

Д. Ф. Зиятдинова

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ ТЕРМОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОПРОВОЖДАЮЩИХСЯ ВЫБРОСАМИ ПАРОГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Ключевые слова: испарение, конденсация, термическое разложение, перенос тепла, перенос массы, гомогенные процессы, гетерогенные процессы, граничные условия.

Разработано математическое описание термохимических процессов переработки древесных материалов, снабженных совмещенной системой газоочистки выделяющейся парогазовой смеси.

Keywords: evaporation, condensation, thermal expansion, heat transfer, mass transfer, homogeneous processes, heterogeneous processes, boundary conditions.

Developed a mathematical description of the thermochemical processes of processing of wood, fitted with a combined gas cleaning system released gas mixture.

Физическая картина процессов термохимической переработки древесных материалов [1], сопровождающихся парогазовыми выбросами вредных веществ в атмосферу и снабженных совмещенной системой газоочистки представлена на рис. 1.

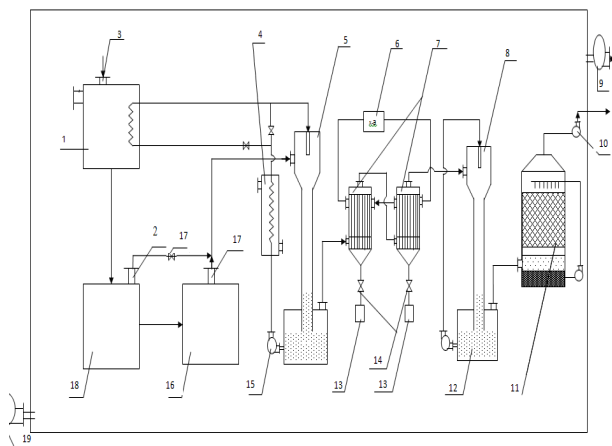


Рис. 1 - Структурная схема процессов термохимической переработки древесных материалов, снабженных совмещенной системой газоочистки

Структурная схема (рис. 1) включает в себя [2] участок подготовки древесного сырья 1 (сушка до необходимого влагосодержания, измельчение до требуемой фракции, прогрев до определенной температуры, предварительная химическая обработка), реактор для проведения термохимического процесса 18 (термомодификация, пластификация, варка, термическая переработка), участок разгрузки переработанного древесного материала 16 (выдувной резервуар, разгрузочная площадка), систему газоочистки (конденсацию, абсорбцию, адсорбцию, каталитическую очистку).

При необходимости предварительной сушки или прогрева исходного древесного материала до определенных параметров, может быть использована теплота химической реакции.

Любой из аппаратов или группы аппаратов существующего реального технологического процесса на данной схеме изображаются в виде камеры, расположенной в помещении цеха и снабженной патрубками для загрузки компонентов 3 и для отво-

да из камеры образующейся парогазовоздушной смеси 2. В результате осуществления технологической операции, сопровождаемой иногда химической реакцией между компонентами композиции, в камере образуются потоки паров и неконденсирующихся газов. Для обеспечения нормальных санитарных условий в помещении (концентрация выделяющихся паров и газов в воздухе рабочей зоны должна поддерживаться на уровне, не превышающем предельно допустимой концентрации – ПДК) камера должна быть сообщена устройством откачки парогазовой смеси с технологического оборудования, также в помещении должна быть приточно-вытяжная вентиляция 9, 19. Для очистки отходящих газов перед выбросом их в атмосферу на линии устанавливаются устройства газоочистки: конденсатор – 5,7, абсорбер, 11 - адсорбер или их комбинация. Согласно представленной схеме осуществляются существующие процессы переработки древесных материалов на большинстве предприятий ЛПК. Анализ способов осуществления процессов в деревообрабатывающей промышленности по данной схеме позволил выявить несколько возможных вариантов их реализации.

Исследуемый процесс протекает следующим образом: в камеру - 18 непрерывно с постоянной скоростью загружается перерабатываемый древесный материал определенного состава, за счет теплосодержания загружаемых компонентов и теплоты химической реакции в результате выполнения технологической операции в камере повышается температура и образуются потоки пара и газа. Снижение давления за счет непрерывного отвода образующейся парогазовой смеси приводит к образованию градиента парциального давления, являющегося движущей силой процесса конверсии компонента. Конверсия возвращает систему в новое состояние. При этом равновесное состояние системы будет характеризоваться новой совокупностью термодинамических параметров: температурой, давлением и составом композиции. Движение потоков пара и газа определяется разностью давлений в свободном объеме камеры и в системе газоочистки.

Для исключения выделения образующихся паров и газов в рабочую зону объемная производительность системы откачки должна быть больше

суммарной интенсивности образования потоков пара, газа и подсоса внутрь камеры воздуха. При этом возможны лишь два источника образования неконденсирующихся паров и газов. Это натекание инертного газа – воздуха через неплотности камеры и химическая реакция в зоне выполнения технологической операции. Учитывая значительные габаритные размеры существующего технологического оборудования, необходимо, чтобы давление в свободном объеме камеры оставалось постоянным и равным атмосферному, либо над поверхностью композиции должно поддерживаться незначительное разрежение, исключающее выделение в помещение цеха образующихся паров и газов, но не приводящее к превышению критических значений возникающих прочностных напряжений емкостной аппаратуры. В качестве системы откачки могут быть использованы вентилятор, эжектор или насос, а для очистки отходящих газов – наиболее распространенные методы, такие как конденсация, абсорбция, адсорбция или их комбинация.

В соответствии с формализацией процесса, древесину рассматриваем как смесь, состоящую из трех главных составляющих: гемицеллюлозы, целлюлозы и лигнина с известными массовыми долями [3,4]. С учетом принятых допущений изменение массы в единице объема для i -го компонента запишется в общем виде

$$\frac{\partial m_i}{\partial \tau} = k_i m_i \quad (1)$$

Изменение массы газовой фазы в единице объема представлена как сумма массовых потоков за счет конвекции и химических реакций:

$$\frac{\partial (\varepsilon m_d)}{\partial \tau} = \frac{\partial (w_{nz} m_d)}{\partial \tau} + (1 - \gamma_{zu}) \cdot k_{zu} \cdot m_{zu} + (1 - \gamma_u) \cdot k_u \cdot m_u + (1 - \gamma_n) \cdot k_n \cdot m_n \quad (2)$$

где ε – пористость, определяемая из выражения

$$\varepsilon = \left(1 - \frac{m_{dp}}{m_{dp0}} \right) \cdot (1 - \varepsilon_{dp}) \quad (3)$$

Скорость газового потока определяется по закону Дарси:

$$w_{nz} = - \frac{K_q}{\mu_{nz}} \cdot \frac{\Delta P}{L}, \quad (4)$$

где μ_{nz} – динамическая вязкость газа; K_q – газовая проницаемость

частицы K_q рассчитывается по формуле:

$$K_q = (1 - \eta) \cdot K_{dp} + \eta \cdot K_y, \quad (5)$$

где η – степень химического превращения, определяемая по формуле

$$\eta = 1 - \frac{m_{dp}}{m_{dp0}} \quad (6)$$

Давление газа определяется из уравнения состояния идеальных газов:

$$P_{nz} = \frac{\rho_{nz} \cdot R \cdot T_{nz}}{M_{nz}}, \quad (7)$$

где M – молекулярный вес; R – универсальная газовая постоянная.

Химические процессы образования паров и газов сопровождаются выделением или поглощением тепла, что оказывает значительное влияние на изменение температуры древесного материала и слоя в целом. Предполагаем, что при химическом превращении температура частицы будет равна температуре образующихся газов, а в локальном объеме между компонентами газовой и твердой фаз установлено термодинамическое равновесие. Тогда температура частицы древесного материала будет определяться температурой газового потока, а уравнение сохранения энергии запишется в виде

$$(c_{zu} m_{zu} + c_u m_u + c_n m_n + c_{nz} m_{nz}) \frac{\partial T}{\partial \tau} = \quad (8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial \ell} \left(\lambda_u \frac{\partial T}{\partial \ell} \right) - m_{nz} c_{nz} w_{nz} \frac{\partial T}{\partial \ell} + q_{xp} + q_{xp} = q_{zu} \cdot (-k_{zu} \cdot m_{zu}) + q_u \cdot (-k_u \cdot m_u) + q_n \cdot (-k_n \cdot m_n) \quad (9)$$

где λ_u – коэффициент теплопроводности частицы древесного материала; m – масса вещества в единице объема; q – энергия, выделяемая (поглощаемая) химической реакцией; k – константа скорости химической реакции, определяется по закону Аррениуса:

$$k_i = k_{i0} \cdot \exp \left(- \frac{E_{ai}}{RT} \right), \quad (10)$$

Дифференциальное уравнение переноса энергии для жидкой фазы имеет вид:

$$c_{cm} \frac{dT}{dt} + c_{cm} T \frac{dm}{dt} + m c_{cm} \frac{dc}{dt} = \sum_{i=1}^n Q_i c_i T_i - \sum_{j=1}^n j_j c_j T_j - \sum_{f=1}^n j_f F_f - \sum_{g=1}^n q_{g,dp} \rho_{g,dp} V \frac{dT}{dt} + J_n Q_n \quad (11)$$

Левая часть уравнения (11) определяет изменение теплосодержания жидкой смеси; первое слагаемое правой части характеризует приход тепла с загружаемыми компонентами; второе – потерю тела с уходящими парами компонентов; третье – расход тепла на парообразование; четвертое – теплоту, выделяющуюся в результате химической реакции; пятое слагаемое определяет количество тепла поступающее с острым паром.

Количество тепла, выделяющееся в ходе реализации экзотермической химической реакции, определится выражением вида

$$q_{xp} = V_{ж} \rho_{ж} \sum_{i=1}^n q_{xpi} \frac{d\bar{x}_i}{d\tau}. \quad (12)$$

Дифференциальное уравнение переноса массы можно записать соотношением:

$$dm_{cm} = \sum_{i=1}^n Q_i dt - \sum_{j=1}^n j_j F_j dt - \sum_{i=1}^n \omega_i \rho_{ji} V dt + Q_n dt \quad (13)$$

Левая часть уравнения определяет изменение массы смеси в реакторе; первое слагаемое правой части характеризует изменение массы за счет загрузки компонентов, второе – за счет испарения компонентов, третье – расход компонентов на реакцию, четвертое – изменение за счет подаваемого острого пара.

Изменение теплоемкости смеси определяется из соотношения:

$$dc_{cm} = \sum_{i=1}^n c_{жi} d\bar{x}_i \quad (14)$$

Концентрация i -го компонента меняется за счет испарения, за счет химической реакции и за счет загрузки:

$$d\bar{x}_i = d\bar{x}_{i\text{ исп}} + d\bar{x}_{i\text{ x.p.}} + d\bar{x}_{i\text{ з}} \quad (15)$$

Для реальных жидкостей изменение концентрации за счет испарения имеет вид:

$$dx_{i\text{ исп}} = \frac{dP_i}{\gamma_i \exp\left(A_i - \frac{B_i}{T}\right)} - \frac{x_i B_i}{T^2} dT - \frac{x_i}{\gamma_i} d\gamma_i \quad (16)$$

Поток массы пара i -го компонента с поверхности жидкости при испарении за счет изменившегося парциального давления и температуры жидкой фазы определяется соотношением:

$$j_i = \frac{dm_{i\text{ исп}}}{F \cdot d\tau} = \frac{m_{cm} d\bar{x}_{i\text{ исп}}}{F \cdot d\tau} \quad (17)$$

Скорость химической реакции численно может быть определена изменением весовой концентрации i -го компонента в единицу времени:

$$\omega_i = - \frac{d\bar{x}_{i\text{ x.p.}}}{d\tau} \quad (18)$$

Величина скорости прямой реакции в каждый момент времени пропорциональна произведению объемных концентраций реагирующих веществ и определяется из соотношений:

для гомогенных систем

$$\frac{dC_i}{d\tau} = k \prod_{i=1}^n C_i^{\alpha_i} \quad (19)$$

для гетерогенных систем

$$\frac{dC_i}{d\tau} = KF \prod_{i=1}^n C_i \quad (20)$$

где K – коэффициент массопередачи, осложненный химическим превращением.

При выгрузке реакторов за счет технологического давления с учетом допущения об идеальном перемешивании компонентов парогазовой смеси дифференциальные уравнения материального баланса для компонентов газо-воздушной смеси и смеси паров имеют вид:

– по газу

$$j_{г3} F_3 + j_{в2} F_2 - Q_{гв} \rho_{гв} = V_{св} \frac{d\rho_{гв}}{d\tau} \quad (21)$$

– по пару

$$j_{п3} F_3 - Q_{пн} \rho_{пн} = V_{св} \frac{d\rho_{пн}}{d\tau} \quad (22)$$

В уравнении (21) первый член левой части характеризует приток газовых компонентов; второй член – натекание воздуха через имеющиеся неплотности и технологические отверстия; третий – отвод

газовоздушной смеси системой откачки. В уравнении (22) первый член левой части характеризует приток паровых компонентов смеси; второй член – отвод образующихся паров системой откачки паров. Правая часть уравнений (21) и (22) представляет собой изменение в объеме аппарата массы газовой и паровой смесей соответственно.

Уравнение теплового баланса паровой смеси определяется по соотношению:

$$\rho_{cm} c_{cm} V_{св} dT = c_{cm} FT \left(\sum_{i=1}^2 j_i \right) d\tau - Q_{кcm} c_{cm} T d\tau \quad (23)$$

Алгоритм расчета термохимических процессов переработки древесных материалов, сопровождающихся выбросами парогазовых смесей представлен в виде блок-схемы на рис. 2.

Алгоритм расчета состоит из четырех блоков. В первом блоке вводятся теплофизические характеристики исходных веществ, константы уравнений, варьируемые переменные, величина временного шага и исходные данные для расчета первого шага, задаются условия расчета. Далее представлен цикл, в котором оператором перехода является наличие химической реакции $\omega \neq 0$, вид химического разложения древесины. При термическом разложении древесины ($T > T_p$) расчет ведется на базе системы уравнений (1÷10). При химическом разложении древесины ($T < T_p$), за счет реагентов (например белого щелока), расчет ведется по соотношениям (11÷20) с учетом скоростей химических реакций: для гомогенных систем по уравнению (19) или гетерогенных систем по уравнению (20).

При отсутствии химических превращений или после завершения химических процессов ($\omega_i = 0$) ведется расчет паровой фазы в выдувном резервуаре с использованием упрощенных уравнений теплового и материального баланса (21÷23), в которых отсутствуют члены, описывающие химические процессы.

При учете в паровой фазе неконденсирующихся газов $C_{г} \neq 0$ расчет ведется с введением III блока с системой уравнений, включающей выражение (21).

В четвертом блоке осуществляется выбор системы газоочистки. При отсутствии в выбросах газовой составляющей ($C_{г} = 0$) улов токсичных или ценных компонентов из паровой смеси осуществляется конденсацией.

При этом, если температура конденсации паров не превышает 30°C , то требуется подготовка хладагента с применением холодильных устройств.

При улавливании ценных $\Delta_{эфф} > 0$ или токсичных паров $C_i > ПДК_i$ целесообразно применять поверхностные конденсаторы.

Для улавливания парогазовых выбросов ($C_{г} \neq 0$) необходимо устанавливать абсорбера, а для достижения более глубокой очистки при $C_i > ПДК_i$ рекомендуются адсорбционные устройства. При выполнении всех заданных условий происходит завершение работы программы.

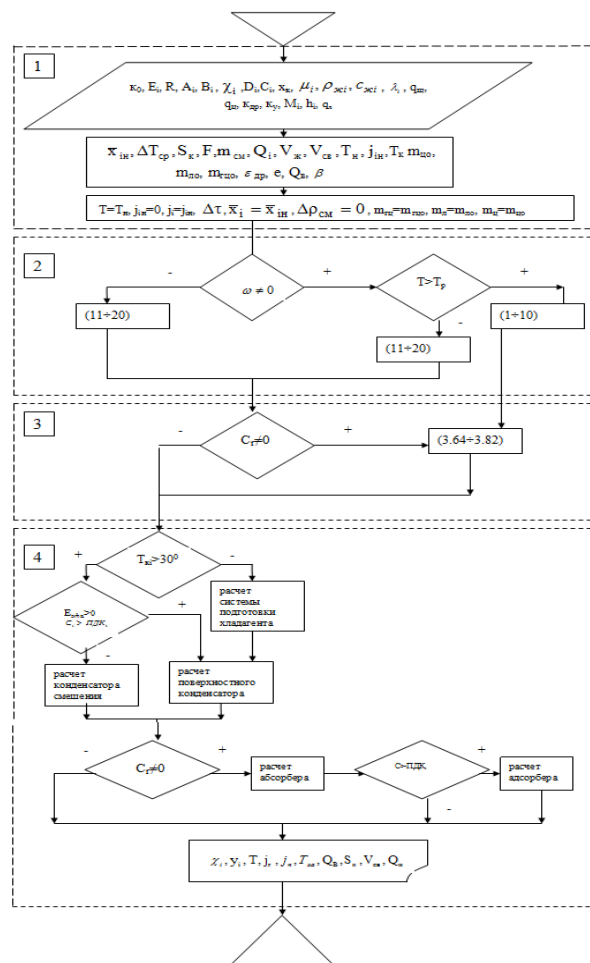


Рис. 2 – Блок-схема системы газоочистки по обобщенной математической модели

В результате расчетов получаем не только кинетические зависимости конкретного технологического процесса, сопровождающегося выделением парогазовой смеси, но и осуществляется выбор системы

газоочистки [5,6].

Литература

1. Сафин Р.Г. Технологические процессы и оборудование деревообрабатывающих производств: Учебное пособие. 2-е изд., испр. и доп. – М.: МГУЛ, 2002. – 688 с.
2. Зиятдинова, Д.Ф. Совершенствование технологий переработки древесных материалов, сопровождающихся выделением парогазовой фазы: Монография [Текст] / Д.Ф. Зиятдинова - Казань: КГТУ, 2009. – 140 с.
3. Зиятдинова, Д.Ф. Математическая модель технологических процессов, сопровождающихся локальными выбросами [Текст] / Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г.Сафин, В.Н.Башкиров, Н.И.Горбачевский // Известия вузов: Химия и химическая технология. – 2004 г. – Т.47 - №10 – С. 129-132.
4. Зиятдинова, Д.Ф. Разработка технологии производства целлюлозы и побочных продуктов в виде спиртов, дрожжей, фурфурола из низкокачественной древесины [Текст] / Д.Ф. Зиятдинова // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной Вестник. - 2010. - №4 (73). - С.84-87.
5. Зиятдинова, Д.Ф. Совершенствование системы газоочистки при сульфатной варке целлюлозы [Текст] / Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г. Сафин, М.А. Мазохин, Р.Р. Зиятдинов, Д.А. Ахметова // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. - №10 - С. 166-170.
6. Зиятдинова, Д.Ф. Моделирование процесса выгрузки варочного котла при переработки древесных отходов [Текст] / Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г. Сафин, Д.Ш. Гайнуллина, М.А. Мазохин, Р.Р. Зиятдинов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. Т.14 - №18. - С. 76-80.