

УДК 676.052

## ЗАДАНИЕ ТРЕБОВАНИЙ К УСТАНОВКАМ ПАРОВОГО ВЗРЫВА

© 2022 г. О. Р. Ганиев<sup>1</sup>, И. Н. Гришняев<sup>1,\*</sup>

Представлено академиком РАН Р.Ф. Ганиевым 11.05.2022 г.

Поступило 11.05.2022 г.

После доработки 11.05.2022 г.

Принято к публикации 10.08.2022 г.

На основе анализа физических процессов, протекающих при паровом взрыве, показано, что при разработке установок такого типа необходимо обеспечивать режим гомогенного зародышеобразования с флуктуационной частотой образования жизнеспособных зародышей паровой фазы в единице объема жидкости не менее  $10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$  и относительную величину перегрева жидкости  $\sim 1$ . На основе стандартного автоклава спроектирована и изготовлена установка парового взрыва, обеспечивающая выполнение указанных требований.

*Ключевые слова:* лигниноцеллюлозное сырье, установка парового взрыва

**DOI:** 10.31857/S2686740022060074

В последнее время большое развитие в переработке лигниноцеллюлозного сырья (ЛС) (древесные опилки, солома злаковых культур и т.п.) получил метод физико-химической предобработки — взрывной дефибрации по декомпрессионному принципу (или паровой взрыв). Он заключается в кратковременном воздействии (секунды...минуты) перегретого (температура 200...300°C) пара под давлением 2.0...7.5 МПа на лигниноцеллюлозное сырье с последующим резким сбросом давления. При таких условиях лигнин плавится, частично разрушается, прекращает взаимодействовать с целлюлозой и выходит из структуры целлюлозы. Удаление лигнина и гемицеллюлозы очищает поверхность целлюлозного волокна и увеличивает доступ к ним гидролитических ферментов для последующей обработки с целью получения сахаров, биоэтанола, композитных материалов и т.п.

К достоинствам парового взрыва относятся относительная нетребовательность к размеру частиц исходного сырья, отказ от энергоемкой химической предобработки и экологическая безопасность, что приводит к существенному выигрышу в стоимости процесса предобработки ЛС.

При описании физических процессов, протекающих в реакторе при паровом взрыве, определяющим условием являются наличие и количе-

ство пузырьков пара в жидкости, имеющих радиус больше критического  $r > r_k$ , что приводит к ее последующему испарению в этот пузырек и переходу жидкости в новое стабильное состояние. Пузырьки пара с радиусом меньше критического захлопываются под действием сил поверхностного натяжения.

Экспериментально и теоретически показано, что чем больше перегрев жидкости, тем за более короткий срок и под влиянием меньшего внешнего воздействия она теряет устойчивость и переходит в новое стабильное состояние. Совокупность таких предельных состояний определяет границу термодинамической устойчивости — спинодаль [1].

Достигнутые перегревы жидкости значительно меньше предсказываемых теорией, а их величины зависят от конкретных условий проведения эксперимента. Причиной преждевременного вскипания перегретой жидкости служит образование в ее объеме гетерогенных пузырьков пара критического размера  $r_k$ .

Обычные их источники — загрязнения системы: растворенный в жидкости газ, участки стенок реактора и т.п. Обнаружить присутствие гетерогенных зародышей пара легко, но включить их в систему физического описания процесса трудно, поскольку нет априорных данных о природе затравочных центров.

Максимального перегрева можно достичь при отсутствии в жидкости готовых (гетерогенных) центров кипения. Для исключения их влияния на

<sup>1</sup> Институт машиноведения им А.А. Благонравова  
Российской академии наук, Москва, Россия

\*E-mail: iisi@inbox.ru

вскипание перегретой жидкости можно сократить время нахождения жидкости в перегретом состоянии до значения, меньшего времени активации готовых центров кипения. В этом случае жидкость будет вскипать только на пузырьках пара, образующихся спонтанно, — гомогенных центрах зародышеобразования. Для их возникновения требуется время, и тем меньшее, чем выше перегрев жидкости.

Внутренняя причина гомогенного зародышеобразования связана с флуктуациями при тепловом движении коллектива взаимодействующих частиц жидкости. Она определяется работой образования критического зародыша [1]:

$$W^* = \frac{16\pi\sigma^3}{3(p_s - p')^2 (1 - v'/v'')^2}, \quad (1)$$

где  $\sigma$ ,  $v'$ ,  $v''$  — поверхностное натяжение и удельные объемы жидкости и газа,  $p_s$  — равновесное давление при данной температуре и плоской границе раздела. Одним штрихом здесь отмечены величины, относящиеся к жидкости (внешняя фаза), двумя штрихами — к пару (внутренняя фаза). Теплофизические свойства для расчета берутся при заданных  $T$  и  $p'$ .

Формула (1) характеризует высоту барьера свободной энергии, который нужно преодолеть системе за счет флуктуаций. Из нее видно, что с увеличением перегрева жидкости этот барьер снижается [за счет факторов  $(p_s - p')^2$ ,  $\sigma^3$ ], следовательно, возрастает вероятность его преодоления. В этом смысле устойчивость жидкости по отношению к внешним воздействиям уменьшается.

Величину достижимого перегрева можно характеризовать флуктуационной частотой образования жизнеспособных зародышей паровой фазы в единице объема жидкости  $J$ ,  $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$ . Для ее оценок можно использовать упрощенную формулу [2]:

$$\ln J = 88 - G. \quad (2)$$

Поскольку природа загрязняющих примесей, как правило, неизвестна и изменяется от одной порции жидкости к другой, то величина частоты  $J$  удовлетворительно воспроизводится только при высоких перегревах жидкости, когда числом гетерогенных зародышей можно пренебречь, по сравнению с числом гомогенных зародышей. опыты показали, что для большинства случаев такая ситуация наступает при общей частоте зародышеобразования  $J > 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Дальнейшее увеличение  $J$  на несколько порядков приводит к дополнительному перегреву не более чем на 5–10%. Поэтому часто за величину максимально достижимого перегрева принимают перегрев, соответствующий частоте зародышеобразования  $J$ , равной  $10^8$ – $10^{10} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$  [1].

Перегрев при паровом взрыве создается сбросом давления от значения  $p_0$ , равного или превы-

шающего давление насыщенных паров  $p_s$  при заданной температуре  $T$ , до давления, которое ниже  $p_s$ . Спад давления приводит к глубокому заходу жидкости в метастабильное состояние.

При этом жидкость, стремящаяся перейти в стабильное состояние, может остаться в однофазном или перейти в двухфазное парожидкостное состояние. Распад перегретой жидкости на две фазы сопровождается резким изменением давления, температуры и ее скорости. Особым свойством перегретой жидкости можно считать цепную (лавинообразную) активацию низкотемпературных центров кипения, что приводит к взрывному вскипанию жидкости.

Характер вскипания изменяется в зависимости от относительной величины перегрева [1]

$$\varepsilon = \frac{T - T_s}{T_n - T_s}, \quad (3)$$

где  $T$ ,  $T_s$ ,  $T_n$  — температуры жидкости, ее насыщенных паров и предельного (достижимого) перегрева.

При малых перегревах, когда  $\varepsilon \ll 1$ , обычно наблюдают кипение на гетерогенных центрах. В этом случае в парожидкостную смесь превращается малая часть перегретой жидкости, непосредственно прилегающая к центрам кипения.

При перегревах, близких к предельным ( $\varepsilon \approx 1$ ), вскипание носит взрывной характер, а в парожидкостную смесь превращается весь объем перегретой жидкости. В этом случае говорят о детонационном вскипании жидкости. Под ним понимают лавинообразное образование гомогенных центров кипения в объеме перегретой жидкости и последующее быстрое ее испарение.

Исходя из этого, выделяют два вида течения процесса вскипания жидкости. В первом случае преобладающим является вскипание жидкости на гетерогенных центрах кипения. Во втором — преобладают процессы гомогенного вскипания.

Температура перегретой жидкости  $T_*$ , при которой с большой скоростью идет гомогенное зародышеобразование в системах со сбросом давления, определяется температурой в реакторе в момент открытия клапана. Она может быть равна равновесной температуре  $T_s$  системы “жидкость—пар” в этот момент, либо достигать максимальной температуры перегрева  $T_n$  для данного давления. При открытии запорного клапана температура в реакторе стремится к температуре внешней среды. В этом случае температура в объеме реактора убывает со скоростью  $\dot{T}$  и достигает температуры насыщения  $T_s$  для давления внешней среды за время

$$\tau_* = \frac{T_* - T_s}{\dot{T}}. \quad (4)$$

Необходимое условие для преобладания механизма гомогенного зародышеобразования над гетерогенным формулируется как [3]

$$\frac{\tau_{\text{гет}}}{\tau_*} \gg 1. \quad (5)$$

Выражение (5) с учетом теплофизических параметров жидкости записывают в виде [3]

$$\left( \frac{3}{4\pi\Omega\langle\Psi^3\rangle} \right)^{\frac{1}{3\alpha}} \frac{T}{(T_* - T_s)} \gg 1, \quad (6)$$

где  $\tau_{\text{гет}}$  – характерное время вскипания на готовых центрах;  $\Omega$  – эффективное число гетерогенных центров в единице объема жидкости;  $\Psi$  – функция теплофизических параметров и перегрева жидкости, определяемая выражением

$$\Psi = \frac{2}{\rho'' L} \sqrt{\lambda' c' \rho' (T - T_s)};$$

$\rho' = 1/\nu'$  – плотность;  $\lambda'$  – коэффициент теплопроводности;  $c'$  – теплоемкость на метастабильном участке изобары;  $L$  – удельная теплота испарения при заданном давлении.

Неравенство (6) может быть использовано для оценки требуемой скорости декомпрессии реактора, так как позволяет оценить необходимую скорость изменения температуры и перевода жидкости в глубокое метастабильное состояние, которая зависит от скорости выхода из реактора пара при открытии запорного клапана.

На основе приведенной теории гомогенного зародышеобразования сформулируем основные требования к параметрам парового взрыва в реакторе:

1) обеспечение относительной величины перегрева жидкости, близкой к предельной  $\varepsilon \approx 1$  ( $\tau_{\text{гет}}/\tau_* \gg 1$ );

2) обеспечение частоты зародышеобразования  $J \geq 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

В ходе исследований рассмотрена возможность выполнения указанных требований на основе стандартного автоклава (реактора), имеющего рабочий объем  $V_{\text{реак}} = 0.0015 \text{ м}^3$ ; рабочие температуру 200–300°C и давление 0.1–10 МПа.

С учетом справочных данных, приведенных в [3, 4], рассчитаны параметры установки, обеспечивающие реализацию детонационного режима вскипания жидкости при работе в интервале давлений от 2 до 7 МПа: проходное сечение клапана  $\geq 1.97 \times 10^{-3} \text{ м}^2$  и скорость его открытия  $\geq 122 \text{ мс}$ . При этом обеспечиваются относительная величина перегрева жидкости  $\varepsilon \sim 1$  и частота зародышеобразования  $J = (7-10) \times 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

На основе полученных исходных данных спроектирована и изготовлена установка парового



Рис. 1. Фотографии древесной стружки после парового взрыва при температуре 220°C, давлении 2.3 МПа, времени выдержки 1 мин.

взрыва. Особенностью установки является специальная конструкция быстродействующего электромагнитного клапана ( $D_u = 1.5''$ ), которая при давлении пара в реакторе 2.5–3.0 МПа обеспечивает время декомпрессии  $\sim 20 \text{ мс}$ .

На установке проведена серия экспериментов по предварительной обработке древесных опилок и соломы.

Обработка осуществлялась при следующих характерных термобарических условиях (насыщенный водяной пар): 180°C, 10 атм; 200°C, 15 атм; 220°C, 23 атм; 234°C, 30 бар и времени выдержки 1 и 3 мин.

Полученные образцы направлялись на дальнейшую обработку: делигнификацию и ферментативный гидролиз.

На рис. 1 представлены фотографии обработанной паровзрывным способом древесной стружки.

С увеличением температуры, давления и времени обработки образцы ЛС существенно изменяли свои физико-механические характеристики. Увеличивалась степень дисперсности и разволокненности лигниноцеллюлозного сырья, материал становился менее прочным, приобретал темную окраску.

Таким образом, на основе теории гомогенного зародышеобразования сформулированы требования, соблюдение которых обеспечивает эффективную работу установки парового взрыва: величина перегрева жидкости в реакторе, близкая к предельной,  $\varepsilon \approx 1$  и частота зародышеобразования  $J \geq 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Для их достижения в конструкции установки должны быть соблюдены определенные пропорции между ее объемом, проходным сечением клапана и скоростью его открытия.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Накоряков Е.В., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р.* Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
2. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003. 842 с.
3. *Скрипов В.П., Сеницын Е.Н., Павлов П.А., Ермаков Г.В., Муратов Г.Н., Буланов Н.В., Байдаков В.Г.* Теплофизические свойства жидкостей в метастабильном состоянии: Справочник. М.: Атомиздат, 1980. 208 с.
4. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Термодинамические свойства воды и водяного пара: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1984. 80 с.

## SETTING REQUIREMENTS FOR STEAM EXPLOSION PLANTS

**O. R. Ganiev<sup>a</sup> and I. N. Grishnyaev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup> *Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

Presented by Academician of the RAS R.F. Ganiev

Based on the analysis of the physical processes that occur during a steam explosion, it is shown that in installations of this type it is necessary to provide a mode of homogeneous nucleation. It is characterized by the fluctuation frequency of the formation of viable vapor phase nuclei in a unit volume of liquid of at least  $10^8 \text{ m}^{-3} \text{ s}^{-1}$  and the relative value of liquid overheating  $\sim 1$ . On the basis of a standard autoclave, a steam explosion unit was designed and manufactured to meet the specified requirements.

*Keywords:* lignocellulosic raw materials, steam explosion installation