УДК 676.18: 519.2 doi: 10.20998/2079-0821.2018.35.02

І. М. ДЕЙКУН, Д. М. СКЛАДАННИЙ

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ОТРИМАННЯ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВІДХОДІВ СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА

Через дефіцит деревних ресурсів у світі існує проблема сировинного забезпечення целюлозно-паперових виробництв. Нині актуальним для варіння целюлози є використання відходів переробки сільськогосподарських та технічних культур. Однією з найпоширеніших сільськогосподарських культур, що вирощується на зерно, є кукурудза, за виробництвом якої Україна посідає п'яте місце у світі. Стебла кукурудзи є цінною целюлозовмісною сировиною, що може бути використана для виробництва волокнистих напівфабрикатів різного призначення.

Метою роботи є дослідження кількісних та якісних характеристик процесу варіння целюлози зі стебел кукурудзи з використанням у якості варильного розчину пероцтової кислоти різної концентрації. Для проведення досліджень використовували сухі подрібнені стебла кукурудзи без листя, які містили 41,6 % целюлози, 17,95 % лігніну, 12,1 % пентозанів, 3,52 % смол, жирів та восків, 23,7 % речовин, що екстрагуються 1 %-им розчином лугу, 11,8 % речовин, що екстрагуються водою та 7,9 % мінеральних речовин. Варіння целюлози проводили в лабораторних умовах розчинами пероцтової кислоти концентрацією 5,6; 7,7 і 9,8 % за температури 90 ºС та гідромодуля 7 : 1 протягом 2, 3 і 4 годин. Одержано волокнисті напівфабрикати з виходом 65,5-22,1 % від маси абсолютно сухої сировини, вмістом залишкового лігніну 17,7-3,2 %, та зольністю 5,3-3 %.

На основі плану повного факторного експерименту, розраховано адекватні регресійні залежності другого ступеня для якісних показників целюлози – виходу, вмісту залишкового лігніну та зольності від умов варіння. Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації із застосуванням функції бажаності Харрінгтона в детермінованих умовах дослідження, згідно якої оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація пероцтової кислоти у розчині – 9,2 %, тривалість варіння – 2 години 20 хвилин. Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації в умовах часткової невизначеності на основі принципу оптимальності Беллмана-Заде, оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація ПОК у варильному розчині – 9,1 % та тривалість варіння – 2 години.

Ключові слова: стебла кукурудзи, пероцтова кислота, целюлоза, рівняння регресії, багатокритеріальна оптимізація, функція бажаності Харрінгтона, функція приналежності.

И. М. ДЕЙКУН, Д. Н. СКЛАДАННЫЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ ОТХОДОВ СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

Из-за дефицита древесных ресурсов в мире существует проблема сырьевого обеспечения целлюлозно-бумажных производств. Актуальным для варки целлюлозы является использование отходов переработки сельскохозяйственных и технических культур. Одной из самых распространенных сельскохозяйственных культур, выращиваемых на зерно, является кукуруза, по производству которой Украина занимает пятое место в мире. Стебли кукурузы является ценным целлюлозосодержащим сырьем, которое может использоваться для производства волокнистых полуфабрикатов различного назначения.

Целью работы является исследование количественных и качественных характеристик процесса варки целлюлозы из стеблей кукурузы с использованием в качестве варочного раствора перуксусной кислоты различной концентрации. Для проведения исследований использовали сухие измельченные стебли кукурузы без листьев, содержащие 41,6 % целлюлозы, 17,95 % лигнина, 12,1 % пентозанов, 3,52 % смол, жиров и восков, 23,7 % веществ, экстрагируемых 1 % -ным раствором щелочи, 11, 8 % веществ, экстрагируемых водой и 7,9 % минеральных веществ. Варки целлюлозы проводили в лабораторных условиях растворами перуксусной кислоты концентрацией 5,6; 7,7 и 9,8 % при температуре 90 ºС и гидромодуле 7 : 1 в течение 2, 3 и 4 часов. Получены волокнистые полуфабрикаты с выходом 65,5-22,1 % от массы абсолютно сухого сырья, содержанием остаточного лигнина 17,7-3,2 %, и зольностью 5,3-3 %.

На основе плана полного факторного эксперимента, построены адекватные регрессионные зависимости второй степени для качественных показателей целлюлозы – выхода, содержания остаточного лигнина и зольности от условий варки. Решена задача многокритериальной оптимизации с применением функции желательности Харрингтона в детерминированных условиях исследования, согласно которой оптимальными условиями варки целлюлозы является концентрация перуксусной кислоты в растворе – 9,2 %, продолжительность варки – 2 часа 20 минут. Решена задача многокритериальной оптимизации в условиях частичной неопределенности на основе принципа оптимальности Беллмана-Заде, оптимальными условиями варки целлюлозы является концентрация ПОК в варочном растворе – 9,1 % и продолжительность варки – 2 часа.

Ключевые слова: стебли кукурузы, перуксусная кислота, целлюлоза, уравнение регрессии, многокритериальная оптимизация, функция желательности Харрингтона, функция принадлежности.

I. M. DEYKUN, D. M. SKLADANNYY

RESEARCH THE CELLULOSE PRODUCTION PROCESS FROM AGRICULTURAL WASTE

The problem of raw material supply of cellulose and paper production exists because of the shortage of wood resources. Nowadays the use of waste processing agricultural and technical plants is relevant for pulping. Corn, the production of which Ukraine is the fifth largest in the world, is one of the most common agricultural plants. Corn stalks are valuable cellulosic raw materials that can be used for the fibrous semi-finished products production for various purposes.

The purpose of the research is to study the quantitative and qualitative characteristics of the pulping process from corn stalks in the per-acetic acid solution with various concentrations. The dry ground corn stalks without leaves used for research. This raw material contains 41.6 % cellulose, 17.95 % lignin, 12.1 % pentosans, 3.52 % resins, fats and waxes, 23.7 % substances that extracted with a 1 % alkali solution, 11.8 % substances that extracted with water and 7.9 % minerals. Pulping was carried out in laboratory conditions during 2, 3 and 4 hours by per-acetic acid solution with concentration 5.6; 7.7 and 9.8 % at a temperature 90 ºC and a water ratio of 7 : 1. The fibrous semi-finished products were obtained with a yield of 65.5-22.1 % by weight of absolutely dry raw materials, a residual lignin content of 17.7-3.2 %, and an ash content of 5.3-3 %.

Adequate second-degree regression dependencies for qualitative indicators of cellulose – yield, residual lignin content, and ash content from pulping conditions – are built based on the full factorial experimental design. The tasks of multi-criteria optimization are solved using Harrington's desirability function in deterministic conditions and based on the Bellman-Zade optimality principle under partial uncertainty. Under determinism, the optimal pulping conditions are the concentration of per-acetic acid in the solution – 9.2 %, the duration of cooking – 2 hours and 20 minutes. Under partial uncertainty, the optimal conditions for pulping are the concentration of per-acetic acid in the solution – 9.1 % and the duration of cooking – 2 hours.

Keywords: corn stalks, acetic acid, cellulose, regression equation, multi-criteria optimization, Harrington's desirability function, membership function.

© І. М. Дейкун, Д. М. Складанний, 2018

Вступ. Останнім часом у світі посилюється дефіцит деревних ресурсів, що спричиняє серйозну проблему сировинного забезпечення виробництва целюлози та паперу. У той же час, доцільним вбачається використання новітніх екологічно безпечних способів виробництва волокнистих напівфабрикатів із недеревної рослинної сировини, яка щорічно відновлюється. Це питання знаходиться під пильною увагою, особливо в тих країнах, для яких відходи виробництва сільськогосподарських та технічних культур є практично єдиним джерелом сировини для одержання целюлози.

З врахуванням ситуації з недостатньою кількістю деревини для виробництва целюлози в Україні, раціональне використання целюлозовмісних відходів переробки сільськогосподарських та технічних культур у якості сировини є актуальною задачею. Однією з найпоширеніших культур, відходи якої являють собою волокнисту сировину, в нашій країні є кукурудза, за виробництвом якої Україна посідає п'яте місце у світі [1].

Аналіз стану питання. Як в Україні, так і в цілому у світі зростає кількість робіт, у яких пропонуються альтернативні джерела сировини для виробництва целюлози [2–5]. Найперспективнішими, перш за все за рахунок широкої доступності сировини, на нашу думку, є роботи, в яких пропонується використання у якості такої сировини стебел кукурудзи [5]. У цій роботі запропоновано термічну обробку стебел кукурудзи водно-етанольним розчином сульфіту і гідроксиду натрію з додаванням у якості каталізатора антрахінону. В результаті дослідження визначено оптимальний режим одержання органо-сольвентних волокнистих напівфабрикатів зі стебел кукурудзи, придатних для виробництва різних видів паперу. На нашу думку, ефективних результатів можна досягти, використавши для перероблення кукурудзи інші варильні розчини.

Мета роботи полягає у дослідженні кількісних та якісних характеристик процесу варіння целюлози зі стебел кукурудзи з використанням у якості варильного розчину пероцтової кислоти (ПОК) різної концентрації.

Методи дослідження. Для дослідження процесу одержання целюлози у якості відходів сільського господарства використовували сухі стебла кукурудзи, очищені від листя. Стебла подрібнювали на частки розміром 1,0…1,5 см. У результаті проведених аналізів встановлено, що стебла кукурудзи мають наступний хімічний склад: вміст целюлози (за методом Кюршнера [6]) – 41,6 %; лігніну (метод Класона в модифікації Комарова [6]) – 17,95 %; пентозанів (бромід-броматний метод [6]) – 12,1 %; смол, жирів і восків, екстрагованих спиртово-бензольною сумішшю[6] – 3,52 %; речовин, що екстрагуються 1 %-им розчином лугу[6] – 23,7 %; речовин, що екстрагуються гарячою водою[6] – 11,8 % і мінеральних речовин [6] – 7,9 %. Розчин пероцтової кислоти готували змішуванням льодяної оцтової кислоти з розчином пероксиду водню концентрацією 30 % у співвідношенні 70:30 об. % і витримували до досягнення заданої концентрації кислоти. Тривалість варіння становила 2, 3 і 4 години за температури 90 ºС та гідромодуля 7 : 1. Умови та результати експериментальних досліджень наведено у табл. 1.

Таблиця 1 – Умови та результати експериментів

Умови варіння		Якісні показники напівфабрикатів		
концентрація ПОК у розчині, %	тривалість, год	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
5,6	2	65,5	17,8	5,3
	3	62,0	16,2	5,0
	4	51,3	12,1	4,7
7,7	2	63,3	14,1	5,0
	3	60,1	12,9	4,7
	4	45,3	8,5	4,4
9,8	2	37,1	6,1	3,4
	3	32,1	4,9	3,1
	4	22,1	3,2	3,0

Первинний аналіз експериментальних результатів показує, що підвищення концентрації ПОК у варильному розчині до 9,8 % дає можливість одержати волокнистий напівфабрикат з найнижчим вмістом залишкового лігніну – 6,1–4,2 %. Однак, висока концентрація ПОК у розчині сприяє, окрім делігніфікації, проходженню процесу гідролізу полісахаридів, що призводить до зниження виходу волокнистого напівфабрикату до 37,1–22,1 %. Вміст золи також зменшився зі зростанням концентрації ПОК у варильному розчині та тривалості варіння.

Результати чисельного моделювання. Для подальшого дослідження процесу виробництва целюлозної маси з відходів сільського господарства, вирішено описати залежність між якісними показниками волокнистих напівфабрикатів та умовами їх варіння у вигляді математичних моделей. Враховуючи те, що для вимірювання якісних показників застосовувалися стандартні методики, є підстави стверджувати, що похибки визначення якісних показників розподіляються за нормальним законом. Тоді для математичного опису застосуємо експериментально-статистичний підхід з побудовою регресійних рівнянь другого ступеня [7]. З точки теорії планування експерименту наявні експериментальні дані являють собою план повного факторного експерименту 3^2. Для полегшення подальших розрахунків, умови варіння переведено у безрозмірну шкалу від –1 до 1. Одержані регресійні залежності набувають вигляду:

$$y_1 = 58,9 - 14,6x_1 - 7,87x_2 - \\ - 0,20x_1x_2 - 11,2x_1^2 - 3,97x_2^2 \quad (1)$$

$$y_2 = 12,7 - 5,15x_1 - 2,37x_2 + \\ + 0,70x_1x_2 - 1,62x_1^2 - 1,37x_2^2 \quad (2)$$

$$y_3 = 4,68 - 0,917x_1 - 0,267x_2 + \\ + 0,050x_1x_2 - 0,167x_1^2 - 0,033x_2^2 \quad (3)$$

де y_1, y_2, y_3 – якісні показники процесу виробництва – вихід продукту, вміст лігніну та зольність відповідно;

x_1, x_2 – безрозмірні змінні, які відповідають умовам варіння.

Відхилення значень, розрахованих за регресійними рівняннями від експериментальних не перевищує 7,3 %, отже одержані рівняння адекватно описують експериментальні дані.

Очевидно, що жоден з наведених якісних показників процесу не може комплексно охарактеризувати процес. Оцінювання процесу можливе лише враховуючи всі три його показники ефективності. Комплексне врахування цих показників можливе з врахуванням умов дослідження: детермінованих або часткової невизначеності. У детермінованих умовах чітко задаються найкращі та найгірші значення кожного з показників, а результат дослідження процесу буде являти собою розв'язок задачі багатокритеріальної оптимізації, яку планується вирішити із застосуванням функції бажаності Харрінгтона [8]. В умовах часткової невизначеності найкращі значення кожного з показників задаються описово, за допомогою лінгвістичних змінних, а результат дослідження процесу будемо шукати, базуючись на функціях приналежності. Найкраще компромісне рішення в такому випадку буде визначатися за принципом Беллмана-Заде [9].

Для побудови функцій бажаності встановимо та зведемо у табл. 2 найкращі та найгірші значення якісних показників.

Таблиця 2 – Найкращі та найгірші значення якісних показників

	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
найкращий	65,5	3,2	3,0
найгірший	22,1	17,8	5,3

Визначене за детермінованих умов компромісне рішення, яке відповідає оптимальним умовам проведення процесу, буде характеризуватися наступними показниками: концентрація ПОК 9,2 %, тривалість варіння 2 год 20 хв, значення узагальненої функції бажаності 0,577, що відповідає оцінці «задовільно» за шкалою бажаності. Характеристику цього рішення за окремими якісними показниками наведено у табл. 3.

Таблиця 3 – Компромісні умови процесу варіння за детермінованих умов

	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
Компромісне значення	46,2	8,87	3,87
Бажаність	0,498	0,618	0,624
Оцінка	задовільно	задовільно	задовільно

Для пошуку компромісного рішення в умовах часткової невизначеності врахуємо, що якісний показник виходу целюлози має бути якомога більшими, а інші показники – вміст лігніну та зольність – якомога меншими. Для математичної формалізації лінгвістичних виразів «якомога більше» та «якомога менше» скористаємося сигмоїдальними функціями приналежності виду:

$$\mu_i = \frac{1}{1+\exp\ -a_i\ \ y_i - b_i}, \ \ i = 1, 2, 3,$$

де y_1, y_2, y_3 описуються регресійними рівняннями (1)-(3);

a_i, b_i – параметри сигмоїдальних функцій, які визначені на основі даних табл. 2 та зведені в табл. 4.

Для розв'язання компромісної задачі, на основі побудованих функцій приналежності, використано принцип оптимальності Беллмана-Заде, який визначає необхідну та достатню умову оптимуму для ситуацій з нечіткими критеріями як таку, за якої найменша з функцій приналежності буде мати максимальне значення.

Таблиця 4 – Параметри сиглоїдальних функцій приналежності

Параметр	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
a_i	0,25	–0,9	–3,2
b_i	50	8,5	4

Для даної задачі ця умова математично формулюється як: $min\ \ \mu_i \ \ \rightarrow max,\ i = 1, 2, 3$. Керуючись таким принципом, знайдено наступне компромісне рішення: концентрація ПОК 9,1 %, тривалість варіння 2 год, характеристика цього рішення за окремими якісними показниками наведена у таблиці 5.

Таблиця 5 – Компромісні умови процесу варіння за умов часткової невизначеності

	вихід, %	вміст залишкового лігніну, %	зольність, %
Компромісне значення	48,0	9,06	4,05
Функція приналежності	0,376	0,376	0,464

Висновки. Таким чином, в результаті дослідження одержано волокнисті напівфабрикати зі стебел кукурудзи з виходом 65,5…22,1 % від маси абсолютно-сухої сировини, вмістом залишкового лігніну 17,7-3,2 %, та зольністю 5,3…3 %.

Розраховано адекватні регресійні залежності другого ступеня для якісних показників целюлози – виходу, вмісту лігніну та зольності від умов варіння.

Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації за детермінованих умов із застосуванням функції бажаності Харрінгтона дослідження, за яких оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація пероцтової кислоти у розчині – 9,2 %, тривалість варіння – 2 години 20 хвилин, а також за умов часткової невизначеності із застосуванням принципу опти-

мальності Беллмана-Заде, за яких оптимальними умовами варіння целюлози є концентрація ПОК у варильному розчині – 9,1 % та тривалість варіння – 2 години.

Різниця одержаних розв'язків компромісних задач за різних умов дослідження не значно перевищують похибку математичного описання процесу.

Список літератури

1. FAOSTAT. The Food and Agriculture Organization of the United Nation. – Режим доступу: http://www.fao.org/faostat/en/#data.
2. Мєняйло-Басиста І. О. Порівняльні властивості целюлози, одержаної з рослинної сировини / І. О. Мєняйло-Басиста // Вісник Хмельницького національного університету. Технічні науки. – № 6. – 2012. – С. 124 – 127.
3. Левданский В. А. Способ получения из льна целлюлозного продукта с высоким содержанием альфа-целлюлозы / В. А. Левданский, А. В. Левданский, Б. Н. Кузнецова // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. № 7. 2014. С. 63 – 70.
4. Будаева В. В. Новые сырьевые источники целлюлозы для технической химии / В. В. Будаева, Р. Ю. Митрофанов, В. Н. Золотухин, Г. В. Сакович // Вестник Казанского технологического университета. № 4. 2011. С. 205 – 211.
5. Барбаш В. А. Бумага из стеблей кукурузы / В. А. Барбаш, И. В. Трембус, Ю. М. Нагорная, В. М. Шевченко // Упаковка. 2012. № 2. С. 22 – 25.
6. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы/ А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. М.: Экология, 1991. 320 с.
7. Статюха Г. О. Вступ до планування оптимального експерименту / Г. О. Статюха, Д. М. Складанний, О. С. Бондаренко. К.: НТУУ «КПІ», 2011. 124 с.
8. Ахназарова С. Л. Методы оптимизации зксперимента в химической технологии / С. Л. Ахназарова, В. В. Кафаров. М.: Высшая школа, 1985. 327 с.
9 . Леоненков А. В. Нечеткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH / А. В. Леоненков. БХВ-Петербург, 2005. 736 с.

References (transliterated)

1. FAOSTAT. The Food and Agriculture Organization of the United Nation. Available at: http://www.fao.org/faostat/en/#data.
2. Mieniailo-Basysta, I. O. (2012). Porivnialni vlastyvosti tseliulozy, oderzhanoi z roslynnoi syrovyny [Comparative properties of cellulose obtained from plant raw materials].Visnyk Khmelnytskoho natsionalnoho universytetu. Tekhnichni nauky, 6, 124-127.
3. Levdanskyi, V. A., Levdanskyi, A. V., Kuznetsova, B. N. (2014). Sposob poluchenyia yz lna tselliuloznoho produkta s vysokym soderzhanyem alfa-tselliulozy [A method of producing a cellulose product with a high alpha-cellulose content from flax]. Journal of Siberian Federal University. Chemistry 1, 7, 63-70.
4. Budaeva V. V., Mitrofanov R. Yu., Zolotukhin V. N., Sakovich G. V (2011). Novye syr'evye istochniki tsellyulozy dlya tekhnicheskoy khimii [New raw cellulose sources for technical chemistry], Herald of Kazan Technological University, 4, 205–211
5. Barbash V. A., Trembus I. V., Nagornaya Yu. M, Shevchenko V. M. (2012) Bumaga iz stebley kukuruzy [Paper from corn stalks], Packaging, 2. 22-25
6. Obolenskaya A. V., El'nitskaya Z. P., Leonovich A. A. (1991) Laboratornye raboty po khimii drevesiny i tsellyulozy [Laboratory research on the chemistry of wood and cellulose], Ecology, 320.
7. Statyukha G.O. Skladannyy D. M., Bondarenko O. S. (2011) Vstup do planuvannya optymal'noho eksperymentu [Introduction to the planning of an optimal experiment], NTUU «KPI», 124.
8. Akhnazarova S. L. Kafarov V. V. (1985) Metody optimizatsii eksperimenta v khimicheskoy tekhnologii [Methods of optimization experiment in chemical technology], Vysshaya shkola, 327.
9. Leonenkpv, A. V. (2005) Nechetkoe modelirovanie v srede MATLAB i fuzzyTECH [Fuzzy modelling in the MATLAB and fuzzyTECH]. BVH-Peterburg, 736.

Надійшла (received) 29.10.2018

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Дейкун Ірина Михайлівна (Дейкун Ирина Михайловна, Irina Deykun) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доцент кафедри екології та технології рослинних полімерів; м. Київ, Україна; ORCID https://orcid.org/0000-0002-9051-5176, E-mail: ir.d2615@gmail.com

Складанний Денис Миколайович (Складанний Денис Николаевич, Denys Skladannyy) – кандидат технічних наук, доцент, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», доцент кафедри кібернетики хіміко-технологічних процесів; м. Київ, Україна; ORCID https://orcid.org/0000-0003-3624-5336, E-mail: skl_den@ukr.net