复合织构双组分颗粒热解动力学行为模拟和分析

夏清源, 刘辉*

北京化工大学, 化工资源有效利用国家重点实验室; 能源环境催化北京市重点实验室; 北京 100029

*通讯作者, E-mail: hliu@mail.buct.edu.cn

收稿日期: 2017-12-22; 接受日期: 2018-03-09; 网络版发表日期: 2018-05-24

国家重点基础研究发展计划(编号: 2011CB201306)资助项目

摘要 近年来, 氧热法制电石工艺因相对电热法的明显优势而受到关注. 为了设计适用该工艺的反应器, 本文建立了包括热解动力学以及热传递效应的复合颗粒热解模型, 通过模拟分别考察了单一组成球形颗粒(包括煤、氢氧化钙和碳酸钙)以及煤与氢氧化钙或碳酸钙组成的双组分复合颗粒在高温气流中的热解. 基于模拟结果发现, 氧热法制电石反应器宜采用氢氧化钙为钙源、烟煤和氢氧化钙以拟均相结构组成复合颗粒. 颗粒热解过程中, 氢氧化钙的热解吸热作用>烟煤的热解吸热作用>挥发分蒸发吸热作用, 且挥发分蒸发吸热作用可以忽略; 热解速率的相对重要性次序为内热阻>外热阻>反应动力学.

关键词 氧热法制电石, 热解动力学, 复合颗粒, 煤, 氢氧化钙

1 引言

我国的能源结构是多煤、贫油、少气, 大量煤炭直接燃烧造成了能源浪费和环境污染. 煤可以合成重要的化工原料电石, 通过电石与水反应, 可以生成有机原料乙炔, 因此煤制电石有着重要的意义. 但是, 传统电热法制电石反应器存在许多不足, 使得能源利用率低; 近年来, 氧热法制电石工艺受到关注^[1]. 与电热法由电极放电为电石的生成反应提供热量不同, 氧热法以氧气和含碳燃料燃烧为热源, 并可将煤热解制焦炭、钙盐热解制氧化钙等高温过程结合于电石生产过程中, 使得热效率明显高于传统的电热法^[2]. 虽然氧热法制电石在二十世纪七八十年代实现了工业化^[3], 随后在美国、日本、荷兰和朝鲜等国家也进行了工业化试验^[4], 但有关该工艺的基础报道甚少.

北京化工大学从2007年开始研究氧热法制电石的生产工艺, 并提出了复合床反应器概念设计; 其中, 采用含钙组分与煤组成的复合颗粒, 经在反应器中热解后再在氧气氛围下部分燃烧以供给电石生成反应所需热量, 最终形成的电石以熔融态从反应器底部排出. 本研究的主要目的是为这种反应器采用的复合颗粒提供设计基础. 为此, 本文建立了描述包括热解动力学以及热传递效应的颗粒热解模型, 通过模拟分别考察单一组成球形颗粒(包括煤、氢氧化钙和碳酸钙)以及煤与氢氧化钙或碳酸钙组成的双组分复合颗粒在高温气流中的热解, 并基于模拟结果分析颗粒的热解动力学行为, 以期选择适用的复合颗粒造粒提供依据.

2 颗粒热解模型

颗粒热解的速率主要由以下三点决定: (1) 热量由

引用格式: Xia Q, Liu H. Dynamic simulation and analysis of thermal decomposition of binary particles with composite textures. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 658–665, doi: 10.1360/N032017-00214

外界气流传到复合颗粒表面的速率大小, 即外热阻的影响; (2) 热量由颗粒表面传导至颗粒中心的速率大小, 即内热阻的影响; (3) 热解反应本身反应速率的快慢, 即反应动力学因素. 相应地, 热解完成是指颗粒整体温度均一, 达到与外界气流相同的温度且热分解反应完全. 在模型化时做如下假设: (1) 颗粒在热解的过程中体积不发生变化; (2) 忽略颗粒在热解中产生的收缩、膨胀、破裂等现象及二次反应; (3) 颗粒的物理性质不随热解的进行而改变; (4) 外界主体气流温度保持恒定.

2.1 数学模型

(1) 能量方程

$$\frac{\partial(\rho_p C_p T_p)}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_p r^2 \frac{\partial T_p}{\partial r} \right) + S, \quad (1)$$

其中, r 为粒径, T_p 为颗粒绝对温度, ρ_p 为颗粒密度, C_p 为颗粒比热容, λ_p 为颗粒热导率, S 是热解源项. 不同颗粒热解时源项以及热分解反应动力学模型各不相同, 将在后续对应小节中给出.

(2) 质量方程

$$\frac{d(\rho_p / \rho_0)}{dt} = - \frac{dV_i}{dt}, \quad (2)$$

其中, ρ_0 为颗粒初始密度, V_i 为因热解反应逸出颗粒的物质的质量分数.

(3) 初、边值条件

颗粒在热解前各部分温度相同, 即:

$$T_p|_{r=0} = T_{p0}. \quad (3)$$

由物理问题的对称性, 颗粒中心为对称边值条件:

$$\frac{\partial T_p}{\partial r} \Big|_{r=0} = 0. \quad (4)$$

颗粒表面采用如下对流辐射边界条件:

$$\lambda_p \frac{\partial T_p}{\partial r} \Big|_{r=R} = h(T_{ps} - T_{g\infty}) + \varepsilon \sigma_0 F(T_{ps}^4 - T_{g\infty}^4), \quad (5)$$

其中, T_{ps} 为颗粒表面温度, $T_{g\infty}$ 为气流温度, ε 为颗粒黑度, σ_0 为斯蒂芬-玻尔兹曼常数, F 为颗粒辐射角系数, h 为气固对流换热系数, 可由下列方程计算^[5]:

$$\begin{cases} Nu = 2.0 + 0.6Re_p^{1/2}Pr^{1/3}, & Re_p \leq 100 \\ Nu = 2.0 + 1.8Re_p^{1/2}Pr^{1/3}, & Re_p > 100 \end{cases}, \quad (6)$$

其中,

$$Nu = \frac{hd}{\lambda_g}, \quad Re_p = \frac{d\rho_g v_g}{\mu_g}, \quad Pr = \frac{C_g \mu_g}{\lambda_g}, \quad (7)$$

其中, d 为颗粒直径, λ_g 为气体热导率, ρ_g 为气体密度, v_g 为气体流速, μ_g 为气体黏度, C_g 为气体热容.

2.2 模型的数值求解

采用MATLAB编程对上述模型方程组进行数值求解. 在空间维度上, 采用控制体积法进行离散, 以保证在每个微元内均满足能量守恒; 在时间维度上, 采用全隐格式进行计算, 以保证计算结果的收敛. 所有计算结果均经过检验以符合网格无关性.

3 单组分颗粒的热解

3.1 煤颗粒

煤热解源项包含两部分, 一部分为发生热分解时所需要的反应热, 另一部分为由析出挥发分时的蒸发效应所带出的热, 即:

$$S = \rho_{c0} \Delta H_c \frac{\partial V}{\partial t} + \frac{QC_v}{4\pi r^2} \frac{\partial T_p}{\partial r}, \quad (8)$$

其中, ρ_{c0} 为烟煤初始密度, ΔH_c 为烟煤热解反应热, C_v 为热解产物的定压热容, 可近似与煤的比热容相等, Q 为挥发分的质量流率:

$$Q = \int_0^r 4\pi r^2 \rho_{c0} \frac{dV}{dt} dr. \quad (9)$$

煤的热解模型采用分布活化能模型^[6], 即:

$$\frac{V^* - V}{V^*} = \int_0^\infty \exp\left(-k_0 \int_0^t e^{-E/RT} dt\right) f(E) dE. \quad (10)$$

煤热解反应的动力学参数如表1所示^[7]. 固相为Pittsburgh No. 8烟煤, 气相为一氧化碳气体, 物理性质参数与操作条件如表2所示^[8,9].

图1是煤颗粒的热解速率随时间的变化. 可见模拟结果与文献结果^[8]吻合较好, 说明本文模型及数值方法是可靠的; 由图还可见, 煤粒中心热解过程相对表面而言有时间延迟, 体现了与缩核反应相似的特点^[10].

图2是煤颗粒温度随热解时间的变化. 可见对于此处直径较大的煤粒($d=9$ mm), 表面与中心温度相差最大可为260 K, 故不能将颗粒视为等温体. 此外, 随着

表 1 煤的热解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of coal pyrolysis

指前因子 k_0 (s^{-1})	平均活化能 E_0 ($J\ mol^{-1}$)	活化能方差 σ ($J\ mol^{-1}$)	反应热 ΔH ($J\ kg^{-1}$)
2×10^{16}	2.51×10^5	2.14×10^4	-3×10^5

表 2 煤和一氧化碳的物理性质参数

Table 2 Physical properties of coal and CO

物质	烟煤	一氧化碳
粒径 d (m)	9×10^{-3}	—
热导率 λ ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)	$\begin{cases} 0.23 & T \leq 623K \\ 0.23 + 2.24 \times 10^{-5}(T - 623)^{1.8} & T > 623K \end{cases}$	0.0637
比热容 C ($J\ kg^{-1}\ K^{-1}$)	$\begin{cases} 1254 & T \leq 623K \\ 1254 - 1.75(T - 623) & T > 623K \end{cases}$	1120
初始密度 ρ_0 ($kg\ m^{-3}$)	1530	0.3925
气体黏度 μ (Pa s)	—	3.983×10^{-5}
挥发分总质量分数 V^*	0.37	—
黑度 ε	0.9	—
辐射角系数 F	0.5	—
气固相对速度 v ($m\ s^{-1}$)	0.9	0.9
初始温度 T_0 (K)	300	900

图 1 煤颗粒的热解速率随时间的变化($d=9\ mm$)

Figure 1 Pyrolysis rate of a coal particle ($d=9\ mm$).

图 2 煤颗粒的温度随热解时间的变化($d=9\ mm$)

Figure 2 Temperatures of a coal particle as a function of time during pyrolysis ($d=9\ mm$).

表面温度升高, 表面与床层之间的温度差逐渐减小, 导致对流辐射热流迅速减小, 升温率随之单调减小. 而对于煤粒中心, 升温速率是先上升、后下降.

3.2 两种含钙单组分颗粒的热解

本节考察了氢氧化钙和碳酸钙的热解, 其热解源

项包含两部分, 一部分为发生热分解时所需要的反应热, 另一部分为由析出挥发分时的蒸发效应所带出的热, 即:

$$S = \rho_{Ca0} \Delta H_{Ca} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{QC_v}{4\pi r^2} \frac{\partial T_p}{\partial r}, \quad (11)$$

$$Q = \int_0^r 4\pi r^2 \rho_{CaO} \frac{dV_r}{dt} dr, \quad (12)$$

其中, ρ_{CaO} 为钙颗粒初始密度, ΔH_{Ca} 为钙颗粒热解反应热, C_v 为热解产物的定压热容, 此处近似认为与颗粒的比热容相等.

氢氧化钙和碳酸钙的热解模型采用简单 n 级反应模型^[11], 即:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial t} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1 - \alpha)^n. \quad (13)$$

其中的动力学参数如表3所示. 需要说明, 碳酸钙的分解反应动力学没有明显计及二氧化碳分压对反应平衡及动力学的影响.

由于两种含钙颗粒的黑度不容易获得, 故采用文献[11]中报道的钙颗粒在固定床热解中的表观气固对流换热系数确定钙颗粒的总气固对流换热系数. 且由于氢氧化钙和碳酸钙存在不同的分解起始温度, 为了便于比较, 将气流温度定为高于起始分解温度227 K. 具体的物理性质参数与操作条件如表4所示.

图3和4分别为两种含钙颗粒温度和转化率随时间的变化图. 由图3和4可见, (1) 两种含钙颗粒的热解模式相同. 颗粒中心温度变化与颗粒中心的转化率有密切的关系. 当中心的热解反应还未发生时, 颗粒中心

附近区域为单纯的热传导过程, 颗粒中心温度迅速升高; 当中心的热解反应同时发生时, 受热解反应吸热的影响, 颗粒中心温度上升缓慢; 当中心的热解反应完成时, 颗粒中心温度又符合单纯热传导的升温规律. (2) 对于氢氧化钙颗粒而言(图3), 约在4000 s时完成分解反应, 在6000 s时, 整个颗粒重新回到等温状态; 对于碳酸钙颗粒而言(图4), 约在6500 s时完成分解反应, 在8000 s时, 整个颗粒达到等温状态. 由此可以看出, 对于两种含钙颗粒而言, 反应速率要快于传热速率, 且传热为热解的速率控制步. (3) 在环境温度与分解起始温度的温差相同的情况下, 碳酸钙的热解时间明显大于氢氧化钙的热解时间, 碳酸钙的分解温度高于氢氧化钙的热解温度, 碳酸钙完全热解需要比氢氧化钙更多的热量. 这些都说明碳酸钙的热解对设备的要求更高, 故在碳钙复合颗粒中, 适宜选择氢氧化钙作为钙源.

4 双组分复合颗粒的热解动力学

4.1 复合颗粒的结构及模拟条件

根据电石生产和复合床电石反应器其他部分的设计需要^[1], 考察了氢氧化钙和烟煤的摩尔比为1:10, 粒

表 3 含钙颗粒的热解动力学参数

Table 3 Kinetic parameters of calcium-containing particles

物质	指前因子 k_0 (s^{-1})	活化能 E ($J \cdot mol^{-1}$)	反应级数 n	反应热 ΔH ($J \cdot kg^{-1}$)
氢氧化钙	7.22×10^9	1.81×10^5	0.3	-1.06×10^6
碳酸钙	1.58×10^6	1.80×10^5	0.5	-1.30×10^6

表 4 含钙颗粒的物理性质参数及操作条件

Table 4 Physical properties and reaction conditions of calcium-containing particles

项目	氢氧化钙	碳酸钙
粒径 d (m)	0.04	0.04
热导率 λ ($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)	0.4	0.52
比热容 C ($J \cdot kg^{-1} \cdot K^{-1}$)	1530	1435
初始密度 ρ_0 ($kg \cdot m^{-3}$)	2200	2700
对流换热系数 h ($W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$)	80	80
分解起始温度 T_i (K)	673	873
初始温度 T_{p0} (K)	300	300
气体温度 $T_{g\infty}$ (K)	900	1100

图3 氢氧化钙颗粒温度和转化率随时间的变化($d=40\text{ mm}$)
Figure 3 Temperatures and conversion of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ particles as a function of time ($d=40\text{ mm}$).

图4 碳酸钙颗粒温度和转化率随时间的变化($d=40\text{ mm}$)
Figure 4 Temperatures and conversion of CaCO_3 particles as a function of time ($d=40\text{ mm}$).

径为4 cm的球形复合颗粒的热解。颗粒的复合为两种离析型结构和一种拟均相结构,如图5所示,其中最左边为碳包钙离析结构,即烟煤为外壳、氢氧化钙在内;最右边为钙包碳离析结构,即氢氧化钙完全包裹在烟煤的四周;中间为拟均相结构,即假设烟煤和氢氧化钙进行了分子级别的均匀混合,把此混合物近似看成一种物质。此处没有考虑氢氧化钙与煤热解所产生二氧化碳反应的影响。

对于两种离析型颗粒而言,在烟煤区和氢氧化钙区的热解源项,分别与烟煤和氢氧化钙单独热解时的源项一样。由于源项代表了单位时间、单位体积内释放或吸收的热量,故对于拟均相结构而言,源项为两种物质源项的体积平均值,即:

图5 碳包钙离析结构(a)、拟均相结构(b)、钙包碳离析结构(c)复合颗粒示意图

Figure 5 Schematic of composited particles. (a) carbon shell+calcium containing core; (b)pseudo-homogeneous; (c) calcium containing shell+carbon core.

$$S = v_c \rho_{c0} \Delta H_c \frac{\partial V}{\partial t} + v_{Ca} \rho_{Ca0} \Delta H_{Ca} \frac{\partial \alpha}{\partial t} + \frac{QC_v}{4\pi r^2} \frac{\partial T_p}{\partial r}, \quad (14)$$

$$Q = \int_0^r 4\pi r^2 \rho_{p0} \frac{dV}{dt} dr, \quad (15)$$

其中 v_c 和 v_{Ca} 分别为烟煤和氢氧化钙的体积分数。

对于碳包钙离析结构和拟均相结构而言,颗粒表面的对流边界条件与烟煤单独热解时的对流边界条件一致;对于钙包碳离析结构而言,颗粒表面的对流边界条件与氢氧化钙单独热解时的对流边界条件一致。对于两种离析型颗粒而言,烟煤区和氢氧化钙区的物理性质参数就是烟煤和氢氧化钙本身的物理性质参数,对于拟均相颗粒而言,按照控制体积法的离散方法,确定参数如下:

(1) 密度与比热容之积按照体积平均求取,即:

$$\rho_p C_p = v_c \rho_c C_c + v_{Ca} \rho_{Ca} C_{Ca}. \quad (16)$$

(2) 热导率按照调和平均求取,即:

$$\lambda_p = \frac{2}{1/\lambda_c + 1/\lambda_{Ca}}. \quad (17)$$

用于加热的气体依然为一氧化碳,流速为 0.9 m s^{-1} ,温度为1200 K。

4.2 结果与讨论

4.2.1 热流率

图6为复合颗粒表面热流率随热解时间的变化。当热流速率变为0时,即说明颗粒完成了热解。由图6可以看出,3种结构符合颗粒完成热解的先后顺序为钙包碳离析结构、拟均相结构和碳包钙离析结构。且由于无论何种结构,热解的物质和所对应的量是相同的,故热解需要从气体中获得的总热量也是相同的。从图中可以看出,在热解的前期,钙包碳离析结构的热流率大于拟均相结构大于碳包钙离析结构。这也直接导致

图 6 不同复合颗粒表面热流率随时间的变化

Figure 6 Surface thermal fluxes of composited particles as a function of time.

了完成热解的先后顺序.而造成这种情况的原因是,由于热流率为对流换热系数与温差的乘积,在对流换热系数大致相同的情况下,温差越大,热流率越大.由于氢氧化钙的比热容大于烟煤,氢氧化钙的热解反应热远大于烟煤,这就造成吸收相同的热量,由于反应热大,氢氧化钙使用了更多的热量用于热解,由于比热容大,氢氧化钙的温升小于烟煤,这就造成在热解前期,钙包碳离析结构颗粒表面与气流的温差大于拟均相结构,大于碳包钙离析结构,从而影响热流率,影响热解的快慢.若只从热解快慢的角度而言,应该选用钙包碳离析结构.但考虑到颗粒热解完成之后要进行生成电石的反应,离析型结构不利于反应物之间的相互接触.故对于复合颗粒适宜选用拟均相结构,即两种组分尽可能以小尺度复合.

4.2.2 热源对复合颗粒热解的影响

热量在复合颗粒内部的传递是包含了烟煤热解吸热、氢氧化钙热解吸热和挥发分蒸发吸热的复杂过程.为了比较这3种热源在热解过程中相对作用的大小,对以下5种不同的情况进行了模拟:(1) 3种热源均给予考虑;(2) 不考虑挥发分的蒸发吸热作用;(3) 不考虑烟煤的热解吸热作用;(4) 不考虑氢氧化钙的热解吸热作用;(5) 3种热源均不考虑.模拟的对象为此前选出的拟均相结构复合颗粒,用于加热的气体依然为一氧化碳,流速为 0.9 m s^{-1} ,温度为 1200 K .

图7为在5种假设条件下,复合颗粒中心温度随着热解时间的变化图.由图可见,在前100 s,表面由于温

图 7 不同情况下复合颗粒中心的温度随时间的变化

Figure 7 Central temperatures of composited particles under differing conditions as a function of time.

度还未传递到中心,颗粒中心未发生热解反应,5种情况的颗粒中心温度均保持初始温度 300 K 不变;在 $100\sim 800 \text{ s}$ 这段时间内,颗粒中心发生热解反应,3种热源开始影响颗粒中心温度的变化,造成5种情况的温升曲线各不相同;800 s后,颗粒热解完成,5种情况下的颗粒中心温度均达到外界气流温度 1200 K .对比情况1与2可以发现,情况1与2的曲线十分接近,这说明挥发分的蒸发吸热作用可以忽略不计,与文献[8,10]报道的结果相同.故情况3可认为是只考虑氢氧化钙的热解吸热作用,情况4可认为是只考虑烟煤的热解吸热作用.对比情况3、4和5可知,情况3、4的曲线与5有明显差异,说明烟煤和氢氧化钙的热解吸热作用均不可忽略.对比情况1、3和4可知,在中心温度超过氢氧化钙的分解温度,即颗粒中心的氢氧化钙开始热解后,情况3比4更接近情况1,这说明氢氧化钙的热解吸热作用要大于烟煤.综上,对于拟均相型复合颗粒的热解而言,氢氧化钙的热解吸热作用大于烟煤的热解吸热作用大于挥发分蒸发所致吸热作用,且挥发分蒸发吸热作用可以忽略.

4.2.3 复合颗粒热解的控制步骤

为了考察内热阻对热解过程的影响,本文采用文献[12]的方法,模拟了粒径分别为50、40、30、20、10、5、2、1、0.5、0.2和 0.1 mm 的拟均相复合颗粒在温度分别为900和 1200 K ,气速为 10 m s^{-1} 的外界气流下的热解情况.由图8可知,当外界气流温度为 900 K 时,拟均相复合颗粒的粒径越小,热解完成所需

图8 不同温度下热解完成时间随粒径的变化

Figure 8 Completion time of pyrolysis as a function of particle diameter at different reaction temperatures.

的时间越短. 但当粒径 $d \leq 2$ mm时, 热解完成时间几乎不再随着粒径的变化而变化. 当外界气流温度为1200 K时, 虽然在同等的粒径情况下热解完成时间均小于气流温度为900 K的情况, 但热解完成时间随粒径的变化关系却与气温900 K时的情况相同. 据此可得出, 当外界气流温度在900~1200 K时, 若拟均相型复合颗粒的粒径 $d > 2$ mm, 则内热阻为热解过程的主要控制步骤, 若粒径 $d \leq 2$ mm, 则外热阻和反应动力学为热解过程的主要控制步骤. 故对于因电石生产要求而使用粒径为40 mm的拟均相型复合颗粒而言, 内热阻为热解过程的主要控制步骤.

为了进一步考察外热阻和反应动力学对热解过程影响的相对大小, 本文采用文献[13]的方法, 定义热传导时间 τ_T 和反应时间 τ_c . 具体而言, τ_T 表示对于可忽略内热阻的颗粒而言, 颗粒温度从初始温度上升至0.95倍外界温度所用的时间; τ_c 表示对于可忽略内热阻的颗粒而言, 颗粒的热分解总体转化率从0至0.95的时间. 而时间比 $r = \tau_T / \tau_c$ 若大于1, 则说明外热阻为主要控制步骤. 在模拟中, 将粒径为40 mm的拟均相型复合颗粒的热导率 λ 设为无穷大, 在热解的过程中使颗粒表面和中心的温度和反应程度时刻保持一致, 从而达到忽略内热阻的效果. 模拟忽略内热阻的40 mm拟均相型复合颗粒分别在外界气流温度为900和1200 K, 风速分别为0.1、1、10和100 m s $^{-1}$ 时的热解情况, 结果如图9所示. 可见, 在所模拟的气温和风速范围内, 热传导时间

图9 不同温度下无量纲时间比随风速的变化

Figure 9 Dimensionless time of pyrolysis as a function of gas velocity at different reaction temperatures.

与反应时间比 r 均大于1, 说明相对于反应动力学, 外热阻对热解反应的影响更大. 且相比于风速, 时间比 r 对于气温的变化更加明显. 另外, 当外界气体温度为1200 K时的时间比 r 明显大于外界气体温度为900 K时的情况; 这表明, 相对于900 K, 传热时间和反应时间在1200 K时都有明显的减小, 但反应时间的减小幅度要大于传热时间, 即在900~1200 K, 外界气体温度越高, 外热阻相比于反应动力学对热解过程的影响越大.

综上所述, 对于粒径为40 mm的拟均相型复合颗粒在900~1200 K的温度范围内热解而言, 内热阻对于热解过程的影响大于外热阻, 外热阻对于热解过程的影响大于反应动力学.

5 结论

本文建立了包括热解动力学以及热传递效应的颗粒热解模型, 通过模拟分别考察了单一组成球形颗粒(包括煤、氢氧化钙和碳酸钙)以及上述两种组分组成的复合颗粒在高温气流中的热解. 基于模拟结果可得如下结论: 氧热法制电石反应器宜采用氢氧化钙为钙源, 烟煤和氢氧化钙以拟均相结构组成复合颗粒. 颗粒热解过程中, 氢氧化钙的热解吸热作用>烟煤的热解吸热作用>挥发分蒸发吸热作用, 且挥发分蒸发吸热作用可以忽略; 热解速率的相对重要性次序为, 内热阻>外热阻>反应动力学.

参考文献

- 1 Wang R, Ji L, Liu Q, Zheng D, Liu H, Liu Z. *CIESC J*, 2014, 65: 2417–2425 (in Chinese) [王仁醒, 纪雷鸣, 刘清雅, 郑丹星, 刘辉, 刘振宇. 化工学报, 2014, 65: 2417–2425]
- 2 Mi Y, Zheng D, Guo J, Chen X, Jin P. *Fuel Proc Tech*, 2014, 119: 305–315
- 3 Luo H. *Polyvinyl Chloride*, 2014, 42: 18–21 (in Chinese) [罗红. 聚氯乙烯, 2014, 42: 18–21]
- 4 Liao Y. *Coal Chem Eng*, 1990, 52: 48–52 (in Chinese) [廖玉清. 煤化工, 1990, 52: 48–52]
- 5 Adesanya BA, Pham HN. *Fuel*, 1995, 74: 896–902
- 6 Soria-Verdugo A, Goos E, Arrieta-Sanagustín J, García-Hernando N. *Energy Convers Manage*, 2016, 118: 223–230
- 7 Niksa S, Lau C. *Combust Flame*, 1993, 94: 293–307
- 8 Hu G, Tian W, Xu W, Cheng H. *J Shanghai Jiao tong Univer*, 2001, 35: 733–736 (in Chinese) [胡国新, 田伟学, 许伟, 程惠尔. 上海交通大学学报, 2001, 35: 733–736]
- 9 Chen M, Cong D, Fang T, Qi M. *Principles of Chemical Engineering (Second Vol)*. Beijing: Chemical Industry Press, 2006 (in Chinese) [陈敏恒, 丛德兹, 方图南, 齐鸣斋. 化工原理(下). 北京: 化学工业出版社, 2006]
- 10 Liu X, Wang G, Pan G, Wen Z. *Fuel*, 2013, 106: 667–673
- 11 Azpiazu MN, Morquillas JM, Vazquez A. *Appl Therm Eng*, 2003, 23: 733–741
- 12 Rezaei H, Sokhansanj S, Bi X, Lim CJ, Lau A. *Appl Energy*, 2016, 198: 320–331
- 13 Chern JS, Hayhurst AN. *Combust Flame*, 2010, 157: 925–933

Dynamic simulation and analysis of thermal decomposition of binary particles with composite textures

Qingyuan Xia, Hui Liu *

State Key Laboratory of Chemical Resources Engineering, Beijing Key Laboratory of Energy Environmental Catalysis, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China

*Corresponding author (email: hliu@mail.buct.edu.cn)

Abstract: CaC_2 production via oxygen-thermal heating by combustion of coals or chars presents advantages over the conventional electro-thermal process and is increasingly gaining interest for effective use of carbon resources. In this investigation, with a particular focus on the reactor design aspect of the oxygen-thermal process, a one-dimensional unsteady pyrolysis model of bituminous coal-calcium containing composite pellets is established to describe the coupled external and internal heat transfer and decomposition rate steps. It is demonstrated by simulation that calcium hydroxide is a suitable calcium source and preferably used in a pseudo-homogeneous composite form with coal; in decomposition, the endothermic effect of calcium hydroxide is greater than that of the coal, and the endothermic effect of evaporation can be ignored; the relative importance of the involving rate steps is in the order of internal thermal resistance > external thermal resistance > reaction kinetics.

Keywords: CaC_2 production via oxygen-thermal heating, decomposition dynamics, composite pellet, coal, calcium hydroxide

doi: [10.1360/N032017-00214](https://doi.org/10.1360/N032017-00214)