

ВНУТРЕННИЕ ИСТОЧНИКИ ТЕПЛОТЫ И МАССЫ В ДРЕВЕСИНЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ МОДИФИЦИРОВАНИИ

М.Г. Ермоченков

Московский государственный университет леса, г. Мытищи, Россия

Термическое воздействие на древесину находит все более широкое применение для улучшения физико-механических, химических, биологических, декоративных и других свойств древесины. К таким процессам можно отнести сушку древесины и различные виды её модифицирования, в том числе и термическое модифицирование.

Термическому модифицированию может подвергаться как предварительно высушенная древесина, так и влажная. В последнем случае процесс термического модифицирования включает в себя два этапа – этап интенсивной сушки древесины и этап её модифицирования. При сушке древесины из неё удаляются различные виды свободной и связанной влаги, что приводит к изменению свойств древесины.

При термическом модифицировании без доступа окислителя в древесине протекают процессы термической деструкции, что приводит к изменению свойств. Свойства древесины после термического модифицирования будут зависеть от кинетики процесса термической деструкции. Скорость и характер процесса термодеструкции определяются температурой модифицирования, временем и темпом нагрева. Это означает, что для управления технологическим процессом термического модифицирования как на этапе сушки, так и на этапе термической деструкции необходимо решение задачи тепло- и массообмена в древесине при тепловом воздействии.

В настоящее время разработан ряд математических моделей, описывающих процессы, протекающие в древесине при её сушке. Однако эти модели имеют ряд допущений, ограничивающих их применимость для описания процессов тепло- и массообмена в древесине при интенсивной сушке и термическом модифицировании. В связи с этим стоит задача разработки математической модели тепло- и массообмена в древесине при интенсивном тепловом воздействии, описывающей как этап сушки, так и этап термического модифицирования.

В рамках предлагаемой математической модели древесина рассматривается как капиллярно-пористый анизотропный композиционный материал, включающий в себя твердую, жидкую и газовую фазы. В композиционный материал входят следующие компоненты: материал древесины, связанная влага, свободная влага, газовая фаза в порах древесины, состоящая из смеси воздуха, водяного пара и продуктов деструкции.

При разработке математической модели приняты следующие допущения:

- древесина в условиях интенсивного нагрева – многокомпонентная открытая трехфазная термодинамическая система с физико-химическими превращениями;
- в каждом бесконечно малом объеме материала существует состояние локального термодинамического равновесия;
- древесина представляет собой капиллярно-пористый композиционный материал, состоящий из твердых, жидких и газофазных компонентов; рассматривается континуальная модель материала;
- газовая фаза рассматривается как трехкомпонентная смесь газов, состоящая из водяного пара, воздуха, продуктов деструкции древесины;
- конвективный перенос газа внутри древесины описывается уравнением Дарси;

- температуры твердой, жидкой и газовой фаз равны;
- перенос теплоты в древесине осуществляется тепловыми потоками за счет теплопроводности и конвективного переноса жидкой и газовой фаз;
- масса в жидкой фазе переносится за счет влагопроводности и конвективными потоками;
- масса в газовой фазе переносится конвективными и диффузионными потоками;
- задача решается в одномерной постановке.

На основании принятых допущений и проведенных оценок членов, входящих в общие уравнения переноса, можно записать следующую систему дифференциальных уравнений, описывающую перенос массы и теплоты в древесине:

- уравнение переноса массы в твердой фазе:

$$\frac{\partial \rho_1}{\partial \tau} = - \sum_{\gamma_1}^{n_1} \sum_{\Psi_1}^{m_1} \frac{\partial \rho_{\gamma_1, \Psi_1}}{\partial \tau}, \quad (1)$$

здесь индекс 1 относится к твердой фазе, γ – номер компонента, ψ – номер стадии.

- уравнение переноса массы в жидкой фазе:

$$\frac{\partial W}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} (j_{2,v} + j_{2,a}) - \frac{dW}{d\tau}, \quad (2)$$

где W – влажность древесины, $j_{2,a}$ – поток жидкости за счет влагопроводности, $j_{2,v}$ – конвективный поток жидкой фазы.

Уравнения переноса массы в газовой фазе:

$$\frac{\partial \rho_{3,1}}{\partial \tau} = \text{div}(-\rho_{3,1} \cdot v_3 + \rho_{3,1} \cdot \Delta_{3,1}) + \sum_{\gamma_1}^{n_1} \frac{dW_{\gamma_1}}{d\tau}; \quad (3)$$

$$\frac{\partial \rho_{3,2}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} (-\rho_{3,2} \cdot v_3 + \rho_{3,2} \cdot \Delta_{3,2}) + \sum_{\psi_1}^{m_1} \frac{d\rho_{\psi_1}}{d\tau}; \quad (4)$$

$$\frac{\partial \rho_{3,3}}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial r} (-\rho_{3,3} \cdot v_3 + \rho_{3,3} \cdot \Delta_{3,3}), \quad (5)$$

где $\rho_{3,i}$ – плотность газовой фазы, $i=1$ – водяной пар; $i=2$ – продукты деструкции; $i=3$ – воздух; v_3 – скорость конвективного переноса газовой фазы; $\Delta_{3,i}$ – скорость диффузионного переноса массы.

Уравнение переноса теплоты:

$$c\rho \frac{\partial T}{\partial \tau} = \text{div}(q^\lambda + q^e + q^n) + U^{us} + U^p, \quad (6)$$

где q^λ – поток теплоты теплопроводностью; q^e – конвективный поток теплоты за счет переноса влаги; q^n – конвективный поток теплоты за счет переноса паровоздушной смеси; U^{us} – источники теплоты за счет протекающих физико-химических превращений; U^p – источник теплоты за счет внешних воздействий.

Модель предполагает знание внутренних источников массы и теплоты.

В процессе термической деструкции без доступа кислорода происходит разрушение химических связей компонентов древесины: гемицеллюлоз, лигнина, целлюлозы. Эти компоненты древесины имеют различные химические связи, интенсивное разрушение которых происходит в разных диапазонах температур. Это обуславливает многостадийный характер процесса деструкции. Стадии рассматриваются как параллельные, независимые химические реакции.

Удельная константа скорости отдельной стадии физико-химического превращения от температуры описывается уравнениями Аррениуса [1]:

$$K_w = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (7)$$

где A – предэкспоненциальный множитель (частотный фактор), [c^{-1}]; E – энергия активации физико-химических превращений, [Дж/моль]; R – газовая постоянная, [Дж/(моль*К)]; T – температура, [К].

Скорость физико-химического процесса на каждой стадии определяется по уравнению:

$$\frac{d\omega_j}{d\tau} = \omega_j^{n_j} A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right) \quad (8)$$

где E_j , A_j , n_j – кинетические параметры на j -ой стадии, $j=1, 2, \dots, m$.

ω_j – безразмерная концентрация твёрдофазных компонентов в композиционном материале, соответствующая j -ой стадии процесса.

Для многостадийных физико-химических превращений можно записать [1]:

$$\frac{d\omega_j}{d\tau} = \sum_{j=1}^m \omega_j^{n_j} A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (9)$$

где j – индекс, соответствующий номеру стадии; m – число стадий; A_j – частотный фактор j -й стадии; E_j – энергия активации j -й стадии; n_j – порядок реакции j -й стадии; R – газовая постоянная; T – температура; ω_j – безразмерная масса стадии.

Для получения кинетических параметров термической деструкции были проведены термогравиметрические эксперименты. Экспериментальные исследования проводились на стружке древесины различных пород в вакууме с темпом нагрева 7 К/мин. Термогравиметрические кривые потери относительной массы образцов приведены на рис. 1.

Решением обратной задачи методом, предложенным Шведовым Б.А. [1], получены начальные массы и кинетические параметры, определяющие протекание каждой стадии физико-химических превращений стадии. В таблице 1 приведены результаты исследований кинетики термической деструкции древесины [2].

В случае моделирования процесса удаления связанной влаги из древесины ω – зависит от текущего, конечного и начального влагосодержания древесины

$$\omega = \frac{W_i - W_k}{W_o - W_k}, \quad (10)$$

где W_i , W_k , W_o – текущая, конечная и начальная влажность древесины.

Удаление связанной влаги рассматривается как сложный, многостадийный, физико-химический процесс. Стадийность объясняется наличием в древесине воды с разными формами связи с древесинным веществом. Скорость процесса удаления связанной воды зависит от внешних условий, в то числе от относительной влажности среды. Было установлено, что только энергия активации является функцией относительной влажности

воздуха. Исходя из изложенного выше, модель для расчета многостадийных физико-химических процессов удаления связанной влаги при нагреве имеет вид [3]:

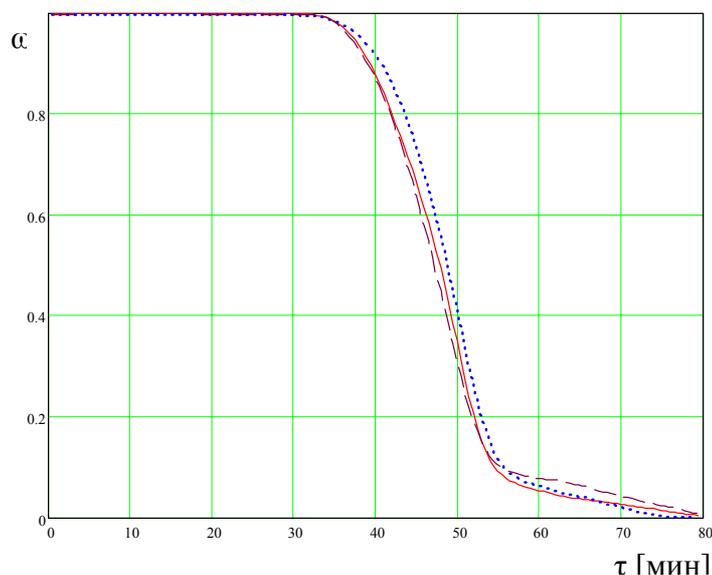


Рис.1. Графики изменения относительной массы образцов древесины при термической деструкции в вакууме:

— — — — — древесина берёзы; - - - - - древесина бука; — древесина сосны.

Таблица 1

Кинетические параметры термической деструкции древесины

Номер стадии	Начальная безразмерная масса стадии		Энергия активации, E_j/R		Частотный фактор, A_j, c^{-1}	
	берёза	сосна	берёза	сосна	берёза	сосна
1	0,172	0,025	57810	54680	$2,377 \cdot 10^{51}$	$4,857 \cdot 10^{50}$
2	0,168	0,128	23140	15900	$1,362 \cdot 10^{18}$	$1,783 \cdot 10^{12}$
3	0,215	0,341	29420	20540	$2,784 \cdot 10^{21}$	$3,482 \cdot 10^{14}$
4	0,345	0,418	38740	29820	$2,623 \cdot 10^{26}$	$1,346 \cdot 10^{20}$
5	0,1	0,088	8671	18430	$6,517 \cdot 10^4$	$2,338 \cdot 10^{10}$

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \sum_{j=1}^m \omega_j^{n_j} \cdot A_j \cdot \exp\left(-\frac{E_j(\varphi)}{RT}\right), \quad (11)$$

где φ – относительная влажность воздуха в порах древесины.

Для проведения экспериментальных исследований кинетики сушки была разработана и изготовлена экспериментальная установка, позволяющая проводить термогравиметрические исследования сушки древесины в среде с контролируемой влажностью. Схема установки представлена на рисунке 2.

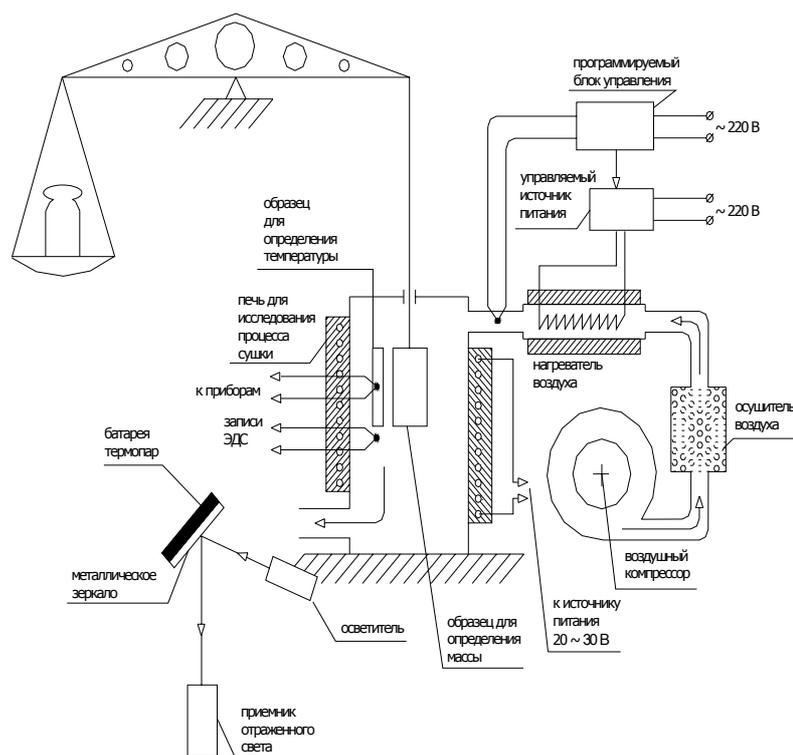


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для проведения термогравиметрических исследований сушки древесины

Корпус камеры, в котором выполнялся нагрев образцов и их взвешивание, изготовлен из сплава алюминия. Камера оснащена нагревательным элементом из нихромовой проволоки, что существенно снижает неравномерность температуры воздуха внутри корпуса при экспериментах.

Эксперименты проводятся на двух идентичных образцах, помещающихся в корпус печи. С помощью одного из образцов измеряют потерю массы, с помощью другого – температуру. Их размещают вблизи друг друга в изотермической зоне печи. Подвод воздуха к печи осуществляется в верхней части, а отвод – в нижней. Перед подачей в камеру печи воздух подогревается. Для этого изготовлен специальный нагреватель из нихромовой проволоки, помещенной в керамическую трубку. Питание нагревателя электрическим током осуществляется с помощью автоматического устройства на основе прибора РИФ-101. С его помощью можно задавать необходимый темп нагрева воздуха, протекающего через нагреватель в широком диапазоне температур.

Воздух в нагреватель подается с помощью центробежного компрессора через осушитель или, если необходимо, через увлажнитель. Измерение влажности воздуха на выходе из печи выполняется с помощью прибора, позволяющего определять его точку росы.

Температура корпуса печи в процессе экспериментов регулировалась с помощью специально изготовленного источника питания постоянного тока, управляемого с помощью прибора РИФ-101.

Эксперименты показали, что различие температур взвешиваемого образца и образца, с помощью которого определяют температуру, не превышало $0,3\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Измерение массы образцов выполняется визуально с помощью аналитических весов через установленные промежутки времени. Прибор, регистрирующий температуру

образца, настроен таким образом, что выполняет эту операцию через такие же промежутки времени автоматически.

Были проведены экспериментально-расчетные исследования кинетики удаления связанной влаги из древесины берёзы с учетом влияния на скорость испарения относительной влажности среды. На рис. 3 приведены графики изменения по времени относительной массы образцов древесины берёзы при сушке. Эксперименты проводились в осушенном воздухе с относительной влажностью $\varphi = 0,05$ и в воздухе с относительной влажностью $\varphi = 0,8$.

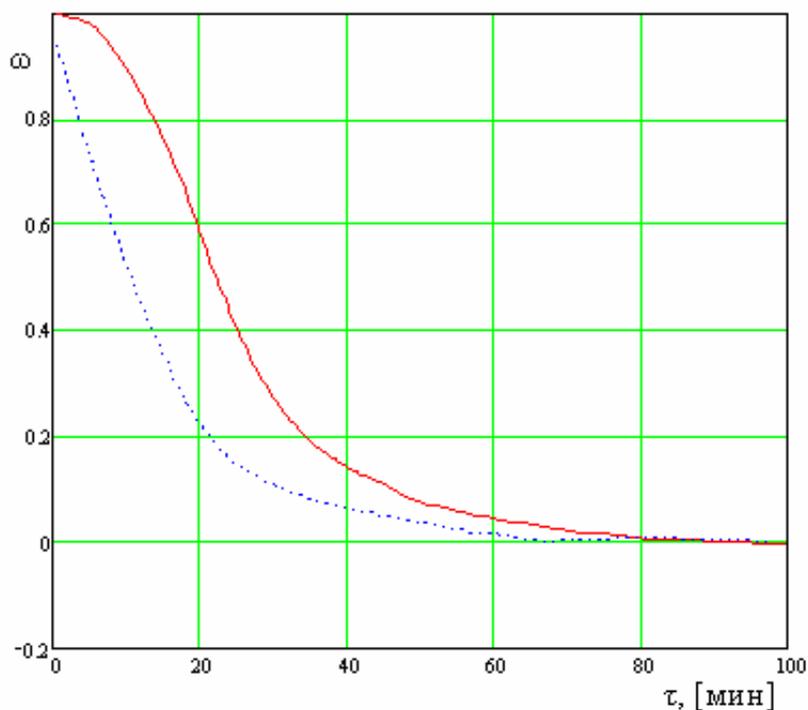


Рис. 3. Графики изменения по времени относительной массы образцов древесины берёзы при сушке в среде с контролируемой влажностью
 — $\varphi = 0,8$; — $\varphi = 0,05$.

В таблице 2 приведены результаты термогравиметрических исследований процессов удаления связанной влаги из древесины в осушенном воздухе.

На рис. 4 приведены зависимости от влажности среды энергии активации процесса удаления связанной влаги из древесины берёзы при сушке для четырёх стадий. Здесь E — энергия активации стадии при относительной влажности среды $\varphi = 0,05 \div 0,8$, E_0 — энергия активации стадии при относительной влажности среды $\varphi = 0,05$ [4].

Таблица 2

Кинетические параметры процесса удаления связанной влаги из древесины берёзы

Номер стадии, j	Концентрация влаги j -й стадии, ω_j	Энергия активации, E_j , кДж/моль	Частотный фактор, A_j , с^{-1}
1	0,855	$3,16 \cdot 10^6$	$2,055 \cdot 10^8$
2	0,088	$3,17 \cdot 10^6$	$1,202 \cdot 10^7$
3	0,037	$6,23 \cdot 10^6$	$1,25 \cdot 10^{16}$
4	0,0047	$2,01 \cdot 10^7$	$1,079 \cdot 10^{48}$

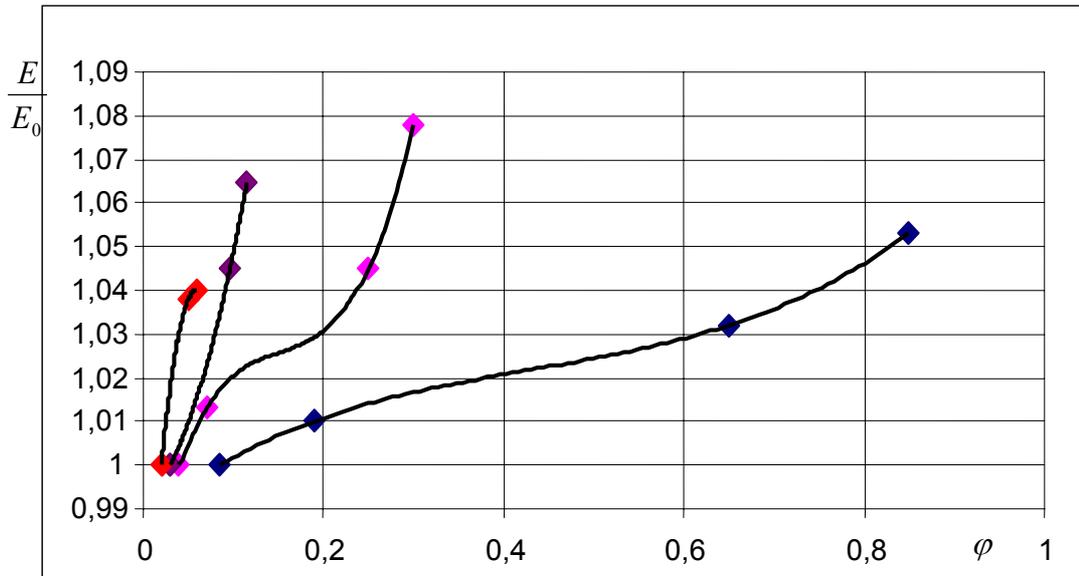


Рис.4. Графики зависимости энергий активации стадий удаления связанной влаги из древесины берёзы от относительной влажности среды

—■— — 1-я стадия, —■— — 2-я стадия, —■— — 3-я стадия, —■— — 4-я стадия

Исходя из результатов проведённых экспериментальных исследований зависимости энергии активации от относительной влажности среды были получены следующие соотношения:

$$E1(\varphi) = 0,988 + 0,162\varphi - 0,29\varphi^2 + 0,223\varphi^3, \quad (12)$$

$$E2(\varphi) = 0,97 + 0,953\varphi - 5,805\varphi^2 + 12,744\varphi^3, \quad (13)$$

$$E3(\kappa) = 0,995 + 6,196\varphi - 7,607\varphi^3, \quad (14)$$

$$E4(\varphi) = 0,984 + 51,667\varphi^2 - 602,564\varphi^3. \quad (15)$$

Испарение свободной влаги в порах древесины или конденсация пара зависит от соотношения абсолютного давления пара в порах древесины и давления насыщения при данной температуре. Если давление насыщения больше абсолютного давления пара в порах - влага испаряется. Скорость испарения будет определяться скоростью подвода теплоты. Абсолютное давление пара в порах будет увеличиваться, пока не наступит состояние равновесия. Если давление насыщения станет меньше абсолютного давления пара в порах - влага станет конденсироваться. Скорость конденсации будет определяться скоростью отвода теплоты. Абсолютное давление в порах будет уменьшаться, пока не наступит состояние равновесия.

$$\begin{aligned} P_{\text{пара}} &= P_{\text{нас}} & \frac{d\omega_2}{d\tau} &= 0 \\ P_{\text{пара}} &< P_{\text{нас}} & \frac{d\omega_2}{d\tau} &< 0 \\ P_{\text{пара}} &> P_{\text{нас}} & \frac{d\omega_2}{d\tau} &> 0 \end{aligned} \quad (16)$$

Исходя из этого, величину источника массы, связанного с испарением свободной влаги, можно описать следующими уравнениями:

$$\frac{dW}{d\tau} = \frac{\partial Q}{\partial \tau} \frac{1}{r}, \quad (17)$$

$$dQ = \rho \cdot c \cdot \Delta x \cdot dT. \quad (18)$$

Предложенная модель тепло- и массообмена в древесине при нагреве позволяет прогнозировать теплофизические и прочностные свойства древесины после термической модификации, а также её цветовые характеристики [5].

В общем случае, зная влажность древесины, её пористость и степень термической деструкции, можно рассчитать плотность древесины:

$$\rho = \sum_{i=1}^n A_i \cdot \rho_i^o \cdot \exp \left[-A_i \cdot \int_0^{\tau} \exp \left(-\frac{E_i}{R \cdot T(\tau)} \right) d\tau \right], \quad (19)$$

здесь: ρ – плотность древесины; $T(\tau)$ – функция изменения температуры образца по времени; τ – время нагрева; i – номер стадии; n – число стадий;

ρ^o – начальная плотность стадии.

Теплоёмкость древесины:

$$c = \frac{1}{\rho} \sum_{i=1}^n c_i \cdot \rho_i, \quad (20)$$

здесь: ρ_i – текущая плотность i -й стадии; c_i – теплоёмкость i -й стадии.

При расчете коэффициента теплопроводности модифицированной древесины можно воспользоваться моделью композиционного материала как структуры со взаимопроникающими компонентами [6]:

$$\lambda = f(\lambda_j), \quad (21)$$

$$\lambda = \lambda_j \cdot \left[B^2 + \frac{\lambda_{j-1}}{\lambda_j} (1-B)^2 + 2 \frac{\lambda_{j-1}}{\lambda_j} \cdot \frac{B \cdot (1-B)}{\frac{\lambda_{j-1}}{\lambda_j} B + 1 - B} \right], \quad (22)$$

здесь: $B = 0,5 + A \cdot \cos \left(\frac{\varphi}{3} \right)$,

при $0 \leq r_{j-1} \leq 0,5$ $A = -1;$
 $\varphi = 2 \cdot \pi - \arccos(1 - 2 \cdot r_{j-1})'$

при $0,5 \leq r_{j-1} \leq 1$ $A = 1;$
 $\varphi = 2 \cdot \pi - \arccos(2 \cdot r_{j-1} - 1)'$

где r – объёмная доля компонента композиционного материала.

Для проверки адекватности описания процессов тепло- и массообмена в древесине при интенсивном тепловом воздействии было проведено сравнение результатов эксперимента с результатами расчетов. Эксперимент по сушке проводился на цилиндрическом образце из древесины берёзы, нагреваемом в печи с контролируемой влажностью среды. Численно задача решалась с граничными условиями 3-го рода. На рис.

5 и рис. 6 приведены результаты экспериментальных (сплошная линия) и расчетных (пунктирная линия) исследований. Начальная влажность образца $W=17\%$. На рис. 7 приведены результаты экспериментального исследования сушки цилиндрического образца из древесины берёзы с начальной влажностью $W=38\%$, то есть в образце присутствовала свободная влага.

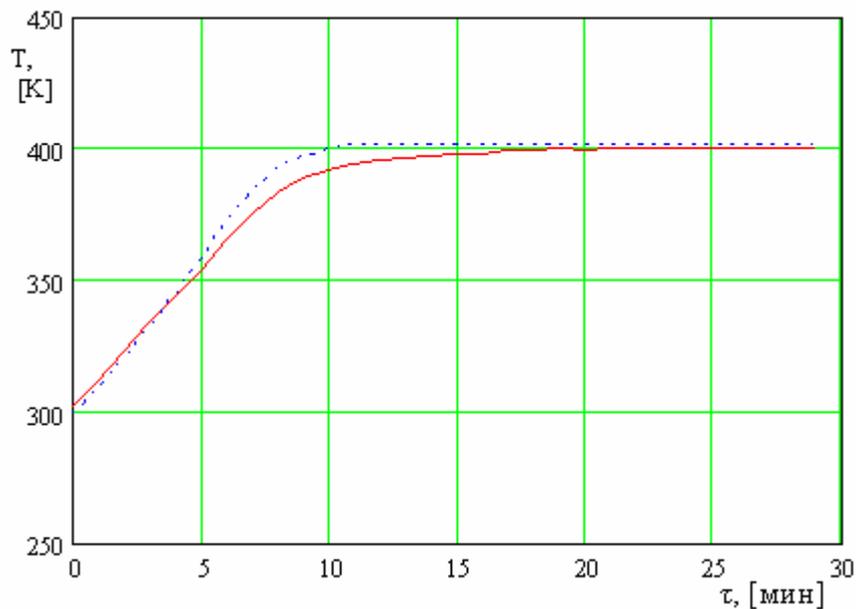


Рис. 5. График изменения температуры центра образца по времени

На основе предложенной математической модели были разработаны методы прогнозирования теплофизических, прочностных и цветовых характеристик древесины. При разработке метода прогнозирования цветовых характеристик древесины было исследовано влияние степени разложения древесины на ее цвет. Для идентификации цвета использовался метод разложения в системе RGB. Математическое описание зависимости цветовых характеристик древесины от степени термического разложения основано на учете влияния каждой стадии термодеструкции на цвет древесины.

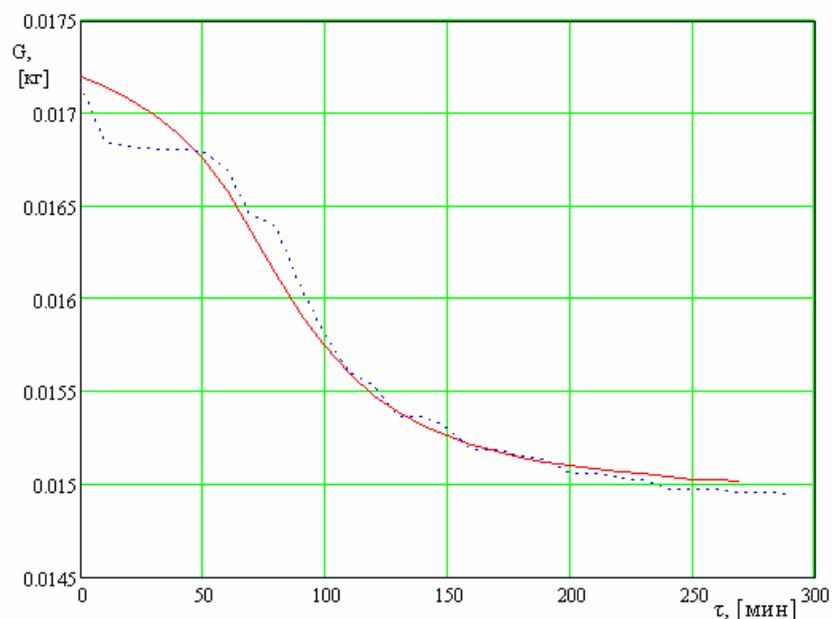


Рис. 6. График изменения массы образца по времени

Определив с помощью предложенной модели степень термической деструкции модифицированной древесины можно спрогнозировать ее цветовые характеристики. При разработке метода прогнозирования цветовых характеристик древесины было исследовано влияние степени разложения древесины на ее цвет.

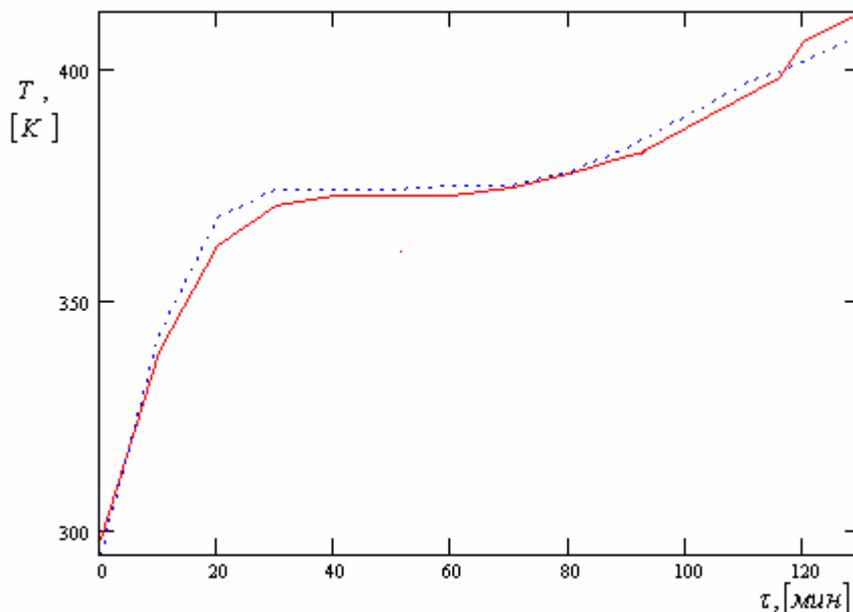


Рис. 7. График изменения по времени температуры центра образца

— расчётные значения; — экспериментальные значения.

Для получения функциональных зависимостей R , G , B в явном виде были проведены экспериментальные исследования с непределённым разложением образцов. В результате экспериментальных исследований получены следующие соотношения:

$$\begin{aligned}
 R(\omega_2, \omega_3) &= 26259 - 12482 \omega_2 + 13631 (\omega_2)^2 + 8168 \cdot \omega_2^3 - 2196 \omega_3 + 5652 \cdot \omega_3^2 - 4057 \cdot \omega_3^3 \\
 G(\omega_2, \omega_3) &= 20990 - 1292 \cdot \omega_2 + 16385 (\omega_2)^2 + 13393 \cdot \omega_2^3 - 1691 \cdot \omega_3 + 4262 \cdot (\omega_3)^2 - 7464 \cdot \omega_3^3 \\
 B(\omega_2, \omega_3) &= 21184 - 1412 \cdot \omega_2 + 17030 (\omega_2)^2 + 19222 \cdot \omega_2^3 - 1674 \omega_3 + 3955 \cdot (\omega_3)^2 - 13128 \cdot \omega_3^3.
 \end{aligned} \quad (23)$$

Для оценки прочностных характеристик древесины после термической обработки можно воспользоваться формулой Журкова [7].

Предлагается следующая математическая модель длительной прочности материала, подвергающегося термической деструкции:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_{0,0} - \gamma_0 \cdot \sigma}{R \cdot T}\right) + \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_{0,1} - \gamma_1 \cdot \sigma}{R \cdot T}\right) \cdot f(\omega_1) + \dots + \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{U_{0,n} - \gamma_n \cdot \sigma}{R \cdot T}\right) \cdot f(\omega_n), \quad (24)$$

где первый член описывает долговечность исходной древесины, второй член - потерю долговечности после завершения первой стадии термической деструкции и т.д., σ - приложенное напряжение, [Па]. Набор кинетических параметров механодеструкции U_0, τ_0, γ характеризует реальные прочностные свойства материала.

После экспериментального определения параметров U_{0i} , γ_i и τ_{0i} с использованием метода непреломленного разложения древесины было получено уравнение, позволяющее прогнозировать длительную прочность образцов древесины сосны, подвергшейся термической модификации при температурах ниже температуры начала второй стадии термической деструкции:

$$\tau = 29510 \cdot \exp\left(\frac{32800 - 117,9 \cdot \sigma}{R \cdot T}\right) - 26810 \cdot \exp\left(\frac{27240 - 58,3 \cdot \sigma}{R \cdot T}\right) \cdot \left(1 - \frac{\omega_1}{\omega_{0,1}}\right). \quad (25)$$

На основе изложенного можно сделать следующие выводы:

- предложенная модель адекватно описывает тепло- и массообмен в древесине при интенсивном тепловом воздействии;

- на основе модели разработаны методы прогнозирования теплофизических и прочностных свойств термически модифицированной древесины, а также её цветовых характеристик.

Литература

1. Шведов Б.А. Диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук. М.: МЛТИ, 1990. 542 с.
2. Ермоченков М.Г., Евстигнеев А.Г., Кувик Т.Е. Термогравиметрические исследования кинетики термической сушки древесины. Научные труды. - М.: МГУЛ, 2007. – Вып. 335 – С. 36-46.
3. Ермоченков М.Г. Определение внутренних источников при сушке древесины с применением термогравиметрического анализа методами химической кинетики. Дендрология и лесоведение. Материалы Всероссийской конференции, посвященной 50-летию Сибирского отделения РАН. – Красноярск, 2007. С. 129-132.
4. Ермоченков М.Г., Семенов Ю.П., Евстигнеев А.Г., Кувик Т.Е. Влияние относительной влажности воздуха в порах древесины на энергию активации парообразования при интенсивном нагреве. Технология и оборудование для переработки древесины. Научные труды. – М.: МГУЛ, 2008. Вып. 342. – С. 9-13.
5. Ермоченков М.Г. Прогнозирование свойств термически модифицированной древесины. Лесной вестник. Научно-информационный журнал.- М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2010, № 4 (73). С. 111-115.
6. Дульнев Г.Н., Заричняк Ю.П. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. – Л.: Энергия, 1974. – 264 с.
7. Журков С.Н. // Вестн. АН СССР, 1957, – 11, 78.