

Введение 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 сырьем 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-смоляные креозотовые масла;
- неконденсирующиеся газы, которые можно использовать как для проведения самого процесса пиролиза, так и для получения дешёвой энергии при его сжигании [1].

Для объективного понимания процесса пиролиза древесины рассмотрим его стадии: предварительный прогрев, сушку, собственно пиролиз (рис.1) 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. Рис. 1 - Схема протекания процесса пиролиза, стадии выделения парогазовой смеси из материала и конденсации. 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 [2]. При температуре 270 - 2750С начинается бурный распад древесины с выделением тепла (экзотермический процесс) и образованием основной массы продуктов разложения [3]. 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 [4]. 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 [5]. Для этого древесный уголь необходимо охладить до 50 - 80 °C. 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. Практическая часть

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 объема слоя кускового материала принимает вид [6]:

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + \dot{Q}$$

где ρ - плотность смеси, c_p - удельная теплоёмкость, λ - коэффициент температуропроводности среды, $\dot{Q}$ - источник тепла.

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

$$\dot{Q} = \alpha (T_{\text{газ}} - T_{\text{тв}})$$

где α - коэффициент теплообмена, $T_{\text{газ}}$ - температура газа, $T_{\text{тв}}$ - температура твёрдого тела.

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

$$\rho c_p \frac{dT}{dt} = \lambda \frac{d^2T}{dx^2} + \alpha (T_{\text{газ}} - T_{\text{тв}})$$

(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 [7]

$$\rho_s c_{ps} \frac{dT_s}{dt} = \lambda_s \frac{d^2T_s}{dr^2}$$

где ρ_s - плотность частицы, c_{ps} - удельная теплоёмкость частицы, λ_s - коэффициент теплопроводности частицы, T_s - температура частицы, r - радиус частицы.

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

$$T_s|_{r=0} = T_{\text{газ}}$$

$$\lambda_s \frac{dT_s}{dr} \bigg|_{r=R} = \alpha (T_{\text{газ}} - T_s|_{r=R})$$

где R - радиус частицы.

(6) Начальные условия

$$T|_{t=0} = T_0$$

$$T_s|_{t=0} = T_{s0}$$

(7) 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 [8], где рекомендованы критериальные уравнения для расчёта коэффициентов теплообмена. Выбор уравнения осуществляется по эквивалентному критерию Рейнольдса, который можно определить по выражению [9]. . (10) Система уравнений переноса энергии для парогазовой смеси (4) и материала (5) с краевыми условиями полностью описывает процесс теплообмена в слое дисперсного материала при фильтрации теплоносителя. Для определения времени сушки куска древесного материала, воспользуемся приближённой формулой, предложенной Б. И. Китаевым [10], , (11) где тепло затраченное на испарение влаги, приходящейся на 1 кг абсолютно сухой массы древесины определяется из выражения. . (12) (12) После завершения стадии сушки начинается разложение древесины. При этом уравнение, описывающее долю летучих веществ, выделившихся при пиролизе древесины к данному моменту времени можно представить в виде . (13) (13) Анализ выражения (13) показывает, что второе слагаемое правой части уравнения характеризует изменение массовой доли остатка. Отсюда, массовая доля пиролизируемого материала определяется из выражения . (14) (14) Значение интеграла в уравнении (12) подсчитывается на основании решения Шермана ' ' , (15) (15) Изменение массы летучих можно найти из выражения . (16) (16) Значение константы скорости потери массы при пиролизе древесины в зависимости от давления в камере подчиняется по уравнению . (17) (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 . (18) (18) При нахождении всех частиц древесины в одинаковых условиях уравнение материального баланса для процесса удаления летучих записывается в следующем виде (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 объёме аппарата. Площадь поверхности материала определяется из выражения , (20) (20) где R - радиус древесной частицы, изменяющийся вследствие влажностной и огневой усушки . (21) (21) Функция изменения коэффициента усушки при пиролизе древесины находится экспериментально. Объёмная производительность системы удаления парогазовой смеси складывается из объёмных производительностей насоса и конденсатора: (22) (22) Объёмная производительность конденсатора находится из уравнения теплового баланса процесса конденсации . (23) (23) Откуда производительность конденсатора . (24) (24) Плотность парогазовой смеси в выражении можно определить по правилу аддитивности, используя уравнение Менделеева-Клапейрона: , (25) (25) Продифференцировав выражение (25) получим . (26) (26) Подставив (20), (25),

(26) и в уравнение (19), после некоторых преобразований получим дифференциальное уравнение изменения давления парогазовой смеси над пиролизируемым материалом (27) Изменение температуры среды определим из теплового баланса парогазовой фазы . (28) (28) Левая часть характеризует изменение теплосодержания парогазовой фазы; первый член правой части характеризует подвод или отвод тепла за счёт теплообмена с поверхностью материала; второй член - отвод тепла с удаляемыми в линию откачки парами; третий - приток тепла из пиролизируемого материала, четвёртый - приток тепла из топки. Поделив уравнение (28) на и подставив в него выражение (25) после некоторых преобразований получим дифференциальное уравнение изменения температуры парогазовой среды (29) ((29) После завершения процесса пиролиза начинается охлаждение готового угля. Тепловой баланс процесса охлаждения теплоносителя от конденсатора можно представить в виде (30) (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 (31) (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 результатов экспериментальных исследований с результатами теоретических расчётов. В качестве модельного материала для математических расчётов и экспериментальных исследований кинетики пиролиза была использована берёза бородавчатая. 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´25´25 мм и влажностью 10 %. Объем разовой загрузки составлял 50 г. Рис. 2 - Сравнение расчетных и экспериментальных данных: а - влияние давления на выход древесного угля; б - влияния давления на продолжительность процесса пиролиза 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. Заключение 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. 2). 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. Список обозначений Q - количество теплоты; I - теплосодержание, d - влагосодержание; с - удельная теплоёмкость; ρ - плотность; λ - коэффициент теплопроводности; α - коэффициент теплоотдачи; λ_t - коэффициент температуропроводности; T - температура; V - объём; σ - поверхность контакта фаз; ϕ - доля выделившихся компонентов; ϵ - порозность, E - энергия активации; v - темп нагревания; K₀ - кинетическая константа скорости пиролиза; j - поток вещества; F - площадь поверхности; τ - время; m - масса; r - скрытая теплота парообразования при текущей температуре; x - 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; Г - параметр зависящий от формы частиц; ∇ - оператор Лапласа; ΔT - средний температурный напор; Dt - движущая сила процесса теплопередачи. Индексы: R, L - радиус и длина цилиндрической частицы; i - компонент; x - координата; w - испарение влаги; 0 - свежий воздух; 1 - влажный воздух; в - вода; м - материал; с - сушки; σ - 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.