

宋新南, 徐惠斌, 房仁军, 等. 2009 基于 Aspen Plus 的生物质燃烧 NO_x 生成模拟 [J]. 环境科学学报, 29(8): 1696–1700
Song X N, Xu H B, Fang R J *et al*. 2009. Simulation of the NO_x emissions during biomass combustion based on Aspen Plus [J]. Acta Scientiae Circumstantiae 29(8): 1696–1700

基于 Aspen Plus 的生物质燃烧 NO_x 生成模拟

宋新南^{*}, 徐惠斌, 房仁军, 王惠桐, 顾加强

江苏大学能源与动力工程学院, 镇江 212013
收稿日期: 2008-11-10 修回日期: 2009-04-09 录用日期: 2009-06-10

摘要: 利用 Aspen Plus 软件平台建立了生物质燃烧模型, 对燃烧中 NO_x 的生成进行了模拟计算, 计算结果与已有文献的试验结果较好地相符. 在此基础上, 研究了燃烧温度和过量空气系数对生物质燃烧 NO_x 生成的影响规律. 结果表明, 生物质燃烧过程中 NO_x 的生成量随温度和过量空气系数的增长而快速增长; 应用 Aspen Plus 模拟生物质燃烧具有一定的可行性, 而且其模型参数设置较为灵活, 能够对多种生物质的燃烧进行热力学分析, 可为生物质清洁燃烧技术提供有益参考.
关键词: 生物质; 燃烧; NO_x; Aspen Plus 模拟

文章编号: 0253-2468(2009)08-1696-05 中图分类号: X705 文献标识码: A

Simulation of the NO_x emissions during biomass combustion based on Aspen Plus

SONG Xinan^{*}, XU Huibin, FANG Renjun, WANG Huitong, GU Jiaqiang
School of Energy and Power Engineering of Jiangsu University, Zhenjiang 212013

Received 10 November 2008; received in revised form 9 April 2009; accepted 10 June 2009

Abstract A combustion model of biomass was established based on the software Aspen Plus. The NO_x generation from biomass was simulated by this model and the results show good agreement with the experimental data available in the literature. The amount of NO_x produced from biomass combustion increased rapidly with an increase of temperature and air ratio. The simulation approach based on Aspen Plus is flexible and proved to be effective in simulating biomass combustion. Also, by using the flexibility of model parameters, Aspen Plus facilitates the thermodynamic analysis of a wide variety of biomass types. The simulation results can offer some useful references for biomass clean burning technology.
Keywords biomass combustion; NO_x; Aspen Plus simulation

1 引言 (Introduction)

生物质是一种资源极其丰富的可再生能源, 而我国生物质能源又较为丰富. 据统计, 我国年产农作物秸秆 6.5×10^8 t, 预计到 2010 年将达到 7.26×10^8 t, 相当于 3.5×10^8 t 标准煤 (张立权, 2007). 生物质工业化直接燃烧是生物质能高效利用的重要途径. 但是几乎所有的植物秸秆中均含有氮, 大部分氮含量在 0.5% ~ 1.5% 之间, 部分植物秸秆的氮含量更高, 而且这部分氮大多以蛋白质的形式存在, 不易脱除, 在燃烧利用过程中会以各种形式释放出来, 部分进一步转化为 NO_x, 进而造成污染 (吕雪松

等, 2004). 为了使生物质燃料更好地实现工业化利用, 对其燃烧污染物进行研究十分必要, 然而由于生物质种类繁多、成分复杂、实验成本高和周期长等特点, 给研究工作带来不便.
Aspen Plus 作为流程模拟软件, 近年来, 已在煤的燃烧、气化和生物质气化领域得到了广泛的应用, 同时也得到了许多有益的模拟结果, 而将其用于模拟生物质燃烧的报道尚不多见. 鉴于 Aspen Plus 在生物质能利用研究中的优势, 本文采用其对生物质燃烧过程进行模拟计算. 建立了以玉米秸秆的热解产物为主的裂解收率模型; 同时, 采用 Gibbs 最小自由能热力学分析方法, 在质量平衡、反应平

基金项目: 江苏省自然科学基金 (No. BK2008234)
Supported by the Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK2008234)
作者简介: 宋新南 (1957—), 男, 教授, E-mail: eksen@ujs.edu.cn * 通讯作者 (责任作者)
Biography: SONG Xinan (1957—), male professor, E-mail: eksen@ujs.edu.cn * Corresponding author

衡以及能量平衡的基础上研究了玉米秸秆的燃烧过程. 建模方法和计算结果能够为生物质的规模化工业化清洁燃烧利用提供有益参考.

2 材料与方法 (Materials and methods)

2.1 材料

生物质选用玉米秸秆, 其工业分析和元素分析结果如表 1 所示 (张磊等, 2007).

表 1 玉米秸秆的工业分析和元素分析
Table 1 Ultimate and proximate analysis of corn straw

M_{ar}	V_{ar}	FC_{ar}	A_{ar}	C_{ar}	H_{ar}	O_{ar}	N_{ar}	S_{ar}
8.27%	66.55%	19.82%	5.36%	40.68%	6.01%	37.43%	1.44%	0.79%

2.2 模型建立

为了更简便地应用该软件描述生物质的燃烧过程, 给出以下假设: ① 燃烧炉处于稳定运行状态, 所有参数不随时间发生变化; ② 生物质燃烧时, 先热解释放出挥发份并产生焦炭, 再燃烧; ③ 热解后的产物在炉内燃烧时反应温度唯一, 即所有反应的反应温度相同; ④ 燃烧过程中燃料和氧分布均匀; ⑤ 生物质热解、燃烧反应完全; ⑥ 整个模拟过程中没有压力损失; ⑦ 生物质燃料中的氮均转化为 HCN、NH₃ 和 NO; ⑧ 燃烧速度很快, 只受化学反应速度控制, 能够达到理想的化学平衡; ⑨ 生物质中的灰分为惰性物质, 在燃烧中不参与反应.

2.2.1 构建燃烧流程 燃烧模拟流程如图 1 所示. 其过程主要包含裂解反应模块、燃烧反应模块和换热模块. 裂解反应模块使用收率反应器, 燃烧反应模块使用平衡反应器 (Gibbs 自由能最小).

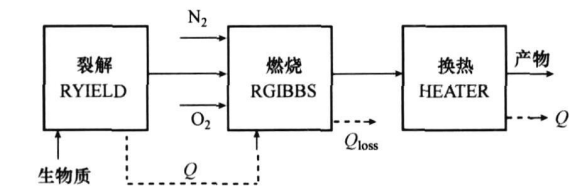


图 1 Aspen 生物质燃烧流程

Fig. 1 Aspen flow sheet for biomass combustion

2.2.2 裂解模块 模型中的生物质定义为非常规组分, 通过输入工业分析和元素分析数据来模拟生物质物流. 由于 Aspen Plus 处理非常规物质的复杂性, 一般方法是使用 RYIELD 模块将煤、生物质分解为具有相同质量和发热量的由碳、氢等纯净元素和其他化合物、灰等组成的常规物流混合物. 其中, 灰被处理为具有特定物性的纯元素, 然后再通到平衡反应器中进行计算 (张斌等, 2003). 但通常这与实际的反应过程相差较大. 为了更加真实反映生物质

燃烧过程的实际情况, 本文以已有文献的研究结果为基础 (Stubenberger et al., 2008; Sjaak et al., 2008; Jimenez et al., 2008; 刘荣厚等, 2006; 张军等, 2005; 刘豪等, 2002), 建立了以典型生物质快速热解产物为主的生物质裂解收率模型, 包括各裂解产物和各产物占总产物的质量分数.

裂解产物定为: O₂, H₂, H₂O, C, CO, CO₂, CH₄, C₃H₆ (环丙烷), CH₃OH, C₃H₆O (丙酮), C₄H₈ (丁烯), C₂H₄O (乙醛), C₈H₈O₂ (苯甲酸甲酯), HCN, NH₃, NO, S 和灰.

生物质燃烧过程中, 燃料 N 的释出主要在挥发分燃烧阶段和焦炭燃烧阶段, 而这两个阶段 N 析出的形式有所不同. 生物质挥发分燃烧阶段 N 析出的主要方式为 HCN 和 NH₃; 而焦炭燃烧阶段 N 的析出主要是 NO (Stubenberger et al., 2008; Sjaak et al., 2008). 本文在模型中予以区别对待, 根据选取的主要产物, 设定生物质燃料 N 全部转化为挥发分 N 和焦炭 N, 而挥发分 N 转化形式为 HCN 和 NH₃, 焦炭 N 转化形式为 NO.

综合有关生物质燃烧过程中 N 在挥发分燃烧阶段和焦炭燃烧阶段析出量的研究结果 (刘豪等, 2002; Jimenez et al., 2008), 在模拟中分别设定挥发分 N 与焦炭 N 的摩尔比为 3:2 和 4:1 的两种情况进行研究, 发现模拟结果在数值上的变化很小, 模型最后设定的挥发分 N 与焦炭 N 的摩尔比为 3:2.

挥发分 N 在燃烧中的转化形式为 HCN 和 NH₃, 而 HCN 和 NH₃ 的生成量受热解温度、氮的存在形态及氮氧比等诸多因素的影响. 为了简化计算, 根据已有的实验研究 (Stubenberger et al., 2008), 将 NH₃ 和 HCN 的摩尔比选取为 19:1, 从而确定裂解收率模型中 3 种 NO_x 前驱体的摩尔比为 $n(\text{NO}):n(\text{NH}_3):n(\text{HCN}) = 40:57:3$.

根据对生物质燃烧和生物质快速热解过程中生成物的实验研究结果 (张军等, 2005), 确定收率

模型中 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_3H_6 (环丙烷)、 CH_3OH 、 $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (丙酮)、 C_4H_8 (丁烯)、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ (乙醛) 和 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_2$ (苯甲酸甲酯) 按质量收率分别定为 30.629%、5.922%、12.309%、3.314%、5.272%、6.456%、2.684%、3.435% 和 1.643%。采用自定义的 Fortran 模块根据玉米秸秆的工业和元素分析数据控制其余各产物的收率, 从而完成裂解模块的设置。

生物质在不同的热解温度下, 其典型产物的收率会略有不同, 但变化并不明显(刘荣厚等, 2006)。研究中亦对分解模块进行调整, 采用不同的分解产物收率, 发现 NO_x 的产量几乎没有变化, 故可认为在不同燃烧温度下分解模型均是稳定不变的。

2.2.3 燃烧模块 燃烧模块选用的平衡反应器是基于 Gibbs 自由能最小原理。在给定的压力、温度和系统组成条件下, 当系统的 Gibbs 自由能最小时, 化学反应处于热力平衡状态, 此时系统有热力稳定的化学组分和相组成(李英杰等, 2007)。生物质燃烧过程中存在复杂的组分变化和相变, 适合采用 RGIBBS 模块进行模拟, 使用该模块的内建计算模型可以得出较为精确的结果。在该模块中的产物设定为 O_2 、 H_2 、 H_2O 、 C 、 CO 、 CO_2 、 N_2 、 HCN 、 NH_3 、 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 S 、 H_2S 、 SO_2 、 SO_3 及灰。

2.2.4 物性方法 Aspen Plus 建模中, 选择接近的物性方法是决定模拟结果精确度的关键步骤。对于用于发电的燃料系统, Aspen 推荐的是 RKS-BM 和 PR-BM 两种物性方法。本模拟中, 两种物性方法的计算结果没有明显差别, 文中选用 PR-BM 模型。

2.2.5 模型的其他参数 模拟中 α 表示过量空气系数, 通过计算不同燃烧温度 T 和不同过量空气系数 α 对生物质燃烧产物的影响。文中采用体积浓度和质量流量来表征烟气中的 NO_x 产量。

计算工况: 燃烧气氛为空气 (O_2 和 N_2 摩尔比为 21:79), 玉米秸秆流量为 $1\text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}$, 粒径为 $200\mu\text{m}$, 系统压力为 101.325 kPa T 为 $750\sim 1150^\circ\text{C}$, α 为 $0.9\sim 1.6$ 出口物流温度设定为 130°C 。

2.3 数据处理

数据处理均使用 Origin7.0 软件进行。

3 结果 (Results)

3.1 模型的可靠性验证

模型建立后, 首先对其进行了可靠性验证。张磊等(2007)研究了温度为 750 、 800 、 850 和 900°C , α

为 1.0 、 1.2 和 1.4 时, 玉米秆在流化床上燃烧时的 NO_x 排放特性。将 $\alpha = 1.4$ 时的计算结果 (calculated 1) 与其实验结果 (measured) 进行对比 (图 2), 从图 2 可以看出, 模拟结果在趋势上与试验结果较好地相符, 但燃烧温度越低, 模拟与试验出现的差距越大。这主要是因为实际流化床燃烧过程中, 温度和过量空气系数并不均一稳定, 与模型的假设 (3) 和 (4) 不符, 而局部高温、局部富氧都会导致 NO_x 的剧增。当燃烧平均温度较低时, 燃烧火焰高温区温度远高于炉内均温, 从而使实际流化床燃烧 NO_x 生成量在低温阶段与模拟结果有较大误差。

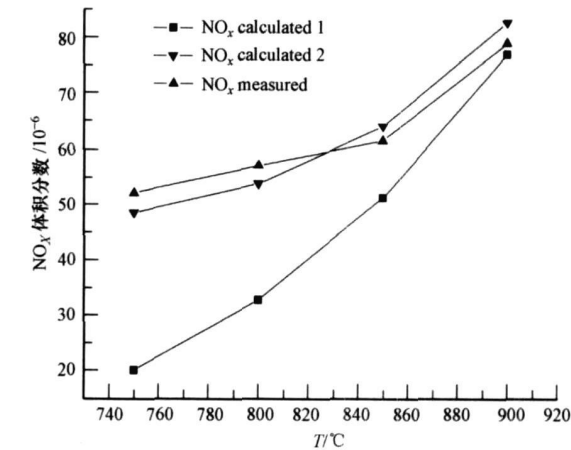


图 2 模拟结果与实验结果对比
Fig. 2 Comparison of experimental data and model calculated results

为此对模型进行修正, 考虑到燃烧中氧和燃料分布的复杂性, 研究中只对燃烧温度进行了修正, 即只修正假设条件 (3), 并建立了如图 3 所示的流化床燃烧简易模型。具体说明如下: 生物质裂解产物分流为两股物流, 一股进入低温燃烧模块, 一股进入高温燃烧模块, 分流质量比例受炉内温度分布控制。据张磊等(2006)对试验的温度场研究结果, 为简化模型将高温物流与低温分流比例设定为 1:2。

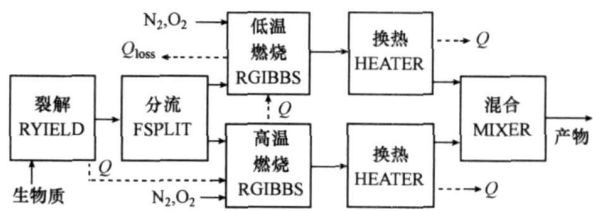


图 3 Aspen 生物质流化床燃烧流程
Fig. 3 Aspen flow sheet for biomass combustion in a fluidized bed reactor

反应产物经换热降温到 130℃后混合得到最终燃烧产物. 高温燃烧模块温度由火焰温度等因素控制, 温度变化并不明显. 据王大伟等 (2008)对玉米秸秆燃烧试验的结果, 燃烧高温区平均温度约为 975℃; 在本模型中, 参考其试验结果, 高温燃烧模块温度设定为 975℃. 低温燃烧模块温度由总燃烧均温 (750 800 850 900℃) 与高温燃烧模块温度决定, 分别为 637.5 712.5 787.5 862.5℃ 4个工况.

流化床燃烧简易模型在 α= 1.4时的计算结果如图 2中的 calculated 2所示. 从图 2可知, 本文基于原理想模型基础上建立的流化床燃烧简易模型能够较好地模拟生物质流化床实际燃烧 NO_x 生成情况, 从而亦可证明生物质燃烧模型是合理的.

模型 2计算结果与实验结果存在一定误差, 主要有以下原因: 1)实际生物质燃烧过程中物料浓度、氧气浓度和燃烧温度的分布情况远比本简易模型复杂的多. 2)实际生物质燃烧过程是气固非均相反应, 两相之间的总反应速度不仅受化学反应速度控制, 而且还与气相向固相表面的分子扩散速度有关, 且随温度的升高, 扩散作用的影响逐渐加大, 使得实际的反应并不能达到理想的化学平衡.

3.2 温度对 NO_x 生成的影响

由图 4可知, 当过量空气系数 α= 1.0时, NO_x 的排放量随温度的变化并不显著; 当过量空气系数 α> 1时, NO_x 的生成量将随温度的增长迅速增长.

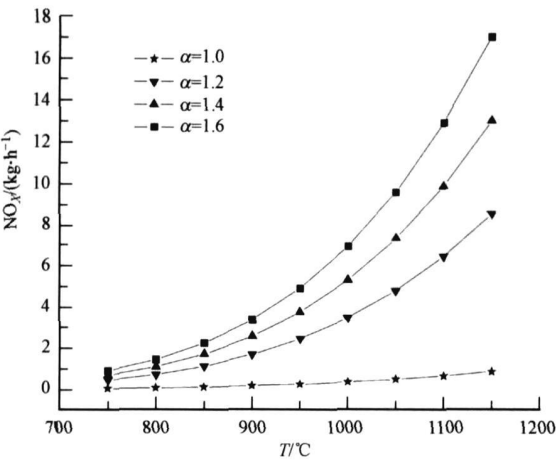


图 4 各 α 条件下温度与 NO_x 生成量关系曲线
Fig. 4 Effect of temperature on NO_x production at different air ratios

生物质燃烧 NO_x 主要是由燃料中的 N 元素氧化产生的, 而当燃烧温度低于 1300℃时, 几乎所有的 NO_x 均是燃料型 NO_x (Sjaak *et al.*, 2008). 故在本

研究中可认为所有燃烧 NO_x 均来源于生物质中 N 元素的氧化. 定义 NO_x 转化率如下:

$$N_{\text{conv}} = \frac{n_{\text{NO}_x}}{n_{\text{biomass}}} = \frac{n_{\text{NO}} + n_{\text{NO}_2}}{n_{\text{biomass}}} \\ = \frac{m_{\text{NO}} M_{\text{NO}} + m_{\text{NO}_2} M_{\text{NO}_2}}{m_{\text{biomass}} \times N_{\text{ar}} M_{\text{N}}} \quad (1)$$

式中, N_{conv} 为 NO_x 转化率; n_{NO_x} 为所有燃烧 NO_x 中 N 的物质的量 (mol); n_{biomass} 为生物质燃料中所含 N 的物质的量 (mol); m_{NO} 、 m_{NO_2} 、 m_{biomass} 分别为 NO、NO₂、生物质的质量; M_{NO} 、 M_{NO_2} 、 M_{N} 分别为 NO、NO₂、N 的摩尔质量; N_{ar} 为生物质燃料的 N 元素含量.

计算发现, NO_x 的生成对温度的变化较为敏感, 随温度的升高, 燃料 N 向 NO_x 的转化率增大, 而转化为 N₂ 的比例减小. 在 α= 1.2 时, 当 $T = 900^\circ\text{C}$, $N_{\text{conv}} = 1.51\%$; 当 $T = 1150^\circ\text{C}$, $N_{\text{conv}} = 7.65\%$.

3.3 过量空气系数对 NO_x 生成的影响

由图 5可知, 当 $T = 800^\circ\text{C}$ 时, NO_x 的生成受过量空气系数的影响不是很明显; 随着温度的升高, NO_x 的生成量受过量空气系数的影响越来越明显. 在给定温度下, 过量空气系数变化对 NO_x 生成量影响最为显著的阶段为 $1.0 < \alpha < 1.1$, 此后随 α 的增长, N_{conv} 增长幅度呈越小趋势. 取 $T = 1000^\circ\text{C}$, 当 α 由 1.0 增长到 1.1 时, N_{conv} 由 0.31% 增加到 2.12%, 增长了 1.81%; 而当 α 由 1.1 增长到 1.2 时, N_{conv} 由 2.12% 增加到 3.12%, 只增长了 1%. 当 α< 1 时, 在模拟选定的温度区间, NO_x 的排放量均较低.

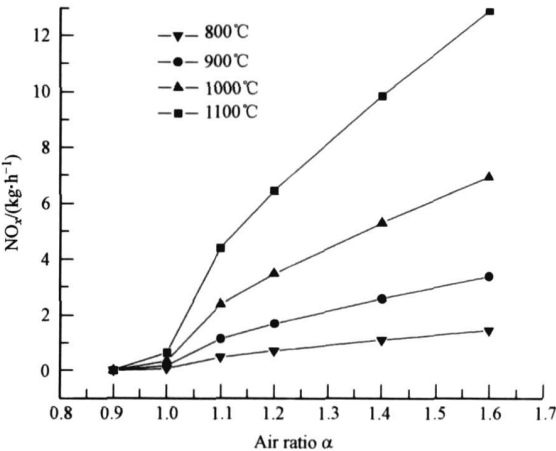


图 5 不同温度下 NO_x 生成量随 α 变化
Fig. 5 Effect of air ratio on NO_x production at different temperatures

4 结论 (Conclusions)

1) 温度和过量空气系数对生物质燃烧过程中 NO_x 的生成有着显著影响, NO_x 的生成量随温度和过量空气系数的增长快速增长。

2) Aspen Plus 可以较好的模拟生物质燃烧过程, 建立的燃烧模型能够对生物质燃烧产物分布进行比较准确的预测。利用 Aspen Plus 模型设置的灵活性, 能够对不同种类的生物质燃烧进行热力学分析, 可为生物质清洁燃烧技术提供有益参考。

责任作者简介: 宋新南 (1957—), 男, 教授, 高级工程师, 主要从事能源, 燃烧, 环境技术教学科研工作, E-mail: eksen@ujs.edu.cn

参考文献 (References):

- Jin nez S, Remacha P, Ballesteros J C, *et al* 2008. Kinetics of devolatilization and oxidation of a pulverized biomass in an entrained flow reactor under realistic combustion conditions [J]. *Combustion and Flame* 152: 588—603
- 李英杰, 赵长遂, 段伦博. 2007. O_2/CO_2 气氛下煤燃烧产物的热力学分析 [J]. *热能动力工程*, 22(3): 332—335
- Li Y J, Zhao C S, Duan L B. 2007. A thermodynamic analysis of coal combustion products in O_2/CO_2 atmosphere [J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy & Power* 22(3): 332—335 (in Chinese)
- 刘豪, 邱建荣, 吴昊, 等. 2002. 生物质和煤混合燃烧污染物排放特性研究 [J]. *环境科学学报*, 22(4): 484—488
- Liu H, Qiu J R, Wu H, *et al* 2002. Study on the pollutant emission characteristics of co-firing biomass and coal [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae* 22(4): 484—488 (in Chinese)
- 刘荣厚, 王华. 2006. 生物质快速热裂解反应温度对生物油产率及特性的影响 [J]. *农业工程学报*, 22(6): 138—143
- Liu R H, Wang H. 2006. Effects of temperature of biomass fast pyrolysis on yield and properties of bio-oil [J]. *Transactions of the CSAE*, 22(6): 138—143 (in Chinese)
- 吕雪松, 杨昌炎, 姚建中, 等. 2004. 生物质热解过程中含氮污染物前驱体的转化规律 [A]. 2004 年中国生物质能技术与可持续发展研讨会. 洛阳: 174—181
- Lu X S, Yang C Y, Yao J Z, *et al* 2004. Conversion of nitrogen pollutant precursors in biomass pyrolysis [A]. *China biomass energy technology*

- and sustainable development seminar 2004. Luo Yang: 174—181 (in Chinese)
- 王大伟, 李争起, 赵伟, 等. 2008. 空气截面流率对玉米秸秆层燃及 NO_x 生成的影响 [J]. *太阳能学报*, 29(4): 487—492
- Wang D W, Li Z Q, Zhao W, *et al* 2008. Effect of primary mass flow on laminar combustion of the corn straw and NO_x emission [J]. *Acta Energiae Solaris Sinica* 29(4): 487—492
- Pemhart W, Kouprianov V I. 2004. Emission performance and combustion efficiency of a conical fluidized-bed combustor firing various biomass fuels [J]. *Bioresource Technology* 92: 83—91
- 田宜水, 姚向君 (译). 2008. 生物质燃烧与混合燃烧技术手册 [M]. 北京: 化学工业出版社, 153—154
- Sjaak V L, Jaap K. 2008. Handbook of Biomass Combustion and Co-Firing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 153—154 (in Chinese)
- Stubenberger G, Scharler R, Zahirovic S, *et al* 2008. Experimental investigation of nitrogen species release from different solid biomass fuels as a basis for release models [J]. *Fuel* 87: 793—806
- 张斌, 李政, 江宁, 等. 2003. 基于 Aspen Plus 建立喷流床煤气化炉模型 [J]. *化工学报*, 54(8): 1179—1182
- Zhang B, Li Z, Jiang N, *et al* 2003. Modeling of entrained bed coal gasifiers with ASPEN PLUS [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering* 54(8): 1179—1182 (in Chinese)
- 张军, 范志林, 林晓芬, 等. 2005. 生物质快速热解过程中产物的在线测定 [J]. *东南大学学报*, 35(1): 16—19
- Zhang J, Fan Z L, Lin X F, *et al* 2005. Online measurement of products during fast pyrolysis of biomass [J]. *Journal of southeast university*, 35(1): 16—19 (in Chinese)
- 张磊, 张世红, 王贤华. 2007. 生物质与煤流化床混烧的 NO_x 排放规律研究 [J]. *电站系统工程*, 23(1): 27—28
- Zhang L, Zhang S H, Wang X H. 2007. Study on Emission of NO_x by Co-firing of Biomass and Coal in Fluidized Bed Boiler [J]. *Power System Engineering* 23(1): 27—28 (in Chinese)
- 张磊. 2006. 农作物秸秆与煤流化床混烧的 NO_x 生成和排放研究 [D]. 武汉: 华中科技大学, 39—47
- Zhang L. 2006. The formation and emission mechanisms of NO_x in agriculture straws & coal co-firing fluidized-bed combustor [D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 39—47
- 张立权. 2007. 浅析秸秆直接燃烧发电技术的应用前景 [J]. *电站系统工程*, 23(3): 69
- Zhang L Q. 2007. Application Prospect of Stalk-fired Power Generation Technology [J]. *Power System Engineering* 23(3): 69 (in Chinese)