

# МОДЕЛИРОВАНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКИ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ

*Докт. техн. наук КАРПУНИН И. И.*

*Белорусский национальный технический университет*

На основании проведенных автором исследований [1–4] и материалов [5] возникла необходимость моделирования процесса щелочной варки в присутствии некоторых солей металлов переменной валентности. Это диктуется необходимостью выдачи определенных данных по ведению технологического процесса щелочной варки в производственных условиях по оптимальным параметрам. В отличие от обычной сульфатной варки в рассматриваемом случае необходимо было учесть влияние солей, приводящих к улучшению делигнификации и увеличению выхода волокнистого полуфабриката с меньшим содержанием лигнина. Для моделирования и оптимизации процесса был применен метод математического планирования эксперимента, для чего использовались подходы, изложенные в [1–4].

При щелочной варке растительного сырья переменными факторами являются температура варки, время протекания процесса и концентрация взятой соли. Необходимые исходные данные для планирования эксперимента пред-

ставлены в табл. 1. При этом следует отметить, что на протекание процесса щелочной делигнификации оказывают влияние как природа металла, так и его количество. Выполняемые автором исследования были проведены с целью оптимизации процесса щелочной варки древесины в присутствии сернокислой меди. Что касается оптимизации процесса щелочной варки растительного сырья, то следует заметить, что в присутствии других металлов переменной валентности опыты проводились в аналогичных условиях. Полученные результаты зависели от химической природы добавленного металла.

Характеристика плана Хартли представлена в табл. 2. Коэффициенты регрессии, полученные расчетным путем, приведены в табл. 3. Выходные параметры для уравнений регрессии (табл. 3):  $Y_1$  – выход;  $Y_2$  – содержание остаточного лигнина;  $Y_3$  – степень делигнификации;  $Y_4$  – степень удаления углеводов. По оценке значений коэффициентов регрессии и адекватности, модели для указанных параметров были получены уравнения регрессии.

Таблица 1

Данные для планирования эксперимента

| Характеристика плана | Переменный фактор      |     |     |                       |     |     |                                                          |      |      |
|----------------------|------------------------|-----|-----|-----------------------|-----|-----|----------------------------------------------------------|------|------|
|                      | Температура $X_1$ , °C |     |     | Время варки $X_2$ , ч |     |     | Концентрация соли металла переменной валентности $X_3$ * |      |      |
|                      | 1                      | 2   | 3   | 1                     | 2   | 3   | 1                                                        | 2    | 3    |
| Основной уровень (0) | 175                    | 160 | 165 | 2,5                   | 2,5 | 2,5 | 0,05                                                     | 0,05 | 0,05 |
| Верхний уровень (+)  | 180                    | 170 | 175 | 3,0                   | 3,0 | 3,0 | 0,10                                                     | 0,10 | 0,10 |
| Нижний уровень (–)   | 160                    | 150 | 150 | 2,0                   | 2,0 | 2,0 | 0,01                                                     | 0,01 | 0,01 |

**Примечание.** 1 – хвойные породы (ель); 2 – лиственные породы (береза); 3 – смесь пород древесины (40 % березы + 60 % ели).

\* В качестве добавки в щелок использовали медный купорос.

Таблица 2

## Характеристика плана Хартли

| Показатель                  | Значение показателя |
|-----------------------------|---------------------|
| Номер плана                 | 6                   |
| Область эксперимента        | Куб                 |
| Ядро плана                  | $X_2 X_3$           |
| Число опытов в ядре $N_1$   | 8                   |
| Звездное                    | 1                   |
| Число звездных точек $2k$   | 8                   |
| Число опытов в центре $n_0$ | 4                   |
| Общее число опытов $N$      | 20                  |

Значение параметров оптимизации переводили в соответствующие желательности ( $d_1, d_2, d_3, d_4$ ) и устанавливали обобщающую функцию желательности как среднее геометрическое  $D = \sqrt{d_1 d_2 d_3 d_4}$ .

Уравнение регрессии оценивали на воспроизводимость опытов (по критерию Кохрена). Опыты оказались воспроизводимыми. Так,  $G_p \leq G_{\text{табл}}$ , где  $G_p$  – отношение наибольшей из оценок к сумме всех оценок дисперсий.

Уравнение регрессии оценивали на адекватность по критерию Фишера.

Для нахождения оптимальных условий использовали уравнение

$$Y = B_0 + B_1 X_1 + X_2 + B_3 X_3 + B_{11} X_1 X_2 + B_{13} X_1 X_3 + B_{23} X_2 X_3 + B_{10} X_1^2 + B_{20} X_2^2 + B_{31} X_3^2, \quad (1)$$

где  $B_0, B_1, B_2, B_3, B_{11}, B_{13}, B_{23}, B_{10}, B_{20}, B_{31}$  – коэффициенты регрессии; переменные факторы:  $X_1$  – температура;  $X_2$  – время варки;  $X_3$  – концентрация соли металла переменной валентности.

Анализ полученных уравнений показывает, что поверхность отклика выходных параметров

( $Y_1, Y_2, Y_3, Y_4$ ) представляет параболоид. Параболоид имеет точку вне плана эксперимента. Из литературных данных известно, что все многообразие поверхностей отклика разделяется на 3 класса. В рассматриваемом автором случае поверхность отклика принадлежит к 3-му классу и представляет собой тип «седла». Такие поверхности характеризуются тем, что коэффициенты уравнения в канонической форме имеют разные знаки, а центр поверхности находится поблизости от центра эксперимента. Для нахождения условного экстремума и критерия оптимальности с участием медного купороса необходимо было учитывать ограничения, наложенные на влияющие факторы и остальные функции отклика. Статистический анализ экспериментальных данных был проведен согласно литературным источникам. Все коэффициенты оказались значимыми ( $B_j > tS_{Bj}$ ). Принятая модель является адекватной, так как по критерию Фишера  $P_{\text{расч}} < P_{\text{табл}}$ .

Вычисления, выполненные на ЭВМ, показывали, что оптимальный параметр имеет максимум для хвойных пород древесины (ель), если варку вести при температуре 175–180 °С в течение 3 ч с содержанием  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в щелоке – 0,03 % к навеске исходного сырья. Для лиственных пород древесины (береза) температура должна быть 165–170 °С, а процесс варки продолжаться в течение 2,5 ч; для смеси хвойных и лиственных пород древесины (60 % ели + 40 % березы) температура должна быть в пределах 170–175 °С, содержание  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  в щелоке – 0,03–0,04 % к навеске исходного сырья, время варки – 2,75 ч.

Таблица 3

## Коэффициенты регрессии, полученные расчетным путем

| Порода древесины                                          | Индекс параметра | $B_0$ | $B_1$  | $B_2$ | $B_3$ | $B_{10}$ | $B_{11}$ | $B_{13}$ | $B_{20}$ | $B_{23}$ | $B_{31}$ |
|-----------------------------------------------------------|------------------|-------|--------|-------|-------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| Ель                                                       | $Y_1$            | 53,42 | –13,27 | 5,05  | 2,05  | –1,19    | –3,52    | 0,07     | 0,10     | –0,84    | 3,54     |
|                                                           | $Y_2$            | 9,67  | –10,32 | 2,25  | –0,2  | –3,55    | 0,57     | 2,84     | –2,90    | –1,8     | 2,42     |
|                                                           | $Y_3$            | 81,54 | 24,92  | 8,27  | –0,64 | 1,53     | 0,92     | 1,92     | –1,80    | –0,40    | –8,46    |
|                                                           | $Y_4$            | 26,05 | 7,84   | 5,67  | 2,40  | –5,66    | 0,12     | 3,15     | 0,30     | –2,72    | –3,68    |
| Береза                                                    | $Y_1$            | 49,52 | –11,05 | –4,55 | 4,84  | 3,07     | 0,15     | –2,20    | 2,47     | 0,23     | 2,62     |
|                                                           | $Y_2$            | 7,05  | –4,11  | –2,82 | 1,23  | –0,26    | –0,22    | 0,09     | –0,21    | –0,66    | 1,10     |
|                                                           | $Y_3$            | 83,77 | 18,19  | 12,07 | –6,95 | –4,81    | 2,80     | 1,85     | –5,54    | –0,18    | –5,43    |
|                                                           | $Y_4$            | 30,75 | 6,62   | 7,49  | –5,03 | –2,93    | 2,02     | –2,28    | 0,12     | 0,84     | –1,85    |
| Смесь хвойных и лиственных пород (60 % ели + 40 % березы) | $Y_1$            | 51,37 | –16,61 | –4,42 | 2,59  | 0,52     | –2,81    | 0,32     | 0,74     | 1,15     | 4,12     |
|                                                           | $Y_2$            | 8,51  | –9,57  | –2,16 | 0,07  | –2,91    | 0,41     | 1,76     | –2,30    | –1,19    | 2,96     |
|                                                           | $Y_3$            | 82,80 | 25,22  | 8,91  | 0,00  | 2,17     | 1,31     | –3,23    | –0,99    | 1,80     | 10,56    |
|                                                           | $Y_4$            | 28,60 | 6,18   | 1,37  | –5,01 | 0,04     | 1,98     | 1,07     | –2,06    | –1,03    | –3,05    |

Анализ литературных данных позволил использовать имеющиеся в них подходы для разработки оптимальных условий щелочной варки растительного сырья в присутствии солей некоторых металлов переходной валентности. Результаты анализа щелочных варок опилок (с участием и без указанных солей) послужили основой для разработки оптимальных условий щелочной варки растительного сырья (древесины) в виде щепы. Для варки использовали березовую и еловую древесину, а также смесь из 60 % еловой и 40 % березовой древесины.

Полученный волокнистый полуфабрикат характеризовался как целлюлоза (I), целлюлоза высокого выхода (II), полуцеллюлоза (III). Для целлюлозы (I) выход составлял 44–50 %, для целлюлозы высокого выхода (II) – 51–60 %, для полуцеллюлозы (III) – 61–68 %. Подбор фрагмента исходных данных по щелочной варке еловой и березовой древесины, а также смеси хвойных и лиственных пород в присутствии солей показывал, что при щелочной варке еловой древесины при наличии в качестве катализатора медного купороса (с достижением выхода 44–50 %, 51–60 % и 61–68 %) возрастают физико-механические свойства (разрывная длина, число двойных перегибов и сопротивление продавливанию) целевого продукта.

Расчет показал, что для оптимизации процесса при выходе целевого продукта от 44 до 50 % с заданными показателями (разрывная длина, сопротивление излому и продавливанию) щелочную варку растительного сырья нужно проводить в следующих условиях:

- еловой древесины: температура процесса – 172–175 °С; время варки – 2,7–3,0 ч; количество медного купороса к навеске исходного сырья – 0,035 %;
- для получения целлюлозы из березовой древесины: температура процесса – 166–168 °С; время варки – 2,2–2,4 ч; количество медного купороса – 0,028 %;
- смеси хвойных и лиственных пород древесины (60 % ели + 40 % березы): температура процесса – 169–172 °С; время варки – 2,00–2,35 ч; количество медного купороса – 0,032 %.

Аналогично при получении целлюлозы высокого выхода (II) щелочную варку следует проводить:

- еловой древесины: время варки – 1,10–1,22 ч; температура процесса – 177–180 °С; количество соли – 0,037 % к навеске исходного сырья;
- березовой древесины: время варки – 0,88–0,92 ч; температура процесса – 175–176 °С; количество соли металла – 0,022 %;

- смеси хвойных и лиственных пород древесины (60 % ели + 40 % березы): время варки – 0,95–1,10 ч; температура процесса – 176–178 °С; количество соли металла – 0,042 %.

При получении полуцеллюлозы (III) щелочную варку растительного сырья нужно проводить при следующих условиях:

- еловой древесины: время варки – 0,35–0,45 ч; температура процесса – 183–185 °С; количество введенной соли к навеске исходного сырья – 0,017 %;
- березовой древесины: время варки – 0,3–0,35 ч; температура процесса – 180–182 °С; количество соли – 0,025 %;
- смеси хвойных и лиственных пород (60 % ели + 40 % березы): время варки – 0,33–0,37 ч; температура процесса – 182–183 °С; количество соли – 0,036 %.

## ВЫВОДЫ

Оптимизация процесса щелочной (сульфатной) варки зависит от химической природы металла.

На щелочную делигнификацию растительного сырья и выход целевого продукта оказывает влияние не только природа металла, введенного в виде соли, но и его количество.

Качественные показатели целевого продукта зависят от химической природы и количества используемого металла, температуры и времени варки.

Выход целевого продукта, его физико-механические показатели и процесс делигнификации при варке в присутствии соли металла зависят и от породы древесины.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Карпунин, И. И. Научно-технические основы ресурсосберегающих экологически состоятельных технологий переработки растительного целлюлозосодержащего сырья: автореф. дис. ... докт. техн. наук. – Минск, 2004. – 42 с.
2. Капуцкий, Ф. Н. Исследование влияния некоторых солей металлов переменной валентности при щелочной делигнификации древесины / Ф. Н. Капуцкий, И. И. Карпунин // Журнал прикладной химии. – 1980. – Т. 53, вып. 5. – С. 1135–1139.
3. Карпунин, И. И. Влияние солей металлов переменной валентности на щелочную варку растительного сырья и регенерацию щелока / И. И. Карпунин // Весці НАН Беларусі. Серыя хім. навук. – 2001. – № 4. – С. 111–116.
4. Карпунин, И. И. Особенности щелочной варки растительного сырья с участием солей переменных металлов / И. И. Карпунин // Весці НАН Беларусі. Серыя хім. навук. – 2002. – № 2. – С. 111–115.
5. Непенин, Ю. Н. Производство сульфатной целлюлозы. Технология целлюлозы / Ю. Н. Непенин. – М.: Лесн. пром., 1990. – Т. 2. – 599 с.

Поступила 28.03.2012