

Д. Б. Просвириков, Р. А. Халитов, В. А. Лашков

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ПАРОВЗРЫВНОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

Ключевые слова: лигноцеллюлозный материал, диспергирование, паровой взрыв, автогидролиз.

Исследован механизм разделения на волокна лигноцеллюлозного материала (древесины) паровзрывным методом. Показано влияние условий паровзрывной обработки на дисперсные свойства получаемого волокнистого полуфабриката.

Keywords: cellulose, the nuclear magnetic relaxation, hemicellulose, adsorption.

The mechanism of lignocellulosic material (wood) disintegration by steam explosion method is Investigated. Shows the effect of steam explosion processing conditions on dispersion properties of fibrous semi-product.

Паровзрывная обработка заключается в пропаривании предварительно подготовленного высоковлажного лигноцеллюлозного материала (древесины) насыщенным водяным паром с температурой 180 – 250°C в реакторе высокого давления, оснащенного системой резкой разгерметизации [1, 2].

Под действием температуры насыщенного пара и за счет теплообменных процессов во влажном материале происходят реакции автогидролиза гемицеллюлоз [3] и изменение структуры лигнина с частичным переходом его в низкомолекулярное состояние. В связи с этим, количество гемицеллюлоз в исходной древесине уменьшается, количество сахаров в жидких продуктах увеличивается, количество исходного лигнина уменьшается, однако, основная его часть остается в структурной матрице древесины, но в измененном состоянии.

Поскольку гемицеллюлозы и лигнин являются связующими в веществе древесины, они обуславливают прочность связей. В связи с деструкцией связующих компонентов ослабевают силы межмицеллярного сцепления (а значит, и предел прочности древесины), которые напрямую зависят от исходного компонентного состава материала (породы древесины).

Таким образом, предел прочности древесины при термовлагообработке изменяется в зависимости от условий процесса. Так как компонентный состав материала изменяется, следовательно, происходит изменение состава жидкости, находящейся в межмицеллярном пространстве.

Сама жидкость, находящаяся в материале, с момента подачи насыщенного водяного пара стремится к термодинамическому равновесию с паром. Часть теплоты пара затрачивается на конденсацию его на более холодной поверхности частиц с выделением теплоты конденсации, которая затрачивается на нагрев материала и жидкости, находящейся в нем. Поскольку давление в реакторе нагнетается за очень короткий срок, а затем поддерживается на постоянном уровне, жидкость внутри материала переходит в перегретое (метастабильное) состояние. Это обуславливается тем, что зарождающиеся пузырьки в центрах

парообразования, располагающихся на поверхности мицелл и волокон, перестают расти, поскольку давление над поверхностью жидкости выше давления пара в пузырьках. По достижении жидкости перегретого состояния, она аккумулирует в себе энергию в виде теплоты перегрева.

Достижение термодинамического равновесия между перегретой жидкостью и паром наблюдается при равенстве температур двух сред. После установления равновесия сырье выдерживается в реакторе в течение некоторого времени для завершения процессов деструкции гемицеллюлоз и частичной деполимеризации лигнина с последующим снижением прочности материала в среде перегретой жидкости.

После выдержки сырья в реакторе при заданных параметрах производится разгерметизация системы путем открытия сбросного клапана, что приводит к возникновению внешнего возмущающего фактора - разности давлений над жидкостью и в зарождающихся пузырьках, приводящего к выводу жидкости, содержащейся внутри материала, из метастабильного состояния. Так как давление над жидкостью, а, следовательно, и над пузырьком с паром уменьшается, происходит рост паровых пузырьков, преодоление поверхностного натяжения перегретой жидкости, высвобождение пара. В общей картине, при разгерметизации реактора жидкость резко вскипает, высвобождая накопившуюся энергию. Расширяющийся пар в порах и пустотах оказывает механическое воздействие (растягивающие напряжения) на ослабленные в результате автогидролиза связи. Силовое воздействие расширяющегося пара приводит к преодолению предела прочности этих связей и их разрыва. Таким образом, происходит отделение частиц материала (волокон) друг от друга с образованием новой поверхности в результате совершенной работы.

Изменение давления как внутри материала, так и в аппарате будет зависеть от скорости снижения давления, т. е. скорости декомпрессии, которая зависит от скорости открытия клапана, соответственно от скорости изменения проходного сечения клапана. Выражение, характеризующее изменение давление с изменением сечения сбросного клапана запишется в виде [4]:

$$dP_{\text{кон}} = -\xi \frac{\rho v_{\text{вых.ср}}^2 S_{\text{к}}}{S_{\text{апп}}^2} dS_{\text{к}} \quad (1)$$

где ρ – плотность пара в реакторе, кг/м³; $v_{\text{вых.ср.}}$ – средняя скорость выхода пара, м/с; $S_{\text{к}}$ – проходное сечение сбросного клапана, м²; $S_{\text{апп}}$ – сечение аппарата, м².

Как видно из выражения (1), изменение давления в реакторе прямо пропорционально изменению проходного сечения. Следовательно, чем больше скорость изменения проходного сечения $dS_{\text{к}}/dt$, тем больше скорость декомпрессии $dP_{\text{кон}}/dt$.

В результате снижения давления происходит вскипание жидкости. Вскипающая жидкость, переходящая в пар, затрачивает запасенную энергию на парообразование и на разрыв связей в материале. Причем часть энергии расширения пара при постоянной температуре (считаем, что временной период расширения мал, и изменения температуры не значительны) переходит в работу, которая совершается при растяжении и разрыве ослабленных в результате гидролиза связей в лигноцеллюлозном материале, то есть эта часть энергии преобразуется в механическую энергию.

Изменение растягивающего усилия в частице представится как:

$$dF_p = \frac{E V_1 dp}{\sigma_p a \Pi} \quad (2)$$

где σ_p – предел прочности материала на момент сброса давления, Па; E – модуль упругости, Па; V_1 – объем пара после расширения, м³; a – размер частицы, м; Π – пористость материала.

А условие однократного разрыва запишется в виде:

$$\Delta P \geq \frac{\sigma_p^2 \cdot V_1 \cdot \Pi}{E \cdot V_1} \quad (3)$$

где V_1 – объем частицы, м³.

Удельная поверхность получаемого продукта $\bar{A}_{\text{уд}}$ – характеристика дисперсности волокнистого материала, полученного в результате парового взрыва. В первом приближении можно представить, что

$$\bar{A}_{\text{уд}} = f(\Delta P, \tau_{\text{дек}}) \quad (4)$$

Однако, в действительности эта величина напрямую зависит не только от условий снижения давления, но и от условий самой термообработки лигноцеллюлозного материала, поскольку изменение физико-химических и механических свойств материала способствуют образованию новой поверхности. В связи с этим данная величина не поддается строгому математическому описанию, и может быть определена только на основе экспериментальных данных.

Для экспериментального исследования влияния условий паровзрывной обработки (температуры и времени декомпрессии) древесины на дисперсные характеристики получаемого продукта была выбрана древесина осины, обладающая высокой пористостью, относительно низкой плотностью, высоким содержанием гемицеллюлоз, низким пределом прочности. Предварительно подготовленная древесина

подвергалась паровзрывной обработке и диспергированию на установке, описанной в [2]. Полученные образцы были подвергнуты фракционному анализу.

Предугадать получающиеся размеры частицы в зависимости от температуры паровзрывной обработки с учетом известного предела прочности материала с помощью математического моделирования представляется невозможным, ввиду того, что данное явление носит статистический характер, сопровождается сложными явлениями теплообмена при вскипании жидкости, обуславливающие характер силового воздействия на частицу.

Для сравнения исходной частицы и частицы после паровзрывной обработки представлены фотографии на рисунке 1.

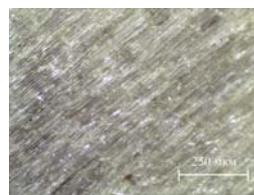


Рис. 1 а – Частицы до паровзрывной обработки (увеличение x120)

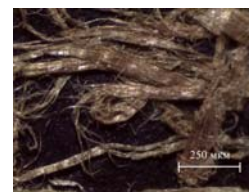


Рис. 1 б – Частицы после паровзрывной обработки (увеличение x120)

Оценка размеров частиц после парового взрыва с помощью микроскопа при увеличении 46х производилась следующими способами:

- 1) замером наибольшего размера каждой частицы;
- 2) измерением каждой частицы в одном и том же направлении, т. е. определением линейной проекции частиц на некоторую общую ось;
- 3) определением «диаметра Мартина» — длины линии, ограниченной контуром профиля и делящей примерно пополам площадь профиля; линия может быть проведена в любом направлении, но должна быть идентично ориентирована при измерении всех профилей;
- 4) вычислением среднего размера по полусумме длины и ширины частицы.

Для достоверности получаемых результатов было отобрано представительное минимальное число подсчитанных частиц. При микроскопическом анализе дисперсного состава полученного волокна распределение на фракции производилось по шкале с модулем 2, а именно: 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 6,4 мм.

Величина сброса давления определялась температурой обработки: 160, 190, 210, 230 °С. Время декомпрессии варьировалось в диапазоне 0,2 ÷ 1,4 с (шаг 0,4 с).

По данным фракционного анализа (рисунок 2), определялась удельная поверхность получаемого при различных условиях волокнистого материала (рисунок 3).

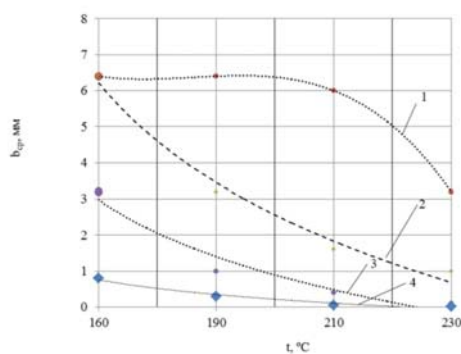


Рис. 2 – Влияние температуры обработки и времени декомпрессии на конечный средний размер частиц: 1 – 1,4 сек; 2 – 1 сек; 3 – 0,6 сек; 4 – 0,2 сек

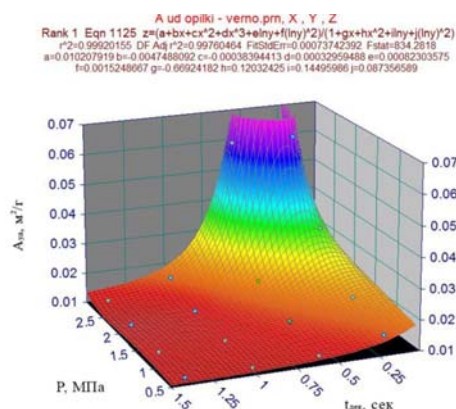


Рис. 3 - Влияние величины перепада давления и времени декомпрессии на удельную поверхность

По графику на рисунках 2 и 3 можно судить о влиянии температуры обработки (следовательно, и предела прочности материала перед разрушением) на средний размер получаемой частицы и среднюю удельную поверхность материала. Скорость декомпрессии, то есть условие образования перепада давления (растягивающей силы) играет также важную роль

в образовании новой удельной поверхности.

Как видно из рисунков, с уменьшением времени декомпрессии конечный размер частицы после разрыва стремительно уменьшается, и, следовательно, увеличивается удельная поверхность материала. Это объясняется тем, что, увеличивая скорость открытия клапана, увеличивается количество центров парообразования внутри частицы и, следовательно, актов силового возмущения на ослабленные поперечные связи внутри материала. Перепад давления обеспечивает высвобождение накопившейся потенциальной энергии перегретой жидкости, следовательно, характеризует силу разрыва.

Литература

1. Зиатдинова, Д.Ф. Комплексная переработка древесных отходов паровзрывным методом в аппарате высокого давления / Д.Ф. Зиатдинова, Д.Б. Просвириков, Р.Г. Сафин, Е.И. Байгильдеева // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 2. – С. 124 – 131.
2. 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 Казанского технологического университета. – 2011. - № 12. – С. 93 – 101.
3. Зиатдинова, Д.Ф. Исследование влияния высокотемпературной обработки на свойства продуктов, полученных методом паровзрывного гидролиза лигноцеллюлозного материала / Д.Ф. Зиатдинова, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвириков // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. - № 12. – С. 58 – 66.
4. Просвириков Д.Б. Совершенствование техники и технологии процесса высокотемпературной паровзрывной обработки древесных отходов. Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2013. – 208 с.

© Д. Б. Просвириков - канд. техн. наук, асс. каф. переработки древесных материалов КНИТУ, prosvirnikov_dmi@mail.ru; Р. А. Халитов – д-р хим. наук, проф. каф. химической технологии органических материалов Бугульминского филиала КНИТУ, oxzkstu@rambler.ru; В. А. Лашков – д-р техн. наук, проф., зав. каф. машиноведения КНИТУ, lashkov_dm@kstu.ru.