

УДК 676.024.61

РАЗМОЛ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ КАК МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ ПРОЦЕСС. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© *В.Р. Пен**, *Ю.Д. Алашкевич*, *Р.З. Пен*, *С.И. Левченко*, *Т.В. Пен*

Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева, пр. им. газ. «Красноярский рабочий», 31, Красноярск, 660037 (Россия), e-mail: 2507@inbox.ru

Известно, что процесс размол волокнистых полуфабрикатов протекает в виде четырех последовательных стадий, сопровождающихся сложными процессами фибрилляции и гидратации подвергающихся механическому воздействию волокон. Развитие этих процессов во времени определяет динамику изменений целлюлозного волокна, приводящую, в конечном итоге, к формированию необходимых бумагообразующих свойств. В работе показано, что представление размол волокнистых полуфабрикатов как механохимического процесса позволяет сформулировать математическую модель динамики размол на основе принципов формальной кинетики. Последнее позволяет выделить стадии процесса размол в виде стандартного кинетического механизма последовательно протекающих реакций.

Соответствующая модель представлена в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений с постоянными коэффициентами, решение которой не представляет принципиальных трудностей. Так как экспериментально определяется не степень деструкции, а градус помола, предложено зависимость между этими величинами представить в виде степенного ряда с ограничением в виде линейного приближения. Однако вследствие большой размерности параметрическая идентификация модели имеет принципиальные трудности. В работе предложен способ редукции, позволяющий преодолеть проблему. Соответствующие параметры идентифицированы сопоставлением модели и массива экспериментальных данных. Представленный подход дает возможность получить адекватное замкнутое математическое описание динамики размол волокнистых полуфабрикатов.

Ключевые слова: размол, механохимия, динамика размол, кинетика химическая.

Введение

Термин «механохимия» впервые введен Оствальдом в «Книге по общей химии». В последней он рассматривал различные методы иницирования химических процессов [1]. Этот термин относится к процессам, в том числе и химическим реакциям, инициированным любого типа механической обработкой. Сложившиеся направления, которые условно можно разбить на исследование влияния предварительной механической

обработки на реакционную способность – механическую активацию, и изучение реакций, протекающих в условиях механической активации – механосинтез [2–4].

Размол – механохимический процесс, при котором волокна в водной среде подвергаются механическому и гидродинамическому воздействию. Цель размол – структурные изменения клеточной стенки волокна, посредством применения механической энергии и пластифицирующего воздействия водной среды. Один из главнейших эффектов процесса размол целлюлозы – «раскрытие» внутрен-

Пен Владимир Робертович – доктор химических наук, доцент, профессор кафедры автоматизации производственных процессов, e-mail: 2507@inbox.ru
Алашкевич Юрий Давыдович – доктор технических наук, профессор, академик РАО, профессор кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, e-mail: marchenkora@sibsau.ru

Пен Роберт Зусьевич – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры машин и аппаратов промышленных технологий, e-mail: robertpen@yandex.ru

Левченко Светлана Ивановна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химической технологии твердых ракетных топлив, нефтепродуктов и полимерных композиций, e-mail: levchenko167@inbo.ru

Пен Татьяна Владимировна – аспирант, e-mail: 2507@inbox.ru

* Автор, с которым следует вести переписку.

ней структуры волокон. Волокна целлюлозы сплющиваются и становятся более гибкими, что делает их более подходящими для построения межволоконных связей [5–21].

При размоле массы механические процессы вызывают измельчение волокон и обуславливают структуру бумаги, а коллоидно-физические явления, происходящие в результате взаимодействия воды и целлюлозы, – связь волокон в бумаге. Размол целлюлозных волокон можно условно разделить на четыре стадии [10].

Первая стадия – разрушение межволоконных связей внутри клеточной стенки и образование зон смещения структурных элементов в волокнах, в результате чего возникают микротрещины, в которые проникает вода, в дальнейшем вступающая во взаимодействие со свободными гидроксильными группами целлюлозного комплекса. Расклинивающее действие воды обуславливает более глубокое расщепление клеточной стенки при размоле, увеличивая гибкость и пластичность волокон.

Вторая стадия – частичное разрушение внешнего слоя S1 и вторичной стенки S2 и ее отслоение вместе с первичной стенкой P.

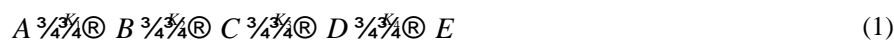
Третья стадия – набухание стенки S2 в области образовавшихся зон смещений. Этот процесс может начаться только после разрушения наружной оболочки слоя S1.

Четвертая стадия – частичное разрушение водородных связей между фибриллами стенки S2 (наружное фибриллирование), быстрое нарастание удельной внешней поверхности и оводнение волокон [5–24].

Таким образом, размол можно отнести к такому направлению механохимии, как механическая активация, результатом которой является подготовка поверхности целлюлозы к образованию межволоконных связей, приданию волокнам способности связываться между собой в прочный бумажный лист.

Математическая модель

Исходя из представления о размоле как о механохимическом процессе, динамику размола можно представить, по аналогии с формальной кинетикой, следующей кинетической схемой [25]:



которой соответствует выписанная ниже система дифференциальных уравнений, моделирующих динамику. Здесь A, B, C, D, E – степень превращения на соответствующей стадии процесса

$$\begin{aligned} \frac{dA}{dt} &= -K_1 A \\ \frac{dB}{dt} &= K_1 A - K_2 B \\ \frac{dC}{dt} &= K_2 B - K_3 C \\ \frac{dD}{dt} &= K_3 C - K_4 D \\ \frac{dE}{dt} &= K_4 D \end{aligned} \quad (2)$$

Начальные условия: $A(0)=1; B(0)=0; C(0)=0; D(0)=0; E(0)=0$.

Так как первые две стадии – это, по сути, процесс механического разрушения, то в первом приближении его можно представить как единую стадию. Соответственно, последующие процессы фибрилляции и гидратации составляют вторую стадию приближения. Тогда математическая модель первого приближения имеет вид



$$\begin{aligned}\frac{dA}{dt} &= -K_1 A \\ \frac{dB}{dt} &= K_1 A - K_2 B \\ \frac{dC}{dt} &= K_2 B\end{aligned}$$

Начальные условия: $A(0)=1$; $B(0)=0$; $C(0)=0$.

Решение этой системы известно [25] и имеет вид:

$$\begin{aligned}A &= A_0 \exp(-k_1 t) \\ B &= \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} (\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)) \\ C &= A_0 - \frac{k_2 A_0}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1 A_0}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t)\end{aligned}\quad (4)$$

В эксперименте, как правило, наблюдается зависимость степени помола, выраженная в градусах помола, от времени. Полагая, что градус помола S^0 есть непрерывная функция от степени превращения на каждой из стадий изменения волокна при размоле, можно представить эту функцию в виде разложения в степенной ряд в окрестностях нуля:

$$S^0 = S_0^0 + r_A A + r_B B + r_C C + R(A, B, C)\quad (5)$$

Здесь $R(A, B, C)$ – часть ряда, содержащая степени независимых переменных выше первой. В линейном приближении можно считать $R(A, B, C)=0$. Тогда

$$S^0 = S_0^0 + r_A A + r_B B + r_C C,\quad (6)$$

где A, B, C выражения (4) соответственно.

Так как простое механическое разрушение оболочек волокна не приводит к значительному росту степени помола [5–24], то в первом приближении вторым и третьим слагаемым в уравнении (6) можно пренебречь. Тогда:

$$S^0 = S_0^0 + r_C C.\quad (7)$$

И, соответственно:

$$S^0 = S_0^0 + A_0 - \frac{r_C k_2 A_0}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{r_C k_1 A_0}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t)$$

Так как r_C – константа, то произведение $r_C A_0$ – тоже константа. Соответственно, можно обозначить его A_1 и окончательное выражение будет иметь вид:

$$S^0 = S_0^0 + A_1 - \frac{k_2 A_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_1 t) + \frac{k_1 A_1}{k_2 - k_1} \exp(-k_2 t)\quad (8)$$

Результаты и обсуждение

В эксперименте использовалась обычная [15, 16] гарнитура. Число оборотов $N=1500$ об./мин. Зазор $L=0.1, 0.3, 0.5$ мм., концентрация массы $C=1, 2, 3\%$ соответственно. Выборочно результаты представлены на рисунках 1, 2. Точки – результат эксперимента, сплошные линии получены расчетным путем. Полностью параметры математических моделей для всех режимов приведены в таблицах 1, 2.

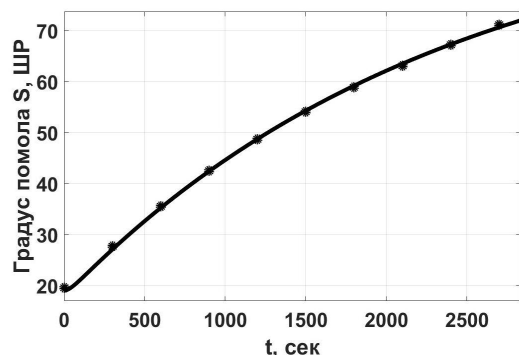


Рис. 1. Зависимость степени помола от времени.
L=0.1, C=1%

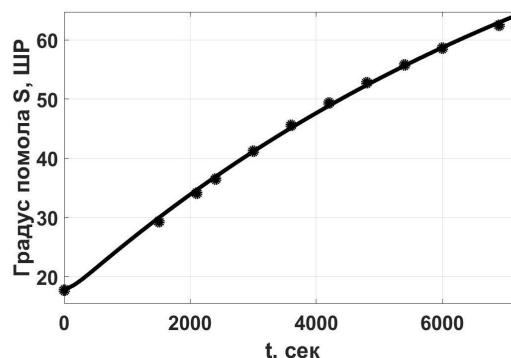


Рис. 2. Зависимость степени помола от времени.
L=0.5, C=3%

Таблица 1. Параметры модели

Концентрация, C, %	Зазор, L	S ₀	Параметры модели		
			A ₁	k ₁	k ₂
1	0.1	19	76.21	0.0275	0.0004247
	0.3	16	138.9	0.017	0.000144
	0.5	23	87.85	0.0164	0.0002266
2	0.1	20	78.37	0.0132	0.0002179
	0.3	18	137.4	0.0113	9.275e-05
	0.5	16	68.93	0.0172	0.000347
3	0.1	23	182.5	0.0104	8.393e-05
	0.3	18	103.1	0.012	0.0001368
	0.5	18	85.78	0.0076	0.0001096

Таблица 2. Оценка адекватности модели

Концентрация, C _m , %	Зазор, L	S ₀	Статистические критерии оценки адекватности модели			
			SSE	R-square	Adjusted R-square	RMSE
1	0.1	19	1.361	0.9995	0.9994	0.4124
	0.3	16	0.1647	0.9999	0.9999	0.1353
	0.5	23	0.5779	0.9998	0.9998	0.2873
2	0.1	20	4.352	0.9983	0.998	0.7885
	0.3	18	0.0859	1	1	0.1108
	0.5	16	9.452	0.9962	0.9956	1.255
3	0.1	23	11.28	0.9939	0.9926	1.502
	0.3	18	0.1965	0.9999	0.9999	0.1567
	0.5	18	1.778	0.999	0.9989	0.4444

Расчет параметров модели выполнялся в среде MATLAB в Curve Fitting Toolbox. Статистический анализ показывает адекватность полученных математических моделей динамики процесса размола волокнистых полуфабрикатов.

Выводы

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Представление размола как механохимического процесса позволяет подойти к моделированию его динамики на основе принципов формальной кинетики с получением замкнутого математического описания в виде системы обыкновенных дифференциальных уравнений.

2. Сопоставление аналитического решения для уравнений модели с экспериментом позволило определить весь набор «кинетических» параметров последней и показывает ее адекватность эксперименту.

Список литературы

1. Ostwald W. Lehrbuch der allgemeinen Chemie Bd. 2 Stöchiometrie. Leipzig, 1981. 1163 p.
2. Болдырев В.В. Фундаментальные основы механической активации, механосинтеза и механохимических технологий. Новосибирск, 2009. 343 с.
3. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М., 1971. 364 с.
4. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций // Успехи химии. 1971. Т. 40, вып. 11. С. 1935–1959.
5. Кряжев А.М. Физические и химические аспекты механохимической обработки целлюлозы - основа интенсификации технологических процессов // Сб. пленарных докл. 5-й междунар. конф. ПАП-ФОР-98. СПб., 1998. С. 189–198.
6. Осовская И.И., Байкова В.С., Полторацкий Г.М. Влияние размол на термодинамические свойства целлюлозы // Химия растительного сырья. 2015. №1. С. 175–180.
7. Иванов С.Н. Технология бумаги. 3 издание. М., 2006. 384 с.
8. Paulapuro H. Papermaking science and technology. Book 8. Papermaking: part 1. Stock preparation and wet end. Otaniemi, 2000. 461 p.
9. Batchelor W.J. Refining and the development of fibre properties // Nordic pulp & paper research journal. 1999. Vol. 14. N4. Pp. 285–286.
10. Технология целлюлозно-бумажного производства. Т. 2. Часть первая. Технология производства и обработки бумаги и картона. СПб., 2005. С. 36–37.
11. Калинин Н.Н. Исследование кинетики процессов взаимодействия волокнистых материалов с жидкими реагентами // Журн. прикл. химии. 1984. №11. С. 2538–2542.
12. Кряжев А.М., Шпаков Ф.В., Глазунов А.И. Исследование термодисперсионной обработки макулатурной массы в аппарате МХО // Целлюлоза. Бумага. Картон. 1998. №3-4. С. 22–23.
13. Антонова Н.И., Малиновская Г.К., Еремеева И.И., Себелева Г.В. Изменение удельной поверхности целлюлозных волокон при их дегидрации // Бумажная промышленность. 1987. №4. С. 8.
14. Гончаров В.Н., Легоцкий С.С. Размалывающее оборудование и подготовка бумажной массы. М., 1990. С. 6–7.
15. Алашкевич Ю.Д., Ушаков А.В., Кожухов В.А., Ковалев В.И. Современное состояние и перспективы совершенствования процесса размол волокнистых полуфабрикатов высокой концентрации (обзор) // Химия растительного сырья. 2020. №4. С. 315–329.
16. Алашкевич Ю.Д., Конохова В.В., Юртаева Л.В. Механизм обработки вторичного волокнистого материала хвойных пород древесины при комбинированном способе размол // Хвойные бореальные зоны. 2018. Т. 36. №5. С. 371–374.
17. Chen L.-h., He V.-h., Zhan H.-y., Lu Q.-h. Fujian linxueyuan xuebao // J. Fujian Coll. Forest. 2001. Vol. 21. N2. Pp. 116–119.
18. Аликин В.П. Физико-механические свойства природных волокон, изменение этих свойств в процессах размол и сушки. М., 1969. 140 с.
19. Иванов С.Н. Современная теория размол // Бумажная промышленность. 1967. №11. С. 11–13.
20. Nietanen S., Ebeling K. Fundamental aspects of beating process // Paper ja Puu. 1990. Vol. 72. N2. Pp. 156–169.
21. Konrad O., Czechowski J. The effect of refining intensity on the water retention value // Ann. Warsaw Agr. Univ. Forest and Wood Technol. 2006. N59. Pp. 132–136.
22. Легоцкий С.С., Лаптев Л.Н. Размол бумажной массы. М., 1981. 89 с.
23. Karlsson M., Malashenko A. Developments in paper making technology with special emphasis on fine paper // 86th Annual Meeting of PAPTAC (Pulp and Paper Technical Association of Canada). Montreal, 2000. Pp. 273–280.
24. Steenberg B. Review of the Effect of Mechanical Treatment of Fibres // Svensk Papperstidning. 1963. Vol. 66. N22. Pp. 933–939.
25. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики: пер. с англ. М., 1983. 522 с.

Поступила в редакцию 18 мая 2022 г.

После переработки 4 мая 2023 г.

Принята к публикации 10 мая 2023 г.

Для цитирования: Пен В.Р., Алашкевич Ю.Д., Пен Р.З., Левченко С.И., Пен Т.В. Размол волокнистых полуфабрикатов как механохимический процесс. Математическое моделирование // Химия растительного сырья. 2023. №4. С. 423–428. DOI: 10.14258/jcprm.20230411366.

Pen V.R.*, Alachkevich Y.D., Pen R.Z., Levchenko S.I., Pen T.V. GRINDING OF FIBROUS SEMI-FINISHED PRODUCTS AS A MECHANOCHEMICAL PROCESS. MATHEMATICAL MODELING

Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, pr. Krasnoyarsky Rabochoy, 31, Krasnoyarsk, 660037 (Russia), e-mail: 2507@inbox.ru

It is known that the process of grinding fibrous semi-finished products proceeds in the form of four successive stages, accompanied by complex processes of fibrillation and hydration of fibers subjected to mechanical action. The development of these processes over time determines the dynamics of changes in cellulose fiber, which ultimately leads to the formation of the necessary paper-forming properties. The paper shows that the representation of the grinding of fibrous semi-finished products as a mechanochemical process makes it possible to formulate a mathematical model of the grinding dynamics based on the principles of formal kinetics. The latter makes it possible to single out the stages of the milling process in the form of a standard kinetic mechanism of successively occurring reactions. The corresponding model is presented as a system of ordinary differential equations with constant coefficients, the solution of which presents no fundamental difficulties. Since it is not the degree of destruction that is determined experimentally, but the degree of grinding, it is proposed to present the relationship between these values as a power series with a limitation in the form of a linear approximation. However, due to the large dimension, the parametric identification of the model has fundamental difficulties. The paper proposes a reduction method that allows overcoming the problem. The corresponding parameters are identified by comparing the model and the array of experimental data. The presented approach makes it possible to obtain an adequate closed mathematical description of the dynamics of grinding fibrous semi-finished products.

Keywords: grinding, mechanochemistry, grinding dynamics, chemical kinetics.

References

- Ostwald W. *Lehrbuch der allgemeinen Chemie Bd. 2 Stöchiometrie*. Leipzig: Engelmann, 1981, 1163 p.
- Boldyrev V.V. *Fundamental'nyye osnovy mekhanicheskoy aktivatsii, mekhanosinteza i mekhanokhimicheskikh tekhnologii*. [Fundamentals of mechanical activation, mechanosynthesis and mechanochemical technologies]. Novosibirsk, 2009, 343 p. (in Russ.).
- Baramboym N.K. *Mekhanokhimiya vysokomolekulyarnykh soyedineniy*. [Mechanochemistry of high-molecular compounds]. Moscow, 1971, 364 p. (in Russ.).
- Butyagin P.Yu. *Uspekhi khimii*, 1971, vol. 40, no. 11, pp. 1935–1959. (in Russ.).
- Kryazhev A.M. *Sb. plenarnykh dokl. 5-y mezhdunar. konf. PAP-FOR-98*. [Sat. plenary reports 5th Int. conf. PAP-FOR-98]. St. Petersburg, 1998, pp. 189–198. (in Russ.).
- Osovskaya I.I., Baykova V.S., Poltoratskiy G.M. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2015, no. 1, pp. 175–180. (in Russ.).
- Ivanov S.N. *Tekhnologiya bumagi. 3 izdaniye*. [Paper technology. 3rd edition]. Moscow, 2006, 384 p. (in Russ.).
- Paulapuro H. *Papermaking science and technology. Book 8. Papermaking: part 1. Stock preparation and wet end*. Otaniemi, 2000. 461 p.
- Batchelor W.J. *Nordic pulp & paper research journal*, 1999, vol. 14, no. 4, pp. 285–286.
- Tekhnologiya tsellyulozno-bumazhnogo proizvodstva. T. 2. Chast' pervaya. Tekhnologiya proizvodstva i obrabotki bumagi i kartona*. [Pulp and paper production technology. Vol. 2. Part one. Technology of production and processing of paper and cardboard]. St. Petersburg, 2005, pp. 36–37. (in Russ.).
- Kalinin N.N. *Zhurn. prikl. Khimii*, 1984, no. 11, pp. 2538–2542. (in Russ.).
- Kryazhev A.M., Shpakov F.V., Glazunov A.I. *Tsellyuloza. Bumaga. Karton*, 1998, no. 3-4, pp. 22–23. (in Russ.).
- Antonova N.I., Malinovskaya G.K., Yeremeyeva I.I., Sebeleva G.V. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1987, no. 4, p. 8. (in Russ.).
- Goncharov B.H., Legotskiy C.C. *Razmalyvayushcheye oborudovaniye i podgotovka bumazhnoy massy*. [Grinding equipment and pulp preparation]. Moscow, 1990, pp. 6–7. (in Russ.).
- Alashkevich Yu.D., Ushakov A.V., Kozhukhov V.A., Kovalev V.I. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2020, no. 4, pp. 315–329. (in Russ.).
- Alashkevich Yu.D., Konyukhova V.V., Yurtayeva L.V. *Khvoynyye boreal'nyye zony*, 2018, vol. 36, no. 5, pp. 371–374. (in Russ.).
- Chen L.-h., He B.-h., Zhan H.-y., Lu Q.-h. *J. Fujian Coll. Forest*, 2001, vol. 21, no. 2, pp. 116–119.
- Alikin V.P. *Fiziko-mekhanicheskiye svoystva prirodnykh volokon, izmeneniye etikh svoystv v protsessakh razmola i sushki*. [Physico-mechanical properties of natural fibers, changes in these properties during grinding and drying processes]. Moscow, 1969, 140 p. (in Russ.).
- Ivanov S.N. *Bumazhnaya promyshlennost'*, 1967, no. 11, pp. 11–13.
- Hietanen S., Ebeling K. *Paper ja Puu*, 1990, vol. 72, no. 2, pp. 156–169.
- Konrad O., Czechowski J. *Ann. Warsaw Agr. Univ. Forest and Wood Technol.*, 2006, no. 59, pp. 132–136.
- Legotskiy S.S., Laptev L.N. *Razmol bumazhnoy massy*. [Pulp grinding]. Moscow, 1981, 89 p. (in Russ.).
- Karlsson M., Malashenko A. *86th Annual Meeting of PAPTAC (Pulp and Paper Technical Association of Canada)*. Montreal, 2000, pp. 273–280.
- Steenberg B. *Svensk Papperstidning*, 1963, vol. 66, no. 22, pp. 933–939.
- Eyring G., Lin S.G., Lin S.M. *Osnovy khimicheskoy kinetiki*. [Fundamentals of chemical kinetics]. Moscow, 1983, 522 p. (in Russ.).

Received May 18, 2022

Revised May 4, 2023

Accepted May 10, 2023

For citing: Pen V.R., Alachkevich Y.D., Pen R.Z., Levchenko S.I., Pen T.V. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2023, no. 4, pp. 423–428. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20230411366.

* Corresponding author.