

УДК 66.096.5+661.96+662.63

ДИНАМИКА ИЗМЕНЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЧАСТИЦ НАТУРАЛЬНОЙ И ГРАНУЛИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПРИ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ В КИПЯЩЕМ СЛОЕ

Г.И. Пальченко, О.С. Рабинович, О.П. Хорольская, С.В. Василевич,
В.А. Бородуля, Б. Леккнер¹, Я.Э. Йоханссон², К. Туллин³

Институт тепло- и массообмена им. А.В.Лыкова НАНБ, Минск, Беларусь

¹ Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden

² Technical University of Denmark, Lingby, Denmark

³ Swedish National Testing and Research Institute (SP), Borås, Sweden

Экспериментально исследовано изменение во времени размеров, массы и структуры цилиндрических частиц натуральной и гранулированной древесины при их пиролизе и конверсии коксового остатка в кипящем слое и восходящем однофазном потоке. Установлено, что эволюция свойств натуральной древесины качественно описывается моделью "пучка труб" кристаллической целлюлозы, встроенных в матрицу аморфных компонентов древесины. Коэффициент формы квазиизотропных древесных гранул остается практически неизменным как при пиролизе, так и конверсии коксового остатка. Горение кокса отклоняется от модели сжимающейся частицы, что связано с протеканием реакции на внутренней поверхности пор.

Ключевые слова

Древесина, пеллеты, пиролиз, конверсия кокса, сокращение, усадка, термохимическая конверсия, кипящий слой.

Введение

В последние годы возрос интерес к биомассе, в частности, древесной, как местному возобновляемому, экологически чистому источнику энергии, нейтральному по отношению к парниковому эффекту. Из-за высокой влажности и низкой теплотворной способности натуральная древесина используется преимущественно недалеко от мест заготовки. Более универсальным топливом являются древесные гранулы (пеллеты), приближающиеся по теплотворной способности к качественным углям и значительно превосходящие их по экологическим характеристикам [1]. Термохимическая конверсия (сжигание, газификация, пиролиз) древесины в кипящем слое (КС) позволяет интенсифицировать процессы тепло- и массообмена, снизить температурный уровень и вредные выбросы, создать универсальные по топливу устройства. Введение непосредственно в КС дисперсных катализаторов дает дополнительные преимущества – повышение скорости конверсии летучих при относительно низких температурах, термокаталитический крекинг смолы и возможность регулирования состава продуктов газификации [2].

Важнейшей стадией процессов термохимической конверсии древесины является скоротечное термическое разложение (пиролиз) его органической массы, в результате чего происходит выход летучих соединений. На их долю приходится 75-85% сухой массы топлива и 60-70% теплотворной способности. Химическая перестройка структуры древесной частицы в ходе пиролиза приводит к уменьшению ее массы, плотности и размеров (сокращение или усадка). Объемная усадка частиц древесины за период пиролиза достигает 70%. Анизотропия структуры и свойств натуральной древесины

иногда приводит к вспучиванию крупных частиц с образованием в них макроскопических полостей и, зачастую, распадом частицы на несколько фрагментов в завершающей фазе пиролиза.

Цилиндрические пеллеты изготавливаются путем продавливания под высоким давлением через фильеру мелких (~ 1 мм) "зерен" древесины и могут рассматриваться как квазиизотропные. Некоторая анизотропия свойств наблюдается и в этом случае, что связано с преимущественно продольной ориентацией зерен у боковой поверхности гранулы и ее упрочнением в результате плавления аморфных компонентов за счет трения при прессовании и последующего стеклования при охлаждении.

Изменение свойств частицы в процессе пиролиза влияет на коэффициенты ее тепло- и массообмена в КС, время пребывания летучих внутри частицы, ее эффективную теплопроводность и т.п. Кроме того, свойства и структура частицы по завершении стадии пиролиза определяют начальные условия для моделирования и расчета последующей, более длительной стадии, – гетерогенной конверсии коксового остатка (древесного угля).

В настоящей работе приведены результаты экспериментального исследования изменения во времени размеров, массы и структуры цилиндрических частиц натуральной и гранулированной древесины при их пиролизе и конверсии коксового остатка.

1. Теория

Древесина состоит в основном из целлюлозы (40–50 %), гемицеллюлозы (15–35 %) и лигнина (20–30 %). Упрощенная структура древесины представляет собой пучок параллельных растительных клеток, имеющих форму трубки [3, 4]. Стенки клеток образованы длинными, уложенными приблизительно параллельно элементарными нитевидными молекулами целлюлозы, плотно упакованными в пучки (микрофибрилы), иногда спирально скрученные, с гемицеллюлозами в промежутках между нитями. Микрофибрилы, в свою очередь, образуют пучки – фибрилы, "склеенные" между собой лигнином. Лигнин также заполняет промежутки между соседними клетками. Параллельно упакованные волокна *кристаллической целлюлозы* (КЦ) заканчиваются "распушенными", неупорядоченно уложенными нитями *аморфной целлюлозы* (АЦ), которые далее могут опять собираться в упорядоченные кристаллические структуры (т.е. длина волокон превышает длину кристаллов). Доля КЦ в растительной целлюлозе в среднем составляет 30–40 % [3]. Гемицеллюлозы и лигнин имеют аморфную структуру.

Имеющиеся в литературе сведения о механизме термического разложения основных компонентов древесины (см., например, обзоры в [5–7]) можно суммировать следующим образом. При нагревании до 150–250 °С аморфные компоненты (лигнин < гемицеллюлоза < АЦ) переходят в пластичное состояние и с увеличением температуры подвергаются разложению, часто трактуемому как поверхностное испарение или даже кипение (при достижении пороговой температуры). Кристаллическая целлюлоза остается в твердом состоянии до полного разложения при 400–450 °С, и процесс ее деструкции сравнивают с возгонкой. При этой температуре гемицеллюлоза уже полностью деградирует, а степень конверсии лигнина достигает ≈ 50 % [4]. Таким образом, можно ожидать, что сокращение древесины вдоль волокон и частично – поперек (сжатие полостей клеток) лимитируется разложением кристаллической целлюлозы, а после этого – разложением лигнина.

Описанные механизмы частично проверены лишь для компонентов, выделенных из древесины. Для реальной древесины, где компоненты сложным образом взаимно переплетены, приведенные численные параметры являются ориентировочными.

Теоретически предсказаны два пути молекулярной перестройки при распаде цепей целлюлозы в условиях низкой скорости нагрева при 300–500 °С – "продольная" и "поперечная" полимеризация, приводящих к сокращению длины получаемого графитового волокна соответственно на 17 и 52 % от первоначальной. Для изначально изотропного волокна сокращение получаемого материала – 32 % от первоначальной [8].

В работах [5, 6] экспериментально установлено, что при температуре реактора ниже $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ имеет место только поперечное сокращение древесных частиц, а продольное практически отсутствует. С увеличением температуры до $500\text{--}550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (близко к полному разложению лигнина) независимо от скорости нагрева наблюдается максимальное сокращение размеров частицы. Это согласуется с описанными выше механизмами. Сокращение в продольном направлении асимптотически приближается к значению $24\text{--}26\%$ [5, 7]. Это согласуется с результатами работы [9], авторы которой экспериментально показали, что продольное сокращение для разных пород древесины при контролируемом пиролизе одинаково и составляет около 22% , что объяснено сокращением параллельных волокон целлюлозы в слое вторичной стенки клеток.

Информация по сокращению древесины и квазиизотропных древесных гранул при быстром нагреве в кипящем слое в литературе фрагментарна [7], а по динамике сокращения – полностью отсутствует. Нет также данных по изменению размеров и пористой структуры коксового остатка гранулированной древесины. Открытым остается вопрос о постоянстве коэффициента формы древесных частиц и гранул в процессе термохимической конверсии в КС, что представляет интерес для одномерного описания процесса с использованием эквивалентного диаметра.

2. Эксперимент

Изменение во времени свойств древесных гранул (пеллет) (диаметр $D_o = 8; 10\text{ мм}$, длина $L_o = 10\text{--}30\text{ мм}$, плотность $\rho_o = 1200\text{ кг/м}^3$, влажность $W^P = 8\%$) и цилиндрических частиц натуральной древесины (береза, продольная ось цилиндра направлена вдоль волокон древесины; $D_o = 8\text{ мм}$, $L_o = 10\text{--}20\text{ мм}$, $\rho_o = 540\text{ кг/м}^3$, $W^P = 7\text{--}43\%$) на стадии пиролиза исследовалось в лабораторном реакторе кипящего слоя диаметром 56 мм (рис. 1).

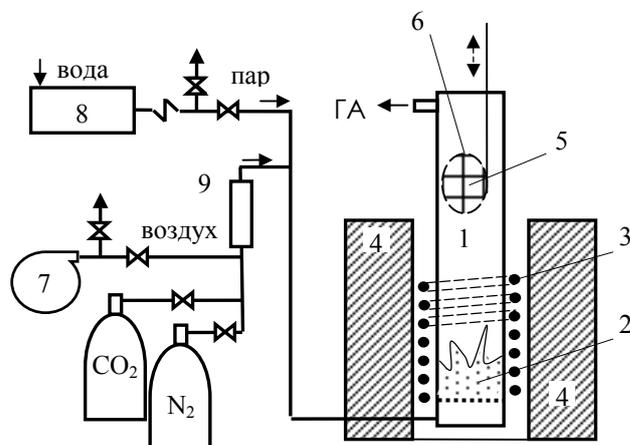


Рисунок 1. Лабораторный стенд КС:

- 1 – реактор
- 2 – кипящий слой
- 3 – электрический нагреватель
- 4 – термическая изоляция
- 5 – частица топлива
- 6 – сетчатый контейнер
- 7 – воздушная подушка
- 8 – парогенератор
- 9 – ротаметр
- ГА – газоанализатор *testo*

В качестве материала слоя использовались кварцевый песок со средним диаметром частиц $d_p = 0.25; 0.52\text{ мм}$ и кажущейся плотностью $\rho_p = 2600\text{ кг/м}^3$, а также сферические частицы $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ –катализатора на основе Al_2O_3 ($d_p = 0.5; 0.7\text{ мм}$, $\rho_p = 1760\text{ кг/м}^3$). Псевдоожижающими газами служили атмосферный воздух, слабо перегретый водяной пар и CO_2 . Расход газа составлял 0.3 нл/с . Статическая высота слоя составляла 75 мм , а его температура T_b варьировалась в пределах $500\text{--}800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с помощью наружного электрического нагревателя.

Частица помещалась в овальный контейнер, изготовленный из жаростойкой стальной сетки с размером ячейки 2.5 мм , и при заданных условиях вводилась в КС, из которого извлекалась через определенное время ($\geq 5\text{ с}$) и гасилась азотом, после чего измерялись ее масса и размеры. Вместо контейнера в части опытов использовалась

сетчатая ловушка, заранее погруженная на дно КС. В каждом опыте использовалось 5-7 практически одинаковых частиц, время пребывания которых в слое увеличивалось с интервалом 10 с, что давало зависимости размеров, массы и плотности от времени в процессе выхода летучих.

Время окончания стадии пиролиза при конверсии в воздухе измерялось *on-line* визуально (конец горения летучих в факеле над слоем). При конверсии частицы в каталитическом КС или в бескислородной среде, когда факельное горение летучих отсутствует, длительность пиролиза определялась *post-factum* по перелому зависимостей концентрации СО на выходе из слоя или массы частицы от времени.

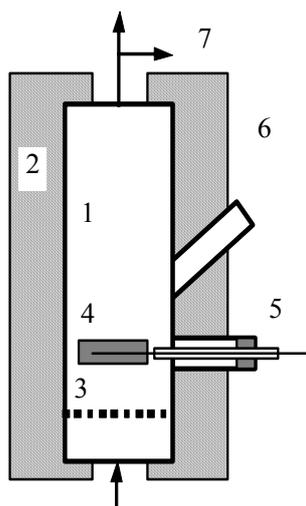


Рисунок 2. Схема реактора с однофазным потоком:

1 – колонна из кварцевого стекла; 2 – нагреватель в теплоизоляции; 3 – газораспределитель; 4 – гранула; 5, зачехленная термопара в керамической трубке; 6 – лючок для наблюдений; 7 – отбор газов на анализ

Исследование эволюции во времени свойств древесных гранул на стадии конверсии коксового остатка проводилось в кварцевой колонне диаметром 64 мм с восходящим потоком смеси азота и кислорода (0-21% O₂, расход смеси – 0.15 нл/с, T_b = 800-900°C), более подробно описанной в [10]. Гранула (D_o = 10 мм) коаксиально насаживалась на термопару с диаметром чехла 1 мм и вводилась в реактор. Применялась описанная выше методика с использованием нескольких одинаковых гранул. Коксовый остаток извлекался из реактора в конце выхода летучих (X_C = 0%, время определялось визуально по факелу летучих и по равенству температуры в центре частицы температуре слоя) и при степени конверсии углерода X_C = 25; 50; 75 % (время определялось в специальных опытах путем *post-factum* интегрирования концентраций СО и СО₂ в продуктах сгорания). После извлечения частица кокса гасилась азотом, и измерялись ее размеры, масса и удельная поверхность (ртутная порометрия и адсорбция азота).

3. Обсуждение результатов

Частицы натуральной древесины на стадии пиролиза зачастую подвергаются сильной деформации (сильно трескаются вдоль волокон и вследствие этого "вздуваются"), а в конце процесса – фрагментации (распаду на 2 и более крупных частей). Ниже представлены данные по изменению размеров только для тех из них, которые не подвергались существенной деформации и фрагментации. На рис. 3 показаны фотографии древесных цилиндров и на рис. 4 – гранул после различных времен пребывания в КС.

При уже полностью обуглившейся боковой поверхности в центральной части торцов сохраняется зона исходной древесины, тем дольше, чем выше влажность частицы (рис. 3 а, б). Это свидетельствует о градиентном прогреве частиц и влиянии анизотропии древесины, из-за которой основные потоки пара и продуктов пиролиза (летучих) фильтруются вдоль волокон в то время как температурные градиенты направлены поперек волокон (рис. 3 в). Изначально цилиндрическая форма частиц по мере протекания пиролиза трансформируется в эллипсоидную (рис. 3 а), что можно объяснить большим аксиальным сокращением периферийных волокон, достигших температуры деструкции кристаллической целлюлозы.

Квазиизотропные древесные пеллеты (рис. 4) обугливаются сначала по острым кромкам, а затем одновременно по боковой и торцевой поверхности частицы, сохраняя исходную форму и целостность, в том числе на стадии конверсии кокса (наблюдаются

лишь изгиб длинных гранул появление поперечных трещин). На поперечных срезах гранулы (рис. 4 б–г) видны периферийная зона пиролиза (а), зона расплавленного полимера при дальнейшем прогреве (в) и структура хрупкого кокса (г).

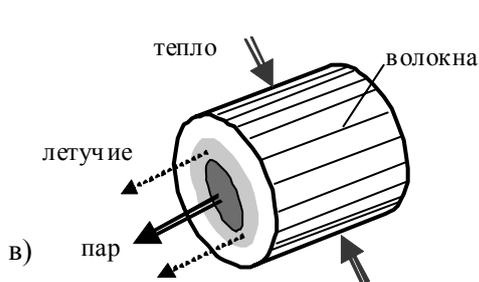
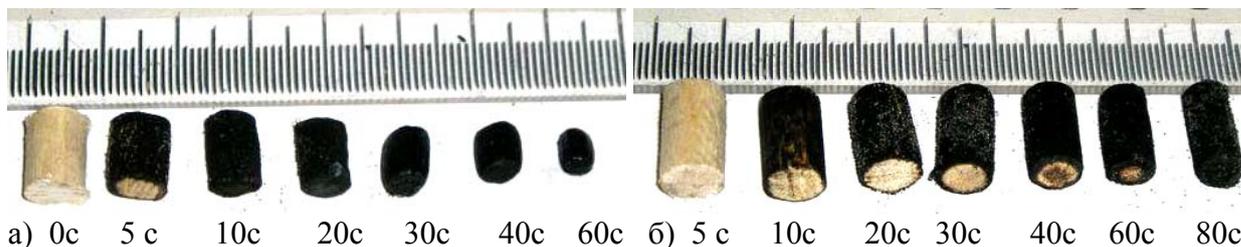


Рисунок 3. Деревянные цилиндры после различных времен пребывания в КС:

а) $L=10\text{мм}$, $W^p = 7\%$, $T_b=800^\circ\text{C}$, песок 0.25 мм, воздух; б) $L=15\text{мм}$, $W^p = 43\%$, $T_b=800^\circ\text{C}$, песок 0.25 мм, CO_2 ;

в) схема потоков тепла и массы при пиролизе крупной частицы анизотропной древесины в КС

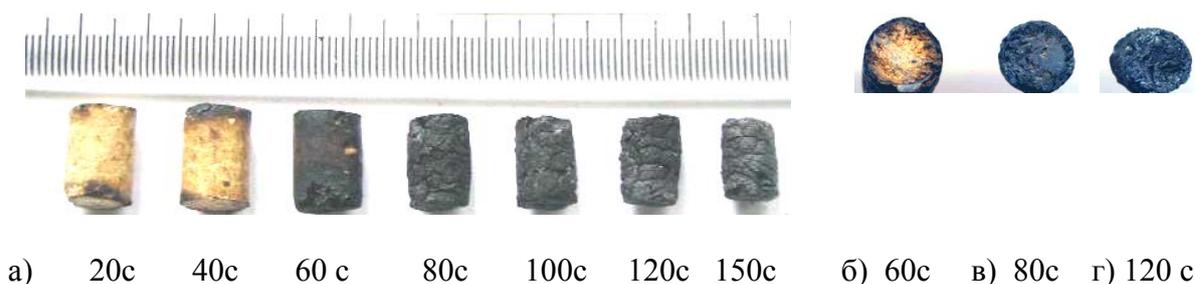


Рисунок 4. Деревянные гранулы после различных времен пребывания в КС: $D=10\text{ мм}$, $L=15\text{мм}$, $T_b=500^\circ\text{C}$, катализатор 0.5 мм, воздух; а) вид сверху; б) – г) поперечный срез в центре гранулы

Относительный диаметр D/D_0 деревянных цилиндров во время пиролиза уменьшается почти обратно пропорционально росту степени конверсии органической массы η (рис. 5 а). При этом продольное сокращение длинных частиц ($L_0 \geq 2D_0$) начинается при $\eta = 40\text{--}65\%$ (рис. 5 б). Это согласуется с моделью структуры древесины как пучка параллельных полых труб, состоящих из кристаллической целлюлозы (КЦ), которые "встроены" в матрицу аморфных компонентов – лигнина, гемицеллюлозы и аморфной целлюлозы. Аморфные компоненты при нагревании до т.н. температуры стеклования переходят в жидко-пластичное состояние, распадаясь при дальнейшем росте температуры. Это приводит к радиальному сжатию частицы, в т.ч. за счет сил поверхностного натяжения, тогда как длина частицы, "армированной" твердыми КЦ-трубками, остается неизменной до достижения внешними концами последних температуры деструкции ($\approx 400^\circ\text{C}$). Конверсия КЦ-трубок приводит к сокращению их внутреннего объема труб под действием жидкой матрицы лигнина (температура полной конверсии – $500\text{--}650^\circ\text{C}$).

Квазиизотропная структура деревянных гранулы приводит к тому, что продольное сжатие начинается при меньших (0.2-0.4), а радиальное – при больших значениях η (≈ 0.2) (рис. 6).

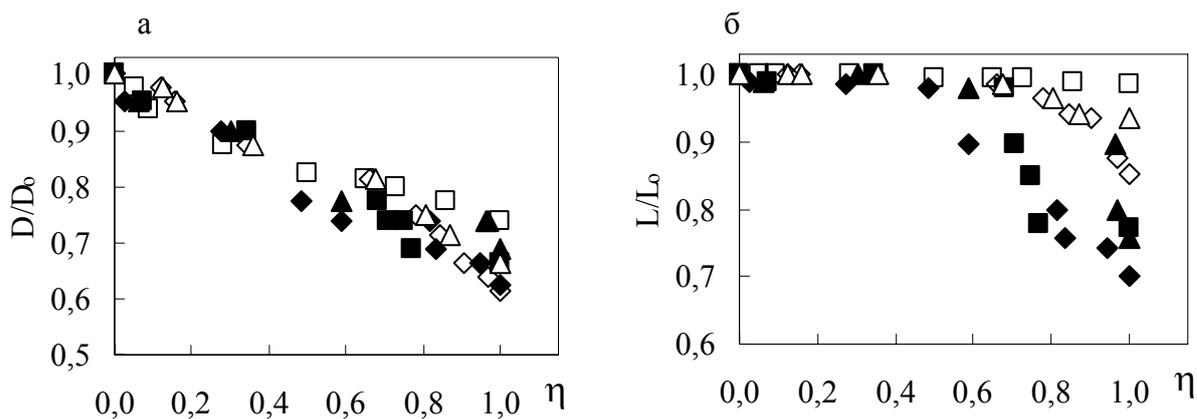


Рисунок 5. Сокращение диаметра (а) и длины (б) древесных цилиндров ($L=15\text{мм}$, $W^p=7\%$) в зависимости от степени конверсии органической массы: материал КС песок 0.25 мм; темные символы – воздух, светлые – пар, $T_b = 650\text{ °C}$ (\diamond), 700 °C (\square), 800 °C (Δ)

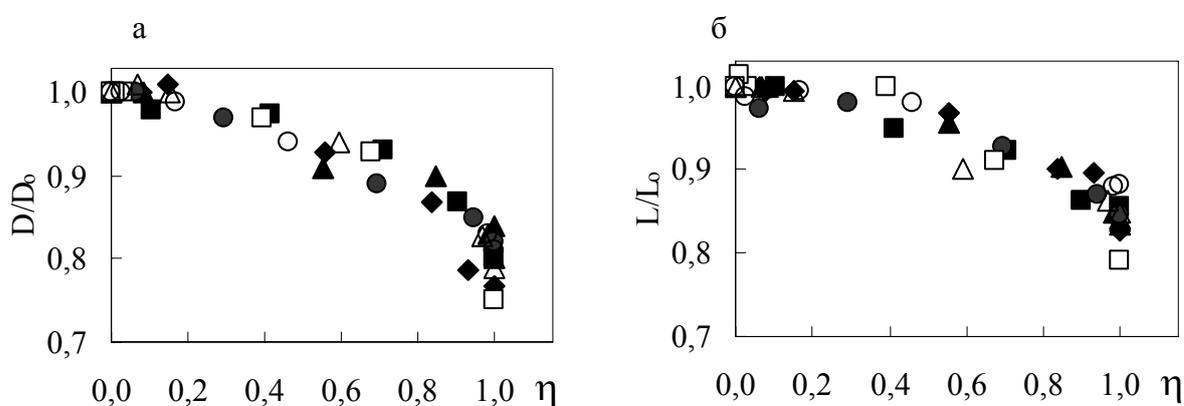


Рис. 6. Сокращение диаметра (а) и длины (б) древесных гранул в зависимости от степени конверсии органической массы: материал КС катализатор 0.5 мм; темные символы – воздух, светлые – пар, $T_b = 500\text{ °C}$ (\diamond), 600 °C (\square), 700 °C (Δ), 800 °C (\circ)

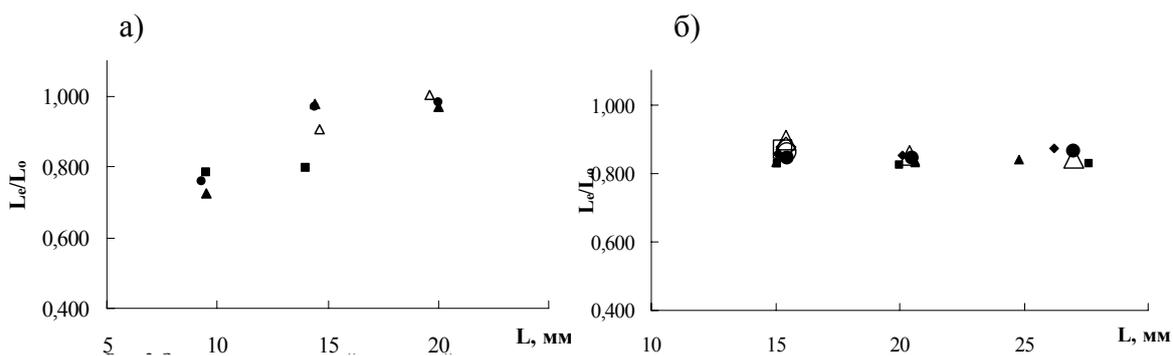


Рисунок 7. Зависимости конечного аксиального сокращения от исходной длины частицы: а) древесные цилиндры: материал КС песок 0.25 мм; светлые символы – $T_b = 700\text{ °C}$, темные – 800 °C , оживающий газ – воздух (\square), пар (\circ), CO_2 (Δ); б) древесные гранулы ($D=10\text{ мм}$): оживающий газ – воздух; светлые символы – материал КС песок 0.25 мм, темные – катализатор 0.5 мм, $T_b = 500\text{ °C}$ (\square), 600 °C (\diamond), 700 °C (Δ), 800 °C (\circ)

Наличие вкраплений аморфной целлюлозы по длине клеток древесины сказывается на зависимости относительного конечного ($\eta = 1$) продольного сокращения древесных цилиндров от их исходной длины (рис. 7 а). Чем короче цилиндр, и его длина ближе к длине элементарного кристалла, тем больше сокращение. При увеличении длины частиц

зависимость вырождается в связи с тем, что вкрапления АЦ в соседних клетках сдвинуты по длине. Аксиальное относительное конечное сокращение гранул не зависит от их исходной длины (рис. 7 б).

Квазиизотропное сокращение древесных гранул проявилось в том, что их коэффициент формы (отношение поверхности равновеликой по объему сферы к поверхности гранулы, принятой за правильный цилиндр) практически не изменялся во время пиролиза при всех исследованных условиях. Коэффициент формы древесных цилиндров незначительно уменьшается с прогрессом конверсии (конечное снижение меньше 10 %).

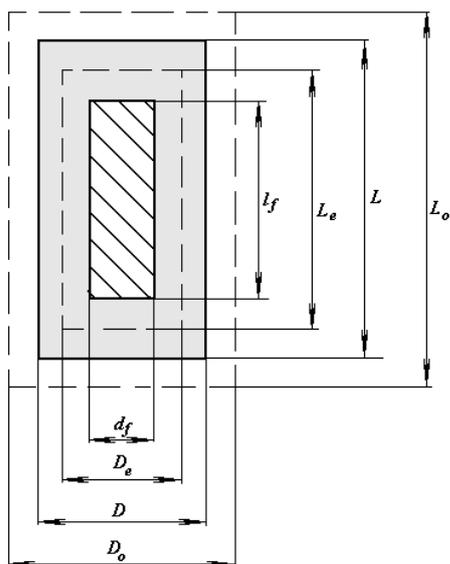


Рисунок 8. Схематическое представление модели сокращения древесной гранулы при фронтальном пиролизе (продольный разрез): D_0 , L_0 и D_e , L_e – начальные и конечные размеры гранулы, D , L – текущие размеры, d_f , l_f – координаты фронта реакции

На рис. 8 изображена схема упрощенной модели сокращения гранулы, удовлетворяющая его со степенью конверсией органической массы при допущении, что пиролиз протекает в узком фронте, связанном с проникновением температурной волны внутрь гранулы.

В модели принято, что сжатие описывается линейным законом [5, 6]

$$y = kx, \quad (1)$$

где $x_R = R_0 - R_f$ и $x_L = L_0 - L_f$ – глубина фронта пиролиза по отношению к исходному размеру гранулы, $y_R = R - R_f$ и $y_L = L - L_f$ – толщина слоя кокса, образовавшегося в результате конверсии, k – коэффициент усадки ($k_R = R_e/R_0$ – радиального, $k_L = (L_e/L_0)$ – аксиального).

Дополнительно принято условие, с достаточной точностью согласующееся с экспериментальными данными,

$$L = L_0 - D_0 + D. \quad (2)$$

Вводится коэффициент массовой усадки $\chi = m_e/m_0$, где m – масса, индексы 0 и e относятся к начальному и конечному значениям параметров процесса; плотности коксового остатка и древесины задаются из экспериментальных данных (табл. 1).

Тогда текущее значение степени конверсии органической массы можно представить следующим образом (m_w и m_c – текущие массы исходной древесины и кокса в грануле)

$$\eta = \frac{m_0 - (m_w + m_c)}{m_0 - m_e} = \frac{\rho_0 R_0^2 L_0 - R_f^2 L_f (\rho_0 - \rho_c) - \rho_c R^2 L}{\rho_0 R_0^2 L_0 - \rho_c R_e^2 L_e}. \quad (3)$$

Выражая текущие размеры через исходные, координаты фронта реакции и коэффициенты усадки, после преобразований получаем

$$\eta = \frac{\rho_0 R_0^2 L_0 - (\rho_0 - \rho_c) R_f^2 \left(L_0 - 2(R_0 - R_f) \frac{(1 - k_R)}{1 - k_L} \right) - \rho_c [R_f + (R_0 - R_f) k_R]^2 [L_0 - 2(R_0 - R_f)(1 - k_R)]}{\rho_0 R_0^2 L_0 - \rho_c R_e^2 L_e} \quad (4)$$

Приведенное на рис. 9 сравнение расчетов по (4) с экспериментальными данными по динамике сокращения гранулы показывают, что оно может быть использовано при численном моделировании процесса конверсии пиролиза гранулы как подмодель, связывающую размеры и массу частицы со степенью конверсии.

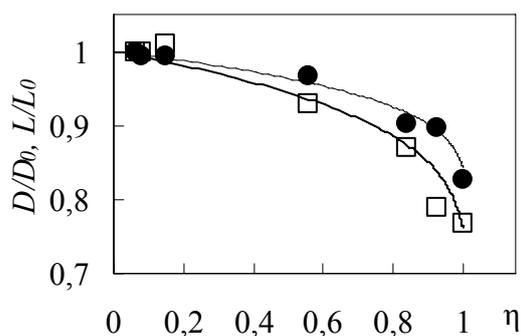


Рисунок 9. Сравнение расчетов по (4) с экспериментальными данными: $D = 10$ мм, $L = 15$ мм, КС катализатора 0.5 мм, $T_b = 500$ °С; D/D_0 (□), L/L_0 (●); сплошная и пунктирная линии – расчеты D/D_0 , L/L_0 соответственно

Таблица 1. Усредненные параметры конечной усадки физических свойств древесных гранул после конверсии в КС

Материал слоя	Газ	$T_b, ^\circ\text{C}$	D_e/D_o	L_e/L_o	V_e/V_o	m_e/m_o	$m_e/m_o^{\text{сyx}}$	ρ_e/ρ_o	$\rho_e/\rho_o^{\text{сyx}}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Гранулы диаметром $D_o = 10$ мм</i>									
Катализатор $d_p = 0.5$ мм	воздух	500	0.77	0.83	0.49	0.16	0.17	0.33	0.35
		600	0.79	0.86	0.54	0.16	0.17	0.29	0.31
		700	0.80	0.83	0.53	0.16	0.17	0.29	0.31
		800	0.81	0.85	0.55	0.15	0.16	0.28	0.29
Песок $d_p = 0.52$ мм	пар	500	0.77	0.84	0.50	0.18	0.20	0.37	0.39
		600	0.79	0.85	0.53	0.20	0.21	0.38	0.40
		700	0.81	0.87	0.57	0.16	0.18	0.29	0.31
		800	0.79	0.84	0.52	0.14	0.15	0.27	0.29
Катализатор $d_p = 0.7$ мм	воздух	500	0.84	0.87	0.61	0.18	0.20	0.30	0.32
		600	0.82	0.87	0.59	0.17	0.19	0.29	0.31
		700	0.84	0.87	0.61	0.15	0.16	0.25	0.27
		800	0.82	0.89	0.60	0.15	0.17	0.25	0.28
Песок $d_p = 0.25$ мм	воздух	600	0.83	0.88	0.61	0.16	0.18	0.27	0.29
		700	0.83	0.88	0.61	0.15	0.16	0.24	0.26
		800	0.84	0.87	0.62	0.15	0.16	0.24	0.26
Песок $d_p = 0.52$ мм	воздух	600	0.83	0.88	0.61	0.17	0.18	0.27	0.29
		700	0.84	0.87	0.61	0.15	0.16	0.24	0.26
		800	0.84	0.87	0.61	0.14	0.15	0.23	0.25
Песок $d_p = 0.52$ мм	воздух	500	0.77	0.87	0.52	0.18	0.19	0.35	0.38
		600	0.84	0.88	0.62	0.24	0.25	0.38	0.41
		700	0.81	0.86	0.57	0.15	0.16	0.26	0.28
		800	0.77	0.86	0.52	0.13	0.14	0.25	0.27
Катализатор $d_p = 0.5$ мм	пар	600	0.75	0.79	0.44	0.18	0.19	0.40	0.42
		700	0.79	0.85	0.53	0.18	0.19	0.34	0.36
		800	0.81	0.88	0.58	0.18	0.19	0.31	0.33

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<i>Гранулы диаметром $D_o = 8$ мм</i>									
Катализатор $d_p = 0.7$ мм	воздух	500	0.86	0.84	0.62	0.14	0.16	0.23	0.25
		600	0.85	0.86	0.63	0.15	0.17	0.25	0.27
		700	0.91	0.84	0.70	0.14	0.15	0.20	0.22
		800	0.92	0.84	0.72	0.14	0.15	0.20	0.22
Песок $d_p = 0.52$ мм	воздух	600	0.86	0.89	0.65	0.15	0.16	0.23	0.25
		700	0.79	0.82	0.52	0.12	0.13	0.24	0.26
<i>Древесные цилиндры диаметром $D_o = 8$ мм</i>									
Песок $d_p = 0.25$ мм	воздух	800	0.68	0.78	0.33	0.20	0.22	0.47	0.51
		пар	800	0.63	0.89	0.29	0.29	0.31	0.58
	CO ₂	700	0.66	0.87	0.33	0.19	0.21	0.36	0.39
		800	0.65	0.89	0.30	0.19	0.20	0.38	0.41
Песок $d_p = 0.25$ мм	воздух	700	0.59	0.85	0.25	0.25	0.44	0.43	0.75
		800	0.62	0.89	0.32	0.22	0.38	0.44	0.77
	пар	700	0.69	0.92	0.43	0.29	0.31	0.58	0.62
		CO ₂	700	0.70	0.93	0.45	0.17	0.30	0.29
		800	0.71	0.91	0.45	0.10	0.18	0.19	0.33

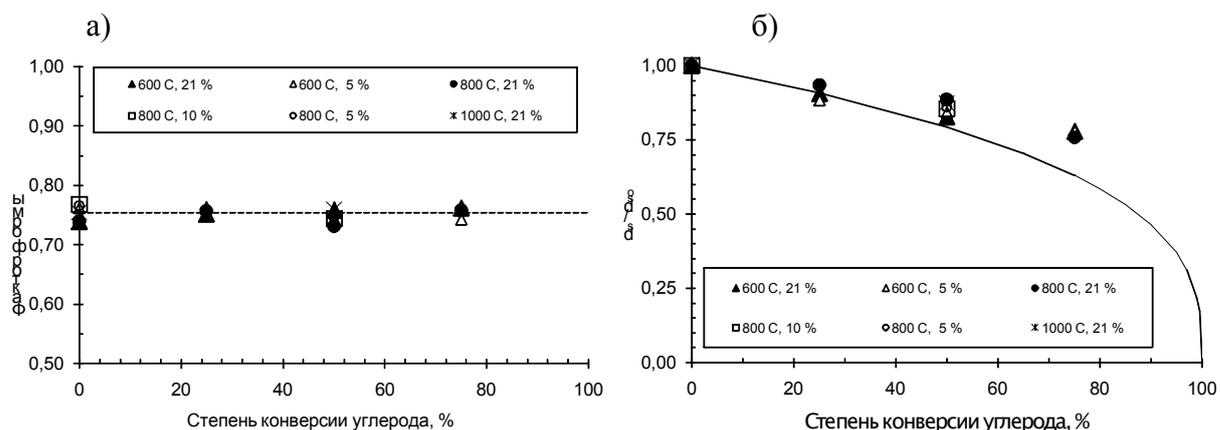


Рисунок 10. Экспериментальные зависимости фактора формы (а) и нормированного эквивалентного диаметра коксового остатка древесной гранулы (б) от степени конверсии углерода

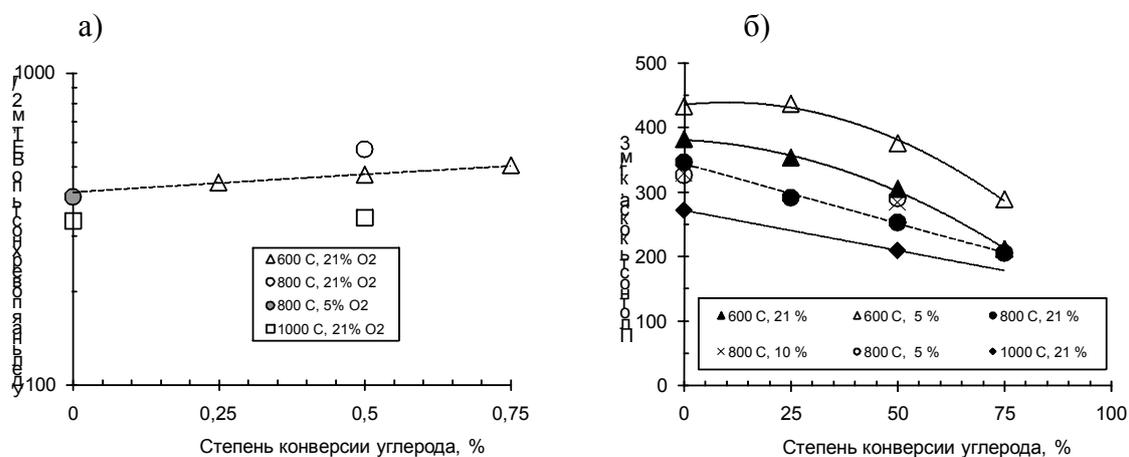


Рисунок 11. Экспериментальные зависимости полной удельной поверхности (а) и кажущейся плотности коксового остатка древесной гранулы (б) от степени конверсии углерода

При конверсии (горении) коксового остатка так же, как и при пиролизе, коэффициент формы древесных гранул остается практически неизменным (рис. 10 а). При этом горение кокса отклоняется от модели сжимающейся сферы (рис. 10 б), что связано с протеканием реакции на внутренней поверхности пор. Эквивалентный диаметр частицы кокса на рис. 10 определен как диаметр сферы эквивалентного объема.

Полная удельная поверхность кокса, определенная ВЕТ-методом по адсорбции азота, составляет 350-400 м²/г и увеличивается со степенью конверсии углерода (рис. 11 а), тогда как кажущаяся плотность частицы падает с 300-400 кг/м³ до 200 кг/м³ (рис. 11 б).

Состав коксового остатка гранул может быть представлен эффективной формулой $CH_mO_nN_p$, где m и n уменьшаются с 0.4 до 0.05 и с 0.08 до 0.01 соответственно, а p возрастает с 0.002 до 0.005 с увеличением температуры реактора, концентрации кислорода и степенью конверсии углерода (табл. 2).

Таблица 2. Экспериментальные данные по композиции кокса гранул

$T_b, ^\circ\text{C}$	$C_{O_2} \%$	$\eta_c \%$	Формула кокса
600	5	0	$CH_{0.4}O_{0.08}N_{0.002}$
600	5	25	$CH_{0.25}O_{0.04}N_{0.002}$
600	5	50	$CH_{0.21}O_{0.04}N_{0.002}$
600	21	0	$CH_{0.22}O_{0.03}N_{0.003}$
800	0	0	$CH_{0.13}O_{0.05}N_{0.004}$
800	5	0	$CH_{0.22}O_{0.04}N_{0.002}$
800	5	50	$CH_{0.06}O_{0.03}N_{0.003}$
800	10	0	$CH_{0.17}O_{0.04}N_{0.002}$
800	10	50	$CH_{0.07}O_{0.03}N_{0.003}$
800	21	0	$CH_{0.13}O_{0.03}N_{0.004}$
800	21	50	$CH_{0.05}O_{0.02}N_{0.003}$
1000	21	0	$CH_{0.05}O_{0.01}N_{0.005}$

Выводы

Экспериментально исследовано изменение во времени размеров, массы и структуры цилиндрических частиц натуральной и гранулированной древесины при их пиролизе и конверсии коксового остатка в кипящем слое и восходящем однофазном потоке.

Установлено, что эволюция физических свойств натуральной древесины при пиролизе качественно описывается моделью "пучка труб" кристаллической целлюлозы, встроенных в матрицу аморфных компонентов древесины.

Предложена фронтальная модель, связывающая усадку физических характеристик квазиизотропных древесных гранул со степенью конверсии органической массы. Показано, что коэффициент формы гранул остается практически неизменным как при пиролизе, так и конверсии коксового остатка.

Горение кокса гранул отклоняется от модели сжимающейся частицы, что связано с внутренним реагированием в порах

Литература

1. Бородуля А.В., Пальченко Г.И. Перспективы применения и методы расчета сжигания натурального и денсифицированного биотоплива в кипящем слое // Вести НАН Беларуси. Сер. физ.-техн. наук. 2003. №3. С.123-130.
2. Симонов А.Д., Языков Н.А. Каталитические процессы переработки и обезвреживания твердых органических отходов и биомассы // Хим. пром. 1996. Т. 6. № 3. С.191–196.
3. Дж. Гордон. Почему мы не проваливаемся сквозь пол. М. Мир, 1971.
4. Grønli. M. A theoretical and experimental study of the thermal degradation of biomass // Doctoral Thesis. The Norwegian University of Science and Technology, Trondheim. 1996.
5. Davidsson K.O., Pettersson. J.B.C. Birch wood particle shrinkage during rapid pyrolysis // Fuel. 2002. Vol. 81. P. 263-270.
6. Bellaisa M., Davidsson K.O., Liliedahla T., Pettersson J.B.C. Pyrolysis of large wood particles: a study of shrinkage importance in simulations // Fuel. 2003. Vol. 82. P. 1541-1548.
7. Hansson K.-M. Principles of Biomass Pyrolysis with Emphasis on the Formation of the Nitrogen- Containing Gases HNCO, HCN and NH₃ // Ph.D. Thesis. Chalmers University of Technology. Göteborg, Sweden. 2003.
8. Bacon R., Tang M. Carbonization of cellulose fibers – II physical property study // Carbon. 1964. Vol. 2. P. 221-225.
9. Byrne C.E., Nagle D.C. Carbonized wood monoliths – characterization // Carbon. 1997. Vol. 35. P. 267-273.
10. Palchonok G, Leckner B., Tullin C., Martinsson L., Borodulya A. Combustion characteristics of wood pellets // Proc. 1st World Pellets Conf., PELLETS 2002, , Stockholm, Sweden, 2002, 105-109.