



ХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСИНЫ

УДК 547:541.124

*А.Я. Киповский, В.Н. Пиалкин, И.И. Белоусов, С.А. Прокопьев***РОЛЬ ТЕМПЕРАТУРНО-ВРЕМЕННЫХ ФАКТОРОВ
ПРИ УЛЬТРАПИРОЛИЗЕ ДРЕВЕСНОГО СЫРЬЯ**

На основе экспериментальных данных ультрапиролиза древесины показано определяющее влияние скорости нагрева на выход угля и перераспределение получаемых жидких и газообразных продуктов в зависимости от времени пребывания парогазов в реакционной зоне.

Ключевые слова: древесина, пиролиз, факторы, температура, время, уголь, смола, газы, уравнения, критерий жесткости.

Одно из возможных направлений утилизации древесных отходов – производство жидкого топлива методами пиролиза, газификации и термохимической конверсии [5, 7, 9, 13]. Большинство исследователей считают, что пиролитические методы получения «синтетической нефти» являются наиболее перспективными ввиду относительно простого аппаратного оформления процесса и в отсутствие жестких требований к породному и фракционному составу сырья.

Энергоемкость древесной пирогенной смолы как котельного топлива обычно составляет 25 ... 27 МДж/кг с выходом до 14 % от абс. сухой органической части древесного сырья при использовании традиционных технологий. Для увеличения выхода жидкого топлива разрабатываются новые методы пиролиза по двум направлениям: непосредственное одностадийное получение жидкого топлива [4, 10, 14, 15] и пиролиз [8, 11, 12] с целевым получением синтез-газа для последующей каталитической переработки последнего в метанол или углеводороды по технологии Фишера – Тропша.

Как показывают ранее опубликованные данные по определению «оптимальной» температуры пиролиза и парофазному пиролизу древесно-смоляных масел [1–3, 6], выход и качество конечных продуктов определяются условиями проведения процесса и в основном зависят от таких параметров, как скорость и температура пиролиза, а также от продолжительности пребывания образовавшихся парогазов в реакционной зоне.

Для уточнения роли температурно-временных факторов и их взаимосвязи в данной работе проведены серии опытов пиролиза березовой древесины с изменением конечной температуры реакционной зоны $T_{p,z}$ (500,

600 и 700 °С) и скорости нагрева q (1 ... 180 °С/мин); а также осуществлен эксперимент при максимальных значениях q (метод теплового удара) в интервале температур 500 ... 1000 °С и продолжительности пребывания парогазов пиролиза в реакционной зоне $\tau_{п.г} = 0,01 \dots 23,80$ с.

Результаты первой и второй серий опытов отражены в виде выхода (% от абс.-сухой древесины) твердой (уголь) U_y , жидкой (конденсат) U_k и газовой (неконденсирующиеся газы) U_g фаз. Для более подробной характеристики изучаемого процесса в каждом опыте дополнительно определяли выход суммарной смолы $U_{см}$, эфирорастворимых веществ $U_{эф}$, суммарных фенолов $U_{с.ф}$, карбоновых кислот $U_{к.к}$, нейтральных веществ $U_{н.в}$. Полученные экспериментальные данные приведены в табл.1, 2 ($\tau_{пир}$ – общая продолжительность пиролиза).

Таблица 1

Влияние $T_{p.з}$ и q на выход (% от абс. сухой древесины) продуктов пиролиза

q , °С/мин	U_y	U_k	U_g	$U_{см}$	$U_{эф}$	$U_{с.ф}$	$U_{к.к}$	$U_{н.в}$
$T_{p.з} = 500$ °С								
1	29,4	51,6	19,0	17,1	11,8	5,6	4,8	1,3
5	27,2	53,2	19,6	18,5	13,1	6,1	5,3	1,7
15	25,0	54,8	20,2	19,8	13,3	6,0	5,2	2,1
30	23,6	56,2	20,2	21,2	13,9	6,3	5,5	2,1
60	22,5	59,4	18,1	23,0	14,8	7,0	6,2	1,6
90	21,3	61,0	17,7	23,8	15,4	7,3	6,4	1,7
120	20,8	60,7	18,5	24,2	15,6	7,5	6,3	1,8
180	20,1	60,6	19,3	24,4	16,8	7,7	7,2	1,9
$T_{p.з} = 600$ °С								
1	23,6	52,3	24,1	16,6	13,3	6,4	5,1	1,8
5	21,9	52,8	25,3	17,3	13,9	6,6	5,3	2,0
15	19,5	54,9	25,6	18,1	15,2	6,9	6,1	2,2
30	18,3	56,8	24,9	18,4	16,2	7,3	6,8	2,1
60	17,4	58,3	24,3	20,2	15,8	7,6	6,3	1,8
90	17,2	59,1	23,7	20,7	15,7	7,9	6,1	1,7
120	16,8	58,8	24,4	20,8	15,9	7,7	6,3	1,8
180	16,6	57,9	25,5	20,4	16,0	7,6	6,3	2,1
$T_{p.з} = 700$ °С								
1	21,8	52,8	25,4	14,9	12,8	5,8	4,8	2,2
5	19,5	54,8	25,7	15,5	13,9	5,9	4,7	2,4
15	18,7	55,1	26,2	15,1	13,9	6,1	5,3	2,5
30	16,5	57,2	26,3	16,1	14,4	6,5	5,7	2,6
60	16,2	57,8	26,0	17,4	14,5	6,8	5,4	2,3
90	15,7	58,7	25,6	18,0	15,3	7,0	6,1	2,2
120	15,9	58,3	25,8	17,9	15,7	7,2	6,1	2,4
180	16,1	56,8	27,1	17,8	15,9	6,9	6,2	2,8

Таблица 2

Влияние $T_{p.з}$ и $\tau_{п.г}$ на выход (% от абс. сухой древесины) продуктов пиролиза

$\tau_{п.г}$, с	U_y	U_k	U_r	$U_{см}$	$U_{эф}$	$U_{с.ф}$	$U_{к.к}$	$U_{н.в}$
$T_{p.з} = 500 \text{ }^\circ\text{C}; \tau_{пир} = 465 \text{ с}; q = 135 \text{ }^\circ\text{C/мин}$								
23,80	20,1	60,5	19,4	24,4	16,7	7,7	7,2	1,9
10,10	20,4	60,9	18,7	25,2	17,6	8,0	7,4	2,1
7,90	20,5	61,8	17,7	25,8	18,5	8,2	8,1	2,2
5,10	20,5	62,8	16,7	26,6	19,7	9,2	9,1	2,7
4,40	20,7	62,7	16,6	27,4	21,0	9,3	9,1	2,7
$T_{p.з} = 600 \text{ }^\circ\text{C}; \tau_{пир} = 315 \text{ с}; q = 150 \text{ }^\circ\text{C/мин}$								
а) периодический пиролиз								
4,00	17,4	59,7	22,9	24,0	17,1	8,2	6,7	2,1
2,80	17,5	60,1	22,4	24,7	16,1	8,3	5,4	2,4
2,10	17,1	62,1	20,8	25,8	18,2	8,6	7,0	2,6
1,60	17,1	63,4	19,5	26,5	20,6	10,6	7,4	2,6
б) непрерывный пиролиз								
1,30	16,4	64,1	19,5	29,2	–	10,9	–	2,5
0,70	16,3	67,1	16,6	30,7	–	11,6	–	2,4
0,40	15,5	68,8	15,7	31,1	–	11,7	–	2,5
0,30	16,4	70,8	12,8	31,9	–	12,2	–	2,1
$T_{p.з} = 700 \text{ }^\circ\text{C}; \tau_{пир} = 240 \text{ с}; q = 180 \text{ }^\circ\text{C/мин}$								
3,10	16,1	56,8	27,1	17,9	15,6	6,9	5,8	2,8
2,00	16,2	57,3	26,5	18,6	16,5	7,3	6,2	3,0
1,30	16,0	63,3	20,7	22,0	20,0	8,5	7,4	4,1
0,90	16,3	63,7	20,0	23,5	22,2	9,5	8,1	4,7
0,80	16,2	64,4	19,4	24,1	22,6	9,6	8,3	4,7
$T_{p.з} = 800 \text{ }^\circ\text{C}; \tau_{пир} = 150 \text{ с}; q = 320 \text{ }^\circ\text{C/мин}$								
0,80	15,5	46,7	37,8	13,1	11,1	5,2	3,2	2,8
0,40	15,8	48,7	35,5	14,0	13,1	5,7	4,2	3,2
0,30	15,8	57,8	26,4	16,4	16,2	7,4	5,2	3,6
0,20	16,0	58,7	25,3	18,2	17,0	7,9	5,5	3,7
0,10	15,8	59,1	25,1	18,6	17,8	8,1	6,0	3,7
$T_{p.з} = 900 \text{ }^\circ\text{C}; \tau_{пир} = 126 \text{ с}; q = 456 \text{ }^\circ\text{C/мин}$								
0,24	14,6	36,4	49,0	9,1	8,2	3,2	2,9	2,2
0,12	14,6	40,4	45,0	10,1	9,4	3,8	3,1	2,5
0,09	14,9	52,9	32,2	13,3	10,8	4,7	3,5	2,6
0,05	14,5	54,9	30,6	13,8	11,4	5,1	3,6	2,7
0,03	15,0	55,9	29,1	14,0	12,0	5,1	4,1	2,8
$T_{p.з} = 1000 \text{ }^\circ\text{C}; \tau_{пир} = 97 \text{ с}; q = 600 \text{ }^\circ\text{C/мин}$								
0,07	13,8	29,0	57,2	5,5	4,8	2,0	1,7	1,2
0,05	13,7	29,2	57,1	5,8	5,2	2,1	1,8	1,2
0,03	13,7	29,2	57,1	5,8	5,1	2,0	1,8	1,3
0,02	13,7	41,0	45,3	9,5	5,9	2,6	1,9	1,4
0,01	13,6	56,3	30,1	14,0	11,3	5,0	2,2	2,2

При выявлении роли температурно-временных факторов в процессе пиролиза были приняты следующие допущения:

1. Выход продуктов пиролиза u является функцией двух переменных – скорости нагрева q и температуры $T_{p,3}$:

$$u = f(q, T).$$

2. Если фиксировать одну из переменных, то выход каждого компонента подчиняется закономерностям, близким к параболическим:

$$u(q; T_0) = aq^2 + bq + c; \quad u(q_0; T) = mT^2 + k.$$

3. При обработке полученных данных методом наименьших квадратов каждый из параметров функций $u(q; T_0)$ и $u(q_0; T)$ может быть определен с помощью статистических моментов:

$$\begin{aligned} a_4^* &= \left(\sum_{i=1}^n q_i^4 \right) / n; & a_{0,1}^* &= \left(\sum_{i=1}^n u_i \right) / n; \\ a_3^* &= \left(\sum_{i=1}^n q_i^3 \right) / n; & a_{1,1}^* &= \left(\sum_{i=1}^n u_i q_i \right) / n; \\ a_2^* &= \left(\sum_{i=1}^n q_i^2 \right) / n; & a_{1,2}^* &= \left(\sum_{i=1}^n u_i w_i^2 \right) / n; \\ a_1^* &= \left(\sum_{i=1}^n q_i \right) / n; \end{aligned}$$

где a_n^* – статистический момент n -го порядка;

$a_{n,m}^*$ – смешанный статистический момент $n + m$ -го порядка.

В этом случае параметры a , b и c – функции $u(q, T_0)$ определяются как корни системы уравнений

$$a_4^* a + a_3^* b + a_2^* c = a_{1,2}^*;$$

$$a_3^* a + a_2^* b + a_1^* c = a_{1,1}^*;$$

$$a_2^* a + a_1^* b + c = a_{0,1}^*.$$

Аналогично определяют и параметры функции $u(q_0, T)$ как функции температуры. Целесообразно рассматривать параметры a , b и c отдельно:

$$a = f(T); \quad b = f(T); \quad c = f(T).$$

В результате решения системы получено наложение параболических функций. Следовательно, для определения выхода каждого компонента пиролиза может быть использована формула

$$u(q, T) = qT(a_1 qT + b_1 q + a_2 T + b_2) + q(c_1 q + c_2) + T(a_3 T + b_3) + c_3,$$

представляющая некоторую поверхность четвертого порядка.

На основании экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты a_i , b_i и c_i (табл. 3).

Таблица 3

Расчетные коэффициенты a_i, b_i, c_i

Коэффициенты	Значения коэффициентов в формулах для определения		
	U_v	U_k	U_{cm}
a_1	-0,0000527	+0,0000002	-0,0000530
a_2	-0,0001600	+0,0010650	+0,0014830
a_3	+0,0191010	-0,0032000	-0,0059500
b_1	+0,0004777	+0,0002420	+0,0008340
b_2	+0,0044700	-0,0179550	-0,0216950
b_3	-0,2682370	+0,0511500	+0,0579500
c_1	-0,0004400	-0,0023000	+0,0034320
c_2	-0,3235000	+0,0829500	+0,0844114
c_3	+1,1449000	+0,3369000	+0,0345000

Выход неконденсирующихся газов на первом этапе можно рассматривать как функцию только температуры, так как изменение q (по опытным данным) оказывает незначительное влияние:

$$U_i(T) = -0,022T^2 + 0,2984T - 0,7505.$$

Если при изменении скорости нагрева газовая фаза ведет себя стабильно и скорость фактически зависит от температуры, то аналогичное постоянство отмечено и для твердой фазы при изменении продолжительности пребывания парогазов в реакционной зоне. Поэтому, рассматривая выход угля при максимальной скорости нагрева (тепловой удар) как функцию, зависящую только от температуры реакционной зоны, и применяя метод наименьших квадратов, получаем

$$U_v(T) = 0,0023T^2 - 0,0223T + 0,3604.$$

Выход конденсата и газа при тепловом ударе представляет из себя функцию T и $\tau_{п.г.}$:

$$U_k = h_1(T, \tau_{п.г.}); \quad U_g = h_2(T, \tau_{п.г.}).$$

Анализ этих функций показал, что характер их изменения при различных температурах реакционной зоны отличается. Так, в интервале 500 ... 600 °С кривые выхода имеют пологую форму с широким интервалом $\tau_{п.г.}$. При повышении температуры реакционной зоны более 700 °С кривые выхода меняют форму с постепенным уменьшением оптимального интервала $\tau_{п.г.}$, т.е. увеличивается их крутизна.

Предположим, что с помощью интегральной функции нормального распределения можно описать суммарный выход газовой фазы при пиролизе:

$$\Phi(Z) = [1/\sigma\sqrt{2\pi}] \int_{-\infty}^Z \exp(-(x-a)^2/2\sigma^2) dx.$$

В пользу данной гипотезы говорит $\tau_{п.г}$ – аналог влияния параметра T на положение кривой выхода газов с параметрами нормального распределения. Так, изменение $\tau_{п.г}$ приводит к смещению вдоль оси, т.е. $\tau_{пер}$ – аналог параметра σ нормального распределения. Изменение же параметра T влияет на крутизну кривой, т.е. $T_{р.з}$ – аналог параметра s .

Взяв за основу функцию $\Phi(Z)$, мы провели обследование области возможного расположения точки перегиба в зависимости от температуры: $\tau_{п.г} = ae^{-f(T)}$ (где a – постоянная продолжительности пребывания $\tau_{пер}$).

Приняв, что функция $f(T)$ линейна относительно T , нашли значения параметров. Точка перегиба интегральной кривой выхода газообразных продуктов может быть найдена по формуле $\tau_{пер} = 1,45 e^{-1,315(T-7)}$.

Теперь, зная, что $\tau_{пер}$ можно определить для заданной температуры реакционной зоны, и полагая, что $a = \tau_{пер}$, учтем некоторое отличие кривой выхода газообразных продуктов от интегральной кривой нормального распределения. Это отличие заключается в области изменения каждой из этих функций.

Так, если функция $\Phi(Z)$ имеет область изменения $0 \leq \Phi(Z) \leq 1$; то для функции U_r имеем: $0 + A \leq U_r \leq 1 - A$, где A – постоянная, которую необходимо определить. Так как функция U_r имеет несколько меньшую область изменения, заменим $\tau - \tau_{пер} / S = \tau$ и функцию $\Phi(Z)$ приведем к обычному виду:

$$\Phi(Z) = [1 / \sigma \sqrt{2\pi}] \int_{-\infty}^Z \exp(-t^2/2) dx.$$

Значения $\Phi(Z)$ приведены в справочниках, а параметр σ с допустимой для практики точностью определяется по формуле $\sigma = 0,08 \cdot 5^{(10-T)}$.

Расчет выхода газовой фазы можно производить на основании табличных данных по формуле $U_r = \Phi(Z) - A$.

Параметр A в зависимости от температуры реакционной зоны (по экспериментальным данным) имеет следующие значения:

$T_{р.з}$	500	600	700	800	900	1000
A	0,305	0,275	0,275	0,215	0,150	0,150

При определении выхода суммарной пирогенной смолы применен аналогичный метод, для которого получена следующая формула:

$$U_{см} = \Phi(Z) - B.$$

Параметр B находится из уравнения $B = 0,1723T^2 - 1,812T + 7,0357$, параметр σ – из выражения $\sigma = 5 \cdot 10^{(8-T)}$.

Обобщая результаты исследования температурно-временных факторов пиролиза древесины, отмечаем следующее:

закономерности пиролиза могут быть описаны функцией двух переменных и близки по форме к интегральной кривой функции нормального распределения;

метод позволяет определять значения параметров A и σ скоростного пиролиза древесины;

полученные расчетные данные указывают на наличие в исследуемых интервалах температурно-временных факторов безразмерного критерия $K_{ж}$ (критерий жесткости), который устанавливает соотношение между выходами жидкой и газообразной фаз в процессе пиролиза; его роль проявляется при повышенных температурах; его следует рассматривать как функцию двух переменных: $K_{ж} = U_{см} / U_{г} = aT/qr$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Кислицин А.Н.* Изменение состава древесно-смоляных масел при парофазном пиролизе / А.Н. Кислицин, Н.Л. Гусарская, ИЛ. Райская // ГЛХП. – 1963. – № 8. – С. 9–11.
2. *Корчунов Ю.Л.* О кинетике термического распада древесины / Ю.Л. Корчунов, А.А. Ливеровский, Э.И. Шмулевская // ГЛХП. – 1968. – № 4. – С. 3–12.
3. *Ливеровский А.А.* Коптильные жидкости из древесных пиролизатов / А.А. Ливеровский и др. // ГЛХП. – 1967. – № 6. – С. 18–24.
4. *Пилякин В.Н.* Интенсификация процесса пиролиза измельченной древесины при повышенной температуре / В.Н. Пилякин, В.М. Зайцев, В.В. Атрошко // Лесохимия и подсочка. – 1975. – № 10. – С. 13–14.
5. *Терентьев Г.А.* Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов / Г.А. Терентьев, В.М. Тюков. – М.: Химия. 1989. – 240 с.
6. *Уваров И.П.* Парофазный пиролиз фенолов и масел / И.П. Уваров, П.В. Гордон // ГЛХП. – 1961. – № 1. – С. 12–14.
7. *Bridgwater A.* Production costs of liquid fuel from biomass: Adv. Transp. Fuels EC Conf., Palermo Oct., 1990 / A. Bridgwater A., J. Double // Int. J. Energy Res. – 1994. – Vol. 18, N 2. – P. 79–95.
8. *Corte P.* High-temperature gasification of carbonaceous materials by flash pyrolysis / P. Corte et al. // Fuel. – 1987. – Vol. 66, N. 8. – P. 2107–2114.
9. *Czenez M.* Noveayi basison eloallitoh uzemanyagok / M. Czenez // Musz. Gard. Mag. – 1991. – N.3. – P. 1427–1462.
10. *Fussey D.* Переработка древесины и коры в топливо / D. Fussey, B. Ro-kech // Sol. Word Forum Prac. Int. Sol. Energy Soc. Congr., Brighton, 23-25 Avg. 1981. – Oxford, 1982. – Vol. 2. – P. 1268–1272.
11. *Katiguine S.* Production of hydrocarbons from Aspen Poplar pyrolytic oils over H-ZSM 5/P / S. Katiguine, J. Grandmaison, A. Mahay // Appl. Catal. – 1984. – Vol. 10, N 3. – P. 317–332.
12. *Mok L.* Fast pyrolysis (ultrapyrolysis) of cellulose and wood components / L. Mok, R. Graham, B. Freel // J. Anal. and Appl. Pyrol. – 1985. – Vol. 8. – P. 391–400.
13. *Rindt J.* North Dakota Equefection hits \$ 20 barrel range / J. Rindt // Coal and Synfuel Technology. – 1994. – N.15. – P. 1–8.
14. *Roy C.* Production of liquids from biomass by vacuum pyrolysis. – Development of data base for continuous process / C. Roy et al. // Energy Biomass and Wastes. – Chicago, 1983. – Vol. 7. – P. 1 147–1167.
15. *Scott D.* The continuous flash pyrolysis of biomass / D. Scott, J. Piskorz // Can. J. Chem. Eng. – 1984. – Vol. 62, N 3. – P. 404–412.

С.-Петербургская государственная
лесотехническая академия

Поступила 26.03.04

A.J. Kipovsky, V.N. Pialkin, I.I. Belousov, S.A. Prokopjev
**Role of Temperature and Time Factors at Ultrapyrolysis
of Wood-raw Material**

The defining influence of heating rate on coal yield and redistribution of obtained liquid and gaseous products depending on time of vapor gases presence in the reaction zone is shown based on the experimental data of wood ultrapyrolysis.
