
**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕХАНИКА.
ДИАГНОСТИКА ИСПЫТАНИЯ**

УДК 676.052

**УЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЙ ВСКИПАНИЯ ЖИДКОСТИ
ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ УСТАНОВКИ ПАРОВОГО ВЗРЫВА**© 2022 г. О. Р. Ганиев¹, И. Н. Гришняев^{1,*}¹*Институт машиноведения им А.А. Благонравова РАН, Москва, Россия***e-mail: iisi@inbox.ru*

Поступила в редакцию 27.04.2022 г.

Принята к публикации 21.06.2022 г.

Описаны научные основы вскипания жидкости в установках парового взрыва. Показано, что для обеспечения детонационного режима вскипания установка должна обеспечивать относительную величину перегрева жидкости близкую к предельной и частоту зародышеобразования $>10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Определены условия, при которых заданные значения можно реализовать. На их основе спроектирована и изготовлена установка парового взрыва. Проведены исследования по обработке лигниноцеллюлозного сырья на созданной установке, которые показали целесообразность предложенного подхода при проектировании установок парового взрыва.

Ключевые слова: обработка лигниноцеллюлозного сырья, установки парового взрыва, детонационный режим вскипания жидкости

DOI: 10.31857/S0235711922050054

Лигниноцеллюлозное сырье (ЛЦС) (древесные опилки, отходы сельскохозяйственных культур и т.п.) является потенциальным материалом для производства сахаров, биоэтанола, химических веществ и композиционных материалов. Оно состоит из целлюлозной сети, встроенной в матрицу гемицеллюлозы/лигнина. Водородные связи и Ван-дер-ваальсовы силы между цепями целлюлозы приводят к кристаллической структуре. При этом лигнин и гемицеллюлоза в основном представляют собой аморфную фазу клеточной стенки растений [1].

В настоящее время для разрушения матрицы клеточной стенки растений, удаления или изменение структурных единиц лигнина и гемицеллюлозы с одновременным сохранением структуры целлюлозы используются физические, биологические, химические и физико-химические процессы, которые называют предобработкой ЛЦС.

Каждый из этих процессов обладает своими преимуществами и недостатками, однако общим для них является то, что любая версия предобработки остается самой дорогой стадией в процессе производства сахаров, биотоплива и химических веществ из лигниноцеллюлозного сырья.

В последнее время большое развитие в предобработке ЛЦС получил метод физико-химической предобработки – взрывной дефибрации по декомпрессионному принципу (или паровой взрыв). Лигниноцеллюлозное сырье подвергают кратковременному воздействию перегретого пара под давлением (время – секунды/минуты, температура 200–300°C, давление 2.0–7.5 МПа) и далее давление сбрасывают, что вызывает паровой взрыв ЛЦС. Механический эффект резкого уменьшения давления приводит к разделению волокон вследствие взрывной декомпрессии. При таких условиях лигнин плавится, частично разрушается, прекращает взаимодействовать с целлюлозой, и вы-

ходит из структуры целлюлозы. Кроме того, под действием парового взрыва происходит гидролиз ацетильных групп гемицеллюлоз, что позволяет при продолжении процесса в том же реакторе, но при иных условиях (при температуре 180–220°C и давлении 0.2 МПа) добиться катализируемого уксусной кислотой гидролиза гемицеллюлоз. Поэтому процесс паровзрывной обработки ЛЦС получил название автогидролиз. Удаление лигнина и гемицеллюлоз очищает поверхность целлюлозного волокна и увеличивает доступ к ним гидролитических ферментов.

К достоинствам автогидролиза относится относительная нетребовательность к размеру частиц исходного сырья (в соответствии с [2] на измельчение и сортировку сырья уходит около трети всей энергии, затрачиваемой на процесс получения биотоплива), что, в совокупности с экологической безопасностью и отказом от энергоемкой химической преобработки, приводит к существенному выигрышу в стоимости процесса.

В настоящее время в литературе описано большое количество реализаций установок парового взрыва, однако отсутствуют данные учитываемые при их проектировании и изготовлении. Это затрудняет работу исследователям, которые впервые сталкиваются с такой задачей. В настоящей статье описаны физические основы, которые предлагается принимать к сведению при разработке установок парового взрыва, и показана реализация на конкретном примере.

Термодинамические условия вскипания жидкости при паровом взрыве. Для определения требований к вновь создаваемому оборудованию по паровому взрыву, рассмотрим физику происходящих процессов при паровом взрыве гемицеллюлозного сырья.

Главный вопрос, который необходимо решить при описании физических процессов, протекающих в реакторе при паровом взрыве – откуда берутся зародыши пара? Обычные их источники – загрязнения системы: растворенный в жидкости газ, газонасыщенные твердые частицы или участки стенок реактора, плохо смачиваемые включения, трещины и т.п. Образующиеся таким путем зародыши называются гетерогенными. Обнаружить их присутствие легко, но включить в систему физического описания процесса трудно, поскольку нет априорных данных о природе затравочных центров.

Экспериментально и теоретически показано: чем больше перегрев жидкости, тем за более короткий срок и под влиянием меньшего внешнего воздействия она теряет устойчивость и переходит в новое стабильное состояние. В качестве предельных (максимально достижимых) перегревов жидкости естественно принять такие, при которых любые бесконечно малые внешние воздействия переводят ее из метастабильного состояния в стабильное. Совокупность таких предельных состояний определяет границу термодинамической устойчивости – спиноподаль [3].

Опыты показали, что достичь границы термодинамической устойчивости – спиноподали, в настоящее время не удается. 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 (имеющих критический радиус кривизны r_k). Присутствие в жидкости пузырьков пара с радиусом больше критического $r > r_k$ 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 [3].

Максимального перегрева можно достичь при отсутствии в жидкости готовых (гетерогенных) центров кипения. Для исключения их влияния на 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. Для их образования также требуется время, и тем меньшее, чем выше перегрев жидкости.

Внутренняя причина гомогенного зародышеобразования (спонтанного) связана с флуктуациями при тепловом движении коллектива взаимодействующих частиц жидкости. Она определяется работой образования критического зародыша [3]

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

где σ , 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 двумя штрихами к пару. 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 $(p_s - p')^2$, σ^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 , $\text{м}^{-3} \text{с}^{-1}$.

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 зародышей новой фазы на готовых центрах кипения можно пренебречь, по сравнению с числом зародышей, образующихся флуктуационно. Опыты показали, что для большинства случаев такая ситуация наступает при общей частоте зародышеобразования $J > 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Теория флуктуационного зародышеобразования и эксперимент показали, что 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 – $10^{10} \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$ [3].

Величина J определяется следующим выражением [3]

$$J = N_1 B \exp(-G), \quad (2)$$

где $N_1 = 10^{28} \text{ м}^{-3}$ – число молекул в единице объема жидкости; B – кинетический множитель; $G = \frac{W^*}{kT}$ – число Гиббса.

Кинетический множитель B в выражении (2) учитывает динамику роста пузырька. Различные варианты теории гомогенного зародышеобразования отличаются в основном оценкой этого множителя.

В работе [4] для случая стационарного зародышеобразования получено выражение для кинетического множителя

$$B = \frac{1}{4\pi} \sqrt{\frac{kT}{\sigma}} \left(\frac{d\dot{n}}{dr} \right)_*. \quad (3)$$

Все величины в этой формуле берутся при температуре перегретой жидкости. В (3) член $\left(\frac{d\dot{n}}{dr} \right)_*$ означает уравнение движения растущего пузырька и скорости изменения числа молекул в пузырьке. В [4] приведено значение для кинетического множителя $B \approx 10^{10} \text{ с}^{-1}$. Выражение (3) используется для расчета достигаемого перегрева жидкости $T_{\text{п}}$.

Параметры N_1 , B мало изменяются с ростом перенасыщения, а в основном меняются $\exp(-G)$. Поэтому для оценок J можно использовать упрощенную формулу [4]

$$\ln J = 88 - G. \quad (4)$$

Подогрев стенок реактора, а также слой пара над обрабатываемым целлюлозным материалом снижают теплоотвод от жидкости и способствуют росту перегрева жидкости и снижению ее прочности.

Перегрев при взрывном автогидролизе создается сбросом давления от значения p_0 , равного или превышающего 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 [3]

$$\varepsilon = \frac{(T - T_s)}{T_n - T_s}, \quad (5)$$

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 отдельных центрах (гетерогенных); 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 центров кипения в объеме перегретой жидкости и последующее быстрое ее испарение.

Рассмотрим характерные времена процессов при вскипании жидкости. Выделим два вида течения процесса. В первом случае преобладающим является вскипание жидкости на гетерогенных центрах кипения. Во втором – преобладают процессы гомогенного вскипания.

Характерное время вскипания на готовых центрах $\tau_{\text{гет}}$ можно оценить из соотношения [5]

$$\frac{3}{4} \pi \Omega \Psi^3 \tau_{\text{гет}}^{3\alpha} \approx 1, \quad (6)$$

где Ω – эффективное число гетерогенных центров в единице объема жидкости; Ψ – функция теплофизических параметров и перегрева жидкости, определяемая выражением

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

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

Обозначим T_* температуру перегретой жидкости, при которой с большой скоростью идет гомогенное зародышеобразование. Эта температура 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

$$\tau_* = \frac{(T_* - T_s)}{\dot{T}}. \quad (7)$$

Необходимое условие для преобладания механизма гомогенного зародышеобразования в присутствии готовых центров формулируется как [5]

$$\tau_{\text{гет}}/\tau_* \gg 1.$$

Подставляя в это выражение значения входящих параметров, взятых из формул (6) и (7) получим [5]

$$\left(\frac{3}{4\pi\Omega \langle \Psi^3 \rangle} \right)^{\frac{1}{3\alpha}} \frac{\dot{T}}{(T_* - T_s)} \gg 1. \quad (8)$$

Неравенство (8) позволяет оценить необходимую скорость изменения температуры и перевода жидкости в глубокое метастабильное состояние. При паровом взрыве эта скорость пропорциональна скорости сброса давления. Поэтому формулу (8) можно использовать для оценки необходимой скорости декомпрессии реактора.

При разгерметизации расширяющийся пар в реакторе увеличивается в объеме за счет перехода в это фазовое состояние метастабильной жидкости. При выходе из реактора, пар создает волну разряжения, его энергия расширения частично затрачивается на выталкивание материала, оставшаяся часть энергии находится в самом паре в виде тепла.

Изменение давления как внутри лигниноцеллюлозного сырья, так и в реакторе будет зависеть от скорости снижения давления, которая определяется площадью проходного сечения клапана и скоростью изменения этого сечения при открытии клапана. Рассмотрев уравнение неразрывности [6] применительно к реактору, можно записать, что расходы пара при сбросе давления до и после клапана одинаковы, т.е.

$$v_{\text{реак}} S_{\text{реак}} = v_{\text{п.ср}} S_{\text{к}}, \quad (9)$$

где $v_{\text{реак}}$ — скорость пара в реакторе при декомпрессии; $S_{\text{реак}}$ — площадь внутреннего сечения реактора; $v_{\text{п.ср}}$ — средняя скорость пара через клапан; $S_{\text{к}}$ — площадь внутреннего сечения выходного клапана.

Используя уравнение Бернулли, запишем для реактора [7]

$$p_0 - p_{\text{кон}} = \xi \frac{\rho_n v_{\text{реак}}^2}{2}. \quad (10)$$

Выразив из (9) $v_{\text{реак}}$ и подставив его в (10) найдем выражение для определения сечения сбросного клапана [8]

$$S_{\text{к}} = \frac{S_{\text{реак}}}{v_{\text{п.ср}}} \sqrt{\frac{2(p_0 - p_{\text{кон}}) v''}{\xi}}, \quad (11)$$

Таблица 1. Основные параметры работы установки парового взрыва

$P_{\text{реак}}$, МПа	2.0	2.5	3.0	4.0	5.0	6.0	7.0
T_s , °C	212.4	223.9	233.8	250.3	263.9	275.6	285.8
T_n , °C	310	312	313	315	320	324	328
$v' \times 10^{-3}$, м ³ /кг	1.1766	1.1972	1.2163	1.2521	1.2858	1.3187	1.3514
v'' , м ³ /кг	0.0995	0.0799	0.0666	0.0495	0.0394	0.0324	0.0273
$v \times 10^{-3}$, м ³ /кг	1.1725	1.1897	1.2084	1.2512	1.2750	1.3013	1.3307
c_p , кДж/(кг К)	4.550	4.612	4.684	4.868	4.979	5.115	5.280
$\sigma \times 10^{-3}$, Н/м	34.98	31.85	30.14	26.05	22.69	21.35	17.21
$J \times 10^8$, м ⁻³ с ⁻¹	7.24	7.24	7.24	7.24	9.77	9.77	9.77
ε	0.75	0.83	0.89	1.0	1.0	1.0	1.0
d_k , мм	17.7	16.8	16.0	14.9	14.0	13.4	12.8

где ξ — коэффициент гидравлического сопротивления, зависящий от конструкции клапана.

На основе приведенной теории гомогенного зародышеобразования сформулируем основные требования к параметрам парового взрыва: **1)** обеспечение относительной величины перегрева жидкости близкой к предельной $\varepsilon \approx 1$; **2)** обеспечение частоты зародышеобразования $> J \sim 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$.

Проектирование лабораторной установки парового взрыва. Рассмотрим возможность выполнения указанных требований на основе стандартного автоклава (реактора), имеющего: рабочий объем $V_{\text{реак}} = 0.0015 \text{ м}^3$ (диаметр 0.1 м и высоту 0.2 м); рабочую температуру 200–300°C; рабочее давление 0.1–10.0 МПа.

Примем во внимание: **1)** по объемной плотности гетерогенных центров данных мало, поэтому при больших перегревах обычно предполагают, что величина гомогенных центров парообразования растет намного круче, чем Ω и в качестве времени их роста берут малую долю времени $\tau_{\text{гет}}$, например, $\tau_{\text{гом}} = 0.01\tau_{\text{гет}}$ [3]; **2)** вскипание жидкости при соблюдении условия (8) не только с сильным, но и со слабым знаком неравенства называется взрывным вскипанием. Этот режим соответствует температурам $T \geq T_{\text{рав}}$, где при $T_{\text{рав}}$ достигается равенство гетерогенных и гомогенных центров парообразования $J\tau_{\text{гом}} = \Omega$; **3)** давление в реакторе перед открытием сбросного клапана равно равновесному для данной температуры; **4)** давление внешней среды равно атмосферному, температура 20°C.

Введем допущение о том, что время роста гомогенных центров парообразования $\tau_{\text{гом}}$ совпадает со временем декомпрессии реактора τ_d .

Определим условия, при которых заданные требования к паровому взрыву будут реализовываться. Рассчитанные параметры работы установки на основе справочных данных, приведенных в [5, 9], сведены в табл. 1.

На основе полученных данных можно сделать следующие выводы: **1)** установка с заданными исходными параметрами обеспечивает детонационный режим вскипания жидкости во всем рассмотренном диапазоне давлений и температур; **2)** для обеспечения оптимальных условий детонационного вскипания жидкости ее температура в момент начала декомпрессии должна быть равна равновесной температуре для данного давления; **3)** увеличение температуры перегрева жидкости перед декомпрессией, более равновесной, приводит к ухудшению выполнения условия (8), так как возрастает

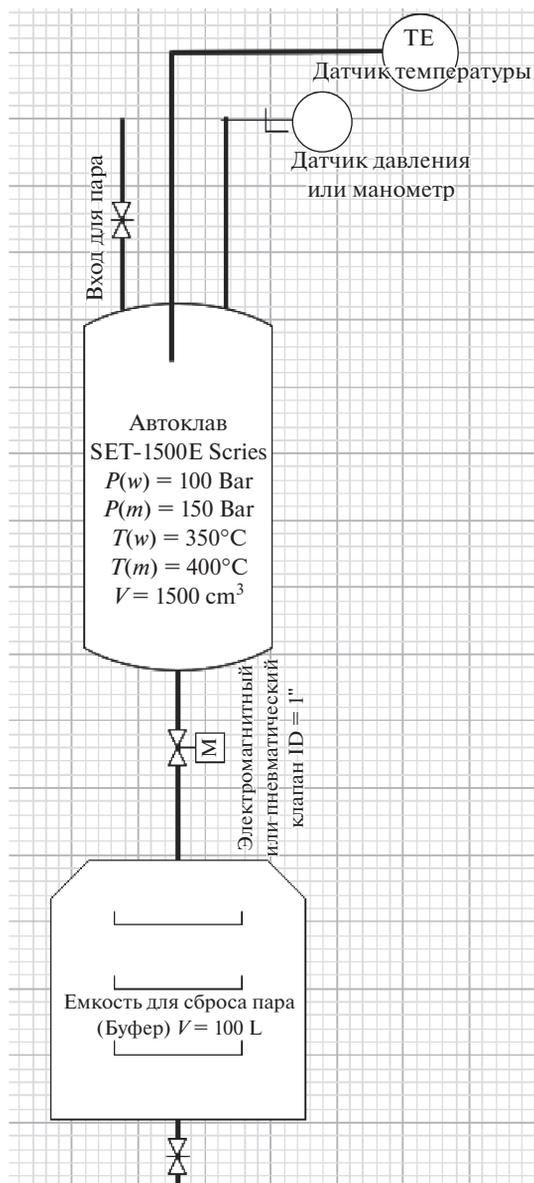


Рис. 1. Гидравлическая схема установки взрывного автогидролиза ЛЦС.

тают функции теплофизических параметров и перегрева жидкости Ψ и в соответствии с (6) уменьшается $\tau_{\text{рег}}$; **4**) диаметр проходного сечения сбросного клапана должен быть >17.7 мм.

Для проектирования лабораторной установки парового взрыва были заданы следующие исходные данные: 1) диаметр реактора 0.1 м; 2) высота реактора 0.2 м; 3) рабочее давление (с учетом запаса прочности) 10 МПа; 4) рабочая температура 250°C; 5) диаметр проходного сечения клапана сброса давления 0.02 м.



Рис. 2. Фотографии древесной стружки после автогидролиза при 220°C, 2,3 МПа, 1 мин.

С учетом этих данных спроектирована и изготовлена установка парового взрыва, гидравлическая схема которой приведена на рис. 1.

Особенностью установки является специальная конструкция быстродействующего электромагнитного клапана ($D_y = 1.5''$), обеспечивающая выполнение условий неравенства (8). Ключевое значение имеет скорость открытия, которая обеспечивает высокую скорость распространения фронта волны разряжения давления в реакторе и, соответственно, перепад давления. Скорость открытия клапана при давлении пара в реакторе 25–30 атм. составляет величину порядка 20 мс.

Примеры экспериментальных исследований на лабораторной установке. Работы на лабораторной установке осуществлялись следующим образом. Рабочая емкость установки автогидролиза прогревалась до температуры 90°C. Навеска обрабатываемого материала (50 г по с.в. для опилок/стружки и 30 г для соломы) загружалась в сетчатый металлический контейнер (для исключения контакта ЛПС с горячей стенкой реактора и равномерности прогрева и насыщения паром). Контейнер размещался в реакторе. Далее реактор герметизировался и осуществлялась подача насыщенного пара.

Управление открытием сбросного клапана и регистрация параметров обработки (время, температура, давление) осуществлялось программным комплексом на персональном компьютере.

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 одна и три минуты.

Автогидролизованная масса выстреливалась в приемный бункер. По завершению процесса обработки отбирались образцы материала из приемного бункера и реакционной камеры. Полученные образцы направлялись на дальнейшую обработку (делигнификацию) и ферментативный гидролиз.

На рис. 2 представлены фотографии обработанной паровзрывным способом древесной стружки.

Средний геометрический размер частиц, например, соломы мискантуса, после парового автогидролиза составил 108.9 мкм, удельная поверхность с учетом фактора формы частиц 2727 см²/г.

С увеличением температуры, давления и времени обработки образцы автогидролизного сырья существенно изменяют свои физико-механические характеристики.

Увеличивается степень дисперсности и разволоконности ЛЦС, материал становится менее прочным, приобретает темную окраску.

Заключение. В статье на основе теории гомогенного зародышеобразования показано, что для обеспечения эффективной работы установки парового взрыва в реакторе должны быть созданы следующие термодинамические условия: величина перегрева жидкости близкая к предельной $\epsilon \approx 1$ и частота зародышеобразования $J \geq 10^8 \text{ м}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для достижения этих параметров в конструкции установки необходимо обеспечить определенные пропорции между ее объемом, проходным сечением клапана и скоростью его открытия. Последний параметр реализует время декомпрессии, необходимое для перевода жидкости в глубокое метастабильное состояние и детонационный режим ее вскипания.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fengel D., Wegener G.* Wood: Chemistry, Ultrastructure, Reactions. Walter de Gruyter, 1984. P. 1960.
2. *Hamelinck C.N., van Hooijdonk G., Faaij A.P.C.* Ethanol from lignocellulosic biomass: techno-economic performance in short-, middle- and long-term // Biomass Bioenergy. 2005. V. 28. P. 384.
3. *Накоряков Е.В., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р.* Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат, 1990. 248 с.
4. *Лойцянский Л.Г.* Механика жидкости и газа. М.: Дрофа, 2003. 842 с.
5. *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.
6. *Касаткин А.Г.* Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: ГНТИХЛ, 1961.
7. *Кириллов П.Л., Юрьев Ю.С., Бобков В.П.* Справочник по теплогидравлическим расчетам (ядерные реакторы, теплообменники, парогенераторы) / Под общ. ред. П.Л. Кириллова. М.: Энергоатомиздат, 1990. 360 с.
8. *Просвириков Д.Б., Сафин Р.Г., Садрtdинов А.Р.* Технология паровзрывной обработки лигноцеллюлозных материалов: Монография. Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. 140 с.
9. *Ривкин С.Л., Александров А.А.* Термодинамические свойства воды и водяного пара. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1984. 80 с.