

УДК 631.572.004.8

О.В. Иогансон, С.Г. Ермаков, Ф.Х. Хакимова

Иогансон Ольга Владимировна родилась в 1978 г., окончила в 2000 г. Пермский государственный технический университет, аспирант кафедры технологии ЦБП ПГТУ. Имеет 4 печатные работы в области комплексного использования древесного сырья.



Ермаков Станислав Глебович родился в 1975 г., окончил в 1997 г. Пермский государственный технический университет, кандидат технических наук, доцент кафедры технологии ЦБП ПГТУ. Имеет более 30 печатных трудов в области комплексного использования древесного сырья.



Хакимова Фирдавес Харисовна родилась в 1938 г., окончила в 1965 г. Уральский лесотехнический институт, кандидат технических наук, профессор, зав. кафедрой технологии ЦБП Пермского государственного технического университета, заслуженный работник высшей школы РФ. Имеет 150 научных трудов в области теории и технологии целлюлозы.



**К ВОПРОСУ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ
ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ
ОКОРКИ ДРЕВЕСИНЫ**

Предложен эффективный вариант интенсификации процессов экстрагирования дубильных веществ и получения волокнистого полуфабриката из лубяной части отходов окорки древесины ели, отличающийся от разработанных ранее меньшими продолжительностью и энергозатратами.

Ключевые слова: отходы окорки, комплексная утилизация, экстракция, дубильный экстракт, горячий размол, лубяной волокнистый полуфабрикат, интенсификация, эффективность.

В настоящее время отходы окорки древесины используют в основном в качестве топлива, однако объем такого использования невелик. В ЦБП многотоннажные не утилизируемые отходы окорки древесины вывозят в отвалы, тогда как кора, особенно ее лубяной слой, содержит большое количество весьма ценных компонентов, служащих потенциальным источником получения важных для народного хозяйства продуктов. Кроме того, при хранении в отвалах отходы окорки представляют определенную пожарную

и экологическую опасность, так как происходит их частичное разложение и загрязнение окружающей среды.

Нами разработан оптимальный вариант комплексного использования отходов окорки древесины на целлюлозно-бумажных предприятиях [2], который включает разделение отходов окорки древесины на корково-древесную и лубяную части (с примесью небольшого количества древесины); использование корково-древесной части (влажность которой значительно ниже, чем лубяной) в качестве топлива; использование лубяной части для производства дубильных экстрактов и лубяного волокнистого полуфабриката (ЛВП) путем гидротермической обработки без применения химических реагентов (для производства оберточной бумаги и картона); использование образующегося при получении ЛВП гидролизата для выращивания кормовых дрожжей. Таким образом, вся физическая масса коры утилизируется.

Цель данной работы – интенсификация процессов экстракции дубильных веществ из твердой фазы и получения лубяного волокнистого полуфабриката.

Известно [9], что процесс выделения водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водной и сернокислотной обработках протекает по механизму последовательных сопряженных реакций первого порядка. Причем в начальной стадии преобладает физико-химический процесс экстрагирования таннидов, свободных сахаров и других водорастворимых веществ; при дальнейшей обработке протекают более энергоемкие химические превращения (гидролиз) с накоплением редуцирующих веществ и органических кислот.

Нами изучены кинетические зависимости изотермического процесса водной обработки лубяной части отходов окорки древесины при температуре 20, 40, 60, 80 и 95 °С в течение 0,5 ... 6,0 ч. При проведении обработки свыше 6 ч наблюдалось незначительное увеличение выхода водорастворимых веществ в экстракте, а содержание дубильных веществ (таннидов) иногда даже уменьшалось, вероятно, вследствие разрушения легкогидролизуемых таннидов под влиянием продолжительного действия температуры.

Экспериментальные данные водной экстракции лубяной части отходов окорки еловой древесины представлены на рис. 1. Среднеквадратичное отклонение показателя в каждой точке не превышает 2,5 % по отношению к средней (из 7-8 параллельных определений) величине.

Из полученных данных видно, что основное (80 ... 90 %) накопление в экстрактах дубильных и водорастворимых веществ происходит в первые 2...3 ч. В зависимости от температуры процесса максимальный выход таннидов колеблется от 2,8 до 6,3 % от абс. сухой массы луба, а количество извлекаемых общих водорастворимых веществ – от 7,5 до 23,8 % от абс. сухой массы луба.

Для удовлетворительного описания гетерогенных процессов, происходящих с древесным веществом, подходит дифференциальное уравнение первого порядка, предложенное Аррениусом [4]:

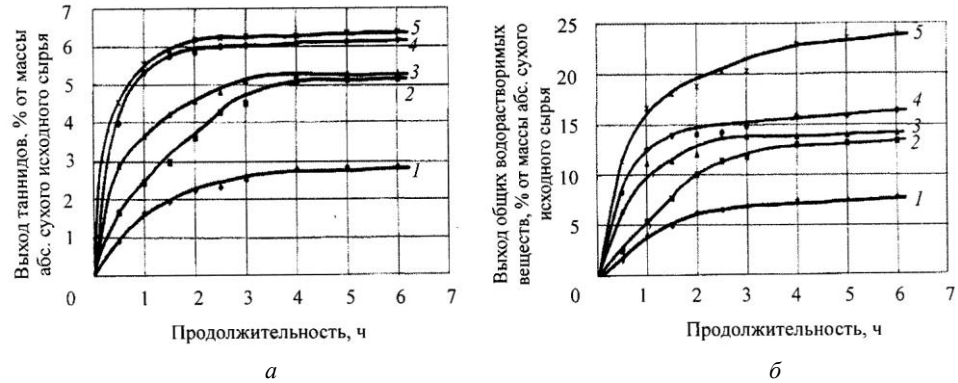


Рис. 1. Кинетика выделения танинов (а) и общих водорастворимых веществ (б) из лубяной части отходов окорки древесины в процессе водной обработки при различных температурах: 1 – 20 °С; 2 – 40; 3 – 60; 4 – 80; 5 – 95 °С

$$\frac{dx}{d\tau} = -kx, \quad (1)$$

где k – константа скорости реакции;
 x – выход древесного остатка, %.

Зависимость константы скорости реакции от температуры описывается законом Аррениуса:

$$k = z_0 \cdot \exp\left(\frac{-E}{RT}\right), \quad (2)$$

где z_0 – предэкспоненциальный множитель (число столкновений атомов в единицу времени), с^{-1} ;

E – энергия активации (энергия, необходимая для преодоления потенциального барьера отталкивания электронных оболочек атомов), Дж/моль;

R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К);

T – температура в зоне реакции, К.

По величине энергии активации можно определять область протекания процесса. Для кинетической области $E = 75\,000 \dots 135\,000$ Дж/моль, для переходной – $41\,900 \dots 75\,000$ Дж/моль, для диффузионной – $8\,380 \dots 17\,000$ Дж/моль.

Проинтегрировав уравнение (1), получим:

$$\ln \frac{100}{x} = k\tau - C, \quad (3)$$

где C – постоянная интегрирования.

Пользуясь интегральной формой (3) уравнения (1), можно определить константу скорости реакции как тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой в координатах

$$\ln\left(\frac{100}{100-G}\right) = f(\tau) \quad \text{и} \quad \ln\left(\frac{100}{100-ДВ}\right) = f(\tau),$$

где G и ДВ – соответственно содержание общих водорастворимых (сухих) веществ и таннидов в полученных водных экстрактах в момент времени τ , %.

Отношение $\frac{100}{100-G}$ или $\frac{100}{100-ДВ}$ можно охарактеризовать как величину,

обратную степени незавершенности изотермического процесса экстрагирования [8].

Произведенные расчеты указанных величин и полученные графики аппроксимирующих прямых в координатах $\ln\left(\frac{100}{100-G}\right) = f(\tau)$ позволяют оп-

ределить константы скорости процессов накопления в экстрактах сухих и дубильных веществ. Полученные кинетические кривые содержат два практически прямолинейных участка. Первый, сравнительно короткий участок ($\tau \leq 2,5$ ч), соответствует более быстрой стадии 1, где наблюдается наиболее интенсивный прирост выхода экстрагируемых веществ. На медленной стадии 2 ($\tau \geq 2,5$ ч) в экстрактах продолжается накопление водорастворимых веществ, причем при повышенных температурах значительное влияние в процесс накопления экстрактивных веществ, вероятно, вносит частичный гидролиз полисахаридов луба коры под каталитическим воздействием уксусной кислоты, образующейся при отщеплении ацетильных групп гемицеллюлоз. Обе стадии процесса экстрагирования взаимно перекрываются и осложнены конденсацией и полимеризации флоботаннидов, особенно при продолжительной обработке и повышенной температуре, что приводит к некоторому снижению содержания дубильных веществ [9].

На основании найденных констант скоростей при различных значениях температуры можно определить энергию активации процесса экстрагирования, а также предэкспоненциальный множитель z_0 в уравнении (2). Для этого необходимо представить опытные данные констант скоростей и температуры в логарифмической анаморфозе уравнения Аррениуса (2):

$$\ln k = \ln \left[z_0 \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \right].$$

В результате преобразований значение E/R можно определить как тангенс угла наклона аппроксимирующей прямой в координатах $-\ln k = f(1/T)$, а $-\ln z_0$ – как отрезок оси ординат, отсекаемый аппроксимирующей прямой.

Найденные опытные значения констант скоростей (k_1, k_2) для каждой стадии, а также рассчитанные значения энергии активации E процессов выделения водорастворимых веществ и таннидов приведены в табл. 1 и на рис. 2 ($a : 1 - y = 1916,0 x + 2,1307; 2 - y = 2100,0 x + 4,8965; b : 1 - y = 1610,4 x + 1,7011; 2 - y = 1923,4 x + 3,0658$).

Найденные сравнительно невысокие экспериментальные значения энергии активации свидетельствуют о преобладании диффузионного характера водного экстрагирования дубильных веществ из лубяной части отходов окорки древесины ели.

Таблица 1

Экспериментальные значения констант скоростей и энергии активации процессов накопления в экстракте водорастворимых веществ и таннидов

$t, ^\circ\text{C}$	T, K	$(1/T) \cdot 10^3$	Общие водорастворимые вещества				Танниды			
			Стадия 1		Стадия 2		Стадия 1		Стадия 2	
			k_1	$E, \text{Дж}$	k_2	$E, \text{Дж}$	k_1	$E, \text{Дж}$	k_2	$E, \text{Дж}$
20	293	3,4	0,6567		0,6833		1,6273		0,5556	
40	313	3,2	1,2450		1,2917		3,2127		0,8333	
60	333	3,0	1,3972	13379,10	0,9404	15983,45	2,6222	15921,96	1,6389	17451,00
80	353	2,8	2,3889		1,5912		7,4444		2,2369	
95	368	2,7	1,8472		3,6117		5,6111		2,0436	

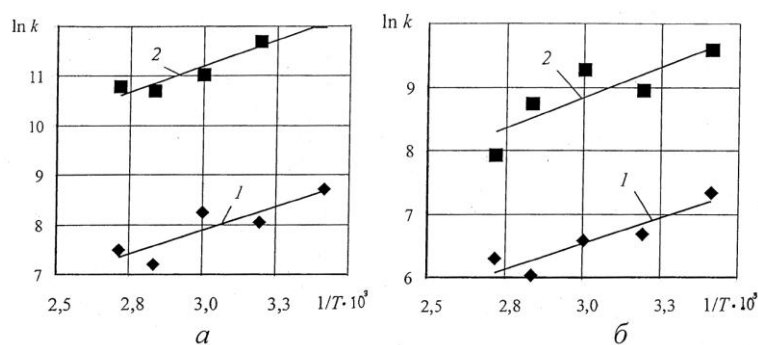


Рис. 2. Графическое представление зависимости $-\ln k = f(1/T)$ для таннидов (а) и общих водорастворимых (б) веществ на стадиях 1 (1) и 2 (2)

Следовательно, интенсивность протекания процесса водной экстракции будет зависеть во многом от диффузии экстрагента (воды) во внутреннюю структуру древесного вещества (луба), т.е. пропитки; скорости растворения дубильных и водорастворимых веществ; диффузии растворенных веществ на границе раздела фаз и др.

Таким образом, для интенсификации процесса водной экстракции отходов окорки древесины можно использовать следующее: увеличить интенсивность перемешивания гетерогенной системы, активной поверхности твердой фазы, температуры процесса, уменьшить геометрические размеры твердой фазы.

Указанные условия достаточно полно могут быть реализованы при совмещении процесса экстракции и диспергирования частиц луба в поле механических пульсаций. При этом происходит частичное разрушение стенок волокон в лубе и обеспечивается быстрый и легкий доступ к внутренней структуре волокон, а пульсация среды в значительной мере интенсифицирует протекание массообменных и диффузионных процессов.

В наших исследованиях в качестве аппарата для экстракции использован лабораторный дезинтегратор с лопастями ротора, обеспечивающими кавитационное, пульсационное, ударное воздействия на суспензию и гидродинамическое межслоевое трение.

Таблица 2

**Характеристика дубильных экстрактов из лубяной части
отходов сухой окорки древесины ели**

Способ экстрагирования	Массовая доля веществ в экстракте		Доброкачественность, %
	танинов	водорастворимых	
4-кратная водная экстракция (температура 90 °С, гидромодуль 7, продолжительность цикла 90 мин)	4,93 1,88	10,70 4,10	46,10
4-кратная водная экстракция в гидродинамическом аппарате (температура 90 °С, гидромодуль 8, продолжительность цикла 5 мин)	5,02 1,72	10,80 3,80	46,50

Примечание. В числителе приведены данные в процентах от абс. сухого сырья, в знаменателе – в граммах на литр.

В результате проведенных исследований с использованием статистических методов планирования эксперимента [7] получены математические модели процесса экстрагирования дубильных веществ в гидродинамическом аппарате, выявлены закономерности влияния различных факторов на результаты экстракции, рассчитан оптимальный режим экстракции [3, 5].

В табл. 2 представлены данные, характеризующие дубильные экстракты из лубяной части отходов сухой окорки древесины ели, полученные четырехкратной водной экстракцией: по разработанному ранее [2] оптимальному режиму для традиционного статического экстрактно-диффузионного метода; по предлагаемой нами методике, совмещающей экстракцию с диспергированием в гидродинамическом аппарате.

Как видно из данных табл. 2, предлагаемая методика позволяет получать экстракты с характеристиками не ниже, чем у экстрактов традиционного метода (выход дубильных веществ и доброкачественность примерно одинаковы). Однако предлагаемый способ существенно экономит время (продолжительность цикла экстракции всего 5 мин против 90 мин при традиционном способе) и электроэнергию (по предварительной оценке расход электроэнергии на производство дубильного экстракта в гидродинамическом аппарате в 2,5–3 раза ниже, чем при традиционном способе).

Предварительные исследования [2] по изучению химического состава компонентов отходов окорки древесины ели показали, что в лубе содержание целлюлозы и лигнина меньше, чем в древесине, однако легкогидролизуемых полисахаридов в лубе в 1,7 раза выше, чем в древесине. Луб отличается от древесины также более высоким содержанием в нем экстрактивных и пектиновых веществ, золы. Кроме этого, лубяные волокна и клетки луба связаны между собой не лигнином, а гемицеллюлозами и пектиновыми веществами. Поэтому частичное удаление их в процессе обработки водой при повышенной температуре позволяет легко распушить луб на отдельные

волокна, т. е. получить волокнистый полуфабрикат без применения химикатов [1]. Ранее разработанный и оптимизированный способ получения лубяного волокнистого полуфабриката (ЛВП) [2] отличается высокой температурой обработки (145 °С) и большой продолжительностью (3 ч).

С целью более эффективного использования одубины (остатка лубяной части после экстракции дубильных веществ) и для решения задачи усовершенствования способа получения ЛВП предложено лубяную часть отходов окорки древесины обрабатывать водой при температуре 90 °С в течение 20 мин (4 цикла по 5 мин) в гидродинамическом аппарате с целью извлечения ценного продукта – дубильных веществ; либо лубяную часть обрабатывать паром при температуре 90 ... 95 °С. В результате действия высокой температуры и диспергирования частично разрушаются или ослабляются связи между волокнами луба, полученная таким образом лубяная масса подвергается горячему размолу до лубяного волокнистого полуфабриката [6], который характеризуется сравнительно высокими выходом (около 63 %), средней длиной волокна и физико-механическими показателями.

В табл. 3 приведено изменение физико-механических показателей ЛВП в зависимости от степени помола.

Из представленных данных видно, что в процессе размолу развитие физико-механических показателей ЛВП происходит наиболее интенсивно до степени помола 40 ... 45 °ШР; при этих же степенях помола ЛВП обладает довольно хорошими характеристиками поведения на сеточном столе (обезвоживаемость, водоудержание, средняя длина волокна). Это говорит о целесообразности использования его в композиции бумаги и картона при степени помола 40 ... 45 °ШР.

Таблица 3

Зависимость физико-механических показателей ЛВП, полученного горячим размолем, от степени помола

Показатель	Значения показателя для степени помола, °ШР				
	16	24	33	40	60
Продолжительность размолу в ЦРА, мин	2	4	6	8	10
Обезвоживаемость, с	9	23	27	40	94
Разрывная длина, м	1000	2350	3200	4150	5300
Нулевая разрывная длина, м	1700	2800	3800	4750	5600
Соппротивление:					
изгибу на 90 °	81	97	162	146	140
продавливанию, кПа	40	60	78	80	144
раздиранию, мН	53	63	171	196	142
Водоудержание, %	230	245	253	278	296
Средневзвешенная длина волокна, мм	–	2,90	2,55	2,03	0,95
Силы связи между волокнами, Н/мм ²	0,20	0,26	0,32	0,35	0,53
Удельный объем субмикроскопических капилляров, см ³ /г	0,42	1,16	1,63	1,74	2,20

Сравнение полученного волокнистого полуфабриката с ЛВП от гидротермической обработки [2] и изучение химического состава этих образцов показало, что в ЛВП от горячего размола в большей степени сохраняются исходные легкогидролизуемые полисахариды по сравнению с ЛВП от гидротермической обработки, что благоприятно сказывается на его бумагообразующих свойствах. ЛВП от горячего размола обладает также более развитой структурой субмикроскопических капилляров по сравнению с ЛВП от гидротермической обработки, что говорит о лучшей реализации его основных бумагообразующих свойств.

Предлагаемый вариант получения ЛВП методом горячего размола обеспечивает высокий (60 ... 63 против 48 ... 50 % у ЛВП от гидротермической обработки) выход волокнистого полуфабриката, обладающего не худшими, а в некоторых случаях и лучшими, прочностными характеристиками при меньших затратах времени и электроэнергии.

Таким образом, предлагаемый вариант интенсификации процессов получения дубильного экстракта и лубяного волокнистого полуфабриката позволяет внести существенные изменения в технологию комплексной утилизации отходов окорки древесины с заменой металлоемких аппаратов-реакторов на компактные аппараты интенсивного массообмена. Следует отметить, что предлагаемые усовершенствования являются частью разработки новой эффективной технологии комплексного использования отходов окорки древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. А. с. 558996 СССР. Способ получения волокнистого полуфабриката / И.С. Гелес // Открытия. Изобретения. Промышленные образцы. Товарные знаки. – 1977. – № 19.
2. Ермаков С.Г. Разработка технологии комплексной утилизации отходов окорки древесины (часть 1 и 2) / С.Г. Ермаков, Ф.Х. Хакимова // Лесн. журн. – 2002. – № 5; 2003. – № 1. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Леконцева О.В. Интенсификация процесса экстрагирования дубильных веществ из отходов окорки древесины ели / О.В. Леконцева, С.Г. Ермаков // Молодежная наука Прикамья-2002: науч. конф. молодых ученых, 6-9 дек. 2002 г., Россия, Пермь. – С. 17–23.
4. Непенин Н.Н. Технология целлюлозы. Т. 1. Производство сульфитной целлюлозы / Н.Н. Непенин. – Изд. 2-е, перераб.; под ред. Ю.Н. Непенина. – М.: Лесн. пром-сть, 1976. – 624 с.
5. Пат. 2220206 RU, МКИ С 14 С 3/10, 3/12. Способ получения дубильного экстракта / Ермаков С.Г., Хакимова Ф.Х., Носкова О.А., Леконцева О.В. – № 2003108151/12; заяв. 24.03.2003; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 36. – 1 с.
6. Пат. 2220244 RU, МКИ D 21 В 1/04, 1/30, D 21 С 1/00, 1/02. Способ получения волокнистого полуфабриката. / Ермаков С.Г., Хакимова Ф.Х., Носкова О.А., Леконцева О.В. – № 2003108149/12; заяв. 24.03.2003; опубл. 27.12.2003, Бюл. № 36. – 1 с.

7. Пен Р.З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства: учеб. пособие / Р.З. Пен. – Красноярск: Изд-во КГУ, 1982. – 192 с.

8. Холькин Ю.И. Кинетический анализ реакции гидролиза гемицеллюлоз / Ю.И. Холькин, Е.В. Школьников, В.А. Елкин // Химия древесины. – 1989. – № 2. – С. 21–24

9. Школьников Е.В. Кинетика выделения водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водной и сернокислотной обработках / Е.В. Школьников, Г.Ф. Ананьева, Г.Н. Мальцева // Лесн. журн. – 1996. – № 1–2. – С. 186–194. – (Изв. высш. учеб. заведений).

Пермский государственный
технический университет

Поступила 7.04.04

O.V. Johanson, S.G. Ermakov, F.Kh. Khakimova

Efficiency Increase for Utilization of Debarking Wastes

The efficient variant for processes intensification of extracting tannin and producing fibrous semi-finished product from fiber part of spruce debarking wastes is offered being different from the one developed before in less duration and power inputs.
