**Просвирников Дмитрий Богданович. Переработка лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки: диссертация ... доктора Технических наук: 05.21.03 / Просвирников Дмитрий Богданович;[Место защиты: ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»], 2020**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение**

**высшего образования**

**«Казанский национальный исследовательский технологический**

**университет»**

**На правах рукописи**

**ПРОСВИРНИКОВ ДМИТРИЙ БОГДАНОВИЧ**

**ПЕРЕРАБОТКА ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ,**

**АКТИВИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ**

**05.21.3 - Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины**

**Диссертация на соискание учёной степени**

**доктора технических наук**

**Научный консультант - доктор технических наук, профессор, заслуженный изобретатель РФ**

**САФИН Р.Г.**

**Казань - 2019**

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

**ВВЕДЕНИЕ 7**

**I СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ НАУКИ И ТЕХНИКИ В 18**

**ОБЛАСТИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНО- ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ**

**1.1 Лигноцеллюлозная биомасса и ее характеристики 18**

**1.2 Способы химической переработки лигноцеллюлозной 24**

**биомассы**

**1.2.1 Традиционные способы переработки 24**

**1.2.2 Способы активации лигноцеллюлозной биомассы 47**

**1.3 Теоретические аспекты процесса паровзрывной активации 59**

**лигноцеллюлозной биомассы**

**1.4 Аппаратурное оформление процесса активации 69**

**лигноцеллюлозной биомассы методом паровзрывной обработки Постановка задач исследований 75**

**II РАЗРАБОТКА ОБОБЩЕННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ 77**

**МОДЕЛИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

**ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ, АКТИВИ¬**

**РОВАННОЙ МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ**

**2.1 Физическая картина процессов и явлений, происходящих при 77**

**химической переработке лигноцеллюлозной биомассы,**

**активированной методом паровзрывной обработки**

**2.2 Формализация процессов и явлений, происходящих при 86**

**химической переработке лигноцеллюлозной биомассы,**

**активированной методом паровзрывной обработки**

**2.3 Математическая модель паровзрывной обработки 88 лигноцеллюлозной биомассы**

**2.4 Математическая модель процесса делигнификации 98 лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**2.5 Математическая модель процесса получения МКЦ из 105**

**лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**2.6. Обобщенная математическая модель химической переработки 109 лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки и алгоритм ее расчета**

**III РАЗРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ОБОРУ- 117**

**ДОВАНИЯ И МЕТОДИК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ**

**ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ, АКТИВИ¬РОВАННОЙ МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ**

**3.1 Экспериментальное оборудование для исследования процессов 117 химической переработки лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**3.1.1 Экспериментальные стенды для исследования процесса 117**

**паровзрывной обработки лигноцеллюлозной биомассы**

**3.1.2 Экспериментальный стенд для исследования процесса 127**

**делигнификации лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**3.1.3 Экспериментальный стенд для исследования процесса 132**

**получения МКЦ из лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**3.1.4 Стандартное оборудование для исследования 135**

**3.2 Методики исследования процессов химической переработки 142**

**лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**3.2.1 Методика исследования процесса паровзрывной обработки 142 лигноцеллюлозной биомассы**

**3.2.2 Методика исследования процесса делигнификации 149**

**лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом**

**паровзрывной обработки**

**3.2.3 Методика исследования процесса получения МКЦ из 154**

**лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом**

**паровзрывной обработки**

**IV МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ 160**

**ПРИ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКЕ ЛИГНО-ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ БИОМАССЫ, АКТИВИРОВАННОЙ МЕТОДОМ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ**

**4.1 Анализ результатов математического моделирования и 160**

**экспериментальных исследований процесса паровзрывной**

**обработки лигноцеллюлозной биомассы**

**4.2 Анализ результатов математического моделирования и 191**

**экспериментальных исследований процесса делигнификации лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом**

**паровзрывной обработки**

**4.3 Анализ результатов математического моделирования и 204**

**экспериментальных исследований процесса получения МКЦ из лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом**

**паровзрывной обработки**

**V ПРОМЫШЛЕННАЯ РЕАЛИЗАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ 215**

**ИССЛЕДОВАНИЙ И РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЙ И АППАРАТУРНОГО ОФОРМЛЕНИЯ ПРОЦЕССОВ ХИМИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЛИГНОЦЕЛЛЮ-**

**ЛОЗНОЙ БИОМАССЫ, АКТИВИРОВАННОЙ МЕТО¬ДОМ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ**

**5.1 Оценка научного потенциала метода паровзрывной обработки и 215**

**значимости полученных результатов**

**219**

**219**

**226**

**232**

**243**

**243**

**248**

**253**

**262**

**262**

**289**

**Промышленная реализация метода паровзрывной обработки в технологическом процессе делигнификации лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки Технология и опытно-промышленная установка для делигнификации лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**Инженерная методика расчета опытно-промышленного оборудования для делигнификации лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки Результаты опытно-промышленной реализации и**

**экономическое обоснование процесса**

**Промышленная реализация метода паровзрывной обработки в технологическом процессе получения МКЦ из лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**Технология и опытно-промышленная установка для получения фильтрующего материала на основе микрокристаллической целлюлозы**

**Разработка способа и аппаратурного оформления для непрерывного получения порошковой целлюлозы Результаты опытно-промышленной реализации и**

**экономическое обоснование процесса**

**Перспективные направления практического применения метода паровзрывной обработки лигноцеллюлозной биомассы Получение кормовых компонентов на основе древесной зелени и лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**Получение плитных и теплоизоляционных материалов с новыми свойствами на основе активированной**

**лигноцеллюлозной биомассы**

**5.4.3 Ферментативный гидролиз активированной лигноцеллюлозной 292 биомассы с получением биогаза**

**5.4.4 Получение химических волокон из сырья, активированного 295 паровзрывной обработкой**

**ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

**ОСНОВНЫЕ УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ**

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ**

**ПРИЛОЖЕНИЯ**

**Приложение А. Статистическая обработка расчетных и 347 экспериментальных данных**

**Приложение Б. Преобразования дифференциальных уравнений 372 математической модели в конечно-разностный вид Приложение В. Программа расчета процессов химической 374 переработки лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки**

**Приложение Г. Инженерная методика расчета опытно- 384 промышленной установки для получения кормовых компонентов на основе древесной зелени и лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки Приложение Д. Техническая документация 394**

**Приложение Е. Акты внедрения 414**

**Приложение Ж. Дипломы, сертификаты 427**

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящая работа направлена на решение научной проблемы в области разработки высокоэффективных технологий глубокой химической переработки древесных отходов и растительной биомассы методом паровзрывной модификации в ценное сырье для химической, лесной, сельскохозяйственной и энергетической промышленности. Цель работы состоит в существенном повышении эффективности производственных процессов переработки лигноцеллюлозной биомассы, в частности процессов делигнификации и гидролиза, путем предварительной активации лигноцеллюлозной биомассы методом паровзрывной обработки.

По работе были сделаны основные выводы и рекомендации:

* Идентификация физико-химической картины процессов и явлений, происходящих при переработке лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки, позволила разработать обобщенную математическую модель процессов переработки лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки, в целлюлозу и микрокристаллическую целлюлозу.
* Разработанный обобщенный алгоритм расчета математической модели переработки лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки, с возможностью выбора дальнейшего направления применения модифицированного сырья, позволяет рассчитать режимные параметры и оборудование для процессов получения активированного лигноцеллюлозного материала, его делигнификации и гидролиза.
* Создание экспериментальных стендов для исследования процессов и явлений, протекающих при переработке лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки, на которых был проведен комплекс экспериментальных исследований, позволило:
1. получить научные знания о деструкции лигноуглеводного комплекса, изменении аморфно-кристаллической структуры растительного волокна, изменении теплофизических и прочностных свойств лигноцеллюлозной биомассы в условиях паровзрывной обработки;
2. установить влияние режимов паровзрывной обработки (температура, давление, время обработки) и свойств активированного лигноцеллюлозного материала (компонентный состав, удельная поверхность) на характер протекания процессов делигнификации и гидролиза (выход целлюлозы, расход реагентов, продолжительность, константы скорости реакций), а также на свойства конечных продуктов (степень полимеризации, число Каппа, морфологическое строение), полученных в результате химической переработки активированного лигноцеллюлозного материала;
3. доказать целесообразность использования активированного

лигноцеллюлозного материала, полученного после паровзрывной обработки древесины, в качестве сырья для получения целлюлозы и

микрокристаллической целлюлозы так как: делигнификация древесины, активированной паровзрывной обработкой, производится в 1,5-2 раза быстрее по сравнению с варкой щепы, при этом расход активных реагентов снижается на 15-20 %; гидролиз целлюлозы из активированной

лигноцеллюлозной массы, полученной методом паровзрывной обработки древесины, производится в 1,1-1,3 раза быстрее при равных условиях по сравнению с гидролизом сульфатной целлюлозы;

1. разработать рекомендации по предварительной паровзрывной

обработке лигноцеллюлозной биомассы с целью интенсификации

технологических процессов делигнификации с получением целлюлозы и гидролиза с получением микрокристаллической целлюлозы:

• делигнификация: фракционный состав сырья - опилки, стружка; температура паровзрывной обработки - от 190 до 210 °С, время выдержки при заданной температуре - 2-5 минут, давление - от 1,3 до 1,9 МПа;

• гидролиз: температура пара - от 200 до 220 °С, давление - от 1,6 до 2,4 МПа, время выдержки при заданной температуре - от 3 до 5 минут.

* Создание инженерных методик расчета технологического оборудования для проведения процессов переработки лигноцеллюлозной биомассы, активированной методом паровзрывной обработки, позволила осуществить промышленную реализацию результатов теоретических и экспериментальных исследований и конструкторских разработок, на основе которой были разработаны усовершенствованные ресурсо- и энергосберегающие технологии и высокоэффективные конструкции оборудования для реализации процессов паровзрывной обработки, получения сульфатной целлюлозы, получения микрокристаллической целлюлозы, получения кормовых продуктов.