

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ ПРИ РЕГУЛИРОВАНИИ ДАВЛЕНИЯ СРЕДЫ

И.А. Валеев

Разработана математическая модель процесса пиролиза древесины, учитывающая предварительную подсушку, кинетику, количество выхода летучих продуктов и охлаждение готового древесного угля.

Ключевые слова: пиролиз древесины, давление, математическая модель

Mathematical modeling of wood peroliz process is worked out. This model considers predrying, kinetics, the amount of volatile output products, and cooling of ready charcoal.

Keywords: pyrolysis of wood, the pressure, the mathematical model

Квалифицированное использование отходов древесного сырья от лесозаготовок, лесопиления и деревообработки является одной из наиболее серьёзных и пока нерешённых проблем лесного комплекса. При современном уровне техники и технологии более четверти всей заготовленной древесины идёт в отходы.

Одним из оптимальных видов переработки древесных отходов является пиролиз. Простота аппаратного оформления, разнообразие получаемых продуктов, лёгкость регулирования системных параметров делают этот метод наиболее перспективным.

При переработке древесных отходов методом пиролиза получают:

- древесный уголь, являющийся ценным сырьём для различных производств и пользующийся устойчивым спросом как в России так и за рубежом, находит применение в быту, химической, металлургической, медицинской и других промышленности;
- жижку – продукт конденсации парогазовой смеси, при дальнейшей переработке которой, получают ветеринарные и копильные препараты, смолу древесно-омыленную, а также древесно-смолянные креозотовые масла, отличающиеся антисептическими свойствами и используемые для обработки юфтевых кож на кожевенных заводах взамен токсичного оксидифенила;
- неконденсирующиеся газы, которые можно использовать как для проведения самого процесса пиролиза, так и для получения дешёвой энергии при его сжигании.

Для объективного понимания процесса пиролиза древесины рассмотрим его стадии: предва-

рительный прогрев, сушку, собственно пиролиз и охлаждение.

В процессе сушки древесины можно выделить два этапа: первый из них протекает в сушилках, второй – досушивание пиролизуемого сырья происходит непосредственно при пиролизе. Стадия сушки древесины заканчивается примерно при 120⁰С, при этом из древесины удаляется содержащаяся в ней влага, химический состав древесины практически не меняется и летучие продукты не образуются [1].

Далее начинается стадия распада древесины. В этот период происходит разложение менее термостойких компонентов древесины с выделением реакционной воды, углекислоты и некоторых других продуктов, изменяется химический и элементарный состав. Особенно заметно в температурном интервале до 270 ⁰С уменьшение массы целлюлозы [1].

При температуре 270 – 275⁰С начинается бурный распад древесины с выделением тепла (экзотермический процесс) и образованием основной массы продуктов разложения [2].

Явление переноса вещества от частицы можно раскрыть базируясь на известных положениях теории химического равновесия, которое при понижении давления над поверхностью материала смещается в сторону образования летучих компонентов. Поток продуктов пиролиза во внутривещном пространстве древесины обусловлен перепадом давления по сечению материала и носит фильтрационный характер.

Стадия прокаливания угля, заканчивающаяся в зависимости от типа аппарата и способа пиролиза при температуре 380 – 500 ⁰С, способствует выделению значительного объема газов и небольшого количества жидких продуктов [3].

После окончания процесса пиролиза древесный уголь необходимо стабилизировать – лишить его способности самовозгораться. Самовозгорание происходит из-за наличия макрорадикалов, поэтому необходимо понизить количество парамагнитных центров в угле до уровня, при котором не происходит развитие процесса его окисления кислородом воздуха до самовозгорания. Известно, что макрорадикалы в твёрдом веществе гибнут не в результате диффузии, а по эстафетному механизму путём многократного чередования реакций передачи цепи до тех пор пока два активных центра не окажутся рядом и не произойдёт их рекомбинация [4]. Для этого древесный уголь необходимо охладить до 50 – 80 °С.

За последние годы появились исследования, в которых делаются попытки разработать общие принципы построения моделей пиролиза древесины. В предлагаемых моделях используется множество теплофизических и кинетических характеристик процесса. Кинетические изменения, происходящие в процессе пиролиза, описываются с помощью набора элементарных реакций, полученных на основе экспериментов с различными породами древесины.

Несмотря на то, что эти модели базируются на более детальном представлении о строении органической массы древесины и процессах, происходящих при её термическом разложении, их трудно использовать для расчёта длительности процесса пиролиза и выхода летучих компонентов, ввиду своей сложности и громоздкости.

На основе проведённых исследований предложена математическая модель процесса пиролиза.

Процесс прогрева древесины начинается подачей топочных газов в камеру пиролиза. При этом поток полностью заполняет пространство между частицами слоя, поэтому можно считать, что теплоноситель одновременно обтекает отдельные элементы слоя. Тогда дифференциальное уравнение переноса энергии для парогазовой смеси в прямоугольных координатах для одномерной задачи выделенного объёма слоя кускового материала принимает вид [5]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial T}{\partial x} = a \nabla^2 T + \frac{Q}{c_{cp} \rho_{cp}} \quad (1)$$

где коэффициент температуропроводности среды

$$a = \frac{\lambda}{c_{cp} \rho_{cp}} \quad (2)$$

При движении теплоноситель принимает тепло от частиц слоя. Функция притока тепла при этом может быть определена выражением

$$Q = \alpha (T_m - T) \frac{\sigma}{\varepsilon^*} \quad (3)$$

Пренебрегая изменением температуры парогазовой смеси вследствие молекулярной теплопроводности теплоносителя, выражение (1) с учётом уравнения (3) запишем в виде

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + w_x \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\alpha \sigma}{c_{cm} \rho_{cm} \varepsilon^*} (T_m - T) \quad (4)$$

Теплообмен между парогазовой смесью и частицами слоя (при учёте их термического сопротивления) происходит в сочетании с теплопроводностью внутри самой частицы. Уравнение теплопроводности для элементов слоя имеет вид [6]

$$\frac{\partial T_m}{\partial \tau} = a_m \left(\frac{\partial^2 T_m}{\partial R_m^2} + \frac{\Gamma}{R_m} \frac{\partial T_m}{\partial R_m} \right) \quad (5)$$

Краевые условия для уравнения (4), (5) представим в следующем виде
граничные условия

$$\lambda_m \left(\frac{\partial T_m}{\partial \tau} \right)_{x=R_m} = \alpha (T_m - T) \quad (6)$$

$$T(\tau; 0) = T_m \quad (7)$$

начальные условия

$$T_m(0; R_m) = T_{m.нач} \quad (8)$$

$$T(0; x) = T_{нач} \quad (9)$$

Для моделирования процессов теплообмена, протекающих в слое дисперсного материала, необходимо вычислить коэффициент теплоотдачи от потока фильтрующей среды к наружной поверхности частиц.

Для определения коэффициента широко используются результаты экспериментальных исследований. Анализ имеющихся экспериментов корреляции дан в литературе [6], где рекомендованы критериальные уравнения для расчёта коэффициентов теплообмена. Выбор уравнения осуществляется по эквивалентному критерию Рейнольдса, который можно определить по выражению [7].

$$Re_s = \frac{4 \rho_{cm} w_x}{a \cdot M} \quad (10)$$

Система уравнений переноса энергии для парогазовой смеси (4) и материала (5) с краевыми условиями полностью описывает процесс тепло-

обмена в слое дисперсного материала при фильтрации теплоносителя.

Для определения времени сушки куска древесного материала, воспользуемся приближённой формулой, предложенной Б. И. Китаевым [8],

$$\tau_c = \frac{Q_w \rho_m \left(\frac{R_m^2}{6\lambda_m} + \frac{R_m}{3\alpha_m} \right)}{T - T_0} \quad (11)$$

где тепло затраченное на испарение влаги, приходящейся на 1 кг абсолютно сухой массы древесины определяется из выражения.

$$Q_w = 1000 \frac{I_1 - I_0}{d_1 - d_0} - c_{\epsilon} t_{\epsilon, m} \quad (12)$$

После завершения стадии сушки начинается разложение древесины. При этом уравнение, описывающее долю летучих веществ, выделившихся при пиролизе древесины к данному моменту времени τ можно представить в виде [8]

$$v_{лет} = 1 - \exp \left(- \int_0^{\tau} K_0 e^{-\frac{E}{RT}} d\tau \right) \quad (13)$$

Анализ выражения (13) показывает, что второе слагаемое правой части уравнения характеризует изменение массовой доли остатка. Отсюда, массовая доля пиролизуемого материала определяется из выражения

$$v_{ост} = \exp \left(- \int_0^{\tau} K_0 e^{-\frac{E}{RT}} d\tau \right) \quad (14)$$

Значение интеграла в уравнении (12) подсчитывается на основании решения Шермана [8]

$$\int_0^{\tau} K_0 e^{-\frac{E}{RT}} d\tau = \frac{K_0 E}{2,303 \cdot R \cdot \epsilon} \left[\frac{1}{2,303 RT \cdot E} - \frac{1}{2,303 RT_{нач} \cdot E} \right] \times \left[R_m \cdot 10^{\frac{1}{R_m}} + 2,303 E \left(\frac{2,303}{R_m} \right) \right] \quad (15)$$

Изменение массы летучих можно найти из выражения

$$\Delta m_{лет} = \Delta v_{лет} \cdot m_{нач} \quad (16)$$

Значение константы скорости потери массы при пиролизе древесины в зависимости от давления в камере подчиняется по уравнению [1]

$$K_0 = e^{-\frac{E}{RT}} \left(\frac{P}{P_{атм}} \right)^n \quad (17)$$

На основании уравнений материального и теплового баланса разработана модель совмещенных процессов выделения летучих и их конденсации. Поток парогазовой смеси с поверхности сырья при испарении определяется из выражения

$$j = \frac{\Delta m_{лет}}{\Delta \tau \cdot F} = \frac{\Delta v_{лет} \cdot m_{нач}}{\Delta \tau \cdot F} \quad (18)$$

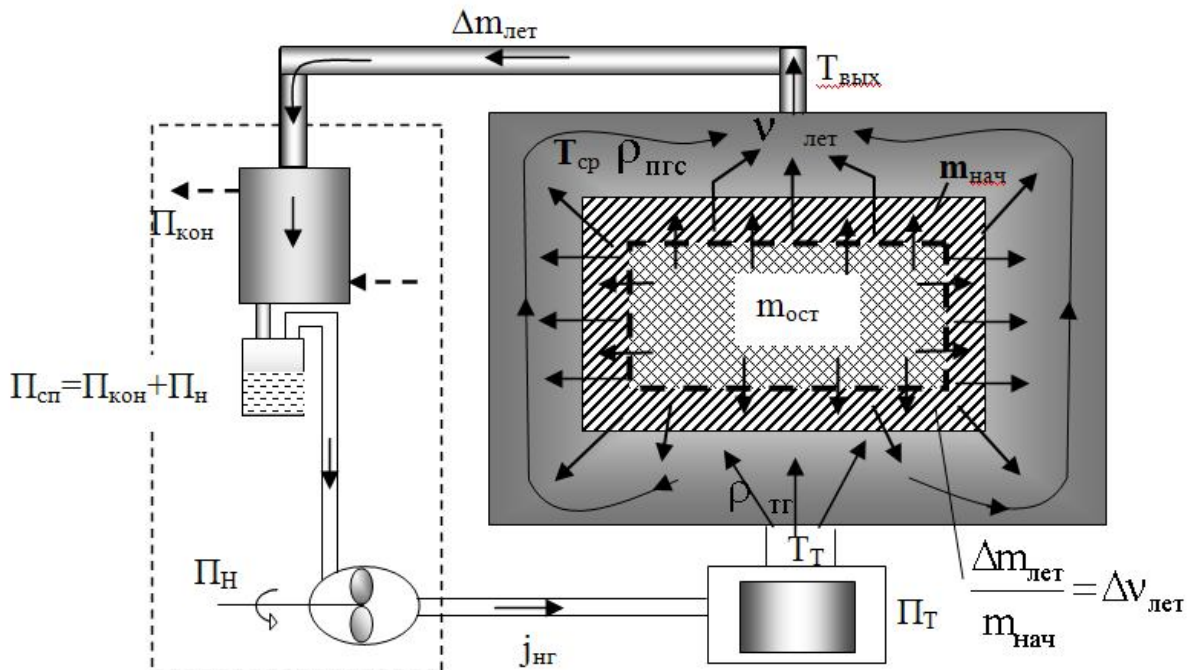


Рис. 1. Схема протекания процесса пиролиза, стадии выделения парогазовой смеси из материала и конденсации

При нахождении всех частиц древесины в одинаковых условиях уравнение материального баланса для процесса удаления летучих записывается в следующем виде

$$j \cdot F \cdot d\tau - \Pi_{cn} \cdot \rho_{cm} \cdot d\tau + \Pi_m \cdot \rho_{mz} \cdot d\tau = V_{cv} d\rho_{cm} \quad (19)$$

В этом уравнении первый член левой части характеризует приток парогазовой смеси в камеру пиролиза за счет выделения из древесины продуктов разложения; второй член – отвод парогазовой смеси в систему откачки; третий – приток парогазовой смеси из топки; правая часть характеризует изменение массы парогазовой смеси, содержащейся в свободном объеме аппарата.

Площадь поверхности материала определяется из выражения

$$F = 2(\pi R_m^2 + \pi R_m \cdot L) \cdot z \quad (20)$$

где R – радиус древесной частицы, изменяющийся вследствие влажностной и огневой усушки

$$R_m = R_{m,нач} (1 - \varepsilon(\tau)) \quad (21)$$

Функция изменения коэффициента усушки $\varepsilon(\tau)$ при пиролизе древесины находится экспериментально.

Объемная производительность системы удаления парогазовой смеси складывается из объемных производительностей насоса и конденсатора:

$$\Pi_{cn} = \Pi_n + \Pi_k \quad (22)$$

Объемная производительность конденсатора находится из уравнения теплового баланса процесса конденсации

$$c \cdot \rho_{cm} \cdot \Pi_k \cdot (T - T_{нас}) + \Pi_k \cdot \rho_{kk} \sum (r_i \cdot \chi_i) = K \cdot \Delta T_{cp} \cdot S \quad (23)$$

Откуда производительность конденсатора

$$\Pi_k = \frac{K \Delta T_{cp} S}{c_{cm} \rho_{cm} \cdot (T - T_{нас}) + \rho_{kk} \sum (r_i \cdot \chi_i)} \quad (24)$$

Плотность парогазовой смеси в выражении можно определить по правилу аддитивности, используя уравнение Менделеева-Клапейрона:

$$\rho_{cm} = \frac{P \cdot M}{RT} \quad (25)$$

Продифференцировав выражение (25) получим

$$d\rho_{cm} = M \frac{dP \cdot T - dT \cdot P}{R \cdot T^2} \quad (26)$$

Подставив (20), (25), (26) и в уравнение (19), после некоторых преобразований получим дифференциальное уравнение изменения давления парогазовой смеси над пиролизуемым материалом

$$\frac{dP}{d\tau} = \frac{j \cdot 2(\pi R_m^2 + \pi R_m L) + \Pi_m \cdot \rho_{mz} \cdot R \cdot T - P \cdot \left(\frac{\Pi_{cn}}{V_{cv}} - \frac{dT}{T \cdot d\tau} \right)}{V_{cv} \cdot M} \quad (27)$$

Изменение температуры среды определим из теплового баланса парогазовой фазы

$$\rho_{cm} \cdot c_{cm} \cdot V_{cv} \cdot dT = \alpha \cdot (T_{млос} - T) \cdot F \cdot d\tau - \Pi_{cn} \cdot \rho_{cm} \cdot c_{cm} \cdot T \cdot d\tau + c_{cm} \cdot F \cdot j \cdot T_{млос} \cdot d\tau + (c_{mz} \cdot \rho_{mz}) \cdot T_m \cdot \Pi_m \cdot d\tau \quad (28)$$

Левая часть характеризует изменение теплоемкости парогазовой фазы; первый член правой части характеризует подвод или отвод тепла за счет теплообмена с поверхностью материала; второй член – отвод тепла с удаляемыми в линию откачки парами; третий – приток тепла из пиролизуемого материала, четвертый – приток тепла из топки.

Поделив уравнение (28) на $d\tau$ и подставив в него выражение (25) после некоторых преобразований получим дифференциальное уравнение изменения температуры парогазовой среды

$$\frac{dT}{d\tau} = \left[\frac{\alpha \cdot (T_{млос} - T) \cdot R \cdot F + (c_{mz} \cdot \rho_{mz} \cdot T_m \cdot \Pi_m)}{P \cdot M \cdot c_{cm} \cdot V_{cv}} - \frac{\Pi_{cn}}{V_{cv}} + \frac{R \cdot F \cdot j \cdot T_{млос}}{V_{cv} \cdot P \cdot M} \right] \cdot T \quad (29)$$

После завершения процесса пиролиза начинается охлаждение готового угля. Понижение температуры продукта осуществляется непосредственно в камере пиролиза пропусканием через слой древесного угля парогазовой смеси, охлаждаемой в конденсаторе и рециркулирующей посредством газодувки. Парогазовая смесь, проходя через слой готового угля, забирает часть теплоты и попадает в конденсатор, где охлаждается и направляется обратно к древесному углю, цикл повторяется пока температура древесного угля не достигнет 50 C^0 .

Тепловой баланс процесса охлаждения теплоносителя от конденсатора можно представить в виде

$$K \Delta t F_k d\tau = \frac{c_{Mcp}}{M} \rho_{cp} V_{cv} dT_{cp} \quad (30)$$

Левая часть уравнения характеризует отток тепла от среды в конденсаторе, правая часть – изменение внутренней энергии теплоносителя. Отсюда получаем зависимость изменения температуры фронта среды при прохождении через конденсатор

$$\frac{dT}{d\tau} = \frac{K\Delta t F_k M}{\rho_{cp} V_{cv} c_{Mcp}} \quad (31)$$

Для определения времени охлаждения готового продукта процесс охлаждения можно описать системой уравнений переноса энергии для парогазовой смеси (4) и материала (5) с соответствующими краевыми условиями.

Проверка адекватности модели реальному процессу производилось сопоставлением резуль-

татов экспериментальных исследований с результатами теоретических расчётов.

В качестве модельного материала для математических расчётов и экспериментальных исследований кинетики пиролиза была использована берёза бородавчатая.

Выбор породы обусловлен наличием в справочной литературе наиболее полных сведений о теплофизических и физико-механических свойствах.

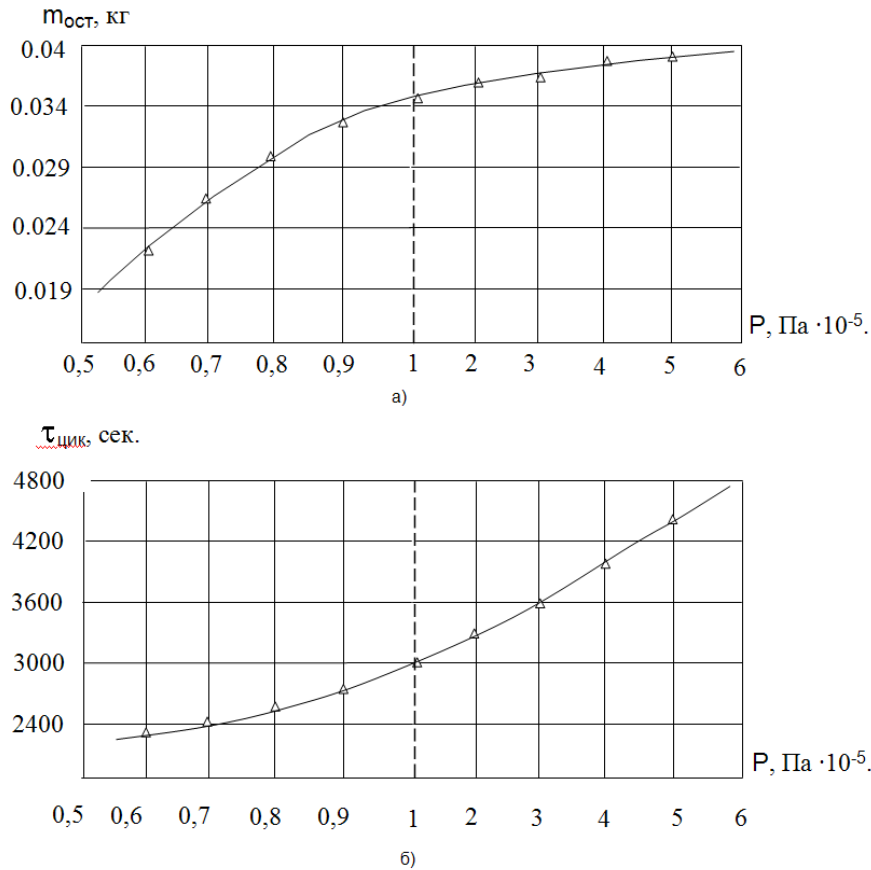


Рис. 2. Сравнение расчетных и экспериментальных данных: а – влияние давления на выход древесного угля; б – влияния давления на продолжительность процесса пиролиза.

Для выяснения вопроса сможет ли изменение давления повлиять на ход процесса пиролиза, была разработана экспериментальная установка и проведена серия опытов.

Для проведения опытов использовались образцы древесины размером $25 \times 25 \times 25$ мм и влажностью 10 %. Объем разовой загрузки составлял 50 г.

Режимное давление в камере пиролиза фиксировалось манометром и устанавливалось при помощи эжекторных насосов (понижение давления), производительность которых регулировалась и составляло 0.9, 0.8, 0.7, 0.6, 0.5 кПа, или

баллоном с азотом (повышение давления) до абсолютных значений давлений 1, 2, 3, 4, 5, 6 кПа.

Экспериментальные значения на графиках обозначались треугольниками, расчётные приведены сплошными линиями. Сходимость результатов эксперимента и расчётных показателей составляет порядка 19%, что позволяет говорить об адекватности предложенной модели.

Анализ результатов исследований обугливания древесины при регулировании общего давления паров и газов в аппарате показывает, что величина давления оказывает влияние как на выход конечных продуктов, так и на длительность процесса пиролиза в целом (рис. 1). Теоретические

соображения приводят к выводу, что увеличение общего давления не благоприятствует реакции диссоциации (распада) продуктов обугливания древесины. Разрежение в камере способствует увеличению выхода жидких продуктов и сокращению продолжительности процесса. При повышенном давлении замечено увеличение выхода неконденсирующихся газов, что объясняется разложением некоторых химических веществ (таких как, например ацетон) при взаимодействии с древесным углем.

Таким образом, разработана математическая модель, позволяющая определять количество сухого остатка, выделившихся летучих и продолжительность всего процесса получения угля с учётом времени охлаждения готового продукта в зависимости от давления в аппарате.

Обозначения: Q – количество теплоты; I – теплосодержание, d – влагосодержание; c – удельная теплоёмкость; ρ – плотность; λ – коэффициент теплопроводности; α – коэффициент теплоотдачи; a – коэффициент температуропроводности; T – температура; V – объём; ω – поверхность контакта фаз; V – доля выделившихся компонентов; ε^* – порозность, E – энергия активации; v – темп нагревания; K_0 – кинетическая константа скорости пиролиза; j – поток вещества; F – площадь поверхности; τ – время; m – масса; g – скрытая теплота парообразования при текущей температуре; χ – мольная доля компонентов; P – общее давление; П – объёмная производительность; K – коэффициент теплопередачи; S – площадь поверхности конденсации; R – универсальная газовая постоянная; M – молярная масса смеси; w – скорость потока; E_i – интегральная показательная функция; Γ – параметр зависящий от формы частиц; ∇^2 – оператор Лапласа; ΔT_{cp} – средний температурный напор; Δt – движущая сила процесса теплопередачи; R, L –

радиус и длина цилиндрической частицы; i – компонент; x – координата.

Индексы: w – испарение влаги; 0 – свежий воздух; 1 – влажный воздух; в – вода; м – материал; с – сушки; ω – поверхность влагонасыщения; max – предел насыщения; лет – летучие компоненты; ост – сухой остаток; нач – начальная; ср – среда; г – газы; см – смеси; св – свободный; сп – система удаления; к – конденсатор; т – топка; н – насос; атм – атмосфера.

Список литературы

1. **Корякин В.И.** Термическое разложение древесины: учеб. пособие. М.: Гослесбумиздат, 1962.
2. **Кислицин А.Н.** Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. М.: Лесная промышленность, 1990.
3. **Козлов В.Н., Нивицкий А.А.** Технология пирогенетической переработки древесины. М.: Гослесбумиздат, 1954.
4. **Завьялов А.Н.** Самовозгорание древесного угля и совершенствование процессов его стабилизации. / А.Н. Завьялов, Л.М. Ефимов // Новые разработки в области пиролиза древесины. Сборник трудов ЦНИЛХИ, 1984.
5. **Луканина В.Н.** Теплотехника: учеб. для вузов. М.: Москва, 2002.
6. **Лыков А.В.** Теория сушки. М.: Энергия, 1968.
7. **Любошиц А.И., Шейман В.А.** Регенеративный теплообмен в плотном слое. М.: Наука и техника, 1979.
8. **Яныгин Ю.Я.** Влияние повышенного давления на газификацию древесных отходов в условиях их комплексного энергохимического использования: автореф. дисс. ... канд. тех. наук. М., 1969.