

На правах рукописи



Пушкин Сергей Альбертович

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ КОМПОНЕНТОВ КЛЕТОЧНОЙ СТЕНКИ
ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ И СОСНЫ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ
В РЕЖИМЕ ТОРРЕФИКАЦИИ**

4.3.4 Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и
переработки древесины

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Казань – 2023

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
Грачев Андрей Николаевич

Официальные оппоненты: **Юрьев Юрий Леонидович**, доктор технических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», профессор кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов;
Мингалеева Гузель Рашидовна, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Казанский государственный энергетический университет», заведующий кафедрой «Энергетическое машиностроение».

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова», г. Санкт-Петербург.

Защита диссертации состоится «16» мая 2023 года в 12 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.10, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330, Ученый совет.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п.28 Положения о присуждении ученых степеней), специальность по защите диссертации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=454898>

Автореферат разослан « ___ » _____ 2023 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Диляра Фариловна
Зиятдинова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Биомасса растений является важным источником возобновляемого сырья и энергии. Весьма перспективным направлением является конверсия растительного сырья и отходов его переработки в различные продукты и топливо. Однако использование растительной биомассы в производстве сопряжено с рядом трудностей, связанных с низкой энергетической плотностью, нестабильностью гранулометрического состава и физических свойств, биоразлагаемостью и рассредоточенностью. Лигниноцеллюлозная биомасса в первоначальном виде имеет широкий разброс по влажности (25 – 60 %), размеру частиц (10 – 100 мм), низкую энергетическую плотность и низкую насыпную плотность (60 – 200 кг/м³). Это вызывает трудности при ее хранении и транспортировке. Данные причины сдерживают активное использование растительной биомассы и отходов ее переработки.

Одним из подходов к решению этих проблем служит предварительная обработка и модификация физико-химических свойств биомассы методом торрефикации. Торрефикация представляет собой мягкий процесс пиролиза в инертной среде в диапазоне температур 200 – 300 °С, в результате которого лигниноцеллюлозная биомасса приобретает существенно иные свойства.

Полимеры клеточной стенки не разрушаются при этом полностью. Это, в отличие от условий пиролиза, позволяет сохранять и использовать их свойства. Варьируя режимы термообработки, можно сохранять различные комбинации полимеров.

Таким образом, изучение контрастных различий древесины сосны и березы при торрефикации является актуальной задачей.

Степень разработанности темы

Работы по применению твердых продуктов торрефикации проводятся рядом исследователей в зарубежных и отечественных организациях: в университете Джорджии (США) учеными Фанфаник и Мени, в Национальном университете Ченг Кунг (Тайвань) учёными Чен и Лю, в Казанском Национальном Исследовательском Технологическом Университете профессорам Р.Р. Сафиным и его исследовательской группой, RWE совместно с Topell Energy (Нидерланды), BTG (Нидерланды), BioEndev (Швеция) и др. Процессу торрефикации уделяется значительное внимание как со стороны исследователей, так и со стороны промышленного сектора. Однако разработанные установки находятся на экспериментальном уровне, и исследование процесса торрефикации является актуальной задачей.

Цель работы состоит в сопоставлении изменений, происходящих в ходе мягкого пиролиза (торрефикации) в древесине мягких и твердых пород. В связи с этим в работе были **поставлены следующие задачи:**

1. Исследовать физико-химические свойства торрефицированной древесины мягких и твердых пород древесины.
2. Проанализировать содержание, состав нецеллюлозных полисахаридов

в клеточных стенках ксиланового и маннанового типов, а также их изменение при термообработке при различных температурных режимах.

3. Оценить содержание кристаллической целлюлозы, лигнина и экстрактивных веществ при различных температурных режимах торрефикации древесины мягких и твердых пород.

4. Разработать рекомендации и методы использования торрефицированных продуктов в качестве топлива и наполнителей для композиционных материалов.

Работа была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований и Академии Наук Республики Татарстан (проект номер 15-44-02-606).

Научная новизна

1. Установлены различия поведения гемицеллюлоз при торрефикации березы и сосны, заключающиеся в снижении их молекулярной массы в 25 и 17 раз для березы и сосны, соответственно.

2. Установлено, что в процессе торрефикации береза сохраняет содержание целлюлозы до 250 °С практически на постоянном уровне, а у сосны во всем диапазоне температур наблюдается равномерное снижение доли целлюлозы до 2 – 4 % при 300 °С.

3. Впервые экспериментальными методами установлено, что гемицеллюлозы в процессе торрефикации не удаляются физически из образцов, претерпевая химические изменения с увеличением содержания ароматических структур, что происходит за счет дегидратации и конденсации части углеводных молекул и подтверждает предполагаемую капсуляцию целлюлозных фибрилл смолоподобными соединениями, состоящими из производных гемицеллюлоз и лигнина.

4. На основе результатов исследования разработан способ получения древесного угля, который позволяет увеличить выход целевого продукта на 2 – 8 %.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработан метод экспресс-оценки компонентов клеточной стенки методом деконволюции и математической обработки результатов термического анализа.

2. Установлены контрастные различия в поведении полисахаридов матрикса при торрефикации древесины хвойных и лиственных пород.

3. Результаты исследований показали, что торрефикация растительного сырья позволяет обеспечить положительные изменения физико-химических свойств (снижение доли легкогидролизуемых сахаров, снижение водо- и влагопоглощения и улучшение топливных свойств), что говорит о возможности применения данного вида предварительно обработанного сырья для технологических применений (энергетика, биотехнологические процессы) и получения новых композиционных материалов.

4. Разработан способ термической обработки древесных материалов,

новизна которого подтверждена патентом.

5. Рекомендованы методы использования торрефицированных продуктов в качестве топлива и наполнителей в композиционных материалах.

Методология и методы исследования

В работе использовались достоверные апробированные методы анализа компонентов клеточной стенки, в том числе: метод торрефикации образцов, калориметрическое измерение теплоты сгорания, метод анализа моносахаридного состава углеводов, гидролизуемых трифторуксусной кислотой (ТФУ), метод определения содержания кристаллической целлюлозы, метод анализа экстрактивных веществ газовой хромато-масс-спектрометрией, гидролиз гидроксидом калия, термический анализ, ИК-спектроскопия, делигнификация.

Положения, выносимые на защиту

1. Зависимости влияния температуры торрефикации на легкогидролизуемые углеводы, среднюю молекулярную массу полисахаридов матрикса, содержание целлюлозы, содержание экстрактивных веществ.

2. Гипотеза капсуляции вторичных клеточных стенок смолоподобными соединениями в процессе торрефикации в диапазоне температур 200 – 300 °С.

Апробация работы

Основные положения диссертации докладывались на Всероссийском форуме молодых ученых и специалистов «Навстречу будущему 2014» (г. Казань, 2014); Международной конференции «Инновационные машиностроительные технологии, оборудование и материалы – 2013» (г. Казань, 2013); форуме «Повышение конкурентоспособности и энергоэффективности машиностроительных предприятий в условиях ВТО» (г. Казань, 2013); Российско-германском научном семинаре «Термохимическая переработки возобновляемого сырья в топливо, химические продукты и полимеры» (г. Казань, 2015). Автор является победителем IX конкурса «50 лучших инновационных идей для РТ» в номинации «Старт инноваций» (г. Казань, 2013); победителем конкурса именных стипендий мэра г. Казани (г. Казань, 2013), стипендиатом специальной государственной стипендии РТ (г. Казань, 2015), стипендиатом Правительства РФ по приоритетным направлениям модернизации и развития российской экономики – 2015.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности

Результаты исследований, выносимые на защиту, относятся к пункту 2 паспорта специальности 4.3.4. Технологии, машины и оборудование для лесного хозяйства и переработки древесины: п. 2 Химия, физико-химия и биохимия основных компонентов биомассы дерева и иных одревесневших частей растений, композиты, продукты лесохимической переработки.

Достоверность результатов исследований подтверждается их

воспроизводимостью и корреляцией экспериментальных данных, полученных с применением независимых взаимодополняющих методов, а также их согласованностью с известными ранее опубликованными данными.

Личный вклад автора заключается в разработке основных идей диссертации, в постановке и решении задач теоретического, экспериментального и прикладного характера. При непосредственном участии автора изготовлены экспериментальные стенды для исследования торрефикации; проведены эксперименты и промышленные испытания. Автору принадлежат основные идеи опубликованных в соавторстве и использованных в диссертации работ.

Публикации

По результатам исследований автором опубликовано 13 печатных работ, из них 7 статей, входящих в перечень журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 2 статьи в рецензируемых журналах наукометрической базы данных Scopus и Web of Science, 2 работы – в других изданиях и материалах конференций, а также 2 патента на изобретение.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложений. Основное содержание изложено на 116 страницах машинописного текста и включает в себя 47 рисунков и 8 таблиц. Список литературы содержит 101 источник.

Благодарности

Автор выражает благодарность и признательность научным консультантам к.т.н., доценту Макарову А.А. и к.б.н., младшему научному сотруднику Козловой Л.В.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, определена цель и сформулированы задачи исследований, представлены научная новизна и практическая ценность работы.

В первой главе описаны различные виды термохимической переработки древесины, дан анализ современного состояния техники и технологий торрефикации, описаны научные основы торрефикации как метода обработки древесных отходов.

При торрефикации преимущественно разлагаются именно гемицеллюлозы, как наименее устойчивые полимеры. Исследование термического разложения основных коммерчески доступных модельных гемицеллюлоз показало, что механизм их разложения существенно отличается, в том числе по составу продуктов, при этом наименее термостойким из проанализированных полимеров является ксилан, а наиболее устойчивыми – полимеры на основе глюканового остова. Процессы, происходящие в ходе торрефикации изолированных полисахаридов и древесины, могут отличаться, поскольку в клеточных стенках присутствуют

полимеры различных классов. Сложные взаимодействия, влияющие на ход процесса, при этом могут возникать не только между различными компонентами клеточных стенок, но и между продуктами их термохимической модификации.

Во второй главе представлена физико-химическая картина процесса, выдвинуто предположение о капсуляции микрофибрилл целлюлозы и описаны методы исследования торрефикации образцов.

На стадии описания физико-химической картины процесса выдвинуто предположение, что вокруг микрофибрилл образуются хрупкие гидрофобные покрытия, которые покрывают их на некоторых участках – поверхностные слои микрофибрилл словно сплавляются между собой. Тем самым микрофибриллы теряют связь и гораздо легче измельчаются вследствие образования хрупких покрытий. Возможно, имеет место реакция сшивания цепей, образуются поперечные химические связи между макромолекулами. В результате получается гетерополимер пространственного строения, который после отверждения и покрывает микрофибриллу. При этом интерес представляет изучение процесса термического разложения отдельных компонентов: гемицеллюлоз, целлюлозы и лигнина в изолированном состоянии и в составе древесины.

В качестве исходного материала использовалась спелая стволовая древесина сосны и березы (возраст 70 – 90 лет), заготовленная в центральных районах Поволжья. Исходная влажность материала составляла 8 – 9 %, зольность 0,1 – 0,3 %. Измельчение образцов осуществлялось на лабораторной мельнице с ротационными ножами. С помощью ситового анализатора был проведен рассев измельченных образцов. Для дальнейшего анализа была отобрана фракция размером 0,08 – 0,16 мм.

На стадии исследования торрефицированных образцов и компонентов их клеточной стенки использовались апробированные экспериментальные методики. Для исследования термообработанных образцов использовались: совмещенный термический анализ, калориметрия, ИК-спектроскопия. Для исследования компонентов клеточной стенки использовались экстракция в ацетоне, взаимодействие с ТФУ, инкубация в уксусно-азотном реактиве (УАР), щелочной гидролиз, делигнификация.

В третьей главе представлен анализ результатов экспериментальных исследований процесса торрефикации древесины сосны и березы.

Зависимости массового выхода и удельной теплоты сгорания хвойных (сосна) и лиственных (береза) пород древесины от температуры обработки представлены на рис. 1 а и б, соответственно. При торрефикации древесины в исследуемом диапазоне температур (200 – 300 °С) происходило снижение массы образцов, причем его характер отличался у образцов сосны и березы. До температуры 250 °С образцы березы были менее подвержены изменению массы. Выход твердого материала составлял 84,5 % от исходной массы. В тех же условиях выход из древесины сосны составлял только 66,4 %. Однако

торрефикация при 300 °С приводила к резкому снижению выхода твердых продуктов из образцов березы. В то же время увеличение температуры торрефикации древесины сосны с 250 до 300 °С не оказывало столь значимого влияния на массовый выход.

С целью исследования влияния торрефикации на углеводные компоненты растительного сырья был проведен анализ моносахаридного состава углеводов, гидролизуемых ТФУ. Древесина березы, не подвергнутая термообработке, содержала примерно 35 % углеводов в этой фракции, тогда как древесина сосны – только около 27,5 %. Торрефикация приводила к заметному снижению количества моносахаридов, извлекаемых в результате действия ТФУ из обеих пород деревьев.

Ключевым моносахаридом, полученным из необработанной древесины березы, была ксилоза (26 % от массы). Торрефикация при 250 °С привела к уменьшению уровня извлекаемой ксилозы до 1 % (рис. 2а). Также из древесины березы, не подвергавшейся термообработке, было получено большое количество глюкозы (6 % от массы). Содержание глюкозы почти не изменялось при термообработке, сохраняясь на уровне 5 %. В результате торрефикации уровень всех моносахаридов, за исключением глюкозы, снижался.

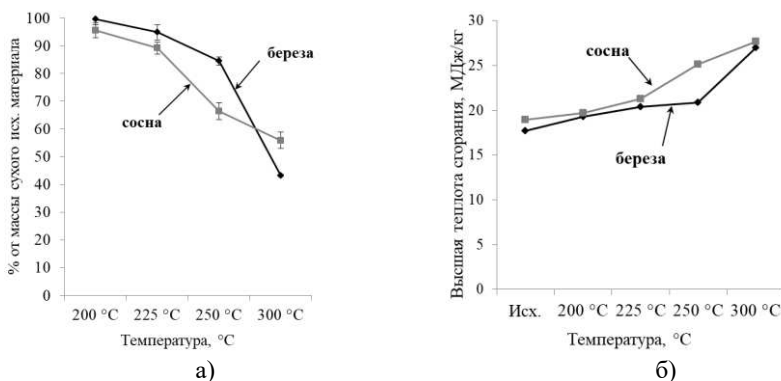


Рисунок 1 – Зависимости: а) массового выхода торрефиката; б) удельной высшей теплоты сгорания торрефиката древесины березы и сосны от температуры

Состав моносахаридов, экстрагируемых из древесины сосны, был более разнообразным (рис. 2б). Ксилоза, глюкоза и манноза составляли 7 – 11 % от исходной массы. В процессе торрефикации происходит снижение уровня ксилозы, которое продолжается до 250 °С, после чего стабилизируется на уровне 1 % от массы исходного сырья. Динамика изменения содержания маннозы несколько отличается от ксилозы. В частности, снижение содержания этого моносахарида при увеличении температуры торрефикации с 200 до 225 °С недостоверно. Содержание в торрефикатах сосны

извлекаемой глюкозы достоверно снижается при повышении температуры до 300 °С.

Согласно данным гелпроникающей хроматографии средняя молекулярная масса гемицеллюлоз, извлекаемых в результате действия гидроксида калия, значительно снижается с 30000 до 1200 Да и с 17000 до 1000 Да для березы и сосны, соответственно. При этом сами моносахаридные остатки продолжают оставаться детектируемыми.

Для выяснения количества кристаллической целлюлозы использовался метод сжигания в УАР, который показал, что в процессе торрефикации береза сохраняет содержание целлюлозы до 250 °С практически на постоянном уровне, а у сосны во всем диапазоне температур наблюдается равномерное снижение (рис. 3).

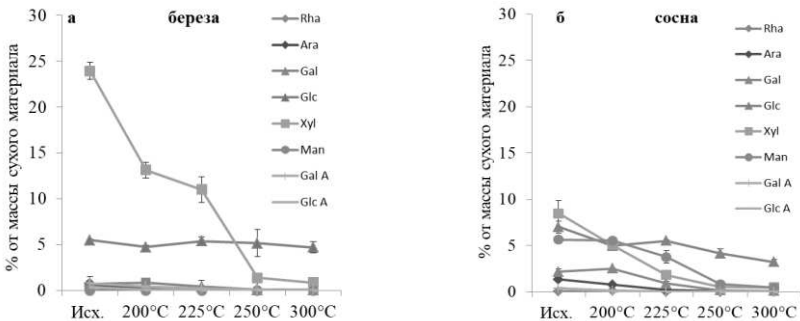


Рисунок 2 – Содержание индивидуальных моносахаридов, извлеченных из исходной и торрефицированной древесины березы и сосны в расчете на исходную сухую массу

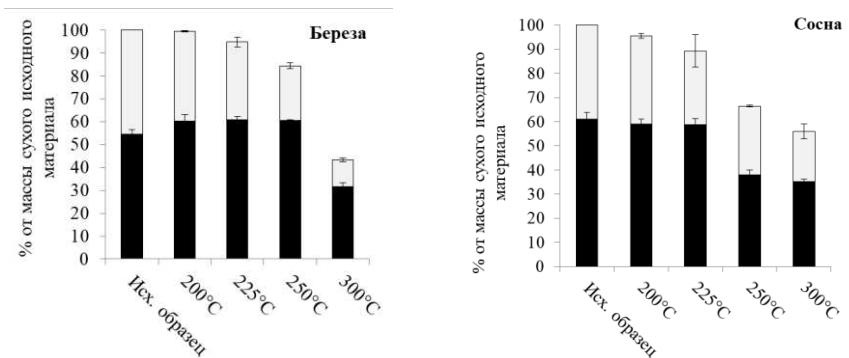


Рисунок 3 – Содержание веществ, гидролизующихся (белый) и не гидролизующихся (черный) УАР, в исходной и торрефицированной древесине березы и сосны в расчете на сухой исходный материал

Полученные образцы были проанализированы методом синхронного термического анализа. Результаты представлены на рис. 4.

Из трех основных компонентов клеточных стенок наименее устойчивы к термообработке гемицеллюлозы. Пик термического разложения гемицеллюлоз березы более выражен, чем у сосны. С увеличением температуры обработки доля гемицеллюлоз уменьшается как в древесине березы, так и в древесине сосны. Второй пик, интенсивность которого самая высокая, характеризует термическое разложение целлюлозы, однако в образцах березы и сосны, торрефицированных при 300 °С, его доля уже относительно невелика. В то же время более заметным становится третий пик, соответствующий термическому разложению лигнина.

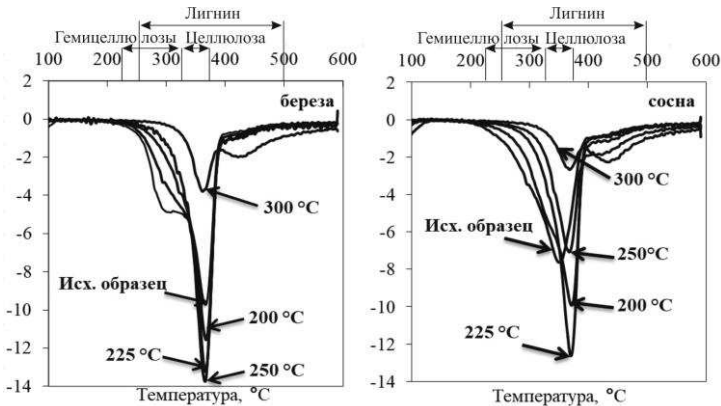


Рисунок 4 – Дифференциальные кривые термического разложения образцов исходной и термообработанной березы и сосны

Для количественного сравнения результатов термического анализа образцов была проведена деконволюция всех полученных дериватограмм. Основываясь на площади отдельных пиков, была проведена оценка содержания каждого из компонентов сырья с учетом массового выхода при торрефикации каждого из образцов (рис. 5).

Содержание гемицеллюлоз, полученное как результат деконволюции дериватограмм исходного материала сосны и березы, соответствует данным анализа моносахаридного состава. Береза характеризуется большим содержанием гемицеллюлоз, чем сосна. Торрефикация приводила к снижению содержания гемицеллюлоз.

Однако уменьшение их количества при повышении температуры торрефикации не было столь же резким, как падение выхода моносахаридов под действием ТФУ. По всей видимости, моносахариды в составе гемицеллюлоз претерпели термохимическую модификацию, в результате которой не могли гидролизываться в ТФУ и быть детектированными.

Содержание целлюлозы в исходных и торрефицированных при 200 и 225 °С образцах березы и сосны было примерно одинаковым и составляло около 25 % от исходной массы. Торрефикация при 250 °С привела к резкому уменьшению количества целлюлозы в сосне (6 %), но не сказалась на

количестве целлюлозы в березе (24,4 %). Дальнейшее повышение температуры торрефикации (300 °С) приводило к редукации целлюлозного пика до 2 – 4 % от исходной массы.

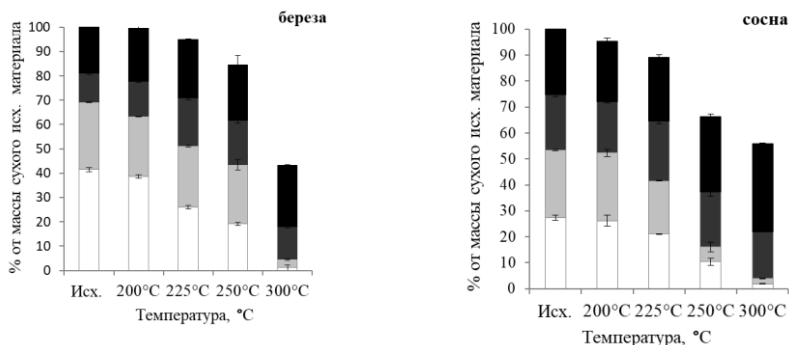


Рисунок 5 – Состав исходных и торрефицированных образцов древесины березы и сосны, полученный в результате интегрирования отдельных пиков после деconvолуции результатов термического разложения (белый – гемицеллюлозы, светло-серый – целлюлоза, темно-серый – лигнин, черный – углистый остаток)

Были проведены исследования образцов методом инфракрасной спектроскопии. ИК-спектры исходных и торрефицированных образцов показывают изменение функциональных химических групп в процессе торрефикации. Область ИК-спектра $3700 - 3100 \text{ см}^{-1}$ характеризует валентные колебания гидроксильных групп. Увеличение температуры обработки приводило к значительному снижению интенсивности этой полосы за счет уменьшения содержания этих групп, вовлеченных во внутри- и межмолекулярные водородные связи. Полосы поглощения $1600 - 1590 \text{ см}^{-1}$ и $1510 - 1505 \text{ см}^{-1}$ обусловлены наличием ароматических колец в молекулах лигнина вне зависимости от принадлежности его структурных элементов к G (гваяцильному) или S (сирингильному) типам. Эти полосы были хорошо выражены в спектрах поглощения как сосны, так и березы и становились более выраженными.

С целью исследования влияния торрефикации на состав экстрактивных веществ была проведена экстракция образцов в ацетоне и газовая хромато-масс-спектрометрия (ГХМС) экстрактов. Проведенный анализ показал, что в экстрактах березы и сосны в обоих случаях увеличивается доля моносахаридов и ангидросахаров, ароматических углеводородов и их гомологов в виде замещенных фенолов и бензальдегидов (табл. 1). Наличие в торрефицированных экстрактах березы фурфурола подтверждает дегидратацию ксилозных остатков, а незначительная его концентрация, по всей видимости, связана с его высокой реакционной способностью в окружении мономеров лигнина при торрефикации, содержание которых весьма существенно. Следует отметить, что содержание ароматических

углеводородов в экстрактах березы повысилось в 13,39 раза, в то время как в экстрактах сосны – всего в 1,98 раза. Также в экстрактах сосны соединений фуранового ряда обнаружено не было, однако появились левоглюкозан и аллоза, по всей видимости представляющие продукты деполимеризации гемицеллюлоз с пиранозным основанием.

Анализ изменения содержания веществ, экстрагируемых ацетоном из древесины березы и сосны, показал, что в процессе торрефикации их выход увеличивается с максимумом, локализация которого зависит от температурно-кинетических характеристик процесса торрефикации и условий экстракции.

Для оценки влияния торрефикации на целлюлозные компоненты клеточной стенки осуществлялась делигнификация образцов с последующим термическим анализом и сопоставлением результатов с контрольным образцом целлюлозы (рис.6).

Таблица 1 – Результаты ГХМС анализа экстрактивных веществ из образцов древесины березы и сосны (в % на массу экстракта)

Название вещества	Береза		Сосна	
	Исходный материал	Торрефикат 225 °С	Исходный материал	Торрефикат 225 °С
Фурановые	-	0,58	-	-
Моносахариды и их производные	0	0,44	0	7,6
Ароматические углеводороды и их гомологи	1,12	15	0	1,98
Алифатические углеводороды	68,6	47,24	62,24	63,79
Неидентифицированные вещества	24,66	28,45	18,47	19,45

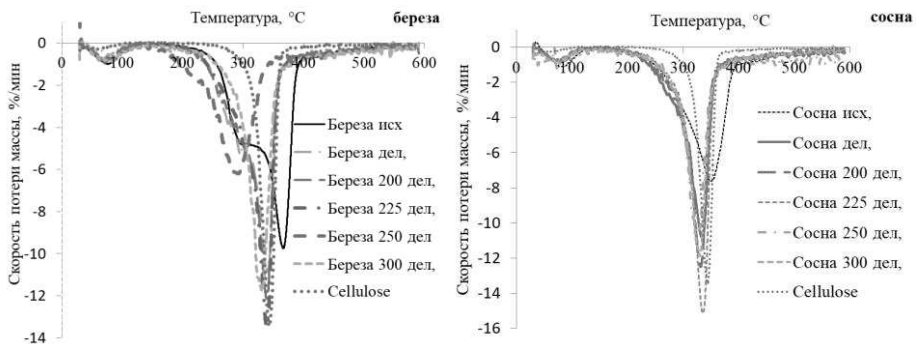


Рисунок 6 – Кривые термогравиметрического распада образцов березы и сосны, а также их торрефицированных производных, подвергнутых делигнификации

По результатам термического анализа делигнифицированный и исходный материал сосны и березы приобретает все большее сходство с целлюлозой по кинетике потери массы и одновременно имеет мало общего с кривыми распада исходных образцов. По всей видимости, именно целлюлоза подвергается наименьшей деградации в результате последовательной торрефикации и делигнификации активным хлором, что подтверждает первоначально сформулированную гипотезу.

В четвертой главе представлены результаты промышленной реализации полученных данных в области торрефикации отходов древесины, приведены конструкции пилотной и промышленной установок, итоги промышленных испытаний, даны рекомендации по использованию торрефицированной древесины в качестве сырья, произведена оценка экономической эффективности процесса.

На стадии масштабирования и оценки практического применения торрефицированной древесины в качестве топлива и наполнителя в композиционных материалах была разработана схема ведения процесса, на основе которой была спроектирована и изготовлена пилотная установка.

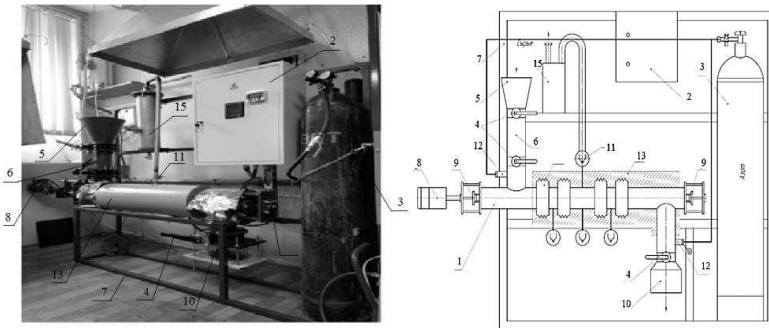


Рисунок 7 – Пилотная установка для исследования процесса торрефикации: 1 – реактор; 2 – шкаф электрический; 3 – баллон с азотом; 4 – заглушка поворотная; 5 – бункер подачи сырья; 6 – линия подачи сырья; 7 – рама; 8 – мотор-редуктор; 9 – муфта; 10 – бункер выгрузки сырья; 11 – термopapa; 12 – патpубок для подвода азота; 13 – коpуж; 14 – наrреватель; 15 – гидpозатвop

Для оценки применения торрефиката были изучены энергетические затраты на его измельчение в зависимости от температуры обработки. Торрефицированные образцы березы и сосны требуют меньших затрат при одинаковой степени измельчения. Также следует отметить, что с увеличением температуры торрефикации свыше 225 °С удельные энергзатраты при измельчении данным методом изменяются не так значительно, как в диапазоне температуры до 225 °С.

На основе результатов исследований был разработан способ получения древесного угля, новизна которого подтверждена патентом РФ 2676042. Суть

способа состоит в повышении выхода коксового остатка при пиролизе после предварительной торрефикации образцов (рис. 8).

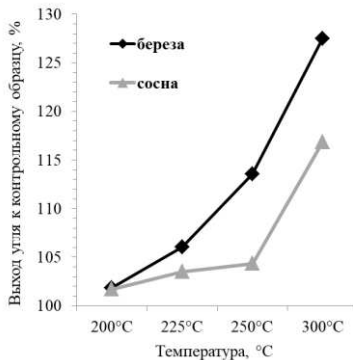


Рисунок 8 – Зависимость выхода угля от температуры предварительной обработки (пиролиз при 550 °C)

С целью промышленной реализации способа были проведены опытно-промышленные испытания совместно с ООО «МОЗАС» (г. Набережные Челны) и получена партия древесноугольных брикетов на установке пиролиза FPP02 производства ООО «ЭнергоЛесПром» (г. Казань). В ходе работ было определено, что введение предварительной стадии торрефикации увеличивало выход угля с 22 до 29 %. Техничко-экономический анализ реализации способа показал, что при увеличении капитальных затрат на 30 % рентабельность увеличивается на 10 – 19 % с ожидаемым годовым экономическим эффектом 33 млн. руб.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Результаты исследований показали, что торрефикация растительного сырья позволяет обеспечить положительные изменения физико-химических свойств (снижение энергозатрат на измельчение, снижение доли легкогидролизуемых сахаров, снижение водо- и влагопоглощения и улучшение топливных свойств), что говорит о перспективах промышленного применения данного процесса (энергетика, производство композиционных материалов).

2. Установлены различия поведения гемицеллюлоз при торрефикации березы и сосны, заключающиеся в снижении их содержания и молекулярной массы. Определено, что гемицеллюлозы в процессе не удаляются физически из образцов, вероятно претерпевая химические изменения с увеличением содержания ароматических структур, что происходит за счет дегидратации и конденсации части углеводных молекул и подтверждает предполагаемую капсуляцию целлюлозных фибрилл смолоподобными соединениями, состоящими из производных гемицеллюлоз и лигнина.

3. Установлено, что в процессе торрефикации береза сохраняет уровень содержания целлюлозы до 250 °C практически на постоянном уровне, а у

сосны во всем диапазоне температур наблюдается равномерное снижение доли целлюлозы до значения 2 – 4 % при 300 °С. В ходе изучения содержания ключевых компонентов древесины в процессе торрефикации разработан метод его экспресс-оценки, заключающийся в деконволюции и математической обработке результатов термического анализа.

4. Разработан способ получения древесного угля, который позволяет увеличить его выход на 2 – 8 % при пиролизе после предварительной торрефикации образцов.

Перспективы дальнейших исследований. Перспективы дальнейших исследований процесса торрефикации растительного сырья состоят в комплексном математическом моделировании процесса термической обработки с учетом полученных результатов. В частности, значительный интерес представляют кинетические зависимости торрефикации ключевых компонентов клеточной стенки. При этом предлагаемый в работе метод деконволюции позволит путем решения обратной задачи выявить частные кинетические зависимости. Развитие методов моделирования процесса торрефикации позволит обеспечить качественно иной уровень практической реализации методов переработки древесины твердых и мягких пород.

Сокращения: ГХМС – газовая хромато-масс-спектрометрия, ИК – инфракрасная спектроскопия, ТФУ – трифторуксусная кислота, УАР – уксусно-азотный реактив, Gal – галактоза, Gal A – галактоуроновая кислота, Glc – глюкоза, Glc A – глюкуроновая кислота, Man – манноза, Rha – рамноза, Xyl – ксилоза.

ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

Статьи в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Макаров, А.А. Исследование технологических параметров торрефикации древесины в горизонтальном шнековом реакторе в интенсивных режимах / А.А. Макаров, А.Н. Грачёв, С.А. Забелкин, **С.А. Пушкин** // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 13. – С. 177-179.

2. Макаров, А.А. Исследование топливных свойств твердых продуктов термического разложения древесины в диапазоне температур 200 – 300 °С / А.А. Макаров, **С.А. Пушкин**, А.Н. Грачёв [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – №19. – С. 133-134.

3. Файзуллин, И.З. Влияние термического и механохимического способов модификации измельченной древесины на реологические и эксплуатационные свойства древесно-полимерных композитов / И.З. Файзуллин, **С.А. Пушкин**, А.Н. Грачев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 24. – С. 449-452.

4. Пушкин, С.А. Термический анализ торрефицированной древесины сосны и березы / С.А. Пушкин, А.Н. Грачев, А.А. Макаров [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 5. – С. 45-47.

5. Вольфсон, С.И. Физико-механические и реологические характеристики древесно-полимерных композитов на основе термически и механически модифицированного наполнителя / С.И. Вольфсон, И.З. Файзуллин, И.Н. Мусин, А.Н. Грачев, **С.А. Пушкин** // Пластические массы. – 2015. – № 5-6. – С. 39-42.

6. Макаров, А.А. Исследование химического состава экстрактивных веществ березы и сосны при торрефикации / А.А. Макаров, **С.А. Пушкин**, А.Н. Грачёв [и др.] // Вестник технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 15. – С. 34-37.

7. Хазиахмедова Р.М. Физико-механические свойства опилкобетона с торрефицированным древесным наполнителем / Р.М. Хазиахмедова, А.Н. Грачёв, **С.А. Пушкин** [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2019. – № 3. – С. 54-60.

Труды в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science:

8. Pushkin, S.A. Cell wall components in torrefied softwood and hardwood samples / S.A. Pushkin, L.V. Kozlova, A.A. Makarov [et al.] // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. – 2015. – V. 116. – P. 102-113.

9. Fayzullin, I.Z. Physicomechanical and rheological characteristics of wood-polymer composites with based on the modified filler / I.Z. Fayzullin, S.I. Volfson, I.N. Musin, A.N. Grachev, **S.A. Pushkin** // International Polymer Science and Technology. – 2016. – V. 44 (2). – P. 39-43.

Патенты:

10. Патент РФ № 2633547. Древесно-полимерный состав для композиционного материала / И.З. Файзуллин, С.И. Вольфсон, И.Н. Мусин, А.З. Файзуллин, А.Н. Грачев, **С.А. Пушкин** // Заявка № 2016141973. Дата регистрации 13 октября 2017 г. Патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ».

11. Патент РФ № 2676042. Способ получения древесного угля / **С.А. Пушкин**, В.Н. Башкиров, А.Н. Грачев, А.А. Макаров, Т.А. Горшкова, Л.В. Козлова // Заявка № 2018100341. Дата регистрации 25 декабря 2018 г. Патентообладатель ФГБОУ ВО «КНИТУ».

Труды в прочих изданиях:

12. Забелкин, С.А. Энергетическое использование бионефти / С.А. Забелкин, **С.А. Пушкин**, А.А. Макаров [и др.] // Международный конгресс «Биомасса: Топливо и энергия» (17-18 апреля). – М., 2012. – С. 34-35.

13. Козлова, Л.В. Торрефикация – перспективный метод предобработки растительного сырья / Л.В. Козлова, **С.А. Пушкин**, Т.А. Горшкова [и др.] / X Всероссийская научная конференция и школа молодых ученых «Химия и технология растительных веществ». – Казань, 2017. – С. 57-58.

Заказ _____

Тираж _____ экз

Офсетная лаборатория КНИТУ, 420015, Казань, К. Маркса, 68