

生物质气化炉元素转化规律与热值分析研究

张晓光, 穆安勤, 穆富杰, 王傲天, 李雪

天纵泓光热科(宁夏)研发股份有限公司, 宁夏 银川 750011

DOI: 10.61369/SSSD.2026070024

摘 要 : 本研究基于热力学平衡等理论, 构建了生物质气化炉 C、H、O、N、S 元素转化定量模型, 分析 500–1800℃ 下气化特征, 探究 ER (空气当量比) 和 SBR (蒸汽与生物质比) 的影响。结果表明: 温度是核心调控因素, 低温区 CH₄ 等占比高, 中温区 CH₄ 分解、CO 和 H₂ 提升, 高温区 CO 主导 (>40%)、CH₄ 近乎消失。气体低位 / 高位热值分别为 7.4–10.0/8.1–10.0 MJ/Nm³, 随温度升高而增加。ER 升高使气体热值下降、产气率略升, 存在最优平衡; SBR 升高显著提高产气率 (0.97–2.53 Nm³/kg) 和 H₂/CO 比 (1.70–2.30), 但降低热值。本研究为工艺优化、设备设计提供理论与技术支撑。

关 键 词 : 生物质气化; 热力学平衡; 元素转化; 热值特性; 空气当量比; 蒸汽气化

Study on Element Transformation Law and Calorific Value Analysis of Biomass Gasifiers

Zhang Xiaoguang, Mu Anqin, Mu Fujie, Wang Aotian, Li Xue

Tianzong Hongguang Thermal Science (Ningxia) R&D Co., Ltd., Yinchuan, Ningxia 750011

Abstract : Based on theories such as thermodynamic equilibrium, this study established a quantitative model for the transformation of C, H, O, N, and S elements in a biomass gasifier. Gasification characteristics at 500 – 1800 °C were analyzed, and the influences of ER (equivalence ratio) and SBR (steam-to-biomass ratio) were explored. The results show that temperature is the core controlling factor: in the low-temperature range, CH₄ and other components account for a high proportion; in the medium-temperature range, CH₄ decomposes while CO and H₂ increase; in the high-temperature range, CO dominates (>40%) and CH₄ nearly disappears. The lower and higher heating values of the product gas are 7.4 – 10.0 MJ/Nm³ and 8.1 – 10.0 MJ/Nm³, respectively, and both increase with rising temperature. Increasing ER reduces the gas calorific value but slightly increases the gas yield, indicating an optimal balance. Increasing SBR significantly raises the gas yield (0.97 – 2.53 Nm³/kg) and H₂/CO ratio (1.70 – 2.30), but lowers the calorific value. This study provides theoretical and technical support for process optimization and equipment design.

Keywords : biomass gasification; thermodynamic equilibrium; element transformation; calorific value characteristics; equivalence ratio (ER); steam gasification

引言

(一) 研究背景与意义

随着全球能源危机与环境问题的日益严峻, 可再生能源的高效开发利用成为解决能源短缺、缓解温室气体排放的关键途径。生物质作为唯一可转化为气、固、液三种形态燃料的可再生能源, 具有资源储量丰富、碳中和、清洁环保等突出优势, 其高效转化利用技术备受关注。生物质气化技术通过热化学转化过程, 将生物质原料转化为含 CO、H₂、CH₄ 等组分的可燃合成气, 可广泛应用于发电、供热、合成液体燃料及化工原料等领域, 是生物质能规模化利用的核心技术之一。

生物质气化过程涉及复杂的多相化学反应, C、H、O、N、S 等元素的转化路径直接决定了合成气的组分分布、热值水平及应用价值。例如, CO 和 H₂ 作为合成气的主要可燃组分, 其含量比例影响气体热值及后续应用场景; 而 N、S 元素转化生成的 NH₃、H₂S 等杂质则会造成设备腐蚀、环境污染等问题, 需在后续处理中脱除。因此, 准确揭示元素转化规律, 阐明温度、气化剂配比等关键参数对气化过程的影响机制, 对于优化工艺参数、提高合成气品质、降低生产成本具有重要的理论意义和工程价值。

（二）国内外研究现状

目前，国内外学者针对生物质气化过程开展了大量研究。在实验研究方面，相关研究采用热重-红外联用技术，研究了生物质热解气化过程中元素迁移规律，为气化反应机理分析提供了实验依据。然而，实验研究存在成本高、周期长、工况调节受限等问题，难以全面覆盖复杂的工艺参数范围。

随着计算技术的发展，基于热力学平衡理论的数值计算方法因其高效、经济、可扩展性强等优势，成为生物质气化过程研究的重要手段。近年来，相关研究^[1-2]基于 Gibbs 自由能最小化原理，建立了生物质气化热力学模型，预测了不同工况下的气体组分分布；多元素迁移转化规律的数值模拟研究^[3]为理解气化过程提供了重要支撑；空气当量比对气化效果的影响研究^[4]揭示了关键操作参数的作用机制；蒸汽气化过程中蒸汽与生物质比对产气特性的影响研究^[5]为优化制氢工艺提供了理论指导。但现有热力学模型多聚焦于单一元素或有限参数的影响分析，缺乏对 C、H、O、N、S 多元素转化规律的系统描述，且对蒸汽气化过程中元素转化与气体特性的耦合关系研究不够深入。此外，现有研究对产气率与热值的平衡关系探讨不足，难以直接为工程实践中工艺参数的优化提供精准指导。

（三）研究内容与技术路线

针对现有研究的不足，本研究旨在构建包含多元素转化的生物质气化热力学综合模型，系统分析温度、空气当量比（ER）、蒸汽与生物质比（SBR）等关键参数对元素转化、气体组分及热值特性的影响规律，明确产气率与热值的最优平衡条件。主要研究内容如下：

1. 基于热力学平衡理论和物料守恒原理，建立生物质气化过程中 C、H、O、N、S 元素转化的定量描述模型，明确主要气化反应的平衡特性；
2. 分析 500–1800℃ 温度范围内元素转化率、气体组分分布及热值的演变规律；
3. 探究 ER 对气化过程的影响机制，揭示气体组分、产气率与热值的变化规律；
4. 阐明 SBR 对蒸汽气化过程的作用规律，优化不同应用需求下的 SBR 参数范围；
5. 基于研究结果，提出生物质气化工艺参数优化方案及工程应用建议。

一、理论基础与计算方法

（一）热力学平衡理论

生物质气化过程是包含多组分、多反应的复杂热化学体系，其平衡状态可通过热力学平衡理论描述，核心在于通过计算反应平衡常数预测各反应的进行程度及产物分布。

1. 主要气化反应及热力学特性

生物质气化过程中的关键反应包括：

(1) 水煤气变换反应（WGS）： $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ， $\Delta G^\circ = -28.62 \text{ kJ/mol}$ （298.15 K）， $\Delta H^\circ = -41.2 \text{ kJ/mol}$ （放热反应）。该反应是调节 H_2/CO 比的关键反应，低温有利于正向进行。

(2) 甲烷化反应： $\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ， $\Delta G^\circ = -142.12 \text{ kJ/mol}$ （298.15 K）， $\Delta H^\circ = -206.1 \text{ kJ/mol}$ （强放热反应）。低温下有利于 CH_4 生成，高温下反应逆向进行， CH_4 分解为 CO 和 H_2 。

(3) 氨合成反应： $0.5\text{N}_2 + 1.5\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ ， $\Delta G^\circ = -16.45 \text{ kJ/mol}$ （298.15 K）， $\Delta H^\circ = -46.22 \text{ kJ/mol}$ （放热反应）。生物质中的 N 元素主要通过该反应转化为 NH_3 ，高温下 NH_3 分解。

(4) 硫化氢形成反应： $\text{H}_2 + 0.5\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}$ ， $\Delta G^\circ = -73.41 \text{ kJ/mol}$ （298.15 K）， $\Delta H^\circ = -84.9 \text{ kJ/mol}$ （放热反应）。该反应控制 S 元素转化，大部分 S 元素转化为 H_2S 。

(5) 碳的气化反应（Boudouard 反应）： $\text{C} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}$ ， $\Delta G^\circ = 120.02 \text{ kJ/mol}$ （298.15 K）， $\Delta H^\circ = 172.45 \text{ kJ/mol}$ （吸热反应）。高温有利于 CO 生成。

(6) 水蒸气气化反应： $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2$ ， $\Delta G^\circ = 91.40 \text{ kJ/mol}$ （298.15 K）， $\Delta H^\circ = 131.29 \text{ kJ/mol}$ （吸热反应）。该反应是蒸汽气化过程中生成合成气的核心反应。

(7) 甲烷重整反应： $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$ ， $\Delta G^\circ = 142.12 \text{ kJ/mol}$ （298.15 K）， $\Delta H^\circ = 206.1 \text{ kJ/mol}$ （强吸热反应）。高温有利于 CH_4 分解和 H_2 生成。

平衡常数 K 与标准吉布斯自由能变化 ΔG° 的关系为： $K = \exp(-\Delta G^\circ / (RT))$ ，其中 R 为通用气体常数（8.314 J/(mol · K)），T 为绝对温度（K）。

2. 平衡常数与温度的关系

平衡常数随温度的变化遵循 van't Hoff 方程： $d(\ln K)/dT = \Delta H^\circ / (RT^2)$ 。对于放热反应（ $\Delta H^\circ < 0$ ），温度升高时平衡常数减小；对于吸热反应（ $\Delta H^\circ > 0$ ），温度升高时平衡常数增大。在 500–1800℃ 气化温度范围内，水煤气变换反应和甲烷化反应的平衡常数随温度升高显著减小，而碳的气化反应、水蒸气气化反应及甲烷重整反应的平衡常数随温度升高显著增大。

（二）元素转化率模型

基于大量工程实践数据，建立了 C、H、O、N、S 元素转化率与温度的经验关联式：

· 碳转化率：随温度升高单调增加，500–800℃ 时为 30–62%，800–1200℃ 时快速提升至 62–74%，1200℃ 以上达到 74–95%。

· 氢转化率：500–800℃ 时为 40–80%，800℃ 以上升至 80–98%。

· 氧转化率：随温度线性增加，从 500℃ 时的约 85% 升至

1800℃时的99%。

·氮转化率：整体较低，1000℃以下为10–20%，1000℃以上增至20–40%。

·硫转化率：随温度升高从约70%增至95%。

（三）气体组分分布模型

根据热力学平衡计算及实验数据拟合，主要气体组分随温度的变化规律如下：

·低温区（500–800℃）： CH_4 （15–25%）、 CO_2 （25–35%）、 H_2O （20–30%）占比较高， CO （15–25%）和 H_2 （5–15%）处于积累阶段。

·中温区（800–1200℃）： CH_4 快速减少， CO 和 H_2 快速增加， CO_2 开始下降。

·高温区（1200–1800℃）： CH_4 和 H_2O 接近消失， CO 占比超过40%成为主导组分， H_2 稳定在30–40%， CO_2 降至5–10%。

（四）关键操作参数定义

空气当量比（ER）：定义为实际通入空气量与生物质完全燃烧所需理论空气量的比值。ER=0.2–0.4为部分氧化气化的适宜区间。

蒸汽与生物质比（SBR）：定义为通入蒸汽质量与生物质原料质量的比值。SBR直接影响蒸汽气化反应的进行程度，进而调控合成气组分及 H_2/CO 比。

（五）计算方法

采用标准状态（298.15 K，101325 Pa）下的热力学数据。气体热值分为低位热值（LHV）和高位热值（HHV），低位热值计算式为： $\text{LHV} = \sum (y_i \times \text{LHV}_i) / V_m$ ，其中 y_i 为组分 i 的摩尔分数， LHV_i 为组分 i 的低位热值（kJ/mol）， V_m 为摩尔体积（22.4 L/mol）。产气率定义为单位质量生物质原料气化后生成的干合成气体积（标准状态下），单位为 Nm^3/kg 。

二、结果与分析

（一）反应平衡常数分析

计算得到500–1800℃范围内各主要气化反应的平衡常数变化规律如图1所示：

1. 水煤气变换反应：平衡常数随温度升高持续减小，从500℃时的约50降至1800℃时的0.15，表明高温显著抑制该反应正向进行。

2. 甲烷化反应：平衡常数随温度升高呈指数级下降，500℃时高达 1.2×10^6 ，1800℃时低至 2.3×10^{-4} 。这表明低温下甲烷化反应强烈进行， CH_4 大量生成；而高温下反应完全逆向， CH_4 几乎完全分解为 CO 和 H_2 。

3. 氨合成反应：平衡常数随温度升高从500℃时的85降至1800℃时的0.03，高温下 NH_3 分解为 N_2 和 H_2 ，有效减少了含氮杂质含量。

4. 碳的气化反应、水蒸气气化反应及甲烷重整反应：平衡常数随温度升高显著增大。碳的气化反应平衡常数从500℃时的0.02增至1800℃时的120；水蒸气气化反应平衡常数从500℃时

的0.05增至1800℃时的85；甲烷重整反应平衡常数从500℃时的0.003增至1800℃时的620。高温下这些反应的强化，为 CO 和 H_2 的生成提供了重要途径。

（二）元素转化率分析

各元素转化率随温度的变化规律如图2所示：

1. 碳转化率：随温度升高呈三段式增长，500–800℃时增长缓慢，800–1200℃时快速增长，1200℃以上增长趋缓，1800℃时达到95%，接近完全转化。

2. 氢转化率：整体高于碳转化率，500℃时为40%，800℃时升至80%，1800℃时达到98%。

3. 氧转化率：随温度线性增长，500℃时为85%，1800℃时达到99%，是所有元素中转化率最高的。

4. 氮转化率：整体较低，500–1000℃时为10–20%，1000℃以上缓慢增至20–40%，1800℃时为40%。

5. 硫转化率：随温度升高从500℃时的70%增至1800℃时的95%，高温下硫元素几乎完全转化为 H_2S 。

（三）气体组分分布分析

主要气体组分的摩尔分数随温度的变化特征如图3所示：

1. CO ：作为高温区的主导可燃组分，其摩尔分数随温度升高持续增加，500℃时为18%，1200℃时达到40%，1800℃时为48%。

2. H_2 ：摩尔分数随温度升高先快速增加后趋于稳定，500℃时为10%，1200℃时达到35%，1800℃时为38%。

3. CH_4 ：摩尔分数随温度升高急剧下降，500℃时为22%，800℃时降至8%，1200℃时仅为1%，1800℃时接近0%。

4. CO_2 ：摩尔分数随温度升高持续下降，500℃时为30%，1200℃时为10%，1800℃时为5%。

5. H_2O ：摩尔分数随温度升高显著下降，500℃时为28%，1200℃时为4%，1800℃时接近0%。

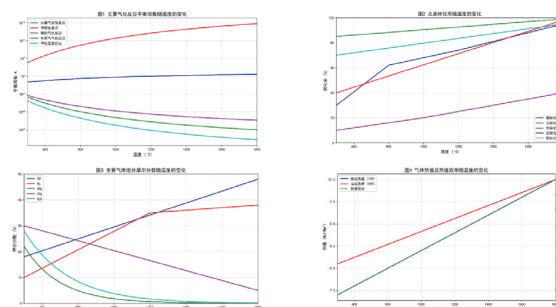
（四）热值分析

气体热值随温度的变化规律如图4所示：

1. 低位热值（LHV）：随温度升高持续增加，500℃时为 7.4 MJ/Nm^3 ，800℃时增至 8.5 MJ/Nm^3 ，1200℃时达到 9.3 MJ/Nm^3 ，1800℃时为 10.0 MJ/Nm^3 。

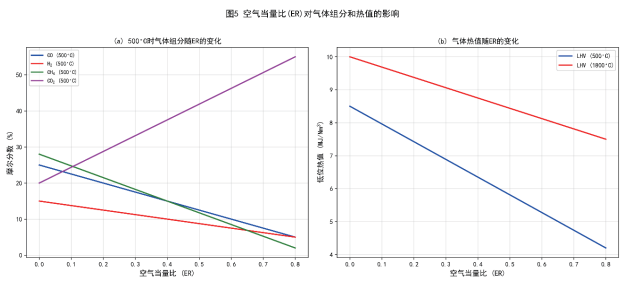
2. 高位热值（HHV）：整体高于LHV，范围为 $8.1\text{--}10.0 \text{ MJ/Nm}^3$ ，500℃时为 8.1 MJ/Nm^3 ，1800℃时为 10.0 MJ/Nm^3 。

3. 热值效率：以天然气热值（ 35.8 MJ/Nm^3 ）为基准，计算合成气的热值效率，范围为20.7%–27.9%，高温区热值效率显著高于低温区。



(五) 空气当量比 (ER) 影响分析

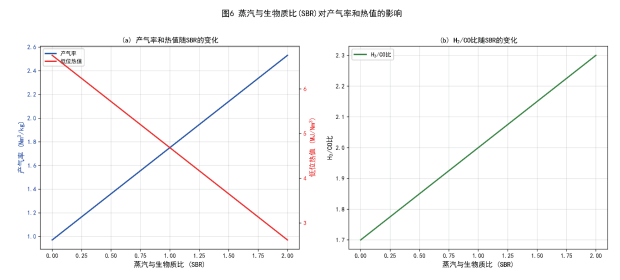
ER 增加 (0.0-0.8) 对气化过程的影响如图5所示:



1. 对气体组分的影响: ER 增加时 CO、H₂、CH₄ 等可燃组分含量减少, CO₂ 和 H₂O 含量增加。500℃时, ER=0.0 时 CO 含量为 25%, ER=0.8 时降至 5%; 1800℃时, ER=0.0 时 CO 含量为 50%, ER=0.8 时降至 20%。
2. 对热值和产气率的影响: ER 增加时, 气体 LHV 显著下降。500℃时, ER=0.0 时 LHV 为 8.5 MJ/Nm³, ER=0.8 时降至 4.2 MJ/Nm³; 1800℃时, ER=0.0 时 LHV 为 10.0 MJ/Nm³, ER=0.8 时降至 7.5 MJ/Nm³。ER 增加时, 产气率略有提高, 从 0.64-1.13 Nm³/kg 增至 0.71-1.09 Nm³/kg。
3. 最优 ER 值: 生产高热值气体选择 ER=0.2-0.4, 生产合成气选择 ER=0.3-0.5, 生产燃料气选择 ER=0.4-0.6, 避免 ER>0.8。

(六) 蒸汽气化 (SBR) 影响分析

SBR 增加 (0.0-2.0) 对气化过程的影响如图6所示:



1. 对气体组分的影响: SBR 增加时 CO 含量显著减少, H₂ 含量显著增加, H₂O 含量显著增加。SBR=0.0 时, H₂ 平均摩尔分数为 0.145; SBR=2.0 时, H₂ 平均摩尔分数增至 0.312。
2. 对产气率、热值及 H₂/CO 比的影响: SBR 增加时, 产气率显著提高, 从 0.97 增至 2.53 Nm³/kg, 提升 160%; H₂/CO 比显著提高, 从 1.70 增至 2.30, 提升 35%; 但气体热值显著降低, 从 6.75 降至 2.62 MJ/Nm³, 降低 61%。
3. 不同 SBR 的工程应用场景: 低 SBR (0.0-0.5) 适合生产高热值气体, 中 SBR (0.5-1.0) 平衡产气率和热值, 高 SBR (1.0-2.0) 适合生产富氢气体。

三、结论与展望

(一) 主要结论

本研究基于热力学平衡理论、物料守恒原理及经验关联式, 构建了生物质气化炉中 C、H、O、N、S 元素转化的定量描述

模型, 系统分析了温度、空气当量比 (ER) 和蒸汽与生物质比 (SBR) 对气化过程的影响规律, 得出以下主要结论:

1. 温度是影响生物质气化过程的核心因素。500-1800℃范围内, 高温有利于吸热反应进行, 促进 C、H、O、S 元素转化, 碳转化率从 30% 提升至 95%, 氢转化率从 40% 提升至 98%; 气体组分呈现显著的温度依赖性, 高温区 CO (>40%) 和 H₂ (30-40%) 占主导; 气体热值随温度升高而增加, LHV 为 7.4-10.0 MJ/Nm³, 相对于天然气的热值效率为 20.7%-27.9%。
2. 空气当量比 (ER) 对气化效果影响显著。ER 增加导致可燃组分含量减少, 气体热值降低, 但产气率略有提高; 存在最优 ER 平衡点, 生产高热值气体选择 ER=0.2-0.4, 生产合成气选择 ER=0.3-0.5, 避免 ER>0.8。
3. 蒸汽与生物质比 (SBR) 是蒸汽气化工艺的关键参数。SBR 增加显著提高产气率和 H₂/CO 比, 但降低气体热值; 低 SBR 适合生产高热值气体, 中 SBR 平衡产气率和热值, 高 SBR 适合生产富氢气体。
4. 本研究建立的多元素转化定量模型及工艺优化建议, 可有效指导生物质气化工程应用, 为设备设计、参数调控及气体品质优化提供了理论支撑。

(二) 展望

尽管本研究取得了一定成果, 但仍存在以下不足, 需在后续研究中完善:

1. 模型未考虑压力、气化剂类型等因素的影响, 后续可扩展模型维度, 纳入压力、氧气浓度等参数。
2. 热力学模型基于平衡状态假设, 未考虑反应动力学、传质传热等实际因素, 后续可结合动力学模型, 提高预测精度。
3. 研究结果基于数值计算, 缺乏实验验证, 后续需开展不同工况下的气化实验, 验证模型参数的准确性。
4. 未考虑不同生物质原料的特性差异, 后续可扩展至多种生物质原料的气化特性分析。

参考文献

[1] 杨世关, 赵佳乐, 张传昊, 等. 基于不同气化剂的生物质气化制氢工艺模拟 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(9): 50-60.

[2] 万宏宾, 崔洪宇, 姚金刚, 范超, 牛保鑫, 等. 基于 Aspen Plus 的自供热式吸附强化生物质气化制氢 [J]. 洁净煤技术, 2025, 31(3): 78-85.

[3] 李姜昊, 张世红, 邵敬爱, 杨海平, 陈汉平. 典型生物质流化床气化中试试验研究 [J]. 能源与环境, 2020(03): 35-1272.

[4] 高志明, 朱德敷, 陈雨佳, 刘三举, 王勤辉. 农林废弃物循环流化床空气气化特性实验研究 [J]. 发电技术, 2024, 45(3): 535-544.

[5] 李卓; 王志伟; 陈高峰; 郭娜; 雷廷宙. 生物质水蒸汽汽化催化制氢研究进展 [J]. 现代化工, 2024, 44(7): 12-18.