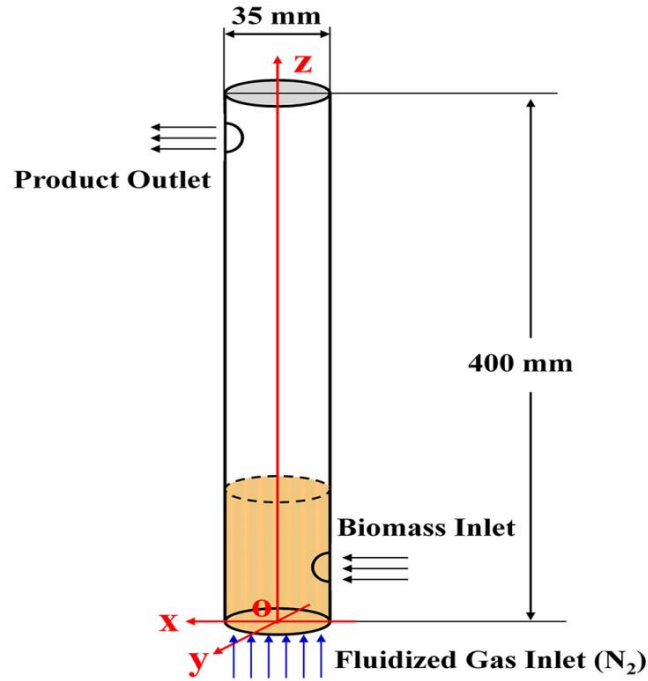


图 15 流化床反应器示意图

4.1.2 计算方法

本研究中使用的生物质原料是黄杨树颗粒，平均直径为 0.5mm。下表所示，黄杨树由纤维素，半纤维素和木质素组成，其详细的组分含量在表中已给出。纤维素的热解过程受生物质中钾含量的影响很大^[35]，生物质组分中的半纤维素和木质素的热解过程不受或几乎不受钾含量的影响^[15]。基于上述分析，在本章的模拟研究中主要考虑了生物质中含有的钾元素对纤维素热解的影响，忽略了热解过程中钾含量对半纤维素和木质素热解的影响。

对于每个算例，计算时长为 30-60 秒的真实流化时长。并且在计算的过程中对生物质热解产物的产量进行了实时的数据输出统计。最终的数据结果取的是计算稳定后连续 10 秒内的输出结果的平均值。最初的时间步长为 0.0001 秒，在计算稳定后时间步长改为 0.0005 秒，计算中每步时间步长进行 50 步迭代计算。

下表所示的是钾含量影响下纤维素热解动力学参数。由于活化纤维素（CELLA）的断裂和解聚反应受到抑制，纤维素的解聚反应被钾催化，反应 R2 和 R3 的活化能随着钾含量的增加而增加，反应 R4 的活化能降低。在模拟研究中，由于设定的生物质颗粒直径足够小，颗粒自身的温度和浓度梯度以及颗粒内部的扩散在模拟中都可以忽略不计。

表 15 黄杨树组分^[56, 57]

原料	wt %				
	纤维素	半纤维素	富碳木质素	富氢木质素	富氧木质素
黄杨树	51.8	14	1.1	11.9	21.2

表 16 颗粒的物性参数^[26, 27, 30, 56]

	直径 (mm)	密度 (kg/m ³)	导热系数 W/(m K)	比热容 (kJ/kg K)
沙粒	0.5	2649	0.2	860
生物质	0.5	420	0.1798	1500
焦炭	-	350	0.088	1500

表 17 含钾的生物质热解化学反应机理^[35]

Reactions	Kinetic constants (1/s)*
CELLA→0.8HAA+0.2GLYOX+0.1CH ₃ HCO+0.25HMFU R2 +0.3C ₃ H ₆ O+0.21CO ₂ +0.1H ₂ +0.4CH ₂ O+0.16CO+0.83H ₂ O +0.02HCOOH+0.61Char	3.78×10 ⁹ e ^(-100.16x0.0168/RT)
R3 CELLA→LVG	2.61×10 ⁹ e ^(-118.99x0.056/RT)
R4-2 CELL→3Char+H ₂ O+2CO+CO ₂ +4H ₂	2.00×10 ⁹ e ^(-124.52x0.03/RT)

附注 1：活化能单位为 kJ/mol

附注 2：x 表示纤维素中钾元素的质量分数

4.2 计算结果分析和讨论

4.2.1 模型验证

本章模拟首先对使用的模型和计算方法进行了验证。模拟中使用的生物质是钾含量为 1.7 wt%的柳树生物质颗粒。为了将模拟结果和实验结果进行对比，模拟中的参数设置选取均依据文献中 Nowakowski 等人的实验数据来进行计算^[58]。如表 18 所示，模拟计算得出的可挥发物成分和焦炭的质量分数均和文献中钾含量为 1.7 wt% 的实验数据相符。

表 18 钾含量为 1.7wt%的生物质热解模拟计算结果和实验结果对比

	模拟数据	实验数据 ^[58]
可挥发物 (wt%)	81.7	80.2
焦炭(wt%)	18.3	19.8

4.2.2 产物产量分布

图 16 钾含量对生物质热解产物产量影响显示的是不同的钾含量对生物质热解产量产生的影响。随着生物质中钾含量从 0.0 wt% 上升到 2.0 wt%，生物油的产量从 73.7% 下降到了 45.0%，气体的产量从 14.9% 上升到了 36.6%。与此同时，焦炭的产量 11.5%

上升到了 18.4%。模拟研究得到的结论和以往的实验研究结论相一致^[14,59]：随着热解的生物质中钾含量的增加，生物质热解过程中生物油的产量将有明显的降低，气体和焦炭的产量将有明显的升高。

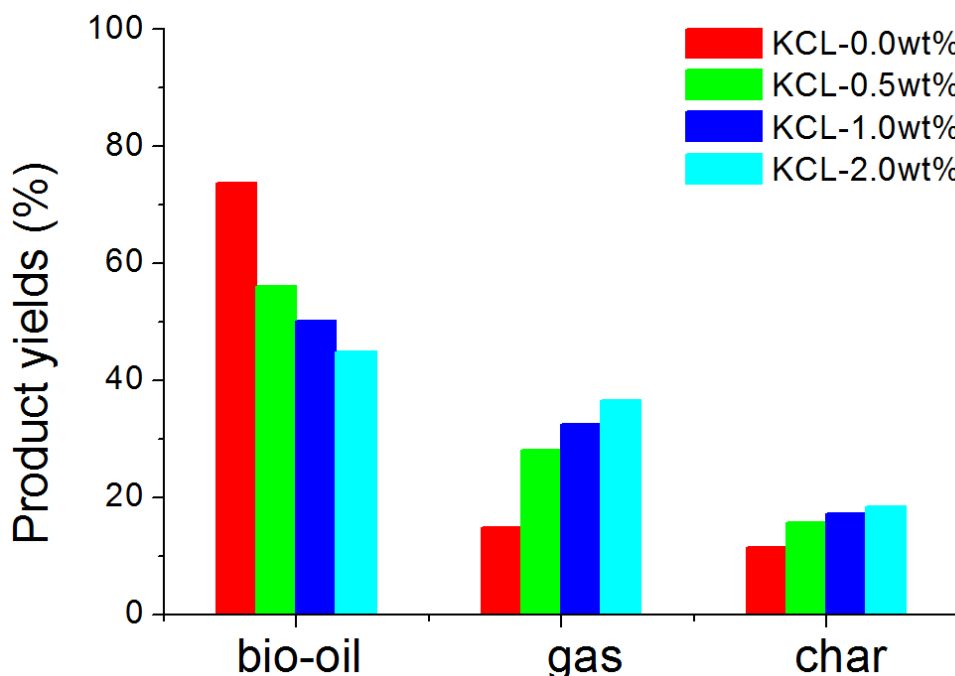


图 16 钾含量对生物质热解产物产量影响

4.2.3 生物油组分分析

生物质热解产生的生物油的组分为：水,木聚糖, 左旋葡聚糖 (LVG), 羟甲基糠醛 (HMFU), 乙二醛, 芥子醛, 甲醇, 甲醛, 丙酮, 乙醛和羟基乙醛(HAA)。图 17 显示的是在不同钾含量的影响下生物质热解过程中各个组分的生成产量情况。从图中可以很明显的看到：在不含钾的生物质热解中生物油的主要成分为 LVG, HAA 和水。然而，随着钾含量增加到了 2.0 wt%，HAA, HMFU 和丙酮成为了生物质热解生成的生物油中的主要成分，且生物油中水分的含量也大幅提升。随着钾含量的增加，生物油中各组分的含量大多都有很大的波动，生物油组分的这种变化将在很大程度上影响生物油的性质^[60]。生物油中的 LVG 含量从生物质没有钾含量时的 29.4%降低到了钾含量为 1 wt%时的 3.3%和钾含量为 2.0%时的 1.8%。LVG 的产量降低导致了生物油产量的降低。从生物质热解的化学反应中可以得出 LVG 来源于生物质中纤维素的热解，LVG 的显著降低是因为生物质中纤维素的热解受到了钾含量的影响。在钾含量的影响下，生物质中的纤维素热解时发生的化学反应路径发生了明显变化，LVG 的参量降低。

随着生物质中钾含量的上升，热解产生的生物油中水含量明显增加。水主要产生于

化学反应 2、4、9、14 和 17。由图 18 所示，随着钾含量的上升，反应 2 生成的水产量有明显的降低，由反应 4 产生的水产量有明显的增加。这一现象的产生是由于钾的存在使得反应 2 受到了抑制导致水产量下降，而反应 4 在钾的催化下受到了促进作用使得水参量上升。半纤维素和木质素的热解是生物质热解反应的一部分，但如前文所述，钾含量对反应 9、反应 14 和反应 17 的影响不大，在本章的模拟计算中未被考虑，因此这些反应产生的水含量是稳定不变的。同理，反应 2 生成的 HAA，乙二醛，HMFU，丙酮，甲醛的产量有所下降，由纤维素和半纤维素热解产生的甲醇，木聚糖，甲醇，芥子醛是不受钾含量的影响的。LVG 是生物油中的主要物质，随着钾含量的升高，LVG 的产量有明显的降低，进而导致热解产生的其他组分的质量分数占生物油的比例上升。

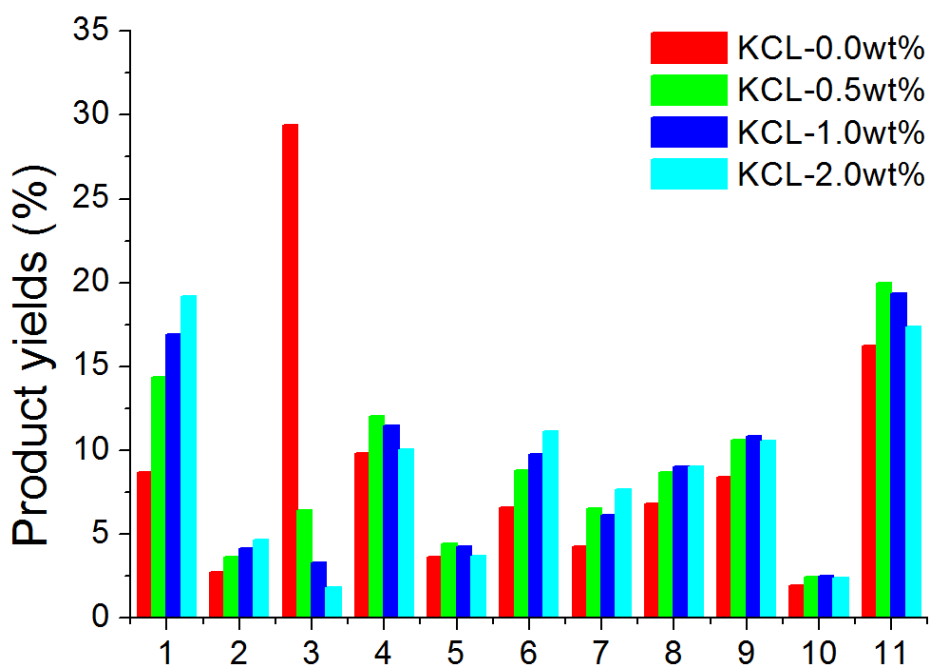


图 17 钾含量对生物质热解生成生物油组分产量的影响(1-水, 2-木聚糖, 3-左旋葡聚糖, 4-羟甲基糠醛, 5-乙二醛, 6-芥子醛, 7-甲醇, 8-甲醛, 9-丙酮, 10-乙醛, 11-羟基乙醛)

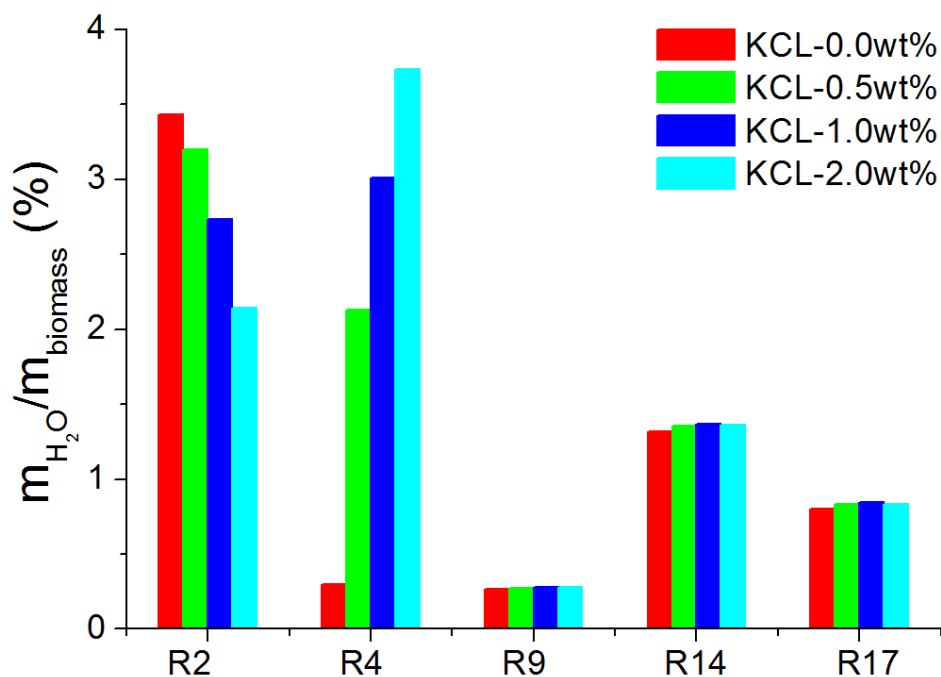


图 18 钾含量对生物质热解生成水的来源性影响

4.2.4 气体组分分析

生物质热解形成的气体组分为 CO , CO_2 , H_2 , CH_4 和 C_2H_4 。在热解产生的气体中 CO 和 CO_2 为主要成分,其余气体总和所占气体总质量的比例不到 7%。从整体上看,钾含量对生物质热解产生的气体中各组分比重影响显著。当热解的生物质中不含有钾元素时,热解产生的气体中 H_2 的含量最少, CO_2 的含量最多,随着钾元素的加入,当钾含量到 2 wt%时,气体中含量最多的气体为 CO , C_2H_4 的含量最少。总体上来看,随着钾含量的增加,热解生成的 H_2 和 CO 的比重呈上升趋势,气体中 CO_2 , CH_4 和 C_2H_4 的质量分数有明显的降低。如图 20 所示,当生物质的氯化钾含量从 0.0%增加到 2.0%时, CO_2 质量分数从 52.9%减少到 44.8%, CO 质量分数从 40.4%增加到 48.3%, H_2 质量分数从 0.3%增加到 4.6%, CH_4 质量分数从 4.6 %降低到 1.5%, C_2H_4 质量分数从 1.7%下降到 0.7%。生物质热解过程中, CO 和 CO_2 是通过多个反应路径形成的。从图 20 可以看出,生物质热解反应中纤维素发生热解过程中的反应 4 受钾含量的影响显著。这可能是因为钾元素对纤维素分解反应有催化作用,导致在反应 4 中形成的 CO_2 和 CO 的产量增加。在生物质钾含量为 0%时,反应 4 中没有 CO 生成。从钾含量对生物质热解产物主要气体的来源性影响分析可以得出:反应 4 对 CO_2 和 CO 的产量有明显的影

响。随着钾素的增加, CO 产量的增加速率明显快于 CO_2 ,这就导致 CO_2 在产物中占的比例有所下降。同样, H_2 的质量分数和 CO 质量分数一样随着钾含量的增加产量也逐

渐增加。由于形成 CH_4 和 C_2H_4 的反应不受钾含量的影响，因此不同钾含量条件下 CH_4 和 C_2H_4 的产量相同。从总体上分析， CO ， CO_2 和 H_2 的产量增加导致了气体中 CH_4 和 C_2H_4 这两种组分的质量分数的减少。

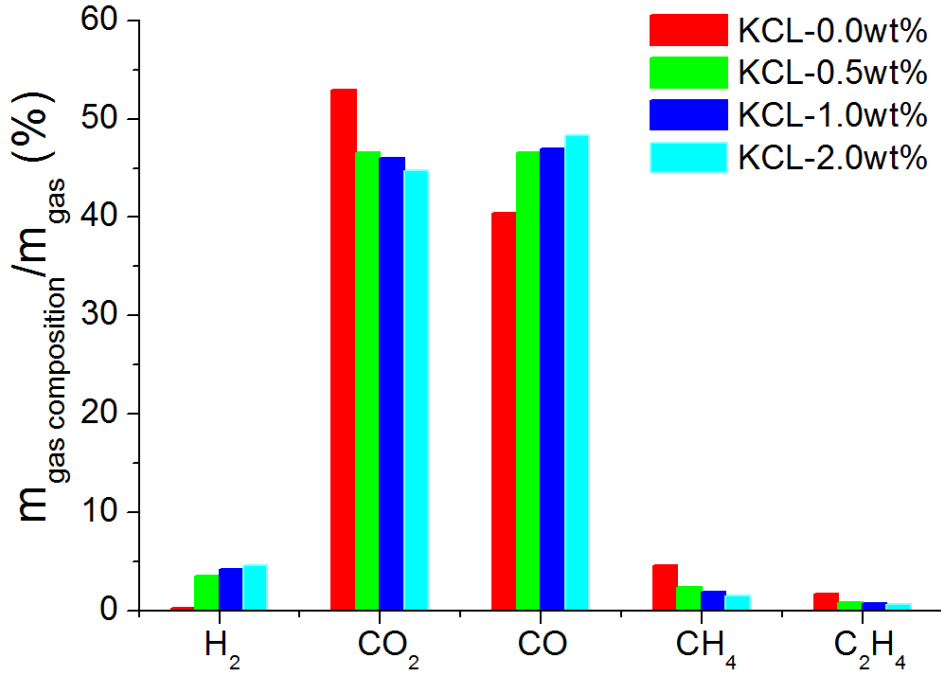
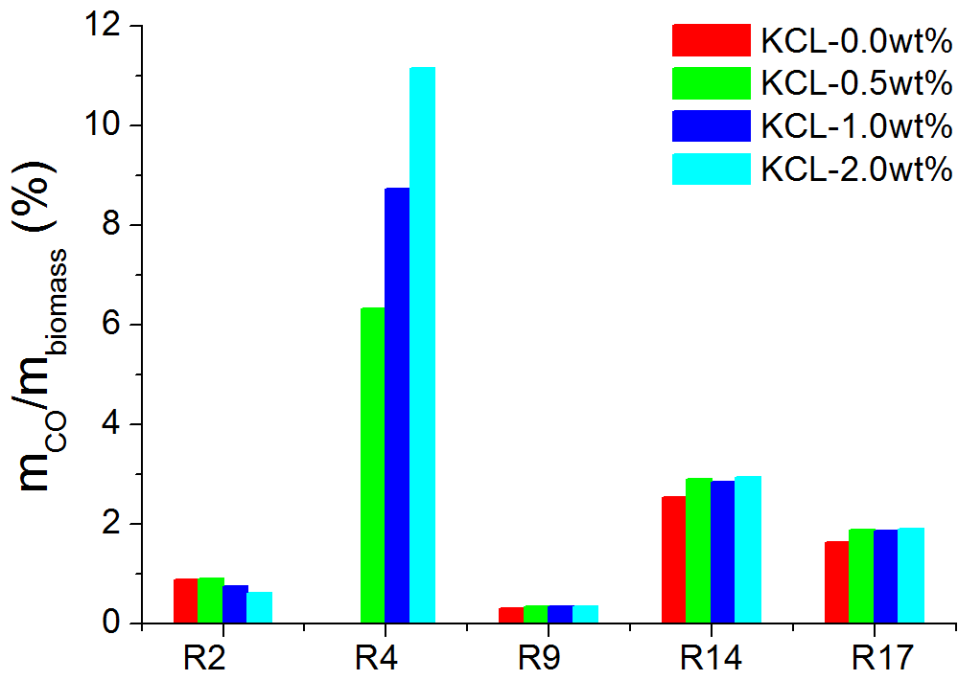


图 19 钾含量对气体组分产量的影响



(a) CO

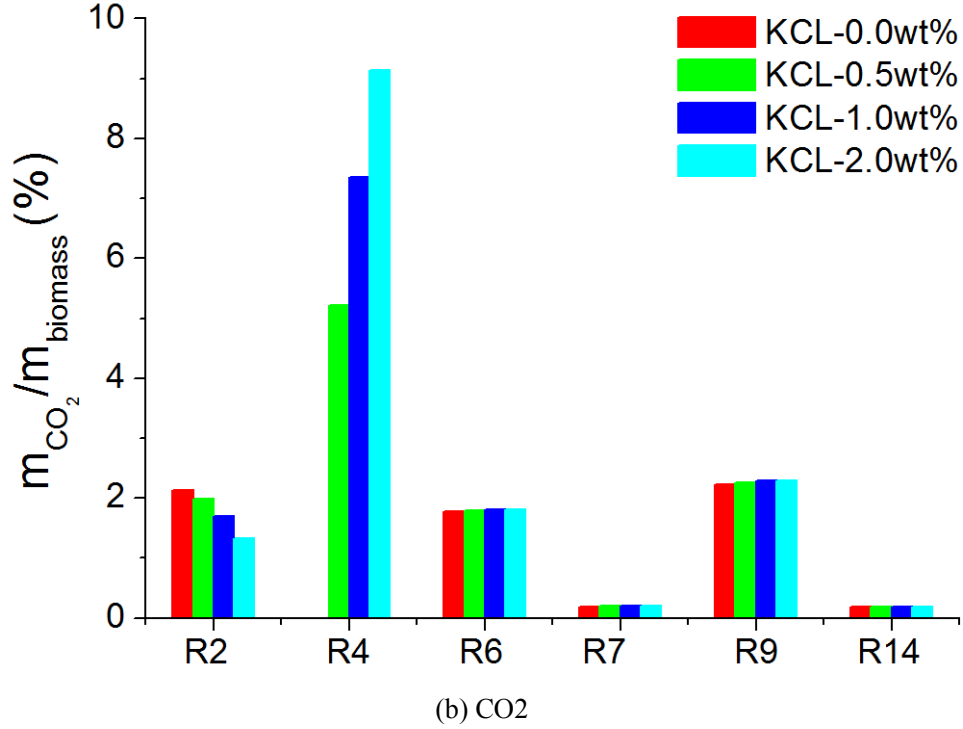


图 20 钾含量对气体产物产量来源的影响

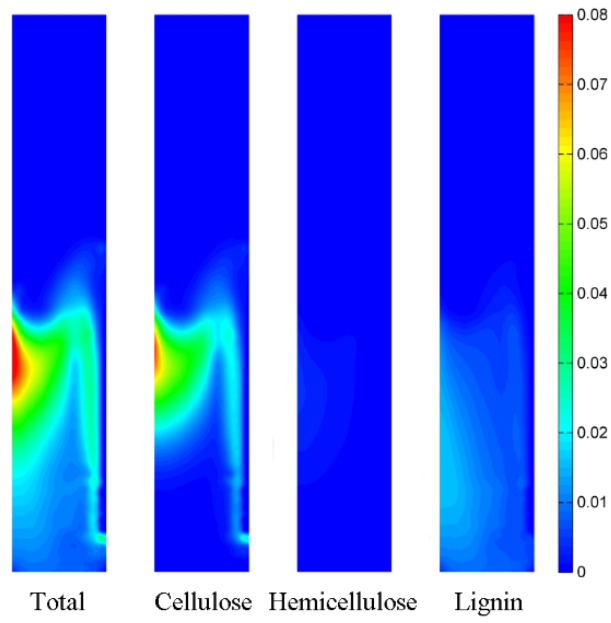
4.2.5 生成物形成速率分析

图 21 (a-c) 显示的是流化床反应器中不含钾的生物质热解期间典型产物的瞬时形成速率。产物的形成速率是根据文献中的计算公式计算得出的^[61]，计算公式如下：

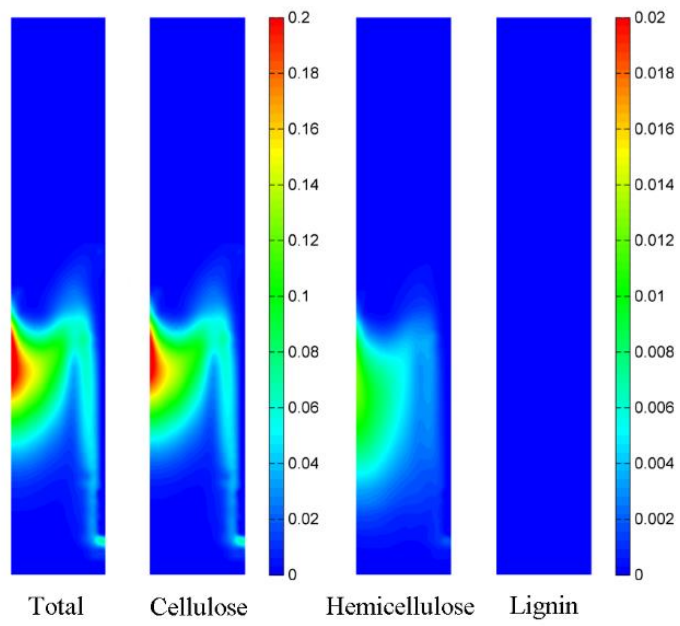
$$R_r = \int \frac{\alpha_p \rho_p Y_j}{M_j} A_r e^{\left[-\frac{E_r}{RT_p}\right]} dV \quad (4.1)$$

式中， R_r 为反应 r 的反应物消耗速率， p 为气相或生物质相， Y_j 为反应物 j 在相 p 中的质量分数， M_j 为反应物 j 在相 p 中的摩尔质量。反应 r 中的产物生成速率与 R_r 成正比。

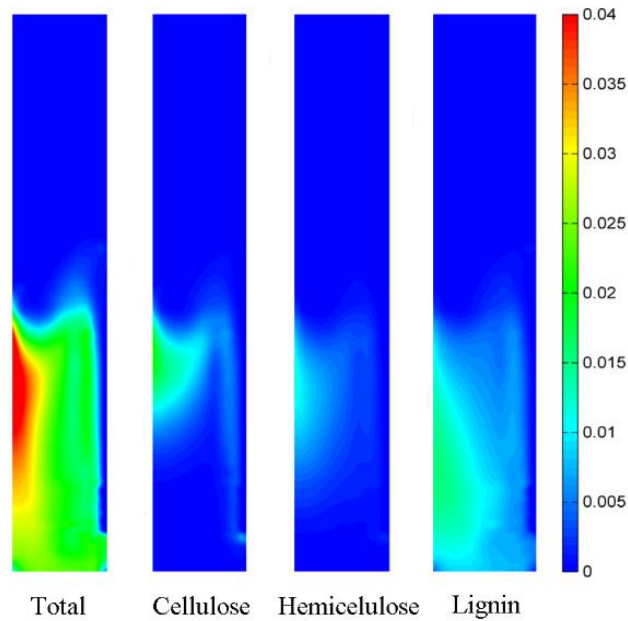
通过云图显示的典型产物的从图 21 (a) 可以看出，在纤维素热解反应中 H_2O 有最高生成速率，在半纤维素热解反应中 H_2O 的生成速率最低。三种组分的反应形成 H_2O 的空间分布的差异，导致总的 H_2O 形成速率在反应器中分布广泛。图 21 (b) 显示了 HAA 的形成速率。从图中可以看到 HAA 主要在纤维素热解反应中形成，并且木质素和半纤维素热解生成的 HAA 可以忽略不计。纤维素，半纤维素和木质素的热解反应对 CO 形成都有明显的贡献，并且所有的反应都对 CO 形成具有显著的影响。结合第二章研究的不同生物质原料对生物质热解的影响所得出的结论，从这里也能观测到不同种类的生物质原料对生物质热解形成不同产物的差异性。



(a) H₂O



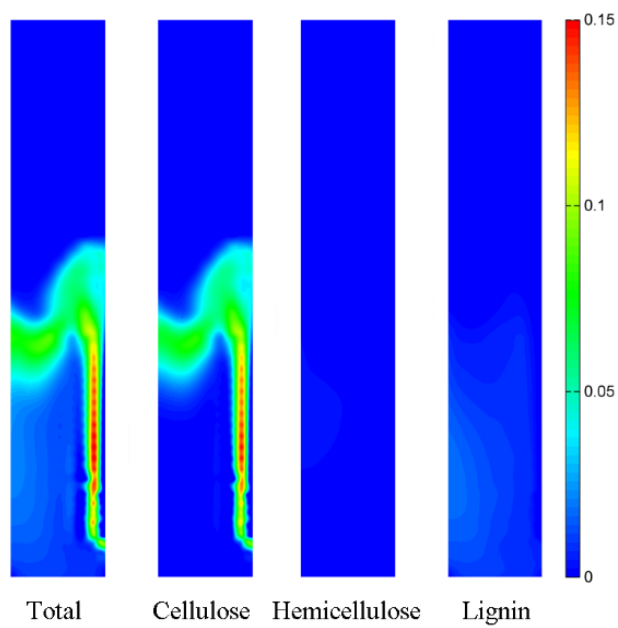
(b) HAA



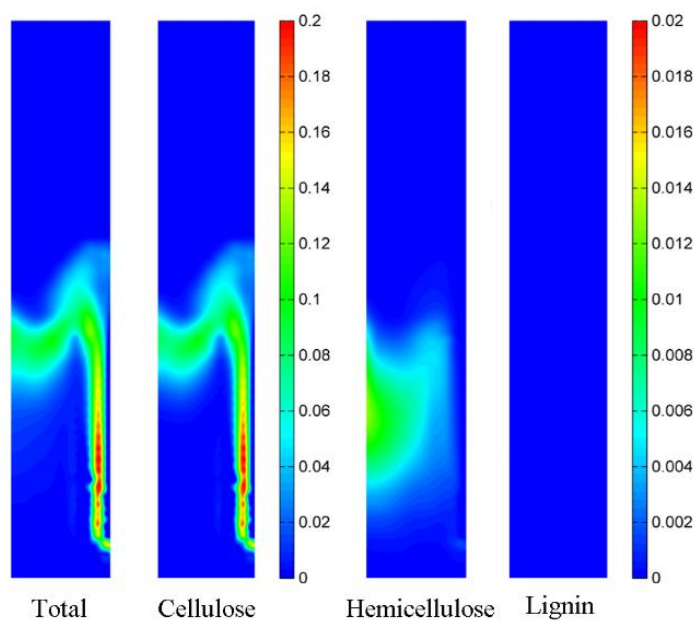
(c) CO

图 21 热解温度为 550°C ，流化气体速度为 0.308 m/s 时，不含钾元素的生物质各组分热解生成各组分的瞬时形成速率在 xz 平面分布云图 ($\text{kg/m}^3\text{s}$)

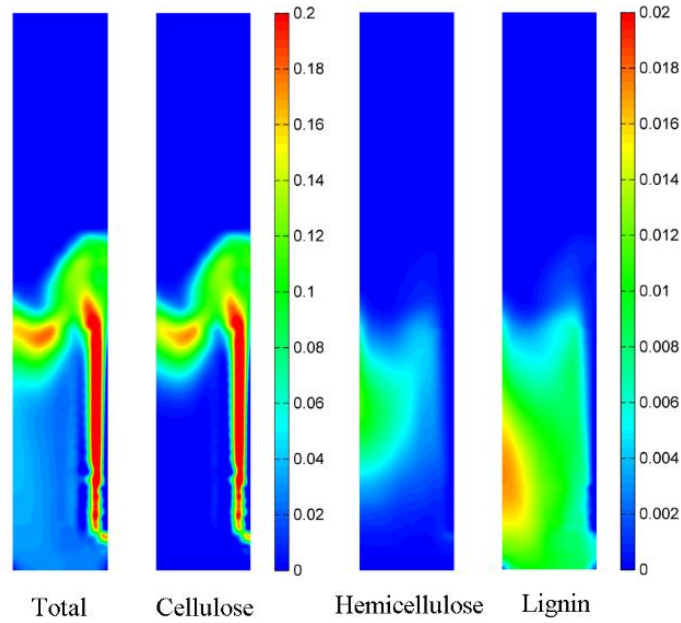
为进行对比研究，图 22 (a-c) 给出了含钾的生物质热解过程中典型产物的瞬时形成速率。与图 21 的结果相比可以容易地观察到，生物质中有钾存在时， H_2O 和 CO 形成速率有明显的增加， HAA 形成速率的降低。很显然， H_2O 、 CO 和 HAA 的形成速率的变化主要是受纤维素热解反应的影响。而生物质中的钾含量主要对热解过程中纤维素的热解过程产生较大的影响，因此不含钾元素的生物质热解生成这三种物质的生成速率与在钾含量影响下生物质热解生成这三种物质的生成速率对比差别显著。



(a) H_2O



(b) HAA



(c) CO

图 22 热解温度为 550°C ，流化气体速度为 0.308 m/s 时，钾元素比重为 2% 的生物质各组分热解生成各组分的瞬时形成速率在 xz 平面分布云图 ($\text{kg/m}^3\text{s}$)

4.2.6 流化气体速率对热解的影响

流化床中砂粒的流化状态主要受到从下方流入的流化气体的速率影响，同时生物质也是在流化气体的带动下和砂粒进行掺混来达到快速升温加热的目的。因此，流化床下方流入的氮气的气流速度是影响流化床反应器内流体流动、传热和热化学反应的关键因素。为研究流化气体速度对生物质热解过程中的流动换热影响，在本章研究中，分别选取了速度为 0.308 m/s ， 0.5 m/s 和 0.615 m/s 的流化气体速度对生物质热解过程进行详细的模拟研究。这三种速度下相应的在反应器内气体的停留时间分别为 1.3 秒、0.8 秒和 0.65 秒。

图 23 显示了在不同气体速度下沙粒在流化床反应器内的瞬时体积分数。可以从砂粒在流化床内的体积分数分布云图看出，当气体速度从 0.308 m/s 增加到 0.615 m/s 时，砂粒在流化床内的空间分布范围更广，流动状态更好，流化强度显著增加，因而使得流化床内传热和混合的增加。在不同气流速度下，流化床反应器内生物质和气相之间的瞬时传热系数如图 24 所示。从图中能够明显观察到气体和生物质之间的传热随着气流速度的增加而增大，强换热区域面积明显增多。同时，对比流化床内砂粒体积分数分布云图和流化床内生物质和气体的换热系数分布云图可以观测到，在砂粒分布较为密集的地方，生物质和气体的换热系数较低。这是因为流化床反应器中主要是以添加的沙粒作为

床层材料作为传热介质，因此砂粒的分布也会影响到气体和生物质的换热系数。总体上分析，生物质的升温换热主要是在流化床下方有砂粒的区域内进行，因此在流化床下方的流化区域内生物质和气体之间的换热比上方无沙粒区域效率高^[41]。

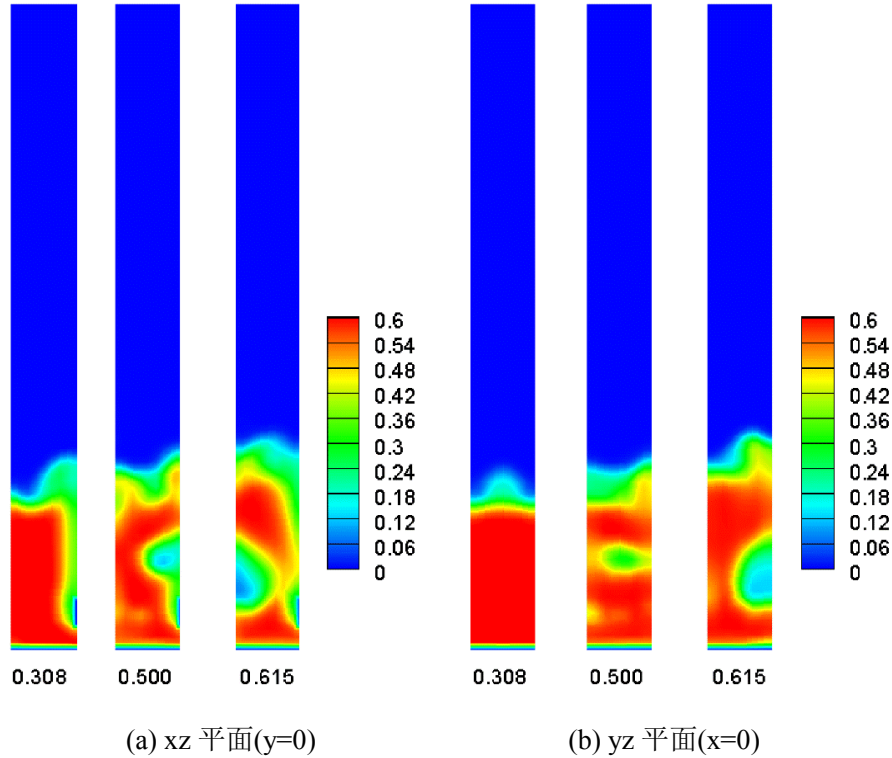


图 23 不同流化气体速率下 40s 时，砂粒的体积分数云图

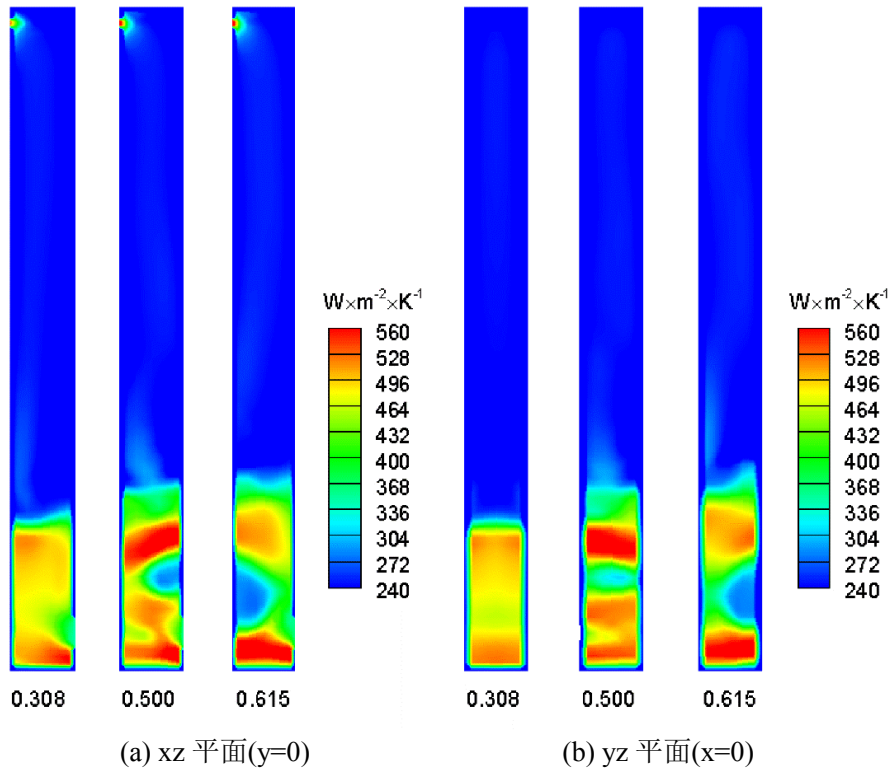


图 24 不同流化气体速度下 40s 时，气体和生物质的换热系数

如图 25 所示的是不同的流化速度条件下, 在模拟的最后 15 秒内, 反应器出口处的生物油产量统计值。从图中曲线的变化情况可以得出: 当气体速度从 $V = 0.308 \text{ m/s}$ 增加到 $V = 0.615 \text{ m/s}$ 时, 生物油产量在一个小范围内波动。但模拟计算最后生物油产量时, 需要取足够长时间内的生物油产量计算统计平均值作为最终生物油产量的值。因而总体上分析, 不同流化气体速度下生物油产量的变化不大。因此, 随着流化气体速度的升高, 生物油的瞬时产量会有一定的波动, 但总体上生物油的总产量在研究的速度区间内变化不大。这也就表明, 在本章研究的速度区间内, 在相对较低的气体速度下生物物质和气体以及砂粒之间产生的换热升温是足够生物物质发生热解反应的。

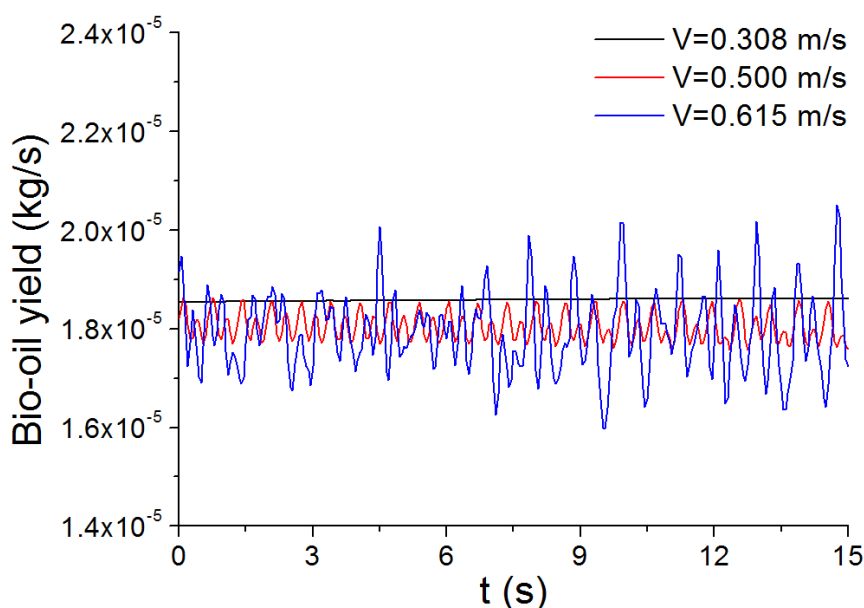


图 25 热解温度为 550°C 时, 钾含量为 2.0 wt% 时, 模拟最后 15s 内生物油产量变化图

4.3 本章小结

本章使用 Trendewicz 等人的研究得出的钾含量对生物质热解的化学反应机理, 实现了钾含量影响下生物质热解的计算模拟研究。本章研究了钾含量和气流速度对生物质在流化床中快速热解的影响, 分析了钾含量和气流速度对热解产物产率和成分的影响, 本章小结如下:

(1) 随着生物质中钾含量从 0.0 wt% 增加到 2.0 wt%, 气体的产量从 14.9 wt% 增加到了 36.6 wt%, 焦炭的产量 11.5 wt% 上升到了 18.4 wt%, 但这是以生物油产量的显著降低作为代价的。随着生物质中钾含量, 生物油的产量从 73.7 wt% 下降到了 45.0 wt%。

(2) 且随着钾含量的增加, 热解生成的生物油的主要成分中 LVG 的比重从近 30 wt% 降低到了不足 5 wt%, 生物油中的水含量和芥子醛含量不断增加, 其他组分的比重也有

显著变化。与此同时气体的组分也有显著变化。

(3) HAA 主要在纤维素热解反应中形成，纤维素、半纤维素和木质素的热解反应对 CO 形成都有明显的贡献，并且所有的反应都对 CO 形成具有显著的影响。在纤维素热解反应中 H₂O 有最高生成速率，在半纤维素热解反应中 H₂O 的生成速率最低。

(4) 随着气流速度从 0.308m / s 增加到 0.615m / s，流化床内的流化强度显著增加，流化床反应器传热性能有所提高。气流速度较低时，生物质热解产生的生物油产量维持在 1.85×10^{-5} kg/s 左右。随着气流速度的增大，热解产生的生物油产量在 1.6×10^{-5} kg/s 到 2.0×10^{-5} kg/s 的范围内波动，但时均生物油的总产量值变化不大。这也表明在研究中所使用的较低的流化速度下所进行的换热是足够用于生物质升温热解。

结论与展望

(一) 本文主要结论

本文使用欧拉-欧拉计算流体力学方法结合生物质热解最先进的化学反应机理模拟研究了四种不同种类生物质的热解过程，并选取了其中一种生物质，研究了温度对生物质热解过程的影响。此外还研究了钾元素对生物质热解过程的影响。本研究的进步之处在于，对热解产物的分析不仅仅关注于产量分析上，还给出了产物的组分变化，同时也分析了产物组分的形成过程。同时研究中还使用了考虑钾元素影响的生物质热解反应机理，填补了生物质热解模拟研究中考虑钾元素影响研究的空白。文中还引入了能量转换系数来评估生物质热解过程中产生的生物油的能量的转换效率，使生物质热解的研究分析更详尽。通过对生物质热解多方面的详细模拟研究，本文得出了以下结论：

(1) 生物质的组分对生物油的组分有很大的影响，它们会影响产物的生产和产量，且对于不同的热解产物影响。纤维素含量多的生物质在热解过程中会产生更多的生物油。木质素含量多的生物质在热解过程中会产生较多的焦炭，其中，富碳木质素是木质素中产生焦炭的主要来源。

(2) 不同种类生物质热解产生的生物油的能量恢复系数估算中，橡木热解产生的生物油的能量恢复系数最大，甘蔗渣热解产生的生物油的能量恢复系数最小。

(3) 热解温度对生物质的热解有很大的影响。随着热解温度的升高，甘蔗渣热解产生的生物油产量显著增加，在 500℃ 达到最大值 69.1%。生物质热解主要发生在生物质温度高的反应器区域。且模拟结果很好的显示了 LVG、HAA 和 HMFU 之间的竞争机制。

(4) 热解温度变化时，生物油的能量恢复系数主要取决于生物油的产量，且甘蔗渣在 500℃ 下发生热解时生物油的能量恢复系数达到最大值。

(5) 模拟结果表明，钾含量的增加导致气体和焦炭产量的增加，但这是以生物油产量的显著降低作为代价的。且随着钾含量的增加热解反应生成的生物油和气体的组分有着显著变化，这将进一步影响到生物油的自身性质。

(6) 气体流速的增加导致流化强度显著增加，使得流化床反应器传热性能有所提高。随着气流速度的提高，生物质热解产生的生物油产量会有所波动，但对生物油的总产量影响不大。

(二) 展望

本文使用计算流体力学软件结合先进的生物质热解反应机理对生物质热解过程进行了详细的模拟研究。但受到各方面条件的限制，研究中还存在一些不足。在今后的研究中，希望能对以下方面进行改进，并对生物质热解过程进行更深入的研究：

(1) 生物质种类繁多，藻类也是生物质的一种，且是生物质热解十分有前景的来源之一。藻类生物质与木质生物质的成分组成不同，藻类生物质主要含有蛋白质、脂肪和碳氢化合物，目前成熟的藻类热解的反应机理较少。因此，本文中使用的模型受到藻类生物质热解化学反应发展的限制，它仅能用于计算木质生物质的热解过程，不能被用于计算藻类的热解过程。因此，下一步研究的重点可以放在藻类生物质的热解研究上。

(2) 本研究使用的欧拉-欧拉模型将固相和气相均视为连续相来研究流化床中生物质热解反应。目前模拟也能使用欧拉-拉格朗日模型来追踪颗粒相在流化床中的流动来提供颗粒相在流化床中更详细的流动情况。然而，欧拉-拉格朗日方法仍不能应用在工厂规模的反应器或是一个半工业规模的反应器的热解模拟中，因为目前还没有办法分别模拟追踪数十亿至数万亿的颗粒的流动^[62]。为了模拟中能显示更详细的流动结果，今后的研究将在计算能力有所提升、计算时间充裕的条件下使用欧拉-拉格朗日法进行计算。

参考文献

- [1] TRINH T N, JENSEN P A, DAM-JOHANSEN K, et al. Comparison of Lignin, Macroalgae, Wood, and Straw Fast Pyrolysis [J]. *Energy Fuel*, 2013, 27 (3):1399-1409.
- [2] 路冉冉, 商辉, 李军. 生物质热解液化制备生物油技术研究进展 [J]. *生物质化学工程*, 2010, (3):54-59.
- [3] 朱锡锋. 生物质热解原理与技术 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
- [4] 赵廷林, 王鹏, 邓大军, et al. 生物质热解研究现状与展望 [J]. *农业工程技术(新能源产业)*, 2007, (05):54-60.
- [5] BRIDGWATER A V. Principles and practice of biomass fast pyrolysis processes for liquids [J]. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 1999, 51 (1):3-22.
- [6] MOHAN D, PITTMAN C U, STEELE P H. Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: a critical review [J]. *Energy & Fuels*, 2006, 20 (3):848-889.
- [7] SHIMADA N, KAWAMOTO H, SAKA S. Different action of alkali/alkaline earth metal chlorides on cellulose pyrolysis [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2008, 81 (1):80-87.
- [8] PATWARDHAN P R, SATRIO J A, BROWN R C, et al. Influence of inorganic salts on the primary pyrolysis products of cellulose [J]. *Bioresource technology*, 2010, 101 (12):4646-4655.
- [9] RUTKOWSKI P. Pyrolysis of cellulose, xylan and lignin with the K_2CO_3 and $ZnCl_2$ addition for bio-oil production [J]. *Fuel Processing Technology*, 2011, 92 (3):517-522.
- [10] DAVIDSSON K, KORSGREN J, PETTERSSON J, et al. The effects of fuel washing techniques on alkali release from biomass [J]. *Fuel*, 2002, 81 (2):137-142.
- [11] BAXTER L L, MILES T R, JENKINS B M, et al. The behavior of inorganic material in biomass-fired power boilers: field and laboratory experiences [J]. *Fuel processing technology*, 1998, 54 (1):47-78.
- [12] FAHMI R, BRIDGWATER A, DARVELL L, et al. The effect of alkali metals on combustion and pyrolysis of *Lolium* and *Festuca* grasses, switchgrass and willow [J]. *Fuel*, 2007, 86 (10):1560-1569.
- [13] HU S, JIANG L, WANG Y, et al. Effects of inherent alkali and alkaline earth metallic species on biomass pyrolysis at different temperatures [J]. *Bioresource technology*, 2015, 192:23-30.
- [14] DI BLASI C, GALGANO A, BRANCA C. Influences of the chemical state of alkaline compounds and the nature of alkali metal on wood pyrolysis [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48 (7):3359-3369.
- [15] JENSEN A, DAM-JOHANSEN K, W J TOWICZ M A, et al. TG-FTIR study of the influence of potassium chloride on wheat straw pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 1998, 12 (5):929-938.
- [16] BRIDGWATER A V. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading [J]. *Biomass Bioenergy*, 2012, 38:68-94.
- [17] CHAN W-C R, KELBON M, KRIEGER B B. Modelling and experimental verification of physical and chemical processes during pyrolysis of a large biomass particle [J]. *Fuel*, 1985, 64 (11):1505-1513.
- [18] SRIVASTAVA V K, SUSHIL, JALAN R K. Prediction of concentration in the pyrolysis of biomass material—II [J]. *Energy Conversion and Management*, 1996, 37 (4):473-483.

- [19]BABU B V, CHAURASIA A S. Modeling, simulation and estimation of optimum parameters in pyrolysis of biomass [J]. *Energy Conversion and Management*, 2003, 44 (13):2135-2158.
- [20]MILLER R S, BELLAN J. A Generalized Biomass Pyrolysis Model Based on Superimposed Cellulose, Hemicellulose and Lignin Kinetics [J]. *Combustion Science and Technology*, 2010, 126 (1-6):97-137.
- [21]RANZI E, CUOCI A, FARAVELLI T, et al. Chemical Kinetics of Biomass Pyrolysis [J]. *Energy & Fuels*, 2008, 22 (6):4292–4300.
- [22]MELLIN P, KANTARELIS E, YANG W. Computational fluid dynamics modeling of biomass fast pyrolysis in a fluidized bed reactor, using a comprehensive chemistry scheme [J]. *Fuel*, 2014, 117:704-715.
- [23]RANGANATHAN P, GU S. Computational fluid dynamics modelling of biomass fast pyrolysis in fluidised bed reactors, focusing different kinetic schemes [J]. *Bioresource Technol*, 2016, 213:333-341.
- [24]RANZI E, CORBETTA M, MANENTI F, et al. Kinetic modeling of the thermal degradation and combustion of biomass [J]. *Chem Eng Sci*, 2014, 110:2.
- [25]AL-HADDAD M, RENDEK E, CORRIOU J P, et al. Biomass Fast Pyrolysis: Experimental Analysis and Modeling Approach [J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24 (9):4689-4692.
- [26]SHARMA A, WANG S, PAREEK V, et al. Multi-fluid reactive modeling of fluidized bed pyrolysis process [J]. *Chem Eng Sci*, 2015, 123:311-321.
- [27]XUE Q, HEINDEL T J, FOX R O. A CFD model for biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors [J]. *Chem Eng Sci*, 2011, 66 (11):2440-2452.
- [28]XUE Q, DALLUGE D, HEINDEL T J, et al. Experimental validation and CFD modeling study of biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors [J]. *Fuel*, 2012, 97:757-769.
- [29]PAPADIKIS K, GU S, BRIDGWATER A V. CFD modelling of the fast pyrolysis of biomass in fluidised bed reactors. Part B [J]. *Chem Eng Sci*, 2009, 64 (5):1036-1045.
- [30]BRUCHMULLER J, VAN WACHEM B G M, GU S, et al. Modeling the thermochemical degradation of biomass inside a fast pyrolysis fluidized bed reactor [J]. *Aiche J*, 2012, 58 (10):3030.
- [31]MELLIN P, ZHANG Q, KANTARELIS E, et al. An Euler–Euler approach to modeling biomass fast pyrolysis in fluidized-bed reactors – Focusing on the gas phase [J]. *Appl Therm Eng*, 2013, 58 (1-2):344-353.
- [32]JAVOID AKHTAR, AMIN N S. A review on operating parameters for optimum liquid oil yield in biomass pyrolysis [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16 (7):5101-5109.
- [33]XIONG Q, ZHANG J, XU F, et al. Coupling DAEM and CFD for simulating biomass fast pyrolysis in fluidized beds [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 117:176-181.
- [34]XIONG Q, ARAMIDEH S, KONG S-C. Modeling Effects of Operating Conditions on Biomass Fast Pyrolysis in Bubbling Fluidized Bed Reactors [J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27 (10):5948-5956.
- [35]TRENDEWICZ A, EVANS R, DUTTA A, et al. Evaluating the effect of potassium on cellulose pyrolysis reaction kinetics [J]. *Biomass and bioenergy*, 2015, 74:15-25.
- [36]YANG H, CHEN H, DU S, et al. Influence of alkali salts on the pyrolysis of biomass three components [J]. *Proc CSEE*, 2009, 29:70-75.
- [37]GUO X-J, WANG S-R, WANG K-G, et al. Experimental researches on milled wood lignin

- pyrolysis based on analysis of bio-oil [J]. *Chem Res Chin Univ*, 2011, 27:426-430.
- [38]PATWARDHAN P R, BROWN R C, SHANKS B H. Understanding the fast pyrolysis of lignin [J]. *ChemSusChem*, 2011, 4 (11):1629-1636.
- [39]ANSYS Fluent 15.0 Theory Guide [D]. ANSYS, Inc, 2013.
- [40]GIDASPOW D, BEZBURUAH R, DING J. Hydrodynamics of circulating fluidized beds: Kinetic theory approach [J]. *Proceedings of the 7th Engineering Foundation Conference on Fluidization*, 1992, Fluidization VII:75-82.
- [41]GUNN D J. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds [J]. *Int J Heat Mass Tran*, 1978, 21 (4):467-476.
- [42]RANZ WE, WR. M. Evaporation from drops: Part I [J]. *Chem Eng Prog*, 1952, 48:141-146.
- [43]RANZ WE, WR. M. Evaporation from drops: Part II [J]. *Chem Eng Prog*, 1952, 48:173-180.
- [44]LUN C K K, SAVAGE S B, JEFFREY D J, et al. Kinetic theories for granular flow: inelastic particles in Couette flow and slightly inelastic particles in a general flowfield [J]. *J Fluid Mech*, 1984, 140:223-256.
- [45]SYAMLAL M. The Particle-Particle Drag Term in a Multiparticle Model of Fluidization [D]. Springfield, VA.; National Technical Information Service, 1987.
- [46]PATEL M. Pyrolysis and gasification of biomass and acid hydrolysis residues [D]. Birmingham, United Kingdom; Aston University, 2013.
- [47]JAKAB E, FAIX O, TILL F. Thermal decomposition of milled wood lignins studied by thermogravimetry/mass spectrometry [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 1997, 40:171-186.
- [48]YIN C-Y. Prediction of higher heating values of biomass from proximate and ultimate analyses [J]. *Fuel*, 2011, 90 (3):1128-1132.
- [49]CHANNIWALA S A, PARIKH P P. A unified correlation for estimating HHV of solid, liquid and gaseous fuels [J]. *Fuel*, 2002, 81:1051-1063.
- [50]BRIDGWATER A V, MEIER D, RADLEIN D. An overview of fast pyrolysis of biomass [J]. *Org Geochem*, 1999, 30 (12):1479-1493.
- [51]ISAHAK W N R W, HISHAM M W M, YARMO M A, et al. A review on bio-oil production from biomass by using pyrolysis method [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16 (8):5910-5923.
- [52]SANNITA E, ALIAKBARIAN B, CASAZZA A A, et al. Medium-temperature conversion of biomass and wastes into liquid products, a review [J]. *Renew Sust Energ Rev*, 2012, 16 (8):6455-6475.
- [53]NICOLE M. BENNETT S S H, SHELDON J.B. DUFF. Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil [J]. *Bioresour Technol*, 2009, 100 (23):6059-6063.
- [54]LIAO Y F. Mechanism study of cellulose pyrolysis [D]. Hangzhou, China; Zhejiang University, 2003.
- [55]RICHARDS G N. Glycoaldehyde from pyrolysis of cellulose [J]. *J Anal Appl Pyrol* 1987, 10:251-255.
- [56]JAGTOYEN M, DERBYSHIRE F. Activated carbons from yellow poplar and white oak by H₃PO₄ activation [J]. *Carbon*, 1998, 36 (7-8):1085-1097.
- [57]FARAVELLI T, FRASSOLDATI A, MIGLIAVACCA G, et al. Detailed kinetic modeling of the thermal degradation of lignins [J]. *Biomass Bioenerg*, 2010, 34 (3):290.
- [58]NOWAKOWSKI D J, JONES J M, BRYDSON R M, et al. Potassium catalysis in the

- pyrolysis behaviour of short rotation willow coppice [J]. Fuel, 2007, 86 (15):2389-2402.
- [59] SHAH M H, DENG L, BENNADJI H, et al. Pyrolysis of potassium-doped wood at the centimeter and submillimeter scales [J]. Energy & Fuels, 2015, 29 (11):7350-7357.
- [60] CZERNIK S, BRIDGWATER A. Overview of applications of biomass fast pyrolysis oil [J]. Energy & fuels, 2004, 18 (2):590-598.
- [61] MELLIN P, KANTARELIS E, ZHOU C, et al. Simulation of Bed Dynamics and Primary Products from Fast Pyrolysis of Biomass: Steam Compared to Nitrogen as a Fluidizing Agent [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (30):12129-12142.
- [62] XIONG Q, YANG Y, XU F, et al. Overview of Computational Fluid Dynamics Simulation of Reactor-Scale Biomass Pyrolysis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, 5 (4):2783-2798.

- [1] Eri Qitai, **Jing Peng**, Zhao Xinjun, CFD simulation of biomass steam gasification in a fluidized bed based on a multi-composition multi-step kinetic model. Applied Thermal Engineering (SCI, Q1), Volume 129, 25 January 2018, Pages 1358-1368
- [2] **Peng Jing**, Eri Qitai, Zhao Xinjun, Detailed simulations of fast pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor. Journal of Renewable and Sustainable Energy (SCI, Q3, 已录用)
- [3] Eri Qitai, Wang Baolu, **Peng Jing**, Zhao Xinjun, Li Ting, Detailed CFD Modelling of Fast Pyrolysis of Different Biomass Types in Fluidized bed Reactors. The Canadian Journal of Chemical Engineering (SCI, Q3, 已录用)
- [4] **彭晶**, 洪亮, 额日其太, 横向流动对活塞式合成射流激励器的影响, 工程热物理学会热机气动热力学和流体机械学术会议, 2017 年 11 月 10-13 日, 江苏省镇江市
- [5] **彭晶**, 额日其太, 3D Numerical simulations of the fast pyrolysis of the biomass with potassium in fluidized bed reactor, 研究生学术论坛, 2017 年 11 月 29 日, 北京航空航天大学

致谢

光阴似箭，岁月如梭，恍然间我已在北航度过了两年半。在论文即将完成之际，也是我将要毕业之际，谨向我的导师额日其太副教授及其他所有帮助过我的老师、同学和家人致以最真诚的谢意。

首先，我要感谢我的导师额日其太副教授。在额日老师的悉心指导下，我找准了研究方向，明确了研究课题，确定了研究方法，这使我早早投入到了课题研究当中。在课题研究遇到困难时，又是额日老师给我指明了前进的方向。科研中的额日老师是极其严谨的，生活中的额日老师又是如此的平易近人。在我眼中，额日老师是一位儒将，有学术——治学严谨，有品德——温和儒雅。在此，我衷心地感谢额日老师，感谢他对我的培养与教导，祝福他在以后的科研中身体健康，硕果累累！

然后，我要感谢同一研究小组已近毕业的赵新军师兄。他在理论和研究方法上给我提出不少建议，每一次和他讨论课题进展，我都受益匪浅，谢谢师兄！同时，我也十分感谢一起愉快渡过研究生生活的教研室各师兄师姐和师弟师妹们，正是由于你们无私的帮助和支持，使我顺利完成了毕业论文，愉快的度过了研究生生活。祝福你们！

最后，我要感谢我的家人，还有我的男朋友。在我迷茫时，在我困惑时，在我伤心时……在我需要安慰的时候，他们给予我爱和支持，使我获得了莫大的勇气，让我获得了前进的动力。我将会好好生活，努力奋斗，不会让你们失望！我爱你们！