

УДК 676.18

В.А. Барбаш, І.В. Трембус,
Д.М. Складанний**ОПТИМІЗАЦІЯ ОРГАНСОЛЬВЕНТНИХ СПОСОБІВ ОДЕРЖАННЯ СОЛОМ'ЯНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ****Вступ**

У наш час практично у всіх сферах промисловості і побуті широко використовується целюлозно-паперова продукція, що зумовлює сталий розвиток світової целюлозно-паперової промисловості (ЦПП). У зв'язку з обмеженістю власної сировинної бази ЦПП вітчизняні підприємства галузі спеціалізуються переважно на виробництві малотоннажних видів паперу та картону з використанням макулатури та імпортованої целюлози.

У більшості країн світу основною сировиною для виробництва целюлози є деревина. Однак для країн, які не мають великих запасів вільної деревини, зокрема для України, актуальною проблемою залишається пошук альтернативних джерел волокнистих напівфабрикатів (ВНФ) для ЦПП. До таких джерел ВНФ можуть бути віднесені різні представники – щорічно поновлювальні сільськогосподарські рослини. Серед цих рослин найчастіше у світовій практиці ЦПП для виробництва целюлози використовують соломку хлібних злаків, а саме пшеничну соломку [1]. За даними Міністерства аграрної політики, в Україні кожного року утворюється близько 20 млн т пшеничної соломи, яка може бути використана в ЦПП [2]. При виробництві целюлози в світовій ЦПП домінують сульфатний і сульфітний способи делігніфікації рослинної сировини, побічними продуктами яких є екологічно небезпечні сірко- та хлоропохідні лігніну (метилмеркаптани, діоксини, фурані). Цих недоліків можна позбутися, використовуючи при отриманні волокнистих напівфабрикатів із рослинної сировини органічні середовища – так звані органосольвентні варіння. Вони є екологічно безпечними, більш раціонально використовують рослинну сировину і потребують менших капіталовкладень на виробництво волокнистих напівфабрикатів.

Для делігніфікації деревини хвойних і листяних порід деревини вчені пропонують використовувати різні органічні розчини: аліфатичні і ароматичні спирти, надкислоти, карбонові і неорганічні кислоти, кетони та етери [3]. Але в літературі майже немає відомостей щодо застосування органосольвентних способів делігніфі-

кації однорічних рослин і відходів сільського господарства, які потребують враховувати особливості морфологічної будови та хімічного складу порівняно з деревиною при розробці технологій їх переробки.

Тому пошук оптимальних параметрів одержання солом'яної целюлози органосольвентними способами варіння є важливою науково-технічною задачею як для вітчизняної, так і для світової ЦПП.

Постановка задачі

Раніше нами було досліджено можливість одержання целюлози з пшеничної соломи різними органосольвентними способами делігніфікації [4–6]. Результати попередніх експериментів показали, що целюлоза, яка отримана з однорічних рослин органосольвентними методами делігніфікації, не поступається якісними показниками целюлозі з листяних порід деревини [7]. Проведені дослідження дають можливість стверджувати, що кращі фізико-механічні показники мають волокнисті напівфабрикати, отримані такими органосольвентними способами варіння пшеничної соломи, як лужно-сульфітно-спиртовий (ASAE), аміачно-сульфітно-спиртовий (ACC) і дво-стадійний лужно-сульфітний (2ЛС). Тому метою даної статті є оптимізація процесів одержання волокнистих напівфабрикатів із пшеничної соломи цими органосольвентними способами варіння.

Експериментальна частина

Для варіння целюлози використовували пшеничну соломку Київської області такого фракційного складу, %: стебла – 85; листя – 12; колосся – 3. Варіння пшеничної соломи проводили в сталевих автоклавах об'ємом 400 мл, занурених у гліцеринову баню, нагріту до необхідної температури. Режимми варіння органосольвентних солом'яних целюлоз вказаними вище методами делігніфікації наведені в табл. 1. Значення показників органосольвентних варінь взяті на основі проведених попередніх лабораторних досліджень.

На якісні показники органосольвентної солом'яної целюлози впливають технологічні чинники, які після ранжирування за ступенем впливу на вихідні змінні були розміщені в такій послідовності: температура варіння (X_1), тривалість процесу делігніфікації (X_2), рН середовища (X_3), гідромодуль (X_4), витрати антрахінону (X_5), ступінь ущільнення сировини (X_6), вологість рослинної сировини (X_7), хімічний склад сировини (X_8).

Таблиця 1. Режими органосольвентних варінь пшеничної соломи

Технологічні параметри	Органосольвентні способи делігніфікації		
	ASAE	ACC	2ЛС
Варильний розчин	NaOH–Na ₂ SO ₃ –C ₂ H ₅ OH–H ₂ O–AQ	NH ₃ –SO ₂ –C ₂ H ₅ OH–AQ	NaOH–C ₂ H ₅ OH–H ₂ O–AQ
Об'ємні співвідношення C ₂ H ₅ OH:H ₂ O, %	35:65	35:65	I ступінь 50:50 II ступінь 30:70
Делігніфікуючі речовини в розчині, % від маси абсолютно сухої сировини	25%NaOH–Na ₂ SO ₃ (із них 80%Na ₂ SO ₃ і 20%NaOH) + 0,1%AQ	10%SO ₂ + 15%NH ₃ + 0,1% AQ	15% NaOH + 0,1% AQ
Температура варіння, °C	130–170	130–150	110–130
Тривалість варіння, хв	60–150	30–150	120–210

Оскільки для органосольвентних варінь використовувалася пшенична солома із сталими значеннями гідромодуля, рН варильного розчину, витрат антрахінону, вологості, хімічного складу, ступеня ущільнення, то ці фактори були сталими для кожного способу делігніфікації на початку варіння, не істотно змінюються в процесі дослідження і тому їх вилучено з подальших розрахунків. Попередніми дослідженнями встановлено, що такі фактори процесу делігніфікації, як температура (X_1) і тривалість (X_2) варіння суттєво впливають на якісні показники солом'яної целюлози (Y_i) і тому потребують визначення оптимальних значень. За вихідні показники солом'яної целюлози Y_i , що визначають якість органосольвентної солом'яної целюлози, нами було вибрано: вихід целюлози (Y_1), ступінь делігніфікації (Y_2), вміст залишкового лігніну (Y_3), розривна довжина (Y_4), міцність на злам при багаторазових перегибах (Y_5), опір роздиранню (Y_6), опір продавлюванню (Y_7).

Для одержання статистичних математичних моделей для кожного вихідного показника якос-

ті Y_i процесу одержання солом'яної целюлози органосольвентними способами варіння ASAE, ACC та 2ЛС використовувався повний факторний експеримент типу 2². Статистична математична модель процесу варіння целюлози для двох незалежних змінних має такий вигляд [8]:

$$Y_i = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2, \quad (1)$$

де Y_i – показник якості солом'яної целюлози; $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$ – коефіцієнти математичної моделі; x_1 і x_2 – значення факторів процесу варіння в кодованій формі.

Розрахунок коефіцієнтів математичних моделей процесів варіння солом'яної целюлози для кожного показника якості (Y_i) і перевірку адекватності одержаних статистичних моделей проведено за програмою STAT-SENS, яка розроблена на кафедрі кібернетики хіміко-технологічних процесів НТУУ “КПІ”. Значення коефіцієнтів математичних моделей для кожного з органосольвентних способів отримання солом'яних целюлоз наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Значення коефіцієнтів математичних моделей процесів варіння солом'яної целюлози різними органосольвентними способами делігніфікації

Коефіцієнти	Показники якості органосольвентних целюлоз (Y_i)						
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7
ASAE							
b_0	60,606	16,727	3,104	9123,1	363,53	640,16	552,44
b_1	-3,971	-4,150	-1,103	-586,51	-76,39	-157,53	-70,37
b_2	-1,269	-2,503	-0,375	604,99	113,67	120,66	44,19
b_3	0,009	-0,214	0,123	161,89	-75,43	9,05	-3,76
b_4	-0,227	-0,520	-0,111	-441,12	-53,48	-35,71	-32,23
b_5	-0,195	0,031	0,011	48,80	-2,61	-12,62	7,88

Кінець табл. 2

Коефіцієнти	Показники якості органосольвентних целюлоз (Y_i)						
	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4	Y_5	Y_6	Y_7
ACC							
b_0	77,005	31,542	5,176	8880,7	401,16	603,30	515,63
b_1	-3,512	-6,038	-1,407	-259,23	-56,45	0,88	-8,79
b_2	-5,189	-10,210	-1,443	1590,1	200,88	209,27	108,86
b_3	-0,744	0,885	0,445	95,18	-26,68	-13,44	10,98
b_4	-0,862	-0,463	-0,623	253,27	48,54	56,23	7,45
b_5	2,231	5,213	1,037	-809,15	-45,85	33,48	-20,21
2ЛС							
b_0	59,765	30,596	7,612	8734,4	297,63	370,74	537,75
b_1	-2,012	-3,525	-0,712	831,25	54,50	73,70	73,87
b_2	-3,215	-4,000	-0,940	612,50	108,50	37,89	47,90
b_3	0,082	0,075	0,172	78,75	29,40	11,85	-26,62
b_4	-0,762	-1,050	-0,062	381,25	41,00	7,20	-72,12
b_5	0,243	-0,712	0,112	28,12	12,37	-9,21	-9,00

Для пошуку оптимальних значень параметрів проведення технологічних процесів, як відомо, існують різні методи оптимізації [8]. Одним із найбільш поширених способів розв'язання задачі оптимізації параметрів технологічних процесів за кількома показниками якості є об'єднання критеріїв (показників якості) з використанням узагальненої функції бажаності Харрінгтона (D). При її побудові натуральні значення окремих показників якості Y_i перетворюють у безрозмірну шкалу бажаності d в інтервалі зміни від 0 до 1. Більше чисельне значення оцінки на шкалі бажаності відповідає більшій бажаності – від “дуже погано” ($d = 0,20-0,00$) до “дуже добре” ($d = 1,00-0,80$) [9]. Графічні залежності узагальненої функції бажаності D , як середньогеометричного окремих бажаностей d на площині технологічних факторів X_1-X_2 показують узгодження між усіма показниками якості Y_i .

Для визначення оптимальних значень технологічних параметрів одержання відповідних органосольвентних солом'яних целюлоз за узагальненою функцією бажаності Харрінгтона визначалися обмеження по кожному з показників якості Y_i , що наведені в табл. 3.

Розраховані оптимальні значення параметрів X_i у кодованій формі для кожного органосольвентного способу становлять: для ASAE – $X_1 = -0,48$ і $X_2 = 1$; для ACC – $X_1 = -1$ і $X_2 = 1$;

для 2ЛС – $X_1 = 1$ і $X_2 = 0,55$. Оптимальні значення параметрів X_i у натуральній формі та отримані значення показників якості Y_i для кожної з цих целюлоз у точці оптимуму наведені в табл. 4.

Таблиця 3. Обмеження показників якості целюлоз (Y_i) для різних органосольвентних способів делігніфікації пшеничної соломи

Показник якості органосольвентної солом'яної целюлози	Найкраще значення			Найгірше значення		
	ASAE	ACC	2ЛС	ASAE	ACC	2ЛС
Вихід целюлози Y_1 , %	70	85	65	50	70	55
Ступінь делігніфікації Y_2 , од. Каппа	8	20	22	25	55	36
Вміст залишкового лігніну Y_3 , %	1	3	6	5	9	10
Розривна довжина Y_4 , м	10000	10000	11000	7000	7000	8000
Міцність на злам при багаторазових перегибах Y_5 , число подвійних перегинів	600	700	550	200	200	200

Кінець табл. 3

Показник якості органосольвентної солом'яної целюлози	Найкраще значення			Найгірше значення		
	ASAE	ACC	2ЛС	ASAE	ACC	2ЛС
Опір роздиранню Y_6 , мН	1000	900	500	300	400	270
Опір продавлюванню Y_7 , кПа	700	600	570	300	350	310

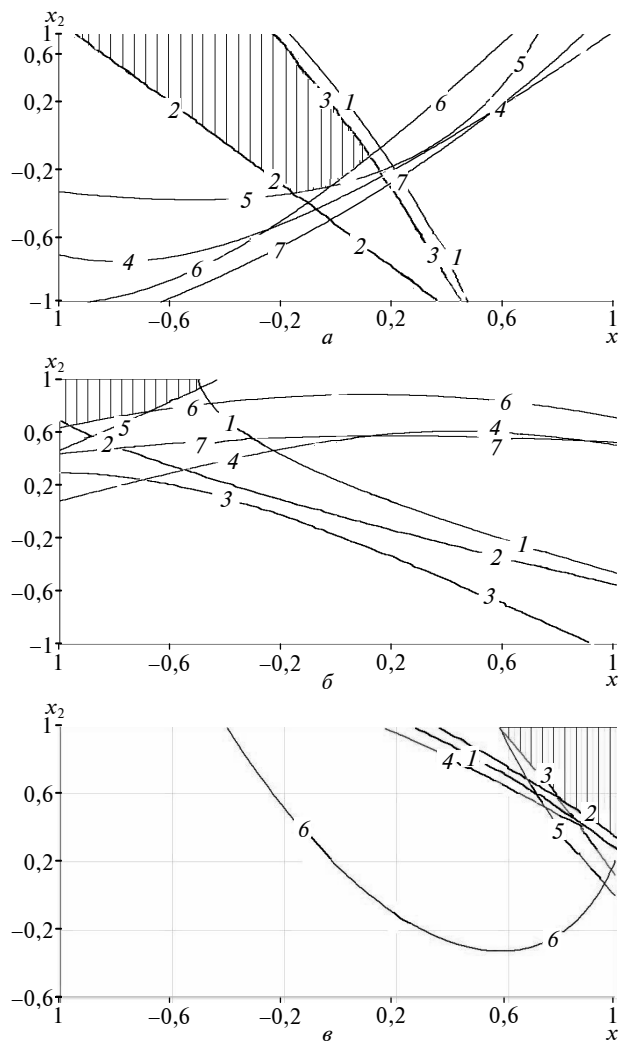
Знайдені оптимальні значення X_i і Y_i та результати розрахунків значення узагальненої функції бажаності D свідчать про те, що найкращу узгодженість показників якості органосольвентних целюлоз Y_i при визначених оптимальних значеннях технологічних факторів X_i має лужно-сульфітно-спиртовий спосіб делігніфікації пшеничної соломи (функція бажаності D для цього способу варіння рослинної сировини має найбільше значення).

Крім задачі багатокритеріальної оптимізації, було також розглянуто задачу пошуку компромісних умов проведення органосольвентних варінь пшеничної соломи, які забезпечують високу якість одержаної солом'яної целюлози за всіма показниками якості Y_i . Така задача розв'язувалась шляхом побудови компромісної області на площині технологічних факторів X_1 – X_2 .

Таблиця 4. Оптимальні технологічні параметри проведення органосольвентних варінь та показники якості солом'яних органосольвентних целюлоз у точці оптимуму

Показники	ASAE	ACC	2ЛС
Фактори X_i:			
температура варіння X_1 , °С	140	130	130
тривалість варіння X_2 , хв	150	150	190
Змінні функції Y_i:			
вихід целюлози Y_1 , %	61	77	55
ступінь делігніфікації Y_2 , од. Каппа	16,2	31,2	23,6
вміст залишкового лігніну Y_3 , %	3,2	5,1	6,5
розривна довжина Y_4 , м	9880	10080	10330
міцність на злам при багаторазових перегибах Y_5 , число подвійних перегинів	535	685	470
опір роздиранню Y_6 , мН	810	915	475
опір продавлюванню Y_7 , кПа	630	610	580
Функція бажаності D	0,6495	0,6365	0,6248

На рисунку компромісні області для досліджених органосольвентних систем зображені заштрихованими сегментами, що утворюються лініями показників якості целюлози при вказаних на них числових значеннях.



Компромісні області проведення процесів лужно-сульфітно-спиртового (а), аміачно-сульфітно-спиртового (б), двостадійного лужно-спиртового (в) варіння пшеничної соломи, що утворені лініями показників якості целюлози з відповідними числовими значеннями: а – 1 – $Y_1 = 60\%$; 2 – $Y_2 = 18,0$ од. Каппа; 3 – $Y_3 = 3\%$; 4 – $Y_4 = 9000$ м; 5 – $Y_5 = 350$ подвійних перегинів; 6 – $Y_6 = 600$ мН; 7 – $Y_7 = 550$ кПа; б – 1 – $Y_1 = 76\%$; 2 – $Y_2 = 32,0$ од. Каппа; 3 – $Y_3 = 5,5\%$; 4 – $Y_4 = 9500$ м; 5 – $Y_5 = 600$ подвійних перегинів; 6 – $Y_6 = 570$ мН; 7 – $Y_7 = 810$ кПа; в – 1 – $Y_2 = 25,0$ од. Каппа; 2 – $Y_3 = 6,6\%$; 3 – $Y_4 = 10000$ м; 4 – $Y_5 = 430$ подвійних перегинів; 5 – $Y_6 = 450$ мН; 6 – $Y_7 = 545$ кПа

Проведене лужно-сульфітно-спиртове варіння солом'яної целюлози при розрахованих оптимальних значеннях технологічних параметрів дало можливість отримати целюлозу, яка мала фізико-механічні показники, близькі до наведених у табл. 4 значень (похибка становила $\pm 10\%$).

Після вибілювання цієї целюлози за схемою: трилон Б—пероксид водню—кислотування з витратами пероксиду водню 5% від маси абсолютно сухої сировини було отримано целюлозу, яка мала 80% білості, що давало змогу використовувати її замість вибіленої деревної целюлози в композиції різних видів картонно-паперової продукції.

Висновки

Проведені в статті розрахунки дають підставу стверджувати, що лужно-сульфітно-спиртовий спосіб делігніфікації пшеничної соломи є одним із найбільш придатних серед досліджених спо-

собів одержання органосольвентної солом'яної целюлози.

У подальших дослідженнях буде вивчено можливість використання вибіленої та невибіленої лужно-сульфітно-спиртової солом'яної целюлози, отриманої за оптимальних значень технологічних параметрів, в композиції широкого кола паперів та картону для заміни більш дорогих целюлоз із деревини. Буде визначено пріоритетний напрямок їх цільового застосування для подальшого одержання готової продукції на папероробних (картоноробних) машинах, який відповідатиме світовому рівню виробництва паперу та картону.

В.А. Барбаш, І.В. Трембус, Д.М. Складанный

ОПТИМИЗАЦИЯ ОРГАНОСОЛВЕНТНЫХ СПОСОБОВ ПОЛУЧЕНИЯ СОЛОМЕННОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

В результате математической обработки полученных экспериментальных данных с помощью полного факторного эксперимента типа 2^2 были рассчитаны адекватные статистические модели процесса делигнификации пшеничной соломы щелочно-сульфитно-спиртовым, аммиачно-сульфитно-спиртовым и двухстадийным щелочно-спиртовыми способами варки с использованием антрахинона. Проведен поиск оптимальных значений технологических параметров процессов с использованием критерия Харрингтона. Установлено, что наиболее пригодным для получения соломенной целлюлозы является щелочно-сульфитно-спиртовый способ делигнификации соломы пшеницы.

V.A. Barbash, I.V. Trembus, D.M. Skladanny

OPTIMIZATION OF ORGANOSOLVENT METHODS FOR OBTAINING STRAW PULP

The present paper considers the adequate statistical models of delignification of the wheat straw by alkaline-sulphite-alcohol, ammonium-sulphite-alcohol and double-stage alkaline-alcohol methods, using anthraquinone, obtained as a result of mathematical treatment and full factorial experiment of 2^2 type. Furthermore, using Harrington criterion, we carry out the search for optimal values of technological parameters. Specifically, we establish that the alkaline sulphite-alcohol method turns out to be the most suitable for obtaining straw pulp.

1. *Арисон Дж.* Роль однолетних растений как сырьевого ресурса для целлюлозно-бумажной промышленности // *PaIr and Paper*. – 1995. – № 7. – С. 125–131.
2. *Сырье – солома* // *Целлюлоза. Бумага. Картон*. – 2007. – № 2. – С. 7.
3. *Барбаш В.А., Примаков С.П.* Получение целлюлозы с применением органических растворителей (обзор) // *Химия древесины*. – 1991. – С. 5–14.
4. *Барбаш В.А., Трембус І.В.* Сольволізні варіння целюлози з пшеничної соломи // *Наукові вісті НТУУ "КПІ"*. – 2002. – № 1. – С. 119–125.
5. *Барбаш В.А., Трембус І.В.* Органосольвентный способ получения волокнистых полуфабрикатов из отходов сельского хозяйства // *Экотехнология и ресурсосбережение*. – 2002. – № 6. – С. 29–32.
6. *Барбаш В.А., Трембус І.В.* Получение соломенной органосольвентной целлюлозы с применением химических добавок // *Там же*. – 2006. – № 2. – С. 42–45.
7. *Непенин Н.Н., Непенин Ю.Н.* Технология целлюлозы: В 3 т. – Т. 3. Очистка, сушка и отбелка целлюлозы. Прочие способы производства целлюлозы. – М.: Экология, 1994. – 592 с.
8. *Бондар А.Г., Статюха Г.О., Потяженко И.А.* Планирование эксперимента при оптимизации процессов химической технологии. Алгоритмы и примеры. – К.: Вища шк., 1980. – 264 с.
9. *Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.* Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. – М.: Высш. шк., 1985. – 328 с.

Рекомендована Радою інженерно-хімічного факультету НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
26 червня 2006 року