



移动扫码阅读

许传昌, 罗素韩, 朱贤青, 等. 生物质与聚乙烯共气化过程含氮污染物生成特性数值模拟研究 [J]. 能源环境保护, 2024, 38(6): 112-124.

XU Chuanchang, LUO Suhan, ZHU Xianqing, et al. Numerical simulation on the generation characteristics of nitrogen-containing pollutants during co-gasification process of biomass and polyethylene [J]. Energy Environmental Protection, 2024, 38(6): 112-124.

## 生物质与聚乙烯共气化过程含氮污染物生成特性数值模拟研究

许传昌<sup>1,2</sup>, 罗素韩<sup>1,2</sup>, 朱贤青<sup>1,2,\*</sup>, 李俊<sup>1,2,\*</sup>, 朱恂<sup>1,2</sup>, 廖强<sup>1,2</sup>

(1. 重庆大学低品位能源利用技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044;

2. 重庆大学能源与动力工程学院工程热物理研究所, 重庆 400044)

**摘要:** 上吸式气化炉中生物质与聚乙烯共气化可有效提高气化合成气的产气热值与 H<sub>2</sub> 产率, 但在共气化过程中含氮污染物的生成与排放特性尚不清晰, 有待进一步研究。因此, 基于颗粒动力学理论和欧拉-欧拉方法构建了上吸式气化炉中气固流动与化学反应耦合的二维数理模型, 探究了空气当量比(ER)、生物质与聚乙烯混合比和水蒸气与燃料比例(S/F)对含氮污染物生成的影响规律。结果表明, 在生物质与聚乙烯共气化中, NH<sub>3</sub> 和 HCN 主要来自生物质挥发分的热解反应, 主要分布于气化炉的热解区与干燥区。NO 主要来自焦炭的燃烧与气化反应, 其含量在氧化区最高, 但随后会与焦炭、CO 和 H<sub>2</sub> 等气体的还原反应而降低。随着空气当量比的增加, NO 的含量由 5.17 ppmv (百万分之一的体积比, 下同) 逐渐增加为 50.10 ppmv, 而其他含氮污染物如 N<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub> 和 HCN 的含量则下降; 增加水蒸气与燃料的比例可以导致 NO 含量由 33.74 ppmv 降低到 0.95 ppmv, 但会促进 N<sub>2</sub>O 的生成。此外, 聚乙烯的加入可有效降低生物质气化过程中含氮污染物的生成, 并且共气化过程中生物质与聚乙烯之间的协同作用会进一步抑制含氮污染物 NO、NH<sub>3</sub> 和 HCN 的生成。

**关键词:** 生物质与聚乙烯; 上吸式固定床; 含氮污染物; 共气化; 数值模拟

中图分类号: X705

文献标识码: A

文章编号: 2097-4183(2024)06-0112-13

### Numerical simulation on the generation characteristics of nitrogen-containing pollutants during co-gasification process of biomass and polyethylene

XU Chuanchang<sup>1,2</sup>, LUO Suhan<sup>1,2</sup>, ZHU Xianqing<sup>1,2,\*</sup>, LI Jun<sup>1,2,\*</sup>,  
ZHU Xun<sup>1,2</sup>, LIAO Qiang<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Low-grade Energy Utilization Technologies and Systems, Ministry of Education, Chongqing University, Chongqing 400044, China; 2. Institute of Engineering Thermophysics, School of Energy and Power Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** The co-gasification of biomass and polyethylene in an updraft gasifier can effectively increase the calorific value of the syngas and the H<sub>2</sub> yield. However, the generation and emission characteristics of nitrogen-containing pollutants during the co-gasification process have not yet been fully understood. Therefore, this study constructed a two-dimensional mathematical model of gas-solid

收稿日期: 2024-02-10

修回日期: 2024-05-17

接受日期: 2024-05-20

DOI: 10.20078/j.eep.20240608

基金项目: 国家自然科学基金重点资助项目(52236009); 重庆市技术创新与应用发展重点资助项目(cstc2019jscx-gksbX0018)

作者简介: 许传昌(1996—), 男, 重庆万州人, 硕士研究生, 主要研究方向为有机固废气化及模拟。E-mail: 971314109@qq.com

通讯作者: 朱贤青(1991—), 男, 湖北黄冈人, 副教授, 主要研究方向为生物质热化学预处理及高值化利用。E-mail: xianqingzhu@cqu.edu.cn

李俊(1979—), 男, 江西九江人, 教授, 主要研究方向为电化学能源转化、废弃物资源化利用。E-mail: lijun@cqu.edu.cn

flow coupling with chemical reaction in updraft gasifier based on the particle dynamics theory and Euler-Euler method, and investigated the effects of air equivalence ratio ( $ER$ ), the blending ratio of biomass and polyethylene, and steam-to-fuel ratio ( $S/F$ ) on the generation characteristics of nitrogen-containing pollutants. The results showed that  $NH_3$  and  $HCN$  mainly came from the pyrolysis of biomass volatiles during the co-gasification process of biomass and polyethylene, and therefore they were mainly distributed in the pyrolysis zone and dry zone of the updraft gasifier. The generation of  $NO$  mainly came from the combustion and gasification reaction of char, and thus the oxidation zone had the highest  $NO$  content.  $NO$  then reacted with char,  $CO$  and  $H_2$ , leading to the decrease of its content. With the increase of air equivalent ratio, the content of  $NO$  gradually increased from 5.17 ppmv to 50.1 ppmv, while the content of other nitrogen pollutants such as  $N_2O$ ,  $NH_3$  and  $HCN$  decreased. Increasing the moisture vapor to fuel ratio reduced  $NO$  content from 33.74 ppmv to 0.95 ppmv, but promoted the generation of  $N_2O$ . The introduction of polyethylene could effectively reduce the generation of nitrogen-containing pollutants during biomass gasification, and the synergistic effect between biomass and polyethylene during co-gasification process could further inhibit the generation of nitrogen-containing pollutants such as  $NO$ ,  $NH_3$  and  $HCN$ .

**Keywords:** Biomass and polyethylene; Updraft fixed bed; Nitrogen-containing pollutants; Co-gasification; Numerical simulation

## 0 引 言

生物质具有可再生性、储量丰富和清洁低碳等优点,开发清洁高效的生物质能利用技术对于缓解能源短缺和环境污染等难题具有重要意义。生物质气化技术因其反应速率快、燃料利用率高、环境友好和产物丰富等优势,是一种极具应用前景的生物质能转化技术<sup>[1-2]</sup>。气化炉是生物质气化利用过程的关键设备,其中上吸式固定床气化炉因其具有热效率高、操作简便和燃料适应性强等优点被广泛应用于生物质气化过程<sup>[3]</sup>。然而生物质高含氧量和低能量密度的缺点导致生物质气化产气热值低、 $H_2$ 产率低<sup>[4]</sup>,且生物质原料区域性和季节性的特点制约了气化炉的持续稳定运行。

聚乙烯作为废塑料主要组分之一,具有氢碳比高和热值高的特点,将生物质与聚乙烯共气化可显著提高产气品质与 $H_2$ 产率<sup>[5-7]</sup>。LOPEZ等<sup>[5]</sup>发现锥形喷动床气化炉中松木废弃物和高密度聚乙烯与水蒸气共气化能够提高合成气中 $H_2$ 的含量,但对于 $CO$ 和 $CO_2$ 的含量影响不大。WILK等<sup>[7]</sup>探究了软木颗粒和聚乙烯在双流化床气化炉中的共气化特性,结果表明,共气化过程中的交互作用有助于提高总产气量和产气中 $CO$ 、 $CO_2$ 的含量。以上研究表明,生物质与聚乙烯共气化是一种极具应用前景的热化学转化利用技术。

生物质气化过程中,生物质原料中的氮元素

经过一系列热化学反应生成含氮污染物,主要包括 $NO$ 、 $NO_2$ 和少量的 $N_2O$ 等氮氧化物以及 $NH_3$ 、 $HCN$ 等氮氧化物前驱体<sup>[8]</sup>。这些含氮污染物会诱发人类的呼吸道疾病、酸雨和光化学烟雾污染等危害,因此控制生物质气化炉中 $NO_x$ 的排放具有重要意义。相比于实验研究,数值模拟能提供实验未测量或难以测量的信息,能够获得气化反应器内含氮污染物分布与温度分布特性,以及预测其生成特性,有利于揭示气化过程的深层机理,并对气化反应器设计和运行参数控制提供直接指导。目前尚缺乏有关生物质与聚乙烯共气化过程的数值研究。GUNGOR等<sup>[9]</sup>构建了二维的循环流化床生物质燃烧数值模型,得出了较为详细的含氮化合物反应动力学参数,研究表明空气分级可以有效改善燃烧情况,并且随着空气当量比的降低, $NO_x$ 含量降低, $CO$ 排放增加。刘旭等<sup>[10]</sup>基于计算流体力学和化学反应动力学,对生物质气化的干燥-热解-气化-固定碳氧化等过程进行建模,深入研究了含氮污染物 $NO$ 、 $NH_3$ 和 $HCN$ 在不同工况条件下的生成规律。相比于生物质单独气化,生物质与聚乙烯共气化过程显著不同,气化炉内生物质与聚乙烯共气化过程中含氮污染物生成特性更为复杂,现有含氮污染物生成模拟研究主要是针对生物质单独气化过程、生物质单独燃烧过程以及生物质与煤混燃过程,尚未有生物质与聚乙烯共气化过程及含氮污染物生成特性的

数值模拟研究,因而现有数值模型并不适用于生物质与聚乙烯共气化过程。

本文基于颗粒动力学理论和欧拉-欧拉方法,通过建立气固两相流动模型、气固两相能量方程和化学反应模型控制方程使气固相流动、传热和化学反应三者相耦合,构建了上吸式气化炉中的气固流动、传热与化学反应耦合的二维数理模型,并且引入了生物质与聚乙烯共气化过程中含氮污染物的生成模型,该模型考虑了  $H_2$  和  $CH_4$  对于  $NO$  的还原作用,探究了气化炉内含氮污染物气体分布以及温度分布特性,阐明了空气当量比( $ER$ )、生物质与聚乙烯混合比和水蒸气与燃料比例( $S/F$ )对于生成含氮污染物的影响规律。本研究为生物质与聚乙烯共气化反应器的设计和优化提供参考,为共气化过程含氮污染物减排提供理论指导。

## 1 模型介绍

### 1.1 物理模型介绍

本文以 UEKI 等<sup>[11]</sup>建立的小型上吸式固定床气化炉为数值模拟对象,研究松木屑与聚乙烯(Polyethylene, PE)在气化炉内的共气化特性以及含氮污染物生成规律,气化炉的几何结构以及网格划分如图 1 所示,松木屑与聚乙烯的元素分析与工业分析见表 1。为方便模型构建与网格划分,气化炉简化为高度为 1 000 mm,内径为 100 mm

的圆柱体,选取气化炉纵截面的二分之一作为二维模型进行网格划分,网格采用正四边形网格以确保较高的网格质量。计算过程中,初始条件与边界条件尽量与实验条件保持一致,混合燃料颗粒由气化炉顶部半径为 25 mm 的圆形进料口进入;产气从气化炉顶部处的排气口排出,模拟中以压力出口条件表示;气化剂假设由气化炉底部炉篦处均匀进入,模拟中以速度入口条件表示。初始状态下,气化炉内初始床高为 600 mm,炉内为  $N_2$  气氛。

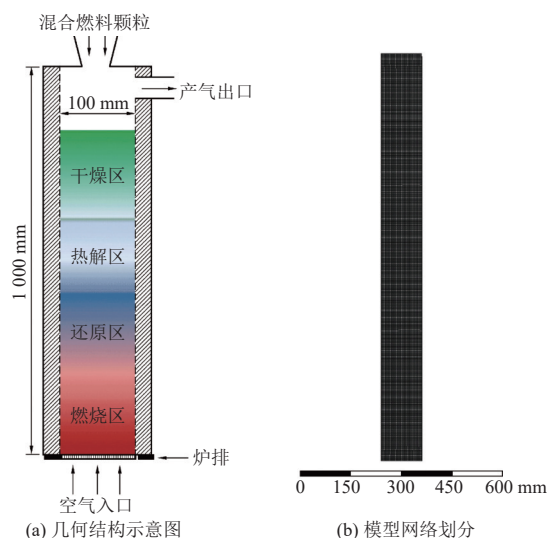


图 1 上吸式气化炉

Fig. 1 Updraft gasifier

表 1 松木屑与聚乙烯燃料特性<sup>[11]</sup>

Table 1 Fuel characteristics of wood chips and polyethylene<sup>[11]</sup>

物质	粒径/mm	密度/( $kg \cdot m^{-3}$ )	工业分析/%			元素分析/%			
			$FC_d$	$V_d$	$A_d$	$w(C_d)$	$w(H_d)$	$w(O_d)$	$w(N_d)$
松木屑	5	1 100	15.83	83.58	0.61	49.58	6.65	43.59	0.19
聚乙烯	5	900	0.30	99.70	0	83.62	14.87	0	0

### 1.2 数学模型

在上吸式固定床气化炉中,由于固相颗粒数量较多且所占体积较大,本文选取欧拉-欧拉模型对燃料的气化过程进行数值模拟,并采用如下假设。

- (1)燃料颗粒视为光滑均一的球形颗粒;
- (2)气化炉内部只考虑气相和固相,其中燃料颗粒及焦炭为固相;
- (3)气相为不可压缩理想气体,气相在壁面处无滑移,颗粒相有滑移。

颗粒相不同于气相,颗粒相的应力难以通过

实验直接测量,为更好地处理颗粒相应力张量和颗粒速度梯度间的关系,本研究采用颗粒动力学理论(Kinetic Theory of Granular Flow, KTGF)用于固相应力封闭<sup>[12]</sup>。

本文采用标准  $k-\epsilon$  模型对湍流运动状态进行描述。标准  $k-\epsilon$  模型主要是求解湍流动能  $k$  方程和湍流耗散率  $\epsilon$  输运方程。

气固相间的动量交换主要考虑由重力、压力梯度力和曳力引起,其中曳力选取 Gidaspow 模型描述气化炉内气相和颗粒相间存在的动量交换<sup>[13]</sup>。

气固两相能量方程如下:



$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g H_g) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g H_g) = \nabla (\lambda_g \nabla T_g) + A_s h_{sg}(T_g - T_s) + S_{gr} + S_h \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s H_s) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s u_s H_s) = \nabla (\lambda_s \nabla T_s) - A_s h_s(T_g - T_s) + S_{sr} + S_h \quad (2)$$

式中:  $g$  和  $s$  分别代表气相和颗粒相;  $\alpha$  为体积分数, %;  $\rho$  为密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $H$  为比焓,  $\text{J}/\text{kg}$ ;  $u$  为黏度,  $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ;  $\lambda$  为有效导热系数,  $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$ ;  $A$  表示比表面积,  $\text{m}^2/\text{kg}$ ;  $T$  为温度,  $\text{K}$ ;  $h_{sg}$  为气固两相间的换热系数,  $\text{W}/(\text{m}^2\cdot\text{K})$ ;  $S_{gr}$  表示由于辐射传热产生的源项,  $\text{W}/\text{kg}$ ;  $S_h$  为气固相间化学反应产生的热量交换,  $\text{W}/\text{kg}$ 。

气相和颗粒相之间的对流换热热量  $Q$  如下:

$$Q_{sg} = -Q_{gs} = A_s h_{sg}(T_g - T_s) \quad (3)$$

本文选取 Gunn 模型来描述气相和颗粒相之间的对流换热过程<sup>[14]</sup>。

本文采用 P-1 模型对辐射传热过程进行描述, 因为该模型相较于其他辐射模型, 求解过程中所需计算资源更少, 且对辐射传热有较好的预测效果, 常被用于燃烧气化等过程的辐射模拟<sup>[15]</sup>。

气固两相中各组分的控制方程由组分输运模型表示, 如下所示:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_g \rho_g Y_{i,g}) + \nabla \cdot (\alpha_g \rho_g u_g Y_{i,g}) = -\nabla \cdot \alpha_g J_{i,g} + R_{i,g} + S_{i,g} \quad (4)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_s \rho_s Y_{i,s}) + \nabla \cdot (\alpha_s \rho_s u_s Y_{i,s}) = -\nabla \cdot \alpha_s J_{i,s} + R_{i,s} + S_{i,s} \quad (5)$$

式中:  $Y_i$  表示各组分质量分数;  $S_i$  为由非均相反应引起的组分  $i$  质量变化的源项, 如热解反应与焦炭燃烧反应;  $R_i$  为均相反应所引起的组分  $i$  质量变化的源项, 如气相燃烧反应;  $J_i$  为气相和固相组分的扩散量。

### 1.3 化学反应模型

本文主要考虑 4 种化学反应模型, 分别为水分蒸发模型、木屑与聚乙烯热解模型、均相反应模型、焦炭燃烧与气化模型。

模型中颗粒相主要包括下列组分: 木屑颗粒 ( $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_w$ ), 聚乙烯颗粒 ( $(\text{C}_2\text{H}_4)_n$ ), 焦炭颗粒 ( $\text{C}$ ,  $\text{C}_a\text{N}_b$ ) 和灰分。气相物质主要为  $\text{O}_2$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{HCN}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CNO}$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$  和  $\text{N}_2$  等。本文涉及的具体化学反应表达式和化学反应速率表达式如下:

(1) 水分蒸发模型(干燥模型)

水分蒸发会对气化炉整体温度及气化炉内的

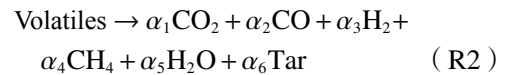
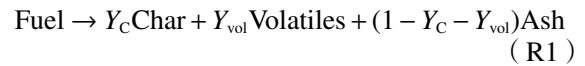
化学反应产生影响, 其反应速率取自文献<sup>[16]</sup>:

$$-\frac{dm_{\text{moisture}}}{dt} = \rho_{\text{moisture}} \cdot A_r \cdot \exp\left(-\frac{E_r}{RT}\right) \quad (6)$$

式中: 动力学参数  $A_r$  取  $5.56 \times 10^8 / \text{s}$ ,  $E_r$  取  $8.79 \times 10^7 \text{ J}/\text{kmol}$ ;  $m_{\text{moisture}}$  为水分的质量,  $\text{kg}$ ;  $\rho_{\text{moisture}}$  为水分的密度,  $\text{kg}/\text{m}^3$ ;  $R$  为通用气体常数,  $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ 。

(2) 木屑与聚乙烯热解模型

在炉膛内随着燃料颗粒的温度升高, 颗粒中的挥发分析出, 即颗粒发生热解, 干燥的燃料颗粒会热解产生焦炭、挥发分气体和灰分, 并且伴随着焦炭颗粒的燃烧与气化过程, 其热解过程可用下列 2 个反应式表示:



在式(R1)中, 焦炭、挥发分、水分和灰分的含量根据不同燃料的工业分析确定。挥发分的热解产物因不同的燃料性质和研究目的而存在一定差异, 如在聚乙烯热解时产物还应该包含  $\text{C}_2\text{H}_4$  与  $\text{C}_2\text{H}_6$  等烷烃类气体。

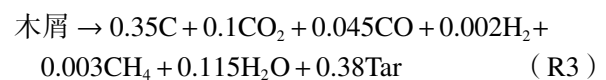
在本项工作中, 采用一步热解模型对燃料的热解过程进行建模, 该方法认为热解过程在整个燃料颗粒中是均匀发生的<sup>[17]</sup>。反应速率常数由阿伦尼乌斯公式(Arrhenius law)进行计算, 因此燃料的热解反应速率如下所示:

$$-\frac{dm_s}{dt} = K(m_s - (1-f)m_{s,0}) \quad (7)$$

式中:  $m_{s,0}$  为燃料颗粒的初始质量,  $\text{kg}$ ;  $m_s$  为燃料颗粒在某一时刻的质量,  $\text{kg}$ ;  $f$  为燃料颗粒初始时刻下挥发分的质量分数, %;  $K$  为反应速率常数。

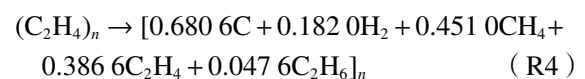
在本文燃料热解模型中, 选取木屑作为生物质的代表物, 选取塑料中占比最大的聚乙烯作为塑料热解的代表物<sup>[18]</sup>。木屑与聚乙烯的热解反应式以及动力学参数如下所示:

木屑热解模型:



其动力学参数为  $A_r = 1901/\text{s}$ ,  $E_r = 5.88 \times 10^7 \text{ J}/\text{kmol}$ 。

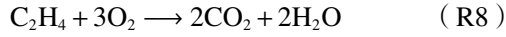
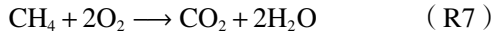
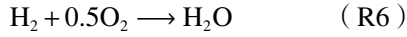
聚乙烯热解模型<sup>[19]</sup>:



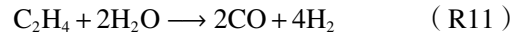
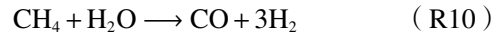
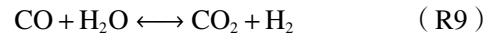
其动力学参数为  $A_r = 1.26 \times 10^{38}/\text{s}$ ,  $E_r = 6.73 \times 10^8 \text{ J}/\text{kmol}$ 。

(3)均相反应模型

焦炭燃烧气化和挥发分热解产生的部分气体会与氧气发生燃烧反应,主要包括 CO、H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等的燃烧反应:



此外,在气化反应中,部分气体间也会发生化学反应,如水汽变换反应与甲烷水蒸气重整反应,其中水汽变换反应为可逆反应,具体反应式如下:



相应的均相反应动力学参数见表 2。

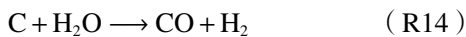
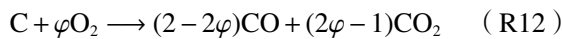
表 2 均相反应动力学参数<sup>[20-21]</sup>

Table 2 Homogeneous reaction kinetics parameters<sup>[20-21]</sup>

反应速率	反应速率常数	反应式
$r_5 = K_5 C_{\text{CO}} C_{\text{O}_2}^{0.5}$	$K_5 = 1.0 \times 10^{15} \exp(-122\,024/RT)$	R5
$r_6 = K_6 C_{\text{H}_2}^{1.5} C_{\text{O}_2}$	$K_6 = 5.159 \times 10^{15} \exp(-28\,517/RT) T^{-1.5}$	R6
$r_7 = K_7 C_{\text{CH}_4} C_{\text{O}_2}$	$K_7 = 3.552 \times 10^{14} \exp(-130\,530/RT) T^{-1}$	R7
$r_8 = K_8 C_{\text{C}_2\text{H}_4} C_{\text{O}_2}$	$K_8 = 3.8 \times 10^7 \exp(-5\,550\,000/RT)$	R8
$r_9 = K_{9a} \left( C_{\text{CO}} C_{\text{H}_2\text{O}} - \frac{C_{\text{CO}_2} C_{\text{H}_2}}{K_{9b}} \right)$	$K_{9a} = 2\,780 \exp(-1.255 \times 10^7/RT)$ $K_{9b} = 0.026\,5 \exp(-3.3 \times 10^7/RT)$	R9
$r_{10} = K_{10} C_{\text{CH}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{10} = 3.0 \times 10^5 \exp(-1.25 \times 10^5/RT)$	R10
$r_{11} = K_{10} C_{\text{C}_2\text{H}_4} C_{\text{H}_2\text{O}}$	$K_{10} = 3.0 \times 10^5 \exp(-1.25 \times 10^5/RT)$	R11

(4)焦炭燃烧与气化模型

挥发分析出后,焦炭会与气化炉内的气体发生燃烧和气化反应,主要考虑焦炭与氧气的燃烧反应、焦炭与 CO<sub>2</sub> 的还原反应、焦炭与水蒸气发生的水汽反应以及焦炭与 H<sub>2</sub> 的反应,各反应具体的反应式如下所示:



式(R12)中,CO与CO<sub>2</sub>的化学当量系数与反应温度相关,反应因子φ由下式进行计算<sup>[22]</sup>:

$$\varphi = \frac{2 + \psi}{2 + 2\psi} \quad (8)$$

其中,ψ由下式进行计算:

$$\psi = 2\,500 \exp\left(-\frac{6\,240}{T}\right) \quad (9)$$

在上吸式固定床气化炉内,颗粒紧密堆积,灰壳会在反应与流动中磨损和脱落,因此大部分相关的数值模拟研究选择缩粒模型来描述焦炭的反应速率<sup>[23]</sup>,其非均相反应速率 r<sub>c</sub> 可由如下方程表示<sup>[24]</sup>:

$$r_c = \pi d_s^2 \frac{RT_s}{Mw_c} [K_a^{-1} + K_d^{-1}]^{-1} C_i \quad (10)$$

式中: d<sub>s</sub> 为颗粒直径, m; Mw<sub>c</sub> 为焦炭摩尔质量, kg/mol; C<sub>i</sub> 为参与反应气体的浓度, kg/m<sup>3</sup>; K<sub>a</sub> 为化学反应速率, mol/(m<sup>3</sup>·s), 由阿伦尼乌斯公式表示, 相应焦炭的化学反应速率见表 3; K<sub>d</sub> 为气体扩散速率, mol/(m<sup>3</sup>·s)。

表 3 焦炭燃烧与气化反应动力学参数<sup>[20,23,25]</sup>

Table 3 Reaction kinetics parameters of combustion and gasification reactions of coke<sup>[20,23,25]</sup>

化学反应速率	反应编号
$K_a = 8\,710 \cdot \exp\left(-\frac{1.494\,7 \times 10^8}{RT_s}\right)$	R12
$K_a = 4\,364 \cdot \exp\left(-\frac{29\,844}{T_s}\right)$	R13
$K_a = 4.2 \times 10^7 \cdot \exp\left(-\frac{2.21 \times 10^8}{RT_s}\right)$	R14
$K_a = 1.368 \times 10^{-3} T_s \cdot \exp\left(-\frac{8\,078}{T_s} - 7.087\right)$	R15

RAJAN 等<sup>[26]</sup>建立了全面的流化床燃料燃烧模型,模拟结果准确预测了流化床轴向 NO<sub>x</sub> 的分布,但该模型未考虑含氮污染物前驱体。ZHOU 等<sup>[27]</sup>在研究流化床中燃料燃烧时,考虑氮以不同配比同时存在于焦炭氮和挥发分氮中,但并未考虑前驱体 NH<sub>3</sub> 的存在。上述模型均各有侧重与简

化,使得模型仅适用于某种特定工况下的氮氧化物生成与排放特性,东南大学 XIE 等<sup>[28]</sup>在前人基础上建立了一个适用于可燃固废的燃烧、热解、气化过程的相对全面的含氮污染物生成与脱除模型。在本文的模拟中,结合上述含氮化合物生成模型,并考虑了 H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 与 NO 的化学反应,模型主要的化学反应见表 4。

表 4 含氮污染物的生成反应模型<sup>[29-32]</sup>

Table 4 Reaction model for the formation of nitrogen-containing pollutants<sup>[29-32]</sup>

含氮污染物生成反应	反应编号
Fuel → Char + CO <sub>2</sub> + CO + H <sub>2</sub> + CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O + Tar + NH <sub>3</sub> + HCN	R16
CN <sub>a</sub> + (φ + 0.5a)O <sub>2</sub> → (2 - φ)CO <sub>2</sub> + (2φ - 2)CO + aNO	R17
CN <sub>a</sub> + (1 + a)CO <sub>2</sub> → (2 + a)CO + aNO	R18
CN <sub>a</sub> + (1 + a)H <sub>2</sub> O → (1 + a)H <sub>2</sub> + CO + aNO	R19
NO + CN <sub>a</sub> → (1 + 0.5a)N <sub>2</sub> + CO	R20
HCN + 0.75O <sub>2</sub> → CNO + 0.5H <sub>2</sub> O	R21
CNO + 0.5O <sub>2</sub> → 0.5N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	R22
CNO + NO → N <sub>2</sub> O + CO	R23
N <sub>2</sub> O + CO → N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	R24
N <sub>2</sub> O + 0.5O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	R25
NH <sub>3</sub> + 1.25O <sub>2</sub> → NO + 1.5H <sub>2</sub> O	R26
NH <sub>3</sub> + 0.75O <sub>2</sub> → 0.5N <sub>2</sub> + 1.5H <sub>2</sub> O	R27
NH <sub>3</sub> + NO + 0.25O <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> + 1.5H <sub>2</sub> O	R28
2NH <sub>3</sub> → N <sub>2</sub> + 3H <sub>2</sub>	R29
NO + CO → 0.5N <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	R30
CH <sub>4</sub> + NO → HCN + H <sub>2</sub> O + 0.5H <sub>2</sub>	R31
H <sub>2</sub> + NO → 0.5N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	R32

在上吸式气化炉中,一般认为含氮污染物的排放只来源于燃料氮。燃料氮分为挥发分氮和焦炭氮,即燃料中的氮元素按一定配比分别存在于挥发分和焦炭中。挥发分中的氮会在燃料热解过程中以 NH<sub>3</sub>、HCN 的形式析出,随后继续发生一系列化学反应。焦炭中的氮会随着焦炭的燃烧和气化反应以 NO 的形式析出。NH<sub>3</sub> 根据 O<sub>2</sub> 的浓度被氧化成 N<sub>2</sub> 或 NO, NH<sub>3</sub> 也可作为还原剂与 NO 发生反应。HCN 首先会被氧化成 CNO,产生的 CNO 进一步被氧化成 NO; CNO 同时也会与 NO 反应生成 N<sub>2</sub>O,是反应气化炉内 N<sub>2</sub>O 的主要来源,所以 HCN 被认为是产生 N<sub>2</sub>O 的主要前驱物。由焦炭氮析出的 NO 与均相反应产生的 NO

被焦炭、CO 或 H<sub>2</sub> 还原生成 N<sub>2</sub>。本文基于上述反应与过程建立了生物质与聚乙烯共气化过程的含氮污染物生成模型。本模型详细的燃料氮转化途径如图 2 所示,相应的含氮污染物生成的反应动力学参数见表 5。

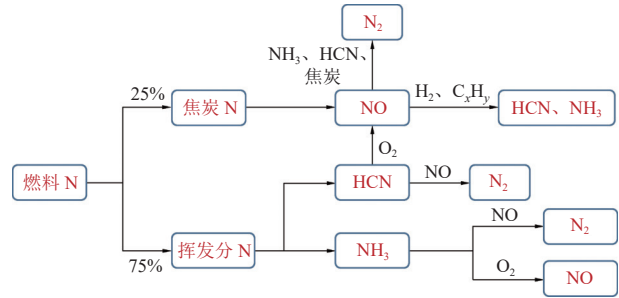


图 2 燃料氮转化途径示意图

Fig. 2 Schematic diagram of fuel nitrogen transformation pathways

## 2 结果与分析

### 2.1 空气当量比 ER 对含氮污染物生成特性的影响

图 3 为上吸式气化炉内 ER 为 0.3 时(生物质与聚乙烯混合比为 8 : 2)含氮污染物的分布特性。由于 NH<sub>3</sub> 与 HCN 的生成均来自木屑挥发分的热解,因此 NH<sub>3</sub> 和 HCN 主要分布在气化炉内的热解区与干燥区。NO 主要来自焦炭的燃烧和气化反应,因此主要分布在气化炉底部区域,但由于 NO 与 CO 和焦炭的还原反应使其含量逐渐下降。在热解区 NH<sub>3</sub> 与 O<sub>2</sub> 反应(R26)的进行促进了 NO 的生成,NO 含量略微升高。

图 4 为生物质与聚乙烯在上吸式气化炉内共气化时 NO 的浓度云图与相关化学反应速率分布云图,运行工况为生物质与聚乙烯混合比为 8 : 2, ER 为 0.3。由图 4 可见,NO 的生成主要集中于气化炉底部,这是由于 NO 主要来自焦炭的燃烧与气化反应,此外在热解区域由于 NH<sub>3</sub> 的大量析出促进了 NH<sub>3</sub> + 1.25O<sub>2</sub> → NO + 1.5H<sub>2</sub>O (R26) 的发生,使得 NO 含量略微增加。沿气化炉高度,NO 浓度逐渐下降,这主要是由于 NO 的还原反应 Char-NO (R20) 和 CO 与 NO 反应 (R30) 的进行,使得大量 NO 被还原成为 N<sub>2</sub>。

图 5 为空气当量比 ER 对上吸式气化炉内生物质与聚乙烯共气化产气中含氮污染物(NO、N<sub>2</sub>O、CNO、NH<sub>3</sub> 和 HCN)含量的影响规律,保持生物质与聚乙烯混合比为 8 : 2,改变空气进口流速。由图可见随着 ER 由 0.2 增加为 0.5 时,出口

表 5 含氮污染物生成的反应动力学参数<sup>[22, 27, 29]</sup>

Table 5 Reaction kinetics parameters of nitrogen-containing pollutant formation<sup>[22, 27, 29]</sup>

反应速率	反应速率常数	反应编号
$r_{20} = \frac{6\theta_s \rho_s Y_c}{d_s \rho_s} K C_{NO}$	$K = 1.3 \times 10^5 \exp(-1.423 \times 10^8 / RT)$	R20
$r_{21} = K C_{HCN} C_{O_2}$	$K = 2.14 \times 10^8 \exp(-8.314 \times 10^7 / RT)$	R21
$r_{22} = K C_{HCN} C_{O_2} \frac{K_a}{K_a + K_b C_{NO}}$	$K = 2.14 \times 10^8 \exp(-8.314 \times 10^7 / RT)$ $K_b / K_a = 1.02 \times 10^9 \exp(-2.12 \times 10^8 / RT)$	R22
$r_{23} = K C_{HCN} C_{O_2} \frac{K_b}{K_a + K_b C_{NO}}$	$K = 2.14 \times 10^8 \exp(-8.314 \times 10^7 / RT)$ $K_b / K_a = 1.02 \times 10^9 \exp(-2.12 \times 10^8 / RT)$	R23
$r_{24} = K C_{N_2O} C_{CO}$	$K = 1.24 \times 10^9 \exp(-4.9163 \times 10^7 / RT)$	R24
$r_{25} = K C_{N_2O}$	$K = 1.5 \times 10^{11} \exp(-1.676 \times 10^8 / RT)$	R25
$r_{26} = K C_{NH_3} C_{O_2}$	$K = 1.5 \times 10^{11} \exp(-1.676 \times 10^8 / RT)$	R26
$r_{27} = K C_{NH_3} C_{O_2}$	$K = 4.96 \times 10^{11} \exp(-4.9163 \times 10^7 / RT)$	R27
$r_{28} = K C_{NH_3}^{0.5} C_{NO}^{0.5} C_{O_2}^{0.5}$	$K = 1.1 \times 10^{15} \exp(-2.301 \times 10^8 / RT)$	R28
$r_{29} = K C_{NH_3}^{1.5}$	$K = 3.288 \times 10^{-2} T^{1.25} \exp(-69039 / RT)$	R29
$r_{30} = K \frac{18.26 C_{NO} (7.86 C_{CO} + 0.002531)}{18.26 C_{NO} + 7.86 C_{CO} + 0.002531}$	$K = 1.952 \times 10^7 \exp(-1.58 \times 10^8 / RT)$	R30
$r_{31} = K C_{NO} C_{CH_4}$	$K = 1.2 \times 10^7 \exp(-7.169 \times 10^7 / RT)$	R31
$r_{32} = K C_{NO} C_{H_2}$	$K = 1.2 \times 10^7 \exp(-7.169 \times 10^7 / RT)$	R32

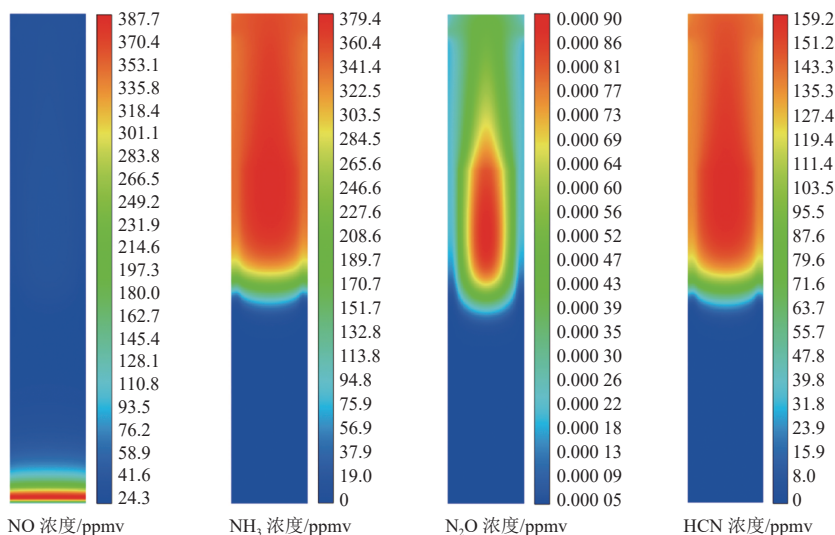


图 3 ER 为 0.3 时气化炉内含氮污染物浓度云图

Fig. 3 Nitrogen pollutant concentration contour map inside the gasifier at an ER of 0.3

产气中 NO 含量由 5.17 ppmv 逐渐增加为 50.10 ppmv, NH<sub>3</sub> 和 HCN 含量分别由 405.50 ppmv 和 149.70 ppmv 逐渐降低至 226.20 ppmv 和 97.10 ppmv, N<sub>2</sub>O 和 CNO 因含量较低而无明显变化。根据所建立的污染物生成模型, NH<sub>3</sub> 与 HCN 主要来源于木屑挥发分的热解, 因此 ER 增加虽然使得气化炉温度提高, 促进了热解反应的进行, 但 N<sub>2</sub> 的

稀释作用更为明显, 共同作用表现为 NH<sub>3</sub> 与 HCN 浓度呈下降趋势。含氮污染物的总体浓度随着空气当量比的增大而降低, 主要原因为过量 N<sub>2</sub> 的稀释作用。空气当量比过高会导致消耗过多的能量, 因此, 存在一个最优的空气当量比可以最大限度地降低含氮污染物的生成。

NO 主要来源于焦炭的燃烧与气化反应



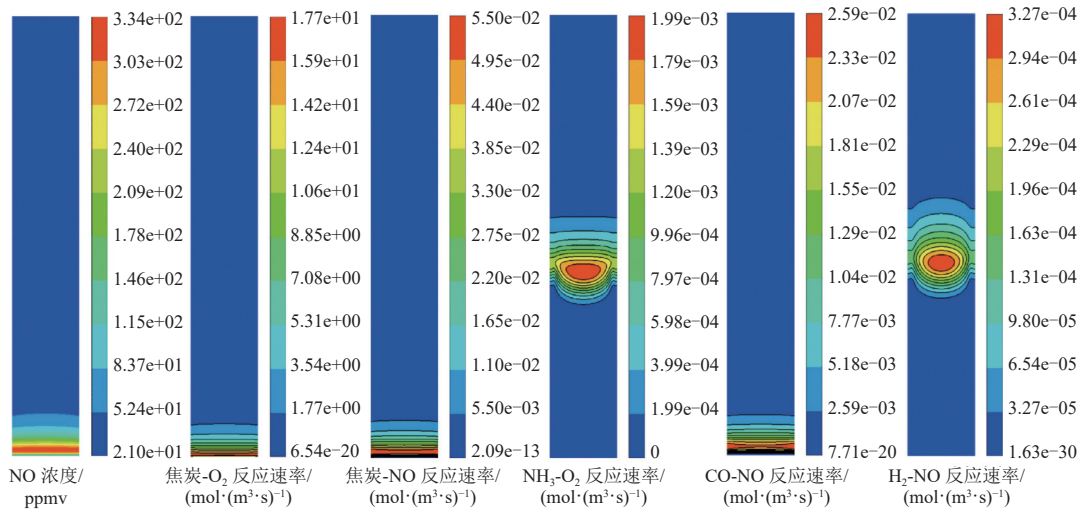


图 4 ER 为 0.3 时气化炉内 NO 浓度与相关化学反应速率分布

Fig. 4 Distribution of NO concentration and related chemical reaction rates inside the gasifier at an ER of 0.3

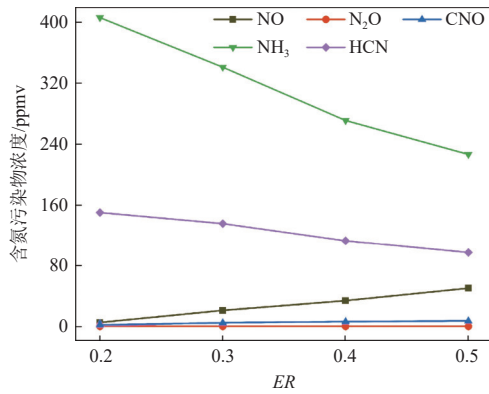


图 5 ER 对含氮污染物浓度的影响

Fig. 5 Impact of ER on nitrogen pollutant concentration

(R17、R18 和 R19), 图 6 为上吸式气化炉内生物质与聚乙烯共气化时 NO 浓度在不同空气当量比下的分布云图及沿气化炉高度方向的变化特性。随着 ER 的增加, 气化炉内相同高度上的 NO 浓度及出口产气中 NO 浓度均呈上升趋势。在气化炉

底部, NO 峰值的增加是由于 O<sub>2</sub> 浓度增加促进了焦炭燃烧反应 (R17) 的进行, 使得 NO 生成量增加。随气化炉高度增加, NO 还原反应 Char-NO 的进行使得 NO 浓度降低。在热解区由于 NH<sub>3</sub> 与 O<sub>2</sub> 发生氧化反应生成 NO, 使得 NO 浓度增加, 因此气化炉内及产气中 NO 含量随 ER 的增加而增加。

## 2.2 木屑与聚乙烯混合比对含氮污染物生成特性的影响

上吸式气化炉内木屑与聚乙烯共气化可有效促进气化产气中 H<sub>2</sub> 的生成, 因此有必要探究不同生物质与聚乙烯混合比条件下含氮污染物的生成特性。

图 7 为上吸式气化炉中不同聚乙烯质量分数对 NO、NH<sub>3</sub> 和 HCN 出口含量的影响规律, 计算中保持 ER=0.3, S/F=0, 混合燃料中聚乙烯质量分数为 0~40%。结果显示, 随着聚乙烯质量分数的

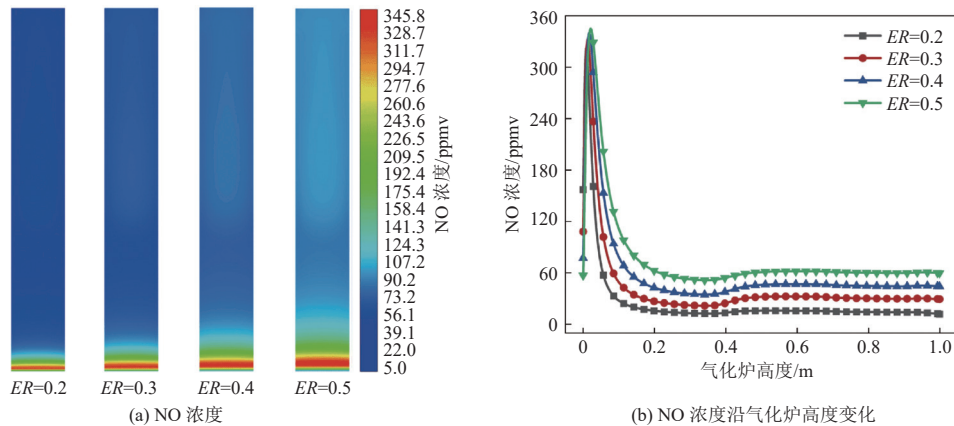


图 6 ER 对 NO 浓度的影响

Fig. 6 Impact of ER on NO concentration



增加,  $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$  和  $\text{NO}$  的出口含量分别由 481.80、193.60 和 36.70 ppmv 逐渐降低为 231.60、92.30 和 18.90 ppmv。混合燃料中聚乙烯质量分数的增加意味着木屑含量的降低, 导致由木屑热解产生的挥发分和焦炭含量降低, 且模型中含氮污染物的生成均来自木屑中含氮物质的反应, 因此由于木屑热解产生的  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  含量会降低。NO 一方面来自焦炭的燃烧与气化反应, 另一方面来自  $\text{NH}_3$  与  $\text{O}_2$  的氧化反应 (R26), 木屑含量的降低使得气化炉内焦炭与  $\text{NH}_3$  含量降低, 因此 NO 的产生速率降低、含量减少。

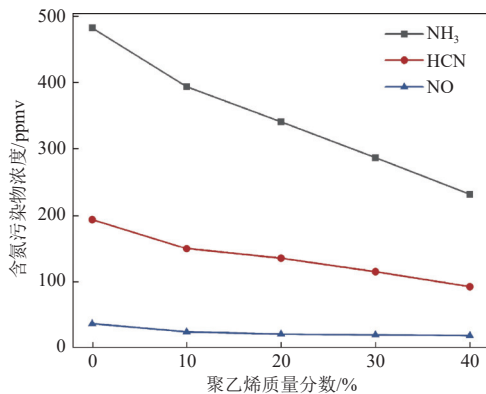
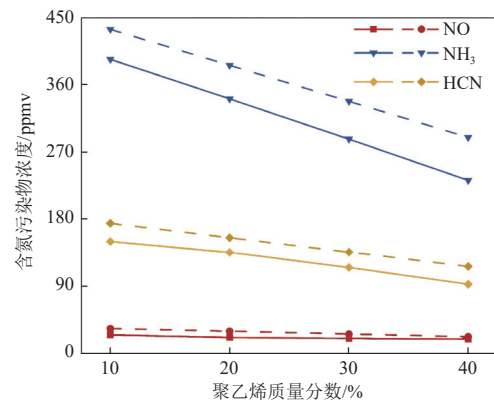


图 7 混合燃料中聚乙烯质量分数对于出口含氮污染物含量的影响

Fig. 7 Influence of the mass fraction of polyethylene in the mixture fuel on the nitrogen pollutants contents at the outlet

为探究上吸式气化炉内生物质与聚乙烯共气化是否对生成含氮污染物存在协同作用, 将混合燃料气化产气中  $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  含量的实际模拟值与木屑和聚乙烯单组分气化结果的线性叠加值进行比较, 结果如图 8 所示。由于本文模型中聚乙烯不含氮元素, 即聚乙烯气化产生的含氮污染物含量均为 0。 $\text{NO}$ 、 $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  3 种含氮污染物的共气化模拟值均明显低于单组分气化结果线性叠加值, 即生物质与聚乙烯共气化在含氮污染物的生成过程中存在协同作用, 可有效降低含氮污染物的排放。对于  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$ , 其主要来源于木屑的热解挥发分过程, 由于  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  参与的反应多为氧化反应, 因此不考虑由于化学反应引起的协同作用。生物质与聚乙烯共气化可提高气体产率, 因此气体产量的增加稀释了产气浓度, 使得  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  浓度降低。对于  $\text{NO}$ , 除气体产量增加造成的稀释外, 还应考虑  $\text{NO}$  化学反应速率的变化对其含量产生的影响, 图 9 为反应  $\text{CH}_4$ -

$\text{NO}$  (R31) 和  $\text{H}_2$ - $\text{NO}$  (R32) 沿气化炉高度的变化情况。可见, 反应  $\text{CH}_4$ - $\text{NO}$  (R31) 和  $\text{H}_2$ - $\text{NO}$  (R32) 主要在热解区进行, 且反应速率均随着聚乙烯质量分数的增加而增加, 这是由于聚乙烯的热解可产生大量的  $\text{H}_2$  与  $\text{CH}_4$ , 可促进反应的进行, 使得  $\text{NO}$  在热解区被消耗, 同时焦炭含量的减少一定程度上也减弱了  $\text{NO}$  的生成, 因此  $\text{NO}$  含量的共气化模拟值会低于单组分气化结果的线性叠加值, 即生物质与聚乙烯在共气化过程对减少含氮污染物存在正向的协同作用。



注: 实线为共气化模拟值, 虚线为单组分气化结果线性叠加值。

图 8 生物质与聚乙烯共气化产气中含氮污染物含量模拟结果与单组分气化结果线性叠加值对比图

Fig. 8 Comparison of the simulated nitrogen pollutant content in the gas produced by co-gasification of biomass and polyethylene with the linear superposition value of single-component gasification results

### 2.3 水蒸气对含氮污染物生成特性的影响

图 10 为上吸式气化炉内生物质与聚乙烯混合比为 8 : 2、 $ER$  为 0.3、 $S/F$  为 0.1 时气化炉内含氮污染物的分布特性。由于  $\text{NH}_3$  与  $\text{HCN}$  均来自挥发分的热解,  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  主要分布在气化炉内的热解区与干燥区。由于焦炭的燃烧和气化反应,  $\text{NO}$  浓度在气化炉底部达到峰值, 而后又与焦炭、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  和  $\text{CH}_4$  发生还原反应, 含量逐渐降低。与空气气化区别较大的是  $\text{N}_2\text{O}$  浓度在气化区达到峰值且出口含量大幅提高, 这主要是由于  $\text{CH}_4$  与  $\text{NO}$  的还原反应生成的  $\text{CNO}$  促进了  $\text{CNO}$ - $\text{O}_2$  反应进行以生成  $\text{N}_2\text{O}$ 。

图 11 为气化剂中存在水蒸气时上吸式气化炉内  $\text{NO}$  浓度分布与相关化学反应速率分布云图, 模拟计算工况为聚乙烯质量分数为 20%,  $ER$  为 0.3,  $S/F$  为 0.2。与空气气化结果类似,  $\text{NO}$  在炉算附近浓度最高且主要分布在气化炉底部,

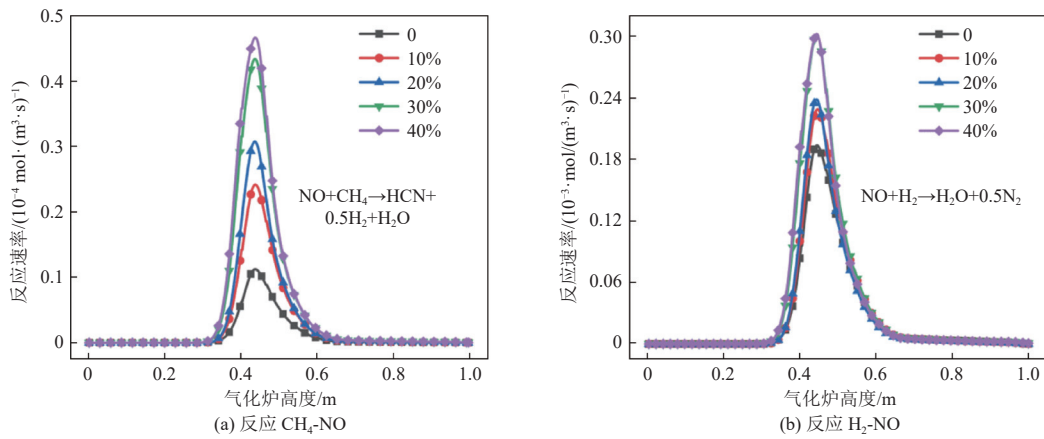


图 9 混合燃料中聚乙烯质量分数对 NO 相关反应速率的影响

Fig. 9 Impact of the mass fraction of polyethylene in the mixture fuel on the NO-related reaction rate

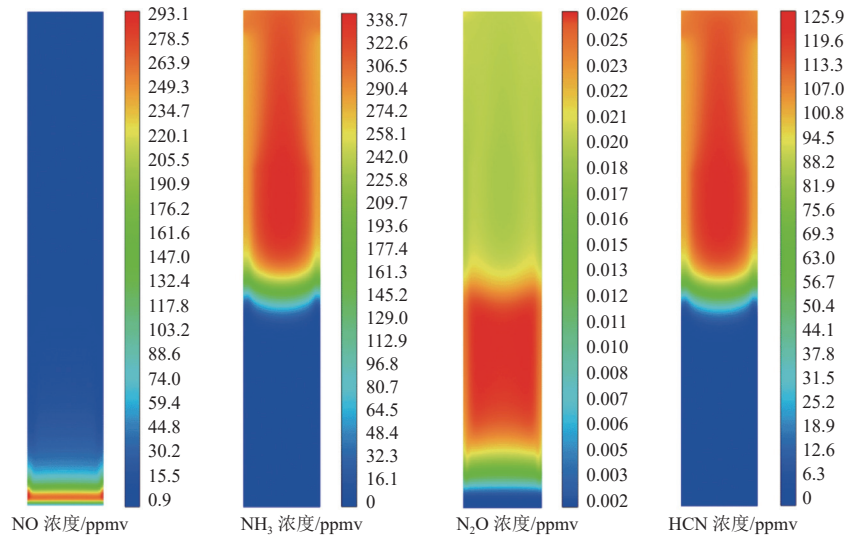


图 10  $S/F$  为 0.1 且  $ER$  为 0.3 时含氮污染物浓度在上吸式气化炉内的分布云图

Fig. 10 Distribution contour map of nitrogen-containing pollutant concentrations in an updraft gasifier at the  $S/F$  of 0.1 and the  $ER$  of 0.3

这主要是因为 NO 来自焦炭燃烧和气化反应,即 Char-O<sub>2</sub>(R12)、Char-CO<sub>2</sub>(R13)和 Char-H<sub>2</sub>O(R14)。沿着气化炉高度方向,NO 浓度逐渐下降,这主要是由于 NO 发生还原反应。与空气气化不同,在空气-水蒸气气化条件下气化炉底部 H<sub>2</sub> 与 CH<sub>4</sub> 浓度相对较高,因此 NO 还原反应主要有 Char-NO(R20)、CO-NO(R30)、CH<sub>4</sub>-NO(R31)和 H<sub>2</sub>-NO(R32),NO 浓度快速降低,相应反应速率分布如图 11 所示。

图 12 为气化剂中存在水蒸气时上吸式气化炉内 N<sub>2</sub>O 浓度分布云图与相关的反应速率分布云图。由图 12 可知,N<sub>2</sub>O 浓度沿气化炉高度先升高后下降,在气化区附近浓度最高,可达 28.40 ppbv (十亿分之一体积比,下同)。这主要是由于气化剂

中存在水蒸气时,气化炉底部的 CH<sub>4</sub> 浓度由于反应 C+2H<sub>2</sub>→CH<sub>4</sub> 的进行而升高,从而促进反应 HCN-O<sub>2</sub>(R21)和 CH<sub>4</sub>-NO(R31)生成 CNO,进而使得 CNO-NO 反应速率提高,如图 12 所示。

图 13 为上吸式气化炉内生物质与聚乙烯共气化时水蒸气与燃料比  $S/F$  对于含氮污染物浓度(NO、N<sub>2</sub>O、CNO、NH<sub>3</sub>和 HCN)的影响规律,计算中保持聚乙烯质量分数为 20%、 $ER$  为 0.3、 $S/F$  为 0~0.4。出口产气中 NH<sub>3</sub> 与 HCN 含量随  $S/F$  的增加分别由 270.60 ppmv 和 112.50 ppmv 下降为 191.40 ppmv 和 71.30 ppmv,这主要是由于水蒸气的加入提高了气体产率从而对产气产生稀释作用。NH<sub>3</sub> 浓度在  $S/F=0.1$  时达到峰值,这是因为 O<sub>2</sub> 浓度的降低和 H<sub>2</sub>O 浓度的增加降低了 NH<sub>3</sub> 相

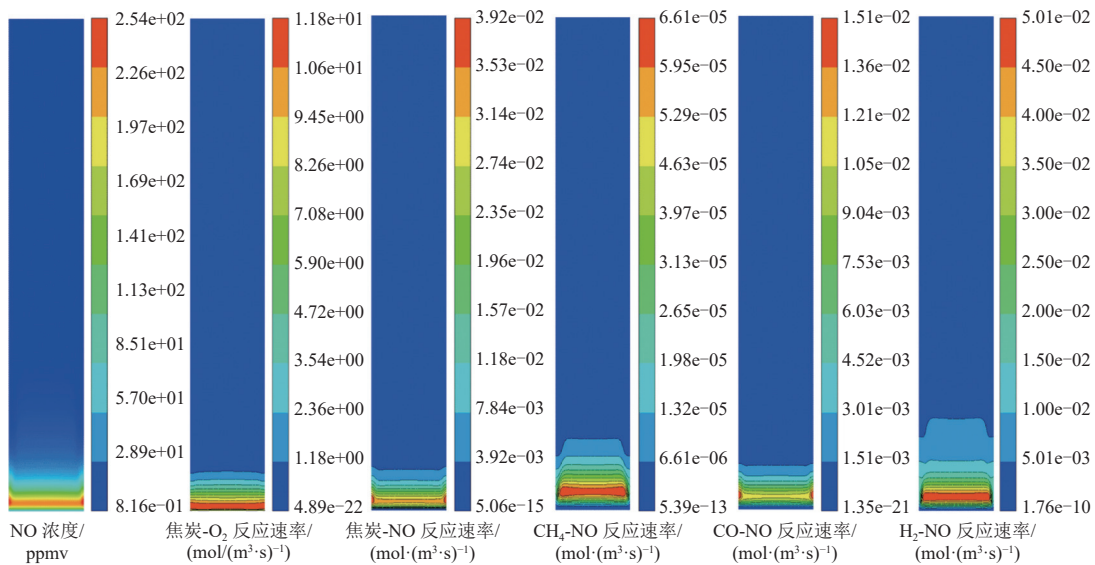


图 11  $S/F$  为 0.1 且  $ER$  为 0.3 时气化炉内 NO 浓度与相关化学反应速率分布

Fig. 11 Distribution of NO concentration and related chemical reaction rates inside the gasifier at the  $S/F$  of 0.1 and the  $ER$  of 0.3

关的氧化反应速率。NO 含量由 33.74 ppmv 先降低到 0.81 ppmv 后增长为 0.95 ppmv, 先降低是因为水蒸气含量的增加直接和间接地促进了  $H_2$  和  $CH_4$  的生成, 进而促进了 NO 还原反应  $CH_4-NO$  (R31) 和  $H_2-NO$  (R32) 的进行, 使得 NO 含量快速降低, 而后增长是由于水蒸气与焦炭气化反应的增强促进了 NO 的生成。 $N_2O$  在  $S/F$  为 0.1 时达到峰值 29.20 ppbv 而后降低为 12.50 ppbv, 其原因为 NO 浓度的降低减弱了生成  $N_2O$  的反应速率。

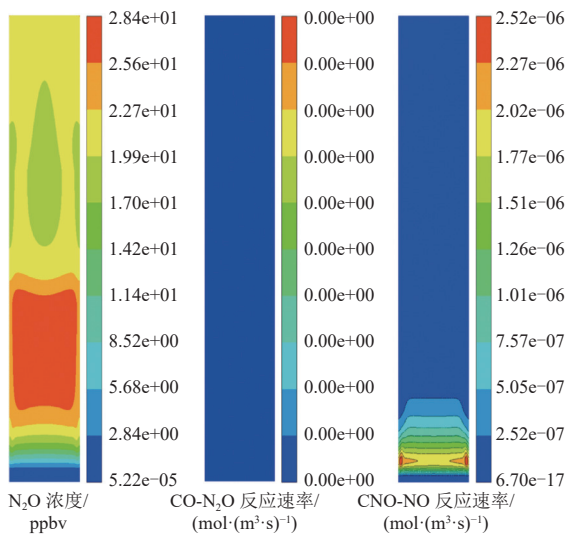


图 12  $S/F$  为 0.1 且  $ER$  为 0.3 时  $N_2O$  浓度分布与相关化学反应速率分布

Fig. 12 Distribution of  $N_2O$  concentration and related chemical reaction rates inside the gasifier at the  $S/F$  of 0.1 and the  $ER$  of 0.3

由于产气中 NO 的浓度明显高于  $N_2O$ , 增加水蒸气与燃料比会显著抑制 NO 的生成, 略微促进  $N_2O$  的产生。相比较而言, NO 含量的降低量显著大于  $N_2O$  含量的增加量, 因此增加水蒸气与燃料比仍然明显降低了总体含氮污染物的排放。

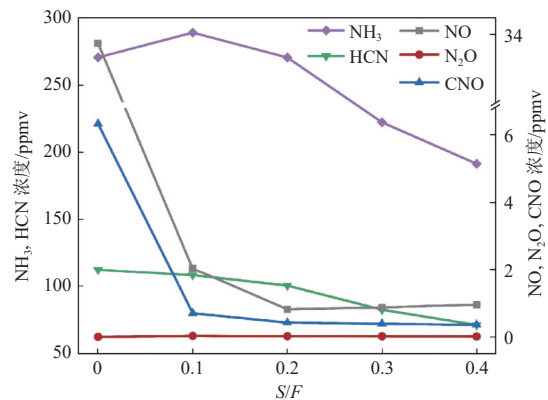


图 13 空气当量比为 0.3 时  $S/F$  对含氮污染物含量的影响

Fig. 13 Influence of  $S/F$  ratio on the concentration of nitrogen-containing pollutants at the air equivalence ratio of 0.3

### 3 结 论

本文在颗粒动力学模型和欧拉-欧拉体系构建上吸式气化炉二维数值模型基础上, 引入了适用于生物质与聚乙烯共气化过程的含氮污染物生成模型。据此模型分别获得了在以空气和以空气-水蒸气为气化剂时气化炉内含氮污染物的分布特性, 并探究了空气当量比  $ER$ 、生物质与聚乙

烯混合比和水蒸气与燃料比  $S/F$  3 个参数对生成含氮污染物的影响, 得出的主要结论如下。

(1) 在上吸式气化炉内木屑与聚乙烯共气化过程中  $\text{NH}_3$  和  $\text{HCN}$  的生成主要来自生物质挥发分的热解, 因此集中分布在气化炉的热解区与干燥区。 $\text{NO}$  的生成主要来自焦炭的燃烧与气化反应, 其含量在氧化区最高, 但沿着气化炉高度方向,  $\text{NO}$  由于与焦炭、 $\text{CO}$  和  $\text{H}_2$  等气体发生还原反应, 其浓度逐渐降低。

(2) 增加空气当量比  $ER$  促进木屑与聚乙烯在共气化产气中  $\text{NO}$  的生成, 但  $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$  含量下降。随着  $ER$  由 0.2 增加为 0.5,  $\text{NO}$  含量由 5.17 ppmv 逐渐增加为 50.10 ppmv, 这主要是由于  $\text{O}_2$  浓度的增加促进了焦炭燃烧反应和  $\text{NH}_3$  氧化反应的进行。

(3) 上吸式气化炉内木屑与聚乙烯共气化可有效降低含氮污染物的排放。随着聚乙烯含量的增加,  $\text{NH}_3$ 、 $\text{HCN}$  和  $\text{NO}$  的出口含量均明显下降, 且 3 种含氮污染物的共气化模拟值均明显低于单组分气化结果线性叠加倍, 表明木屑与聚乙烯之间的协同作用会进一步抑制含氮污染物的生成。

(4) 增加水蒸气与燃料比  $S/F$  会显著抑制  $\text{NO}$  的生成, 促进  $\text{N}_2\text{O}$  的产生。随着  $S/F$  由 0 增加到 0.4,  $\text{NO}$  含量由 33.74 ppmv 降低到 0.95 ppmv, 这是由于水蒸气加入产生的气体促进了  $\text{NO}$  还原反应的进行;  $\text{N}_2\text{O}$  在  $S/F$  为 0.1 时达到峰值 29.20 ppbv, 其原因是在气化区  $\text{CH}_4$  浓度的升高促进反应  $\text{HCN-O}_2(\text{R21})$  和  $\text{CH}_4\text{-NO}(\text{R31})$  的进行而生成更多的  $\text{CNO}$ , 进而提高  $\text{CNO-NO}$  反应速率。

#### 参考文献 (References):

- [1] SANSANIWAL S K, PAL K, ROSEN M A, et al. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, 72: 363-384.
- [2] SIKARWAR V S, ZHAO Ming, CLOUGH P, et al. An overview of advances in biomass gasification[J]. *Energy & Environmental Science*, 2016, 9(10): 2939-2977.
- [3] MISHRA S, UPADHYAY R K. Review on biomass gasification: Gasifiers, gasifying mediums, and operational parameters[J]. *Materials Science for Energy Technologies*, 2021, 4: 329-340.
- [4] YANG Tianhua, MA Jing, LI Rundong, et al. Ash melting behavior during co-gasification of biomass and polyethylene[J]. *Energy & Fuels*, 2014, 28(5): 3096-3101.
- [5] LOPEZ G, ERKIAGA A, AMUTIO M, et al. Effect of polyethylene co-feeding in the steam gasification of biomass in a conical spouted bed reactor[J]. *Fuel*, 2015, 153: 393-401.
- [6] AHMED I I, NIPATTUMMAKUL N, GUPTA A K. Characteristics of syngas from co-gasification of polyethylene and woodchips[J]. *Applied Energy*, 2011, 88(1): 165-174.
- [7] WILK V, HOFBAUER H. Co-gasification of plastics and biomass in a dual fluidized-bed steam gasifier: Possible interactions of fuels[J]. *Energy & Fuels*, 2013, 27(6): 3261-3273.
- [8] SUKUMARAN S, KONG S C. Modeling fuel  $\text{NO}_x$  formation from combustion of biomass-derived producer gas in a large-scale burner[J]. *Combustion and Flame*, 2013, 160(10): 2159-2168.
- [9] GUNGOR A. Two-dimensional biomass combustion modeling of CFB[J]. *Fuel*, 2008, 87(8-9): 1453-1468.
- [10] 刘旭. 基于 BASIC 的生物质气化与 N、S 类污染物生成的数值模拟研究 [D]. 天津: 天津大学, 2023: 49-56.
- [11] LIU Xu. BASIC: Numerical simulation study on biomass gasification and formation of nitrogen and sulfur pollutants[D]. Tianjin: Tianjin University, 2023: 49-56.
- [12] UEKI Y, TORIGOE T, ONO H, et al. Gasification characteristics of woody biomass in the packed bed reactor[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2011, 33(2): 1795-1800.
- [13] GERBER S, BEHRENDT F, OEVERMANN M. An Eulerian modeling approach of wood gasification in a bubbling fluidized bed reactor using char as bed material[J]. *Fuel*, 2010, 89(10): 2903-2917.
- [14] DING Jianmin, GIDASPOW D. A bubbling fluidization model using kinetic theory of granular flow[J]. *AIChE Journal*, 1990, 36(4): 523-538.
- [15] GUNN D J. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidised beds[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 1978, 21(4): 467-476.
- [16] 周鹭.  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  气氛下循环流化床煤燃烧数值模拟研究 [D]. 南京: 东南大学, 2011: 51.
- [17] ZHOU Wu. Numerical investigation of coal combustion in circulating fluidized beds under  $\text{O}_2/\text{CO}_2$  atmosphere[D]. Nanjing: Southeast University, 2011: 51.
- [18] MENG Fanbin, MENG Jun, ZHANG Dalei. Influence of higher equivalence ratio on the biomass oxygen gasification in a pilot scale fixed bed gasifier[J]. 2018, 10(5): 053101.
- [19] SINGH R I, BRINK A, HUPA M. CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2013, 52(2): 585-614.
- [20] LOPEZ G, ARTETXE M, AMUTIO M, et al. Recent advances in the gasification of waste plastics. A critical overview[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 82: 576-596.
- [21] WU C H, CHANG C Y, JWO LUEN HOR, et al. On the thermal treatment of plastic mixtures of MSW: Pyrolysis



- kinetics[J]. *Waste Management*, 1993, 13(3): 221-235.
- [20] SNIDER D M, CLARK S M, O'ROURKE P J. Eulerian-Lagrangian method for three-dimensional thermal reacting flow with application to coal gasifiers[J]. *Chemical Engineering Science*, 2011, 66(6): 1285-1295.
- [21] XIE Jun, ZHONG Wenqi, SHAO Yingjuan, et al. Simulation of combustion of municipal solid waste and coal in an industrial-scale circulating fluidized bed boiler[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(12): 14248-14261.
- [22] SOUZA SANTOS M L. Solid fuels combustion and gasification: Modeling, simulation, and equipment operations[M]. Boca Raton: CRC Press, 2004: 166-183.
- [23] LU Ding, YOSHIKAWA K, ISMAIL T M, et al. Assessment of the carbonized woody briquette gasification in an updraft fixed bed gasifier using the Euler-Euler model[J]. *Applied Energy*, 2018, 220: 70-86.
- [24] WANG Xiaofang, JIN Baosheng, ZHONG Wenqi. Three-dimensional simulation of fluidized bed coal gasification[J]. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 2009, 48(2): 695-705.
- [25] HASELI Y, VAN OIJEN J A, DE GOEY L P H. A detailed one-dimensional model of combustion of a woody biomass particle[J]. *Bioresource Technology*, 2011, 102( 20) : 9772-9782.
- [26] RAJAN R R, WEN C Y. A comprehensive model for fluidized bed coal combustors[J]. *AIChE Journal*, 1980, 26(4): 642-655.
- [27] ZHOU W, ZHAO C S, DUAN L B, et al. Two-dimensional computational fluid dynamics simulation of coal combustion in a circulating fluidized bed combustor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2011, 166(1): 306-314.
- [28] XIE Jun, ZHONG Wenqi, SHAO Yingjuan, et al. Simulation of co-gasification of coal and wood in a dual fluidized bed system[J]. *Advanced Powder Technology*, 2021, 32(1): 52-71.
- [29] DESROCHES DUCARNE E, DOLIGNIER J C, MARTY E, et al. Modelling of gaseous pollutants emissions in circulating fluidized bed combustion of municipal refuse[J]. *Fuel*, 1998, 77(13): 1399-1410.
- [30] LIU Hao, GIBBS B M. Modelling of NO and N<sub>2</sub>O emissions from biomass-fired circulating fluidized bed combustors[J]. *Fuel*, 2002, 81(3): 271-280.
- [31] JOHNSON J E. Formation and reduction of nitrogen oxides in fluidized-bed combustion[J]. *Fuel*, 1994, 73(9): 1398-1415.
- [32] AARNA I, SUUBERG E M. A review of the kinetics of the nitric oxide-carbon reaction[J]. *Fuel*, 1997, 76( 6) : 475-491.