

### 撤稿声明

撤稿文章名: 低直径比圆柱随机填充床化学链燃烧数值模拟  
作者: 韦宗波  
\* 通讯作者: wei\_zongbo@163.com  
期刊名: 建模与仿真 (MOS)  
年份: 2021  
卷数: 10  
期数: 2  
页码 (从X页到X页): 527-535  
DOI (to PDF): <https://doi.org/10.12677/MOS.2021.102053>  
文章ID: 2570381  
文章页面: <http://www.hanspub.org/journal/PaperInformation.aspx?paperID=42397>  
撤稿日期: 2021.5.21

#### 撤稿原因 (可多选):

- 所有作者  
 部分作者:  
 编辑收到通知来自于  
 出版商  
 科研机构:  
 读者:  
 其他:  
撤稿生效日期: 2021.5.21

#### 撤稿类型 (可多选):

- 结果不实  
 实验错误  
 其他:  
 数据不一致  
 分析错误  
 内容有失偏颇  
 结果不可再得  
 未揭示可能会影响理解与结论的主要利益冲突  
 不符合道德  
 欺诈  
 编造数据  
 虚假出版  
 其他:  
 抄袭  
 自我抄袭  
 重复抄袭  
 重复发表 \*  
 侵权  
 其他法律相关:  
 编辑错误  
 操作错误  
 无效评审  
 决策错误  
 其他:  
 其他原因:

#### 出版结果 (只可单选)

- 仍然有效.  
 完全无效.

#### 作者行为 失误(只可单选):

- 诚信问题  
 学术不端  
 其他: 数据未获授权

\* 重复发表: "出版或试图出版同一篇文章于不同期刊."

历史

作者回应:

是, 日期:

否

信息改正:

是, 日期:

否

说明:

“低直径比圆柱随机填充床化学链燃烧数值模拟”一文刊登在 2021 年 5 月出版的《建模与仿真》第 10 卷第 2 期第 527-535 页上。因该文数据未获授权, 作者申请撤稿。编委会现决定撤除此稿件, 保留原出版出处:

文章引用: 韦宗波. 低直径比圆柱随机填充床化学链燃烧数值模拟[J]. 建模与仿真, 2021, 10(2): 527-535.  
<https://doi.org/10.12677/MOS.2021.102053>

所有作者签名: 韦宗波

# 低直径比圆柱随机填充床化学链燃烧数值模拟

韦宗波

上海理工大学能源与动力工程学院, 上海  
Email: wei\_zongbo@163.com

收稿日期: 2021年4月18日; 录用日期: 2021年5月13日; 发布日期: 2021年5月19日

## 摘要

为了研究随机填充床CLC反应复杂的流动及传热传质过程, 本文通过CFD方法, 在 $Re_p = 10, 100, 300$ 下对三孔圆柱颗粒随机填充床进行了化学链燃烧的数值模拟, 主要从随机填充床的流动特性以及传热传质和反应过程两个方面进行分析。结果表明, 填充床的径向孔隙率分布呈现阻尼震荡的现象, 轴向切面的速度分布和孔隙率的分布密切相关; 填充床内部的温升分布呈现出轴向传递的规律, 在径向方向上存在较大的温度梯度,  $Re_p$ 的增大的能够显著加快反应的进行。

## 关键词

随机填充床, 化学链燃烧, 低直径比, 数值模拟

# Numerical Simulation of Chemical Looping Combustion in a Cylindrical Random Packed Bed with Low Diameter Ratio

Zongbo Wei

School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai  
Email: wei\_zongbo@163.com

Received: Apr. 18<sup>th</sup>, 2021; accepted: May 13<sup>th</sup>, 2021; published: May 19<sup>th</sup>, 2021

## Abstract

In order to study the complex flow and heat and mass transfer process of the CLC reaction in a random packed bed, the CFD method was used to carry out the numerical simulation of chemical looping combustion in a random packed bed with three-hole cylindrical particles at  $Re_p = 10, 100$

and 300. The analysis was mainly conducted from two aspects of flow characteristics, heat and mass transfer and reaction process of the random packed bed. The results show that the radial porosity distribution of the packed bed presents the phenomenon of damping shock, and the velocity distribution of the axial section is closely related to the porosity distribution. The temperature rise distribution inside the packed bed presents the law of axial transfer, and there is a large temperature gradient in the radial direction. The increase of  $Re_p$  can significantly speed up the reaction.

## Keywords

Random Packed Bed, Chemical Looping Combustion, Low Diameter Ratio, Numerical Simulation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

当前, 全球的能源结构依旧是传统的化石燃料为主, 化石燃料的燃烧会产生大量的温室气体二氧化碳, 而大量的二氧化碳会导致环境的一系列变化, 比如: 全球变暖、海平面上升等。这些变化将会对地球的生物多样性和环境带来毁灭性灾难[1] [2]。但化石燃料仍然是目前和可预见未来最主要的能源。减少大气中的二氧化碳排放量以解决全球变暖问题是当前社会面临的挑战之一。

尽管人们在很早之前就意识到二氧化碳的捕获与封存(CCS)的重要性的, 但是始终没有找到高效低成本的 CCS 方法和技术。直到 1983 年, 化学链燃烧(Cheical looping combustion, CLC)概念首次德国科学家 Richter 等[3]提出。化学链燃烧(CLC)是一种新颖的清洁燃烧技术, 它的具有二氧化碳内分离的特点, 在燃烧之后不需要额外的分离装置对二氧化碳进行捕集[4]。由于在燃烧的过程中没有空气中的  $N_2$  参与, 所以在燃烧的过程中不会产生燃料型  $NO_x$  [5]。在化学链燃烧的概念提出后, 研究者们对这种新型的清洁燃烧方式进行了不懈的探索和研究。Noorman 等[6] [7] [8] [9]在 2007 年在固定床反应器上进行了首次化学连燃烧实验, 证明了该实验的可行性, 2010 年, 在固定床反应器上基于 Cu 基载氧体进行了化学链燃烧实验。郭雪岩[10]分析了 CFD 方法在固定床反应器的流动和传热研究领域的最新进展, 讨论了 CFD 方法在该领域的应用前景。床化学链燃烧实验再一次得到有力的验证, 并在随后的实验中提出了颗粒模型和反应器模型。Huo 等[11]采用 CFD 方法对大氧载体颗粒中的非均相化学链燃烧反应和共轭输运进行了数值研究发现外部对流的临界雷诺数有利于粒子内反应的增强并对填充床反应器中标量的时间演化和空间分布提出了全面的见解。综上所述, 对于固定床反应器的研究仍旧是当前的重要方向。

随机固定床化学连燃烧的研究中, 采用 CFD 方法对其内部复杂的传质传热现象以及反应机理进行研究依旧是主要手段。本文采用 CFD 的方法对直径比为 5 的三孔圆柱颗粒随机固定床化学链燃烧进行分析, 着重研究了径向孔隙率分布以及流动特性以及随机固定床内部复杂的传质传热现象和反应机理。本文的结果可为随机固定床燃烧器的设计提供一定的理论依据。

## 2. 物理模型与数值方法

### 2.1. 物理模型

本课题采用 Partopour [12]提出的算法, 采用三孔圆柱颗粒( $d = 6 \text{ mm}$ )生成随机生成填充床。随机填

充物理模型如图 1 所示, 随机填充床由长为 150 mm、直径为 30 mm 的圆柱外壳以及内部长为 100 mm 的填充段, 填充颗粒一共由 244 个颗粒组成, 床层填充段的平均孔隙率  $\varepsilon = 0.629$  组成, 在填充床的左端为流体的进口, 右端为流体的出口。为了消除进出口效应对于模拟结果的影响, 在本文中对进出口的位置分别预留了一段足够长的距离。在模拟中, 填充床的左端进口设置为速度进口, 右端出口设置为压力出口, 壁面设置为  $600^{\circ}\text{C}$  的定温壁面, 三个颗粒雷诺数对应的入口速度分别为  $0.2358\text{ m/s}$ 、 $0.4716\text{ m/s}$ 、 $0.7074\text{ m/s}$ 。

为了更好的捕捉固定段内颗粒的几何特征以及减小网格数量, 在生成随机固定床时对固定段内颗粒的体积缩小了 0.01, 制造出 1% 的人工间隙, 避免了载氧体颗粒间的相互接触以及在生成网格的过程中由于捕捉接触位置的几何特征产生的巨大网格量。由于堆积固定床内的载氧体颗粒较多, 固定床内的结构复杂, 本文采用了 fluentmeshing 生成对复杂几何结构具有较强适应性的多面体网格, 多面体网格不仅可以适应复杂的几何结构, 同时相比于传统的四面体网格数量更少, 计算迭代更快。

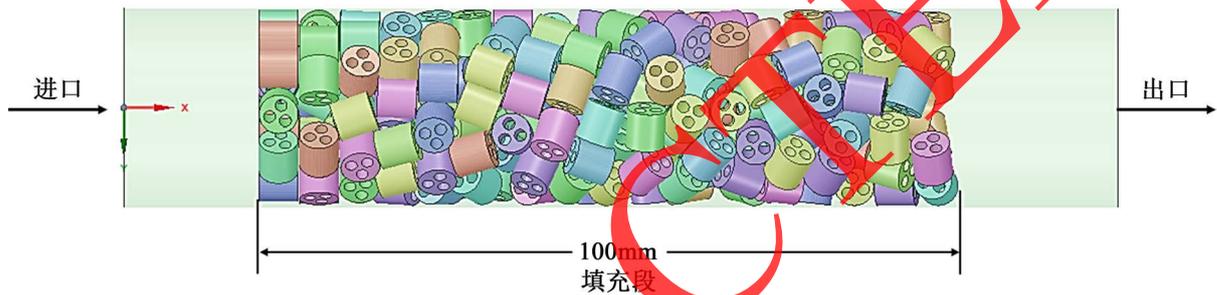


Figure 1. Schematic diagram of random packed bed  
图 1. 随机填充床示意图

## 2.2. 控制方程

本文基于有限体积法(FVM), 采用 Fluent 进行非均相、非催化大颗粒载氧体气固化学连燃烧数值模拟, 采用 SIMPLE 算法对压力和速度进行耦合。需要求解质量守恒方程、动量守恒方程和能量守恒方程, 控制方程表达式如下:

连续性方程

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{v}) = 0 \quad (1)$$

式中,  $\rho$  为流体密度,  $\mathbf{v}$  为流体速度,  $t$  为时间。

动量方程

$$\frac{\partial(\rho \mathbf{v})}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} = -\nabla p + \nabla \cdot (\boldsymbol{\tau}_{ij}) + \rho \mathbf{g} + S_p \quad (2)$$

式中,  $\boldsymbol{\tau}_{ij}$  为粘性流体应力张量, 其展开可写成式(3)。在本课题中, 填充段的颗粒均作为多孔介质处理, 在多孔介质内部没有对流, 仅有扩散。因此, 在方程中添加了一个足够大的动力源项  $S_p$ , 抑制了流固界面的对流量。

$$\tau_{ij} = \left[ \mu \left( \frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right] - \frac{2}{3} \mu \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (3)$$

其中,  $\mu$  为动力粘度;  $\delta_{ij}$  为正应力张量。

能量方程

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_i}(u_i(\rho E + p)) = \frac{\partial}{\partial x_i}\left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x_i} + u_j \tau_{ij}\right) + Q \quad (4)$$

式中  $T$  为温度； $\lambda$  为有效导热系数； $Q$  为热源项；其中

$$E = c_p T + \frac{u_i^2}{2} \quad (5)$$

式中  $c_p$  为比热容。

本文利用多孔介质表面化学反应模型，成功地实现了非均相非催化气固反应的数值模拟。化学反应动力学常数  $k_s$ ，如式(6)所示，由与温度有关的经验关系式 Arrhenius 方程计算。

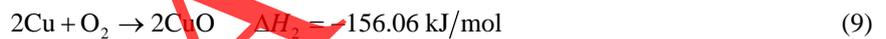
$$k_s = k_0 T^\beta \exp\left(\frac{-E_{act}}{R_g T}\right) \quad (6)$$

其中  $k_0$  为指前因子， $\beta$  为温度指数， $E_{act}$  为反应活化能。不考虑逆向反应，用式(7)计算化学反应速率。

$$R_s = s_0 k_s \eta \prod_{i=1}^N C_{g,i}^n C_s^0 \quad (7)$$

其中  $s_0$  为氧载体的表面积与体积之比， $n$  为气体组分速率指数， $C_g$  为气体组分  $i$  的浓度。这里采用  $\eta = (1 - X_s)^{2/3}$  简化的颗粒模型函数，van den Aarsen [13] 将其描述为多孔颗粒内单位体积氧载体的局部丰度， $X_s$  为固体转化率。

铜基载氧体 CLC 一步氧化还原反应方程如式(8)和(9)所示，详细的反应动力学参数列于表 1。



**Table 1.** Kinetic parameters of copper and oxygen reaction [8]  
**表 1.** 铜/氧化铜与甲烷和氧气反应的动力学参数[8]

Kinetic Parameters	Symbol	O <sub>2</sub>
Rate exponent	$n$	1
Pre-exponential factor	$k_0$	0.0047
Activation energy	$E_{act}$	15

### 3. 计算结果分析与讨论

#### 3.1. 随机填充床流动特性分析

固定床作为化学链燃烧的反应器，其内部不仅有流体的流动，同时伴随着化学反应的进行，在整个固定床的径向和轴向都有着强烈的热量传递。在固定床反应器中，由于在反应管中随机填充颗粒时不可避免的会在颗粒与颗粒，颗粒与反应管壁间存在空隙，这些空隙的位置对于流体在整个反应管内的流动和床层压降分布有着决定性影响，而流体的流动又与反应管内的传热传质规律以及化学反应过程等密切相关。

图 2 为三孔圆柱颗粒填充床径向孔隙率与无量纲壁面距离的关系图，从图中我们可以发现填充的床径向孔隙率分布呈现出一种具有类似阻尼振荡的趋势，对于实心圆柱结构固定床，其孔隙率的分布由壁面到中心出现了两个显著的波谷，在该位置处的孔隙率较小约为 0.45，说明在该位置处的颗粒堆积相对密集。

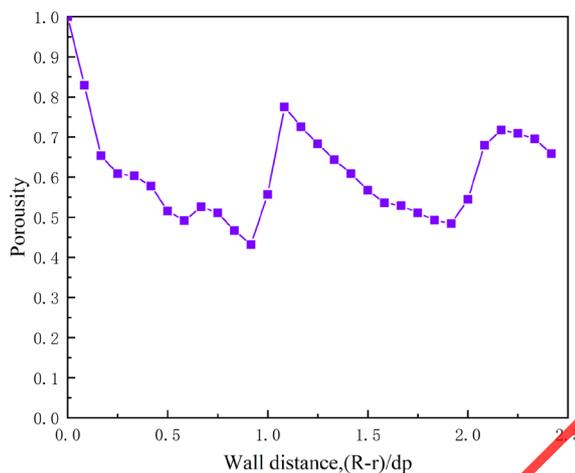


Figure 2. Radial porosity distribution  
图 2. 径向孔隙率分布

图 3 为三孔圆柱颗粒填充床在  $Re_p = 10$ 、100、300 下的轴向压降曲线。可以看到对于不同的  $Re_p$ ，在床层压降上表现差异是较大的，在小  $Re_p = 10$  时，从填充床的起始到结束位置，整个床层的压降仅有 1.2 Pa。当  $Re_p$  增大到 100 时，床层的压降迅速增大到 61.2 Pa； $Re_p = 300$  时，床层压降为 106.8 Pa。可见对于填充床反应器而言，压降与入口的颗粒雷诺数密切相关，因此，在进行填充 CLC 反应的过程中，选择合适的  $Re_p$  是很重要的。

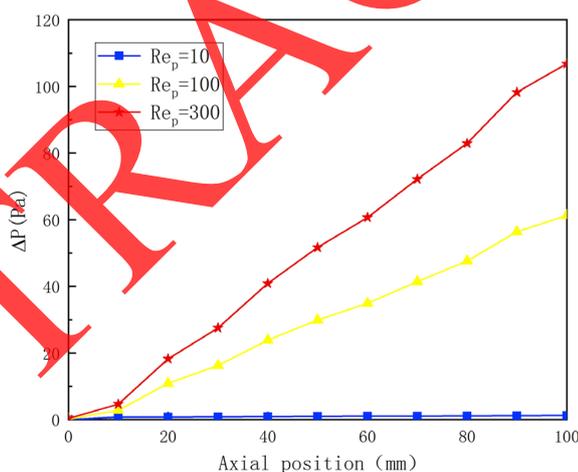


Figure 3. Axial pressure drop curve  
图 3. 轴向压降曲线

图 4(a)~(c)为三孔圆柱颗粒填充床在  $Re_p = 10$ 、100、300 下的轴向切面速度分布，其对应的入口速度分别入为 0.02486 m/s、0.2375 m/s、0.7125 m/s。可以看到在填充床靠近壁面处的位置，速度达到了进口速度的近 10 倍，这是由于填充床的壁面效应造成在近壁区的孔隙率较大，使得该处的流动阻力小，因此出现了较大的速度分布；在颗粒之间的狭缝位置也有较大的速度分布，同时在一些颗粒尾流中出现了小部分的停滞或回流区域，速度的分布呈现出均匀现象，并且这种分布不均的现象的随着  $Re_p$  的增大表现得更加显著。同时对比发现，壁面效应得影响程度是随着  $Re_p$  的增大而增强的：在  $Re_p = 100$  和 300 时，大速度分布得区域主要集中在近壁区，而床层的内管区粉笔较少甚至没有。

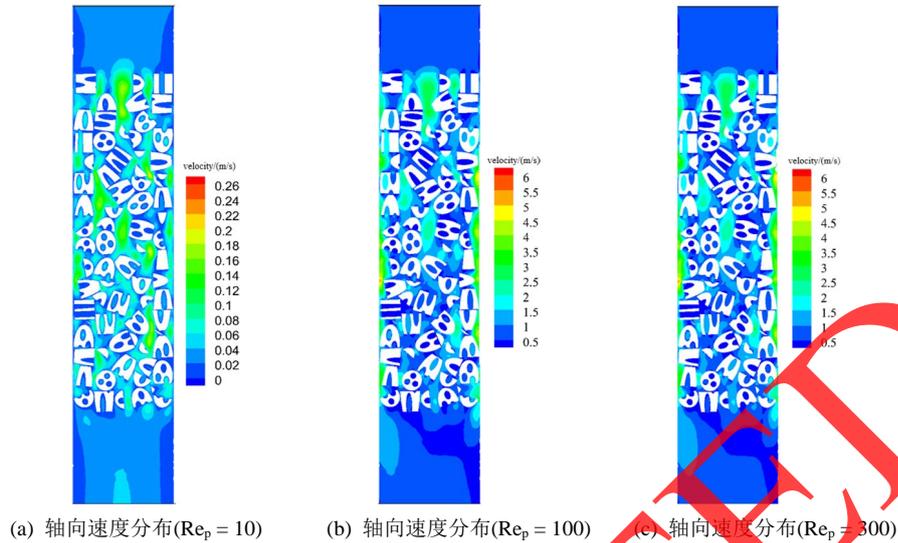


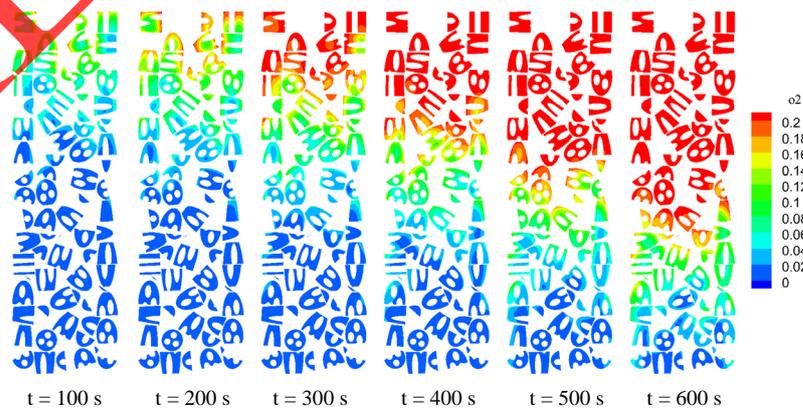
Figure 4. Axial section velocity distribution under different  $Re_p$ s

图 4. 不同  $Re_p$  下轴向切面速度分布

### 3.2. 随机填充床传热传质及反应特性分析

填充床作为一个能量转化设备，其内部的热量的分布规律是极为重要的，而整个固定床的温升是最能直接反应内部热量传递以及分布规律的指标。各个位置的热量主要包括三个部分：一部分是随机固定床中的不同形状载体颗粒与氧气反应放出的热量；一部分是入口不断通进的气体将上游反应产生的热量带到下游；另外一部分是床层通过定温反应管壁间面向外传递的热量，这三部分热量共同影响轴向每个位置的温度。

图 5(a)~(c)为三孔圆柱颗粒填充床在  $Re_p = 10$ 、100、300 下  $O_2$  体积分数在不同时刻的分布，这表示了固定床中氧浓度场的演变。可以发现，在  $Re_p = 10$  下， $t = 600$  s 之前的所有时刻，颗粒内部都存在较大的  $O_2$  浓度梯度，在  $t=300$ s 的时候，明显可以看到在填充床的前半段氧气已经在颗粒的内部扩散完全，而在后半段到出口处的位置，仍然保持着蓝色的低浓度区，这是因为氧气经过前半段的消耗之后，浓度下降，使得氧气在后半段的内扩散速度变慢；可以发现，组分在颗粒内的扩散不仅仅收到对流速度的影响，同时也收到组分浓度的影响；对流速度越大，组分的浓度越高，扩散的速度也更快。对于大  $Re_p$  的填充床，在截取的时刻内没有从轴向的截面上发现明显的浓度梯度，并且在  $t = 150$  s 的时候可以看到整个床层内部  $O_2$  扩散完全，可以明显发现氧的扩散明显受到对流速度的影响。



(a)  $Re_p = 10$  下不同时刻  $O_2$  体积分数分布

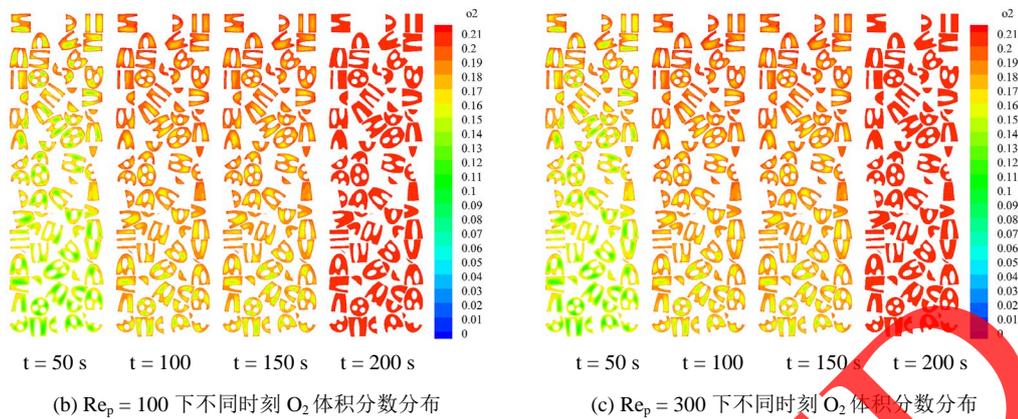
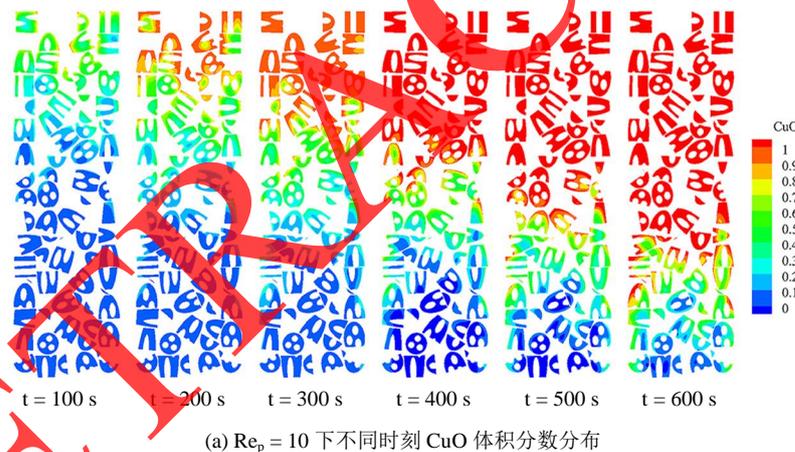


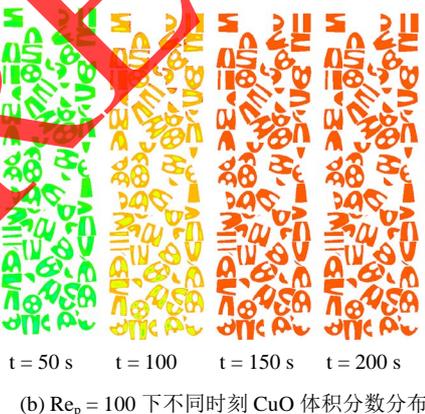
Figure 5. Distribution of O<sub>2</sub> volume fraction at different moments

图 5. 不同时刻下氧气体积分数分布

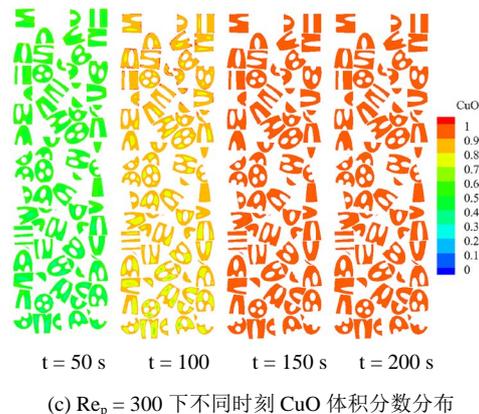
图 6(a)~(c)显示填充床在不同  $Re_p$  下 CuO 摩尔分数在不同时刻分布, CuO 摩尔分数的分布可视为局部转化率分布, 与氧气浓度分布密切相关, 我们可以看到三个  $Re_p$  下的 CuO 摩尔分数分布与 O<sub>2</sub> 体积分数分布非常相似却又不完全相同。总的来说, CuO 从上游到下游, 从颗粒表面到内部逐渐形成。由于内扩散的限制引起的颗粒核心中低 O<sub>2</sub> 浓度导致了较低的反应速率, 从而降低了局部转化率。随着时间的推移, 颗粒表面附近的铜逐渐被反应掉, O<sub>2</sub> 开始扩散到颗粒内部, 与铜发生反应。



(a)  $Re_p = 10$  下不同时刻 CuO 体积分数分布



(b)  $Re_p = 100$  下不同时刻 CuO 体积分数分布



(c)  $Re_p = 300$  下不同时刻 CuO 体积分数分布

Figure 6. The oxygen volume fraction distribution under different time

图 6. 不同时刻下氧气体积分数分布

由于填充床作为一个能量转化设备，因此研究反应产生的热量对填充床反应器的设计和开发具有重要意义，图 7(a)~(c)显示了三个  $Re_p$  下填充床轴向温升在不同时刻的分布，从上面的分析可以知道在固定床反应器中的温度，受放热反应和对流传热速率的影响。可以非常直观的看到填充床内温升从前往后传递的过程，温升分布由轴心到半径温度逐渐降低。原因是壁面附近的位置径向孔隙较大，这导致了在这些位置有一个较低的流动阻力，意味着在这些位置有较大的速度分布，这会带来较强的对流换热，当然也有相当一部分热量是通过定温壁面带走。

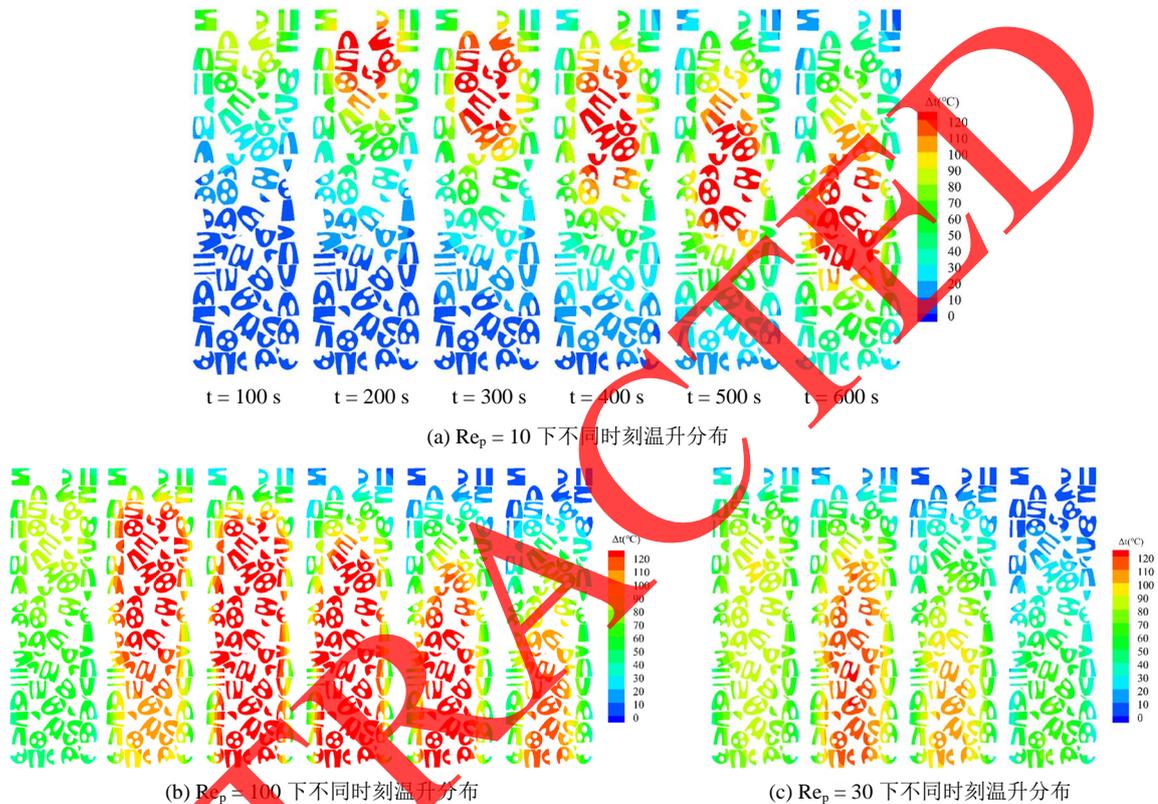


Figure 7. Curves of pressure drop of three positions under different working conditions  
图 7. 三个位置不同工况下的压差曲线

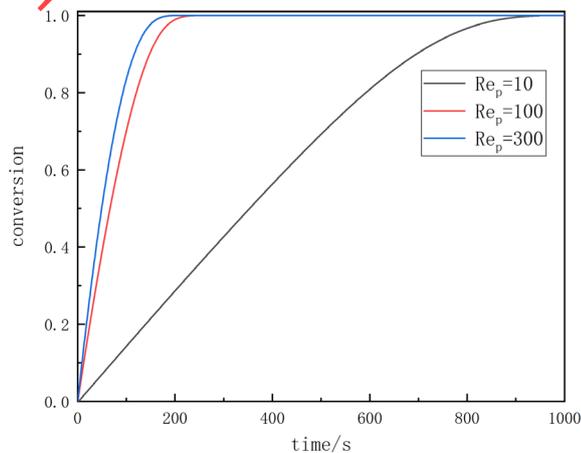


Figure 8. CuO conversion rate with different  $Re_p$   
图 8. 不同  $Re_p$  下 CuO 转化率

填充床 CuO 的转化率均随着  $Re_p$  的增大而增大, 且增大的幅度在有限的范围, 并且增大的幅度随着  $Re_p$  的增大逐渐减小, 因此可以预见,  $Re_p$  的增大对于增大 Cu 的转化率的作用是有上限的, 也就是说, 对于一种特定结构的填充床, 必定存在的一个临界的  $Re_p$ 。实际上 CuO 的转化显然是由多孔颗粒内部的非均相反应速率决定的, 而非均相反应速率又受多孔颗粒内部向内和向外扩散的气体的局部浓度的影响。而与分布在颗粒表面的铜反应的氧气是通过颗粒周围流动空气中的对流提供的, 根据图 8 显示, 外部对流增强了内部扩散, 因此增强了 Cu 的氧化反应。

#### 4. 结论

- 1) 随机填充床的镜像孔隙率分布呈现出阻尼震荡的趋势, 轴向切面的速度于孔隙率的分布规律相似, 孔隙率大的地方速度也大。
- 2) 填充床的轴向压降随着颗粒雷诺数  $Re_p$  的增大而增大。
- 3) 填充床反应产生的热区由前往后推移, 其移动的速度与  $Re_p$  成正比; 同时由于壁面效应效应的存在使得填充床在径向温升的分布上存在较大的温度梯度。
- 4)  $Re_p$  的增大能够在一定范围内显著加快反应的进行, 但存在一个临界的  $Re_p$ 。

#### 参考文献

- [1] Rubin, E.S., Rao, A.B. and Chen, C. (2005) Comparative Assessments of Fossil Fuel Pop Plants with CO<sub>2</sub> Capture and Storage. *Greenhouse Gas Control Technologies*, **1**, 285-293. <https://doi.org/10.1016/B978-008044704-9/50029-X>
- [2] Li, H., Yan, J., Yan, J., et al. (2009) Impurity Impacts on the Purification Process in Oxy-Fuel Combustion Based CO<sub>2</sub> Capture and Storage System. *Applied Energy*, **86**, 202-213. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2008.05.006>
- [3] Richter, H.J. and Knoche, K.F. (1983) Reversibility of Combustion Process, Efficiency and Costing, Second Law Analysis of Processes. *ACS Symposium Series 235*, Washington DC, 71-85. <https://doi.org/10.1021/bk-1983-0235.ch003>
- [4] 刘海涛, 高海潮, 高志芳. 化学链燃烧工艺中载氧体的研究进展[J]. 洁净煤技术, 2018, 24(5): 12-19.
- [5] 金红光. 新颖化学链燃烧与空气湿化燃气轮机循环[J]. 工程热物理学报, 2000, 21(2): 138-141.
- [6] Noorman, S., van Sint Annaland, M. and Kuipers, J.A.M. (2007) Packed Bed Reactor Technology for Chemical-Looping Combustion. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, 4212-4220. <https://doi.org/10.1021/ie061178i>
- [7] Noorman, S., Annaland, M.V.S. and Kuipers, J.A.M. (2010) Experimental Validation of Packed Bed Chemical-Looping Combustion. *Chemical Engineering Science*, **65**, 92-97. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.02.004>
- [8] Noorman, S., Gallucci, F., Annaland, M.V.S., et al. (2011) A Theoretical Investigation of CLC in Packed Beds. Part 1: Particle Model. *Chemical Engineering Journal*, **167**, 297-307. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.12.068>
- [9] Noorman, S., Gallucci, F., Annaland, M.V.S., et al. (2011) A Theoretical Investigation of CLC in Packed Beds. Part 2: Reactor Model. *Chemical Engineering Journal*, **167**, 369-376.B. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.012>
- [10] 郭雪岩. CFD 方法在固定床反应器传热研究中的应用[J]. 化工学报, 2008(8): 1914-1922.
- [11] Huo, G. and Guo, X. (2021) Numerical Analyses of Heterogeneous CLC Reaction and Transport Processes in Large Oxygen Carrier Particles. *Processes*, **9**, 125. <https://doi.org/10.3390/pr9010125>
- [12] Partopour, B. and Dixon, A.G. (2017) An Integrated Workflow for Resolved-Particle Packed Bed Models with Complex Particle Shapes. *Powder Technology*, **322**, 258-272. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.09.009>
- [13] van den Aarsen, F.G. (1985) Fluidised Bed Wood Gasifier: Performance and Modelling. Ph.D. Dissertation, University of Twente, Enschede.