

doi: 10.3969/j.issn.1673-5854.2017.03.003

· 研究报告——生物质能源 ·

## 松木屑在氧气-水蒸气-二氧化碳氛围下的 气化模拟研究

曹斌奇, 刘运权\*, 王 夺

(厦门大学 能源学院, 福建 厦门 361102)

**摘 要:** 以氧气-水蒸气-二氧化碳作为气化介质, 松木屑为原料, 采用 Aspen Plus 软件, 结合自建模型, 对生物质气化进行了模拟研究。首先, 利用文献中的数据对模型进行了验证, 模拟结果与文献中的数据基本吻合, 证明了该模型的正确性。接着, 考察了气化温度、氧气用量 ( $c_{ER}$ )、水蒸气与生物质质量比 ( $m_s/m_B$ )、二氧化碳与生物质质量比 ( $m_{CO_2}/m_B$ ) 对产气组成、气体热值、气体产率、气化效率和产气氢碳比 ( $n_{H_2}/n_{CO}$ ) 的影响。结果表明: 在 850 °C、101.325 kPa、 $c_{ER} = 0.2$ 、 $m_s/m_B = 1$ 、 $m_{CO_2}/m_B = 0.6$  的条件下, 气化产物特性为气体热值 7.45 MJ/m<sup>3</sup>、气体产率 1.78 m<sup>3</sup>/kg、气化效率 73.3%、氢碳比 1.79。适当提高气化温度有利于气化。 $c_{ER}$  的增大使气体热值、产率和气化效率均迅速降低; 但对产气中氢碳比的影响较小。此外, 气化剂中水蒸气的适量增加有利于氢气的产生并能明显提高其体积分数, 二氧化碳的适量增加有利于一氧化碳的产生并能在一定程度上提高其体积分数, 二者均能有效调节产气的氢碳比。

**关键词:** 生物质气化; 模拟; Aspen Plus; 气化介质

中图分类号: TQ35

文献标识码: A

文章编号: 1673-5854(2017)03-0014-07

## Simulation of Pine Sawdust Gasification with Oxygen, Steam and Carbon Dioxide as Gasifying Agents

CAO Binqi, LIU Yunquan, WANG Duo

(College of Energy, Xiamen University, Xiamen 361102, China)

**Abstract:** Using Aspen Plus software, a model was developed to simulate the gasification of pine sawdust with steam-oxygen-carbon dioxide as gasifying agent. At first, the model was verified by the data of literature and the results showed that the model was reliable. And then, the effects of gasification temperature, oxygen equivalence ratio ( $c_{ER}$ ), the mass ratio of steam to biomass ( $m_s/m_B$ ) as well as the mass ratio of carbon dioxide to biomass ( $m_{CO_2}/m_B$ ) on gas composition, low heating value, yield, gasification efficiency and H/C ratio ( $n_{H_2}/n_{CO}$ ) in the produced gas were studied. The low heating value, yield, gasification efficiency and H/C ratio of the produced gas reached 7.45 MJ/m<sup>3</sup>, 1.78 m<sup>3</sup>/kg, 73.3%, 1.79 respectively under the optimum reaction conditions of 850 °C, 101.325 kPa,  $c_{ER} = 0.2$ ,  $m_s/m_B = 1$ ,  $m_{CO_2}/m_B = 0.6$ . Higher gasification temperature was favorable to the process of biomass gasification. With the increased  $c_{ER}$ , the low heating value, gas yield and gasification efficiency decreased rapidly, while H/C ratio was basically keeping stable. The amount of steam added into gasification agent enhanced H<sub>2</sub> content in the produced gas; while appropriate amount of CO<sub>2</sub> added would improve the CO content. Therefore, either of the above two measures could effectively adjust the H/C ratio in the produced gas.

**Key words:** biomass gasification; simulation; Aspen Plus; gasification agent

随着化石能源的日益枯竭, 生物质气化技术的应用越来越受到重视<sup>[1]</sup>。生物质气化是通过气化装置将生物质在缺氧及一定热力学条件下进行部分燃烧与化学分解, 转化成可燃气体的过程。气化剂的

收稿日期: 2016-05-11

基金项目: 福建省科技厅高校产学研合作项目(2016H61010067)

作者简介: 曹斌奇(1992—), 男, 湖南安仁人, 硕士, 主要从事生物质气化方面的研究工作

\* 通讯作者: 刘运权, 教授, 博士, 博士生导师, 主要从事生物质热转化技术研究; E-mail: yq\_liu@xmu.edu.cn.

选择是影响生物质气化过程的重要因素之一,常用的气化剂有空气、氧气和水蒸气等。气化剂可以单独使用也可以复合使用。单独使用即为单一气化剂。复合使用即为复合式气化,是指2种或2种以上的气化剂结合使用,由于结合了不同气化剂各自的优点,复合式气化的性能往往更为优越。较常见的气化剂组合有空气-水蒸气 and 氧气-水蒸气等,一方面氧气的存在可以保障系统的自供热从而省去外部热源,另一方面水蒸气裂解可以提供部分氧气节省外部供氧,同时还能将焦油重整得到更多的氢气及碳氢化合物。针对单一气化剂的生物质气化过程,利用 Aspen Plus 软件进行模拟的文献报道已经较多<sup>[2-4]</sup>;而复合式气化的模拟研究报道则相对较少<sup>[5-7]</sup>。目前,将二氧化碳作为气化剂应用到生物质领域的研究受到广泛关注,但基本停留在理论阶段,相关报道也较少。张建社等<sup>[8]</sup>建立了以二氧化碳为气化剂的生物质流化床气化模型,考察了气化温度、压力及二氧化碳配比对气化过程的影响。王燕杰等<sup>[9]</sup>对二氧化碳气化工艺进行了综述,指出生物质二氧化碳气化具有较好的开发前景,但其单独使用时也不可避免地存在能耗较高及产气含氢量较低的缺点,因此建议配合氧气或水蒸气进行联合气化。此外,加入少量的二氧化碳可以改变气化产气的组成,特别是增加合成气中一氧化碳的量。鉴于此,本研究利用 Aspen Plus 软件,对松木屑在氧气-水蒸气-二氧化碳作为气化剂条件下的复合气化进行了模拟研究,考察了气化温度、氧气用量( $c_{ER}$ )、水蒸气与生物质质量比( $m_s/m_B$ )、二氧化碳与生物质质量比( $m_{CO_2}/m_B$ )等参数对产气组成、气体热值( $Q_{LHV}$ )、气体产率( $y$ )、气化效率( $\eta$ )和产气氢碳比( $n_{H_2}/n_{CO}$ )的影响,并与未添加二氧化碳的情况作了对比,以期为气化试验及工业放大提供数据参考与支持。

## 1 生物质气化过程建模

### 1.1 生物质气化过程

温度升高到一定程度时,生物质会发生热解反应而析出挥发分,反应产物主要有碳、氢气、水蒸气、一氧化碳、二氧化碳、甲烷、焦油及其他烃类物质等;当气化炉内温度达到热解气体的最低着火点时,可燃性气体与炽热的炭开始和氧气发生燃烧,同时释放出大量的反应热;燃烧后炽热的炭与  $CO_2$ 、高温水蒸气、 $H_2$  发生还原反应并吸收一部分热量,生成一氧化碳和甲烷等可燃性气体。气化炉内发生的反应主要有氧化反应(式(1)和(2))、气体重整反应(式(3)、(4)、(5)和(6))以及甲烷化反应(式(7)),如下所示:



### 1.2 模拟流程设计

生物质气化炉内的反应过程非常复杂,模拟时需根据处理过程的特点做合理的假设。参照有关文献[10~12],本模拟的假设如下:1) 气化炉处于稳定运行状态,所有的参数不随时间发生变化;2) 生物质中的 H、O、N、S 全部转化为气相产物,而 C 不完全转化;3) 气化炉内压力完全相同,无压力降;4) 床料和生物质中的灰分为惰性物质,不参与化学反应;5) 生物质颗粒与气化剂混合快速且均匀;6) 所有的气相反应速度都很快,并达到平衡状态;7) 气化产物中气体成分主要考虑  $CO$ 、 $H_2$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $H_2O$ 、 $N_2$ 、 $H_2S$ 、 $NH_3$ 、 $COS$ 、 $SO_2$  等 10 种,固体为灰分和未燃尽的碳,不考虑焦油;8) 系统保温良好,不考虑热损失。

生物质气化的具体机理和动力学目前并无公认阐述,利用 Gibbs 自由能最小化原理计算系统达到化学平衡和相平衡时的状态是世界各国普遍采用的方法。在实际气化过程中,气相向固相表面的分子扩散速度会影响总反应速度,因此气化炉内达不到理想的化学平衡<sup>[13]</sup>。本研究采用 Aspen Plus 软件,

利用 RGibbs 模块的限制平衡法,通过设置气固相反应的平衡接近温度来修正模型,从而较好地模拟实际过程,所建立的生物质气化的模拟流程如图 1 所示。

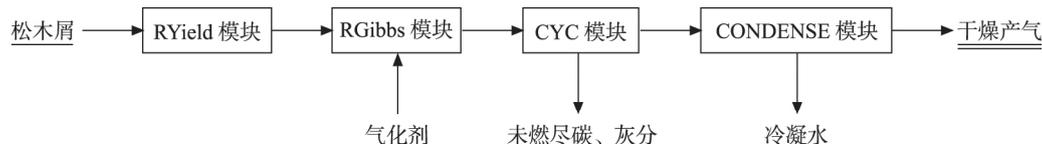


图 1 生物质气化模拟流程图

Fig. 1 Simulation flow sheet of biomass gasification

该流程的基本步骤是:将生物质预处理后进入 RYield 模块进行裂解,得到的碳、氢、氧、氮、硫、水、灰分等物质进入 RGibbs 模块,同时通入气化剂,混合并发生反应。从气化炉出来的气化产物进入旋风分离装置 CYC(模块类型 SSplit),将未燃尽的碳和灰分分离出来排出,得到的气体进入 CONDENSE(模块类型 Heater)冷凝,最后得到干燥产气。该模拟流程图的思路较简单,但由于能够排除一些次要因素的干扰而在生物质气化模拟中被广泛采纳。在本模拟中,假定气化过程处于稳定工况状态,即在某一氧气用量( $c_{ER}$ )条件下,气化温度不随其他参数发生变化。模拟的初始条件为:气化温度 850 °C,气化压力 101.325 kPa,  $m_S/m_B = 1$ ,  $c_{ER} = 0.2$ ,  $m_{CO_2}/m_B = 0.6$ 。分析单个参数变化对气化过程的影响时其他参数保持不变。模拟使用的松木屑原料分析数据来源于文献[14],分析结果如表 1 所示。

表 1 松木屑的工业分析与元素分析<sup>[14]</sup>

Table 1 Proximate and ultimate analysis of pine sawdust<sup>[14]</sup>

原料 raw material	工业分析 proximate analysis/%				元素分析 ultimate analysis/%					低位热值/ (MJ·kg <sup>-1</sup> ) low heating value
	水分 moisture	挥发分 volatile	固定碳 fixed carbon	灰分 ash	C	H	O	N	S	
松木屑 pine sawdust	6.00	79.01	14.22	0.77	48.69	5.62	38.07	0.64	0.21	18.11

### 1.3 模型验证

利用文献[15]中的数据对模型进行验证,输入文献[15]中的原料分析和实验条件(包括温度、压力、气化剂量等)数据运行模拟,将得出的模拟值与文献值进行对比,如表 2 所示。相对于文献值而言,模拟值中 H<sub>2</sub> 体积分数偏大,CO 与 CO<sub>2</sub> 体积分数偏小但都与文献值接近,CH<sub>4</sub> 体积分数偏小且与文献值相差较大。这是因为模拟中通过 RYield 模块直接将生物质裂解为 C、H<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等单质,而不包括 CH<sub>4</sub>,但实际上生物质热解挥发过程会产生一定量的 CH<sub>4</sub>,该模拟过程本身就增加了 H<sub>2</sub> 的含量而降低了 CH<sub>4</sub> 的含量;另一方面,模拟计算中认为气相反应总能达到理想的平衡状态,而实际中 CH<sub>4</sub> 与水蒸气的重整反应受反应时间限制并未达到平衡,这也造成模拟值中 CH<sub>4</sub> 偏低而 H<sub>2</sub> 较高的情况。此外,实际气化过程中会产生其他的碳氢化合物,这部分物质中的氢元素在模拟计算中很大程度上会被转移到 H<sub>2</sub> 中。总体来说,模拟结果能较好地反应气化产物分布,证明了本模型的正确性。文献[16]中也有类似报道。

表 2 模拟值与文献值对比

Table 2 Comparison of simulated and experimental results

气体组成 gas composition	文献值 <sup>[15]</sup> / % literature value	模拟值 / % simulation value
H <sub>2</sub>	29.7	37.2
CO	32.6	30.7
CO <sub>2</sub>	25.3	24.2
CH <sub>4</sub>	4.9	0.4

### 1.4 气化评价参数

气体产率( $y$ , m<sup>3</sup>/kg)是指单位质量生物质气化后所获得的气体燃料在标准状态下的体积。气体产率可分为湿气体产率和干气体产率,本研究计算的气体产率均指干气体产率。

气体热值是指标准状态下的单位体积的气化气体所包含的化学能,有高位热值和低位热值之分,其中低位热值不包含水蒸气所含的潜热,按下述简化公式进行计算:

$$Q_{LHV} = 126.36w_{CO} + 107.98w_{H_2} + 358.18w_{CH_4} + 629.09w_{C_nH_m}$$

式中:  $Q_{LHV}$ —气体热值, kJ/m<sup>3</sup>;  $w_{CO}$ 、 $w_{H_2}$ 、 $w_{CH_4}$ 、 $w_{C_nH_m}$ —CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 以及不饱和碳氢化合物总和的体积分数, %。

产气氢碳比 ( $n_{H_2}/n_{CO}$ ) 为产气中  $H_2$  和  $CO$  的体积分数之比, 亦即物质的量之比。

气化效率 ( $\eta, \%$ ) 定义为气化气体包含的化学能与气化原料所包含的化学能之比, 是衡量气化过程的主要指标, 用如下公式进行计算:

$$\eta = \frac{Q_{LHV}y}{Q_b} \times 100 \%$$

式中:  $Q_{LHV}$ —气体热值  $kJ/m^3$ ;  $y$ —气体产率  $m^3/kg$ ;  $Q_b$ —生物质原料的热值  $kJ/m^3$ 。

## 2 模拟结果与讨论

### 2.1 气化温度对气化过程的影响

作为气化过程最重要的参数之一, 气化温度对产气速率和反应过程中的可逆反应都有影响, 从而影响最终的气化效果。气化温度对气体组成的影响如图 2 所示。由图 2 所知, 随着气化温度的升高,  $H_2$  体积分数先略有升高然后逐渐降低,  $CO_2$  体积分数逐渐降低,  $CO$  体积分数逐渐升高,  $CH_4$  体积分数不断降低趋近于零。在  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时产气组成为  $44.25\% H_2$ 、 $12.11\% CO$ 、 $41.78\% CO_2$ 、 $1.46\% CH_4$ ; 在  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时产气组成为  $40.87\% H_2$ 、 $25.08\% CO$ 、 $33.62\% CO_2$ 、 $0\% CH_4$ 。这是因为温度的升高促进了焦炭的  $CO_2$  还原反应和甲烷重整反应, 且对于甲烷化反应不利, 导致气体组成的变化出现上述趋势。周俊杰等<sup>[17]</sup>对生物质空气气化的模拟研究得到了相近的组分变化规律, 李斌等<sup>[3]</sup>在生物质氧气气化制备合成气的模拟研究中做出了类似解释。

气化温度对气体热值、气体产率、气化效率和氢碳比的影响如表 3 所示。由表 3 可知, 温度从  $600\text{ }^\circ\text{C}$  升高到  $900\text{ }^\circ\text{C}$  时, 气体热值从  $6.83\text{ MJ/m}^3$  升高到  $7.58\text{ MJ/m}^3$ , 气体产率先略有升高然后逐渐降低, 从  $1.86\text{ m}^3/kg$  变化到  $1.76\text{ m}^3/kg$ , 气化效率从  $70.3\%$  升高到  $73.6\%$ , 氢碳比从  $3.65$  降低到  $1.63$ 。气体热值主要受 3 种可燃气体体积分数的影响, 由于  $H_2$  和  $CH_4$  体积分数降低的不多, 而  $CO$  体积分数明显升高, 因此气体热值表现为随气化温度的升高而升高。模拟过程中, 除氢气外其他气体的产率升降基本抵消, 导致总的气体产率变化情况与氢气体积分数变化趋势相吻合。气体热值和气体产率随温度的变化并不显著, 而气化效率的高低取决于二者数值大小, 故其变化也不明显。总体来说, 温度升高对于气化是有利的, 但实际过程中受气化炉材料与系统能耗的限制, 气化温度不宜过高。

### 2.2 氧气用量对气化过程的影响

氧气用量 ( $c_{ER}$ ) 的定义是气化实际供给的氧气量与生物质完全燃烧理论所需的氧气量之比。实际过程中  $c_{ER}$  的大小直接影响着气化炉内的反应温度, 本模拟为研究氧气用量单方面变化对气化过程的影响, 仅从氧气作为气化反应物的角度出发, 忽略其与气化温度的关联性。 $c_{ER}$  对气体组成的影响如图 3 所示。

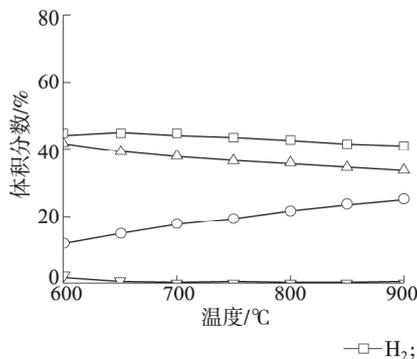


图 2 温度对气体组成的影响

Fig. 2 Effects of temperature on the produced gas composition

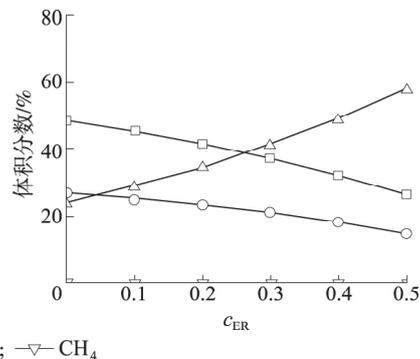


图 3  $c_{ER}$  对气体组成的影响

Fig. 3 Effects of  $c_{ER}$  on the produced gas composition

由图 3 可知, 随着  $c_{ER}$  的增大,  $H_2$  和  $CO$  的体积分数不断降低,  $CO_2$  的体积分数不断升高, 甲烷体积

分数接近于 0。 $c_{ER} = 0$  时,产气组成为 48.85%  $H_2$ 、27.06%  $CO$ 、23.71%  $CO_2$ ;  $c_{ER} = 0.5$  时,产气组成为 26.41%  $H_2$ 、15.04%  $CO$ 、58.03%  $CO_2$ 。 $c_{ER}$  增大意味着氧气用量的增加,因此气化过程中氧化反应进行得更充分,从而导致  $CO$  和  $H_2$  的体积分数相应减少,并产生更多的  $CO_2$ 。

$c_{ER}$  对气体热值、气体产率、气化效率和氢碳比的影响如表 3 所示。随着  $c_{ER}$  从 0 增大到 0.5,气体热值从  $8.70 \text{ MJ/m}^3$  降低到  $4.75 \text{ MJ/m}^3$ ,气体产率从  $2.03 \text{ m}^3/\text{kg}$  降低到  $1.41 \text{ m}^3/\text{kg}$ ,气化效率从 97.6% 降低到 37.1%,氢碳比从 1.81 降低到 1.76。这是由于气化产物中可燃性成分的大量消耗导致气体热值迅速降低,气体产率降低,气化效率也显著降低。而  $H_2$  和  $CO$  体积分数的同时降低导致产气氢碳比变化较小。总体来说, $c_{ER}$  的增大对于气化属不利因素,对产气氢碳比影响较小,而实际过程中为了保证足够的气化温度,往往都需要提供一定量的氧气以使气化反应顺利进行, $c_{ER}$  大小常取 0.2 左右,此时气化效率一般在 70% 以上。

表 3 气化条件对气体热值( $Q_{LHV}$ )、气体产率( $y$ )、气化效率( $\eta$ )和氢碳比( $n_{H_2}/n_{CO}$ )的影响

Table 3 Effects of gasification conditions on the  $Q_{LHV}$  and yield of gas( $y$ ) gasification efficiency( $\eta$ ) and H/C ratio

气化条件 gasification conditions	$Q_{LHV}/(\text{MJ}\cdot\text{m}^{-3})$	$y/(\text{m}^3\cdot\text{kg}^{-1})$	$\eta/\%$	$n_{H_2}/n_{CO}$	
温度 temperature	600 °C	6.83	1.86	70.3	3.65
	650 °C	6.88	1.89	71.7	2.99
	700 °C	7.02	1.87	72.4	2.55
	750 °C	7.17	1.84	72.7	2.23
	800 °C	7.31	1.81	73.1	1.98
	850 °C	7.45	1.78	73.3	1.79
	900 °C	7.58	1.76	73.6	1.63
$c_{ER}$	0	8.70	2.03	97.6	1.81
	0.1	8.12	1.91	85.5	1.80
	0.2	7.45	1.78	73.3	1.79
	0.3	6.69	1.66	61.3	1.78
	0.4	5.80	1.54	49.2	1.77
	0.5	4.75	1.41	37.1	1.76
$m_S/m_B$	0	9.21	1.50	76.2	0.66
	0.2	8.62	1.58	75.4	0.88
	0.4	8.20	1.65	74.7	1.11
	0.6	7.89	1.70	74.2	1.34
	0.8	7.65	1.75	73.7	1.56
	1.0	7.45	1.78	73.3	1.79
	1.2	7.29	1.81	73.0	2.01
$m_{CO_2}/m_B$	0	8.38	1.57	72.4	2.55
	0.2	8.06	1.64	72.8	2.23
	0.4	7.75	1.71	73.1	1.98
	0.6	7.45	1.78	73.3	1.79
	0.8	7.17	1.86	73.6	1.62
	1.0	6.91	1.94	73.8	1.49
	1.2	6.66	2.02	74.1	1.37

### 2.3 水蒸气与生物质质量比对气化过程的影响

水蒸气气化本身是一种行之有效地将低品质生物质能转换为高品质氢能的途径,气化剂中水蒸气的添加对改善燃气品质具有重要意义。本模拟研究了水蒸气与生物质质量比( $m_S/m_B$ )对气体组成的影响结果,如图 4 所示。由图 4 可知,随着  $m_S/m_B$  的增大, $H_2$  和  $CO_2$  的体积分数逐渐升高, $CO$  的体积分数不断降低, $CH_4$  体积分数几乎可忽略。在  $m_S/m_B = 0$  时,产气组成为 30.66%  $H_2$ 、46.66%  $CO$ 、22.18%  $CO_2$ 、0.01%  $CH_4$ ; 在  $m_S/m_B = 1.2$  时,产气组成为 42.68%  $H_2$ 、21.25%  $CO$ 、35.66%  $CO_2$ 、0%  $CH_4$ 。作为气化反应的反应物之一,水蒸气用量的增多促进了碳和水蒸气之间的水煤气反应,并有利于

水气重整变换反应的进行,导致CO体积分数减小而H<sub>2</sub>和CO<sub>2</sub>的体积分数增加。高杨等<sup>[18]</sup>在生物质气化制氢的模拟中得到了相似的组分变化趋势,李斌等<sup>[19]</sup>在生物质水蒸气气化制氢模拟研究中,也从化学反应平衡的角度对组分变化规律做出了相关分析。

$m_s/m_B$ 对气体热值、气体产率、气化效率和氢碳比的影响如表3所示。由表3可知,随着 $m_s/m_B$ 从0升高到1.2,气体热值从9.21 MJ/m<sup>3</sup>降低到7.29 MJ/m<sup>3</sup>,气体产率从1.50 m<sup>3</sup>/kg升高到1.81 m<sup>3</sup>/kg,气化效率从76.2%降低到73.0%,氢碳比从0.66升高到2.01。在CH<sub>4</sub>体积分数可以忽略的情况下,CO体积分数的迅速降低相比H<sub>2</sub>体积分数的升高对热值的影响更大,因此气体热值呈降低趋势。水蒸气用量的增多有利于气化反应的进行,从而得到了更多的气化产气,使得气体产率不断升高。气化效率略有降低,这是气体热值降低与气体产率升高综合作用的结果。综合以上分析, $m_s/m_B$ 的增大有利于H<sub>2</sub>的生成,并能有效提高产气氢碳比,需要注意的是,实际过程中水蒸气的过量通入会导致炉内温度下降,不利于气化反应的进行从而降低产气质量,因此要注意添加适量。

#### 2.4 二氧化碳与生物质质量比对气化过程的影响

以二氧化碳作为气化剂的生物质气化研究鲜有报道,这种做法的出发点主要基于气化过程中二氧化碳的再利用。本模拟中二氧化碳与生物质质量比( $m_{CO_2}/m_B$ )对气体组成的影响如图5所示。由图5可知,随着 $m_{CO_2}/m_B$ 的增大,H<sub>2</sub>的体积分数不断降低,CO和CO<sub>2</sub>的体积分数升高,甲烷体积分数可忽略。在 $m_{CO_2}/m_B=0$ 时,产气组成为53.14% H<sub>2</sub>、20.87% CO、25.51% CO<sub>2</sub>;在 $m_{CO_2}/m_B=1.2$ 时,产气组成为33.28% H<sub>2</sub>、24.23% CO、42.11% CO<sub>2</sub>。二氧化碳用量的增多本身就提高了CO<sub>2</sub>在产气中的体积分数和气体产率,而且作为气化过程反应物之一,二氧化碳的增多有利于其与焦炭转化生成一氧化碳的反应,并促进水气重整变换反应的逆反应进行,从而降低氢气产率并提高一氧化碳的产率。由于气体总产率也同时升高,因此氢气体积分数表现为迅速降低,一氧化碳体积分数则表现为一定程度的升高并趋于缓慢。文献[3]中以氧气和二氧化碳为气化剂的模拟研究也有类似规律与解释。

$m_{CO_2}/m_B$ 对气体热值、气体产率、气化效率和氢碳比的影响如表3所示。由表3可以看出,随着 $m_{CO_2}/m_B$ 从0增大到1.2,气体热值从8.38 MJ/m<sup>3</sup>降低到6.66 MJ/m<sup>3</sup>,气体产率从1.57 m<sup>3</sup>/kg升高到2.02 m<sup>3</sup>/kg,气化效率从72.4%升高到74.1%,产气氢碳比从2.55降低到1.37。二氧化碳的添加直接稀释了产气中的可燃性气体成分,导致气体热值不断降低,气体产率升高则是由于一氧化碳和二氧化碳的产率升高大于氢气的产率降低,受热值与产率的双重影响,气化效率表现为略有升高。综合以上分析, $m_{CO_2}/m_B$ 的增大有利于CO的生成,并能有效降低产气氢碳比,需要注意的是,当二氧化碳过量添加时,一氧化碳变化很小,而气体总体积增大,反而导致一氧化碳体积分数的降低。

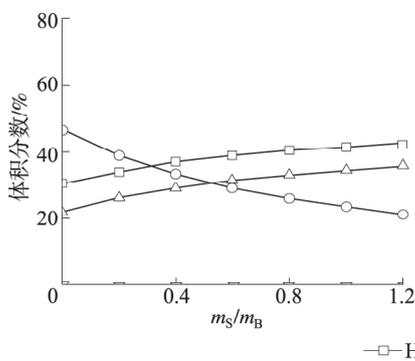


图4  $m_s/m_B$ 对气体组成的影响

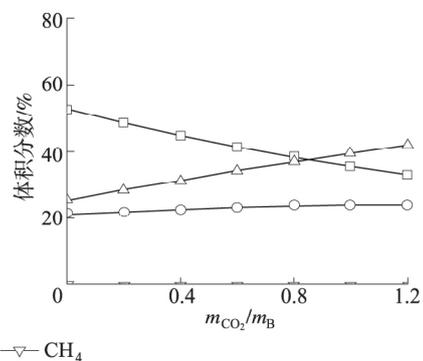


图5  $m_{CO_2}/m_B$ 对气体组成的影响

Fig. 4 Effects of  $m_s/m_B$  on the produced gas composition Fig. 5 Effects of  $m_{CO_2}/m_B$  on the produced gas composition

### 3 结论

本研究以松木屑为原料,采用Aspen Plus软件对生物质气化过程进行了模拟,并通过文献中的实验数据对模型进行了验证,结果表明模型能较好地预测生物质气化过程。结合单因素试验的模拟结果表

明,在  $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $101.325\text{ kPa}$ 、 $c_{\text{ER}}=0.2$ 、 $m_{\text{S}}/m_{\text{B}}=1$ 、 $m_{\text{CO}_2}/m_{\text{B}}=0.6$  的条件下,气化产物特性为:气体热值  $7.45\text{ MJ/m}^3$ ,气体产率  $1.78\text{ m}^3/\text{kg}$ ,气化效率  $73.3\%$ ,氢碳比( $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CO}}$ )  $1.79$ 。适当提高气化温度对于气化是有利的。增大  $c_{\text{ER}}$  使气体热值、产率和气化效率均迅速降低,对产气氢碳比的影响较小,但由于氧气会对气化温度产生影响,因此应当适当加入。气化剂中水蒸气的适量增加有利于氢气的产生并能明显提高其体积分数,二氧化碳的适量增加有利于一氧化碳的产生并能在一定程度上提高其体积分数,二者均可有效调节产气氢碳比,以满足不同的化工合成应用。目前,生物质的氧气-水蒸气-二氧化碳复合式气化研究鲜有报道,本模拟可为相关气化试验及工业放大提供基础数据或设计参考。

#### 参考文献:

- [1]王夺,刘运权. 生物质气化技术及焦油裂解催化剂的研究进展[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(2): 39-47.
- [2]范丽娟,简丽,王连军,等. 秸秆气化模型研究及参数优化分析[J]. 化学工程, 2013, 41(11): 5-9.
- [3]李斌,陈汉平,杨海平,等. 基于 Aspen Plus 平台的生物质氧气气化制备合成气的模拟研究[J]. 燃烧科学与技术, 2011, 17(5): 432-436.
- [4]兰维娟,李惟毅,陈冠益,等. 基于 Gibbs 自由能最小化原理的生物质催化气化模拟[J]. 太阳能学报, 2014, 35(12): 2530-2534.
- [5]车德勇,李少华,韩宁宁,等. 生物质流化床空气水蒸气气化模拟[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(35): 101-106.
- [6]SADAKAS S, GHALY A E, SABBAAH M A. Two phase biomass air-steam gasification model for fluidized bed reactors[J]. Biomass and Bioenergy, 2002, 22(6): 439-477.
- [7]杨雪娇,邹雄,王兵,等. 生物质二氧化碳气化过程模拟分析[J]. 化学工程, 2015, 43(4): 64-68.
- [8]张建社,郭杰杰. 流化床生物质  $\text{CO}_2$  催化气化模拟分析[J]. 化工进展, 2011(S1): 816-821.
- [9]王燕杰,应浩,江俊飞. 生物质二氧化碳气化综述[J]. 林产化学与工业, 2013, 33(6): 121-127.
- [10]GORDILLO G, ANNAMALAI K. Adiabatic fixed bed gasification of dairy biomass with air and steam[J]. Fuel, 2010, 89(2): 384-391.
- [11]FERMOSO J, GIL M V, ARIAS B, et al. Application of response surface methodology to assess the combined effect of operating variables on high-pressure coal gasification for  $\text{H}_2$ -rich gas production[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(3): 1191-1204.
- [12]WANG Y, DAI Z H, YU G S, et al. Simulation of entrained-flow bed coal gasifier by the method of Gibbs free energy minimization[J]. Coal Conversion, 2004, 27(4): 27-33.
- [13]陈汉平,赵向富,米铁,等. 基于 Aspen Plus 平台的生物质气化模拟[J]. 华中科技大学学报:自然科学版, 2007, 35(9): 49-52.
- [14]刘作龙. 在不同气化剂条件下生物质气化模拟研究[D]. 郑州: 郑州大学硕士学位论文, 2011.
- [15]潘贤齐,苏德仁,周肇秋,等. 生物质流化床气化中试实验研究[J]. 农业机械学报, 2014, 45(10): 175-179.
- [16]SCHUSTER G, LOFFLER G, WEIGL K, et al. Biomass steam gasification: An extensive parametric modeling study[J]. Bioresource Technology, 2001, 77(1): 71-79.
- [17]周俊杰,安金卉. 基于 Aspen Plus 的生物质气化过程模拟分析[J]. 技术与市场, 2011, 18(8): 10-11.
- [18]高杨,肖军,沈来宏. 串行流化床生物质气化制取富氢气体模拟研究[J]. 太阳能学报, 2008, 29(7): 894-899.
- [19]李斌,陈汉平,杨海平,等. 生物质水蒸气气化制氢模拟研究[J]. 可再生能源, 2012, 30(2): 58-61.