

数值模拟秸秆热解过程影响要素及其应用分析

刘宣佐¹ 姚宗路² 赵立欣² 丛宏斌^{2*} 宋锦春¹ 霍丽丽² 任雅薇²

(1. 东北大学 机械工程与自动化学院, 沈阳 110819;

2. 农业农村部规划设计研究院 农业农村部农业废弃物资源化利用重点实验室, 北京 100125)

摘要 为进一步明确秸秆热解过程的影响因素及其相互作用,本研究系统分析2000—2018年国内外秸秆热解研究的相关文献,总结秸秆热解研究中存在的问题。从数值模拟分析的角度对影响秸秆热解过程的因素进行归纳分类,分析数值模拟中需要考虑的因素及其应用,如基于非稳态数值模拟可实时监测秸秆热解过程中装置内部瞬时温度分布、挥发分流动路径、秸秆颗粒流动规律及浓度分布等瞬态物理量变化。阐述将CFD数值模拟与试验测试、理论推导相结合来研究秸秆热解的必要性,并分析此种研究方式的可行性。

关键词 秸秆; 热解; 影响因素; 热力学; 化学反应动力学; CFD数值模拟

中图分类号 TK6 **文章编号** 1007-4333(2019)03-0121-09 **文献标志码** A

Influencing factors and their application analysis in numerical simulation of straw pyrolysis

LIU Xuanzuo¹, YAO Zonglu², ZHAO Lixin², CONG Hongbin^{2*},

SONG Jinchun¹, HUO Lili², REN Yawei²

(1. School of Mechanical Engineering and Automation, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory of Energy Resource Utilization from Agriculture Residue of Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Chinese Academy of Agricultural Engineering, Beijing 100125, China)

Abstract In order to further clarify the influencing factors of straw pyrolysis process and their interactions, this study systematically analyzed the current literatures on straw pyrolysis at home and abroad, and summarized the problems existing in the research of straw pyrolysis. From the perspective of numerical simulation analysis, the factors affecting the straw pyrolysis process were summarized and classified, and the factors that need to be considered in the numerical simulation and their applications were analyzed. For example, the instantaneous temperature distribution, volatile flow path, straw particle regular flow path and concentration distribution, and other transient physical quantity changes during the straw pyrolysis process can be monitored in real time based on unsteady numerical simulation. The necessity of combining CFD numerical simulation with experiments and theoretical derivation to study the pyrolysis of straw is expounded, and the feasibility of this research method is analyzed.

Keywords straw; pyrolysis; factors; thermodynamics; chemical reaction kinetics; CFD simulation

我国为农业大国,农作物产量较高。据粮食与农业组织(FAO)统计,2016年仅水稻、玉米和小麦三大粮食作物的年总产量就高达5.75亿t,约占世界三大粮食作物年总产量的22.5%^[1]。农作物产

量的增加导致其残留的副产品量随之增多。大量的农作物秸秆被燃烧处理,燃烧产生的碳氧化物及氮硫氧化物会造成空气污染并加重温室效应^[2]。将残留的秸秆热解使其转化为生物炭不仅可实现碳固

收稿日期:2019-05-23

基金项目:现代农业产业技术体系专项资金(CARS-02)

第一作者:刘宣佐,博士研究生,E-mail:xuanzuo9001@163.com

通讯作者:丛宏斌,高级工程师,主要从事生物质资源开发利用技术与装备研究,E-mail:dabin123@163.com

存,还可作为燃料为人类提供能源^[3]。

目前,关于农作物秸秆热解的研究主要集中在试验分析及理论推导2种方法。通过TG、DTG及TG-DSC^[4]等试验方法可测量宏观热解现象,分析不同热解动力学过程参数对秸秆热解特性及产物分布的影响并建立宏观热解模型。基于FTIR、GC-MS^[5]及核磁共振^[6]等测量方法研究微观热解机理,根据测得的秸秆化学结构建立微观热解模型。在秸秆热解特性研究的基础上,实现热解过程的优化及产物优选。然而,单纯依靠这两种方法很难精确地掌握秸秆热解过程中装置内部温度分布、挥发分流动路径、秸秆颗粒流动规律及浓度分布等瞬态物理量的变化。计算流体动力学(CFD),借助计算机强大的数据处理能力可较好地分析流体流动及热传递等相关物理现象并将计算结果可视化^[7]。但目前多数研究停留在冷态流场分析的层面,未考虑热解反应^[8]。少数热解反应的文献所使用的CFD模拟软件也不一样,如Ward等^[9]基于(ASPEN)PLUS软件模拟了木材和松木碎片等4种生物质的热解过程,并通过优化热解温度、操作条件及生物质理化性质等

提高热解产物的产量,Xiong等^[10]用OpenFOAM开源软件对生物质热化学转化过程进行模拟分析等。总体来说,现阶段关于生物质CFD数值模拟的研究多数是针对木质类生物质的,数值模拟分析所采用的软件较为多样化。同时,模拟过程中对热解过程进行了大量的简化处理,忽略了生物质颗粒在热解过程中缩聚等细微的问题。有关秸秆类生物质热解数值模拟的研究鲜有报道。本研究分析2000—2018年秸秆热解的相关文献,并从数值模拟分析的角度对影响秸秆热解过程的各因素进行归纳分类,旨在总结秸秆热解研究中存在的问题及其解决方案,以期对未来农作物秸秆热解研究提供研究思路 and 方向。

1 秸秆结构特性及热解基本过程

1.1 结构特性

秸秆的元素组成主要为碳、氢、氧、氮、硫和磷。各元素基于不同质量比组成不同结构单元,具有不同活化能的化学键将各结构单元连接成纤维素、半纤维素和木质素等组分。表1可见,农作物秸秆的组成成分相似且各组分含量相近。

表1 常用秸秆的组分分析和成分分析^[11]

Table 1 Component and composition analysis of common straw^[11]

秸秆种类 Straw type	组分分析 Component analysis			工业分析 Proximate analysis			%
	纤维素 Cellulose	半纤维素 Hemicellulose	木质素 Lignin	挥发分 Volatile	灰分 Ash	固定碳 Fixed carbon	
水稻秸秆 Rice straw	41.75±0.04	14.20±0.23	20.46±0.60	76.87±1.39	13.07±0.16	10.06±0.18	
小麦秸秆 Wheat straw	38.68±0.01	17.90±0.29	22.47±0.35	80.70±1.04	9.37±0.32	9.93±0.28	
玉米秸秆 Corn straw	35.96±0.67	13.68±0.35	22.50±0.06	82.21±1.15	8.86±0.18	8.93±0.17	

秸秆种类 Straw type	元素分析 Ultimate analysis				
	C	H	O	N	S
水稻秸秆 Rice straw	40.06±0.07	5.47±0.06	40.23±0.07	0.69±0.01	0.48±0.01
小麦秸秆 Wheat straw	42.95±0.09	5.64±0.08	40.51±0.08	0.76±0.02	0.78±0.06
玉米秸秆 Corn straw	43.28±0.05	5.92±0.05	39.32±0.09	1.96±0.07	0.66±0.03

1.2 热解基本过程

热重分析结果表明, 秸秆热解大致经历脱水、脱挥发分和炭化 3 个阶段^[12-13]。其中, 100~200 °C 秸秆脱水失重, 失重量约为 7%~8%^[5]。Wang 等^[14]认为 <120 °C 为秸秆的脱水阶段, 而 120~230 °C 是秸秆中热稳定性较差的氨基酸、果糖和蛋白质等萃取化合物发生降解反应。脱挥发分过程主要发生在 200~400 °C, 损失重量(干燥无灰基)80%~85%, 并在 320 °C 左右达到热解速率最大值。温度 >400 °C 为炭化阶段, 秸秆最终生成灰分和固定碳, 此时固体残留量约为秸秆重量(收到基)的 25%~35%。

微观上看, 秸秆热解过程实质上是秸秆内部化学键断裂, 化学结构重组的过程。纤维素及半纤维素中脂肪碳含量相对大于芳香碳含量, 且纤维素中脂肪碳含量最高, 而木质素中芳香碳含量相对较高^[6]。由于脂碳多呈链状结构, 芳香碳多呈环状结构, 秸秆受

热后链状烃比环状烃更易于断裂。因此, 纤维素及半纤维素先于木质素发生分解并出现热解速率极大值。

秸秆受热初期, 纤维素、半纤维素及其衍生物中大分子结构发生破坏, D-葡萄糖单元间的 C-O 键及 D-葡萄糖单元内部的 C-O 键、C-C 键和少量的 C-H 键、C-OH 键断裂生成大量中等分子挥发分及水、二氧化碳和一氧化碳等小分子气体化合物^[15]。随热解温度的升高, 组内部分醚键、羟基、羰基和醛基等官能团中的化学键开始断裂, 生成水及挥发分等物质, 同时发生交联、环化和芳构化等热缩聚反应生成多环芳香化结构^[16]。

官能团的多样性及有机化学反应的随机性导致热解产物的多样性及不唯一性, 见表 2。纤维素和半纤维素易于发生断链生成小分子气体产物及焦油挥发分, 木质素则倾向于发生芳构化生成焦炭, 其苯环上所连官能团可脱除生成小分子气体^[17]。

表 2 不同组分所含主要功能基及其对应产物^[18]

Table 2 Main functional groups and corresponding products of different components^[18]

组分 Component	主要功能基 Main function group	对应主要产物 Corresponding product
纤维素 Cellulose	C-O-C、羰基、羟基、糖苷键	CO、H ₂ O、醛类和呋喃类
半纤维素 Hemicellulose	羟基、羧基、羰基、末端醛基和糖苷键	CO ₂ 、H ₂ 、H ₂ O、酮类、酸类和呋喃类
木质素 Lignin	羟基、羰基、甲氧基和芳香环	CH ₄ 、单体酚类、2,3-二氢-苯并呋喃等杂环化合物

2 秸秆热解过程影响因素

秸秆的热解特性试验是在相对理想的环境下进行的, 热解反应中的各参变量受到严格地控制, 如秸秆颗粒尺寸精细, 反应在绝对无氧气条件下进行等。但在实际操作中, 热解设备的规模相对较大, 需要处理的秸秆量较多, 严格按照试验的标准执行会增加处理成本。因此, 实际操作中不可避免地引入一些影响秸秆热解反应的因素, 如大颗粒物料带来的颗粒内部热量分布不均, 喂料时混入少量氧气使秸秆颗粒表面发生氧化反应等。这些因素既影响热解反应速率又影响热解产物分布。从 CFD 数值模拟的角度分析, 可将影响秸秆热解过程的因素分为 3 类: 一类是化学反应动力学方面的影响因素, 如秸秆结

构特性、热解温度等; 另一类是热力学方面的影响因素, 如升温速率、加热时间和秸秆颗粒尺寸等; 第三类是化学反应动力学和热力学交互影响因素, 如预处理和催化剂等。

2.1 化学动力学因素

秸秆内所含官能团及化学键的种类及数量一定程度上决定热解产物的分布, 见表 2。含糖苷键、羰基及羟基的纤维素及半纤维素易于生成 CO、H₂O 等小分子化合物, 而主要成分为芳香环的木质素则易于发生交联反应生成秸秆炭。因此木质素含量高的秸秆热解成炭的量相对较高, 而纤维素、半纤维素含量高的秸秆析出挥发分的含量偏高。

秸秆内无机盐成分会阻碍秸秆热解过程中纤维素内部糖苷键的断裂并促进纤维素单体中醇羟基和

氢基发生脱水及重整反应,加深开环反应程度^[19],进而改变热解产物的分布。不同种类的无机盐对热解产物分布的影响不同,如钾盐可提高秸秆热解的焦炭产率,促进焦油成分中愈创木酚类产物及羟基酚类产物的生成,钠盐可提高热解气的产量,而钙盐仅对羟基酚类产物的生成有促进作用^[20]。

除秸秆本身结构特性对化学键种类的影响外,反

应温度是影响化学键的主要因素之一。秸秆受热后键能较低的糖苷键、C-O-C键及一些支链结构优先断裂,而键能较高的C-C键在高温下才会发生反应。各功能基团及组分在不同温度下发生的化学反应,见表3。当温度 ≤ 500 °C时,秸秆热解产物中焦炭产量相对较高。随着温度的升高,焦炭产量下降,而焦油和热解气的产量增大同时热解气的热值增高^[21]。

表3 热解中各功能基及组分的主要化学反应及其产物

Table 3 Main chemical reactions and its products of various functional groups and components in pyrolysis

加热温度 Temperature	主要反应物 Main reactant	主要化学反应 Main chemical reaction	主要反应产物 Main product
低 ↓ 高	糖苷键	转糖苷	-C-O-C 单键化合物
	醚键-C-O-C	断链	-OH、CO
	羟基	脱水	H ₂ O
	羧基	分解交联	CO ₂ 、H ₂ O
	羰基	脱羧	CO、甲醇
	小分子的醛和醇	脱氢	CO
	二氧化碳	还原反应	CO
	C-C 键	裂解反应	CH ₄ 、H ₂ 及 C ₂ 以上烷烃

秸秆热解特性试验是在无氧条件下进行的,但在实际工程操作中进料口难免会混入少量的空气。空气中的氧化性气体会促进秸秆炭表面物质燃烧,加重秸秆的热解失重,降低焦油和热解气中一氧化碳、氢气和甲烷等还原性气体的含量^[22]。同时,物料量的增加会间接增大热解设备中的压力,导致 H₂ 产量增加,但此种影响不及挥发分停留时间对热解产物分布的影响^[23]。

2.2 热力学因素

热动力学方面的影响因素主要体现在传热滞后后,热载体所携带的热量无法实时均匀地传递到每个秸秆颗粒及其内部。进而限制了化学反应的速率或改变了化学反应的路径及其热解产物的分布。造成传热滞后的因素主要有秸秆颗粒尺寸大、升温速率快和热解反应装置内热量分布不均等。

秸秆颗粒尺寸增大会增加颗粒内部的传热阻力,延长颗粒在低温区的停留时间,使秸秆发生热裂解的温度范围向高温区偏移。另一方面,颗粒尺寸的增大会降低秸秆的堆积密度、增加颗粒间的间隙,从而降低挥发分的析出阻力,增加秸秆的热解速率^[24]。

升温速率对玉米秸秆热解的影响主要体现在传热与化学反应动力平衡的方面。相同热解温度下,低升温速率可增加炉膛和颗粒、颗粒内外的温度达到平衡的时间,使秸秆充分热解,提高其转化率。而升温速率高会加大颗粒的内外温差,增大传热热阻,使颗粒内部热解产生的挥发分扩散不及时,影响秸秆的热解过程。升温速率高使秸秆最大热解速率移向高温侧^[25]。

秸秆在低温热解过程中主要发生焦油析出和自由基缩合结炭 2 种反应。低升温速率会延长挥发分在热解区的停留时间,促进秸秆炭化,增加焦炭产量。而高升温速率会促进秸秆热解产生的高分子挥发分裂解成小分子气体,抑制秸秆炭的生成。当秸秆处于高温热解时,升温速率对秸秆热解炭产率的影响不大,但升温速率的增加会降低秸秆炭中挥发分含量并提高固定碳含量,增大秸秆炭的热值^[26]。

秸秆热解过程是依托热解装置实现的,其传热效率的高低将直接影响秸秆的热解效率。不同结构的热解设备采用的热传递方式不同,有其各自的优势和不足,见表 4。

表 4 常见热解设备的传热方式及其优缺点

Table 4 Advantage and disadvantage of pyrolysis equipment based on different heat transfer methods

热解装置 Pyrolysis device	加热方法 Heating method	主要传热方式 Main heat transfer method	设备的优缺点 Equipment advantage and disadvantage
内加热式 ^[27]	热载体与秸秆直接接触	热对流	物料加热速度快、易造成粉尘夹带,降低热解气热值及焦油品质、堵塞设备
外加热式 ^[28]	热量由热载体通过炉壁传递给秸秆	热传导、热辐射	原料适应性强,热解气热值高,焦油品质高但产率低
内-外复合加热式 ^[29-30]	一部分热载体与原料直接接触,另一部分热载体对原料间接加热	热传导、热对流、热辐射	原料受热均匀、热解气热值低、焦油品质差、装置复杂、能耗高

热解装置在实际运行中,热量并非仅以一种传热方式传递给原料,往往综合多种传热方式。无论采用何种加热方式,均以热量分布快速化、均匀化为目的。受限于试验测量手段,仅依靠试验和理论推导很难了解装置内部的温度分布。加之,秸秆热解过程在不同阶段存在吸热、放热现象,大大增加了试验测量及理论推导的难度。热解生成的挥发分也会改变热解装置内部压力,促使装置内的温度分布发生变化。这一系列因素使得热解装置内部的温度分布具有很大的随机性、不确定性以及与热解反应的强耦合性。因此,单纯从热力学角度分析设计秸秆的热解装置很难实现装置内热量分布的均匀化。

2.3 化学反应动力学与热力学交互作用

热解过程中常添加催化剂以改进化学键断裂重组的过程。常用的催化剂有金属氧化物及分子筛等,金属氧化物对热解气成分的影响较大。它会催化焦油发生缩聚反应,促使焦油的主要成分芳烃在高温下发生环状结构分子破裂,甲基侧链断裂并加氢生成甲烷,同时烃类裂解缩合生成氢气^[31]。金属氧化物中,酸性金属氧化物具有催化脱氧、脱羰基效果,其硫化物促进糠醛、呋喃以及左旋葡聚糖酮等热解产物的生成;碱性金属氧化物则对酮类产物有良好的选择性,但这些催化剂对烃类没有选择性^[32]。

分子筛通过特定的孔径(0.3~2.0 nm)和孔结构控制反应物及产物分子的大小和形状,阻止较大缩合物的形成和积炭的产生。生物质在分子筛的催化作用下受热发生脱羰基、脱羧基、烷烃化和芳构化等一系列反应转化成小分子产物,从而降低焦油产

量、增加热解气产量^[33]。不同类型的分子筛对热解产物有不同的选择性。

总体来看,秸秆热解是通过低聚、脱羧和脱水等化学反应将秸秆中氧元素以 CO、CO₂ 和 H₂O 的形式除去并产生烃类的过程。而催化剂的加入则可降低焦油中酸类、糖类和芳香族含氧衍生物的产量,并增加烃类和酯类含量,提高焦油的品质^[34]。

除添加催化剂外,也常将秸秆与其结构特性互补的有机质共热解来同时提高 2 种物料的热解效率。将 2 种不同种类的秸秆进行混合热解可促进秸秆热解过程,提高热解产物的品质,但降低秸秆炭的产量^[35-36]。因为秸秆类生物质结构及特性较为相似,所以这种协同效应不明显。秸秆与煤的共热解过程,则较好地利用了 2 种原料在结构特性上的差异。秸秆中无机盐成分可促进煤的挥发分析出,同时秸秆中大量的氢元素成为煤炭热解过程的供氢剂,促使秸秆中自由基稳定成焦油或小分子气体,间接抑制自由基缩聚成炭,促进挥发分的生成。但这种协同作用的强弱取决于秸秆与煤炭的掺混比例,若秸秆的掺混量过多,反而会削弱两者的协同作用^[37]。同样,与秸秆物性差异较大的污泥,具有含水量高、灰分含量高及热值低等特性,而秸秆灰分含量低、挥发分含量高弥补了纯污泥热解时热值不足的问题。同时,污泥热解产物的高密度又解决了秸秆热解固体产物密度小、不利于储运等问题^[38]。含氧量较高的秸秆与含氮量较高的蓝藻共热解,可降低蓝藻热解油中含氮化合物的含量^[39]。总体来说,2 种物性及化学成分差异较大的物料进行共热解可以起到较好地协同作用,改善单一物料热解产物的

产量或品质。但此种作用受物料掺混比例、升温速率、加热温度及热解气氛等多因素影响,其中掺混比例的影响最大,直接影响物料的热解产物分布及产率^[40]。

热解原料的含水量是影响热解反应初始温度的主要因素,水蒸发会吸收大量的热量,含水量多会延长热解脱水阶段的时间,使秸秆挥发分的初始析出温度升高。对于外加热式热解装置而言,秸秆除受热辐射外,还受周围共热解有机质的热对流或热传导作用。热传递方式和2种物料的导热系数、密度和热容等物理性质均会影响物料的吸热量,进而影响2种物料热解过程的升温速率及加热温度。由此可见,秸秆与其他生物质共热解过程既包含化学反应动力学方面的影响因素又包含热动力学方面的影响因素。

现阶段关于秸秆共热解特性及其影响因素的研究也有很多,而且共热解的物料种类多样化,从基础燃料煤炭到城市污泥和生活垃圾^[41],再到原核生物。秸秆热解特性所表现的研究问题在共热解过程中同样存在,可能更为突出。例如,热解装置是否具有好的物料适应性,同时适用于理化性质差异较大的多种物料等。

3 秸秆热解研究的主要问题与方向

3.1 主要问题

试验测量方法的局限加上热解反应高温高压等特性,单纯依靠试验测量和理论推导2种方法很难精确地认识秸秆热解过程中装置内部的温度及压力分布、挥发分流动路径、秸秆颗粒流动规律及其浓度分布等瞬态物理量的变化。对研究者来说,只能依靠进出口测得的物理参变量来近似地估量装置内部的热解反应情况并建立相应的热解模型。这种近似的热解模型准确度不高且应用范围受到限制,其求解的物理量多为反应中各物理量的平均值,无法反应流域中各物理量的瞬时变化。然而,在整个热解过程中,秸秆颗粒流动及其热解挥发分的流动均呈湍流状态,具有一定的随机性和瞬时性。同时,有机化学反应过程本身也具有很强的随机性和瞬时性。若无法获知热解装置内秸秆热解过程中各物理参量的瞬时值,将阻碍秸秆热解可控化的实现进程。

除热解过程中瞬时变量的不可知性,热解过程各影响因素的强耦合性也增加了实现热解过程可控化的难度。影响秸秆热解过程的主要因素加热温

度,不仅受到热解装置内热载体的传热影响,还会受到热解反应本身吸热和放热的影响。秸秆在热解脱水阶段为吸热过程,吸热量受秸秆含水量的影响。热解挥发分的析出及炭化阶段为放热阶段,且炭化阶段的放热量最大^[42]。由热解反应引起的热量变化与热载体传递的热量又将共同反作用于热解过程。

秸秆颗粒在热解过程中会发生缩聚反应,颗粒表面积减小。同时颗粒本身的比热容也会发生改变^[43],这些变化都将影响其吸热量,进而影响秸秆的热解过程。这些强耦合性将导致热解装置内热量分布的复杂化,使描述这一复杂流场的方程组具有强非线性,传统的理论推导很难求得解析解。

3.2 研究方向

CFD通过离散计算域,求解各离散点上物理变量来获得整个流域的物理参量值。它可将热解装置内部气固两相流动路径及温度分布等物理参量可视化^[44],进而可分析气固两相流动及温度场间、流场和温度场与热解反应间的相互影响,这不仅弥补了试验的不足,而且降低了试验成本和风险。

现常用的CFD软件有CFX、FLUENT、Polyflow和OpenFOAM等。OpenFOAM是目前世界上最大的免费开源软件,研究者可依据求解的需要直接修改源代码,但用户支持较少、上手较难。FLUENT目前的市场占有率较高,求解稳定,有较好的人机交互界面,但不开源。每种软件都有各自的优势和不足。研究者可根据需要选择合适的软件。

CFD软件中各种优化物理模型,如气相湍流模型、气固两相流模型、热辐射模型及化学组分输运和反应流模型等,可降低秸秆热解过程的数值模拟难度。通过数值模拟秸秆的热解过程,可求解热解过程中装置内各物理参变量的瞬时值,将热解装置内物料的流动路径及其浓度变化^[45]、温度瞬态分布^[32]和热解挥发分的流动路径可视化^[46]。

然而,数值模拟结果的精确性取决于研究者对所模拟问题的掌握程度及计算机的硬件配置。通过试验测量从宏观上对热解过程有初步的认识,推断热解过程中可能涉及的理化过程,如颗粒膨胀或缩聚^[47]、水分蒸发、挥发分析出和热解气湍流脉动等。然后基于理论推导建立各物理现象涉及的求解方程组,并通过CFD软件进行求解。数值模拟初期对热解过程所涉及的理化过程及影响因素考虑的越完

善,求得物理解就越合理。因此,将试验测试、理论推导和数值模拟3种实验方法结合起来分析热解过程将成为未来主要的研究手段。清晰地认识热解装置内温度瞬态分布情况及热解反应过程将成为主要的研究方向。实现装置内热解过程的可控化、连续化^[48]及高效化是最终研究目的。

4 结论

本研究在总结现有热解研究成果的基础上,从数值模拟分析的角度对秸秆热解过程的影响因素进行了归纳分类。得出结论如下:

1) 秸秆热解是其内部具有不同活化能的化学键断裂,化学结构重组的过程。温度是影响化学键断裂的主要因素之一,即不同活化能的化学键在不同温度下发生断裂。

2) 从数值模拟分析角度可将秸秆热解的影响因素分为化学反应动力学方面的影响因素,如秸秆结构特性和热解温度等。热力学方面的影响因素,如升温速率、加热时间和秸秆颗粒直径等。化学反应动力学和热力学交互影响因素,如预处理和催化剂等。这些不同影响因素在CFD数值模拟中从属于不同的物理模型。

3) 热解过程中各物理参量瞬时值的不可知性及多影响因素之间的强耦合性阻碍了秸秆热解过程的可控化及高效化发展。如何准确地获得装置内部热量分布并加以控制成为优化设计热解装置的关键,是实现高效利用生物质能的基础,也是现阶段制约秸秆热解走向规模化利用的主要问题。将CFD数值模拟与试验测量和理论推导相结合,分析秸秆热解过程中可能涉及的理化过程及颗粒和挥发分在装置内的流动路径及浓度分布等,可实现热解装置的优化设计。

参考文献 References

[1] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Agricultural market information system[EB/OL]. (2018-12-11). <http://www.fao.org>

[2] Singh A, Basak P. Economic and environmental evaluation of rice straw processing technologies for energy generation: A case study of Punjab, India[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 212: 343-352

[3] McKendry P, Energy production from biomass (part 1): Overview of biomass[J]. *Bioresource Technology*, 2002, 83

(1): 37-46

[4] 何芳,蔡均猛,徐梁,易维明,柏雪源,李永军. 几种生物质热解过程的 TG-DSC 分析[J]. *农机化研究*, 2005, 27(2): 163-166

He F, Cai J M, Xu L, Yi W M, Bai X Y, Li Y J. TG-DSC Analysis of several biomass pyrolysis processes[J]. *Journal of Agricultural Mechanization Research*, 2005, 27(2): 163-166 (in Chinese)

[5] 马中青,马乾强,王家耀,周涵芝,赵超. 基于 TG-FTIR 和 Py-GC/MS 的生物质三组分快速热解机理研究[J]. *科学技术与工程*, 2017, 17(9): 59-66

Ma Z Q, Ma Q Q, Wang J Y, Zhou H Z, Zhao C. Study on the rapid pyrolysis mechanism of biomass three-component based on TG-FTIR and Py-GC/MS[J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(9): 59-66 (in Chinese)

[6] 李少华,贾欢,车德勇. 生物质组分的 ¹³C-NMR 特征及 CPD 热解模拟探究[J]. *东北电力大学学报*, 2017, 37(3): 39-46

Li S H, Jia H, Che D Y. ¹³C-NMR Characteristics of biomass components and simulation with CPD model[J]. *Journal of Northeast Electric Power University*, 2017, 37(3): 39-46 (in Chinese)

[7] 温正,石良辰,任毅如. FLUENT 流体计算应用教程[M]. 第2版. 北京:清华大学出版社,2009

Wen Z, Shi L C, Ren Y R. *Fluent Fluid Computing Application Tutorial*[M]. 2nd ed. Beijing: Tsinghua University Press, 2009 (in Chinese)

[8] 吴兴,马善为,李凯,朱锡锋. 流化床热解反应器布风系统数值模拟研究[J]. *太阳能学报*, 2018, 39(4): 1038-1044

Wu X, Ma S W, Li K, Zhu X F. Numerical simulation of air distribution system for fluidized bed pyrolysis reactor[J]. *Journal of Solar Energy*, 2018, 39(4): 1038-1044 (in Chinese)

[9] Ward J, Rasul M G, Bhuiya M M K. Energy recovery from biomass by fast pyrolysis[J]. *Procedia Engineering*, 2014, 90: 669-674

[10] Xiong Q G, Aramideh S, Passalacqua A, BIOTC: An open-source CFD code for simulating biomass fast pyrolysis[J]. *Computer Physics Communications*, 2014, 185(6): 1739-1746

[11] 刘朝霞,牛文娟,楚合营,牛智有. 秸秆热解工艺优化与生物炭理化特性分析[J]. *农业工程学报*, 2018, 34(5): 196-203

Liu Z X, Niu W J, Chu H Y, Niu Z Y. Optimization of straw pyrolysis process and physical and chemical properties of biochar[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(5): 196-203 (in Chinese)

[12] 杨华,黄丽,刘石彩,许伟,孙云娟,侯敏. 玉米秸秆棒状燃料热解过程和产物特征研究[J]. *生物质化学工程*, 2016, 50(3): 13-20

Yang H, Huang L, Liu S C, Xu W, Sun Y J, Hou M. Study on pyrolysis process and product characteristics of corn straw rod fuel[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2016, 50(3): 13-

20 (in Chinese)

- [13] 崔丽, 姬登祥, 艾宁, 盛佳峰, 高明辉, 于凤文, 计建炳. 小麦秸秆热解产物逸出特性 TG-FTIR 研究[J]. 太阳能学报, 2015, 36(7): 1762-1767
- Cui L, Ji D X, Ai N, Sheng J F, Gao M H, Yu F W, Ji J B. Study on the tg-ftir escape characteristics of wheat straw pyrolysis products[J]. *Journal of Solar Energy*, 2015, 36(7): 1762-1767 (in Chinese)
- [14] Wang T P, Yin J, Liu Y, Lu Q, Zheng Z M. Effects of chemical inhomogeneity on pyrolysis behaviors of corn stalk fractions[J]. *Fuel*, 2014, 129: 111-115
- [15] Zhang G J, Sun Y H, Shi Y L, Jia Y, Xu Y, Zhao P Y, Zhang Y F. Characteristic and kinetics of corn stalk pyrolysis in a high pressure reactor and steam gasification of its char[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2016, 122: 249-257
- [16] 郭平, 王观竹, 许梦, 李旭, 李琳慧, 于济通. 不同热解温度下生物质废弃物制备的生物质炭组成及结构特征[J]. 吉林大学学报: 理学版, 2014, 52(4): 855-860
- Guo P, Wang G Z, Xu M, Li X, Li L H, Yu J T. Composition and structural characteristics of biochar prepared by biomass waste at different pyrolysis temperatures [J]. *Journal of Jilin University: Science Edition*, 2014, 52(4): 855-860 (in Chinese)
- [17] Lv G J, Wu S B, Yang G H, etc. Comparative study of pyrolysis behaviors of corn stalk and its three components[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2013, 104: 185-193
- [18] 杨华, 黄丽, 刘石彩, 许伟, 孙云娟, 侯敏. 玉米秸秆棒状燃料热解过程和产物特征研究[J]. 生物质化学工程, 2016, 50(3): 13-20
- Yang H, Huang L, Liu S C, Xu W, Sun Y J, Hou M. Study on pyrolysis process and product characteristics of corn straw rod fuel[J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2016, 50(3): 13-20 (in Chinese)
- [19] 杨昌炎, 姚建中, 吕雪松, 杨学民, 林伟刚. 生物质中 K^+ 、 Ca^{2+} 对热解的影响及机理研究[J]. 太阳能学报, 2006(5): 496-502
- Yang C Y, Yao J Z, Lu X S, Yang X M, Lin W G. Effects of K^+ and Ca^{2+} on biomass pyrolysis and its mechanism[J]. *Journal of Solar Energy*, 2006(5): 496-502 (in Chinese)
- [20] 刘紫云. 生物质组分对生物油中酚类产物的调控规律研究[D]. 淄博: 山东理工大学, 2017
- Liu Z Y. Study on the regulation of biomass components on phenolic products in bio-oil[D]. Zibo: Shandong University of Technology, 2017 (in Chinese)
- [21] 庞赞佶, 王宏东, 陈义胜, 邹振宇, 王丽, 何丽娟. 管式炉中温度对玉米秸秆慢速热解特性的影响分析[J]. 科学技术与工程, 2017, 17(19): 35-40
- Pang W J, Wang H D, Chen Y S, Zou Z Y, Wang L, He L J. Analysis of the influence of temperature in tube furnace on slow pyrolysis characteristics of corn stover [J]. *Science Technology and Engineering*, 2017, 17(19): 35-40 (in Chinese)
- [22] Conesa J A, Uruena A, Diez D. Corn stover thermal decomposition in pyrolytic and oxidant atmosphere[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2014, 106: 132-137
- [23] Azuara M, Bager B I, Villacampa J, Hedin N, Joan J M. Influence of pressure and temperature on key physicochemical properties of corn stover-derived biochar[J]. *Fuel*, 2016, 186: 525-533
- [24] 惠世恩, 梁凌, 刘长春, 王登辉, 陈志良, 荆强征. 升温速率、气氛与粒径对玉米秸秆热解特性的影响[J]. 热力发电, 2014, 43(5): 59-64
- Hui S E, Liang L, Liu C C, Wang D H, Chen Z L, Jing Q Z. Effects of heating rate, atmosphere and particle size on pyrolysis characteristics of corn stover[J]. *Thermal Power*, 2014, 43(5): 59-64 (in Chinese)
- [25] Kumar A, Wang L J, Dzenis Y A, David D. J. Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock[J]. *Biomass and Bioenergy*, 2008, 32(5): 460-467
- [26] 王雅君, 李丽洁, 邓媛方, 姚宗路, 邱凌, 赵立欣. 变速升温对玉米秸秆热解产物特性的影响[J]. 农业机械学报, 2018, 49(4): 337-342+350
- Wang Y J, Li L J, Deng Y F, Yao Z L, Qiu L, Zhao L X. Effects of variable temperature heating on the characteristics of pyrolysis products of corn stover [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2018, 49(4): 337-342+350 (in Chinese)
- [27] 丛宏斌, 姚宗路, 赵立欣, 孟海波, 戴辰, 贾吉秀, 吴悠. 内加热连续式生物质炭化中试设备炭化温度优化试验[J]. 农业工程学报, 2015, 31(16): 235-240
- Cong H B, Yao Z L, Zhao L X, Meng H B, Dai C, Jia J X, Wu Y. Optimization of carbonization temperature of internal heating continuous biomass carbonization pilot plant [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2015, 31(16): 235-240 (in Chinese)
- [28] 李丽洁, 赵立欣, 孟海波, 姚宗路, 丛宏斌. 生物质热解炭化实验平台设计与实验[J]. 可再生能源, 2016, 34(2): 305-310
- Li L J, Zhao L X, Meng H B, Yao Z L, Cong H B. Design and experiment of biomass pyrolysis carbonization experimental platform[J]. *Renewable Energy*, 2016, 34(2): 305-310 (in Chinese)
- [29] 胡二峰, 赵立欣, 吴娟, 孟海波, 姚宗路, 丛宏斌, 吴雨浓. 生物质热解影响因素及技术研究进展[J]. 农业工程学报, 2018, 34(14): 212-220
- Hu E F, Zhao L X, Wu J, Meng H B, Yao Z L, Cong H B, Wu Y N. Research on factors affecting biomass pyrolysis and technological research progress[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2018, 34(14): 212-220 (in Chinese)

- [30] 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 孟海波, 李敏. 我国生物质炭化技术装备研究现状与发展建议[J]. 中国农业大学学报, 2015, 20(2): 21-26
Cong H B, Zhao L X, Yao Z L, Meng H B, Li M. Research status and development suggestions of biomass carbonization technology and equipment in China [J]. *Journal of China Agricultural University*, 2015, 20(2): 21-26 (in Chinese)
- [31] 庞永梅. 生物质热解实验及动力学研究[D]. 北京: 华北电力大学, 2008
Pang Y M. Biomass pyrolysis experiment and kinetic study [D]. Beijing: North China Electric Power University, 2008
- [32] 丁宽. 可燃固体废弃物热解特性及其过程数值模拟研究[D]. 南京: 东南大学, 2017
Ding K. Research on pyrolytic characteristics of combustible solid waste and numerical simulation of pyrolysis process[D]. Nanjing: Southeast University, 2017 (in Chinese)
- [33] Uzun B B, Sarioglu N. Rapid and catalytic pyrolysis of corn stalks[J]. *Fuel Processing Technology*, 2009, 90(5): 705-716
- [34] Zhang B, Zhong Z P, Song Z W, Ding K, Chen P, Ruan R. Optimizing anti-coking abilities of zeolites by ethylene diamine tetraacetic acid modification on catalytic fast pyrolysis of corn stalk[J]. *Journal of Power Sources*, 2015, 300: 87-94
- [35] 吴悠, 孟海波, 丛宏斌, 赵立欣, 姚宗路, 李丽洁. 玉米秸秆与小麦秸秆共热解特性试验研究[J]. 中国农机化学报, 2016, 37(9): 182-187
Wu Y, Meng H B, Cong H B, Zhao L X, Yao Z L, Li L J. Experimental study on co-pyrolysis characteristics of corn stalk and wheat straw [J]. *Chinese Journal of Agricultural Mechanization*, 2016, 37(9): 182-187 (in Chinese)
- [36] 李慧. 玉米棉花秸秆混合热解特性研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2015
Li H. Study on the mixed pyrolysis characteristics of corn and cotton straw [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2015
- [37] 方梦祥, 李均, 夏芝香, 李超, 李敏, 王勤辉, 骆仲泐. 延长烟煤与玉米秸秆共热解实验研究[J]. 煤炭学报, 2015, 40(S1): 208-215
Fang M X, Li J, Xia Z X, Li C, Li M, Wang Q H, Luo Z Y. Experimental study on prolonged pyrolysis of bituminous coal and corn stover[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(S1): 208-215 (in Chinese)
- [38] 殷志源, 张双全, 范恒亮, 冀有俊, 周记玲. 城市污泥与玉米秸秆共热解及炭粉吸附特性研究[J]. 可再生能源, 2011, 29(2): 74-77
Yin Z Y, Zhang S Q, Fan H L, Qi Y J, Zhou J L. Study on co-pyrolysis of municipal sludge and corn stover and adsorption characteristics of carbon powder[J]. *Renewable Energy*, 2011, 29(2): 74-77 (in Chinese)
- [39] 慈娟, 卫新来, 王磊. 巢湖蓝藻与农业废弃物共热解制取生物质油研究[J]. 生物学杂志, 2015, 32(2): 61-64
Ci J, Wei X L, Wang L. Study on co-pyrolysis of biomass oil from Chaohu cyanobacteria and agricultural waste[J]. *Biology Journal*, 2015, 32(2): 61-64 (in Chinese)
- [40] 任倩. 宁东红石湾煤与生物质秸秆共热解特性的研究[D]. 银川: 宁夏大学, 2017
Ren Q. Study on co-pyrolysis characteristics of coal in Hongshiwang, Ningdong and biomass straw [D]. Yinchuan: Ningxia University, 2017 (in Chinese)
- [41] 贾晋炜. 生活垃圾和农业秸秆共热解及液体产物分离研究[D]. 北京: 中国矿业大学, 2013
Jia J X. Study on co-pyrolysis of domestic garbage and agricultural straw and separation of liquid products [D]. Beijing: China University of Mining and Technology, 2013 (in Chinese)
- [42] 徐承浩, 王翠苹, 黄飞, 李钊. TGA-DTA-DSC 联用对秸秆与煤混烧灰化行为的研究[J]. 青岛大学学报: 工程技术版, 2012, 27(1): 18-22
Xu C H, Wang C P, Huang F, Li Z. Study on the ashing behavior of straw and coal mixed combustion by TGA-DTA-DSC [J]. *Journal of Qingdao University: Engineering & Technology Edition*, 2012, 27(1): 18-22 (in Chinese)
- [43] 郭兵海, 牛智有. 基于 DSC 的小麦秸秆比热容分析与曲线拟合[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(21): 5268-5272
Guo B H, Niu Z Y. Specific heat capacity analysis and curve fitting of wheat straw based on DSC [J]. *Hubei Agricultural Sciences*, 2014, 53(21): 5268-5272 (in Chinese)
- [44] Yu X, Hassan M, Makkawi Y, Ocone R. A CFD study of biomass pyrolysis in a downer reactor equipped with a novel gas-solid separator—I: Hydrodynamic performance[J]. *Fuel Processing Technology*, 2014, 126: 366-382
- [45] 谢俊. 可燃固废/煤的燃烧/热解/气化过程的三维数值模拟[D]. 南京: 东南大学, 2015
Xie J. Three-dimensional numerical simulation of combustion/pyrolysis/gasification processes of combustible solid waste/coal [D]. Nanjing: Southeast University, 2015 (in Chinese)
- [46] 张鹏威, 肖军, 沈来宏. 基于 Fluent 软件生物质气化模拟研究[J]. 生物质化学工程, 2012, 46(2): 1-6
Zhang P W, Xiao J, Shen L H. Numerical simulation of biomass gasification using fluent [J]. *Biomass Chemical Engineering*, 2012, 46(2): 1-6 (in Chinese)
- [47] Pan Y, Kong S C. Simulation of biomass particle evolution under pyrolysis conditions using lattice Boltzmann method[J]. *Combustion and Flame*, 2017, 178: 21-34
- [48] 赵立欣, 贾吉秀, 姚宗路, 丛宏斌, 王金星, 张晓辉. 生物质连续式分段热解炭化设备研究[J]. 农业机械学报, 2016, 47(8): 220-226
Zhao L X, Jia J X, Yao Z L, Cong H B, Wang J X, Zhang X H. Research on biomass continuous segmented pyrolysis carbonization equipment [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Machinery*, 2016, 47(8): 220-226 (in Chinese)