

ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 630.86+519.63

Академик В. Е. АГАБЕКОВ¹, академик И. В. ГАЙШУН², М. М. ЧУЙКО²,
А. И. ШНИП³, Д. А. СТРИЖАКОВ¹

**МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА
МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ФРАКЦИЙ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ**

¹Институт химии новых материалов НАН Беларуси, Минск

²Институт математики НАН Беларуси, Минск

³Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси, Минск

Поступило 11.06.2014

Введение. Получение из возобновляемого растительного сырья ценных химических компонентов, альтернативных продуктам нефтяного происхождения, является актуальной проблемой для большинства стран мира.

На сегодняшний день основным направлением исследований в данной области является быстрый пиролиз биомассы с получением «бионефти», которая представляет собой сложную смесь кислородсодержащих органических соединений, включающих карбоновые кислоты, спирты, альдегиды, эфиры, производные фенола и др. [1; 2] и перерабатывается в моторное топливо в процессе парового риформинга [3] и гидрокрекинга [4].

Объектом данного исследования являются сосновые опилки (*Pinus Silvestris*). Интерес представляет исследование влияния исходных характеристик опилок (размер, влажность, начальная температура) и режимных параметров процесса (температура и давление в реакторе) на глубину и необходимое время протекания их быстрого пиролиза.

Цель работы – построить физико-математическую модель быстрого пиролиза сосновых опилок, разработать конечноразностные алгоритмы и провести вычислительные эксперименты по моделированию процесса.

Физико-математическая модель быстрого пиролиза. Термическое разложение древесной частицы с математической точки зрения представляет собой задачу тепломассообмена в пористой среде при наличии химических превращений.

В случае пиролиза древесины, в отсутствие разрушения пористой структуры ее каркаса, целесообразно рассмотреть случай термического разложения сосновых опилок с учетом фильтрации продуктов пиролиза. В этом случае предполагается, что перенос газообразных продуктов термохимической деструкции опилок из зоны термического разложения осуществляется преимущественно фильтрацией в соответствии с законом Дарси. При этом математическая модель должна предусматривать следующие основные физико-химические процессы: перенос энергии и массы в пористой среде с жестким каркасом твердой частицы и переменным объемом пор, химические реакции термического разложения, тепло- и массообмен между каркасом и парогазовой фазой в порах, перенос энергии и массы в парогазовой фазе.

Обзор эволюции математических моделей пиролиза представлен в [5], из которого следует, что они основаны на предположении локального термического равновесия между твердой фазой и движущейся паровой фазой.

В математической модели, предложенной в данной работе, при расчете процесса пиролиза древесных опилок это предположение не используется, т. е. учитывается теплообмен между твердой фазой (каркасом частицы) и движущейся паровой фазой (продуктами пиролиза). Кроме

того, учитывается экспериментально наблюдаемый при пиролизе мелкодисперсных органических продуктов факт, что частицы непрореагировавшего остатка после пиролиза сохраняют практически тот же размер и форму, что и первоначальные частицы. Это означает, что происходит увеличение пористости частицы за счет убыли ее массы при конверсии. Это позволяет моделировать процесс пиролиза в предположении, что частица состоит из трех фаз: неразлагаемая фаза в виде жесткого высокопористого каркаса (твердый остаток), конвертируемая органическая фаза и вода.

Целью моделирования является установление закономерностей протекания быстрого пиролиза в мелких древесных частицах (опилки с характерным размером 0,4 мм), свободно падающих (либо витающих в псевдооживленном слое) в газовой атмосфере разогретого реактора от момента их загрузки в реактор до полной конверсии. Предполагается, что загрузка частиц в реактор производится таким образом, что среднее расстояние между частицами в атмосфере реактора много больше их радиуса, вследствие чего термогидродинамическое взаимодействие между отдельными частицами можно исключить. Это позволяет при построении физико-математической модели рассматривать одну отдельную частицу.

Будем предполагать, что пористая частица сферической формы со связанными порами обтекается газовым потоком с заданной температурой T_{out} (система координат связана с частицей). Предполагается, что первоначально каркас частицы состоит из трех фаз: конвертируемой (лигнин, целлюлоза, гемицеллюлозы) и неконвертируемой фазы, а также воды в количестве, соответствующем начальной влажности частицы. Частица прогревается за счет конвективного теплообмена с газовым потоком и за счет лучистого теплообмена со стенками реактора, имеющего ту же что и газ температуру T_{out} . По мере прогрева частицы начинается испарение воды и в заданном диапазоне температур от T_{ei} до T_{ef} влага полностью испаряется, при этом потребление тепла на испарение влаги моделируется соответствующим выражением для внутренней энергии каркаса частицы, а унос массы каркаса с паром – учетом зависимости плотности частицы от влагосодержания.

По мере дальнейшего прогрева уже абсолютно сухой частицы начинается процесс пиролиза, описываемый уравнениями химической кинетики, возникает газопаровая фаза, которая фильтруется сквозь поры частицы наружу, обмениваясь теплом с каркасом. При этом поровый каркас частицы утоньшается за счет ухода конвертируемой фазы в газопаровую фазу, однако внешняя форма частицы сохраняется, увеличивается лишь ее пористость. Конечной стадией процесса будет полный прогрев частицы и полное разложение ее конвертируемой части. На этой стадии поровый каркас частицы состоит практически из одного углерода (неконвертируемая фаза). Эти процессы описываются на основе представлений о двух взаимнопроникающих континуумах (поровый каркас частицы и газопаровая фаза), между которыми осуществляется тепло- и массообмен.

Введем следующие обозначения: ρ_{0w} , ρ_0 – начальная плотность влажной и абсолютно сухой частицы сосновых опилок соответственно, P_0 – начальная пористость частицы; ρ_c , P_c – плотность и пористость конвертированной частицы; $\rho_l = \rho_0 - \rho_c$, $\rho_w = \rho_{0w} - \rho_0$ – средние по частице начальные плотности конвертируемого вещества и влаги; $\xi = \tilde{\rho}_w / \rho_w$, $\varepsilon = \tilde{\rho}_l / \rho_l$ – доли неиспарившейся влаги и неразложившегося конвертируемого вещества соответственно ($\tilde{\rho}_w$, $\tilde{\rho}_l$ – текущие плотности влаги и конвертируемого вещества в частице). Ниже параметр ε называется степенью реакции.

Зависимость плотности и пористости частицы от доли неразложившегося конвертируемого вещества и доли оставшейся влаги определяется как

$$\rho(\varepsilon, \xi) = \rho_c + \varepsilon \rho_l + \xi \rho_w, \quad P(\varepsilon) = (P_0 - P_c)\varepsilon + P_c.$$

Плотность газовой фазы в элементарном объеме пористой частицы зависит от пористости P и плотности газовой фазы в межпоровом пространстве ρ_v

$$\rho_g(p, T_v, \varepsilon) = \rho_v(p, T_v)P(\varepsilon),$$

где

$$\rho_v(p, T_v) = \frac{\mu p}{R_A T_v}, \quad (1)$$

где p – давление; R_A – универсальная газовая постоянная; μ – молярная масса продуктов термоллиза.

Математическая модель термогазодинамических процессов пиролиза частицы сосновых опилок. Математическая модель процесса пиролиза строится как система уравнений баланса массы газовой фазы с источником членом, контролируемым уравнением химической кинетики, самим уравнением химической кинетики и уравнениями баланса энергии для газовой фазы и жесткого каркаса с переменной массой с учетом межфазного (каркас–газ) теплообмена. В результате получается следующая начально-краевая задача:

баланс массы газовой фазы

$$\frac{\partial(\rho_v P(\varepsilon))}{\partial t} + \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \rho_v P(\varepsilon) v) = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \rho_l; \quad (2)$$

уравнение химической кинетики [6]

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = -A \exp\left(-\frac{E}{R_A T}\right) \varepsilon^n, \quad (3)$$

где R_A – универсальная газовая постоянная; E – энергия активации; A – предэкспоненциальный множитель; n – порядок реакции;

уравнение фильтрации [6]

$$v = -\beta \frac{\partial p}{\partial r}, \quad (4)$$

где β – коэффициент фильтрации;

уравнение баланса энергии для газопаровой фазы

$$C_v \rho_v P(\varepsilon) \left(\frac{\partial T_v}{\partial t} + v \frac{\partial T_v}{\partial r} \right) = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_g r^2 \frac{\partial T_v}{\partial r} \right) - \rho_l \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} (C_v (T - T_v) + H) + \alpha (T - T_v) - \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 p v); \quad (5)$$

уравнение баланса энергии для каркаса частицы

$$\left(\rho_c C_c + \varepsilon \rho_l C_l + C_w \rho_w \xi(T) - Q_w \rho_w \frac{d\xi(T)}{dT} \right) \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda(\varepsilon) r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \alpha (T_v - T). \quad (6)$$

Здесь $T(r, t)$ и $T_v(r, t)$ – температура каркаса и газопаровой фазы соответственно; C_l, C_c – удельные теплоемкости вещества конверсируемой и не конверсируемой частей каркаса; C_w – теплоемкость воды; Q_w – удельная теплота парообразования воды; H – удельная теплота реакции.

Подставив выражения для плотности газовой фазы ρ_v из (1) и скорости газовой фазы v из (4) в уравнение баланса массы (2) получим следующее выражение:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{P(\varepsilon) p}{T_v} \right) - \frac{\beta}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{P(\varepsilon) p}{T_v} \frac{\partial p}{\partial r} \right) = -\frac{R_A}{\mu} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \rho_l \quad (7)$$

для нахождения давления $p(r, t)$ в паровой фазе.

Для системы дифференциальных уравнений (3)–(7) в момент времени $t = 0$ задаются начальные условия

$$T = T_{\text{init}}, \quad T_v = T_{\text{init}}, \quad v = 0, \quad \varepsilon = 1, \quad p = p_{\text{out}}; \quad (8)$$

на поверхности частицы при $r = R$ задаются краевые условия:

$$\begin{aligned} -\lambda(\varepsilon) \frac{dT}{dr} &= \alpha_{\text{out}} (T - T_{\text{out}}) + \omega \sigma (T^4 - T_{\text{out}}^4), \\ -\lambda_g \frac{dT_v}{dr} &= \alpha_{\text{out}} (T_v - T_{\text{out}}) + \omega \sigma (T_v^4 - T_{\text{out}}^4), \quad p = p_{\text{out}}, \end{aligned} \quad (9)$$

в центре частицы в силу симметрии краевые условия принимают вид

$$\frac{\partial T}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial T_v}{\partial r} = 0, \quad \frac{\partial p}{\partial r} = 0, \quad v = 0. \quad (10)$$

Здесь T_{init} – начальная температура частицы; T_{out} , p_{out} – температура и давление в реакторе; ω – степень черноты; σ – постоянная Стефана–Больцмана.

Для численного представления уравнений математической модели использовались неявные разностные схемы, которые являются безусловно устойчивыми и не требуют ограничений на временной шаг.

В силу нелинейности построенных разностных схем для их реализации используем метод блочных итераций, который состоит из двух вложенных циклов: внутреннего цикла нахождения параметров газовой фазы и внешнего цикла определения температуры каркаса и степени реакции.

На каждом шаге итерационного процесса системы алгебраических уравнений с трехдиагональными матрицами решались методом прогонки.

Вычислительный эксперимент. Для вычислительных экспериментов при определении динамики процесса и влияния характеристик частицы и входных параметров на время пиролиза сосновых опилок использовались следующие теплофизические параметры [8]: $E = 177$ кДж/моль – энергия активации; $A = 1,9 \cdot 10^{12}$ сек⁻¹ – предэкспоненциальный множитель; $\rho_0 = 520$ кг/м³ – плотность абсолютно сухой частицы; $\rho_c = 120$ кг/м³ – плотность конверсированной частицы; $P_0 = 0,20$ – пористость частицы; $P_c = 0,90$ – пористость конверсированной частицы; $C_0 = 1420$ Дж/(кг · К) – теплоемкость частицы; $C_c = 1210$ Дж/(кг · К) – теплоемкость угля; $C_v = 1800$ Дж/(кг · К) – теплоемкость продуктов; $\lambda = 0,4$ Вт/(м · К) – коэффициент теплопроводности частицы; $\lambda_g = 0,03$ Вт/(м · К) – коэффициент теплопроводности газовой фазы; $\alpha = 5 \cdot 10^9$ Вт/(м³ · К) – коэффициент теплообмена каркас–газ; $\alpha_{\text{out}} = 470$ Вт/(м² · К) – коэффициент теплообмена с внешней средой; $\mu = 0,056$ кг/моль – молярная масса продуктов; $H = 2,38 \cdot 10^6$ Дж/кг – теплота реакции; $\beta = 4,1 \cdot 10^{-9}$ Па · с/м² – коэффициент фильтрации; $T_{\text{ei}} = 100$ °С – температура начала интервала испарения; $\Delta T_e = 20$ °С – ширина интервала испарения.

При проведении вычислительных экспериментов шаг интегрирования по времени варьировался в зависимости от числа итераций, необходимых для достижения заданной точности определения температур газовой фазы и жесткого каркаса.

Основным условием, определяющим возможность протекания быстрого пиролиза древесных опилок с образованием жидких продуктов (выход 70–80 мас. %), является их нагрев до температуры 450–550 °С со скоростью нагрева сырья ~1000 °С/сек [9]. На основании вычислительных экспериментов установлено, что скорость нагрева сосновых опилок существенно зависит от их размера. Так, при попадании сосновых опилок влажностью 10,0 мас. % в реактор разогретый до 500 °С быстрый нагрев (1000 °С/сек) будет наблюдаться лишь для частиц, диаметр которых не превышает 0,45–0,48 мм, при этом скорость разогрева сосновых опилок размером 0,6 и 0,8 мм будет составлять соответственно 724 и 456 °С/сек (рис. 1).

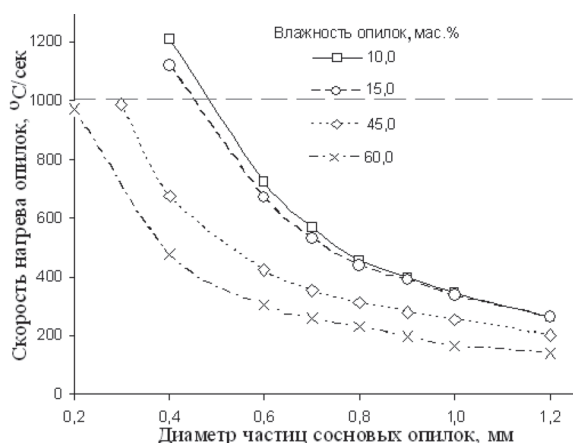


Рис. 1. Зависимость скорости нагрева сосновых опилок с влажностью 10,0; 15,0; 45,0 и 60,0 мас. % от размера их частиц. Температура в реакторе – 500 °С

Скорость нагрева сосновых опилок также уменьшается с увеличением их влажности и достигает 675 и 477 °С/сек для частиц диаметром 0,4 мм при их влагосодержании 45,0 и 60,0 мас. % соответственно. Влияние влажности на скорость разогрева сосновых опилок снижается с ростом размера их частиц (рис. 1).

На основании вычислительных экспериментов установлено, что скорость разогрева сосновых опилок значительно увеличивается с ростом температуры процесса пиролиза и при 520 °С составляет 1602 °С/сек для опилок размером 0,4 мм и влажностью 10,0 мас. %. В свою очередь быстрый пиролиз вышеуказанных опилок, поступающих порциями в разогретый реактор, не возможен при температуре процесса ниже 490 °С (рис. 2).

Показано (рис. 3), что время, затраченное непосредственно на разложение опилок до жидких и газообразных продуктов в процессе быстрого пиролиза при 500 °С, практически не зависит от размера их частиц и происходит в течение 0,1 сек. В свою очередь, с ростом диаметра частиц сосновых опилок увеличивается продолжительность разогрева образцов до температуры, необходимой для их термодеструкции, и составляет 0,3; 0,6 и 1,0 сек для опилок размером 0,4; 0,6 и 0,8 мм соответственно.

При проведении вычислительного эксперимента имеется возможность исследования изменения термогазодинамических параметров процесса быстрого пиролиза опилок во времени и их распределение по радиусу частицы. Так, расчеты показывают, что процесс нагрева частицы до температуры реакции происходит при небольшом перепаде температуры между поверхностью и центром частицы, в то время как процесс пиролиза осуществляется в виде сравнительно узкого фронта реакции распространяющегося от периферии частицы к ее центру. Например, при пиролизе сосновых опилок размером 0,4 мм в момент времени $t = 0,241$ сек от попадания в реактор фронт реакции находится примерно на половине радиуса частицы, а в результате выделения тепла за счет термодеструкции их основных компонентов в зоне фронта реакции происходит разогрев каркаса до температуры 1500 °С, при этом степень разложения опилок $1 - \epsilon$ в процентах составляет 100 % за фронтом, в то время как в центре частицы только 30 % (рис. 4).

Вывод. Построена физико-математическая модель процесса быстрого пиролиза сосновых опилок, позволяющая по заданным параметрам поступающих в реактор опилок (размер частиц, их влажность и температура) и режимным параметрам процесса (температура и давление в реакторе) определять глубину протекания пиролиза, распределение термогазодинамических параметров в частице. Приведены результаты вычислительного эксперимента по моделированию процесса быстрого пиролиза опилок.

Предложенные физико-математическая модель и вычислительный алгоритм могут быть использованы для расчета конструктивных параметров реактора быстрого пиролиза древесных опилок, а также оптимизации режимов проведения процесса.

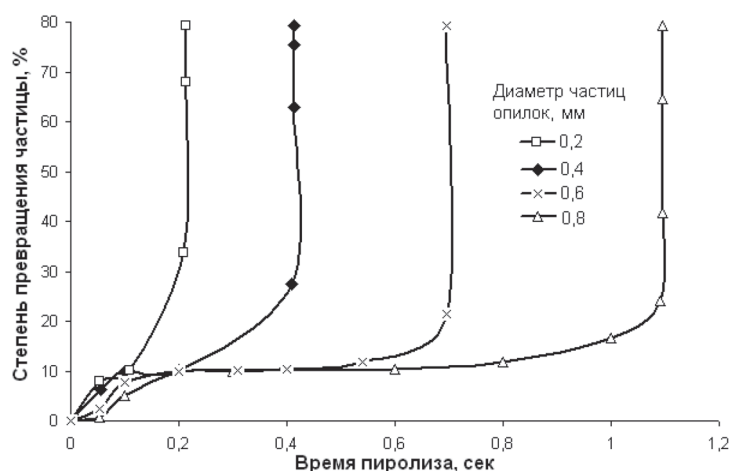


Рис. 3. Зависимость степени превращения сосновых опилок от продолжительности их пиролиза. Температура в реакторе – 500 °С, влажность опилок – 10,0 мас. %

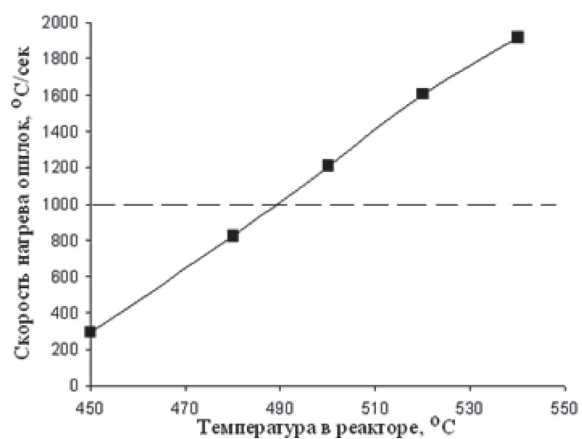


Рис. 2. Зависимость скорости нагрева сосновых опилок размером 0,4 мм и влажностью 10,0 мас. % от температуры в реакторе

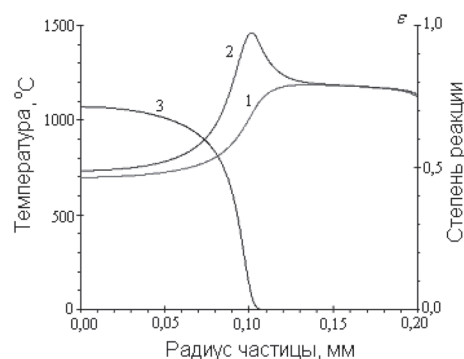


Рис. 4. Распределение термогазодинамических параметров по сечению частицы (1 – $T(r, t)$, 2 – $T_v(r, t)$, 3 – $\epsilon(r, t)$, диаметр – 0,4 мм, $t = 0,241$ сек

На основании вычислительных экспериментов установлено, что быстрый пиролиз сосновых опилок, поступающих в разогретый реактор, возможен при размере их частиц, не превышающем 0,45 мм, влажности 10–15 мас. % и при температуре пиролиза выше 490 °С.

Литература

1. Aho A., Kumar H., Eranen K. et al. // Fuel. 2008. Vol. 87. P. 2493–2501.
2. Aho A., Kumar H., Eranen K. et al. // Process Saf. Environ. Prot. 2007. Vol. 85. P. 473–480.
3. Czernik S., French R., Feick C., Chornet E. // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. Vol. 41. P. 4209–4215.
4. Elliott D. C. // Energy Fuels. 2007. Vol. 21, N 3. P. 1792–1815.
5. Prakash N., Karunanithi T. // Asian J. Sci. Res. 2009. Vol. 2. P. 1–27.
6. Hagge M. J., Bryden K. M. // Chem. Eng. Sci. 2005. Vol. 57. P. 2811–2823.
7. Самарский А. А. Теория разностных схем. М.: Наука, 1989.
8. Peters B., Bruch C. // J. Anal. Appl. Pyrolysis. 2003. Vol. 70, N 2. P. 233–250.
9. Mohan D., Pittman C. U., Steele P. H. // Energy and Fuels. 2006. Vol. 20. P. 848–889.

V. E. AGABEKOV, I. V. GAISHUN, M. M. CHUIKO, A. I. SHNIP, D. A. STRIZHAKOV

ichnm@ichnm.basnet.by; chuiko@im.bas-net.by; shnip@hmti.ac.by

MODEL OF THE PROCESS OF FAST PYROLYSIS OF PINE SAWDUST

Summary

The mathematical model of the fast pyrolysis of wood particles is presented. The implicit finite difference algorithm for solving the obtained heat and mass transfer equations is constructed. Based on the computational experiments it was found that the fast pyrolysis of pine sawdust entering a heated reactor is possible when the size of their particles does not exceed 0.45 mm, humidity – 10–15 wt. % and at a pyrolysis temperature of above 490 °C.