

ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОГО АВТОГИДРОЛИЗА И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПУТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПОЛУЧАЕМОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО ПРОДУКТА

Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвирников, В.А. Салдаев

Представлена технология паровой обработки лигноцеллюлозного сырья (древесины), рассмотрены основные режимы обработки, проанализированы главные аспекты процесса, влияющие на выход, свойства и состав получаемого продукта, предложены возможные направления дальнейшего использования полученного продукта.

Ключевые слова: паровзрывной метод, целлюлоза, лигнин, сахара, химическая переработка, технология

The steam treatment technology of lignocellulosic materials (wood) is published, the basic modes of processing are considered, the main aspects of the process that affect the yield, properties and composition of the obtained product are analyzed, suggesting possible areas of further use of the product are proposed.

Keywords: steam explosion method, cellulose, lignin, sugar, chemical processing, technology

Технологии комплексной химической переработки древесины в настоящее время широко применяются в различных отраслях промышленности. Древесина является ценным сырьем для производства и получения большого количества продуктов. Большие объемы древесины подвергаются химической переработке. Сюда можно отнести производство целлюлозы и продуктов из нее, термическую, гидролизную и экстракционную переработку древесины.

Химическая переработка древесины с целью получения технической целлюлозы требует разделения лигноцеллюлозного материала на основные полимерные компоненты (гемицеллюлозы, целлюлозу и лигнин). В современных промышленных процессах получения целлюлозы (сульфатная и сульфитная технологии) лигнин разрушается под действием серосодержащих химических реагентов, а продукты распада гемицеллюлоз выводятся с отработанными реагентами. Причем, делигнификация проводится в течение нескольких часов с использованием концентрированных реагентов. Гидролизные технологии также подразумевают высокую продолжительность процесса, что существенно сказывается на производительности гидролизных предприятий. О вреде, наносимом окружающей среде традиционными технологиями химической переработки древесины, имеется достаточное количество информации для понимания и осознания проблемы.

Относительно недавно усилилось внимание к процессу обработки древесины острым паром высокого давления с целью активации полимер-

ных компонентов, составляющих основу древесного материала. Такая предварительная обработка может проводиться для последующего низкотемпературного гидролиза полисахаридов, а также для выделения целлюлозы.

Водная (паровая) обработка лигносодержащего сырья представляет собой интересную альтернативу существующим способам химической переработки древесины вследствие следующих причин: 1) отсутствие химических реагентов; 2) безвредный по отношению к окружающей среде процесс; 3) гемицеллюлозы возможно переработать в сахара высокого выхода с низкой степенью образования побочных продуктов; 4) продукты переработки гемицеллюлоз представляют собой растворы олигомеров сахаров и/или простых сахаров, которые могут быть использованы для множества практических целей; 5) по сравнению с кислотным предгидролизом, отсутствуют проблемы, возникающие с коррозией оборудования вследствие умеренного уровня кислотности; 6) отсутствуют стадии отстоя и рециркуляции кислоты, что приводит к упрощенной структуре процесса; 7) физико-химические изменения, происходящие при обработке лигнина и целлюлозы, облегчают дальнейшее разделение и обработку этих фракций; 8) обработка лигноцеллюлозного материала перегретым паром с температурой 200-250 °С и с давлением 16-39 атм. и последующий сброс давления (паровой взрыв) приводят к мгновенному вскипанию влаги внутри материала, преодолению парами вскипания предела прочности материала при разрыве поперек

волокон и разрыву твердых частиц материала на волокна; 9) полученная древесно-волоконистая масса после паровзрывной обработки представляет собой компаунд, состоящий из несвязанных между собой растворов сахаров, остаточных нераспавшихся гемицеллюлоз, волокон целлюлозы и низкомолекулярного лигнина, которые легко можно разделить на отдельные компоненты.

В зависимости от условий обработки можно получить различные промежуточные продукты с характеристиками и свойствами, подходящими для дальнейшей переработки полученного материала в конечные продукты. Рассмотрим три основных пути паровой обработки древесного материала и физико-химические превращения, происходящие в каждом случае.

Обработка при низких температурах пара (130-150 °С) позволяет предварительно активировать полимерные компоненты древесины для последующего гидролиза. Древесные частицы загружаются в реактор, куда подается острый пар заданной температуры и давления. Материал прогревается в течение определенного времени. Во время прогрева происходят следующие явления: передача тепла от теплоносителя к частице, частичная конденсация пара на поверхности частицы, повышение температуры в слое частицы, нагрев конденсата, повышение давления в аппарате за счет подачи пара, проникновение конденсата внутрь частицы, автогидролиз гемицеллюлоз (гидролиз за счет ионов гидроксония, образовавшихся в результате повышения температуры и автоионизации воды) [1]. После того как весь объем материала в результате пропарки приобретает единую температуру и влажность, производится сброс давления. Образующийся в результате сброса давления фильтрационный поток паров вскипания изнутри частицы к поверхности, вызывает растягивающие усилия внутри материала, смещение волокон друг относительно друга, что приводит к увеличению удельной поверхности частицы, которое является положительным фактором для последующей обработки [2]. В результате гидролиза полисахариды гемицеллюлоз распадаются на простые сахара, которые в зависимости от времени и температуры обработки, могут распадаться на простые вещества (вода, углекислый газ и пр.). Распад гемицеллюлоз также способствует увеличению удельной поверхности частицы. Таким образом, в результате низкотемпературной паровой обработки образуется лигноцеллюлозный материал с увеличенной удельной поверхностью частиц с незначительно измененным каркасом. По химическим свойст-

вам это совокупность лигноцеллюлозной матрицы и растворенных сахаров. Материал с подобными физико-химическими свойствами возможно использовать в кислотном (щелочном) гидролизе полисахаридов С6 группы с целью получения спиртов путем брожения гидролизата. Увеличенная удельная поверхность частиц способствует быстрому проникновению гидролизующего агента внутрь частицы, а отсутствие полисахаридов С5 групп и доступность полисахаридов С6 групп позволяет увеличить скорость гидролиза. Вместе оба фактора способствуют сокращению продолжительности процесса, увеличению производительности и более полному выходу сахаров с наименьшими затратами на гидролизующие агенты. Из полученных субстратов можно получить путем брожения этиловый спирт, дрожжи, ксилит [3]. Также в литературе имеется информация [4,5,6] о возможности переработки растительных сахаров в компоненты бензина через стадии получения многоатомных спиртов и их последующего жидкофазного риформинга до оксигенатов, способных путем каталитического синтеза образовывать основные компоненты бензина и топливные газы.

Обработка древесного материала в температурном диапазоне 150-200°С позволяет получить продукт с высокой удельной поверхностью, полным отсутствием полисахаридов С5 групп и деструктурированным лигнином, имеющим низкую молекулярную массу.

Физические процессы пропаривания и прогрева аналогичны предыдущему случаю. В случае предварительной пропитки материала водой (слабым раствором кислоты) перед обработкой паром, жидкость, содержащаяся в материале, при нагреве под давлением пара будет переходить в перегретое (метастабильное) состояние. Температура жидкости будет повышаться в зависимости от температуры пара, а температура кипения будет повышаться в зависимости от давления (расхода) пара в реакторе.

Перемещение влаги внутрь материала осуществляется за счет градиента общего давления, при этом образующийся фронт жидкости формирует две зоны: влажную, где свободное пространство материала целиком заполнено влагой, и условно сухую [7].

После выдержки сырья в реакторе под высокой температурой и давлением производится сброс давления до атмосферного. Это вызывает вскипание перегретой жидкости, содержащейся в материале. Данный процесс сопровождается значительным увеличением количества образую-

щейся паровой фазы, в результате чего в толще материала наблюдается быстрый подъем избыточного давления. Так как давление пара внутри материала превышает внешнее давление, это приводит к возникновению фильтрационного потока, направленного к поверхности частицы. Давление этого потока приводит к появлению растягивающих напряжений [8] в каркасе пористого материала и оказывает растягивающие усилия на стенки материала, т.е. пар совершает механическую работу. Сила давления в зависимости от температуры перегрева превышает предел прочности материала при разрыве поперек волокон и вызывает отделение волокон или их агломераций друг от друга, а в общем представлении разволокнение и дефибрирование частиц. Степень разволокнения будет зависеть от энергии, запасенной в перегретой жидкости, от количества перегретой жидкости и от скорости сброса давления (скорость декомпрессии). Величина запасенной энергии пропорциональна температуре перегрева.

Как было сказано выше, деструкции при высокотемпературной обработке подвергается лигнин с образованием низкомолекулярных фрагментов и полисахариды гемицеллюлоз, практически полностью распадающиеся до простых сахаров.

Низкая степень деградации целлюлозы наблюдается при обработке лигноцеллюлозного (древесного) сырья при температурах ниже 200 °С. Структурная модификация, вызванная продолжительным термогидролизом, вызывает увеличение реактивности твердых остатков подвергнутых паровому взрыву. Благоприятные эффекты, вызванные гидротермической обработкой, включают: 1) увеличение доступной площади реакционной поверхности, вызванное делигнификацией, распадом гемицеллюлоз и более высоким объемом пор; 2) микроструктурные изменения, включая потерю кристалличности, разделение и разволокнение. Вследствие этих факторов, гидротермическая обработка древесного сырья паровым взрывом может быть также представлена как предварительная обработка сырья для последующего ферментативного гидролиза целлюлозы [9]. Механизм реакции гидролитического распада целлюлозы является по существу аналогичным процессом, что и распад гемицеллюлоз, описанный выше. Однако, физико-химические свойства целлюлозы (линейная кон-

фигурация, высокая степень полимеризации, кристаллическая структура) делают гидролиз более сложной, чем для гемицеллюлоз.

Лигнин в жидкой среде подвергается деградации и полимеризации. Состав растворимого лигнина зависит от условий обработки и от исходного сырья. Растворение лигнина включает полный разрыв лигнин-карбогидратных связей и реакции деполимеризации лигнина. Сирингильные фрагменты лигнина являются наиболее восприимчивыми к гидротермической деградации. При высоких температурах паровзрывной обработки фракции растворенного лигнина увеличиваются со временем реакции до достижения максимального значения, а затем уменьшаются. Механизм реакции лигнина [10] состоит из двух ступеней: 1) быстрая стадия, в которой фрагменты лигнина с низкой молекулярной массой и высокой реактивностью растворяются за счет разрыва лигнин – карбогидратной связи; 2) медленная стадия, в которой полимеризация лигнина происходит в присутствии органических кислот, образованных при гидротермической обработке, до получения нерастворимых продуктов конденсации. Сахара и продукты их распада (фурфурол) также реагируют с лигнином. Образование нерастворимого лигнина за счет конденсации (так называемый псевдолигнин) приводит к увеличению лигнина Класона (кислотонерастворимого лигнина), содержащегося в твердом остатке после паровзрывной обработки.

Таким образом, древесно-волоконистая масса, полученная после паровзрывной обработки лигносодержащего сырья в диапазоне температур 150-200 °С и последующего его разделения на волокна путем сброса давления представляет собой деструктурированный компаунд, который возможно разделить на условно чистые компоненты, такие как простые сахара, низкомолекулярный лигнин, реакционноспособная целлюлоза, остаточный лигнин и продукты его распада, а также небольшое количество летучих продуктов (главным образом, метанол, фурфурол, уксусная кислота). Полученный продукт возможно использовать в двух направлениях: 1) получение технической целлюлозы [11,12,13]; 2) получение порошковой целлюлозы и фильтрующих материалов на основе целлюлозы. Пример технологической схемы получения технической целлюлозы представлен на рисунке 1.

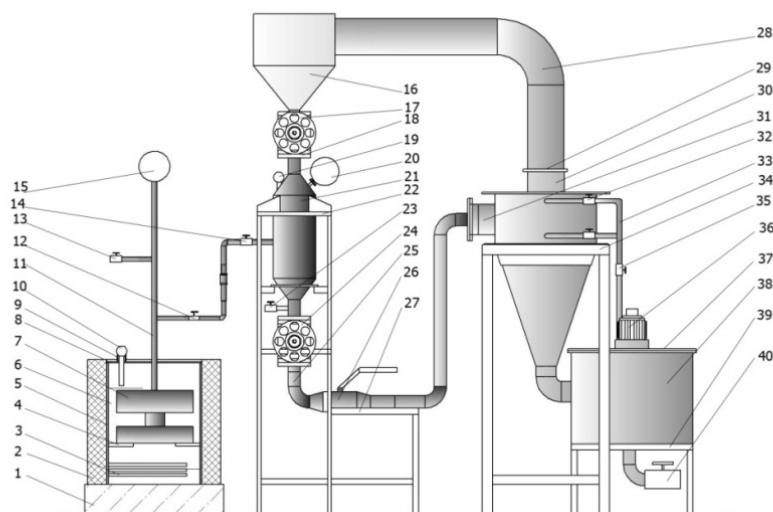


Рис. 1. Технологическая схема производства технической целлюлозы

Установка для получения технической целлюлозы путем паровзрывной обработки состоит из парогенератора 7, реактора 21, циклона 31 и экстрактора 38. Все основные узлы изготовлены из нержавеющей стали. Для подачи пара установлены паровые игольчатые краны, для герметизации цельносварного реактора установлены задвижки высокого давления и температуры на фланцевом соединении. Для резкого сброса давления установлен шаровой кран высокого давления. Установка оборудована манометрами и термопарами, а также предохранительным клапаном. Парогенератор установлен на упорах 4 емкости 5, в которую залит теплоноситель 6, нагреваемый тэном 3. Парогенератор изолирован кирпичной кладкой 2, установлен на бетонном основании 1, и закрыт крышкой 8, снабженной штуцером 9 для установки термопары 10. Вода в парогенератор подается путем открытия вентиля 13 по паропроводу 11. При подаче напряжения на тэн вода в парогенераторе при закрытых вентилях 13 и 12 нагревается от теплоносителя до температуры 220 градусов и давления 23 атм.

Давление измеряется манометром 15, температура пара определяется через температуру теплоносителя с учетом поправочного коэффициента. По достижении заданных параметров открывается вентиль 12 и 14 и пар подается в специальный реактор высокого давления 21. Предварительно загруженный щепой реактор, герметично закрывается задвижками 17 и 24. Реактор снабжен загрузочным бункером 16, манометром 20 и термопарой 19. Задвижки соединены с реактором фланцами. Реактор установлен на станине. Для удобства загрузки мате-

риал подается в виде суспензии с водой, которая сливается с реактора через вентиль 23. При подаче пара в реактор происходит нагрев щепы и гидролиз полисахаридов древесного вещества. Щепка выдерживается в реакторе в течение 5-10 минут под давлением пара 22-23 атмосферы. За это время происходит деструкция лигноуглеводного комплекса, характеризующаяся распадом гемицеллюлоз и деполимеризацией лигнина. Целлюлоза при этом не успевает гидролизироваться. После выдержки щепы в реакторе, открывается нижняя задвижка, материал проваливается в разгрузной трубопровод 25, и сразу же резко открывается сбросной клапан 26, установленный на станине 27, что приводит к разгерметизации реактора. В результате резкого перепада давления щепка в виде волокнистого полуфабриката «выстреливается» из реактора в циклон 31, установленный на станине 34, одновременно измельчаясь и разволокняясь за счет резкого сброса давления.

В циклон предварительно тангенциально, в режиме противотока подается экстрагент этанол – вода (9:1) по трубопроводу 33 путем открытия вентилей 32. Экстрагент поступает из экстрактора 38, снабженного насосом. В циклоне происходит конденсация пара, поступающего из реактора и частичная экстракция из автогидролизованного материала продуктов распада гемицеллюлоз. Несконденсировавшийся пар через выход циклона 30, соединенного фланцами 29 с отводящим паропроводом 28, идет на предварительный прогрев щепы в загрузочный бункер 16. Древесная масса из циклона поступает в экстрактор 38, снабженный электродвигателем 36, приводящим в движение мешалку. Экстрак-

тор закрыт крышкой 37 и установлен на станине 39. В течение 10-15 минут происходит выщелачивание древесной массы раствором этанола, после чего мешалка и насос выключаются, закрывается вентиль 35. Открывается вентиль 40, и через перфорированную насадку сливается отработанный экстрагент с продуктами распада гемицеллюлоз – сахарами. Древесная масса остается в экстракторе. После первой ступени экстракции в экстрактор подается 2% раствор гидроксида натрия, включается мешалка, и происходит экстракция остаточного лигнина из древесной массы в течение 10-15 минут при температуре экстрагента 25-30 градусов. Отработанный раствор также сливается через вентиль 40, а целлюлозная масса поступает на промывку.

Обработка материала при температурах выше 230°C способствует более полному разволокнению частиц, увеличению скорости деструктурирования лигнина, который также частично претерпевает структурные изменения при сбросе давления. При высокотемпературной обработке целлюлоза частично подвергается физико-химическим изменениям, продукты гидролиза полисахаридов гемицеллюлоз подвергаются вторичному распаду до простых веществ, наряду с которыми образуются продукты частичного распада лигнина (муравьиная кислота, метанол, изопропанол, уксусная кислота и пр.). Полученный в таких жестких условиях продукт может быть использован как основной компонент теплоизоляционного материала низкой плотности с различными добавками (например, для утепления стен и перегородок насыпным методом) или высокой плотности (теплоизоляционные плиты).

Таким образом, в зависимости от режимов предварительной обработки исходного сырья водяным паром, возможно получить лигноцеллюлозные составы с различными свойствами и характеристиками, что предопределяет дальнейшую технологическую схему переработки полученного продукта. Данная технология имеет низкую стоимость обработки из-за меньшего потребления химических реагентов и низкой степени коррозии оборудования. Композиционная и структурная модификация лигноцеллюлозного комплекса достигается как за счет реакций гидролиза, протекающих при обработке в реакторе, так и за счет использования эффекта от резкого сброса давления при разгерметизации системы, находящейся под избыточным

давлением [14]. Такие преимущества рассмотренной выше технологии деревообработки дают основание для детальной проработки всех аспектов процесса, нахождения и установления закономерностей протекающих явлений, экономической оценки и сопоставления с традиционными технологиями.

Список литературы

1. **Сафин Р.Г.** Перспективы развития лесопромышленного комплекса Республики Татарстан на базе научных разработок кафедр лесотехнического профиля КНИТУ / Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2012. №3. С. 22-28.
2. **Зиатдинова Д.Ф.** Исследование влияния высокотемпературной обработки на свойства продуктов, полученных методом паровзрывного гидролиза лигноцеллюлозного материала / Д.Ф. Зиатдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвирников // *Вестник Казан. технол. ун-та*. 2011. Т. 14. № 12. С. 58-66.
3. **Сафин Р.Г.** Технологические процессы и оборудование деревообрабатывающих производств: учеб. пособие. М.: Изд-во МГУЛ, 2002. 668с.
4. **Mariefel B. Valenzuela**, Batch Aqueous-Phase Reforming of Woody Biomass / Mariefel B. Valenzuela, Christopher W. Jones, and Pradeep K. Agrawal // *Energy & Fuels* 2006, 20, 1744-1752.
5. **J. Michael Robinson**, Chemical conversion of biomass polysaccharides to liquid hydrocarbon fuels and chemicals / J. Michael Robinson, Estefani Banuelos, Wendell C. Barber // *The University of Texas of the Permian Basin*. P.224-227.
6. **Bo Liu**, Catalytic generation of hydrogen and chemicals from biomass derived polyols / *The dissertation* // *University of Pittsburgh*, 2008.
7. **Schumann, T.E.W.** // *J. Franklin Inst.* – 1929. Vol. 208. P. 405- 415.
8. **Зиатдинова Д.Ф.** Комплексная переработка древесных отходов паровзрывным методом в аппарате высокого давления / Д.Ф. Зиатдинова, Е.И. Байгильдеева, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвирников // *Вестник Казан. технол. ун-та*. 2011. Т. 14. № 2.
9. **Kokta, V. Bohuslav**. Steam explosion pulping/ Aziz Ahmed. - *Environmentally friendly technologies for the pulp and paper industry*. 1998. P. 191- 213.
10. **Garote, G.** Hydrothermal processing of lignocellulosic materials / H. Dominguez, J.C.

Parajo. Holz als Roh und Werkstoff. 1999. № 57. P. 191 – 202.

11. Зиатдинова Д. Ф. Получение целлюлозы путем автогидролиза / Д. Ф. Зиатдинова, Д. Б. Просвириков, Н. А. Кузьмин // Леса России в 21 веке: Материалы четвертой международной научно-практической интернет-конференции. 2010. С. 153 – 157.

12. Реактор для непрерывного автогидролиза: пат. 2143044 Рос. Федерация. 2009146594/12; заявл. 15.12.2009; опубл. 27.02.2011, Бюл. № 18.

13. Установка для получения технической целлюлозы взрывным методом: положительное решение на выдачу патента по заявке № 2011109013/12.

14. Зиатдинова Д.Ф. Разработка опытно-промышленной установки для разделения лигноцеллюлозного материала на компоненты методом высокотемпературного парового гидролиза / Д.Ф. Зиатдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвириков // Вестник Казан. технол. ун-та. 2011. Т. 14. № 12. С. 93-101.

Р.Г. Сафин - д-р техн. наук, проф., зав. каф. переработки древесных материалов Казанского национального исследовательского технологического университета, prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Д.Б. Просвириков** - асп. каф. переработки древесных материалов КНИТУ; **В.А. Салдаев** - асп. каф. переработки древесных материалов КНИТУ.