

50 kW_{th} 双循环流化床煤化学链燃烧系统热态 CPFD 模拟

陈曦 马瑾晨 赵海波

(华中科技大学煤燃烧国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 本文对华中科技大学自主设计的 50 kW_{th} 化学链燃烧双循环流化床进行全床尺度的计算颗粒流体力学 (CPFD) 模拟。CPFD 提供了反应器内气固流动和化学反应的详细信息, 不仅是对实验难以测量的细节信息的补充, 而且可用于优化实验操作条件和指导反应器设计优化和放大。该实验装置以天然赤铁矿为氧载体, 以煤为燃料。首先对床内气固两相反应流动进行分析, 比较实验和模拟得到的气相组分出口浓度, 验证了 CPFD 模拟的可靠性。之后重点分析反应器间的固体循环流量、系统压力分布、固相浓度分布、煤转化过程关键信息。最后基于模拟分析, 提出了优化操作工况, 模拟结果显示可提高 CO₂ 气产率和燃烧效率。本文结果表明 CPFD 模拟可为化学链燃烧反应器的设计和运行提供重要的参考依据。

关键词 煤化学链燃烧; CPFD 模拟; 异相反应; 操作优化; 热管理

中图分类号: TK01+1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-231X(2018)09-2072-09

CPFD Simulation for a 50 kW_{th} Dual Circulating Fluidized Bed Reactor for Chemical Looping Combustion of Coal

CHEN Xi MA Jin-Chen ZHAO Hai-Bo

(State Key Laboratory of Coal Combustion, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

Abstract A 50 kW_{th} dual circulating fluidized bed reactor for chemical looping combustion (CLC) of coal, which was developed and constructed at Huazhong University of Science & Technology (HUST), was simulated in full scale using Computational Particle Fluid Dynamics (CPFD). CPFD describes the detailed solid-gas reactive flows in the reactor. It is not only a beneficial method to provide the useful data which was difficult to be measured experimentally, but also an important means for rational design, operational parameters optimization and scaling-up of the CLC reactor. In this work, hematite was used as the oxygen carrier and coal as fuel. Firstly, the CPFD simulation was utilized to understand the details of solid-gas reactive flow pattern. The reliability of the model was validated by comparing the outlet gas concentrations from experimental measurement and CPFD simulation results. Then, the solid circulating rate, pressure profile, solid volume fraction and coal combustion process were carefully analyzed, respectively. Subsequently, an optimal operation condition was simulated through increasing the inlet gas velocity. The results showed that the CO₂ yield and combustion efficiency was improved indeed. The CPFD simulation is a crucial way to provide the useful information for the design and operation of CLC reactor.

Key words chemical looping combustion of coal; CPFD simulation; heterogeneous reaction; operation optimization; heat management

0 引 言

化学链燃烧 (CLC) 技术是一种在燃烧过程中实现 CO₂ 内分离的一种新型燃烧方式, 在其过程中避免了燃料与空气的直接接触, 从而实现 CO₂ 富集, 被认为是解决温室效应的有效方式之一^[1]。CLC 技术区别于传统燃烧方式的地方在于它不直接利用 O₂

作为助燃剂, 而是类似于人体的血液循环系统, 通过氧载体的“搬运作用”, 将一步燃烧过程分解为独立的氧化和还原过程, 在空气反应器 (AR) 中将空气中的 O₂ 转变为储存在氧载体中的活性晶格氧, 然后循环到燃料反应器 (FR) 中并利用氧载体中的活

收稿日期: 2017-12-29; 修订日期: 2018-08-19

基金项目: 国家重点研发计划 (No.2016YFB0600801); 国家自然科学基金 (No.51522603)

作者简介: 陈曦 (1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事化学链燃烧和循环流化床锅炉的两相流数值模拟研究。通信作者: 赵海波, 教授, 博士生导师, hzhao@mail.hust.edu.cn

性晶格氧来氧化燃料, 从而实现了能量的梯级利用, 提高了能量的利用效率。

CLC 系统一般为串行流化床^[2-5]或固定床^[6]配置, 串行流化床更利于工程放大和实际应用。流化床反应器的稠密气固两相流动本身较难以详尽描述, 加之化学链燃烧中复杂的气固异相化学反应, 因此数值模拟成为了描述反应器内部运行情况的一种良好手段。根据对反应器内流体动力学的不同描述, 一般分为宏观流体动力学模型(MFD)和计算流体动力学模型(CFD)^[7]。而根据颗粒相的不同描述, 计算流体动力学模型(CFD)可以分为双流体模型、离散元模型(CFD-DEM)以及计算颗粒流体动力学模型(CPFD)^[8-9]。其中, CPFD 的概念最早由 Snider 提出^[10]。他通过结合双流体模型和 CFD-DEM 模型并对计算过程做了较大的程度的简化, 采用欧拉-拉格朗日方法来处理流动过程中的流体相和颗粒相, 从而实现了气固两相颗粒系统的快速模拟。本文正是采用 CPFD 方法来对 50 kW_{th} CLC 系统进行模拟。

国内外的研究者们开展了众多关于 CLC 的模拟工作, 大多重点关注气固反应动力学模型、气固和固相颗粒团之间的相互作用。首先, 合理的气固异相反应动力学模型对 CLC 的模拟准确性有着很大的影响。Mahalatkar 等^[11-12]模拟了 Leion 等^[13]所进行的煤的 CLC 实验(仅燃料反应器), 给出了以煤为燃料的 CLC 的反应动力学模型, 改变流化气中水蒸汽的浓度和床内温度, 发现反应器出口所监测到的尾气浓度随时间的变化关系与实验结果符合良好。Kruggel-Emden 等^[14]模拟了以气体燃料的 CLC 系统(包括空气反应器和燃料反应器), 研究比较了线性缩核模型与球状缩核模型的可靠性、空气反应器高度对甲烷转化率和温度场分布的影响以及氧载体循环流量等问题。其次, 反应器中固相颗粒团间以及气固之间的相互作用的合理描述也是影响 CFD 模拟准确性的一大因素。针对如何正确描述非均匀固体颗粒团聚体的形成, Wang 等提出了一系列模型(例如多尺度传热模型^[15]、多尺度化学反应模型^[16]以及 CSD 曳力模型^[17]), 研究了在双循环流化床中的固相体积分数、系统压力分布、以及尾气组成等问题, 模拟结果表明这些多尺度模型能够提高模拟精度。Zhang 等^[18]进行了三维流化床模拟, 重点关注曳力模型对于计算结果的影响, 根据系统压力和固相体积分数的分布, 认为采用 Gidaspow 和 Syamlal 曳力模型的计算结果均很精确。

目前大多模拟工作主要针对单个反应器(燃料反应器), 并且大多采用气体燃料。单个反应器的模拟工作必然会引入更多的假设, 其中的不确定因素会更多, 然而全床的模拟对于整个反应器运行状态以及空气反应器和燃料反应器之间的气固传递显然更加准确、详实。本文针对自行设计和搭建的 50 kW_{th} 串行流化床化学链燃烧系统进行 CPFD 模拟, 并与实验结果相互对照, 对床内气固两相反应流动的细节信息进行了分析, 重点分析了串行流化床反应器间的固体循环流量、系统压力分布、固相浓度分布、煤转化过程关键信息。最后, 基于以上的模拟分析, 优化操作工况, 以提高 CO₂ 气产率和燃烧效率。本文工作对指导 CLC 反应器运行及优化提供了一条可行的路径。

1 模拟对象

本文中的模拟对象为自行设计和搭建的 50 kW_{th} 串行流化床 CLC 反应器, 反应器的结构示意图如图 1 所示, 各部分的具体尺寸如表 1 所示。该反应器由空气反应器、空气反应器提升管、燃料反应器、燃料反应器提升管、流动密封阀 1 和 2、旋风分离器 1 和 2 以及连接段的送料管组成。在实验过程中采用的氧载体为天然铁矿石粉, 真密度为 3472 kg/m³, 颗粒平均直径为 180 μm, 模拟初始氧载体密相堆积于反应器底部。燃料采用神华烟煤, 其工业分析和元素分析如表 2 所示。实验过程中空气反应器流化气为空气, 燃料反应器流化气为 N₂ 和 H₂O 混合气, 其余流动密封阀各气室流化气均为 N₂, 所有流化气温度均设置为 1223 K。模拟时壁面采用恒壁温的边界条件, 温度设置为 1223 K。初始和边界条件见表 3。实际模拟之前进行了独立性分析以确定合适的网格数目以及时间步长, 根据 FR 出口处的 CO₂ 体积分数来判断合适的网格数目取值。最终根据结果采用网格数目 287503, 时间步长 0.0001 s 来进行模拟计算。

表 1 反应器各部分具体尺寸

Table 1 Geometry of each part of the reactor

参数	模拟值
空气反应器高度/m	0.55
空气反应器直径/m	0.4
燃料反应器高度/m	0.75
燃料反应器直径/m	0.35
空气反应器提升管高度/m	3.37
空气反应器提升管直径/m	0.10
燃料反应器提升管高度/m	3.2
燃料反应器提升管直径/m	0.06

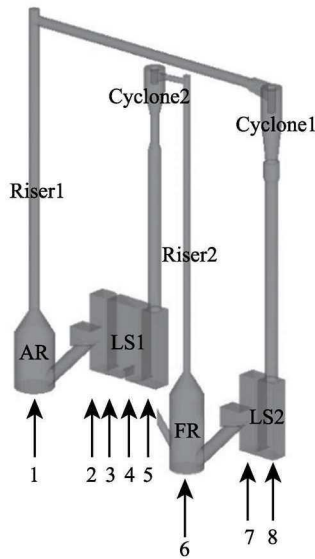


图 1 50 kW_{th} 反应器模型示意图

Fig. 1 Structure of a 50 kW_{th} dual circulating fluidized bed reactor

表 2 实验和模拟中采用煤的工业分析和元素分析

Table 2 Proximate and ultimate analyses of the coal used in experiment and simulation

工业分析 (质量分数/%)	
水分	1.66
灰分	34.34
挥发分	15.54
固定碳	48.46
元素分析 (质量分数/%)	
C	55.26
H	2.12
O	5.39
N	0.79
S	0.44

表 3 初始和边界条件模拟参数

Table 3 Initial and boundary conditions

初始条件	
空气反应器初始床料高度/m	0.45
燃料反应器初始床料高度/m	0.79
下降管床料量高度/m	1.62
反应器入口出口压力/Pa	101325
边界条件	
空气反应器流化气流量/L·min ⁻¹	1076
燃料反应器流化气流量/L·min ⁻¹	N ₂ :250 H ₂ O:50
流动密封阀气室 2 流量/L·min ⁻¹	38.0
流动密封阀气室 3 流量/L·min ⁻¹	10.8
流动密封阀气室 4 流量/L·min ⁻¹	16.3
流动密封阀气室 5 流量/L·min ⁻¹	10.8
流动密封阀气室 7 流量/L·min ⁻¹	38.0
流动密封阀气室 8 流量/L·min ⁻¹	16.3
进煤量/g·min ⁻¹	121

2 模拟采用的模型

2.1 气固两相流模型

2.1.1 连续相质量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\rho)_g + \nabla \cdot (\alpha\rho\mathbf{u})_g = S_{gs} \quad (1)$$

其中, 下标 g、s 分别代表气相 (连续相) 和颗粒相, α 、 ρ 和 \mathbf{u} 分别代表气相的体积分数, 密度和瞬时速度矢量, S_{gs} 代表质量源项。

2.1.2 连续相动量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\rho\mathbf{u})_g + \nabla \cdot (\alpha\rho\mathbf{u}^2)_g = -\alpha_g\nabla p + \alpha_g\rho_g\mathbf{g} + \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_g - \beta_{DPM}(\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s) + S_{gs}\mathbf{u}_g \quad (2)$$

其中, p 代表气体相的压力, \mathbf{g} 表示重力加速度, β_{DPM} 表示单位体积气固之间曳力的总和, 根据 Gidaspow^[20] 提出的模型, 表示为:

$$\beta_{DPM} = \begin{cases} 150 \frac{(1 - \alpha_g)^2 \mu_g}{\alpha_g d_s^2} + 1.75 \frac{\rho_g \alpha_s |\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s|}{d_s} & (\alpha_g \leq 0.8) \\ \frac{3}{4} C_d \frac{\alpha_g^{-1.65} \alpha_s \rho_g |\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s|}{d_s} & (\alpha_g > 0.8) \end{cases} \quad (3)$$

其中,

$$C_d = \begin{cases} \frac{24}{\alpha_g Re} [1 + 0.15 (\alpha_g Re)^{0.687}] & (Re \leq 1000) \\ 0.44 & (Re > 1000) \end{cases} \quad (4)$$

其中, d_s 为固相颗粒直径, μ_g 为气相动力黏度, Re 代表颗粒雷诺数, 表示如下:

$$Re = \frac{|\mathbf{u}_g - \mathbf{u}_s| \alpha_g \rho_g d_s}{\mu_g} \quad (5)$$

式 (2) 中 $\boldsymbol{\tau}_g$ 表示气相的应力张量, 根据应力应变本构关系可以表示为:

$$\boldsymbol{\tau}_g = \alpha_g \mu_g (\nabla \mathbf{u}_g + (\nabla \mathbf{u}_g)^T) + \frac{2}{3} \alpha_g \mu_g (\nabla \cdot \mathbf{u}_g) \mathbf{I} \quad (6)$$

其中, μ_g 代表气体动力黏度, 包括层流黏度与湍流黏度两个部分。

2.1.3 连续相能量守恒方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha\rho H)_g + \nabla \cdot (\alpha\rho\mathbf{u}H)_g = \alpha_g \nabla \cdot (\lambda_g \nabla T_g) + Q_{gs} + S_{gs} H_g \quad (7)$$

其中, H 表示相的焓值, Q_{gs} 表示气固两相间的对流传热。

2.1.4 连续相组分输运方程

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho_g \alpha_g Y_{g,i}) + \nabla \cdot (\rho_g \alpha_g \mathbf{u}_g Y_{g,i}) - \nabla \cdot \alpha_g \mathbf{J}_{g,i} + \alpha_g S_{gs,i} = \quad (8)$$

Y 表示气体相中各组分的质量分数, 下标 i 依次表示各个组分, $\alpha_g S_{asj}$ 为来源于反应等原因的源项, $J_{g,i}$ 为第 i 组分的扩散通量。

2.1.5 颗粒相拉格朗日运动方程

$$\frac{d\mathbf{u}_p}{dt} = F_D(\mathbf{u} - \mathbf{u}_p) + \frac{g(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + \mathbf{F} + \mathbf{F}_{interaction} \quad (9)$$

$$F_{interaction} = -\frac{1}{\rho_p} \nabla \cdot \boldsymbol{\tau}_s \quad (10)$$

下标 p 代表颗粒相, \mathbf{u}_p 代表颗粒的速度矢量。 F_D 为颗粒相所受到曳力的曳力系数, \mathbf{F} 表示其他作用力源项, $F_{interaction}$ 表示颗粒之间的相互作用, 用 $\boldsymbol{\tau}_s$ 表示颗粒相的应力张量, 表示为:

$$\boldsymbol{\tau}_s = \frac{10P_s \theta_p^\beta}{\max[\theta_{cp} - \theta_p, \varepsilon(1 - \theta_p)]} \quad (11)$$

其中, P_s 代表压力量纲的常数, θ_p 表示固体体积分数, β 是一介于 2 到 5 之间的参考常数, θ_{cp} 表示固体体积分数压缩极限。

2.1.6 颗粒相能量方程

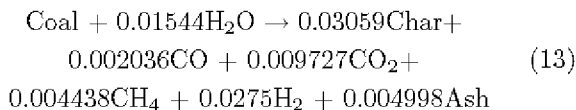
$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = h A_p (T_\infty - T_p) - f_h \frac{dm_p}{dt} H_{reac} \quad (12)$$

方程左侧代表单颗粒粒子的温升, 右侧第一项代表气固换热热量, 第二项代表反应放热被颗粒吸收的量。

2.2 反应动力学模型

2.2.1 煤的热解模型

根据 Wang 等 [20] 给出的模型, 考虑了在 H_2O 的气氛下煤的热解伴随着 CH_4 与 H_2O 和 CO_2 的部分重整反应, 并且根据本实验中所用煤种工业分析和元素分析, 煤的热解反应表示如下:



该热解反应动力学表示为:

$$r_{pyroly} = (Y_a k_a + Y_b k_b) C_{coal} \quad (14)$$

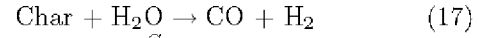
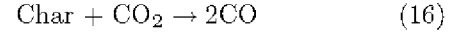
式中, C_{coal} 表示煤的浓度, k_i 可表示为阿累尼乌斯的形式:

$$k_i = A_i \exp\left(-\frac{E_i}{RT_s}\right) \quad (15)$$

式中, 常数取值如下: $A_a = 2 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$, $A_b = 1.3 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$, $E_a = 104.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_b = 167.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Y_a = 0.3$ 和 $Y_b = 1.0$ 。

2.2.2 煤焦气化模型

根据文献 [21], 煤焦气化反应的反应表达式和计算中质量守恒方程的源项分别如下:



$$m_{char} = \rho_{char} \varepsilon_{char} \frac{S_0}{1 - \varepsilon_0} r (1 - X_{char})^{2/3} \quad (18)$$

式中, ρ_{char} 和 ε_{char} 分别表示煤焦的密度和煤焦的体积分数; $S_0/(1 - \varepsilon_0)$ 表示单位质量煤焦的初始表面积; r 表示煤焦的气化反应转化率; X_{char} 表示煤焦的转化率; 煤焦在 CO_2 气氛下气化:

$$r = \frac{k_{CO_2} K_{CO_2} P_{CO_2}}{1 + K_{CO_2} P_{CO_2} + K_{CO} P_{CO}} \quad (19)$$

煤焦在 H_2O 气氛下气化:

$$r = \frac{k_{H_2O} K_{H_2O} P_{H_2O}}{1 + K_{H_2O} P_{H_2O} + K_{H_2} P_{H_2}} \quad (20)$$

P_{CO_2} 、 P_{CO} 、 P_{H_2O} 与 P_{H_2} 分别表示 CO_2 、 CO 、 H_2O 和 H_2 的分压。反应速率常数 k_{H_2O} 和 k_{CO_2} 反应平衡常数 K_{CO_2} 、 K_{CO} 、 K_{H_2O} 和 K_{H_2} 均可表示成阿累尼乌斯的形式。计算中选取的参数见表 4。

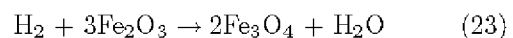
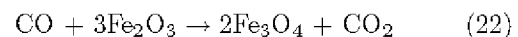
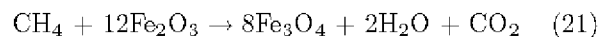
表 4 煤焦气化速率参数 [22]

Table 4 Kinetic parameters of char gasification reaction rate [22]

	指前因子	活化能
k_{CO_2}	$3.96 \times 10^{-4} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	109 (kJ·mol ⁻¹)
K_{CO_2}	$8.37 \times 10^{-5} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	16 (kJ·mol ⁻¹)
K_{CO}	$1.90 \times 10^{-8} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	-
k_{H_2O}	$22.10 \text{ (s}^{-1}\text{)}$	212 (kJ·mol ⁻¹)
K_{H_2O}	$9.54 \times 10^{-2} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	69 (kJ·mol ⁻¹)
K_{H_2}	$9.36 \times 10^{-5} \text{ (Pa}^{-1}\text{)}$	-

2.2.3 可燃气体成分与氧载体的异相反应

相关的反应方程式表示如下:



以上各反应的反应动力学均可用缩核 (SCM) 模型描述, 表示如下 [23]:

$$m_{CH_4} = \frac{k_{CH_4} R_0}{2MW_{O_2}} \rho_s \varepsilon_s (Y_{Fe_2O_3} + Y_{Fe_3O_4} \times \frac{S_{Fe_2O_3} M_{Fe_2O_3}}{S_{Fe_3O_4} M_{Fe_3O_4}}) (1 - X)^{\frac{2}{3}} MW_{CH_4} \quad (24)$$

$$m_{\text{H}_2} = \frac{2k_{\text{H}_2}R_0}{MW_{\text{O}_2}} \rho_s \varepsilon_s (Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + Y_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times \frac{S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{S_{\text{Fe}_3\text{O}_4} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}) (1-X)^{\frac{2}{3}} MW_{\text{H}_2} \quad (25)$$

$$m_{\text{CO}} = \frac{2k_{\text{CO}}R_0}{MW_{\text{O}_2}} \rho_s \varepsilon_s (Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + Y_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times \frac{S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{S_{\text{Fe}_3\text{O}_4} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}) (1-X)^{\frac{2}{3}} MW_{\text{CO}} \quad (26)$$

其中, R_0 表示氧载体的载氧能力表示为 $R_0 = \frac{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}}{m_{\text{ox}} - m}$ 。 X 表示氧载体的转化率: $X = \frac{m_{\text{ox}}}{m_{\text{ox}} - m_{\text{red}}}$ 。

以上各反应的反应动力学参数表示为:

$$k_{\text{CH}_4} = \frac{3bk_0 e^{-E/RT}}{\rho_m r_0} C_{\text{CH}_4}^n \quad (27)$$

其中, $\rho_m = 60627 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $r_0 = 3.29 \times 10^{-7} \text{ m}$, $b = 12$, $k_0 = 8.0 \times 10^{-4}$, $E = 49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $n = 1.3$ 。

$$k_{\text{H}_2} = \frac{3bk_0 e^{-E/RT}}{\rho_m r_0} C_{\text{H}_2}^n \quad (28)$$

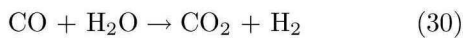
其中, $\rho_m = 60627 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $r_0 = 3.29 \times 10^{-7} \text{ m}$, $b = 3$, $k_0 = 2.3 \times 10^{-3}$, $E = 24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $n = 0.8$ 。

$$k_{\text{CO}} = \frac{3bk_0 e^{-E/RT}}{\rho_m r_0} C_{\text{CO}}^n \quad (29)$$

其中, $\rho_m = 60627 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $r_0 = 3.29 \times 10^{-7} \text{ m}$, $b = 3$, $k_0 = 6.2 \times 10^{-4}$, $E = 20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $n = 1.0$ 。

2.2.4 水汽变换反应

反应的方程式表示如下:



根据文献 [24], 反应的速率表示为:

$$r = -k_0 (e^{-E/RT} C_{\text{H}_2}^\alpha C_{\text{CO}_2}^\beta - \frac{1}{K_{\text{eq}}} e^{-E/RT} C_{\text{H}_2\text{O}} C_{\text{CO}}) \quad (31)$$

C_{H_2} 、 C_{CO_2} 、 $C_{\text{H}_2\text{O}}$ 和 C_{CO} 分别表示 H_2 、 CO_2 、 H_2O 和 CO 的浓度; 而 $k_0 = 2.17 \times 10^7$; $E = 192.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\alpha=0.5$; $\beta=1$ 和平衡常数 K_{eq} 表示为:

$$K_{\text{eq}} = \exp(-4.33 + (4577.8/T)) \quad (32)$$

2.2.5 AR 中氧载体的氧化反应模型

氧载体氧化反应方程式表示为:



反应速率和动力学参数根据表示为:

$$m_{\text{O}_2} = \frac{k_{\text{O}_2}R_0}{MW_{\text{O}_2}} \rho_s \varepsilon_s (Y_{\text{Fe}_2\text{O}_3} + Y_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \times \frac{S_{\text{Fe}_2\text{O}_3} M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}{S_{\text{Fe}_3\text{O}_4} M_{\text{Fe}_3\text{O}_4}}) X^{\frac{2}{3}} MW_{\text{O}_2} \quad (34)$$

$$k_{\text{O}_2} = \frac{bk_0 e^{-E/RT}}{\rho_m r_0} C_{\text{O}_2}^n \quad (35)$$

其中, $\rho_m = 41523 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, $r_0 = 1.8 \times 10^{-7} \text{ m}$, $b = 4$, $k_0 = 3.1 \times 10^{-4}$, $E = 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $n = 1.0$ 。

3 结果与讨论

3.1 模拟与实验对照

为了验证模拟的准确性, 首先对实验宏观测量的燃料反应器出口气体组分和模拟得到的组分进行比较, 如图 2 所示。实验工况为燃料反应器 900°C , 床料量 100 kg , 流化气速为 250 L/min N_2 和 $50 \text{ L/min H}_2\text{O}$, 结果均为扣除 N_2 成分并干燥的气体成分。从图中可以看出实验与模拟的结果存在一些差别, 归因于模拟计算中流动、反应等复杂相互耦合, 共同影响出口气体组成成分。 CO_2 、 CO 、 CH_4 的误差分别为 1.77% 、 -9.06% 、 -2.71% , 模拟结果在误差可接受的范围内, 说明模拟结果可信。

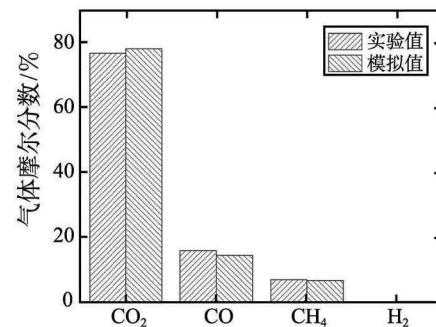


图 2 燃料反应器出口处气相体积分数的实验与模拟值对比
Fig. 2 Experimental measurements vs. simulation results for the volume fraction of fuel reactor exhaust gases

在化学链燃烧中, 反应器内部的流体动力学参数 (固相体积分布和压力平衡) 是评价反应器运行状况的关键点。其中固相体积分数提供氧载体颗粒与煤脱挥发分产物和煤焦气化产物的混合接触情况信息, 气固混合均匀有利于异相反应进行。系统压力平衡是评价反应器运行稳定性的关键参考参数, 由于两个反应器间的压力不同, 因此凸显流动密封阀对系统压力分布平衡作用的重要性。另外, 燃料反应器内部的煤转化过程分布应为研究重点, 这对理解和进一步提高燃烧效率、 CO_2 气产率等 (这些是评

价化学链燃烧性能的关键参数) 至关重要。最后基于模拟分析, 提出反应器操作的优化参数。

3.2 固体体积分数分布

图 3 所示为不同时刻下 50 kW_{th} 化学链燃烧反应器内的氧载体固体体积分数分布。如上文所述的模拟步骤, 在 0 s 时床料均堆积在床层底部。由于最初时刻 (1 s 内) 流化风速线性增加, 在 2 s 时刻 FR 中氧载体进入提升管。30 s 时床料已近似达到稳定流化, 床料分布达到平衡, 立管内物料堆积高度稳定。稳定后的床料分布与初始床料分布稍有区别。因为初始床料量在两反应器内的分布是根据经验的流化床规律设定而稳定运行时内床料分布是动态平衡。从图 3 中 30 s 时反应器中床料的分布可以很明显的看出左侧流动密封阀立管中氧载体比初始时刻增多, 而右侧流动密封阀立管中氧载体较初始时刻减少, 这是因为 AR 和 FR 内部的压力不同, 造成立管内堆积床料克服压差不同, 进而导致立管内床料堆积高度不同。这说明床料在 FR 和 AR 中的分布经过自平衡过程的调节达到稳定状态。此外还可以发现在左侧流动密封阀的中间两气室中初始设定的床料在经过运行一段时间后会逐渐减少, 气室 3 中呈现容器溢水状流动。而气室 2 中床料的高度与左侧挡板的孔口高度基本一致。这是因为在气室 2、3 的底部均存在流化风而气室的上部并不存在气体的出口, 因此上部气体就会迫使颗粒层高度的下降, 并最终从气室 2 左边的溢流口排出。

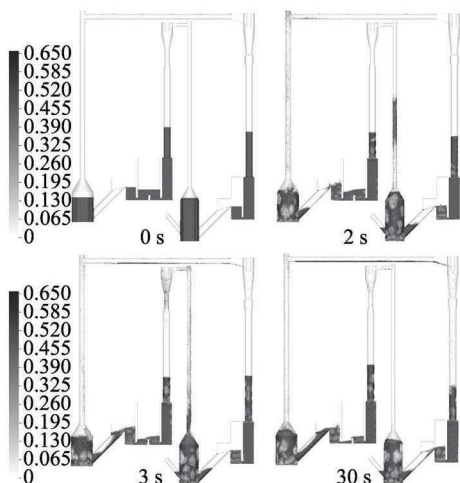


图 3 瞬时固相体积分数分布图

Fig. 3 Instantaneous solid volume fraction distributions

图 4 为稳定状态下一段时间内反应器中床料的平均体积分数分布剖面图, 从图 4 中可以看到经过

床料的再平衡之后, 燃料反应器中床料的体积分数要高于空气反应器。因为燃料反应器处于鼓泡流化床操作风速区间, 空气反应器处于湍动流化床操作风速区间。燃料反应器中床料的体积分数的轴向分布表现出了双峰的特点: 从壁面到反应器中心固体体积分数先增大, 后减小。这是因为在燃料反应器内, 中间位置的固体在气体相曳力的作用下向上运动, 向上运动的同时又向边壁移动, 最后靠近边壁, 在此位置气体的流动速度小, 对固体的曳力不足以维持固体的向上运动, 从而出现固体在边壁处向下移动的情况, 这种现象符合气固两相流动的环核结构的特征。在空气反应器中, 由于处于湍动流化床操作风速区间, 模拟结果显示燃料反应器内固相体积分数变化较小, 呈现气固混合相对均匀的特性, 符合湍动流化床的特性。

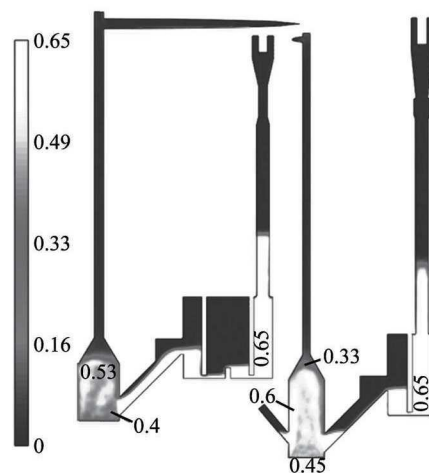


图 4 稳定状态下时均固相体积分数 (剖面图)

Fig. 4 Time-averaged solid volume fraction profile under steady state

3.3 反应器稳定状态下的压力分布

为测量稳定运行下反应器中压力的分布, 在反应器内设置若干个测压点, 其中在燃料反应器中设置 5 个测压点, 在燃料反应器提升管中设置 3 个测压点, 在空气反应器中设置 4 个测压点, 在空气反应器提升管中设置 2 个测压点。反应器稳定运行时测压点所测得的压力分布以及各测压点高度如图 5 所示, 模拟结果表明在燃料反应器底端压力呈现随高度增加而线性下降的趋势。燃料反应器压降 8869 Pa, 空气反应器压降 12605 Pa。提升管压力梯度减小, 说明在这一段反应器中固体物料呈现更为稀疏的状态。结合图 3 可以认为反应器上部是近似于稀相气力输送的状态。

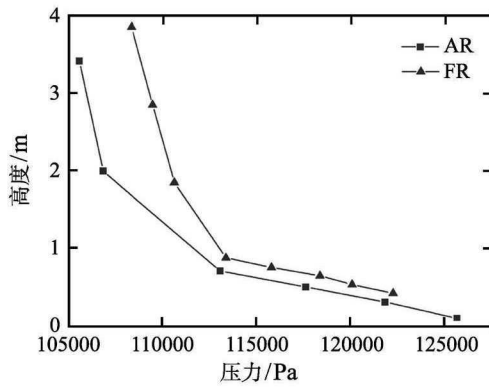


图 5 稳定状态下时均压力分布图

Fig. 5 Time-averaged pressure profile under steady state

3.4 反应器中气体分布

图 6 为燃料反应器中 CO 、 CH_4 、 H_2 、 CO_2 的体积分数平均值的剖面图。此处由于旋风分离器相连的水平管与反应器中心不在同一平面上,故截取了部分。图 6 说明煤粉从壁面加入后,首先进行快速热解,热解产物与氧载体进行氧化反应。但是由于进煤速率高和单点进煤,煤粉颗粒较之氧载体颗粒质量更小,故而煤粉不易进入到反应器内部,导致部分热解产物与氧载体混合不均,产生的还原性气体也不易扩散到整个反应器,这就导致反应器运行效果达不到最优工况。因此根据模拟的结果来看,将反应器进煤口置于燃料反应器底部或采用多点进煤的方式有利于提高氧载体和煤粉的混合程度。此外,在立管和流动密封阀及空气反应器内,没有发现含碳气体,说明流动密封阀气体隔绝的能力良好。

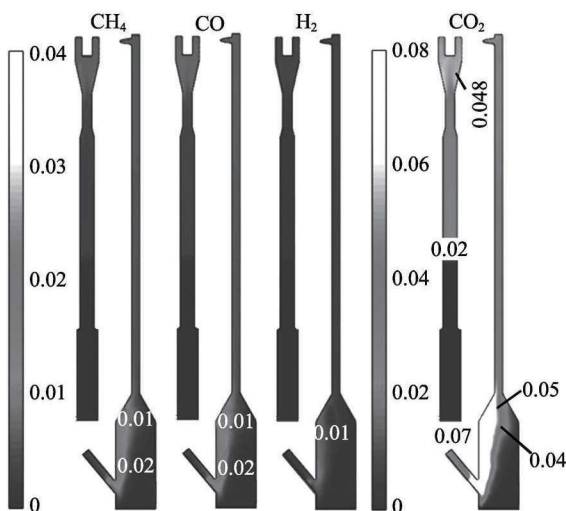


图 6 稳定状态下燃料反应器内各种气体的时均体积分数(剖面图)

Fig. 6 Time-averaged gas volume fraction profile in fuel reactor under steady state

3.5 反应器优化

为了使燃料反应器中反应更加充分,提高模拟的准确性,可以通过适当增加流化气速实现反应器内气固更充分的混合和接触。与此同时,适当提高气速可以使颗粒循环流量提高,保证燃料反应器中有足够的高氧势氧载体。图 7 为将燃料反应器流化气速提高至 400 L/min,空气反应器流化气速提高至 1435 L/min 后稳定状态下的固体体积分数分布。对比图 3 可以看出从空气反应器到燃料反应器的循环流量提高,燃料反应器中气固混合更为均匀。图 8 和图 9 为变工况前后空气反应器和燃料反应器提升管高度为 2.8 m 处的氧载体循环流量随时间变化图,可以看到 2 s 到 5 s 这段时间固体循环流量波动很大,而之后逐渐稳定,最终燃料反应器和空气反应器固体循环流量逐渐趋近。

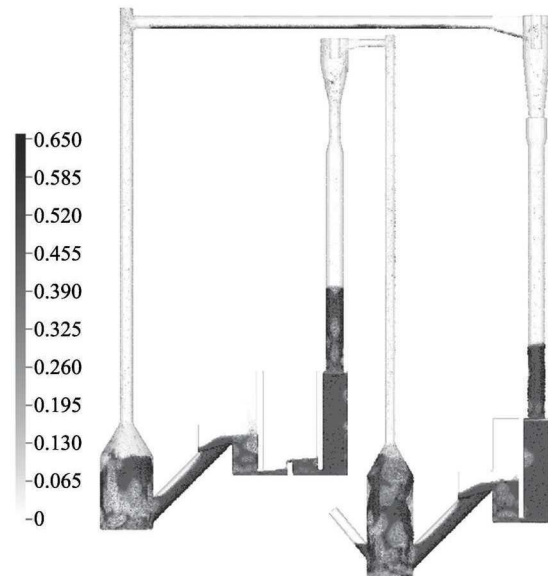


图 7 优化工况下瞬时固相体积分数

Fig. 7 Instantaneous solid volume fraction under optimized operational condition

此外还可以比较变工况前后的燃烧效率与 CO_2 气产率,燃烧效率可根据碳平衡和需氧量由出口气体体积分数计算得到,如下式所示:

$$\eta_{\text{comb,FR}} = 1 - \frac{0.5\chi_{\text{CO}} + 2\chi_{\text{CH}_4} + 0.5\chi_{\text{H}_2}}{\Phi_0(\chi_{\text{CO}} + \chi_{\text{CH}_4} + \chi_{\text{H}_2})} \quad (36)$$

式中, χ_{CO} 、 χ_{CH_4} 和 χ_{H_2} 分别代表 CO 、 CH_4 和 H_2 在 FR 尾气中所占的体积分数, Φ_0 表示氧碳比,即 1 摩尔碳完全转化所需要氧的摩尔数。根据图 2 中 FR 出口的气氛组成,可计算得到燃烧效率模拟值

为 89.5%，而改变工况后为 90.7%，燃烧效率提高了 1.2 个百分点。

CO₂ 气产率定义如下：

$$\eta_{\text{CO}_2} = \frac{\chi_{\text{CO}_2}}{\chi_{\text{CO}_2} + \chi_{\text{CO}} + \chi_{\text{CH}_4} + \chi_{\text{H}_2}} \quad (37)$$

根据图 2 可得 CO₂ 气产率模拟值为 78.3%，而变工况后为 81.0%，提高了 2.7 个百分点。

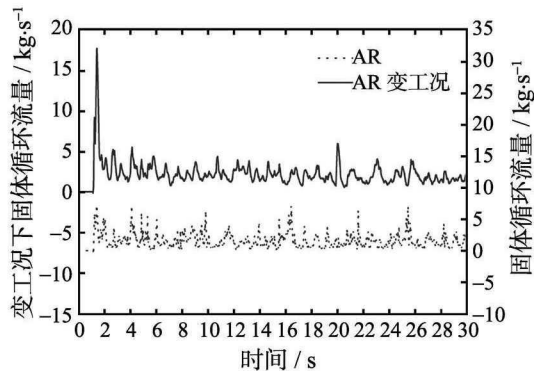


图 8 优化工况前后空气反应器提升管 $z=2.8$ m 处氧载体固体循环流量

Fig. 8 Comparison of solid circulating rates at the riser height of 2.8 m in AR before and after optimization

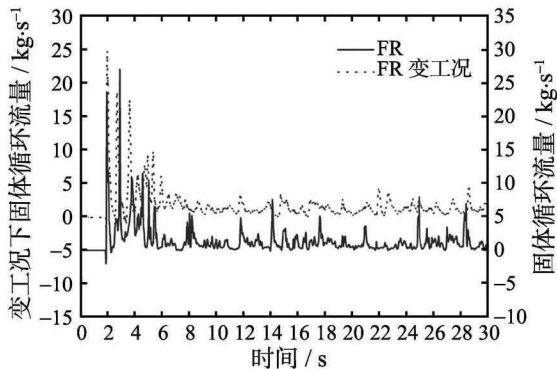


图 9 优化工况前后燃料反应器提升管 $z=2.8$ m 处氧载体固体循环流量

Fig. 9 Comparison of solid circulating rates at the riser height of 2.8 m in FR before and after optimization

4 结论

本文对 50 kW_{th} 化学链燃烧串行流化床反应器进行 CPFD 模拟，模拟结果与实验结果吻合良好，模拟结果可信。模拟结果可以得到实验无法测量的细节信息，如反应器中固体床料体积分数、固体循环流量以及煤转化过程的气体成分分布等。本文的工作对于详细了解反应器性能并进行调试优化具有一定帮助。本文主要结论包括：

1) 燃料反应器和空气反应器间的固体循环流量达到 2.5 kg/s，满足设计要求，并且具有自平衡的特性。含碳气体分布说明流动密封阀的气体隔绝性良好。

2) 在燃料反应器中，煤粉热解产物和气化产物 CO/CH₄/H₂ 氧载体混合不均与，呈现贴壁逃逸的现象。可以采用多点供煤提高氧载体和煤粉的混合，进而提高煤转化率。

3) CPFD 模拟可以指导操作参数的优化。例如，提高燃料反应器和空气反应器操作气速，提高固体循环流量，进而提高晶格氧的供给量，可以使得 CO₂ 气产率提高 2.7 个百分点，燃烧效率提高 1.2 个百分点。

参考文献

- [1] Andrus H E, Chiu J H, Thibeault P, et al. Proceedings of the 25th Annual International Pittsburgh Coal Conference [M]. ISBN: 9781605607092, 2008: 1753–1765
- [2] Linderholm C, Abad A, Mattisson T, et al. 160 h of Chemical-Looping Combustion in a 10 kW Reactor System With a NiO-Based Oxygen Carrier [J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2008, 2: 520–530
- [3] Adanez J, Gayan P, Celaya J, et al. Chemical Looping Combustion in a 10 kW_{th} Prototype Using a CuO/Al₂O₃ Oxygen Carrier: Effect of Operating Conditions on Methane Combustion [J]. Industry & Engineering Chemistry Research, 2006, 45: 6075–6080
- [4] Proll T, Mayer K, Bolhar-Nordenkampf J, et al. Natural Minerals as Oxygen Carriers for Chemical Looping Combustion in a Dual Circulating Fluidized bed System [J]. Energy Procedia, 2009, 1: 27–34
- [5] Ma Jinchun, Zhao Haibo, Tian Xin, et al. Chemical Looping Combustion of Coal in a 5 kW_{th} Interconnected Fluidized bed Reactor Using Hematite as Oxygen Carrier [J]. Applied Energy, 2015, 157(1): 304–313
- [6] Song Qilei, Xiao Rui, Deng Zhongyi, et al. Chemical-Looping Combustion of Methane with CaSO₄ Oxygen Carrier in a Fixed bed Reactor [J]. Energy Convers Manage, 2008, 49(11): 3178–3187
- [7] Adanez J, Abad A, Garcia-Labiano F, et al. Progress in Chemical Looping Combustion and Reforming Technologies [J]. Progress in Energy and Combustion Science, 2012, 38: 215–282
- [8] Parker J M. CFD Model for the Simulation of Chemical Looping Combustion [J]. Powder Technology, 2014, 265: 47–53
- [9] Yazdanpanah M M, Forret A, Rodrigues S S, et al. Scale-up of CLC fuel Reactor Hydrodynamics Using Experimental and Modeling Investigations [C]// Proceedings of 3th International Conference on Chemical Looping, Goteborg, Sweden, 2014
- [10] Snider D. An Incompressible Three-Dimensional Multi-phase Particle-in-cell Model for Dense Particle Flows [J]. Journal of Computational Physics, 2001, 170(2): 523–549
- [11] Mahalatkar K, O'Brien T, Huckaby E D, et al. Simulation

- of the fuel Reactor of a coal-fired Chemical Looping Combustor. [C]// American Institute of Physics Conference Proceedings. USA: American Institute of Physics, 2009, 1145: 83–86
- [12] Mahalatkar K, Kuhlman J, Huckaby E D, et al. CFD Simulation of a Chemical-Looping fuel Reactor Utilizing Solid fuel [J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(16): 3617–3627
- [13] Leion H, Jerndal E, Steenari B M, et al. Solid Fuels in Chemical-Looping Combustion Using Oxide Scale and Unprocessed Iron Ore as Oxygen carriers [J]. Fuel, 2009, 88(10): 1945–1954
- [14] Kruggel-Emden H, Rickelt S, Stepanek F, et al. Development and Testing of an Interconnected Multiphase CFD-model for Chemical Looping Combustion [J]. Chemical Engineering Science, 2010, 65(16): 4732–4745
- [15] Wang Shuai, Zhang Tianyu, Liu Guodong, et al. Multi-scale heat Transfer in Fluidized bed Reactors by Eulerian CFD modeling [J]. Fuel, 2015, 139: 646–651
- [16] Wang Shuai, Shyamlu H, Hao Zhenhua, et al. Modeling of Reactive Gas-Solid Flows in Riser Reactors Using a Multi-Scale Chemical Reaction Model [J]. Chemical Engineering Science, 2014, 116: 773–780
- [17] Wang Shuai, Shyamlu H, Zhao Feixiang, et al. CFD Studies of Dual Circulating Fluidized bed Reactors for Chemical Looping Combustion Processes [J]. Chemical Engineering Journal, 2014, 236: 121–130
- [18] Guan Yanjun, Chang Jian, Zhang Kai, et al. Three-Dimensional CFD Simulation of Hydrodynamics in an Interconnected Fluidized bed for Chemical Looping Combustion [J]. Powder Technology, 2014, 268: 316–328
- [19] Gidaspow D. Multiphase flow and Fluidization: Continuum and Kinetic Theory Descriptions [M]. San Diego: Academic Press, 1994
- [20] Wang Xiaojia, Jin Baosheng, Zhang Yong, et al. Three Dimensional Modeling of a Coal-Fired Chemical Looping Combustion Process in the Circulating Fluidized bed Fuel Reactor [J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 2173–2184
- [21] Everson R C, Neomagus H W, Kasaini H, et al. Reaction Kinetics of Pulverized Coal-Chars Derived from Inertinite-rich Coal Discards: Gasification with Carbon Dioxide and Steam [J]. Fuel, 2006, 85(7): 1076–1082
- [22] Abad A, Adanez J, Garcia-Labiano F, et al. Mapping of the Range of Operational Conditions for Cu-, Fe-, and Ni-based Oxygen Carriers in Chemical-Looping Combustion [J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(1-2): 533–549
- [23] Mahalatkar K, Kuhlman J, Huckaby E D, et al. Computational Fluid Dynamic Simulations of Chemical Looping Fuel Reactors Utilizing Gaseous Fuels [J]. Chemical Engineering Science, 2011, 66(3): 469–479
- [24] Bustamante F, Enick R, Cugini A, et al. Kinetics of the Homogeneous Reverse Water-gas Shift Reaction at High Temperature [J]. American Institute of Chemical Engineers, 2004, 50(5): 1028–1041