

文章编号:1007-6735(2011)05-0059-06

CuO/Al₂O₃ 作为载氧剂的流化床 化学链燃烧数值模拟

李 俊, 郭雪岩

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 以欧拉-欧拉双流体模型和气固非均相化学反应动力学为基础,嵌入了气固化学反应速率方程和反应内热源项的UDF(自定义函数)程序,对化学链燃烧燃料反应器——鼓泡流化床内气固两相流动及化学反应过程进行了数值模拟,并分析了甲烷进气速度对床内气固两相流动、传热及化学反应速率的影响.结果表明:随着甲烷进气速度增加,床内气固混合更加剧烈,气泡的产生、碰撞和破碎使得气固分布不均,流化质量下降,导致反应器内化学反应速率以及温度分布不均,床内局部存在的高温区域将使颗粒温度过高而烧结,降低了甲烷燃烧效率.

关键词: 化学链燃烧; 鼓泡流化床; 气固非均相化学反应; 数值模拟

中图分类号: TQ 051.13 **文献标志码:** A

Numerical Simulation of Fluidized Bed Chemical Looping Combustion Using CuO/Al₂O₃ as Oxygen Carrier

LI Jun, GUO Xue-yan

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: Based on the Eulerian-Eulerian bi-fluid model and the kinetic model of the gas-solid heterogeneous chemical reactions, by adding the UDF (user defined function) code into Fluent 6.3 flow solver to integrate the chemical reaction mechanism and heat source term, the gas-solid flow processes and chemical reactions of the chemical looping combustion in the fuel reactor—the spouted fluidized bed were modeled. The influences of methane gas inlet velocities on gas-solid flow feature, heat transfer and chemical reaction rates were analyzed. With an increasing methane inlet velocity, the gas and solids are found to be mixed more intensely and the uneven distribution of gas-solid, lower quality of fluidization, and non-uniform chemical reaction rates and temperature will take place due to the formation, collision and burst of the bubbles. It is also found that there are some spots of higher temperature in local regions, which may lead to particles agglomeration and lower efficiencies of methane combustion.

Key words: chemical looping combustion; spouted fluidized bed; gas-solid heterogeneous chemical reaction; numerical simulation

收稿日期: 2010-07-23

基金项目: 上海市重点学科建设资助项目(J50501)

作者简介: 李 俊(1984-),男,硕士研究生.研究方向:CFD数值模拟. E-mail: cfdlijun@126.com

郭雪岩(联系人),男,副教授.研究方向:计算流体力学. E-mail: xyguo@usst.edu.cn

化学链燃烧(chemical looping combustion, CLC)是一种新的燃烧技术,由于具有燃烧效率高、彻底消除 NO_x 排放、以及 CO_2 内分离不消耗额外能量的特点而受到了广泛的关注. 化学链燃烧技术的研究与应用对于 CO_2 的减排和燃料的高效燃烧具有重要的意义^[1]. 目前,关于化学链燃烧反应器的数值模拟的相关文献很少,文献[2]运用 Fluent 软件对燃料反应器内非金属载氧剂硫酸钙与氢气的还原反应进行了数值模拟;文献[3]提出了基于 CFD 多相流的气固流动与化学反应动力学模型,并运用 MFIX 程序模拟了流化床内甲烷与镍基一膨润土载氧剂还原反应的过程. 然而这些文献模拟时仅考虑的是等温过程,而且其计算模型均没有得到实验验证. 因此,文献[4]提出了化学链燃烧燃料反应器内金属载氧剂与甲烷进行还原反应的流体力学与化学反应动力学模型,此模型与实验数据有较好的一致性. 笔者基于 Linux 操作系统的联想深腾 1800 并行计算平台,运用 CFD 软件 Fluent 6.3,对化学链燃烧鼓泡流化床反应器内甲烷与 $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 载氧剂的还原反应进行了数值模拟. 模拟结果与文献中的实验数据有较好的一致性. 本文也进一步对比分析了甲烷进口速度对流化床内气固流动、传热及甲烷燃烧效率的影响.

1 流动控制方程与化学反应机理

1.1 气固流动控制方程^[5]

连续性方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g) + \nabla(\epsilon_g \rho_g v_g) = S_{gs} \quad (1)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_s \rho_s) + \nabla(\epsilon_s \rho_s v_s) = S_{sg} \quad (2)$$

式中,下标 g, s 分别为气相和颗粒相; ρ, ϵ, v 分别为密度、体积份额和瞬时速度. 当气固之间存在非均相反应时,两相间存在质量、动量及能量的交换,等式右边的 S 项代表质量源项,且有 $S_{sg} = S_{gs}$.

动量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g v_g) + \nabla(\epsilon_g \rho_g v_g v_g) = -\epsilon_g \nabla p_g + \epsilon_g \rho_g g - \beta(v_g - v_s) + \nabla \tau_g + S_{gs} v_g \quad (3)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_s \rho_s v_s) + \nabla(\epsilon_s \rho_s v_s v_s) = -\epsilon_s \nabla p_s + \epsilon_s \rho_s g + \beta(v_g - v_s) + \nabla \tau_s + S_{sg} v_s \quad (4)$$

式中, g 为重力加速度; β 为气固相间动量交换系

数; p 为压力; $S_{gs} v_g, S_{sg} v_s$ 分别为气固相间的动量传递量. τ_g, τ_s 分别为气固相间的应力张量.

能量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_g \rho_g H_g) + \nabla(\epsilon_g \rho_g v_g H_g) = \nabla(\lambda_g \nabla T_g) + h_{gs}(T_g - T_s) + S_{gs} H_s \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t}(\epsilon_s \rho_s H_s) + \nabla(\epsilon_s \rho_s v_s H_s) = \nabla(\lambda_s \nabla T_s) + h_{gs}(T_s - T_g) + S_{sg} H_s \quad (6)$$

式中, H, λ, h 分别为总焓、混合物导热系数及气固相间热交换系数; $S_{gs} H_s, S_{sg} H_s$ 为燃料反应器内气固非均相反应产生的内热源项.

组分输运方程

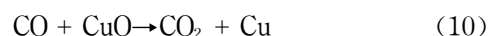
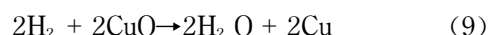
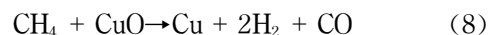
本模型中,气相组分包括 CH_4 、 CO 、 H_2 、 CO_2 和 H_2O ,根据第 i 种物质的对流扩散方程预估每种物质的质量分数,守恒方程表示为

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_g Y_{gi}) + \nabla(\rho_g Y_{gi} v_g) = -\nabla J_{gi} + R_i + R_{he} \quad (7)$$

式中, $J_{g,i}$ 为气相组分 i 的扩散通量,由浓度梯度产生; R_i 为化学反应的净反应速率; R_{he} 为由非均相反应产生的反应速率.

1.2 化学反应机理

假设燃料反应器内 CH_4 与 CuO 发生的还原反应分两步进行,首先 CH_4 与 CuO 反应生成 H_2 和 CO ,之后 H_2 、 CO 分别与 CuO 立即反应生成 CO_2 、 H_2O 和 Cu ,反应方程表示为^[4]



式(8)为吸热反应,其热量为 $\Delta H_{r,1} = 120.44 \text{ kJ/mol}$. 式(9)为放热反应,其热量为 $\Delta H_{r,2} = -171.58 \text{ kJ/mol}$,式(10)为放热反应,其热量为 $\Delta H_{r,3} = -126.90 \text{ kJ/mol}$.

文献[4]提出了化学链燃烧燃料反应器内金属氧化物与燃料气体进行还原反应的化学动力学模型——收缩核模型(shrinking core model, SCM),其方程描述为

$$r_{c,i} = \frac{dX_{s,i}}{dt} = \frac{b_i V_{\text{M,CuO}} k_i C_i^n}{r_{\text{g,CuO}}} \quad (11)$$

式中, $r_{c,i}$ 为化学反应速率; $X_{s,i}$ 为反应物的转化率; t 为反应时间; $V_{\text{M,CuO}}$ 为氧化铜摩尔体积, $V_{\text{M,CuO}} = 12.4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$; k_i 为表观动力学常数; C_i 为 C_i^n 中组分的浓度; n 为反应级数; $r_{\text{g,CuO}}$ 为氧化铜粒

径, $r_{g,CuO} = 2.0 \times 10^{-7} \text{ m}$.

载氧剂中 CuO 组分分别与 CH₄、H₂、CO 化学反应的具体参数如表 1^[4].

表 1 CuO 与 CH₄、CO 和 H₂ 还原反应的动力学参数
Tab.1 Chemical kinetic parameters for reduection of CuO with CH₄, CO and H₂

名 称	CH ₄	CO	H ₂
化学计量系数 b	4	1	1
反应级数 n	0.5	0.6	0.8
前指因子 $k_0/(\text{mol}^{1-n} \cdot \text{m}^{3n-2} \cdot \text{s}^{-1})$	30.0	0.01	1.0
活化能 $E/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	106	25	60

由于 CuO 与甲烷还原反应是一个放热过程,因此,在模拟过程中要考虑热源项对化学反应速率的影响.假设放热过程的内热源项为

$$Q = \sum_{i=1}^3 r_{c,i} \Delta H_{r,i} \tag{12}$$

载氧剂与燃料的比率为

$$\varphi = \frac{F_{\text{CuO},\text{in}}}{4F_{\text{CH}_4,\text{in}}} \tag{13}$$

式中, $F_{\text{CuO},\text{in}}$, $F_{\text{CH}_4,\text{in}}$ 分别为流化床进口处 CuO 和甲烷的摩尔流量, mol/s. 当 $\varphi = 1$ 时, CuO 与甲烷的比例为 4 : 1, 甲烷理论上能够完全反应. 假设甲烷燃烧效率为流化床反应器出口处 CO₂ 与 H₂O 的摩尔浓度之和与进口处甲烷的浓度之比.

2 计算方法、网格划分及边界条件

采用欧拉-欧拉双流体模型,文献[5]中应用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型对甲基氯硅烷的气固反应过程进行了数值模拟,结果表明其所采用的湍流模型对反应过程的影响较小,因此,对气相采用标准的 $k-\epsilon$ 湍流分散模型. 气固之间曳力系数采用 Gidaspow^[6] 模型,气固之间传热采用 Gunn^[7] 模型. 计算中对气固相均采用速度进口边界条件、压力出口边界条件,对于壁面,假设其为绝热,采用无速度滑移和无质量渗透条件,并采用标准壁面函数法弥补壁面边界层效应. 选取的载氧剂颗粒由质量分数为 14% 的 CuO 和质量分数为 86% 的 Al₂O₃ 组成,颗粒平均直径为 0.2 mm,反应过程中假设粒径不变,且为均一分布. 颗粒密度为 1 500 kg/m³,属于 Geldart B 类颗粒. 颗粒间的弹性碰撞恢复系数为 0.90. 采用基于压力的 PC-SIMPLE 算法. 时间步长为 0.000 2 s.

燃料反应器为鼓泡流化床,其结构和网格划分如图 1 所示,二维计算区域的网格划分步长为

0.002 5,总网格数为 16 000,均为四边形网格.

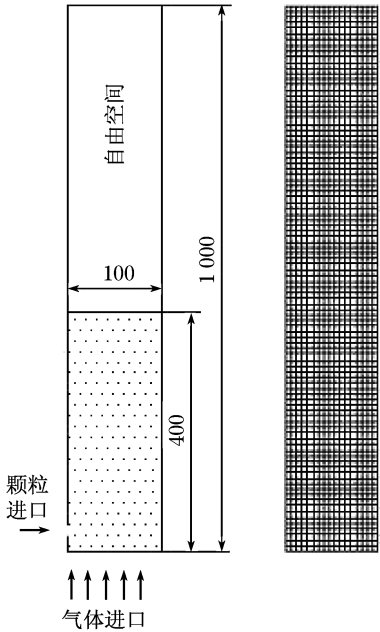


图 1 反应器的几何结构及网格划分
Fig.1 Schematic and grids of the spouted bed reactor

流化床内初始床层高度为 0.4 m,初始体积分数为 53.7%,载氧剂颗粒最大体积分数为 56%. 假设在空气反应器中的铜完全被氧化,且进口气体中甲烷组分的质量分数为 100%,具体的模拟条件^[8]如表 2 所示.

表 2 反应器模拟计算操作条件
Tab.2 Operating conditions in the numerical simulations of the fuel reactor

物理量	数值
甲烷进口流量/(m ³ · h ⁻¹)	2.256~4.512
甲烷进口速度/(m · s ⁻¹)	0.075~0.015
载氧剂颗粒进口流量/(m ³ · h ⁻¹)	0.051~0.160
载氧剂颗粒进口速度/(m · s ⁻¹)	0.008~0.025
入口气、固相温度/K	1 073
出口压力/Pa	101 325

3 计算结果与分析

3.1 计算模型验证

为了保证模拟计算中使用的气固两相流体力学和化学反应动力学模型的可靠性和可行性,采用了表 2 中的数据对甲烷进气速度为 0.1 m/s,进口处载氧剂颗粒与甲烷的摩尔流量的比率 ω 分别为 0.98,1.34,1.64 和 1.93 时的工况进行了模拟计算,燃烧效率 η 的值取自出口截面的面积平均值. 如图 2 所示(见下页),计算结果与文献[8]中的实验

数据相吻合,验证了计算模型的可靠性。

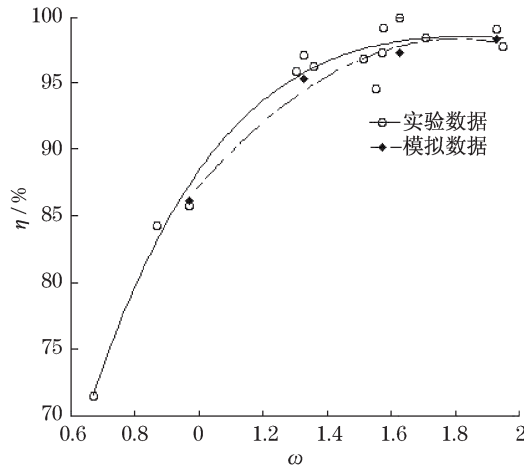


图2 模拟与实验数据的比较

Fig.2 Comparison of simulation and experiment

3.2 速度大小对甲烷转化率的影响

文献[3]对燃料反应器内镍基载氧剂与甲烷的还原反应进行了数值模拟,表明甲烷燃烧效率较低,大量未燃尽的甲烷气体随 CO_2 和 H_2O 被排出反应器外.他们认为可以降低燃料的进口速度,以增加载氧剂颗粒与甲烷的接触,延长反应时间提高反应速率.本文对甲烷进气速度分别为 0.075, 0.120 和 0.150 m/s,颗粒进口速度为 0.015 m/s 的工况进行了模拟,计算时间为 25 s,取 16 s 时的计算结果进行分析.

3.2.1 反应器内固相体积分率及气体各组分分布图

图3为3种甲烷不同进气速度时固相体积及气相反应物与生成物组分的浓度分布图,组分为100%的燃料气体 CH_4 由入口以均匀速度进入反应器内,随着反应时间的推进,床层中心区域会形成大小不一的气泡.而气泡的不断生长、合并和破裂引起

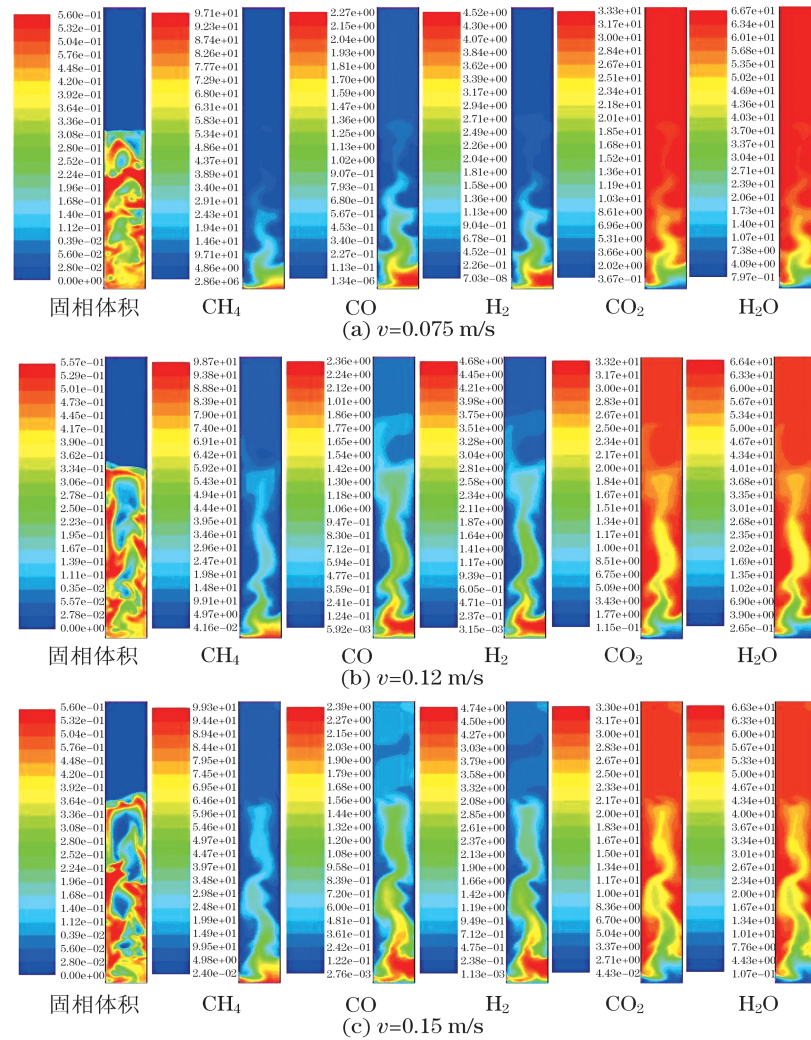


图3 固相体积分布及反应器内气相组分的分布图

Fig.3 Solid volume fraction and composition profiles of gas reactants and products distributions at different methane inlet velocities

了颗粒不规则的剧烈运动,促使载氧剂颗粒与CH₄充分混合,保证CuO与CH₄快速反应.

从图3(a)可明显看出,床层底部和自由区域内CH₄、CO、H₂、CO₂和H₂O的浓度的分布有着较大差异.这是因为流化床底部是气固还原反应的主要区域,CH₄与载氧剂颗粒得到剧烈而充分的混合,因此反应较为迅速和剧烈.从图中还可以看出,CH₄浓度从床层底部沿床高方向急剧减少,由进口处的体积分数97.9%下降到24.5%,到达自由空间区域后,其体积分数由24.5%降至1%左右.这是由于甲烷在床层的底部区域时几乎已被CuO完全氧化.同样CO₂和H₂O的体积分数沿床高方向分别从0急剧上升到33.3%和66.7%,并且充满整个反应器的上部.而H₂和CO的浓度一直均较低,由于两者作为反应的中间产物,自产生后便迅速与氧化铜继续反应生成CO₂和H₂O.

由图3可以发现,随着进气速度从0.075 m/s增加到0.15 m/s,生成物CO₂和H₂O浓度减少,甲烷燃烧效率也逐渐减小,导致少量未完全燃烧的CH₄气体随CO₂和H₂O一起被排出反应

器外.这是因为随着CH₄进口气速的增加,甲烷的流量也在增加,当超过一定流量后,甲烷气体会过剩而被排出反应器.而甲烷进气速度增加,也会使甲烷与载氧剂颗粒接触的时间缩短,反应不能充分进行.此外,随着进气速度的增加,使得反应器内颗粒间的碰撞和气固之间的混合都很剧烈,如图3(c)固相体积分布图所示,反应器内床层中上部产生了数量多、直径大的气泡,中上部区域与底部区域相比,流化质量明显下降.导致甲烷燃烧效率降低.

3.2.2 不同进气速度对反应器内化学反应速率的影响

图4所示为甲烷在不同进气速度时化学反应速率的分布,可以看出,随着进气速度的增加,化学反应速率逐渐变快.这是因为,对于一定进口截面的反应器,速度增加时,甲烷的流量也相应增加,床内甲烷浓度逐渐升高,使得化学反应速率较快.但是速度增加过快时,甲烷会过剩而被排出反应器外.从图中可以明显看出,气泡对总的化学反应速率的影响要强于甲烷浓度升高时的影响.

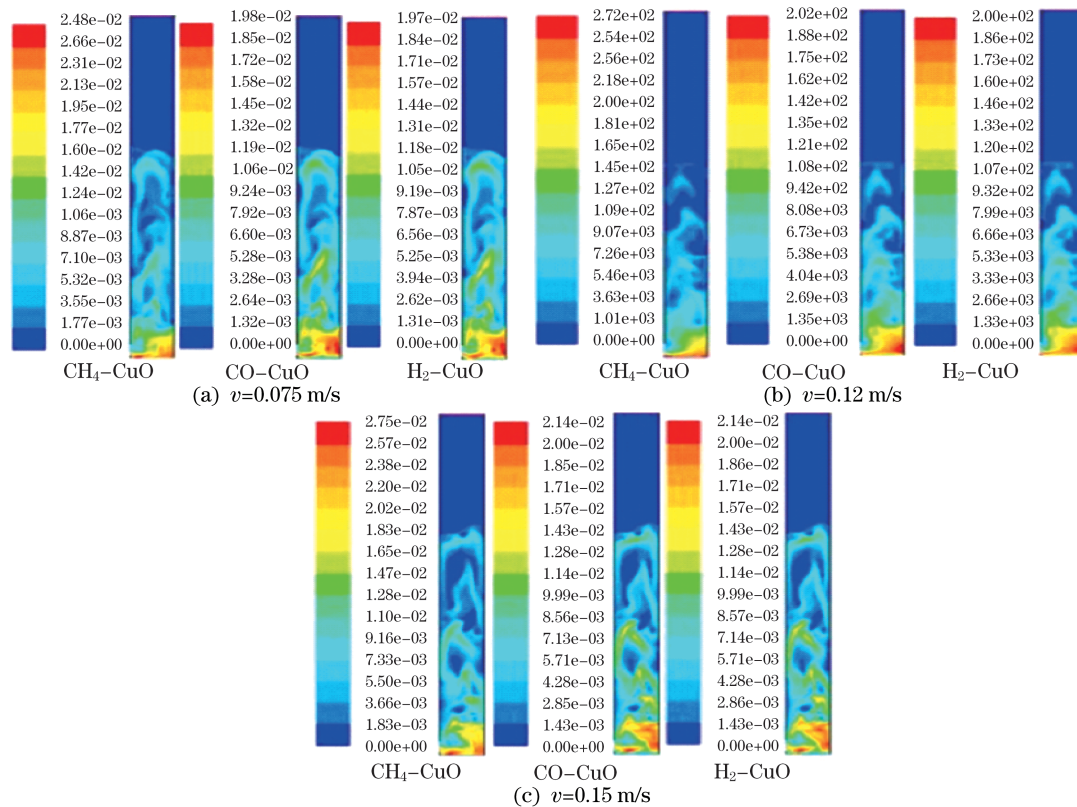


图4 化学反应速率分布图

Fig.4 Chemical reaction rates distributions at different methane inlet velocities

如图4(a)所示,当速度为0.075 m/s时,床内颗粒分布较为均匀,气固接触效率高,绝大部分区域的颗粒都参与了反应,因此床内化学反应速率整体分布均衡,总的反应速率较快,甲烷燃烧效率较高.而当速度逐渐增加到0.15 m/s时,反应器内的化学反应速率受气泡的影响较为明显,如图4(b)、图4(c)床层中上部区域存在一些较大直径的气泡,这些气泡导致气固接触效率降低,可以看出,气泡区域的反应速率较低,有些区域甚至为0,这将严重影响整个还原反应的过程,使总的反应速率降低,致使甲烷燃烧效率较低.

3.2.3 不同进气速度对反应器内温度分布的影响

从图5所示的甲烷在不同进气速度时气相温度场分布中可以看出,气体速度为0.075 m/s时,床层底部进口区域由于颗粒分布均匀,且甲烷浓度较高,所以反应速率快,温度高.而沿床高方向以上的区域存在数量较多且分布均匀的小气泡,而且小气泡内甲烷浓度高,气固相间接触效率较高,此区域反应速率较慢,但分布均衡,所以此区域温度略低于进口区域,但是总体分布均衡.

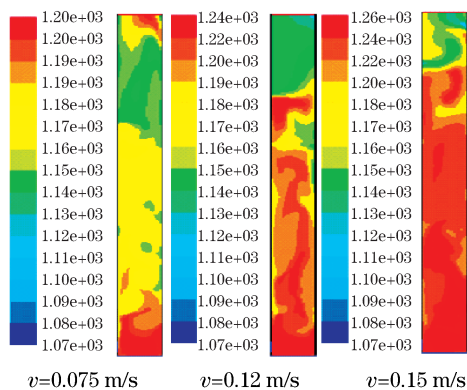


图5 气相温度场分布图

Fig.5 Gas temperature distributions at different methane inlet velocities

随着甲烷进气速度不断增加,气泡的数量增多且直径不断变大,使得床内颗粒分布不均,导致流化质量下降,减小了气固相间接触效率,反应速率下降且分布不均衡,而且气体的导热性较差,使得气固传热效率降低,导致气相温度分布不均衡:含气泡的局部区域温度过低,而密相区域反应剧烈温度过高.床内的局部高温区域可能会造成颗粒烧结,致使流化质量下降,不利于反应进行.因此确定合适的进气速度,减小气泡尺寸,改善流化质量是提高化学反应速率,提高甲烷燃烧效率的措施之一.

4 结 论

数值模拟了化学链燃烧燃料反应器内气固两相流动与化学反应过程,模拟计算得到的结果与文献中的实验数据有较好的一致性,并对比分析了甲烷进口速度对反应器内气固流动特性与甲烷燃烧效率的影响.数值模拟的结果表明,当选择较低甲烷进气速度时,流化床内颗粒混合更均匀,流化质量得到明显改善,气固相间接触较好,整体反应速率较为均衡,这有利于气固之间的传热,使得气相温度分布均匀.而甲烷进气速度较高时床内流化质量较差,气泡的产生使得颗粒分布不均,减小了气固相间接触效率,使得反应速率不均,气固传热效果变差,导致了温度分布不均,床内局部区域温度过高时,会导致颗粒烧结,致使流化质量下降,不利于反应进行.

参考文献:

- [1] 冯飞,公冶令沛,魏龙,等.化学链燃烧在二氧化碳的减排中的应用及其研究进展[J].化工时刊,2009,23(4):67-73.
- [2] Deng Z Y, Xiao R, Jin B S, et al. Numerical simulation of chemical looping combustion process with CaSO_4 oxygen carrier[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2009, 3(4): 368-375.
- [3] Jung J, Gamwo I K. Multiphase CFD-based models for chemical looping combustion process; fuel reactor modeling[J]. Powder Technology, 2008, 183(3): 401-409.
- [4] Abad A, Adanez J, Labiano F G, et al. Modeling of the chemical looping combustion of methane using a Cu-based oxygen carrier[J]. Combustion and Flame, 2010, 157(3): 602-615.
- [5] 张丹. 甲级氯硅烷流化床反应器内流动与传热数值模拟[D]. 上海:上海理工大学,2009.
- [6] Gidaspow D. Multiphase flow and fluidization: continuum and kinetic theory descriptions[M]. Boston: Academic Press, 1994.
- [7] Gunn D J. Transfer of heat or mass to particles in fixed and fluidized beds[J]. International Journal of Heat and Mass Transfer, 1978, 21(4): 467-476.
- [8] Adanez J, Gayan P, Celaya J, et al. Chemical looping combustion in a 10 kWth prototype using a $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ oxygen carrier: effect of operating conditions on methane combustion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2006, 45(7): 6075-6080.