

Дерево —

1/2019 обрабатывающая промышленность

ISSN 0011-9008

UNIVERSITY OF WEST HUNGARY

Университет Западной Венгрии
(г. Шопрон, Венгрия)



UNIVERSITY OF WEST HUNGARY

Университет Западной Венгрии



Университет Западной Венгрии - государственное высшее учебное заведение Венгрии, основанное в 1735 году в городе Шопрон на границе с Австрией.

Шопронский университет является пятым по количеству обучающихся студентов в стране. Его кампусы расположены в пяти исторических городах Западной Венгрии и предлагают современные знания почти для двадцати тысяч студентов, которые пользуются высоким уровнем образования и развитой инфраструктурой

Летняя школа открыта для молодых ученых (аспирантов и докторантов) из всех дисциплин и областей исследования климата, а также магистров, которые хотят развивать свои исследования в профессиональной деятельности и науке.

История

Предвестником Университета Западной Венгрии была «горная школа», основанная в 1735 году по указу императора Священной Римской империи Карла VI в Банска-Штьявнице (современная Словакия). На раннем этапе, лесное хозяйство, расположенное рядом с учебным заведением, было в его собственности. В 1760 году в список предметов, преподававшихся в горной школе были добавлены математики и химии, а само учебное заведение было повышено в статусе — стало Королевской горной академии.

После венгерской реформы школьного образования 1846 года учебное заведение стало называться «Академия горного и лесного хозяйства».

В 1918 году, в связи с созданием нового государства Чехословакии и занятием чехословацкими войска здания учебного заведения, горная академия была перенесена в Шопрон. В 1921 году студенты академии сыграли активную роль в приложениях боевых столкновениях в Шопроне и окрестностей, в результате которых австрийские полицейские были вынуждены покинуть город и регион; в результате, на прошедшем за тем референдуме, Шопрон стал частью Венгрии.

В 1934 году горная академия стала факультетом горного дела, металлургии и лесного хозяйства в недавно основанном в Будапеште Университете технологии и экономики.

В 1952 году факультет лесного хозяйства снова оказался в Шопроне, но после неудачной венгерской революции 1956 года, многие преподаватели и студенты ВУЗа эмигрировали на Запад. В 1962 году лесохозяйственный факультет был воссоздан в новом Лесохозяйственном и лесопромышленном университете Шопрона, который — после интеграции с несколькими небольшими местными колледжами — был переименован в Университет Западной Венгрии в 1996—2000 годах.

Факультеты

Университет Западной Венгрии делится на десять подразделений: Факультет лесного хозяйства, Факультет наук о дереве, Колледж геоинформатики, Факультет экономики и другие. В 2000 году в него были включены: Факультет педагогического образования (Дьёр), Педагогический факультет (Шопрон), Факультет сельского хозяйства и пищевой промышленности (Мошонмадьяровар). В 2008 году к ним был добавлен Колледж Сомбатхей, ставший новым кампусом университета. Сегодня в университете присутствуют также Факультет искусств, Факультет дизайна, музыки, образования и спорта и Факультет естественных наук.

Дерево — обработывающая промышленность

1/2019

ISSN 0011-9008

Учредитель: Редакция журнала
«Деревообрабатывающая промышленность»
Основан в апреле 1952 г.

Журнал включен в Перечень рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук по группе научных специальностей 05.21.00 – Технология, машины и оборудование лесозаготовок, лесного хозяйства, деревопереработки и химической переработки биомассы дерева.

Редакционная коллегия:



Главный редактор
Сафин Руслан Рушанович
д.т.н., профессор

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»



Зам. главного редактора
Разумов Евгений Юрьевич
д.т.н., профессор

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

Торопов Александр Степанович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Царев Евгений Михайлович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Черных Михаил Михайлович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический университет
им. Калашникова»



Зам. главного редактора
ответственный за
международную ред. коллегию
Štefan Barčík, Prof. ing., Ph.D.

Technical university in Zvolen,
Faculty of environmental and
manufacturing technology,
Slovakia

Сафин Рушан Гареевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский
технологический университет»

Баширов Владимир Николаевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский
технологический
университет»

Гаспарян Гарик Давидович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Братский государственный университет»

Григорьев Игорь Владиславович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Якутская государственная сельскохозяйственная
академия»

Мазуркин Петр Матвеевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Романов Евгений Михайлович, д.с.-х.н., профессор
ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический
университет»

Рыкунин Станислав Николаевич, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Мытищинский филиал МГТУ им. Баумана»

Семенов Юрий Павлович, д.т.н., профессор
ФГБОУ ВПО «Мытищинский филиал МГТУ им. Баумана»

Dr. prof. Vlado Goglia
University of Zagreb, Croatia

Dr. prof. Ruzica Beljo Lucic
University of Zagreb, Croatia

Dr. prof. Nencho Delijski
University of Forestry, Bulgaria

Dr. prof. Ladislav Dzurenda
Technical University, Slovakia

Dr. prof. Etele Csanady
University of West Hungary

Dr. prof. Alfred Teischinger
BOKU University of Natural Resources and Applied Life Sciences,
Austria

Marian Babiak, PhD, Dr.h.c.prof.RNDr.
Czech University of Life Sciences Prague,
Czech Republic

Адрес редакции:
117303, Москва, ул. Малая
Юшуньская, д. 1, корп. 1,

© «Редакция журнала
«Деревообрабатывающая
промышленность», 2018

journal_woodworking@mail.ru
www.dop1952.ru

Свидетельство о регистрации
СМИ в Роскомпечати № 014990
Формат бумаги 60x88/8
Тираж 720 экз.

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Физико-механические процессы в деревообработке

Каптелкин А.А., Владимирова Е.Г.

Оценка качества пиломатериалов с помощью имитационного моделирования в программе SolidWorks 3

Адамия А.М., Кохреидзе М.В., Суханкин С.А.

Сравнительный анализ влияния времени действия огня на огнестойкость стеновой панели из поризованного арболита содержащий полистирольный гравий 8

Белякова А.И., Рыкунин С.Н.

Рациональное использование для строительных конструкций пиломатериалов при оценке их качества по лучшей пласти 14

Алимов И.М., Магруппов Ф.А., Ильхамов Г.У.

Влияние фракционного состава древесных частиц на физико-механические свойства древесно-полимерных материалов на основе вторичных полиолефинов 18

Шайхутдинова А.Р., Илалова А.Ф., Поникаров С.И.

Термическое модифицирование высоковлажных оцилиндрованных бревен в среде насыщенного водяного пара с осциллирующей подсушкой 25

Галяветдинов Н.Р., Талипова Г.А., Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р.

Разработка древесно-наполненного композитного состава для 3D принтеров 33

Химическая технология древесины

Рыбин Б.М., Завражнова И.А., Рыбин Д.Б.

К вопросу химической безопасности изделий мебели 40

Земсков И.Г., Макаров А.А., Грачев А.Н., Варфоломеев М.А., Башикиров В.Н., Герке Л.Н.

Исследование быстрого пиролиза упаковки TetraPak. Термический анализ компонентов упаковки и оценка материального баланса процесса быстрого пиролиза TetraPak 49

Мухтарова А.Р., Галяветдинов Н.Р., Сафина А.В., Нуртдинов И.И.

Исследование паровой экстракции древесины ели 59

Зиатдинов Р.Р., Степанова Т.О., Зиатдинова Д.Ф., Сафин Р.Г., Ахметова Д.А.

Конвективная сушка измельченной древесины перед термохимическим процессом переработки древесных материалов 66

Шагеева А.И., Сафина А.В., Илалова Г.Ф., Порфирьева К.М.

Обзор последних разработок в каталитической конверсии целлюлозы 74

Зиатдинов Р.Р., Хабибуллина А.Р., Сафин Р.Г., Ахметова Д.А., Зиатдинова Д.Ф.

Термохимическая переработка древесных отходов в активированный уголь 84

Разумов Е.Ю., Губернаторов В.В., Сафин Р.Р., Валеев И.А.

Анализ качественных показателей сухого экстракта чаги, полученного водно-вакуумной экстракцией 93

Физико-механические процессы в деревообработке

УДК 674.093

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПИЛОМАТЕРИАЛОВ С ПОМОЩЬЮ ИМИТАЦИОННОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В ПРОГРАММЕ SOLIDWORKS

А.А. Каптелкин, Е.Г. Владимирова

Современные информационные технологии позволяют определить качество пиломатериалов путем имитационного моделирования в программе SolidWorks. Программа позволяет решить ряд задач, в том числе проведение анализа пороков, определение объема отходов и бездефектных участков. В данной статье описана методика моделирования пиломатериалов с пороками и раскрой их на заготовки, с последующим определением группы качества пиломатериалов и сорта заготовок.

Ключевые слова: пиломатериалы, имитация, моделирование, раскрой, оценка качества, SolidWorks.

Введение

Каждый вид пиломатериалов разделяется на сорта. Зависит такое разделение от наличия на поверхности либо в структуре изделий тех или иных пороков, негативно влияющих на прочностные характеристики, и внешний вид, снижающих качество материала, ограничивающих сферу его использования. Сучок – самый часто встречающийся основной сортообразующий первичный порок древесины. По сути, собой представляет заключенное глубоко в древесину ствола основание ветки. Сучки могут быть разные, их разделяют по таким критериям: форма разреза (круглые, овальные, продолговатые), место расположения (пластовые, кромочные, ребровые, торцовые, сшивные) [10]. Сучки того или иного вида по-разному влияют на технические и декоративные качества пиломатериалов – чем их меньше, тем выше сорт изделия. Здоровые круглые сросшиеся сучки на качество практически не влияют – в некоторых случаях их наличие даже помогает добиться определённых дизайнерских целей. Естественно, что загнившие/выпадающие сучки сильно снижают прочностные характеристики, поэтому пиломатериалы с их наличием относят к самым низшим сортам, которые недопустимо использовать для несущих конструкций.

До сих пор определение качества пиломатериалов определялось путем исследования их визуально или с помощью дорогостоящего сканирующего оборудования [2, 3].

Современные информационные технологии позволяют решить эту задачу путём имитационного моделирования в различных программах. В работах [1, 4] описан способ оценки качества и раскрой пиломатериалов в программе AutoCAD. Однако данный способ довольно трудоемкий. В связи с этим было проведено моделирование пиломатериалов в программе SolidWorks [11]. Программа позволяет решить комплекс задач, в том числе определение объема отходов и бездефектных участков.

В данной статье описана методика моделирования пиломатериалов с пороками и раскрой их на заготовки, с последующим определением группы качества пиломатериалов и сорта заготовок. Для рассмотрения выбраны березовые и сосновые пиломатериалы.

Материалы и методы

Моделирование проводилось на примере березовой доски с размерами 32x175x3000 мм (рис.1) и сосновой с размерами 32x175x3000 мм (рис.2), сфотографированных на фотоаппарат Canon 600D в Щелковском учебно-опытном лесхозе Мытищинского филиала МГТУ Н.Э. Баумана.

Далее необходимо выбрать на панели инструментов команду «прямоугольник по углам» и с использованием команды «автоматическое нанесение размеров» установить необходимую длину и ширину. Затем с использованием команды «вытянутая бобышка/основание» создать объемную модель нужной толщины. Нанесение сучков осуществляется с использованием команды «эллипс» или «окружность» на вкладке эскиз. Для нанесения сучков, выходящих на кромку, используется команда «неполный эллипс». Далее необходимо воспользоваться командой «вытянутый вырез» на вкладке

«элементы», заполнение сучков производится с использованием команды «бобышка/основание по сечениям». Заполнение сучка, выходящего на кромку производится с использованием команд «преобразование объекта» + «вытянутая бобышка/основание».



Рис. 1. Фотография березовой доски

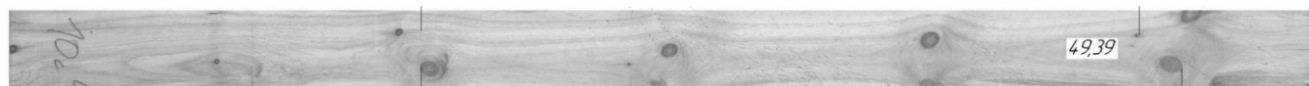


Рис. 2. Фотография сосновой доски

Для создания объемной модели пиломатериала необходимо создать новый файл (деталь), выбрать эскиз на вкладке эскиз (рис.3)

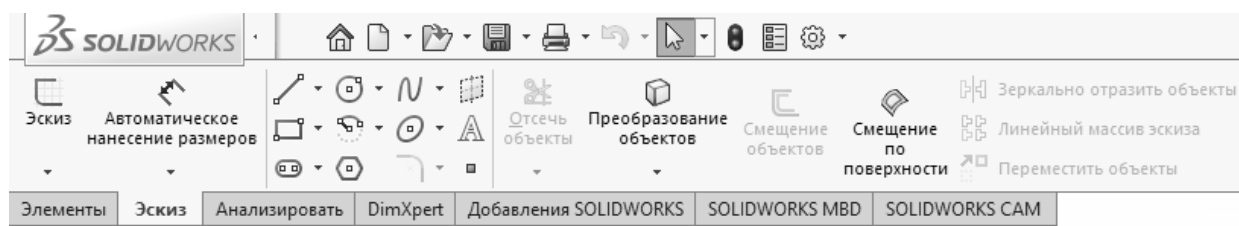


Рис. 3. Вкладка эскиз

При моделировании всех сучков с фотографий досок, по ГОСТ 2140-81 [5], получаем имитационную модель досок (рис.3, 4).

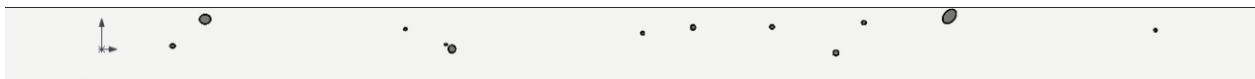


Рис. 3. Имитационная модель березовой доски



Рис. 4. Имитационная модель сосновой доски

Наибольший сучок на поверхности пиломатериала из древесины березы равен 28,92 мм. Сучки такого размера допускаются для пиломатериалов второй группы по ГОСТ 2695-83 [6]. Всего сучков на пласти доски 12 штук, из них не учитывается 10.

Наибольший сучок на поверхности пиломатериала из древесины сосны равен 59,48мм. Сучки такого размера допускаются для пиломатериалов третьей группы по ГОСТ 8486-86. Всего сучков на пласти доски 16 штук, из них не учитывается 6.

Программа позволяет также смоделировать раскрой пиломатериала на заготовки. Данные пиломатериалы предназначены для производства клеёного щита [7, 8]. Вследствие этого выбрано соответствующее ТУ предприятия ДОК «Пахра» [9]. Раскрой на заготовки в программе SolidWorks производится с помощью команд «прямоугольник по углам» на вкладке эскиз и «вытянутый вырез» на вкладке элементы. Согласно техническим условиям ламели под клеёный щит должны быть шириной от 38 до 45 мм. Выбрана ширина ламели 40 мм и длина заготовок 1500 мм. В результате получим 8 ламелей шириной 40 мм и две толщиной 0,6 мм из березовых пиломатериалов (рис.5) и 8 ламелей шириной 40 мм и длиной 1500 мм из сосновых пиломатериалов (рис.6). Ширина пропила составляет 3,6 мм. Раскрой на ламели производился поперечно-продольным способом. Из пиломатериала древесины сосны также получим 8 ламелей шириной 40 мм и две толщиной 0,6 мм и длиной 1500 мм.



Рис. 5. Имитация раскря пиломатериала из древесины сосны на заготовки

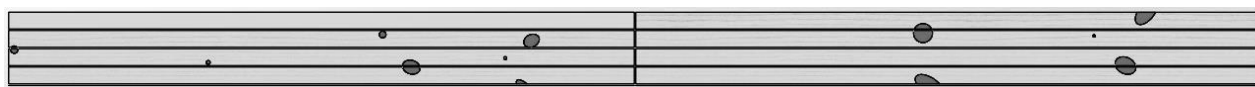


Рис. 6. Имитация раскря пиломатериала из древесины сосны на заготовки

Результаты

Рассортируем полученные ламели на группы качества. Нумерация ламелей сверху вниз слева направо в соответствии с расположением на рисунке (рис.4, 5). Распределение ламелей по группам качества представлено в таблице 1 .

Таблица 1 - Распределение ламелей по группам качества

Порода	Береза				Сосна			
№ ламели	Соответствие сорта ламели							
	0	A	B	C	0	A	B	C
1	+				+			
2		+						+
3		+						+
4				+				+
5	+							+
6			+					+
7		+						+
8			+					+

Далее смоделируем вырез пороков в пиломатериале из древесины березы (рис.7) и из древесины сосны (рис.8).

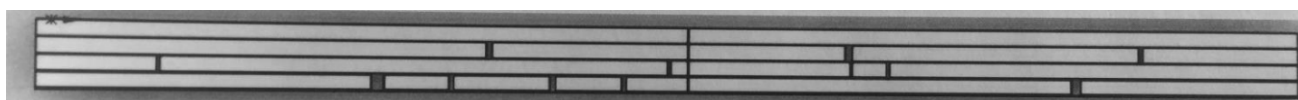


Рис. 7. Имитация выреза пороков в пиломатериале из древесины березы

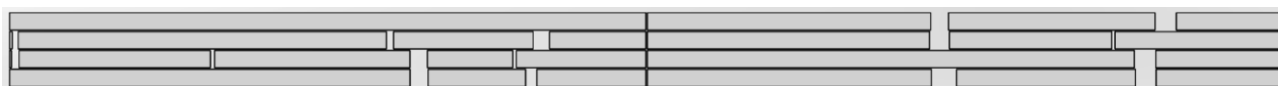


Рис. 8. Имитация выреза пороков в пиломатериале из древесины сосны

Результаты выреза пороков, общее количество дефектных и бездефектных участков приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Результаты выреза пороков, общее количество дефектных и бездефектных участков

Порода	Береза		Сосна	
№ порока	Габариты выреза порока, мм	Объем выреза порока, $V \text{ м}^3$	Габариты выреза порока, мм	Объем выреза порока, $V \text{ м}^3$
1	2	3	4	5
1	14,19x32x40	$1,8163 \cdot 10^{-5}$	14,10x32x40	$1,804 \cdot 10^{-5}$
2	7,1x32x40	$9,00 \cdot 10^{-5}$	18,23x32x40	$2,333 \cdot 10^{-5}$
3	8,63x32x40	$1,10464 \cdot 10^{-5}$	9,96x32x40	$1,274 \cdot 10^{-5}$
4	29,41x32x40	$3,76448 \cdot 10^{-5}$	16,72x32x40	$2,140 \cdot 10^{-5}$
5	11,07x32x40	$1,41696 \cdot 10^{-5}$	41,26x32x40	$5,281 \cdot 10^{-5}$
6	14,11x32x40	$1,80608 \cdot 10^{-5}$	42,60x32x40	$5,452 \cdot 10^{-5}$
7	11,6x32x40	$1,4848 \cdot 10^{-5}$	8,53x32x40	$1,091 \cdot 10^{-5}$
8	17,97x32x40	$2,30016 \cdot 10^{-5}$	26,44x32x40	$3,384 \cdot 10^{-5}$
9	9,67x32x40	$1,23776 \cdot 10^{-5}$	38,66x32x40	$4,948 \cdot 10^{-5}$
10	5,19x32x40	$6,6432 \cdot 10^{-5}$	41,86x32x40	$5,358 \cdot 10^{-5}$
11	8,3x32x40	$1,0624 \cdot 10^{-5}$	46,79x32x40	$5,989 \cdot 10^{-5}$
12	22,67x32x40	$2,90176 \cdot 10^{-5}$	59,48x32x40	$7,613 \cdot 10^{-5}$
13	—	—	7,64x32x40	$9,779 \cdot 10^{-5}$
14	—	—	50,68x32x40	$6,487 \cdot 10^{-5}$
15	—	—	48,79x32x40	$6,245 \cdot 10^{-5}$
16	—	—	50,06x32x40	$6,407 \cdot 10^{-5}$
Минимальный размер порока, мм		7,1x32x40	7,64x32x40	
Максимальный размер порока, мм		29,42x32x40	59,48x32x40	
Суммарный объем пороков, $V \text{ м}^3$		$19,5452 \cdot 10^{-5}$	$81,345 \cdot 10^{-5}$	
Суммарный объем бездефектных участков, м^3		0,016605	0,015986	
Объем доски, $V \text{ м}^3$		0,0168	0,0168	

Заключение

В результате проведенного моделирования пиломатериалов в программе SolidWorks имеется возможность проанализировать пороки на пласти доски и выбрать оптимальный способ раскроя, получить объемный выход заготовок и отходов при раскрое пиломатериалов. Также в дальнейшем провести моделирование других пороков древесины. Имитационное моделирование в программе SolidWorks будет полезно как в производственных целях (имитация работы сканирующего оборудования для оценки качества пиломатериалов), так и в учебных целях, при изучении оценки качества и раскроя пиломатериалов на заготовки.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 37.8809.2017/8.9.

Литература

1. Владимирова Е.Г. Методика эксперимента по поперечному раскрою березовых пиломатериалов на заготовки из термически модифицированной древесины / Технология и оборудование для переработки древесины // Науч. тр. – Вып. 353. – М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2011. – С. 43-49.
2. Владимирова Е.Г. Сортирование пиломатериалов / С. Н. Рыкунин, В. Е. Пятков, Е.Г. Владимирова / Учебное пособие 1-е изд. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2011. – 28 с.
3. Владимирова Е.Г. Сортирование пиломатериалов на группы качества / С. Н. Рыкунин, Е.Г. Владимирова / Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник № 3 (86). – М.: 2012, С. 89-92.
4. Владимирова Е.Г., Результаты эксперимента по раскрою березовых пиломатериалов на заготовки / Е.Г. Владимирова, С.Н. Рыкунин // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник № 4 (87). – М.: 2012, С. 77-80.
5. ГОСТ 2140-81 Видимые пороки древесины. Классификация, термины и определения, способы

измерения / Москва, Стандартинформ, 2006. – 121 с.

6. ГОСТ 8486-86 Пиломатериалы хвойных пород. Технические условия / Москва, Стандартинформ, 2007. – 8 с.

7. Каптелкин А.А., Технология производства берёзовых пиломатериалов с обзолом для одностороннего мебельного щита / Каптелкин А.А., Куликова Н.В., Рыкунин С.Н. // Деревообрабатывающая промышленность, 2017. – №4. – С. 21 – 27.

8. Каптелкин А.А., Технология производства ламелей для клееного щита из берёзовых пиломатериалов с обзолом / Каптелкин А.А., Рыкунин С.Н. // Деревообрабатывающая промышленность, 2018. – №3. – С. 8 – 11.

9. Техническое условие предприятия ДОК «Пахра» [Электронный ресурс]. URL: http://dok-pahra.ru/tu.php#tu_dub (Дата обращения: 14.11.2018).

10. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения. Учебник для лесотехнических вузов. — 4-е изд. — М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005. — 340 с.

11. Учебное пособие. — Dassault Systèmes SolidWorks Corporation, 1995—2010. — 156 с. (Серия Engineering Design and Technology).

© Каптелкин А.А. - аспирант кафедры древесиноведения и технологии деревообработки ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Мытищинский филиал» (МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)), e-mail: kaptelkin94@mail.ru; Владимирова Е.Г. - канд. техн. наук, доцент кафедры древесиноведения и технологии деревообработки, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), e-mail: egvl@mail.ru.

UDC 674.093

EVALUATION OF THE QUALITY OF SAWN TIMBER BY MEANS OF SIMULATION IN THE SOLIDWORKS PROGRAM

A.A. Kaptelkin, E.G. Vladimirova

Modern information technology allows to determine the timber quality by simulation in the SolidWorks software. The program allows to solve a number of problems, including the analysis of defects, determination of the volume of waste and defect-free areas. This article describes a method of modeling timber with defects and sawing them into blanks, followed by the definition of the quality group of timber and variety of blanks.

Key words: timber, imitation, modeling, cutting, quality assessment, SolidWorks.

References

1. Vladimirova E.G. Metodika experimenta po poperechnomu raskroyu berezovyh pilomaterialov na zagotovki iz termicheski modificirovannoj drevesiny / Tekhnologiya i oborudovanie dlya pererabotki drevesiny // Nauch. tr. – Vyp. 353. – М.: ФГБОУ ВПО МГУЛ, 2011. – С. 43-49.

2. Vladimirova E.G. Sortirovanie pilomaterialov / S. N. Rykunin, V. E. Pyatkov, E.G. Vladimirova / Uchebnoe posobie 1-e izd. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2011. – 28 с.

3. Vladimirova E.G. Sortirovanie pilomaterialov na gruppy kachestva / S. N. Rykunin, E.G. Vladimirova / Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa - Lesnoj vestnik № 3 (86). – М.: 2012, S. 89-92.

4. Vladimirova E.G., Rezul'taty experimenta po raskroyu berezovyh pilomaterialov na zagotovki / E.G. Vladimirova, S.N. Rykunin // Vestnik Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa - Lesnoj vestnik № 4 (87). – М.: 2012, S. 77-80.

5. ГОСТ 2140-81 Видимые пороки древесины. Классификация, термины и определения, способы измерения / Москва, Стандартинформ, 2006. – 121 с.

6. ГОСТ 8486-86 Пиломатериалы хвойных пород. Технические условия / Москва, Стандартинформ, 2007. – 8 с.

7. Kaptelkin A.A., Tekhnologiya proizvodstva beryozovyh pilomaterialov s obzolom dlya odnostoronnego mebel'nogo shchita / Kaptelkin A.A., Kulikova N.V., Rykunin S.N. // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost', 2017. – №4. – С. 21 – 27.

8. Kaptelkin A.A., Tekhnologiya proizvodstva lamelej dlya kleenogo shchita iz berezovyh pilomaterialov s obzolom / Kaptelkin A.A., Rykunin S.N. // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost', 2018. – №3. – С. 8 – 11.

9. Tekhnicheskoe uslovie predpriyatiya DOK «Pahra» [Elektronnyj resurs]. URL: http://dok-pahra.ru/tu.php#tu_dub (Data obrashcheniya: 14.11.2018).

10. Ugolev B.N. Drevesinovedenie s osnovami lesnogo tovarovedeniya. Uchebnik dlya lesotekhnicheskikh vuzov. — 4-e izd. — M.: GOU VPO MGUL, 2005. — 340 s.

11. Uchebnoe posobie. — Dassault Systèmes SolidWorks Corporation, 1995—2010. — 156 s. (Seriya Engineering Design and Technology).

© **Kapitelkin A.A.** - postgraduate student of the Department «Wood science and woodworking technologies», Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Moscow State Technical University named after N. E. Bauman (National Research University), Mytishchi branch» (MSTU named after N. E. Bauman (Mytishchi branch)), e-mail: kapitelkin94@mail.ru; **Vladimirova E.G.** -PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department «Wood Science and Woodworking Technologies», MSTU named after N.E. Bauman (Mytishchibranch), e-mail:egvl@mail.ru.

УДК 674.816.2

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ ДЕЙСТВИЯ ОГНЯ НА ОГНЕСТОЙКОСТЬ СТЕНОВОЙ ПАНЕЛИ ИЗ ПОРИЗОВАННОГО АРБОЛИТА СОДЕРЖАЩИЙ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЙ ГРАВИЙ

А. М. Адамия, М. В. Кохреидзе, С. А. Суханкин

Статья посвящена исследованию огнестойкости фрагментов стеновых панелей, изготовленных из поризованного арболита на древесной дроблѐнке и содержащего вспученный полистирольный гравий. Для улучшения крупнопористой структуры арболита и его физико - механических свойств в составе бетона объѐм древесной дроблѐнки частично (до 35%) был заменѐн вспученным полистирольным гравием, размером в соответствии с крупностью пор. Подобран состав арболита марки М25 (В2) и из него изготовлена по поточно - агрегатной технологии стеновая панель в соответствии с ГОСТ 19222-84. Опытные образцы представляли две половины одной стеновой панели размером 2580x1180x300 мм. Предел огнестойкости (в час) фрагментов панелей стен во время непрерывного нагрева и по «стандартному» температурному режиму установлен только по двум признакам стандарта СЭВ 1000-2016: по потере теплоизолирующей и потере огнепреграждающей способностей. В статье представлены схемы расположения термопар по сечению образцов стеновых панелей и их опирания на испытательной установке; кривые прогрева фрагментов стеновых панелей в течение 2,5 часов и 3 часов 45 мин; схемы разрушения фрагментов стеновых панелей после огневого воздействия; Изучены влияния времени действия огня на огнестойкость стеновой панели. На основании приведѐнного исследования можно сделать заключение, что при воздействии огня по режиму «стандартного пожара» в течение 2 ч 30 мин и 3 ч 45 мин на образцы фрагментов стеновых панелей из поризованного арболита, содержащего вспученный полистирольный гравий, ни одно из двух предельных состояний (п. 6.2 и п. 6.3 СТ СЭВ 1000-2016) достигнуто не было.

Ключевые слова: стеновая панель, огнестойкость, поризованный арболит, полистирольный гравий.

Введение

Для строительства домов усадебного типа в сельской местности разработана серия проектов одно и двухэтажных зданий с огнестойкими несущими стенами из поризованного арболита на древесном заполнителе [1]. Проведѐнные испытания на огнестойкость панелей стен из данного материала показали, что предел их огнестойкости по потере несущей способности, огнепреграждающей способности и потере теплоизолирующей способности составляет не менее 2,5 часа [2]. В дальнейшем исследовании данного вида арболита с целью улучшения структуры и физико-механических свойств в составе смеси объѐм древесной дроблѐнки частично (до 35%) заменили лѐгким менее водопоглощающим материалом - полистирольным гравием (марки ПСБ-25), размером, соответствующим крупности пор бетона. Такая частичная замена дроблѐнки полистирольным гравием позволила при сохранении прочности на сжатие уменьшить влажность, снизить среднюю плотность и увеличить термическое сопротивление изделий [3,4].

Материалы

Внутренний слой образцов толщиной 235 мм изготовлен из поризованного арболита, содержащего вспученный полистирольный гравий, прочностью на сжатие 3,4 МПа, средней плотностью в сухом состоянии 600 кг/м³.

[illegible]

Рис. 1. Схемы расположения термопар по сечению образцов стеновых панелей из ПАП и их опирания на испытательной установке: а) 1, 2 – печные термопары; 12, 13 – на необогреваемой поверхности; 4 – защитный бетонный слой на необогреваемой поверхности; 15 – внутренний слой плиты из арболита с добавлением вспученного полистирола; 16 – защитный бетонный слой обогреваемой поверхности. б) 17 – зона опирания плиты на установку; 18 – рабочий проём печи; 19 – граница обогреваемой поверхности плиты

Для приготовления ПАП применялись следующие материалы:

- древесная дроблёнка размером фракций до 20мм;
- цемент быстротвердеющий (БТЦ) марки М500;
- полистирол марки ПСБ-25, средняя насыпная плотность 28,0 кг/м³, размер фракции 0... 10 мм;
- стекло натриевое жидкое; хлорид кальция; смола древесная омыленная (СДО); вода.

Экспериментальная часть

Арболитовую смесь готовили в соответствии с требованиями СН549-82 и [6, 7]. Изделия формировались в горизонтальном положении по поточно-агрегатной технологии [8]. Отформованные конструкции предварительно выдерживали в помещении цеха при температуре +20°C в течение 4 ч, после чего их подвергали тепловой обработке в ямных камерах по следующему режиму:

- подъём температуры до 55°C в течение 3 ч;
- выдержка при температуре 55°C в течение 10 ч;
- снижение температуры в камере с 55°C до 20°C в течение 3 ч.

Затем плиты выгружали из камеры, располубливали и выдерживали в цехе до момента исследований на огнестойкость в нормальных температурно-влажностных условиях. Прочность бетона ПАП и защитного слоя панели на сжатие определяли в соответствии с ГОСТ10180-2012 [9].

Для предотвращения возможности взрывообразного разрушения защитного бетонного слоя образцы панелей высушивали в специальной камере в течение 5 суток при температуре воздуха в камере +65°C [10]. В процессе огневого воздействия температуру нагрева бетона по сечению конструкции контролировали по показаниям термопар, которые регистрировали электронным самопишущим потенциометром типа ЭПП-09-М [11].

Для установки термопар в образцах применяли специальные каркасы из проволоки диаметром 3 мм. В процессе бетонирования эти каркасы с закреплёнными на них термопарами устанавливали на дно металлической опалубки и фиксировали. Схема расстановки термопар на каркасе и в образцах приведена на рисунке 1. В процессе испытаний опытные образцы обогревались с одной стороны на специальной установке (рис. 2) в соответствии с требованиями стандарта СЭВ 1000-2016 [5]. Боковые поверхности образцов были изолированы от воздействия высоких температур минераловатными плитами. Схема опирания опытных образцов над огневой камерой установки показана на рисунке 1. Температурный режим в камере печи выдерживался по «стандартной» кривой в соответствии с руководством по испытанию строительных конструкций на огнестойкость [11].

Предел огнестойкости (в час.) фрагментов стеновых панелей из ПАП во время непрерывного нагрева их по «стандартному» режиму устанавливали только по двум признакам, изложенным в стандарте СЭВ1000-2016 [5], а именно:

- потере теплоизолирующей способности образца (п.6.2. стандарта);
- потере огнеограждающей способности образца (п.6.3. стандарта).

Контроль за температурой в печи осуществлялся с помощью 2-х печных хромель-алюмелевых термопар, горячие спаи которых находились на расстоянии 100 мм от обогреваемой поверхности образца. Регистрация показаний печных термопар производилась на ленте электронного самопишущего потенциометра типа ЭПП-09-М. Кривые изменения температуры в огневой камере печи в процессе испытаний приведены на рисунках 2 и 3.

Номера кривых, представленных на рисунке 4 соответствуют точкам, в которых размещались датчики измерения температуры и для которых были получены эмпирические зависимости. Средняя ошибка отклонений представленных зависимостей от экспериментальных данных не превышает 10-20°C.

После остывания образцов через 2-е суток были сделаны замеры сохранившихся слоёв арболита и зон обугливания (рис.4,5).

Надо отметить, что в процессе огневого воздействия в образце происходило выплавление полистирола из объёма арболита в зоне нагрева с образованием пустот, макро- и микропор. Как показали замеры, средняя толщина обугленного слоя арболита со стороны обогреваемой поверхности у образца №1 через 2,5ч воздействия огня составила 13,5 см (скорость обугливания 3,6 см/ч), а у образца №2 через 3,75ч от начала опыта составила 9,5 см (скорость составила 9,5 см/ч) (рис. 5). По показателям термопар, расположенных на не обогреваемых поверхностях (рис. 1, 2 и 3), на протяжении всего нагрева температура не поднималась выше 30°C.

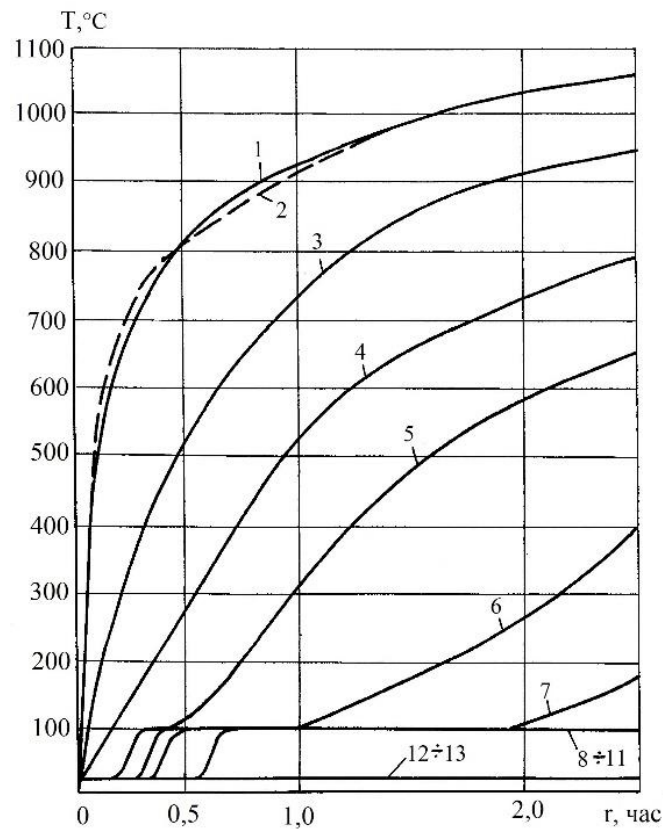


Рис. 2. Кривые прогрева фрагмента стеновой панели из ПАП в течение 2,5 часа: 1 – кривая стандартного температурного режима пожара; 2 – температурный режим в огневой камере печи; 3÷13 – показания термопар, расположенных в толще образца (схема расстановки термопар показана на рис. 1)

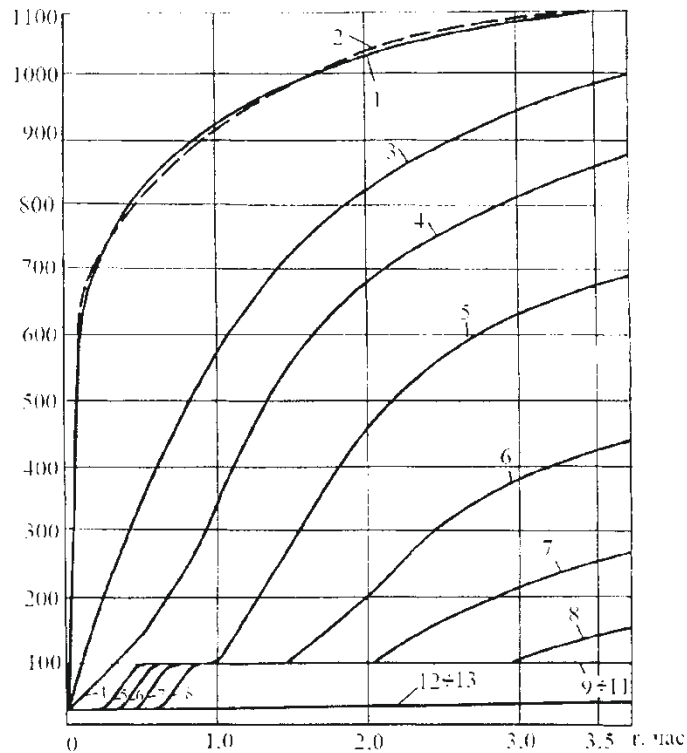


Рис. 3. Кривые прогрева фрагмента стеновой панели из ПАП в течение 3 ч 45 мин: 1 – кривая стандартного температурного режима пожара; 2 – температурный режим в огневой камере печи; 3-ИЗ – показания термопар, расположенных в толще образца (схема расстановки термопар показана на рисунке 1)

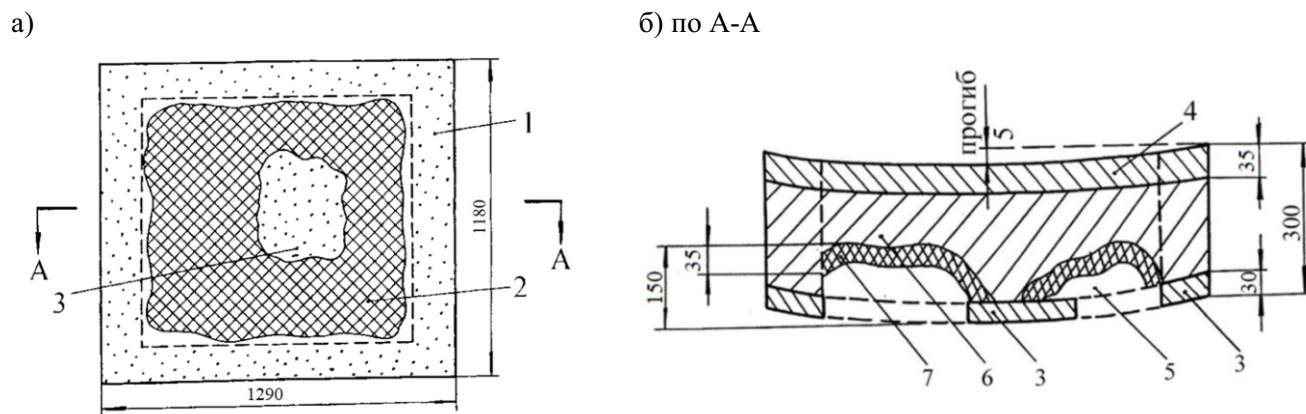


Рис. 4. Схема разрушения фрагмента стеновой панели из ПАП после огневого воздействия в течение 2,5 часов: 1 - зона опирания плиты на установке; 2 – поверхность обугливания арболита; 3 – оставшийся слой цементно-песчаного раствора площадью 200×300 мм; 4 – неогреваемый защитный слой бетона; 5 – выгоревший и обрушившийся слой арболита; 6 – неразрушившийся слой арболита; 7 – слой обугливания арболита

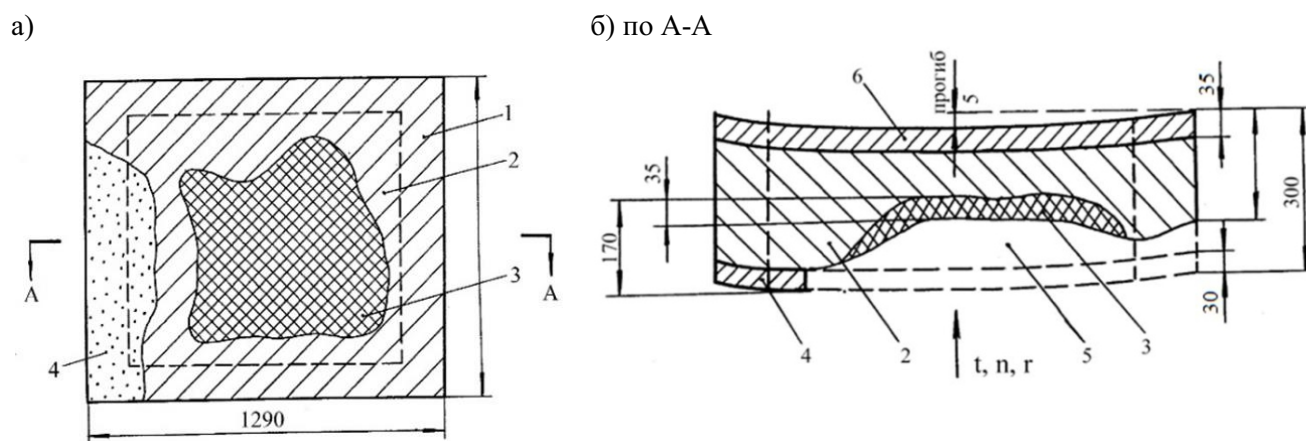


Рис. 5. Схема разрушения фрагмента стеновой панели из ПАП после огневого воздействия в течение 3,75 часа: 1- зона опирания плиты на установке; 2 – неразрушившийся слой арболита; 3 – поверхность обугливания арболита; 4 – оставшийся слой цементно-песчаного раствора; 5 – выгоревший и обрушившийся слой арболита; 6 – неогреваемый защитный слой бетона

Заключение

Таким образом, при воздействии огня по режиму «стандартного пожара» в течение 2 ч 30 мин и 3 ч 45 мин на образцы фрагментов стеновых панелей из ПАП ни одно из двух предельных состояний (п. 6.2 и п. 6.3 СТ СЭВ 1000-2016) достигнуто не было.

Сравнительный анализ результатов испытаний арболитовых стеновых панелей, проведенных во ВНИИПО [2], а также в результате данной работы, позволяют сделать вывод, что по признакам теплоизолирующей и огнепреграждающей способности предел огнестойкости стеновых панелей из поризованного арболита, содержащего полистирольный гравий, составит не менее 2,5 ч. Область применения панелей определяется в соответствии с СП 112.13330-2012 «Пожарная безопасность зданий и сооружений» и действующими нормативными документами по согласованию с органами Госпожнадзора.

Литература

1. Наназашвили И. Х.; Арболит - эффективный строительный материал. - М.: Стройиздат, 1984. - 125 с.
2. Огнестойкость несущих стеновых панелей из поризованного арболита / Шейнина Л. В.,

- Ибатулин Ф. Л., Волнухин А. Ю., Колосов Г. Е. // Сб.тр. / ВНИИПО МВД СССР. -М.; 1990. - с. 25 - 32
3. Савин В. И., Адамия А. М., Широкова О. А. Влияние вспученного полистирола на свойства поризованной арболитной смеси и арболита // Сб. научн. тр. / Моек, лесотехн. ин - т. -М., 1989. - Вып. 216. - с. 79 - 86.
4. Адамия А. М. Оптимизация составов конструкционного арболита с заданными характеристиками по прочности и отпускной влажности. // Сборник научн. тр. / Моек, лесотехн. ин - т. - М., 1990. - Вып. 231.-с. 29-33
5. Стандарт СЭВ 1000-2016 (актуализированная редакция). Противопожарные нормы строительного проектирования. Методиспытаниястроительныхконструкцийнаогнестойкость. -М.: Стандартинформ, 2016. - 11 с.
6. Рекомендации по расчёту и изготовлению изделий из поризованного арболита. -М.: НИИЖБ Госстроя СССР, 1983. - 62 с.
7. Рекомендации по повышению качества арболита и производительности предприятий, выпускающих изделия из этого материала / В. М. Бутерин, А. А. Гуревич, Н. В. Гренц и др. // Научн. тр. / Моек, лесотехн. ин - т. -М., 1976. - Вып. 93.-с. 178-182
8. Справочник по производству и применению арболита. / П. И. Крутов, И. Х. Наназашвили, Н. И. Склизов, В. И. Савин. - М.: Стройиздат, 1987.-208 с.
9. ГОСТ 10180 - 2012. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам. -М.: Стандартинформ, 2013. - 30 с.
10. Жуков В. В., Гуляев В. Д., Сорокин. Взрывоопасное разрушение бетона // Огнестойкость строительных конструкций. ВНИИПО. -М., 1976. - Вып. 4. - с. 42 - 58
- 11.Руководство по испытанию строительных конструкций на огнестойкость / ФГБУ ВНИИПО МЧС России. -М.,2012. -51с.

©Адамия А. М. – канд. техн. наук., доцент кафедры «Промышленного транспорта и строительства», ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Мытищинский филиал» (МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)), e-mail: adamiya@mgul.ac.ru; Кохреидзе М. В. - канд. техн. наук, доцент кафедры автоматизации технологических процессов, оборудования и безопасности производств, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), e-mail: kohreidze-murman@mail.ru; Суханкин С. А. - магистр кафедры лесопользования, лесостроительства и геоинформационных систем МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), e-mail: simon-sam@mail.ru.

UDC 674.816.2

COMPARATIVE ANALYSIS OF THE TIME EFFECT OF FIRE ON THE FIRE RESISTANCE OF A WALL PANEL MADE OF A PORTABLE ARBOLITE CONTAINING POLYSTYRENE GRAVEL

A.M. Adamia, M.V. Kokhraidze, S.A. Sukhankin

The article deals with the study of fire resistance of wall panels' fragments made of pored wood concrete made of wood crushed stone and containing expanded polystyrene gravel. In order to improve a large-porosity structure of the wood concrete and its physical and mechanical properties in the concrete, the volume of wood crushed stone was partially (up to 35%) replaced by expanded polystyrene gravel in accordance with the pore size. The composition of the M25 (B2) wood concrete had been selected, then a wall panel was made from it in accordance with GOST 19222-84 in line-assembly technology. The experimental models represented two halves of a single wall panel measuring 2580x1180x300 mm. The fire resistance limit (per hour) of wall panels' fragments during continuous heating and according to the "standard" temperature condition is established only by two features of the CMEA standard 1000-2016: by loss of heat-insulating and loss of fire-retardant capacity. The schemes of installation for the tests on fire resistance of flat-structured fragments are presented in the article; schemes for locating thermocouples along the cross-section of wall panel specimens and supporting them on a test facility; curves for heating the wall panels' fragments for 2.5 hours and 3 hours and 45 minutes; schemes of wall panels' fragments destruction after the fire effect; On the basis of the study, it can be concluded that when the fire is exposed to the "standard fire" scheme for 3 hours 45 minutes and 2 hours 30 minutes for samples of wall panels of fragments made of pored

wood concrete containing expanded polystyrenegravel, none of the two limiting states (Sec. 6.2 and 6.3 ST CMEA 1000-2016) has been achieved.

Key words: wall panel, fire resistance, pored wood concrete, wall panel.

References

1. Nanazashvilil.Kh., Arbolite as effective building material. - Moscow: Stroizdat, 1984.-125p.
2. Fire resistance of load-bearing wall panels made of poredarbolite / Sheynina LV, Ibatulin F.L., VolnukhinA.Yu., Kolosov G.E.//Collection of Proceedings / VNIPO USSR Ministry of Internal Affairs.- M., 1990. p .25- 32.
3. Savin V.I., Adamia A.M., Shirokova O.A. The influence of expanded polystyrene on the properties of a poredarbolite mixture and arbolite / / Collection of scientific papers / Moscow Forestry Institute .- M., 1989. - Issue 216. p.79-86.
4. Adamia A.M. Optimization of structures of structural arbolite with specified characteristics for strength and tempering humidity. / Collection of scientific papers / Moscow Forestry Institute. - M., 1990'. - Issue 231. - p.29-33.
5. The CMEA Standard 1000-2016 (updated version). Fire regulations of construction design. The method of testing building structures for fire resistance. - Moscow: StandardInform, 2016.-1 lp.
6. Recommendations for the calculation and manufacture of products from pored arbolite. - M.: NIIAB GosstroyUSSR, 1983. - 62 p.
7. Recommendations for improving the quality of arbolite and productivity of enterprises producing products from this material / V.M.Buterin, A.A.Gurevich, N.V.Grents and others // Scientific Works / Moscow Forestry Institute. - M., 1976. - Issue 93 - p.178-182.
8. Handbook on the production and use of arbolite. / P.I.Krutov, I.Kh.Nanazashvili, N.I.Sklizkov, V.I.Savin. - Moscow: Stroizdat, 1987. -208p.
9. GOST 10180-2012. Concretes. Methods for determining the strength of control samples. - Moscow: Standardinform, 2013. - 30p.
10. Zhukov Y.V., Gulyaev V.D., Sorokin. Explosive destruction of concrete // Fire resistance of building structures. VNIPO. - M., 1976. Issue 4. - p.42-58.
11. Manual on testing building structures for fire resistance / FGBU VNIPO of ministry of emergency in Russia. – M: 2012. – 51p.

©**Adamiya A.M.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department «Industrial Transport and Construction», Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education«Moscow State Technical University named after N. E. Bauman (National Research University), Mytishchi branch» (MSTU named after N. E. Bauman (Mytishchi branch), e-mail: adamiya@mgul.ac.run; **Kokhreidze M.V.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department«Automation of Technological Processes, Equipment and Industrial Safety», (MSTU named after N. E. Bauman (Mytishchi branch)), e-mail:kokhreidze-murman@mail.ru; **Sukhankin S. A.** - Master of the Department of forest management, and geographic information systems of MSTU named after N.E. Bauman (Mytishchi branch), e-mail: simon-sam@mail.ru.

УДК 674-4

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ ПИЛОМАТЕРИАЛОВ ПРИ ОЦЕНКЕ ИХ КАЧЕСТВА ПО ЛУЧШЕЙ ПЛАСТИ

А.И. Белякова, С.Н. Рыкунин

В работе рассмотрены вопросы оценки качества пиломатериалов по лучшей пласти. Изучено влияние сучков и кармашков в обрезных пиломатериалах на их использование при производстве домов сезонного проживания. В деревянных конструкциях из обрезных пиломатериалов возможно, что одна из пластей является лицевой, а вторая обращена во внутреннюю сторону конструкции и недоступна взору наблюдателя. В результате сортировки по лучшей пласти количество досок, пригодных для использования в деревянном домостроении (т.е. отборного, первого и второго сорта) увеличатся, а количество досок третьего и четвертого сорта, не используемых для деревянных

конструкций, сократятся на 18,75 %. Сделаны выводы по рациональности использования способа сортировки по лучшей пласти в деревянных конструкциях.

Ключевые слова: пиломатериалы, сучки, кармашки, сортировка, оценка качества, деревянное домостроение.

Введение

Современное деревянное домостроение является активно развивающейся отраслью. Древесина, будучи уникальным экологичным и возобновляемым материалом, является объектом пристального внимания со стороны строительного бизнеса. К строительному процессу и этапам строительства в настоящее время относятся трепетно и серьезно не только сами профессионалы «стройбизнеса», но и будущие потребители. Значительные затраты в этом процессе не оставляют равнодушными обе стороны: и заказчиков, и исполнителей [1].

Однако древесина, будучи достаточно неоднородным и изменчивым материалом, имеет ряд недостатков, в той или иной степени ограничивающих её использование в тех или иных строительных конструкциях. В первую очередь данные ограничения связаны с наличием пороков, снижающие физико-механические и эстетические показатели древесных материалов. Среди наиболее распространенных пороков, встречающихся в хвойных материалах, являются сучки и смоляные кармашки [2].

Сучки нарушают однородность строения, а иногда и целостность древесины. Их отличает повышенная плотность, что предопределяет трудности их механической обработки [3], они искривляют годовичные слои, что приводит к снижению физико-механических показателей. Сучки ухудшают внешний вид древесины [4].

Кармашек затрудняет отделку и склеивание, облицовывание материалов. Вытекающая из кармашков смола портит поверхность изделий и препятствует их лицевой отделке и склеиванию [3-4].

Поэтому для определения эффективного использования древесных материалов необходимо их правильно нормировать [5]. В деревянных конструкциях из «мини бруса» не все стороны доступны взору наблюдателя, можно провести оценку качества и сортировку таким образом, чтобы худшие стороны выходили на внутреннюю сторону конструкции, а внешние были доступны для наблюдения. В связи с этим, предложено оценивать качество пиломатериалов по лучшей пласти, что позволит увеличить их использование в ограждающих конструкциях, в которых требования по прочности ниже, чем в несущих конструкциях.

Материалы и методы

В качестве объекта исследования использовались обрезные доски в размере 80 штук из ели (PiceaAbies), размером 44x147x6000 мм и влажностью 8-10%. Каждая обрезная доска оценивалась по 2 пластям на наличие сучков и кармашков. При оценке здоровых сучков сорт определялся по наибольшему размеру сучка. При наличии загнивших учитывались все сучки с учетом их размера. Кармашки оценивались по длине, ширине и по количеству штук на единицу длины пилопродукции. Оценка производилась в соответствии с требованиями ГОСТ 8486-86 «Пиломатериалы хвойных пород. Технические условия» [6-9]. Экспериментальные работы выполнялись на предприятии ООО «Бани-бочки».

В связи с этим выдвинута гипотеза о формировании группы пиломатериалов в которой сорт определяется по показателям лучшей пласти.

Результаты и их обсуждение

В результате сортировки по лучшей пласти в группу отборного сорта попало 43,75% пиломатериалов, в группу 1 сорта – 25% пиломатериалов, в группу 2 сорта -30%, в группу 3 сорта – 1,25 % пиломатериала (рис. 1). При сортировании по худшей пласти тех же пиломатериалов количество пиломатериалов, попадающих под категорию отборного сорта составляет 26.25%, под категорию 1 сорта – 13,75%, под категорию второго – 38,75%, 3 сорта – 20% и 1,25% под категорию четвертого сорта (рис. 2). Как видно из представленных данных, в результате изменения способа сортировки количество пиломатериалов отборного сорта увеличилось на 17,5%, 1 сорта – на 11,25%, количество пиломатериалов 2 сорта уменьшилось на 8,75%, 3 сорта на 18,75%, а пиломатериалы четвертого сорта

исчезли вовсе (рис. 3). Т.е. пиломатериалы, которые раньше попадали под категорию третьего или второго сорта, перешли в категорию первого и отборного сорта.

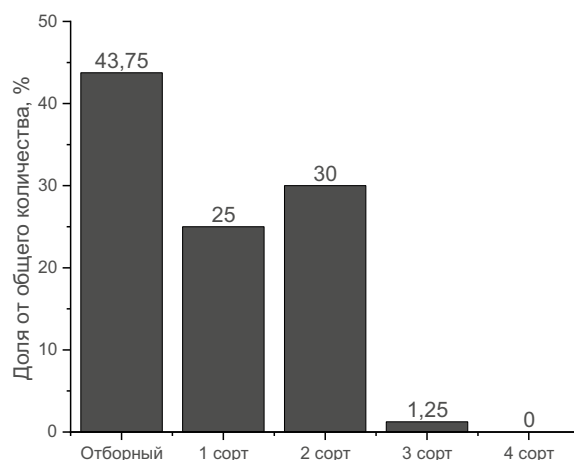


Рис. 1. Диаграмма распределения пиломатериалов по сортам при оценке по лучшей пласти

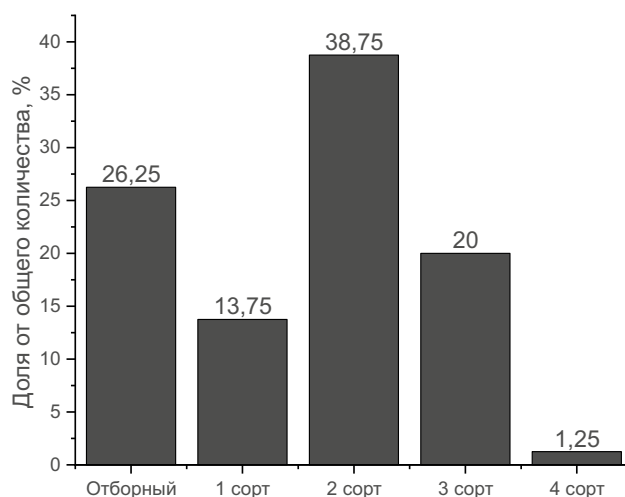


Рис.2. Диаграмма распределения пиломатериалов по сортам по худшей пласти

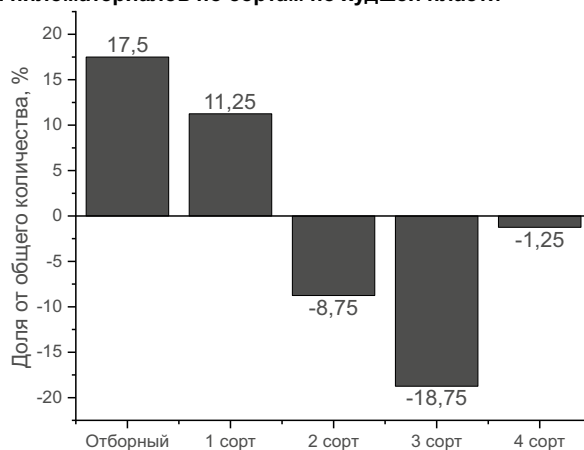


Рис. 3. Изменение сортности пиломатериалов при оценке качества по лучшей и худшей пласти

При производстве деревянных конструкций на основе «мини бруса», таких как беседки или дома сезонного проживания используются в первую очередь пиломатериалы отборного, первого и второго сортов. Пиломатериалы третьего или четвертого сорта при наличии в партии бракуются и раскраиваются на заготовки меньшей длины с дальнейшим использованием в качестве заготовок для наличников для дверей, окон, или иных конструкций.

Таким образом при изменении способа сортирования количество неликвидных пиломатериалов, в дальнейшем используемых для производства заготовок, сократилось на 15 штук из 80 (т.е. на 18,75 %).

Выводы

1. Сортирование пиломатериалов по лучшей пласти целесообразно в тех случаях, когда одна из пластей доски недоступна для наблюдения, а вторая всегда обращена на внешнюю сторону деревянной конструкции.

2. В результате эксперимента по сортировке пиломатериалов количество отборного и первого сорта увеличилось на 17,5% и 11,25% соответственно, а второго, третьего и четвертого уменьшилось на 8,75%, 18,75 и 1,25% соответственно.

3. Рациональная сортировка пиломатериалов по предложенному способу позволяет наиболее эффективно использовать пиломатериалы, применяемые для производства домов сезонного проживания.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 37.8809.2017/БЧ.

Литература

1. Запруднов В.И., Стриженко В.В. Конструкции деревянных зданий // М.: ДРОФА, 2013 – 336 с.
2. Леонтьев Л.Л. Пилопродукция: оценка качества и количества // СПб.: Лань, 2010 – 336 с.
3. Уголев Б.Н. Древодиноведение и лесное товароведение // М.: МГУЛ, 2007 – 351 с.
4. Леонтьев Л.Л. Древодиноведение и лесное товароведение // СПб.: «Лань», 2017 – 416 с.
5. Аксенов П.П., Макарова Н.С., Прохоров И.К., Тюкина Ю.П. Технология пиломатериалов // М.: Лесная промышленность, 1976 – 480 с.
6. ГОСТ 8486-86 Пиломатериалы хвойных пород. Технические условия // М.: Издательство стандартов, 1999 – 13 с.
7. ГОСТ 2140-81. Видимые пороки древесины. Классификация, термины и определения, способы измерения. // М.: Издательство стандартов, 2000 – 118 с.
8. Шельгман И.Р., Быков Е.Н. Поштучный учет и приемка лесоматериалов. Пороки и дефекты древесины // СПб: Профи, 2010 – 136 с.
9. Рыкунин С.Н., Тюкина Ю.П., Шалаев В.С. Технология лесопильно-деревообрабатывающих производств // М.: МГУЛ, 2003 – 225 с.
10. Johan Fröbe, Grading of sawn timber in Europe according to EN 1611-1, 2016-59 с, ScinceDirect.
11. Anders Lycken, Appearance Grading of Sawn Timber, Luleå University of Technology, 2006 -116 с.
12. EN 1611-1: 1999. Хвойные пиломатериалы Европейской сортировки, <http://textarchive.ru/c-2761640.html>

©**А.И. Белякова** - магистрант кафедры древодиноведения и технологии деревообработки, ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Мытищинский филиал» (МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)), e-mail: anastasia.belyakova96@mail.ru; **С.Н. Рыкунин** – д-р техн. наук, профессор кафедры древодиноведения и технологии деревообработки, МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), e-mail: rykunin@mgul.ac.ru.

UDC 674-4

RATIONAL USE OF TIMBER FOR CONSTRUCTION STRUCTURES WHEN ESTIMATING THEIR QUALITY ON THE BEST PLATE

A.I.Belyakova, S.N.Rykunin

The article describes the quality assessment of sawn timber by the best face. The effect of knots and pockets in the edge-surfaced sawn timber on their use in the production of houses for seasonal living has been studied. It is possible for wooden structures made of the edge-surfaced sawn timber that one of the faces is frontal and the second one is facing the inner side of the structure and is beyond the reach of the observer. As a result of sorting according to the best face, the number of boards suitable for use in wooden house-

building (i.e. selective, first and second class) increased, and the number of third and fourth class boards not used for wooden structures decreased by 18.75%. Conclusions are drawn from the rationality of using the sorting method according to the best face in wooden structures.

Key words: *sawn timber, knots, pockets, sorting, quality assessment, wooden house construction.*

References

1. Zaprudnov V.I., Strizhenko V.V. Konstruktsii derevyannykh zdaniy // M.: DROFA, 2013 – 336 s.
2. Leontyev L.L. Piloproduktsiya: otsenka kachestva i kolichestva // SPb.: Lan', 2010 – 336 s.
3. Ugolev B.N. Drevesinovedenie i lesnoe tovarovedenie // M.: MGUL, 2007 – 351 s.
4. Leontyev L.L. Drevesinovedenie i lesnoe tovarovedenie // SPb.: «Lan'», 2017 – 416 s.
5. Aksenov P.P., Makarova N.S., Prokhorov I.K., Tyukina Yu.P. Tekhnologiya pilomaterialov // M.: Lesnaya promyshlennost', 1976 – 480 s.
6. GOST 8486-86 Pilomaterialy khvoynykh porod. Tekhnicheskie usloviya // M.: Izdatelstvo standartov, 1999 – 13 s.
7. GOST 2140-81. Vidimye poroki drevesiny. Klassifikatsiya, terminy i opredeleniya, sposoby izmereniya. // M.: Izdatelstvo standartov, 2000 – 118 s.
8. Shelgman I.R., Bykov E.N. Poshtuchnyy uchet i priemka lesomaterialov. Poroki i defekty drevesiny // SPb: Profi, 2010 – 136 s.
9. Rykunin S.N., Tyukina Yu.P., Shalaev V.S. Tekhnologiya lesopilno-derevoobrabatyvayushchikh proizvodstv // M.: MGUL, 2003 – 225 s.
10. Johan Fröbe, Grading of sawn timber in Europe according to EN 1611-1, 2016-59 c, ScinceDirect.
11. Anders Lycken, Appearance Grading of Sawn Timber, Luleå University of Technology, 2006-116 c.
12. EN 1611-1: 1999. Khvoynye pilomaterialy Evropeyskoy sortirovki, <http://textarchive.ru/c-2761640.html>

© **Belyakova A.I.** - Master's Degree student of the Department of Wood Science and Technology of Woodworking; Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Moscow State Technical University named after N. E. Bauman (National Research University), Mytishchi branch» (MSTU named after N.E. Bauman (Mytishchi branch), e-mail: anastasia.belyakova96@mail.ru; **Rykunin S.N.** - Grand PhD in (Engineering) sciences, Professor of the Department of Wood Science and Technology of Woodworking, MSTU named after N.E. Bauman (Mytishchi branch), e-mail: rykunin@mgul.ac.ru.

УДК 674.816.3:668:678.08

ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ДРЕВЕСНЫХ ЧАСТИЦ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ

И.М. Алимов, Ф.А. Магупов, Г.У. Ильхамов

Показано, что фракционный состав древесных частиц оказывает существенное влияние на физико-механические свойства древесно - полимерных материалов (ДПМ). Правильный подбор фракционного состава древесных частиц позволяет существенно повысить свойства материала.

Ключевые слова: *вторичный полипропилен (ВПП), вторичный полиэтилен (ППЭ), частицы древесины (Дч), фракционный состав, весовое распределение, насыпная плотность, площадь удельной поверхности, высоконаполненные полимерные материалы.*

Введение

Древесно-полимерные материалы (ДПМ) на основе термопластичных связующих постепенно, но неуклонно начинают заменять подобные материалы, в производстве которых использовались термореактивные связующие имеющие в своём составе высокотоксичные вещества, такие как формальдегид и другие. Этого недостатка полностью лишены ДПМ на основе полиолефинов (ПО) [1, 2].

Одним из основных составляющих ДПМ на основе органических наполнителей является измельченные частицы древесины (Дч).

Измельченные древесные частицы (щепа, стружка, опилки, древесная мука, древесная пыль) хотя и имеют сравнительно небольшие линейные размеры, но в целом сохраняют структуру и свойства цельной древесины, свойства которой в настоящее время достаточно изучены [3-8] и представляет собой органический наполнитель сложного химического и морфологического строения с хорошо развитой капиллярно-пористой системой.

Одними из важных показателей измельченных Дч являются их линейные размеры: длина, ширина, толщина, кроме этого такой показатель как удельная наружная поверхность [7, 8].

Поэтому весьма важным является проведение дисперсионного анализа Дч, поскольку использование Дч с заданными размерами частиц и распределением их по размерам, а также форма частиц и характер их упаковки, может обеспечить оптимальные технологические и эксплуатационные свойства ДПМ.

Методы и материалы

В качестве объектов исследования и исходного сырья использовали вторичные полиэтиленовые (ВПЭ) плёнки, использованные в течении одного года в открытой атмосфере в районе города Ташкента. В качестве вторичного полипропилена (ВПП) использовали складированные на открытой площадке в районе города Ташкента плёночные ленты. Перед исследованием ПО измельчали до частиц требуемых размеров путём измельчения на ножевой дробилке германских фирм "E GUNZEL K.G." (Дрезден. Германия) и RETSCH SM 100 (количество ножей - 3, частота оборота ножевого вала - 1390 оборотов в минуту, мощность привода - 1,5 киловатт. Германия). Измельченные ПО просеивали и разделяли на фракции набором сит.

В качестве Дч использовали готовую древесную стружку, взятую с предприятий производящих древесностружечную плиту (ДСтП) на территории Республики Узбекистан, а также были использованы Дч с предприятия занимающегося производством ДСтП на территории Европейского Союза, Республики Польша. Содержание коры в измельченных Дч составляло не более 3%. Стружку перед использованием просеивали и разделяли на фракции набором сит. На сегодняшний день не существует прибора, предназначенного для определения линейных размеров стружки. Самым надежным является непосредственное измерение линейных размеров взятых случайным образом партии стружки методом ситового анализа с помощью микроскопа, линейки, штангенциркуля, толщиномера и вычисления средних размеров при сравнительно большом количестве наблюдений. В основе ситового анализа лежит процесс разделения смеси древесного наполнителя по фракциям в соответствии с размерами ячеек сит [3].

Сущность метода заключается в измерении трех размеров образцов Дч, отобранных от исследуемых фракций и расчета средних значений размеров внутри каждой фракции.

Пробу для определения размеров Дч массой 150 ± 10 г получали сокращенным методом квартования объединенной пробы. В пробах не должно было быть крупных сколов древесины, кусков коры, гнили и минеральных включений. Фракционирование пробы произвели на приборе в течение 15-20 мин. Для фракционирования использовали сито с диаметром отверстий 10; 8; 7; 6; 5; 4; 3; 2; 1,02; 1; 0,63; 0,5 мм. Далее, от каждой фракции методом квартования отбирали по 100 образцов. У каждого образца Дч измеряли длину, ширину, толщину. Длину и ширину образцов размерами больше 5 мм измеряли металлической линейкой с погрешностью не более 1 мм, Дч имевшие размер 5 мм и менее с помощью микроскопа БМИ - 1Ц по показаниям цифрового электромагнитного счетчика и делениям шкалы окуляра с погрешностью не более 0,1 мм. Толщину образцов размером более 5 мм измеряли штангенциркулем с погрешностью не более 0,5 мм, размерами менее 5 мм - толщиномером с погрешностью не более 0,05 мм. При измерении определяли максимальную величину длины, ширины и толщины каждой частицы. Полученные значения выборочной статистической совокупности обрабатывали методом вероятностного подхода.

Расчетные значения удельной поверхности Дч и ПО определяли по формуле:

$$F = \frac{0,2}{q \cdot t}, \text{ м}^2/\text{кг}$$

где q - плотность древесины, $\text{г}/\text{см}^3$; t - толщина древесной частицы, см.

Материалы эксперимента и их обсуждение

В разрабатываемых высоконаполненных ДПМ содержание наполнителя составляет порядка 90 - 75 %, а на долю ПО приходится 10 – 25%. То есть основные свойства материала определяются свойствами древесных частиц. Поэтому дисперсионное распределение древесных частиц, их соотношения, то есть структура расположения частиц в готовой плите, их форма, линейные размеры, должны оказывать существенное влияние на физико – механические свойства материала.

Таблица 1 - Весовое распределение, насыпная плотность, площадь удельной поверхности Дч по фракционному составу

Фракция наполнителя, мм	Масса остатка на сите, г	Удельное содержание фракции, %	Насыпная плотность фракции, г/см ³	Площадь удельной поверхности, м ² /кг
10	0,1	0,05	0,14	
8	0,26	0,17	0,159	
7	0,3	0,2	0,178	1,05
6	1,2	0,812	0,202	
5	2,2	1,458	0,236	1,74
4	4,4	2,94	0,238	
3	5,8	3,86	0,239	3,2
2	79	52,7	0,243	4,27
1,5	7,3	4,84	0,256	5,84
1,02	10,1	6,703	0,256	
0,63	12,74	8,513	0,257	
0,5	14,1	9,4	0,258	9,17
-	12,5	8,354	0,261	

Форма Дч зависит от способа их получения. Проведенные измерения размеров частиц показывают, что все три параметра (L, B, h) фракций наполнителя этих частиц существенно отличаются между собой и частицы с такими размерами напоминают вытянутые пластинки (рис. 1). Для таких вытянутых пластинчатых частиц коэффициент пропорциональности K, согласно [9] равен 2.

Результаты массового распределения исследуемых Дч по фракционному составу, полученные методом ситового анализа, представлены в таблице 1. Масса порции наполнителя, отобранная для ситового анализа, составляет 150 ± 10 г.

Исследование удельной поверхности всех фракций древесного наполнителя показало, что сравнительно с обычно используемыми порошкообразными минеральными наполнителями площадь удельной поверхности Дч невелика.

Таблица 2 - Зависимость площади удельной поверхности частиц древесины от фракции наполнителя

Номер фракции	Площадь удельной поверхности, м ² /кг
10/7	1,05
7/5	1,74
5/3	3,2
3/2	4,27
2/1,5	5,84
1,5/0,5	9,17

Насыпная плотность всех фракций примерно одинакова, до фракции 3 мм включительно. Для более крупных фракций [9, 10] насыпная плотность снижается вследствие того, что крупные частицы занимают больший объем, то есть они менее плотно упаковываются.

Полученные результаты дисперсионного анализа используемого древесного наполнителя дают возможность управлять процессом производства ДПМ с комплексом заданных свойств.

Результаты

Как было отмечено выше размеры, форма Дч, их распределение в ДПМ должны оказывать существенное влияние на физико-механические свойства получаемого материала.

Как видно из данных на рисунках 1 и 2 с уменьшением линейных размеров Дч ударная вязкость уменьшается с 4347 Дж/м² до 986 Дж/м², то есть в 4,41 раза для ВПП (рис. 1), с 3300 Дж/м² до 451 Дж/м² (7,3 раза) для ВПЭ (рис.2).

Такое поведение материала обусловлено уменьшением размеров древесных частиц, а вместе с ними уменьшается армирующее действие Дч в ДПМ за счет увеличения перерезанных, коротких Дч, которые не могут обеспечить ощутимое противодействие динамическому воздействию прикладываемой силы.

В отличие от ударной вязкости ДПМ, график зависимости предела прочности при статическом изгибе имеет экстремальный вид. С увеличением площади удельной поверхности, то есть с уменьшением фракции Дч в пределах 7/5; 5/3; 3/2, предел прочности при статическом изгибе увеличивается с 6,46 МПа до 10,5 МПа (в 1,6 раза) для ВПП (рис.1), и с 4,5 МПа до 7,2 МПа (в 1,6 раза) для ВПЭ (рис.2).

С уменьшением линейных размеров Дч с фракции 7/5 до фракции 3/2 наблюдаемое увеличение предела прочности при статическом изгибе можно объяснить возрастанием площадей контактов между Дч за счёт более плотной их упаковки. Кроме этого известно, что хотя крупная стружка наиболее прочная, но и наименее эластичная, применение ее приводит к образованию больших как в объеме, так и в количестве дефектов структуры ДПМ, пустот между стружками, это означает, что площадь контактов стружек между собой, где могли бы образоваться различные как по природе, так и по прочности связи, уменьшаются, то есть уменьшение фракции Дч, повышение эластичности Дч приводит к общему возрастанию такого показателя механических свойств ДПМ как предел прочности при статическом изгибе, что мы и видим на рисунках 1 и 2.

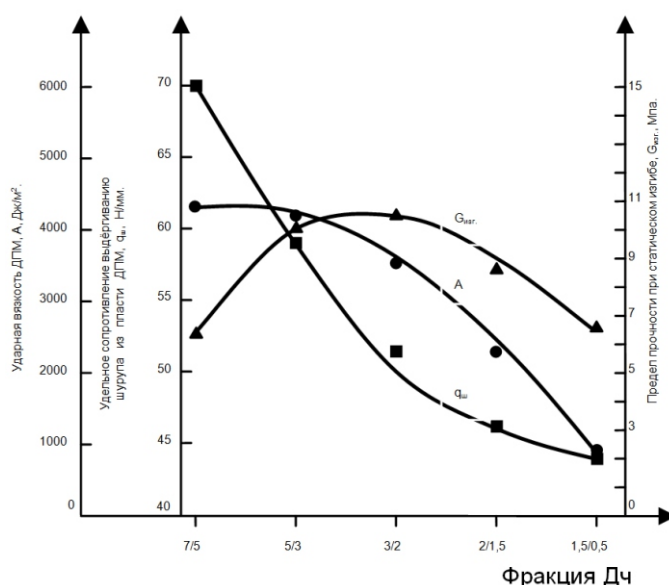


Рис. 1. Зависимость предела прочности при статическом изгибе, удельного сопротивления выдергиванию шурупа из пласти, ударной вязкости ДПМ от линейных размеров Дч взятых случайным образом. Температура прессования – 453 К (180 С), время выдержки – 1,5 мин/мм, удельное давление прессования – 2 МПа. Содержание ВПП – 20%. Плотность ДПМ – 700 кг/м³. Фракция ВПП – 5/3.

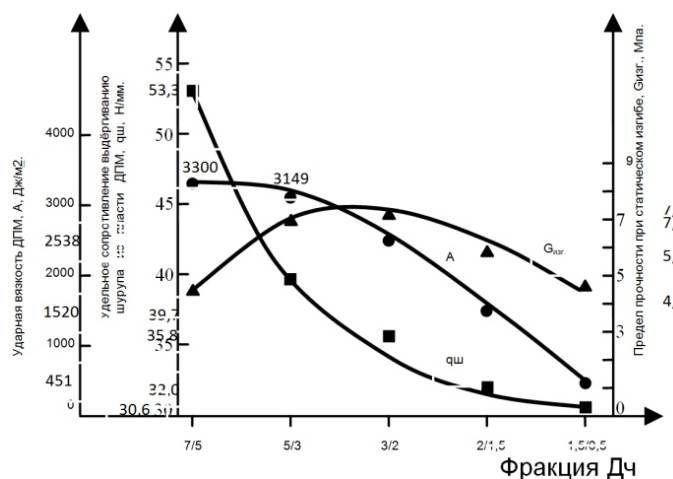


Рис. 2. Зависимость предела прочности при статическом изгибе, удельного сопротивления выдергиванию шурупа из пласти, ударной вязкости ДПМ от линейных размеров Дч взятых случайным образом. Температура прессования – 453 К (180 С), время выдержки – 1,5 мин/мм, удельное давление прессования – 2 МПа. Содержание ВПЭ – 20%. Плотность ДПМ – 700 кг/м³. Фракция ВПЭ – 5/3.

Однако, этот процесс не бесконечен, как видно из графика при дальнейшем уменьшении фракции Дч в пределах 3/2; 2/1,5; 1,5/0,5 предел прочности при статическом изгибе уменьшается с 10,5 до 6,7 МПа для ВПП (рис.1) и с 7,2 до 4,63 МПа для ВПЭ (рис.2).

Увеличение активной удельной поверхности наполнителя, повышение эластичности, не привело, как ожидалось, к повышению предела прочности при статическом изгибе ДПМ. Это по всей вероятности объясняется тем что, увеличение общей активной поверхности в определенных пределах приводит к эффекту «голодного склеивания», то есть клеящего вещества оказывается недостаточным. [3, 8].

На рисунках 1 и 2 представлены графики зависимости сопротивляемости выдергиванию шурупов из пласти плиты от размеров Дч. Как видно из графиков сопротивляемость выдергиванию шурупов из пласти уменьшается с уменьшением размеров стружки с 70 Н/мм для фракции 7/5 до 44 Н/мм для фракции 1,5/0,5, для ВПП. Для ВПЭ сопротивляемость выдергиванию шурупов из пласти уменьшается с уменьшением размеров стружки с 53,3 Н/мм для фракции 7/5 до 30,6 Н/мм для фракции 1,5/0,5.

В отличие от предела прочности при статическом изгибе, где исследуемый материал испытывает на себе статические силы изгиба, при ввертывании шурупа в древесину часть волокон последней перерезаются, разделенные части древесины оказывают при этом на боковую поверхность шурупа усилие бокового давления, в свою очередь это давление приводит к возникновению силы трения удерживающее шуруп в ДПМ. Кроме этого возникают силы сопротивления волокна перерезанию и разрыву. Поэтому этот показатель в первую очередь зависит от качественных характеристик волокон древесины, то есть чем более перерезанное, короткое волокно, тем менее оно способно удерживать в себе шуруп, что и объясняет результаты проведенных экспериментов и подтверждается проведенными исследованиями.

На рисунках 3 и 4 приведены графики зависимости водопоглощения и разбухания по толщине от фракции наполнителя ДПМ. Как видно из рис. 3, 4 с увеличением удельной поверхности наполнителя водопоглощение ДПМ увеличивается с 64 % до 88 %, разбухание по толщине увеличивается с 41,47 % до 47,9 % для ВПП, а для ВПЭ с увеличением удельной поверхности наполнителя водопоглощение ДПМ увеличивается с 68,2 % до 94,8 %, разбухание по толщине увеличивается с 43,1 % до 48,5 %.

Как известно, увеличение удельной поверхности наполнителя в первую очередь, приводит к возрастанию количества торцовых срезов, которые обладают наибольшей способностью к впитыванию (втягиванию) жидкостей, в том числе и воды капиллярами частиц древесины, наибольшее количество которых приходится на торцовые срезы, кроме этого, с увеличением площади удельной поверхности наполнителя, количество связующего оказывается недостаточным для создания защитной сплошной полимерной пленки на поверхности наполнителя и склеивания их между собой, все это приводит к усиленному впитыванию материалом воды и соответственно увеличению показателей водопоглощения и разбухания по толщине.

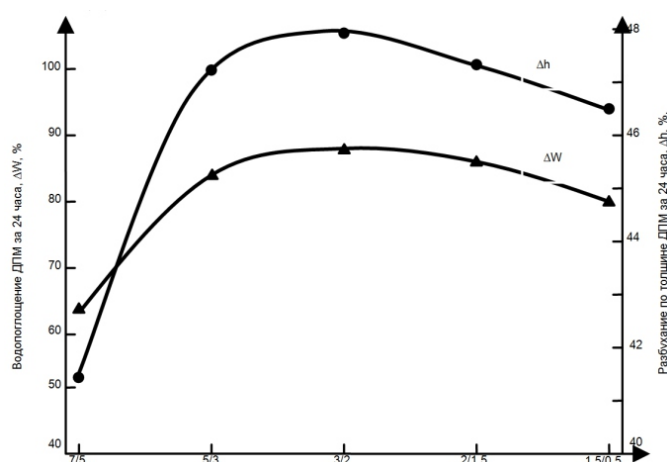


Рис. 3. Зависимость водопоглощения ДПМ за 24 часа и разбухания по толщине ДПМ за 24 часа от фракции Дч в ДПМ. Температура прессования – 453 К (180 С), время выдержки – 1,5 мин/мм, удельное давление прессования – 2 МПа. Содержание ВПП – 20%. Плотность ДПМ – 700 кг/м³. Фракция ВПП – 5/3.

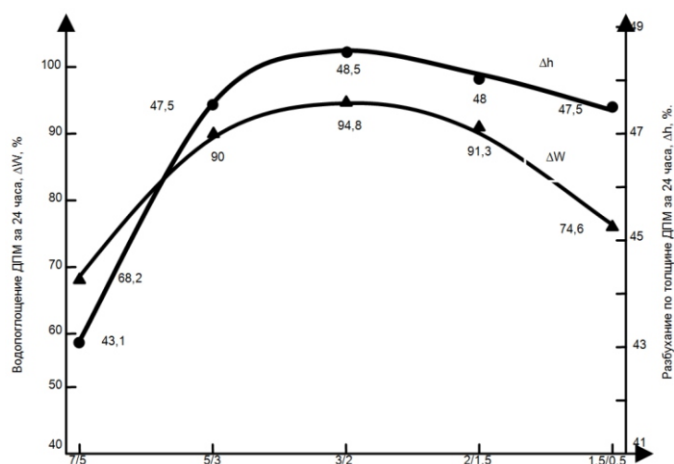


Рис. 4. Зависимость водопоглощения ДПМ за 24 часа и разбухания по толщине ДПМ за 24 часа от фракции Дч в ДПМ. Температура прессования – 453 К (180 С), время выдержки – 1,5 мин/мм, удельное давление прессования – 2 МПа. Содержание ВПЭ – 20%. Плотность ДПМ – 700 кг/м³. Фракция ВПП – 5/3.

Результаты проведённых исследований позволили определить наиболее оптимальные значения фракционного состава Дч и их содержание при изготовлении ДПМ. Процентное содержание древесных частиц от фракции в ДПМ приведены в таблице 3.

При проведении дальнейших экспериментов фракционный состав наполнителя с учетом полученных выше результатов влияния фракции наполнителя на физико-механические свойства ДПМ, был зафиксирован на уровне.

Таблица 3 - Процентного содержания древесных частиц от фракции в древесно-полимерном материале

Фракция древесных частиц, мм	Содержание фракции, %
7/5	15,4
5/3	27,3
3/2	25,0
2/1,5	20,1
1,5/0,5	12,2

Выводы

1. Выявлены, методом дисперсного анализа, наиболее приемлемые геометрические размеры древесных частиц.
2. Размеры, форма древесных частиц оказывает существенное влияние на физико-механические свойства ДПМ.
3. Правильный подбор фракционного состава древесных частиц позволяет существенно повысить свойства материала.

Литература

1. A.A. Klyosov, Wood-Plastic Composites. Wiley. Hoboken. NJ. USA. 2007.
2. Тунцев Д.В, И.Н. Ковернинский, Ф.М. Филиппова, Р.Г. Хисматов, М.Р. Хайруллина, И.Ф. Гараева. Биопластики на основе лигнина. Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т.17. № 15. Т17 – С. 192 – 194.
3. Дыскин И.М. Влияние формы и размеров древесных частиц на физико-механические свойства древесностружечных плит Автореф... дисс. канд. техн. наук. - М.- 1961.- 21с.
4. Саидов М.М., Юсупбекова С.М. и др. Влияние фракционного состава стеблей хлопчатника на физико-механические свойства полимерных композиционных плиточных материалов. // К материалам всесоюзного съезда по теоретической и прикладной механике: Тез.докл. Ташкент. - 1986. - С.16.
5. Саидов М.М., Негматов С.С., и др. Влияние фракционного состава наполнителя из стеблей хлопчатника на механическую прочность композиционных полимерных материалов. // III Всесоюзная конф. "Композиционные полимерные материалы-свойства, производство и применение": Тез. докл. – М. - 1987 - С.135.
6. Мухитдинов З.Н. Разработка технологии получения наполнителя из стеблей хлопчатника (гуза - паи) для композиционных плитных материалов: Автореф... дисс. канд. техн. наук. - Ташкент. - 1990.- 22с.
7. Саидов М.М. Разработка безотходной технологии получения композиционных плитных материалов из стеблей хлопчатника с повышенными физико-механическими свойствами: Автореф... дисс. канд. техн. наук. - Ташкент. - 1990.- 16с.
8. Дыскин И.М. Свойства древесностружечных плит в зависимости от типов и размеров древесных частиц. Научные труды. - Архангельск: ЦНИИМОВ. - № 10. - 1960
9. Кауфман Б.Н., Поволоцкий А.С, Шмидт Л.М., Скоблов Д.А. Производство и применение древесностружечных плит за рубежом. М.: Гос. изд-во лит-ры по строительству, архитектуре и строительным материалам. - 1958. - 196 с.
10. Голубицкая Г.А. Исследование вопросов технологии производства и строительных свойств пластиков из частиц хлопковых стеблей: Автореф... дисс. канд. техн. наук. - Баку. - 1967. - 22с.

©Алимов И.М. – канд. техн. наук, «Ташкентский химико-технологический институт», e-mail: alimov2007@yandex.ru, Магруппов Ф.А. – д-р хим. наук профессор кафедры «ТВМСП», «Ташкентский химико – технологический институт», e-mail: alimov2007@yandex.ru, Ильхамов Г. У. - старший преподаватель кафедры Технологии деревообработки «Ташкентский химико – технологический институт».

UDC 674.816.3:668:678.08

EFFECT OF THE FRACTIONAL COMPOSITION OF WOOD PARTICLES ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF WOOD AND POLYMERIC MATERIALS BASED ON SECONDARY POLYOLETHINS

I.M. Alimov, F.A. Magrupov, G. U. Ilkhamov

It is shown that the fractional composition of wood particles has a significant impact on the physical and mechanical properties of wood - polymer materials (WPM). Proper selection of the fractional composition of wood particles can significantly improve the properties of the material.

Keywords: secondary polypropylene, secondary polyethylene, wood particles, fractional composition, distribution of mass, bulk density, specific surface area.

References

1. A.A. Klyosov, Wood-Plastic Composites. Wiley. Hoboken. NJ. USA. 2007.
2. Tuntsev D.V., I.N. Koverninskiy, F.M. Filippova, R.G. Khismatov, M.R. Khayrullina, I.F. Garaeva. Bioplastiki na osnove lignina. Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. T.17. № 15. T17 – C. 192 – 194.
3. Dyskin I.M. Vliyanie formy i razmerov drevesnykh chastits na fiziko-mekhanicheskie svoystva drevesnostruzhechnykh plit Avtoref... diss. kand. tekhn. nauk. - M.- 1961.- 21с.
4. Saidov M.M., Yusupbekova S.M. i dr. Vliyanie fraktsionnogo sostava stebley khlopchatnika na fiziko-mekhanicheskie svoystva polimernykh kompozitsionnykh plitochnykh materialov. // K materialam vsesoyuznogo s"ezda po teoreticheskoy i prikladnoy mekhanike: Tez.dokl. Tashkent. - 1986. - C.16.
5. Saidov M.M., Negmatov S.S., i dr. Vliyanie fraktsionnogo sostava napolnitelya iz stebley khlopchatnika na mekhanicheskuyu prochnost' kompozitsionnykh polimernykh materialov. // III Vsesoyuznaya konf. "Kompozitsionnye polimernye materialy-svoystva, proizvodstvo i primeneniye": Tez. dokl. – M. - 1987 - C.135.
6. Mukhitdinov Z.N. Razrabotka tekhnologii polucheniya napolnitelya iz stebley khlopchatnika (guza-pai) dlya kompozitsionnykh plitnykh materialov: Avtoref... diss. kand. tekhn. nauk. - Tashkent.- 1990.- 22с.
7. Saidov M.M. Razrabotka bezotkhodnoy tekhnologii polucheniya kompozitsionnykh plitnykh materialov iz stebley khlopchatnika s povyshennymi fiziko-mekhanicheskimi svoystvami: Avtoref... diss. kand. tekhn. nauk. - Tashkent. - 1990.- 16с.
8. Dyskin I.M. Svoystva drevesnostruzhechnykh plit v zavisimosti ot tipov i razmerov drevesnykh chastits. Nauchnye trudy. - Arkhangel'sk: TsNIIMOV. - № 10. - 1960
9. Kaufman B.N., Povolotskiy A.S, Shmidt L.M., Skoblov D.A. Proizvodstvo i primeneniye drevesnostruzhechnykh plit za rubezhom. M.: Gos. izd-vo lit-ry po stroitel'stvu, arkhitekture i stroitel'nym materialam.- 1958. - 196 с.
10. Golubitskaya G.A. Issledovanie voprosov tekhnologii proizvodstva i stroitel'nykh svoystv plastikov iz chastits khlopkovykh stebley: Avtoref... diss. kand. tekhn. nauk. - Baku. - 1967. - 22с.

©Alimov I.M. - PhD in Engineering sciences, «Tashkent Institute of Chemical Technology», e-mail: alimov2007@yandex.ru, Magrupov F.A. - Grand PhD in (Chemical) sciences, Professor of the Department of Technology of high-molecular compounds and plastics, «Tashkent Institute of Chemical Technology», e-mail: alimov2007@yandex.ru, Ilkhamov G. U. - Senior Lecturer of the Department of Wood Technology «Tashkent Institute of Chemical Technology».

УДК 674.02

ТЕРМИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ВЫСОКОВЛАЖНЫХ ОЦИЛИНДРОВАННЫХ БРЕВЕН В СРЕДЕ НАСЫЩЕННОГО ВОДЯНОГО ПАРА С ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЙ ПОДСУШКОЙ

А.Р. Шайхутдинова, А.Ф. Илалова, С.И. Поникаров

Проведен обзор исследований в области термомодифицирования древесины в России и за рубежом. Разработана энергосберегающая технология термической модификации крупногабаритного древесного сортамента в среде насыщенного водяного пара с последующей подсушкой. Представлено описание конструкции установки для реализации предложенной технологии. Проведены испытания для определения изменений физико-химических свойств древесины при термической модификации. Представлены результаты испытаний и режимные параметры проведения процесса термомодифицирования в среде водяного пара с целью получения древесины с улучшенными конечными характеристиками.

Ключевые слова: термическая модификация, водяной пар, оцилиндрованное бревно, сушка.

Введение

Древесина является одним из наиболее распространенных природных материалов, широко применяемых в натуральном виде в мебельном производстве, строительстве и других областях. В последние годы в России и за рубежом наблюдается резкий рост в области развития способов

обработки древесины с целью продления срока эксплуатации, улучшения свойств и расширения сфер ее применения. Одним из видов обработки, позволяющих улучшить качество древесины (повышенная биостойкость [1, 2], долговечность, низкая равновесная влажность [3, 4], высокие декоративные свойства [5]) без воздействия химическими веществами является термомодифицирование древесины. Однако, несмотря на очевидные преимущества технологии, выпуск термодерева ограничен относительно незначительным количеством установок, производственная мощность которых составляет 8-12 тыс. м³ дерева в год. При этом на российского производителя термодревесины приходится чуть более 7 % рынка. Причиной низкого процента распространенности термомодифицированной древесины в России является недостаточное количество знаний технологии, а также высокая стоимость ведения процесса, а следственно и конечного продукта. В связи с этим актуальной задачей ученых и инженеров в области деревообрабатывающей промышленности является разработка режимных параметров и совершенствование технологий термического модифицирования, направленных на получение качественного материала с необходимыми свойствами.

Исследования процессов термического модифицирования древесных материалов проводились как зарубежными, так и российскими учеными. Среди отечественных исследователей можно выделить Ахметову Д.А., разработавшую энергосберегающую технологию вакуумно-кондуктивного термомодифицирования древесины [6]; Шайхутдинову А.Р., создавшую энергосберегающую установку термического модифицирования древесины в среде водяного пара [7], а также проводившую исследования по термомодифицированию древесного наполнителя для использования в композиционных материалах с целью повышения прочностных характеристик [8- 10]; Кайнова П.А., разработавшего энергосберегающую технологию термического модифицирования материалов в среде топочных газов [11]; Белякову Е.А. и др., исследовавших термомодифицирование древесины в жидкостях [12- 14].

Среди зарубежных исследователей, занимавшихся вопросами тепло- и влагопереноса в технологиях термообработки древесины, а также теплофизическими свойствами древесины [15] можно выделить W.F. Calonego и др. [1], изучивших влияние различных температур обработки древесины на устойчивость к грибку. Данному вопросу также посвящены работы N. Yilgor and S. Nami Kartal [2] и других исследователей [4]. Изменение цветовой гаммы древесины в процессе термомодифицирования изучено авторами L. Dzurenda and Deliiski [16]. Испытания для определения биологической устойчивости и долговечности термически обработанной древесины были проведены Э. Бэнксом [17]. Процессы обработки древесины горячим маслом были изучены в работах В. Tjeerdsma и др. [18, 19]. Изменения химического состава и эстетических свойств древесины дуба при термической модификации были изучены S. Sandoval-Torres [20- 22].

Проведенные исследования [7] показали, что технологии термического модифицирования древесины, при которых в качестве агента обработки используется водяной пар, наиболее востребованы по сравнению с другими агентами обработки в связи с отсутствием стадии предварительной сушки [23-26], значительно сокращающей продолжительность ведения процесса и, соответственно, энергозатраты [27-30].

Материалы и методы

С целью реализации исследуемого способа термической обработки древесины в среде водяного пара была разработана технология термической модификации высоковлажного круглого сортамента (со средним влагосодержанием более 65%) в среде насыщенного водяного пара с осциллирующей подсушкой для использования в деревянном домостроении, не имеющая аналогов на российском и зарубежном рынке. Впервые показана возможность проведения технологии термомодифицирования свежесрубленной древесины без предварительной сушки.

Процесс включает в себя следующие основные этапы: повышение температуры в камере до 180 °С за счет подачи насыщенного пара из парогенератора, обработка древесины при данной температуре и высоком давлении насыщенного пара в течение 10-12 часов для термомодифицирования бревен на глубину до 50-60 мм, вакуумирование с целью подсушки обработанной древесины.

В качестве недостатка указанной технологии термообработки считается высокое давление в камере (до 10 атм.), что сказывается на значительном повышении металлоемкости оборудования и, соответственно, стоимости ведения процесса. В связи с этим предлагается установка для термического

модифицирования и подсушки высоковлажных оцилиндрованных бревен, позволяющая помещать каждое бревно в отдельную камеру небольшого диаметра (рис. 1.).

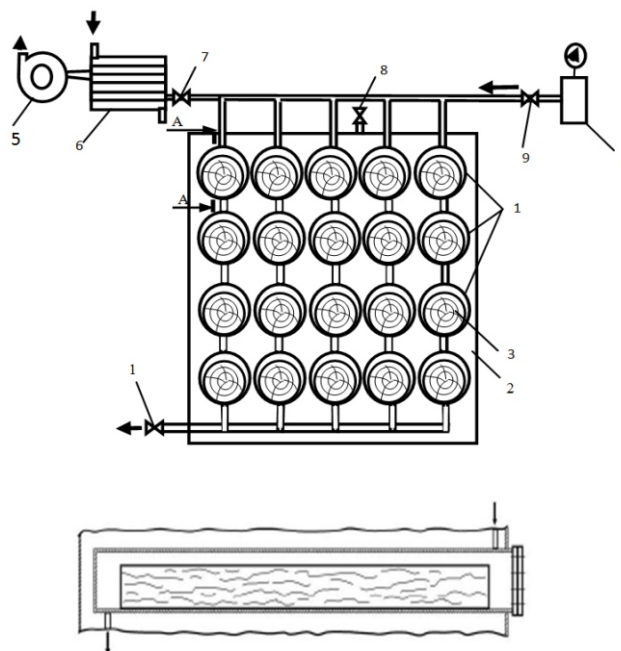


Рис. 1. Аппарат для термического модифицирования высоковлажных оцилиндрованных бревен

Установка содержит следующие узлы: сушильные камеры в виде труб 1, объединенные между собой одной общей теплоизолированной рубашкой 2, парогенератора 4, водокольцевого вакуумного насоса 5 и конденсатора для удаления пара 6.

Установка работает следующим образом. Оцилиндрованные бревна помещаются в сушильные камеры 1, соединенные патрубками между собой и с системой подачи пара. После герметичного закрытия камер через открытый вентиль 10 в них подается насыщенный пар, вытесняющий находящийся внутри системы воздух.

Затем, после герметизации камеры, осуществляется повышение давления среды за счет подачи пара из парогенератора, приводящего к повышению влагосодержания бревен и к значительной интенсификации прогрева материала.

После достижения температуры в аппарате $140 - 180^{\circ}\text{C}$, соответствующей давлению в камере 5 – 10 атм., осуществляется выдержка бревен при данных условиях в течение 10 – 12 часов с целью термического модифицирования поверхностных слоев бревна, в которых на молекулярном уровне происходят химические изменения, придающие им дополнительные технические, эстетические и эксплуатационные свойства (уменьшение гигроскопичности и теплопроводности, потемнение цвета, повышение биостойкости и устойчивости к грибку).

Затем следует стадия охлаждения бревен за счет вакуумирования путем включения вакуумного насоса 5 и конденсатора 6, откачивающих пар из рабочей полости аппарата до остаточного давления 10 кПа. В этот момент происходит одновременная подсушка за счет предварительно аккумулированной материалом тепловой энергии и охлаждение древесины в связи с интенсивным испарением из неё влаги, благодаря чему влажность бревен может быть снижена на 30 – 35 % в зависимости от диаметра, породы и начальной влажности бревна. Процесс заканчивается при достижении древесиной температуры 40°C .

При необходимости дальнейшей досушки материала цикл «прогрев – вакуумирование» может быть повторен несколько раз, при этом нагрев бревен будет происходить не за счет подачи насыщенного пара, а контактно-радиационным методом от стен камер, обогреваемых внешней рубашкой, в которую подается пар из парогенератора. Нижняя часть бревна, касающаяся стен камеры, нагревается контактным способом, остальная часть бревна получает тепловую энергию тепловым радиационным излучением от нагретых стен камер и естественной конвекцией находящейся в камере паровой среды (рис. 2.).

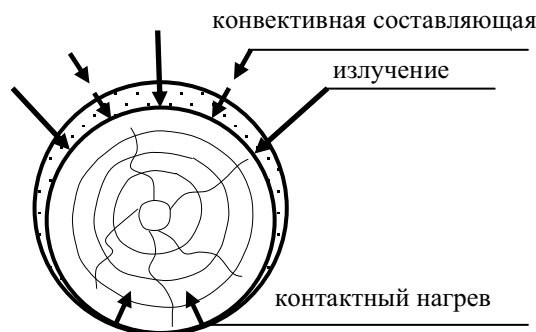


Рис. 2. Схема прогрева оцилиндрованного бревна в процессе сушки

Во время процесса вакуумирования возможно растрескивание материала из-за интенсивного испарения влаги с поверхностных зон бревна, в связи с чем необходимо тщательно контролировать темп понижения давления в камере.

Достоинствами представленной технологии являются одновременное термическое модифицирование оцилиндрованных бревен повышенной влажности на глубину до 50 мм и подсушка с возможностью дальнейшей контактно-радиационной сушки материала при необходимости, что позволяет существенно снизить энергозатраты на проведение процесса в виду отсутствия стадии предварительной сушки, и при этом избежать образования трещин на поверхности материала.

К отличительным особенностям технологии также относятся улучшенные конечные свойства материала, одним из которых является отсутствие запаха, характерного для термообработанной древесины, что возможно благодаря многократному пропариванию и вакуумированию материала на стадии охлаждения.

В таблице 1 представлены режимы для термомодифицирования и осциллирующей подсушки оцилиндрованных бревен в среде насыщенного водяного пара.

Таблица 1 - Режим термомодифицирования и осциллирующей подсушки оцилиндрованных бревен в среде насыщенного водяного пара

Термомодифицирование – сушка					
№	Наименование операции	Агент обработки	Абсолютное давление в аппарате, кПа	Температура агента обработки, С ⁰	Продолжительность операции
1	2	3	4	5	6
1	Удаление инертного газа из камеры-трубы	-	20	20	10 – 15 мин
2	Подача насыщенного пара	насыщенный пар	до 1000	до 180	15 – 20 мин
3	Выдержка в насыщенном паре	насыщенный пар	1000	180	10 – 12 ч
4	Вакуумирование	-	20	20	120 – 170 мин
Дополнительная подсушка (в случае необходимости)					
1	2	3	4	5	6
1	Прогрев конвективно-радиационно- контактным способом	Паровая среда, излучение, контактный нагрев	360	140	4 – 6 ч
2	Вакуумирование	Вакуум	20	20	90-130 мин
Дополнительное пропаривание – вакуумирование (в случае необходимости)					

Результаты и анализ

Согласно известной методике исследования выделяющихся летучих веществ из материала, были изучены образцы термомодифицированной сосны после проведения нескольких циклов «пропаривание – вакуумирование» с целью определения количества летучих веществ, выделяющихся из термодревесины. Термомодифицированные образцы нагревались в стеклянных стаканах, в процессе чего испаряющиеся из древесины вещества конденсировались на стеклянных пластинах. По завершении процесса пластины снимались со стакана, и количество осевших на поверхность стекла летучих веществ определялось путем измерения интенсивности отраженного под определенным углом света с помощью фотоэлектрического блескомера. Результаты испытаний представлены на рис. 3.

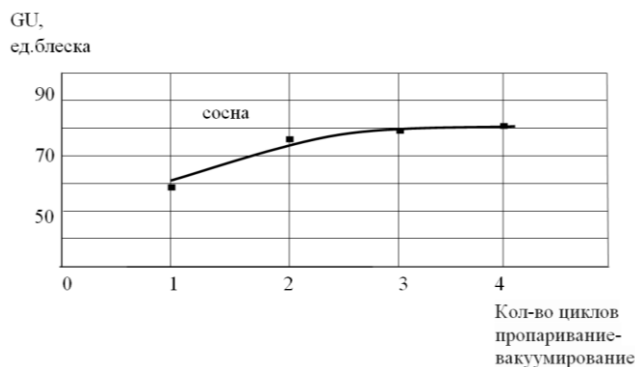


Рис. 3. Исследование количества летучих веществ в образцах термически модифицированной сосны в зависимости от количества циклов «пропаривание – вакуумирование»

По полученным результатам опытно-промышленных испытаний предложенного метода была построена диаграмма изменения глубины термического модифицирования оцилиндрованного бревна при температуре обработки 180 °С (рис. 4.). Согласно графику тепловая модификация бревна на глубине более 2 см начинается с шести часов обработки в заданных условиях.

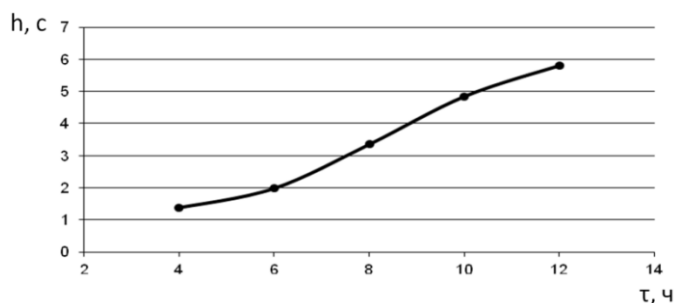


Рис. 4. Глубина термического модифицирования оцилиндрованного бревна сосны при температуре выдержки 180 °С

На рис. 5. представлены данные позонной влажности древесины сосны после термомодифицирования и однократного вакуумирования (рис.5, а) и после одного дополнительного цикла подсушки (рис.5, б), из которых видно, что предложенная технология действительно позволяет подсушивать даже сосновые бревна.

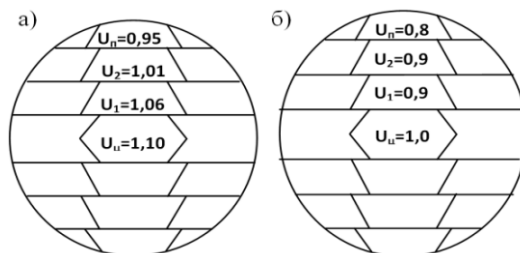


Рис. 5. Позонное распределение влажности по сечению древесины сосны после подсушки в среде насыщенного пара: а) после термомодифицирования и однократного вакуумирования; б) после одного цикла дополнительной подсушки

Заключение

Впервые показана возможность проведения технологии термомодифицирования высоковлажной древесины без стадии предварительной сушки, при которой обработке подвергается свежесрубленная древесина с влажностью более 60 %. Для этого разработана энергосберегающая технология термомодифицирования высоковлажного крупногабаритного древесного сортамента в среде насыщенного водяного пара с последующей подсушкой для использования в деревянном домостроении, не имеющая аналогов на российском и зарубежном рынке. Практическая значимость полученных научных результатов заключается в разработке рациональных технологических режимов ведения процесса термического модифицирования высоковлажной древесины в насыщенном водяном паре, что исключает дополнительные энергозатраты на предварительную сушку древесины.

Литература

1. W.F. Calonego, E.T. Durgante Severe, E.L. Furtado, Decay resistance of thermally -modified Eucalyptus grandis wood at 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C and 220 °C, Bioresour Technol. 101 (2010) pp. 9391-9394.
2. N.Yilgor, Nami S. Kartal, Heat modification of wood: chemical properties and resistance to mold and decay fungi, For Prod J. 60(4) (2010) pp. 357-361.
3. R.R. Khasanshin, R.R. Safin, E.Y. Razumov, High Temperature Treatment of Birch Plywood in the Sparse Environment for the Creation of a Waterproof Construction Veneer, Procedia Engineering. 150, (2016) pp.1541-1546.
4. M.J. Boonstra, B.F. Tjeerdsma, H.A. Groeneveld, Thermal modification of non-durable wood species, Part 1, The PLATO technology - thermal modification of wood. IRG/ WP/98-40123 (1998) p. 13.
5. A.R. Shaikhutdinova, R.R. Safin, F.V. Nazipova, Thermal modification of wood in production of finishing materials, Solid State Phenomena. 265 SSP (2017) pp.171-176.
6. Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Д.А. Ахметова, Исследование термомодифицирования древесины сосны в условиях вакуумно-кондуктивных аппаратов, Изд-во: Издательский дом «Ноосфера СПб», Дизайн и производство мебели. 2008. - № 2.- С. 36-39.
7. R. Safin, Š. Barčík, A. Shaikhutdinova, P. Kaynov, E. Razumov, Development of the energy-saving technology of thermal modification of wood in saturated steam, Acta Facultatis Xylologiae. 57(2) (2015) pp. 39-47.
8. R.R. Safin, Š. Barčík, F.V. Nazipova, E.A. Beliakova, P.A. Kainov, The effect of ultrasonic extraction of soluble sugars from the wood filler on the strength properties of the composite based on mineral binder, Key Engineering Materials. 688 (2016) pp. 138-144.
9. E.Y. Razumov, R.R. Safin, R.R. Khasanhin, S.Š. Barčík, M. Kvietková, Studies on mechanical properties of composite materials based on thermo modified timber, Drvna Industrija. T. 64, 1 (2013) pp. 3-8.
10. N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin, A.E. Voronin, Analysis of physico-mechanical properties of composites based on polylactide and thermally modified wood fibers, Solid State Phenomena. 870, (2016) pp. 202-206.
11. П.А. Кайнов, Математическая модель термомодифицирования древесины в топочных газах, Изд-во: Редакция журнала «Деревообрабатывающая промышленность». 2012. – № 2. – С. 7-11.
12. N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin, E. Beliakova, A.R. Shaikhutdinova, F.V. Nazipova. The energy saving in the process of thermomodification of wood in liquids, International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 1 (4) (2016) pp. 309-316
13. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Галаяветдинов Н.Р., Валиев Ф.Г. Разработка энергосберегающей технологии сушки древесины в жидкостях. Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2008. № 11-12. С. 159-163.
14. Сафин Р.Р., Белякова Е.А. Усовершенствование технологии термомодифицирования древесины BIKOS-TMT. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 13. С. 134-136.
15. S. Ates, M.H. Akyildiz, H. Ozdemir, Effects of heat treatment on calabrian pine (Pinus brutia Ten.) wood, BioResour. 4(3) (2009)1032–1043
16. L. Dzurenda, Deliiski, Change of the colour of steamed beech wood in the color space of CIE L*a*b*. In: Derevo – obrabatyvajuščaja promyšlennost'. 3 (2014) pp. 28-33.
17. E. Banks, Degradation of wood surfaces by water, Holz als und werkstoff. №4 (1990) S/ pp. 159-163.

18. B.Tjeerdsma et al., Process development of treatment of wood with modified hot oil, In: Wood Modification: Processes, Properties and Commercialisation, 2nd European Conference on Wood Modification, Gottlingen – Germany. (2005) pp.186-197.
19. M. Sailer, O. Rapp, Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment, The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP 00-40162 (2000) pp:16.
20. S. Sandoval-Torres, W. Jomaa, F. Marc, JR Puiggali, Colour alteration and chemistry changes in oak wood (*Quercus pedunculata* Ehrh) during plain vacuum drying, Wood Sci Technol. 46(1–3) (2012) pp.177–191
21. M. Funaoka, T. Kako, I. ja Ab., Condensation of lignin during heating of wood, Wood Sci. Technol., 24 (1990) pp. 277-288.
22. R.R. Safin, A.E.Voronin, A.S. Shaikhutdinova, F.V. Nazipova, P.A. , Method of rational use of waste of timber industries, International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 1(4), с. 699-706.
23. Способ и устройство сушки и термической обработки древесины. Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Разумов Е.Ю., Тимербаев Н.Ф., Зиятдинова Д.Ф., Хайрутдинов С.З., Хасаншин Р.Р., Кайнов П.А., Кайнов П.А., Шайхутдинова А.Р., Воронин А.Е., Ахтямова Т.Н. Патент на изобретение RU 2437043 05.04.2010.
24. Способ сушки и термической обработки древесины. Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Оладышкина Н.А., Разумов Е.Ю., Хасаншин Р.Р., Кайнов П.А., Кузьмин И.А., Мазохин М.А., Шайхутдинова А.Р., Ахтямова Т.Н., Воронин А.Е. Патент на изобретение RU 2425305 04.03.2010.
25. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Разумов Е.Ю. Вакуумно-конвективная сушка пиломатериалов. Монография. Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева. Казань, 2009.
26. Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Галаявдин Н.Р., Иманаев Р.М. Исследование совмещенной сушки-пропитки массивных капиллярно-пористых коллоидных материалов. Вестник Казанского технологического университета. 2006. № 6. С. 78.
27. N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin, A.E.Voronin, A.R. Shaikhutdinova, The mathematical modeling of the wood greenery extraction processes, Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015, 7414885.
28. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Гильмиев Р.Р., Валиев Ф.Г. Снижение расхода энергии на проведение процессов сушки древесины посредством вакуумно-конвективной технологии. Деревообрабатывающая промышленность. 2008. № 5. С. 22-23.
29. Safin R.R., Khasanshin R.R., Shaikhutdinova A.R., Safina A.V. Research of heating rate while thermo modification of wood. World Applied Sciences Journal. 2014. T. 30. № 11. С. 1618-1621.
30. Сафин Р.Р., Валеев И.А., Сафин Р.Г. Математическое моделирование процесса пиролиза древесины при регулировании давления среды. Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. 2005. № 2. С. 168-173.

© Шайхутдинова А.Р. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»); Илалова А.Ф. – магистрант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ»; Поникаров С.И. - д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Машин и аппаратов химических производств», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 674.02

THERMAL MODIFICATION OF HIGHLY -HUMID ROUNDED LOGS IN A MEDIUM OF SATURATED WATER VAPOR WITH AN OSCILLATING PRE-DRYING

A.R.Shaikhutdinova, A.F. Ilalova, S.I. Ponikarov

The review of research in the field of thermal modification of wood in Russia and abroad is carried out. The energy-saving technology has been developed for thermal modification of a large-sized wood variety in an environment of saturated water vapor, followed by drying. A description of the installation design for the

implementation of the proposed technology is presented. The tests have been carried out to determine changes in physicochemical properties of wood during thermal modification. The results of tests and operating parameters of the process of thermal modification in the environment of water vapor for the purpose of obtaining wood with improved final characteristics are presented.

Keywords: thermal modification, water vapor, round log, drying.

References

1. W.F. Calonego, E.T. Durgante Severe, E.L. Furtado, Decay resistance of thermally -modified Eucalyptus grandis wood at 140 °C, 160 °C, 180 °C, 200 °C and 220 °C, Bioresour Technol. 101 (2010) pp. 9391-9394.
2. N.Yilgor, Nami S. Kartal, Heat modification of wood: chemical properties and resistance to mold and decay fungi, For Prod J. 60(4) (2010) pp. 357-361.
3. R.R. Khasanshin, R.R. Safin, E.Y. Razumov, High Temperature Treatment of Birch Plywood in the Sparse Environment for the Creation of a Waterproof Construction Veneer, Procedia Engineering. 150, (2016) pp.1541-1546.
4. M.J. Boonstra, B.F. Tjeerdsma, HAC Groeneveld, Thermal modification of non-durable wood species, Part 1, The PLATO technology - thermal modification of wood. IRG/ WP/98-40123 (1998) p. 13.
5. A.R. Shaikhutdinova, R.R. Safin, F.V. Nazipova, Thermal modification of wood in production of finishing materials, Solid State Phenomena. 265 SSP (2017) pp.171-176.
6. R.R. Safin, R.R. Khasanshin, D.A. Ahmetova, Issledovanie termomodificirovaniya drevesiny sosny v usloviyah vakuumno-konduktivnyh apparatov, Izd-vo: Izdatel'skij dom «Noosfera SPb», Dizajn i proizvodstvo mebeli. 2008. - № 2.- С. 36-39.
7. R. Safin, Š. Barčík, A. Shaikhutdinova, P. Kaynov, E. Razumov, Development of the energy-saving technology of thermal modification of wood in saturated steam, Acta Facultatis Xylologiae. 57(2) (2015) pp. 39-47.
8. R.R. Safin, Š. Barčík, F.V. Nazipova, E.A. Beliakova, P.A. Kainov, The effect of ultrasonic extraction of soluble sugars from the wood filler on the strength properties of the composite based on mineral binder, Key Engineering Materials. 688 (2016) pp. 138-144.
9. E.Y. Razumov, R.R. Safin, R.R. Khasanshin, S.Š. Barčík, M. Kviťková, Studies on mechanical properties of composite materials based on thermo modified timber, Drvna Industrija. T. 64, 1 (2013) pp. 3-8.
10. N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin, A.E. Voronin, Analysis of physico-mechanical properties of composites based on polylactide and thermally modified wood fibers, Solid State Phenomena. 870, (2016) pp. 202-206.
11. P.A. Kainov, Matematicheskaja model' termomodificirovaniya drevesiny v topocnyh gazah, Izd-vo: Redakcija zhurnala «Drevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'». 2012. – № 2. – S. 7-11.
12. N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin, E. Beliakova, A.R. Shaikhutdinova, F.V. Nazipova. The energy saving in the process of thermomodification of wood in liquids, International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 1 (4) (2016) pp. 309-316
13. Safin R.R., Khasanshin R.R., Galjvetdinov N.R., Valiev F.G. Razrabotka jenergosberegajushhej tehnologii sushki drevesiny v zhidkostjah. Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy jenergetiki. 2008. № 11-12. С. 159-163.
14. S. Ates, M.H. Akyildiz, H. Ozdemir, Effects of heat treatment on calabrian pine (Pinus brutia Ten.) wood, BioResour. 4(3) (2009)1032–1043
15. L. Dzurenda, Deliiski, Change of the colour of steamed beech wood in the color space of CIE L*a*b*. In: Derevo – obrabatyvajuščaja promyšlennost'. 3 (2014) pp. 28-33.
16. E. Banks, Degradation of wood surfaces by water, Holz als und werkstoff. №4 (1990) S/ pp. 159-163.
17. B.Tjeerdsma et al., Process development of treatment of wood with modified hot oil, In: Wood Modification: Processes, Properties and Commercialisation, 2nd European Conference on Wood Modification, Gottlingen – Germany. (2005) pp.186-197.
18. M. Sailer, O. Rapp, Improved resistance of Scots pine and spruce by application of an oil-heat treatment, The International Research Group on Wood Preservation, Document IRG/WP 00-40162 (2000) pp:16.
19. S. Sandoval-Torres, W. Jomaa, F. Marc, JR Puiggali, Colour alteration and chemistry changes in oak wood (Quercus pedunculata Ehrh) during plain vacuum drying, Wood Sci Technol. 46(1–3) (2012) pp.177–191

20. M. Funaoka, T. Kako, I. ja Ab., Condensation of lignin during heating of wood, Wood Sci. Technol., 24 (1990) pp. 277-288.

21. R.R. Safin, A.E.Voronin, A.S. Shaikhutdinova, F.V. Nazipova, P.A., Method of rational use of waste of timber industries, International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. 1(4), с. 699-706.

22. Sposob i ustrojstvo sushki i termicheskoy obrabotki drevesiny. Safin R.R., Safin R.G., Razumov E. Y., Timerbaev N.F., Ziatdinova D.F., Hajrutdinov S.Z., Khasanshin R.R., Kainov P.A., Kainov P.A., Shaikhutdinova A.R., Voronin A.E., Ahtjamova T.N. Patent na izobretenie RUS 2437043 05.04.2010

23. N.R. Galyavetdinov, R.R. Safin, A.E.Voronin, A.R. Shaikhutdinova, The mathematical modeling of the wood greenery extraction processes, Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015, 7414885.

© **Shaikhutdinova A.R.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: aigulsha@mail.ru; **Ialova A.F.** - Master's Degree student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU); **Ponikarov S.I.** - Grand PhD in (Engineering) sciences, Professor, Head of the Department of Machines and Apparatuses of Chemical Production, (KNRTU).

УДК 678.046.5

РАЗРАБОТКА ДРЕВЕСНО-НАПОЛНЕННОГО КОМПОЗИТНОГО СОСТАВА ДЛЯ 3D ПРИНТЕРОВ

Н.Р. Галяветдинов, Г.А. Талипова, Р.Р. Сафин, Ш.Р. Мухаметзянов

Одним из направлений развития композитных термопластиков, используемых в технологиях 3D-печати, является использование добавок-наполнителей древесного и растительного происхождения, вводимых в матрицу полимера. В связи с этим в данной работе для изучения эффективности использования термомодифицированного древесного наполнителя в композитах для 3D-принтеров, авторами проведены исследования, в ходе которых были получены данные по зависимости усадки композитных термопластиков от температуры обработки древесного наполнителя и его концентрации в композите.

В результате проведенных исследований была выявлена эффективность применения термически модифицированной измельченной древесины в качестве наполнителя для композитных нитей, применяемых в технологиях экструдирования расплавленных пластиков в 3D-печати.

Ключевые слова: 3d-печать, композит, полилактид, наполнитель, термическая модификация

Введение

В настоящее время использование технологии послойной объемной печати имеет широкий и увеличивающийся охват сфер применения деятельности человека. Наибольшую популярность 3D-печать приобретает в таких отраслях, как медицина, машиностроение, литейное производство, строительство, радиотехника и электроника. Существенным преимуществом этого инновационного способа создания объектов является автоматизированное получение изделия из компьютерных 3D-моделей либо сканированных реальных объектов с достаточно высокой точностью размеров и быстротой изготовления.

Технология 3D-печати является аддитивной, которая подразумевает создание изделия путем послойного нанесения материала. Объекты, созданные таким образом могут применяться как в качестве опытных образцов в производстве, так и в качестве конечных готовых изделий.

На сегодняшний день существует четыре основных способа 3D-печати:

- ламинирование – склеивание слоев материала с последующим вырезанием;
- гранулирование – склеивание или спекание частиц материала;
- экструдирование – выдавливание расплавленного материала;
- фотополимеризация – отверждение полимера ультрафиолетовым или лазерным излучением [1].

Одним из распространенных технологий 3D-печати, благодаря низкой стоимости, практичности и возможности дальнейшей механической обработки, является экструдирование расплавленных

Одним из распространенных технологий 3D-печати, благодаря низкой стоимости, практичности и возможности дальнейшей механической обработки, является экструдирование расплавленных пластиков – FDM (Fused Deposition Modeling). Принцип построения по технологии FDM заключается в послойном выращивании изделия из предварительно расплавленной пластиковой нити.

Ассортимент материалов для 3D-печати по технологии FDM является самым широким среди всех доступных. Как правило, используются такие термопластики, как полилактид (PLA), акрилонитрилбутадиенстирол (ABS), поливиниловый спирт (PVA), нейлон (Nylon), поликарбонат (PC), полиэтилен высокой плотности (HDPE), полипропилен (PP), поликапролактон (PCL) и др. Столь широкий разброс используемого материала обусловлен наличием для каждого термопластика как своих преимуществ, так и своих недостатков, чем обосновывается его применение в той или иной сфере в зависимости от необходимых характеристик.

Поскольку на сегодняшний день технологии экструзионной 3D-печати изделий из пластиков развиваются наибольшими темпами, благодаря своей доступности, большую актуальность приобретает создание композитных материалов на основе термопластиков, содержащих различные добавки с целью придания заданных физико-механических свойств.

Одним из направлений развития композитных термопластиков, используемых в технологиях 3D-печати являются использование добавок-наполнителей древесного и растительного происхождения, вводимых в матрицу полимера. В качестве наполнителя как в биоразлагаемых композитах, так и для композитов из других полимеров, могут использоваться мелкодисперсные древесные либо другие растительные волокна из конопли, льняные, а также джутовые волокна, волокна семян и плодов (оливковый жмых, рисовая шелуха; шелк и отходы хлопка), бамбуковая мука.

Из существующих разработок известна финская деревообрабатывающая компания UPM, которая предлагает новый материал для печати на FDM 3D-принтерах – биокompозит UPM Formi 3D с наполнителем из целлюлозы. UPM Formi 3D представляет собой биокompозиционный материал, состоящий из полилактида и целлюлозы. Как утверждают разработчики, новинка отличается улучшенными характеристиками и лучше приспособлена для FDM 3D-печати, чем привычные композиционные материалы с наполнителем из древесных опилок. Материал разработан с учетом возможности печати соплами малого диаметра, что позволит получать изделия с более высоким разрешением и детализацией [2].

Известный немецкий изобретатель расходных материалов для 3D-печати Kai Parthy [3] представил новый композит LAYWOODmeta5, который представляет собой материал с шероховатой поверхностью, обладающий низкой плотностью и внешне напоминающий картон. Представляет собой полилактид, в который были добавлены древесные опилки.

Также были проведены научные исследования, направленные на изучение древеснонаполненных композитов для применения в 3D-печати. Так, в работе Zelong Li и др. [4] представлена разработка нитей из полимолочной кислоты (PLA) и древесного наполнителя (WF) для процесса послойного наплавления с целью применения в 3D печати. Композитная нить состоит из древесного наполнителя (5 мас.%) в матрице PLA. Было выявлено, что после добавления древесного наполнителя внутреннее строение смеси становится трещиноватым, а поверхность шероховатой. Это объясняется интенсивностью образования газов при испарении влаги из древесного наполнителя, а также его деструкции, происходящих в процессе экструзии вследствие нагрева древесных частиц. Однако дифракционная пиковая интенсивность композита значительно увеличилась с добавлением древесного наполнителя. Это явление указывает на то, что композит WF / PLA имеет большую кристалличность, чем PLA. Такое явление увеличило межфазное напряжение между WF и PLA и уменьшило межфазную совместимость. Кроме того, взаимодействие между древесным наполнителем и PLA матрицей ограничивает движение молекулярных цепей, что также приводит к образованию жесткой границы раздела и снижению межфазной совместимости композита, что требует дальнейших исследований с целью увеличения совместимости компонентов композитных составов.

Биоразлагаемый полилактид, как расходный материал для 3D-принтеров, по сравнению с традиционными пластиками на основе нефти имеет целый ряд преимуществ, однако в настоящий момент имеет сравнительно высокую стоимость и в некоторых случаях им не хватает прочности. Поэтому предлагается технология получения и производства биоразлагаемого композита на основе PLA с добавлением в его состав мелкодисперсных модифицированных древесных наполнителей. При этом для получения композитов с заданными свойствами необходимо исследовать режимы

предварительной термической обработки наполнителя. Кроме всего этого, производство композитов с наполнителями требует проведения дополнительных исследований, направленных на определение их прочностных и качественных характеристик, поскольку композитам с наполнителем свойственна хрупкость, которая обусловлена слабым взаимодействием между гидрофобной полимерной матрицей и гидрофильным древесным наполнителем. При этом термическая обработка наполнителя изменяет химические и физические его свойства за счет разложения гемицеллюлоз: уменьшаются изменения линейных размеров из-за влажности, повышается биологическая стойкость, улетучиваются экстрактивные вещества, наполнитель становится легче по весу, уменьшается уровень pH, и повышаются теплоизоляционные свойства композита [5].

Методы и материалы

Для проведения исследований была использована древесная стружка, которая подвергалась термической модификации [6-10] при различных температурах 160, 180, 200 и 220 °С. Термическая модификация производилась в камере для термической обработки [11]. После термической обработки древесная стружка подвергалась доизмельчению в молотковой дробилке. Соотношение наполнителя и связующего в композитах приведено в таблице 1.

Таблица 1 - Состав образцов и режимы их обработки

№ образца	Температура обработки наполнителя	Соотношение PLA/наполнитель
1	-	100/0
2 ₁ , 2 ₂ , 2 ₃ , 2 ₄	160, 180, 200, 220	70/30
3 ₁ , 3 ₂ , 3 ₃ , 3 ₄	160, 180, 200, 220	50/50
4 ₁ , 4 ₂ , 4 ₃ , 4 ₄	160, 180, 200, 220	30/70

С целью исследования свойств композитов, полученных на 3D-принтере, а также определения влияния наполнителя на качество печатания были проведены исследования, в ходе которых были определены такие показатели как шероховатость поверхности образца, а также размер частиц наполнителя в зависимости от температуры термической модификации древесного наполнителя [12]. В качестве примера на рисунке 1 приведены средние значения параметра шероховатости поверхности R_a изделий, изготавливаемых из полилактида на установках 3D-печати.

Также необходимо отметить, что зачастую после печати на 3D-принтере объекты меняют свои заданные размеры, как бы стягиваясь или сжимаясь. Это происходит очень часто, и таким образом становится серьезной проблемой. Поэтому при конструировании изделий на 3D-принтере усадка должна быть учтена с максимально возможной точностью, так как неправильный расчет приведет к браку изделия по размерам. Либо по возможности стараться использовать материалы с минимальной температурной усадкой. Стоит отметить при этом, что использование наполнителя в составе полимера в значительной степени уменьшает температурную усадку, что позволяет получать готовые изделия с максимально высокой точностью [13]. Для определения степени усадки были проведены исследования. Для сравнения характера усадки на 3D-принтере было изготовлено несколько одинаковых образцов прямоугольной формы, размерами 30*30 мм. После печати, образцы выдерживались при одинаковых условиях для полного их охлаждения. Затем производился замер впадин, образовавшихся при усадке.

Результаты исследований

На рисунке 1 приведены средние значения параметра шероховатости R_a изделий, изготовленных из полилактида на установке 3D-печати. По полученным можно сказать, что при высокотемпературной обработке древесного наполнителя уменьшается его размеры, а следовательно и зернистость получаемого из него изделия. Объясняется это тем, по сравнению с необработанной древесиной, влияние высоких температур разрушает взаимодействие частиц в древесине, что в последующем позволяет измельчить ее до состояния микрочастиц, и кроме того дает возможность получить более равномерное распределение наполнителя в самом композите.

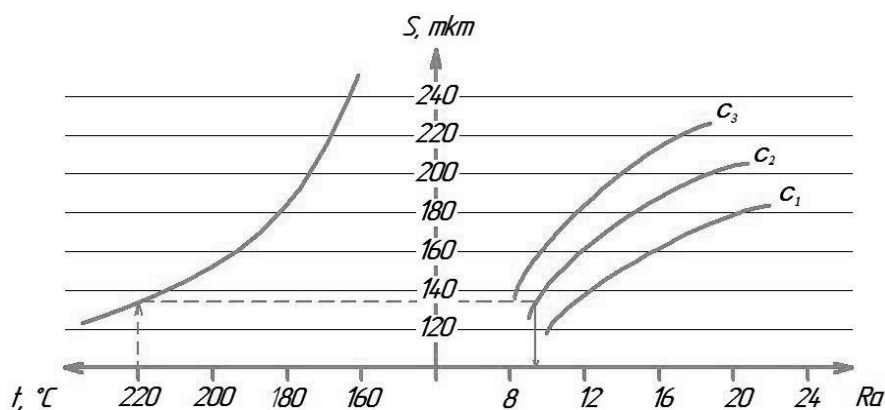


Рис. 1. Зависимость показателей шероховатости от размера микрочастиц, а также зависимость размера микрочастиц наполнителя от температуры его обработки (соотношение PLA/наполнитель: C_1 - 30% / 70%, C_2 - 50% / 50%, C_3 - 70% / 30%)

На рисунке 2 приведены графики, показывающие зависимость усадки полимера от количества древесного наполнителя, а также от температуры обработки наполнителя.

По характеру кривых можно отметить, что с увеличением количества наполнителя в полимере, его усадка уменьшается (рис. 2). Также на усадку композита влияет и режим обработки наполнителя. С увеличением температуры обработки наполнителя, усадка образцов была минимальной.

Ниже приведены кривые, характеризующие предел прочности композита. Согласно полученным графикам можно отметить, что предел прочности при растяжении композитов постепенно уменьшается с увеличением массового содержания наполнителя, что объясняется ухудшением взаимосвязи между древесными частицами и связующим. Однако предел прочности композита с термически модифицированным наполнителем оказался выше, чем у образцов с необработанным наполнителем. Поэтому, по проведенным испытаниям было выявлено, что оптимальным соотношением наполнитель-полимер считается состав 50/50% [14].

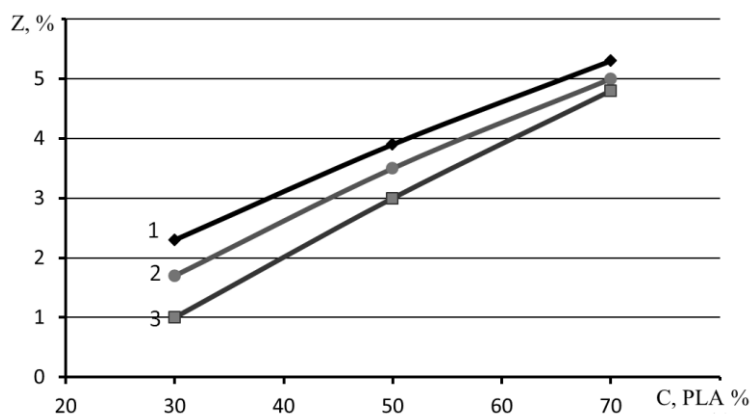


Рис. 2. Зависимость усадки полимера от количества древесного наполнителя, а также от температуры обработки древесного наполнителя (1-необработанный наполнитель, 2,3- наполнитель, модифицированный при 180 и 220 °C соответственно)

Таким образом, результаты, представленные на рисунке 3, показывают разрыхление композитов из-за образования пустот, которые впоследствии снижают предел прочности на разрыв, поскольку трещины могут легко распространяться через участки, содержащие межволоконные пустоты [15]. Следовательно, можно сделать вывод, включение в композит древесного наполнителя более 50% от массы композита, значительно снижает предел прочности полимерной матрицы.

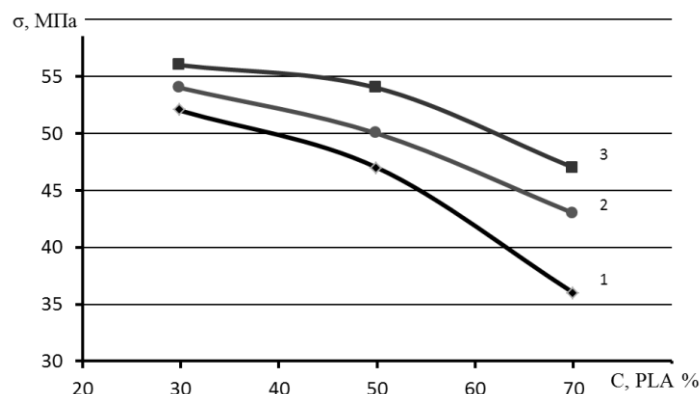


Рис. 3. Предел прочности композита на разрыв от содержания наполнителя и температуры его обработки (1- необработанный наполнитель, 2,3- наполнитель, модифицированный при 180 и 220 °С соответственно)

Закключение

Результаты представленных исследований свидетельствуют об эффективности применения термической модификации древесного наполнителя для композитов, используемых для 3D-печати. Наличие наполнителя в композите снижает усадку композита, при этом термически обработанный наполнитель позволяет получить изделия с наименьшей шероховатостью поверхности. Однако при высоком содержании наполнителя в композите наблюдается снижение прочностных его свойств.

Литература

1. Лысыч М.Н., Шабанов М.Л., Качурин А.А. Обзор современных технологий 3d печати // Современные наукоемкие технологии. – 2015. – № 6. – С. 26-30.
2. Электронный ресурс - https://cnc3d-printer.com/index.php?TM_TC=1&TM_TX=UPM_predlagaet_material_dlya_FDM_3D%20printerov_na_osnove_tsellyulozyi.
3. Электронный ресурс - https://cnc3d-printer.com/index.php?TM_TC=1&TM_TX=LAYWOODmeta5_noviy_filament_ot_Kaya_Partii.
4. Zelong Li Tao, Yubo Wang, Honglei Li, Peng Shi, Sheldon. (2017). Development and Application of Wood Flour-Filled Polylactic Acid Composite Filament for 3D Printing. Materials. 10. 339. 10.3390/ma10040339.
5. Galyavetdinov N.R., Safin R.R., Voronin A.E. Analysis of physico-mechanical properties of composites based on polylactide and thermally modified wood fibers // Materials Science Forum. – 2016. Т. 870. – С. 202-206.
6. Усовершенствование технологии термомодифицирования древесины BIKOS-TMT / Сафин Р.Р., Беякова Е.А. // Вестник казанского технологического университета. 2012, Т.15, №13, С. 134-136.
7. Research of heating rate while thermo modification of wood / Safin R.R., Khasanshun R.R., Shaikhutdinova A.R., Safina A.V. // World applied sciences journal. 2014, Т.30, № 11. С. 1618-1621.
8. Способ сушки и термической обработки древесины / Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Оладышкина Н.А. и др. // патент на изобретение RUS 2425305 от 04.03.2010.
9. Установка для переработки отходов древесных производств / Сафин Р.Р., Разумов Е.Ю., и др. // Вопросы современной науки и практики / Ун-т им. В.И. Вернадского .2009, №5 (19). С. 82-87.
10. Способ термической обработки древесины / Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р. и др. // Патент на изобретение RUS 2453425 от 18.01.2011.
11. Назипова Ф.В., Мухаметзянов Ш.Р. Установка для термической обработки измельченной древесины // Деревообрабатывающая промышленность. – 2014. № 3. – С. 49-51.
12. Разумов А.Е., Хузеев М.В., Ахметова Д.А., Шайхутдинова А.Р. Экспериментальные исследования механических свойств термомодифицированной древесины // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т. 15. № 2. – С. 31-33.
13. Safin R.R., Khasanshin R.R., Mukhametzyanov S.R. Influence of technical parameters of disk-shaped reactor on productivity of heat treatment of crushed wood // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, – 2018, Т. 327, № 4, – 042095.

14. Галяветдинов Н.Р., Валиев Ф.Г., Хасаншин Р.Р. Оценка влияния термической обработки древесного наполнителя на эксплуатационные свойства цементно-стружечной плиты // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т. 15. № 10. – С. 85-87.

15. Энергосберегающая технология осциллирующей сушки-пропитки крупномерных пиломатериалов в жидкостях / Галяветдинов Н.Р. // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Казанский государственный энергетический университет. Казань, 2008

© Галяветдинов Н.Р. - канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), Талипова Г.А. - аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ», Сафин Р.Р. – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», cfaby@mail.ru, Мухаметзянов Ш.Р. - . техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 678.046.5

DEVELOPMENT OF WOOD-FILLED COMPOSITE MATERIAL FOR 3D PRINTERS

N.P.Galiavetdinov, G.A. Talipova, R.R. Safin, Sh.R. Mukhametzyanov

One of the trends in the development of composite thermoplastics used in 3D-printing technologies is the use of wood-based and vegetable-based filler additives introduced into the polymer matrix. In this regard, in this paper, to study the efficiency of using crushed wood filler in composites for 3d-printers, the authors conducted research, during which data were obtained on the dependence of shrinkage of composite thermoplastics on the processing temperature of wood filler and on its quantity. As a result of the research, the effectiveness of using thermally modified shredded wood as a filler for composite yarns used in the extrusion of molten plastics in 3D-printing was revealed.

Key words: 3d-printing, composite, polylactide, filler, thermal modification.

References

1. Lysych M.N., Shabanov M.L., Kachurin A.A. Obzor sovremennyh tehnologij 3d pechati // Sovremennye naukoemkie tehnologii. – 2015. – № 6. – S. 26-30.
2. Jelektronnyj resurs - https://cnc3d-printer.com/index.php?TM_TC=1&TM_TX=UPM_predlagaet_material_dlya_FDM_3D%20printerov_na_osnove_tsellyulozyi.
3. Jelektronnyj resurs - https://cnc3d-printer.com/index.php?TM_TC=1&TM_TX=LAYWOODmeta5_novyy_filament_ot_Kaya_Partii.
4. Zelong Li Tao, Yubo Wang, Honglei Li, Peng Shi, Sheldon. (2017). Development and Application of Wood Flour-Filled Polylactic Acid Composite Filament for 3D Printing. Materials. 10. 339. 10.3390/ma10040339.
5. Galyavetdinov N.R., Safin R.R., Voronin A.E. Analysis of physico-mechanical properties of composites based on polylactide and thermally modified wood fibers // Materials Science Forum. – 2016. Т. 870. – С. 202-206.
6. Uovershenstvovanie tehnologii termomodificirovaniya drevesiny BIKOS-TMT / Safin R.R., Beljakova E.A. // Vestnik kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2012, T.15, №13, S. 134-136.
7. Research of heating rate while thermo modification of wood / Safin R.R., Khasanshun R.R., Shaikhutdinova A.R., Safina A.V. // World applied sciences journal. 2014, T.30, № 11. С. 1618-1621.
8. Sposob sushki i termicheskoy obrabotki drevesiny / Safin R.R., Safin R.G., Oladyshkina N.A. i dr. // patent na izobretenie RUS 2425305 ot 04.03.2010.
9. Ustanovka dlja pererabotki othodov drevesnyh proizvodstv / Safin R.R., Razumov E.Y., i dr. // Voprosy sovremennoj nauki i praktiki / Un-t im. V.I. Vernadskogo .2009, №5 (19). S. 82-87.
10. Sposob termicheskoy obrabotki drevesiny / Safin R.R., Khasanshin R.R. i dr. // Patent na izobretenie RUS 2453425 ot 18.01.2011.
11. Nazipova F.V., Muhametzyanov Sh.R. Ustanovka dlja termicheskoy obrabotki izmel'chennoj drevesiny // Derevoobrabatывajushhaja promyshlennost'. – 2014. № 3. – С. 49-51.

12. Razumov A.E., Huzeev M.V., Ahmetova D.A., Shajhutdinova A.R. Jeksperimental'nye issledovaniya mehanicheskikh svojstv termomodificirovannoj drevesiny // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2012. T. 15. № 2. – S. 31-33.

13. Safin R.R., Khasanshin R.R., Mukhametzyanov S.R. Influence of technical parameters of disk-shaped reactor on productivity of heat treatment of crushed wood // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2018, T. 327, № 4, – 042095.

14. Galjvetdinov N.R., Valiev F.G., Hasanshin R.R. Ocenka vlijanija termicheskoj obrabotki drevesnogo napolnitelja na jekspluatacionnye svojstva cementno-struzhečnoj plity // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2012. T. 15. № 10. – S. 85-87.

15. Jenergoberegajushhaja tehnologija oscillirujushhej sushki-propitki krupnomernyh pilomaterialov v zhidkostjah / Galjvetdinov N.R. // Avtoreferat dissertacii na soiskanie uchenoj stepeni kandidata tehničeskikh nauk / Kazanskij gosudarstvennyj jenergetičeskij universitet. Kazan', 2008

© **Galyavetdinov N.R.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNITU), **Talipova G.A.** - Post-graduate student of the department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, **Safin R.R.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: cfaby@mail.ru; **Mukhametzyanov Sh.R.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU.

Уважаемые авторы журнала!!!

Все подготовленные к изданию статьи, должны соответствовать всем требованиям к оформлению.

Статьи, представляющие результаты исследований, должны включать разделы: «**Введение**», «**Методы и материалы**», «**Результаты**», «**Заключение**», «**Литература**».

Обзорные статьи также должны быть структурированы и состоять из разделов: «**Введение**», «**Обзор исследований в области...**», «**Заключение**», «**Литература**».

Рабочие языки журнала — русский и английский.

Одноколоночный макет журнала.

Параметры страницы:

- верх — 3 см;
- низ — 2,5 см;
- левое поле — 1,8 см;
- правое поле — 1,8 см;

Основной шрифт статьи «Times New Roman», размер шрифта — 11 кегль через 1 интервал (ключевые слова аннотации оформляются кеглем 10). Абзац — 0,75 см.

Размер рисунков:

- ширина — не более 17,5 см;
- высота — не более 12 см;

Название рисунков: шрифт «Arial» кеглем 8 полужирный, выравнивание по ширине (**Рис. 1.Название рисунка**). Цвет рисунка - черно-белый. Рисунки должны быть качественными, сканированные картинки не принимаются!

Размер таблицы не должен превышать 17,5 x 12 см.

Название таблиц: шрифт «Arial» кеглем 8 полужирный, выравнивание по ширине (**Таблица 1 - Название таблицы**)

Формулы, представленные в статье, должны по размеру помещаться в одну колонку, то есть иметь размер не более чем 8,5 x 5 см (шрифт «Times New Roman»).

Образец оформления статьи указан в конце журнала.

Химическая технология древесины

УДК 674.04(076.5)

К ВОПРОСУ ХИМИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ИЗДЕЛИЙ МЕБЕЛИ

Б. М. Рыбин, И. А. Завражнова, Д. Б. Рыбин

В настоящее время для мебельной продукции различного вида принят технический регламент, устанавливающий защиту здоровья человека от влияния вредных веществ, находящихся в деталях и узлах изделий из древесины и древесных материалах. В нем приняты требования обеспечения химической безопасности при проектировании и изготовлении мебели. В основе он предусматривает состояние изделий мебели, исключающее риск причинения вреда здоровью человека из-за превышения предельно допустимой концентрации вредных химических веществ в воздушной среде помещений.

К таким веществам относятся свободный формальдегид, мигрирующий из объема древесностружечных плит и из клеевых прослоек при склеивании и облицовывании деталей и узлов мебели. Вредными химическими веществами являются такие парогазовые смеси растворителей, миграция которых наблюдается из твердых лаковых пленок защитно-декоративных покрытий деталей и узлов мебели в воздушную среду помещений.

Перечисленные химические вредные вещества присутствуют в конструкционных и вспомогательных материалах при разработке мебели. Желательно, чтобы изготовители мебельной продукции определили заранее, на стадии её проектирования, уровень безопасности при использовании тех или иных исходных материалов. Для этого предлагается методика, позволяющая определить концентрацию вредных веществ в воздушной среде помещений при выбранных материалах, конструкции и технологии изготовления изделий мебели.

Предварительно выполненные расчеты, по предполагаемой методике, позволяют определить сроки эксплуатации мебели, при которых мигрирующие в воздушную среду помещений вредные вещества будут находиться в пределах допустимых концентраций. Это позволяет паспортизировать выпускаемую мебельную продукцию по химической безопасности с присвоением определенных параметров качества.

Предполагаемая методика может быть полезна для предприятий, ориентируемых на производство мебельной продукции.

Ключевые слова: химическая безопасность, формальдегид, растворители лакокрасочных материалов, предельно допустимая концентрация.

Введение

Одним из показателей технического регламента мебельной продукции является химическая безопасность. В основе он предусматривает такое состояние изделий мебели, при котором отсутствует риск, связанный с причинением вреда здоровью пользователя из-за повышения уровня концентрации в воздухе помещений вредных химических веществ.

Вредные для человека химические вещества присутствуют как в конструкционных материалах изделий, так и во вспомогательных. Основным конструкционным материалом для различных видов мебели является древесно-стружечная плита. Она изготавливается путем склеивания древесной стружки в процессе прессования с использованием клеевых составов на основе карбамидных, меламиновых и других смол, одним из компонентов которых является формальдегид. В настоящее время по условиям получения, хранения и применения этих смол установлен норматив по уровню миграции свободного формальдегида в воздушную среду.

В качестве вспомогательных материалов в мебельных конструкциях используются клеи для склеивания и облицовывания деталей и узлов, а также защитно-декоративные покрытия на основе жидких лакокрасочных материалов.

В процессах склеивания и облицовывания, как правило, используются карбамидные смолы. В клеевой прослойке клеевых смол так же присутствует отдельное количество свободного формальдегида, которое вместе с его содержанием в древесно-стружечной плите создает дополнительную его миграцию в воздушную среду помещения.

Отделка различных поверхностей деталей и узлов изделий мебели осуществляется путем нанесения-отверждения жидких лакокрасочных материалов. Все они содержат в своем составе растворители, частично улетучивающиеся при отверждении покрытий. Оставшаяся часть их в течение длительного времени мигрирует из твердой лаковой пленки в воздушную среду помещения, создавая определенную их концентрацию. Для организма человека они являются вредными веществами, отсюда их концентрация не должна превышать уровня предельно допустимых норм.

Целью данной работы была разработка методики и определение концентраций вредных веществ в воздушной среде помещений, отвечающих требованиям химической безопасности при эксплуатации мебельных изделий.

Материалы и методы

В настоящее время Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) накопила большой опытный материал[1], представленный группой экспертов изучающих вредное воздействие ряда химических веществ на состояние здоровья населения. Неудовлетворительное качество воздуха внутри помещений расценивается в качестве серьезного фактора риска для здоровья в странах как с низким, так и со средним и высоким уровнями дохода. Важность данного вопроса обусловлена тем, что люди проводят в помещении значительную часть времени.

Одним из вредных веществ, используемых в конструкционных материалах мебели, является формальдегид. Проникновение его в организм человека через дыхательные пути главным образом связано с наличием в воздухе помещений. При эксплуатации мебели происходит миграция свободного формальдегида, заключенного в объеме древесно-стружечной плиты, являющийся основным конструкционным материалом мебели, в воздушную среду жилых и административных помещений.

Известно, что оптимальный уровень свободного формальдегида в приготовленной для использования смол может находиться в пределах 0,1 до 1,5 % [2 - 5]. Меньшее количество свободного формальдегида приводит к ухудшению свойств смолы при хранении и использовании. Большее количество увеличивает миграцию свободного формальдегида в воздушную среду и увеличивает уровень его концентрации.

Отечественной и зарубежной практикой установлено что используемые в настоящее время смолы для древесно-стружечных плит и других материалов обладают уровнем миграции свободного формальдегида в воздушную среду равным $0,1 \text{ мг/м}^3$. Это предельно достижимая норма, обусловленная современным уровнем техники и технологии производства, соответствует нормативу ($0,124 \text{ мг/м}^3$) действующего в Европе и других технически развитых странах и рекомендуемую ВОЗ. Многолетняя практика (свыше 50 лет) использования материалов, содержащих свободный формальдегид в пределах указанной нормы, не накопила примеров сильно отрицательного воздействия его на человека. По имеющимся данным минимальная концентрация, вызывающая раздражение глаз у человека - $0,36 \text{ мг/м}^3$ в течение 4 часов. При концентрации $0,1 \text{ мг/м}^3$ и ниже у некоторых лиц возникают субъективные жалобы на сенсорное раздражение, что не может рассматриваться как неблагоприятное воздействие на здоровье человека. Кроме того, отсутствует статистика профессиональных заболеваний рабочих мебельных и деревообрабатывающих предприятий где непосредственно используются такие смолы и материалы на их основе для производства изделий. Также нет сведений о заболеваниях населения в жилых и административных помещениях которого используется продукция мебельных и других предприятий на основе материалов, содержащих свободный формальдегид.

В настоящее время в Российской Федерации принят уровень миграции свободного формальдегида в воздушную среду до значения $0,01 \text{ мг/м}^3$. Принятие этой нормы затрудняет использование карбамидных, меламиновых и других смол, содержащих свободный формальдегид для производства древесно-стружечных плит и других материалов, и изделий из них.

В качестве вспомогательных материалов для отделки деталей и узлов изделий мебели используются жидкие лакокрасочные материалы. На их основе формируются защитно-декоративные покрытия. Лакокрасочные материалы в своём составе содержат различные растворители. Они улучшают смачивание и растекание жидких отделочных композиции и частично улетучиваются в процессе отверждения покрытий. Оставшаяся часть в течение длительного времени мигрирует в воздушную среду помещения в виде парогазовой смеси.

В настоящее время в качестве жидких отделочных материалов используются нитроцеллюлозные, полиуретановые, полиэфирные и другие лаки для прозрачной отделки деталей и узлов мебели из

древесины и древесных материалов. Лаки содержат различные растворители: спирты бутиловый и этиловый, толуол, ацетон, бутил-и-этилацетаты, этилцеллозольв, ксилол, стирол, метилэтилкетон, этилгликоляцетат и другие. Полиуретановый лак в качестве отвердителя содержит толуилендиизоцианат. Перечисленные химические вещества частично улетучиваются при отверждении покрытий. Часть их примерно до 10% [6] остается в покрытии и мигрирует из него в качестве парогазовой смеси в воздушную среду помещений при эксплуатации мебели. Находясь в воздушной среде жилого или административного помещения, они оказывают различное вредное воздействие на организм человека. Некоторые из них при вдыхании паров могут вызвать головную боль, головокружение, тошноту. Другие провоцируют учащение сердцебиения, звон в ушах, сухость во рту. Практически все из них могут раздражать дыхательные пути, кожу и слизистые оболочки глаз, вызывать першение в горле, кашель и общее недомогание.

Для всех этих веществ установлена предельно допустимая концентрация, при которой вредное воздействие их на организм человека является ограниченно безопасным. Постоянный воздухообмен в помещении естественного или вынужденного вида позволяет уменьшить количество вредных веществ в воздушной среде.

Для этого в работе рассмотрена оригинальная методика расчёта периода снижения начальной концентрации вредных веществ, до уровня предельно допустимых значений, при эксплуатации мебели в помещении определённого объёма.

Для выбора объёма помещения и комплекта набора мебели взяты основные положения ГОСТ 30255-95 "Мебель, древесные и полимерные материалы. Методы определения выделения формальдегида и других вредных летучих химических веществ в климатических камерах". Для изделий корпусной мебели, столов, кроватей на 1 м^2 площади поверхности образцов должно приходиться 1 м^3 объёма климатической камеры. В нашем случае при выборе жилого или административного помещения среднего размера 52 м^3 (площадь 20 м^2 при высоте потолка $2,6 \text{ м}$) должно приходиться поверхностей мебельных изделий 50 м^2 . На такую площадь поверхностей деталей и узлов мебели должна использоваться древесно-стружечной плиты приблизительно 1 м^3 (толщиной 16 мм).

Задаваясь количеством связующего (карбамидных смол), и приходящегося на изготовление 1 м^3 древесно-стружечной плиты, можно рассчитать количество свободного формальдегида мигрирующего в воздушную среду помещения и установить начальную его концентрацию при эксплуатации мебели.

При известной площади мебельных изделий и узлов можно рассчитать количество клеевых материалов, зная их расход, приходящейся на 1 м^2 поверхности. Поскольку для склеивания и облицовывания деталей и узлов изделий используется, как правило, карбамидные смолы, становится возможным рассчитать количество свободного формальдегида, находящегося в клеевых прослойках. Он также со временем эксплуатации мебели будет мигрировать в воздушную среду жилого или административного помещения.

При известной площади отделки деталей и узлов мебели (50 м^2) задаваясь различными лакокрасочными материалами, а также технологическими процессами нанесения- сушки покрытий, можно рассчитать количество мигрирующих вредных веществ (растворителей и других) в воздушную среду помещений, где эксплуатируется мебель. Учитывая воздухообмен в помещении, рекомендованный по СНиП 2.08.01-89, можно рассчитать период снижения начальной концентрации вредных веществ до уровня предельно допустимых норм (месяцы) по всем рассматриваемым вариантам.

Результаты и обсуждения

Расчёт концентрации свободного формальдегида выполним исходя из объёма древесно-стружечной плиты, расходуемой на изготовление набора мебели для жилого помещения 52 м^3 . Как было показано, набор мебели для помещения такого объёма включает 1 м^3 древесно-стружечной плиты. При средней плотности плиты 700 кг/м^3 этот материал составит массу 700 кг . Если принять, что в среднем при изготовлении древесно-стружечной плиты для корпусной мебели, используется 10% клеящих веществ, то их масса в 1 м^3 плиты составляет 70 кг . Известно, что содержание свободного формальдегида в клеящих веществах (карбамидных смол) плиты составляет $0,1\%$ [2]. На 70 кг клеящих веществ — это составит 70 г .

Учитывая, что древесно-стружечные плиты облицовываются по пластям натуральным шпоном или другими видами облицовок, где также используется для приклеивания клеевые карбамидные смолы, то

можно рассчитать дополнительное содержание свободного формальдегида в клеевой прослойке, мигрирующего в воздушную среду помещения.

Общая площадь поверхности для древесно-стружечной плиты (толщиной 16 мм) объемом 1 м³ составляет примерно 50 м². При облицовывании пластей щитов карбамидными клеями с расходом 170/180 г/м² [2,7] его масса на комплект мебели составит 8,5 кг. Сухой остаток таких клеев составляет 60% [2]. Соотношение основы (карбамид) и формальдегида приходится 1/2 [2]. Принимая количество свободного формальдегида в клеевых прослойках для таких смол равным 1% [2], его количество мигрирующего в воздушную среду помещения составит 34 г.

Отсюда видно, что общее количество свободного формальдегида, мигрирующего из объема древесно-стружечной плиты и из клеевых прослоек при облицовывании пластей щитов, для комплекта мебели составит 104 г.

При использовании воздухообмена в жилых помещениях (СНиП 2.08.01-89) кратностью 1 (1/час) и предполагая равномерную миграцию свободного формальдегида в воздушную среду из объема древесно-стружечной плиты и из клеевых прослоек облицованных щитов, его концентрация 0,124 мг/м³ (норма рекомендуемая ВОЗ) будет наблюдаться в течение (22 месяцев), а концентрация 0,1 мг/м³ (норма рекомендуемая по Российской Федерации) будет наблюдаться в течение 21 года. На рисунке 1 приведена кинетика концентрации формальдегида в воздушной среде помещения при эксплуатации мебели, подтверждающая результаты выполненных расчетов.

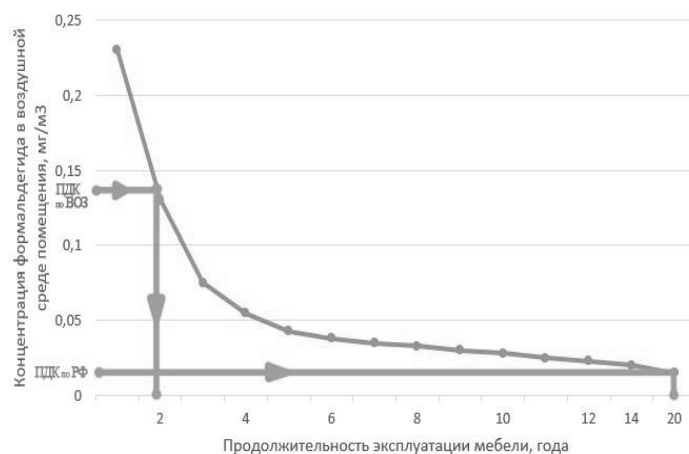


Рис. 1. Кинетика концентрации формальдегида в воздушной среде помещения при эксплуатации мебели

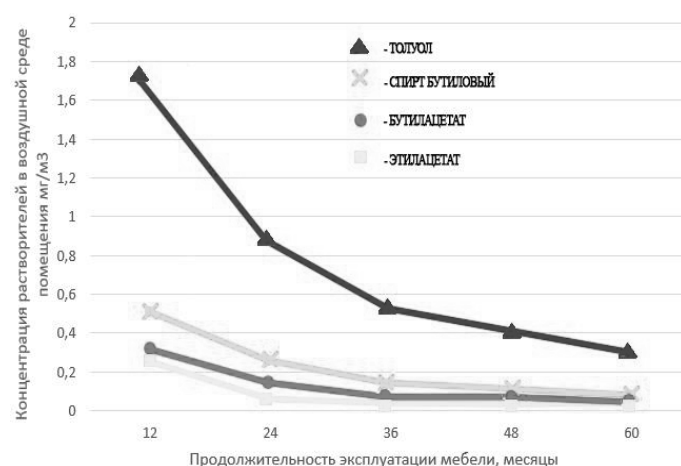


Рис. 2. Кинетика концентрации растворителей в воздушной среде помещения при эксплуатации мебели

Если ориентироваться на тот же набор, изготавливающийся из 1 м³ древесно-стружечной плиты, можно рассчитать выделения вредных веществ при отделке изделий жидкими лакокрасочными материалами. Такой набор мебели для жилого помещения общей площадью 20 м² может состоять из следующих отдельных изделий: шкаф для одежды и белья трехдверный, шкаф для книг,

комбинированный шкаф для хранения посуды и других материалов, и предметов, а также стулья, стол и мягкая мебель. Общая площадь поверхностей деталей и узлов перечисленных изделий набора мебели составляет в среднем 50 м².

По данным выполненного расчёта (результаты не приведены в статье), представленные изделия набора мебели содержат фасадные, лицевые и внутренние поверхности. Из них на фасадные поверхности будет приходиться 12,3%, на лицевые 32,1% и на внутренние 55,6%, что соответствует: 6;16 и 28 м². Практика показывает, что фасадные, лицевые и внутренние поверхности по многим показателям желательно отделывать различными лакокрасочными материалами [7, 9, 10]. Это объясняется комплексом требований, предъявляемых к этим поверхностям. Одни из них должны отвечать высоким декоративным качествам, другие удовлетворять эксплуатационным требованиям, включая воздействие различных химических реагентов, пищевых продуктов и других веществ по ГОСТ 33095-2014. Учитывая все эти требования в таблице 1, приведены наиболее распространённые варианты для отделки лакокрасочными материалами фасадных, лицевых и внутренних поверхностей узлов и деталей изделий комплекта мебели жилого помещения общего назначения.

Таблица 1 - Варианты отделки фасадных, лицевых и внутренних поверхностей деталей и узлов изделий мебели различными лакокрасочными материалами

Вид ЛКМ	Вариант отделки различными ЛКМ фасадных, Лицевых и внутренних поверхностей изделий мебели														
	I			II			III			IV			V		
	Ф	Л	В	Ф	Л	В	Ф	Л	В	Ф	Л	В	Ф	Л	В
Грунт НЦ красящий	+	+	+		+	+	+	+	+	+	+	+		+	+
Лак НЦ глянцевый		+									+			+	
Лак- грунт НЦ глянцевый			+			+						+			+
Лак НЦ матовый	+				+			+	+						
Лак ПЭ холодного отверждения							+								
Лак ПЭ горячего отверждения										+					
Лак ПЭ УФ-сушки													+		
Грунт ВЛ				+											
Лак УР матовый				+											

«+» - Наличие ЛКМ по технологии отделки

Как видно из данных таблицы 1 практически все варианты отделки предусматривают нанесение грунтуемых составов. Так грунт нитроцеллюлозный, красящий выполняет две функции, является красящим составом и одновременно грунтующим. При таком варианте осуществляется совмещение операций отделки и экономия более дорогостоящих лакокрасочных материалов верхних слоев защитно-декоративных покрытий. Для полиуретанового лака, по представленному варианту отделки, выбран специальный поливинилбутиральный грунт, позволяющий улучшить адгезионные свойства получаемого покрытия к древесине и уменьшить расход лака.

По видам лакокрасочных материалов, в представленных вариантах отделки, возможно получить покрытия с различными декоративными свойствами. Покрытия с зеркальным отражением света получаются при отделке полиэфирными лаками холодного отверждения, горячего отверждения и ультрафиолетовой сушки. Покрытия матовые с диффузным отражением света получаются при отделке полиуретановым лаком и нитроцеллюлозным матовым. Покрытия глянцевые, формируемые в представленных вариантах нитроцеллюлозным грунтом, как правило, используются на внутренних поверхностях изделий.

В таблице 2 приведены краткие характеристики и содержание различных растворителей и веществ в лакокрасочных материалах [6, 11]. Указанный расход лакокрасочного материала предусматривает иногда его двух-и-трех кратное нанесение при формировании покрытия. Это зависит от заданной категории качества покрытия. Так первая категория, характеризующая, как правило, фасадные и лицевые поверхности изделия, требует получение толщины покрытия не менее 60 мкм. Для второй категории качества покрытия, которая характеризует, как правило, внутренние поверхности изделий, толщина получаемой лаковой пленки должна быть не менее 40 мкм.

Таблица 2 - Краткая характеристика и содержание различных растворителей и веществ в лакокрасочном материале

Основной пленкообразователь	Вид лакокрасочного материала	Расход при отделке г/м2	Содержание пленкообразующих веществ, %	Содержание растворителей и других веществ в лакокрасочном материале, %												
				Спирт бутиловый	Спирт этиловый	Толуол	Ацетон	Бутилацетат	Этилцеллозоль	Этилацетат	Ксилол	Оксиэтиловый	Толуилдиизонат	Стирол	Метилметилтон	Этилметил-
Нитрат целлолозы (НЦ)	Грунт красящий	25	21	11,85	7,9	39,5	5,53	7,9	6,32	-	-	-	-	-	-	-
	Лак глянцевый	250	25	10,27	32,64	-	-	10,27	-	9	10,27	2,55	-	-	-	-
	Лак-грунт глянцевый	295	22	7,02	12,48	36,66	-	7,02	2,34	12,48	-	-	-	-	-	-
	Лак матовый	444	26	11,1	7,4	37	5,18	7,4	5,92	-	-	-	-	-	-	-
Полиэфир (ПЭ)	Лак холодного отверждения	550	92	-	-	-	2	5	-	-	-	-	-	-	-	-
	Лак горячего отверждения	800	65	-	-	5	29	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	Лак УФ-сушки	440	65	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	35*	-	-
Поливинилбутираль (ВЛ)	Грунт	350	10	18	13,5	22,5	-	-	9	-	27	-	-	-	-	-
Полиуретан (УР)	Лак матовый	110	33	-	-	-	-	-	-	-	-	-	16,6*	-	33,5	33,5

*-сополимер основы лака

**-отвердитель основы лака

Обращает внимание графа таблицы 2 «Содержание пленкообразующих веществ». Как видно у всех лакокрасочных материалов за исключением полиэфирных лаков процент сухого остатка не превышает в среднем 30%. Это значит, что значительная часть отделочных материалов составляют растворители, улетучивающиеся в процессе сушки лаковой пленки. Для каждого вида лакокрасочного материала представлен индивидуальный состав растворителей. Все они являются вредными химическими

веществами для человека. В представленных материалах это: спирты бутиловый и этиловый, толуол, ацетон, бутил - и - этилацетаты, этилцеллозольв, ксилол, окситерпеновый растворитель, стирол, метилэтилкетон и этилгликоляцетат. При отверждения покрытий в условиях производства перечисленные растворители улетучиваются частично. В готовом изделии при длительном периоде эксплуатации в покрытии остаётся их по данным [6] около 10%. Это та часть, которая мигрирует со временем из покрытия в воздушную среду помещения, создавая определенную концентрацию.

Два вещества, отмеченные в таблице 2 звёздочками, не были взяты в дальнейшее рассмотрение как летучие компоненты в воздушной среде помещения. Это стирол для полиэфирного лака УФ-сушки и толуилендиизоцианат для полиуретанового лака. Хотя стирол и является частично растворителем основы ПЭ-лака УФ-сушки [12], но одновременно выполняет функцию сополимера. Отсутствуют сведения о его летучести из лаковой твердой плёнки. Толуилендиизоцианат является отвердителем УР-лака [13] и по нему также отсутствует аналогичная информация.

Таблица 3 - Продолжительность эксплуатации мебели, при которой концентрация растворителя в воздушной среде жилого помещения снижается до уровня предельно допустимых норм

Наименование растворителя	ПДК, мг/м ³	Концентрация растворителя в воздушной среде помещения на первый год эксплуатации мебели (мг/м ³) и период снижения ее до уровня предельно допустимых норм (месяцы) по вариантам отделки				
		I	II	III	IV	V
Спирт бутиловый	0,1	0,31/35	0,41/48	0,5/60	0,25/36	0,246/36
Спирт этиловый	5,0	0,57/*	0,42/*	0,33/*	0,53/*	0,53/*
Толуол	0,3	0,98/36	1,33/48	1,69/60	0,82/36	0,76/36
Ацетон	0,35	0,04/*	0,09/*	0,25/*	0,32/*	0,013/*
Бутилацетат	0,1	0,28/36	0,26/36	0,37/48	0,23/24	0,23/24
Этилцеллозольв	-	0,094/**	0,19/**	0,27/**	0,05/**	0,05/**
этилацетат	0,1	0,30/36	0,22/24	--	0,30/36	0,30/36
Ксилол	0,2	0,09/*	0,12/*	--	0,10/*	0,09/*
Окситерпеновый	-	0,02/**	--	--	0,02/**	0,02/**
Стирол	0,002	--	--	0,007/48	--	--
Метилэтилкетон	0,1	--	0,048/*	--	--	--
Этилгликоляцетат	-	--	0,582/**	--	--	--

* Концентрация растворителя на первый год ниже ПДК

** Значение ПДК отсутствует

- - Использование растворителя не предусмотрено в варианте отделки

В таблице 3 приведены данные, полученные расчетным путем, по продолжительности эксплуатации мебели, при которой концентрация растворителя в воздушной среде жилого помещения снижается до уровня предельно допустимых норм. За исключением этилцеллозольва, окситерпенового растворителя и метилгликоляцетата по каждому рассматриваемому представителю растворителей приведена предельно допустимая концентрация его в воздушной среде помещения. Для некоторых из них (спирт этиловый, ацетон, ксилол, метилэтилкетон) концентрация в воздушной среде помещения на первый год эксплуатации мебели, меньше значения ПДК. То есть уровень концентрации в воздушной среде помещения не представляет опасность здоровью человека. Для четырех других (спиртбутиловый, толуол, бутилацетат, этилацетат) на рисунке 2 приведены графики кинетики концентрации растворителей в воздушной среде помещения при эксплуатации мебели. Для каждого растворителя приведён график по варианту отделки, где концентрация растворителя на первый год эксплуатации мебели была наибольшая. Результаты вычислений показывают, что для спирта этилового

и толуола концентрация снижается до уровня ПДК через 5 лет эксплуатации мебели для бутилацетата через 4 года и для этилацетата через 3 года.

Вывод

Предложенная методика определения концентрации вредных, летучих веществ в воздушной среде жилых и административных помещений может быть использована изготовителем мебели для паспортизации экологической безопасности изделий из древесины и древесных материалов при их эксплуатации.

Ценность её заключается в том, что на стадии разработки мебельных изделий изготовителем может быть применён комплекс мероприятий по выбору конструкционных и вспомогательных материалов отвечающих требованиям обеспечения предельно допустимых норм для вредных веществ, мигрирующих в воздушную среду помещений с различных поверхностей и из объёма деталей и узлов.

Для совершенствования предложенной методики в дальнейшем необходимо провести комплекс исследований, посвященных определению скорости миграции различных вредных для человека веществ из конструкционных и вспомогательных материалов мебели в воздушную среду помещений.

Расчеты, выполненные в работе, показали, что некоторые нормы допустимой концентрации вредных веществ имеют завышенные числовые значения. Это относится к уровню миграции свободного формальдегида. Норматив $0,01 \text{ мг/м}^3$, принятый в Российской Федерации, является для настоящего времени недостижимым значением. Как видно, из приведенного расчёта для комплекта мебели из древесно-стружечной плиты, такой уровень концентрации свободного формальдегида в воздушной среде помещения может быть достигнут за очень длительный период эксплуатации мебели (21 год.)

Тогда как установленная норма ВОЗ $0,124 \text{ мг/м}^3$ может быть достигнуто за 1,84 года эксплуатации мебели. Принятая в Российской Федерации норма противоречит не только международным рекомендациям по качеству воздуха, но и здравому смыслу. В 2005 году были опубликованы результаты исследования человеческого дыхания [14], согласно которым в выдыхаемом человеком воздухе содержится формальдегид в количествах $0,0893 \text{ мг/м}^3$. Причём у 97,5% испытуемых содержание формальдегида в дыхании было отмечено на уровне $0,0495 \text{ мг/м}^3$, что в 5 раз больше предельной нормы в Российской Федерации.

Для лакокрасочных материалов расчёты показали, что некоторые растворители мигрирующие в воздушную среду помещения находится в пределах допустимых концентраций уже в первый год эксплуатации мебели. К ним можно отнести спирт этиловый, ацетон, ксилол, метилэтилкетон. Для спирта бутилового и толуола концентрация снижается до уровня ПДК через 5 лет эксплуатации мебели, для этилацетата через 3 года.

Предложенная Методика и выполненные по ней расчёты выносятся на обсуждение заинтересованными работниками деревообрабатывающих, мебельных и лакокрасочных предприятий. Все дополнительные сведения и замечания будут приняты авторами с благодарностью.

Литература

1. Руководство ВОЗ по качеству воздуха в помещениях: избранные загрязняющие вещества. [Электронный ресурс] http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/132957/e94535_exsumR.pdf
2. Темкина Р.З. Синтетические клеи в деревообработке. Издание второе, исправленное и дополненное. – лесная промышленность, 1970-288с.
3. Синтетические смолы в деревообработке: справочник/ Доронин Ю.Г., Свиткина М.М., Мирошниченко С.Н. Справочник. — М.: Лесная промышленность, 1979. — 208 с.
4. Бирюков, В. Г. Технология клееных материалов и древесных плит: учебное пособие. -м: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005 -220 с.
5. Катаев В.М., Попов В.А., Сажин Б.И. Справочник по пластическим массам. Издание 2-е переработан и дополнен в двух томах.
6. Дринберг С.А., Ицко Э.Ф., Растворители для лакокрасочных материалов: Справочное пособие, 1980-160с.
7. Справочник мебельщика / Под редакцией члена-корреспондента РАЕН В. П. Бухтиярова; Всероссийский проектно-конструкторский и технологический институт мебели, Московский

государственный университет леса. — 3-е издание, переработанное. — Москва: Издательство Московского государственного университета леса, 2005. — 600 с.

8. Справочник по отделке мебели Прудников П.Г., Гольденберг Е.Э. и Кордонская Б. К. — Киев: Техника 1982-255с.

9. Жуков Е.В., Онегин В.И. Технология защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов: Учебник для вузов.-М: экология, 1993-304с.

10. Рыбин Б.М. Технология и оборудование защитно-декоративных покрытий древесины и древесных материалов: учебник для вузов. - М.: МГУЛ, 2003 -568с.

11. Чашин А.М., Глухарева М.И. Ацетатные растворители в лесохимической промышленности. Справочное пособие по физико-химическим свойствам низкомолекулярных кислот, спиртов и сложных эфиров М.: Лесн. пром-сть, 1988. - 192 с.

12. Сухарева Л. А., Полиэфирные покрытия: структура и свойства, 1987-192 с.

13. Саундерс Дж. Х., Фриш К.К., Химия полиуретанов, Пер. с англ. под ред. З.А. Кочновой и Ж.Т. Коркишко, под ред. д-ра хим. наук С.Г. Энтелиса - М: Химия 1968-470с.

14. В. Moser, Respiratory physiology and neurobiology, 145(2005), стр. 297(295-300)

© **Рыбин Б.М.**- д-р техн. наук, профессор кафедры древесиноведения и технологии деревообработки ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Мытищинский филиал» (МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)), e-mail: rybin@mgul.ac.ru; **Завражная И. А.**- канд. техн. наук, доцент кафедры древесиноведения и технологии деревообработки МГТУ им. Н. Э. Баумана (Мытищинский филиал), e-mail: zavrazhnova@mgul.ac.ru; **Рыбин Д. Б.** – технолог ООО «Тимберланд», e-mail: wood@yandex.ru.

UDC 674.04(076.5)

TO THE QUESTION OF CHEMICAL SAFETY OF FURNITURE PRODUCTS

B.M. Rybin, I.A. Zavrazhnova, D.B. Rybin

At present, for the furniture products of various types, technical regulations have been adopted that establish the protection of human health from the influence of harmful substances in the parts and assemblies of wood products and wood materials. It adopted the requirements for ensuring chemical safety in the design and manufacture of furniture. It is based on the condition of furniture products, eliminating the risk of harm to human health due to exceeding the maximum allowable concentration of harmful chemicals in indoor air.

Such substances include free formaldehyde, migrating from the volume of chipboard and glue interlayers when gluing and veneering furniture parts and assemblies. Harmful chemicals are vapor-gas mixtures of solvents, the migration of which is observed from solid lacquer films of protective and decorative coatings of parts and components of furniture into the indoor air environment.

Listed chemical harmful substances are present in the construction and auxiliary materials in the design of furniture. It is desirable for manufacturers of furniture products to determine in advance, at the design stage, the level of safety when using these or other raw materials. For this purpose, a technique is proposed that allows determining the concentration of harmful substances in the indoor air environment with selected materials, design and manufacturing technology for furniture products.

Preliminary calculations, according to the proposed method, allow us to determine the service life of furniture, at which harmful substances migrating into the indoor air environment will be within permissible concentrations. This allows certification of manufactured furniture products for chemical safety with assignment of certain quality parameters.

The proposed technique may be useful for enterprises focused on the production of furniture products.

Key words: chemical safety, formaldehyde, solvents of paints and varnishes, maximum permissible concentration.

References

1. Rukovodstvo VOZ po kachestvu vozduha v pomeshcheniyah: izbrannye zagryaznyayushchie veshchestva. [Elektronnyj resurs] http://www.euro.who.int/__data/assets/pdf_file/0009/132957/e94535_exsumR.pdf

2. Temkina R.Z. Sinteticheskie klei v derevoobrabotke. Izdanie vtoroe, ispravlennoe i dopolnennoe. – lesnaya promyshlennost', 1970-288s.
3. Sinteticheskie smoly v derevoobrabotke: spravochnik/ Doronin YU.G., Svitkina M.M., Miroshnichenko S.N. Spravochnik. — M.: Lesnaya promyshlennost', 1979. — 208 s.
4. Biryukov, V. G. Tekhnologiya kleenyykh materialov i drevesnykh plit: uchebnoe posobie.-m: GOU VPO MGUL, 2005-220 s.
5. Kataev V.M., Popov V.A., Sazhin B.I. Spravochnik po plasticheskim massam. Izdanie 2-e pererabotan i dopolnen v dvuh tomah.
6. Drinberg S.A., Icko E.H.F., Rastvoriteli dlya lakokrasochnyykh materialov: Spravochnoe posobie, 1980-160s.
7. Spravochnik mebel'shchika / Pod redakciej chlena-korrespondenta RAEN V. P. Buhtiyarova; Vserossijskij proektno-konstruktorskij i tekhnologicheskij institut mebeli, Moskovskij gosudarstvennyj universitet lesa. — 3-e izdanie, pererabotannoe. — Moskva: Izdatel'stvo Moskovskogo gosudarstvennogo universiteta lesa, 2005. — 600 s.
8. Spravochnik po otdelke mebeli Prudnikov P.G., Gol'denbrg E.E.H. i Kordonskaya B. K. – Kiev: Tekhnika 1982-255s.
9. ZHukov E.V., Onegin V.I. Tekhnologiya zashchitno-dekorativnykh pokrytij drevesiny i drevesnykh materialov: Uchebnik dlya vuzov.-M: ehkologiya, 1993-304s.
10. Rybin B.M. Tekhnologiya i oborudovanie zashchitno-dekorativnykh pokrytij drevesiny i drevesnykh materialov: uchebnik dlya vuzov. - M.: MGUL, 2003-568s.
11. CHashchin A.M., Gluhareva M.I. Acetatnye rastvoriteli v lesohimicheskoy promyshlennosti. Spravochnoe posobie po fiziko-himicheskim svoystvam nizkomolekulyarnykh kislot, spirtov i slozhnykh ehfirov M.: Lesn. prom-st', 1988. - 192 s.
12. Suhareva L. A., Poliehfirnye pokrytiya: struktura i svoystva, 1987-192 s.
13. Saunders Dzh. H., Frish K.K., Himiya poliuretanov, Per. s angl. pod red. Z.A. Kochnovoj i ZH.T. Korkishko, pod red. d-ra him. nauk S.G. EHntelisa - M: Himiya 1968-470s.
14. B. Moser, Respiratory physiology and neurobiology, 145(2005), str. 297(295-300)

© **Rybin B.M.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Wood Science and Wood Technology, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Moscow State Technical University named after N. E. Bauman (National Research University), Mytishchi branch» (MSTU named after N. E. Bauman (Mytishchi branch)), e-mail: rybin@mgul.ac.ru; **Zavrzhnova I.A.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Science and Wood Technology, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education «Moscow State Technical University named after N. E. Bauman (National Research University), Mytishchi branch» (MSTU named after N. E. Bauman (Mytishchi branch)), e-mail: zavrzhnova@mgul.ac.ru; **Рыбин Д. Б.** – technologist of Ltd«Timberland», e-mail: wood@yandex.ru.

УДК: 66.092-977

ИССЛЕДОВАНИЕ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА УПАКОВКИ ТЕТРАРАК. ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КОМПОНЕНТОВ УПАКОВКИ И ОЦЕНКА МАТЕРИАЛЬНОГО БАЛАНСА ПРОЦЕССА БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ТЕТРАРАК

И.Г. Земсков, А.А. Макаров, А.Н. Грачев, М.А. Варфоломеев, В.Н. Башкиров, Л.Н. Герке

Проведены комплексные исследования по термическому разложению упаковочного материала Tetra Pak и его составных частей. Проведенные исследования показали возможность переработки упаковочного материала Tetra Pak методом пиролиза с получением жидких продуктов - до 30%, состоящие из «парафиновой» и смолянистой фракций.

Ключевые слова: быстрый пиролиз, TetraPak, термический анализ, материальный баланс.

Введение

TetraPak является распространенной упаковкой продуктов питания, напитков и жидкостей, широко используется как асептический упаковочный материал.

В 2017 году было реализовано 184 млрд. упаковок, что составляет около 20 млн.т. [1].

Ежегодно количество использованного упаковочного материала TetraPak увеличивается и пополняет и без того колоссальные объемы твердых бытовых отходов.

Учитывая объемы производства и состав упаковочного материала TetraPak, в него входят такие компоненты, как высококачественный картон (около 75%), алюминий (около 5%) и полиэтилен низкой плотности (около 20%), его переработка и рекуперация являются перспективным направлением.

Учеными ведутся активные исследования в области переработки и утилизации отработанного упаковочного материала TetraPak. В настоящее время существуют различные методы переработки упаковочного материала, такие как, механическая сепарация, гидроразбивание, термическая переработка, сжигание и др.[2]. При механической сепарации алюминий и полиэтилен разделяются, а последний под воздействием высоких температур превращается в парафин. Некоторые бумажные комбинаты уже начали перерабатывать многослойную упаковку методом гидроразбивания [3].

Суть переработки состоит в том, что в различных аппаратах, например, барабанного типа, смешивается TetraPak и вода в различных соотношениях (от 4 до 18 % TetraPak) и взбалтывается. Из размокшей массы отделяется растворимая в воде часть (взвесь бумажных волокон в воде), которая поступает на доработку.

Существует так же технология получения плит из TetraPak: использованные упаковки измельчаются и формуются [4].

Одним из направлений переработки сложных композиционных полимерных отходов является термическая переработка или пиролиз [5]. Различные научные группы проводят исследования в данном направлении:

Korkmaz и др. провели ряд работ по пиролизу TetraPak в реторте и установили материальный баланс процесса и свойства продуктов [3]. Установлено, что пиролиз в реторте протекает в две стадии: на первой происходит разложение картона, а на второй пиролиз полиэтилена.

Solak и др. провели исследование пиролиза TetraPak в шнековом реакторе с последующим термокаталитическим крекингом парогазовой смеси. Было установлено, что алюминиевая фольга легко отделялась от углистого остатка, что позволяет обеспечить ее рециклинг[5].

Также ряд авторов отмечают синергетические эффекты при переработке полиолефинов и лигноцеллюлозной биомассы [7].

Одним из видов термической переработки отходов является быстрый пиролиз [8]. Быстрый пиролиз, позволяет повысить выход жидких продуктов за счет интенсивного нагрева и отвода продуктов из зоны реакции [9]. Однако работ по изучению быстрого пиролиза упаковок TetraPak, до настоящего времени, не проводилось. Цель работы состояла в исследовании процесса термического разложения упаковок TetraPak, в том числе в режиме быстрого пиролиза и определении материального баланса процесса, а также характеристик получаемых продуктов.

Методы и материалы

В качестве исходного материала использовались промытые и высушенные до постоянной массы, при температуре 105°C, образцы TetraPak, механически отделенных от него картона и полиэтилена (рис. 1). Образцы измельчались ножницами до размеров 5x5 мм.



Рис. 1. Подготовленные образцы

Быстрый пиролиз TetraPak осуществлялся на установке с сетчатым реактором (рис. 2).

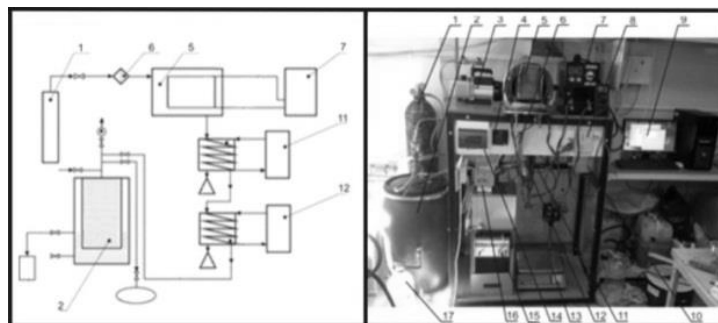


Рис. 2. Установка для исследования термического разложения материалов с сетчатым реактором

Экспериментальная установка включает в себя: реакционную камеру 5, систему нагрева образца, систему управления и регистрации данных, два конденсатора 11 и 12, газгольдер 2, баллон с инертным газом 1. Реакционная камера 5 теплоизолирована и снабжена нагревательным элементом, который подключён к терморегулятору 4 для обеспечения заданной температуры. Реакционная камера 5 содержит в нижней части патрубок для отвода парогазовой смеси, сообщающийся с конденсатором и газгольдером 2. В верхней части реакционной камеры 5 расположен патрубок для подвода инертного газа, который сообщается трубопроводом через ротаметр 6 и понижающий редуктор с баллоном 1. Герметизация реакционной камеры 5 осуществляется крышкой, которая включает в себя два электрода, между которыми располагается нагревательный элемент, выполненный в виде металлической сетки из нержавеющей стали с размером ячеек 0,16 x 0,16 мм. Нагрев сетки осуществляется за счёт подачи на электроды напряжения через трансформатор 7.

Эксперимент осуществлялся следующим образом: образцы TetraPak размерами 5X5мм после сушки при температуре 105 °С до постоянной массы взвешивались и помещались на нагревательный элемент, который в свою очередь, помещался в реакционную зону. Далее осуществлялась подача инертного газа, и происходил нагрев образцов TetraPak. Пиролиз проводился при различных конечных температурах процесса 250, 450 и 650 °С. Образовавшаяся парогазовая смесь направлялась в систему конденсации, где осуществлялась конденсация паров.

Несконденсировавшийся газ поступал далее в газгольдер. Образовавшиеся продукты взвешивались для определения их выходов и подвергались дальнейшему анализу. В результате проведенных экспериментов продуктами пиролиза являлись твердый остаток – в виде угля и алюминиевой фольги, пиролизная жидкость и несконденсировавшийся газ [12].

Каждого эксперимента было проведено по три повторности.

Термический анализ проб осуществлялся на совмещенном микротермоанализаторе STA 449 C Jupiter, сопряженном с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aeolos для анализа газообразных продуктов разложения. Измерения проводили в интервале температур 30-600°С в динамической атмосфере аргона (расход газа 75 мл/мин.), при скорости нагрева 10 °С/мин.

Газовая хромато-масс-спектрометрия проб жидких продуктов быстрого пиролиза осуществлялась на приборе GCMS-QP2010 фирмы «Shimadzu» на колонке HP-1 MS со следующими параметрами: газ-носитель – гелий, температура инжектора 300°С, скорость потока через колонку 1 мл/мин, режим с делением потока, деление в соотношении 1:50, продувка 3 мл/мин., температурная программа термостата – 80 °С – 2 мин., градиентное повышение до 200°С со скоростью 10°С /мин., затем удержание при 200°С в течение 6 мин. Параметры масс-спектрометра: температура ионного источника 270°С, режим scan, диапазон регистрируемых ионов – 35-600, время вычета растворителя 2 мин. Проба отбиралась с помощью прецизионного шприца фирмы Gilson в количестве 1 мкл.

Подготовка проб осуществлялась следующим образом: Полученные на установке с сетчатым реактором жидкие фракции продуктов пиролиза TetraPak сепарировались в делительной воронке. Затем «парафиновая» фракция растворялась в гексане при соотношении 1:8, а «смолистая» фракция в ацетоне 1: 12.

Твердые продукты пиролиза подвергались механической сепарации от фольги с последующим анализом углистого остатка (рис. 3).

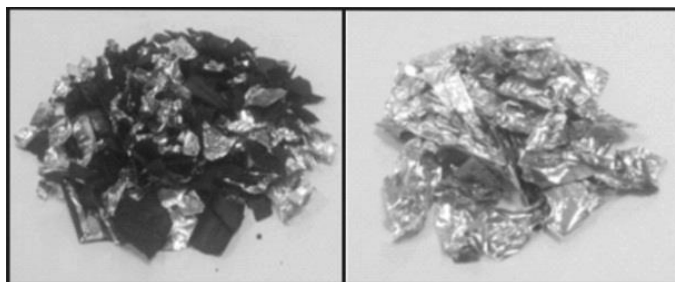


Рис. 3. Твердый остаток после быстрого пиролиза TetraPak

Отделение фольги от углистого остатка осуществлялось с применением ситового сепаратора с ячейкой сит 1 мм. В результате вибрации уголь измельчался металлическими шариками $d = 10$ мм и проходил через ячейки сит.

Угlistый остаток подвергался анализу на влажность, выход летучих веществ, зольность и фиксированный углерод по методике, соответствующей ГОСТ 33625-2015

Результаты

Результаты термического анализа образцов TetraPak, картона и полиэтилена представлены на рис. 4 и 5.

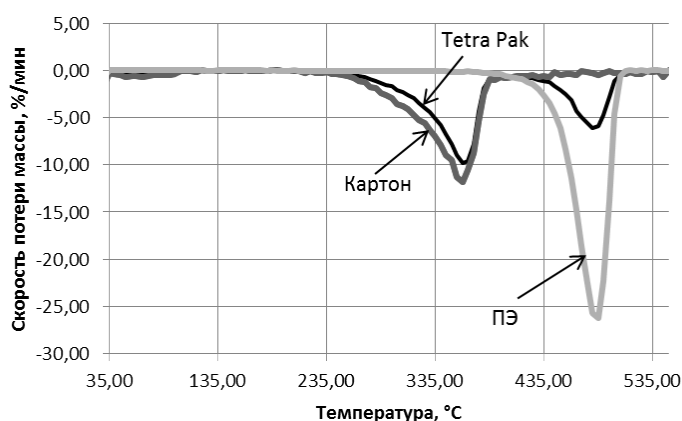


Рис. 4. Результаты термического анализа образцов. Скорость потери массы образцов

Как видно из представленных графиков первый пик потери массы образца TetraPak соответствует разложению картона, второй пик – разложению полиэтилена.

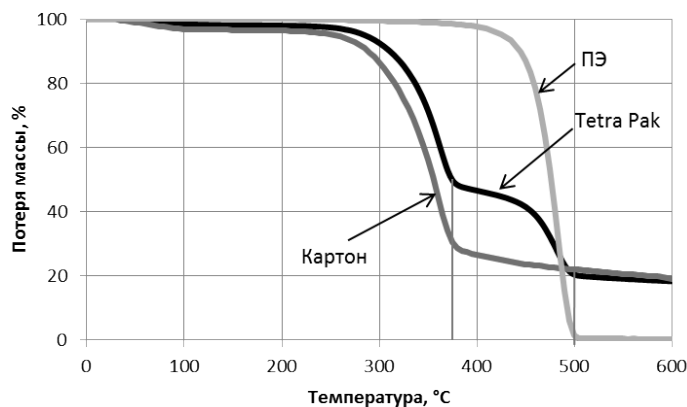


Рис. 5. Результаты термического анализа образцов. Потеря массы образцов

Как видно из рисунка 5 термическое разложение материала TetraPak происходит в три стадии: на первой стадии происходит сушка и расплав полиэтилена, на второй термическое разложение картона,

на третьей разложение полиэтилена. Разложение картона происходит в диапазоне температур до 378 °С, а разложение полиэтилена в диапазоне 378-498 °С.

Далее была рассчитана зависимость потери массы упаковочного материала TetraPak от температуры пиролиза в соответствии с формулой (1).

$$\frac{\partial m_T}{\partial T} = \frac{\partial m_{PE}}{\partial T} \cdot Y_{PE}^0 + \frac{\partial m_k}{\partial T} \cdot Y_k^0 + m_{Al} \cdot Y_{Al} \quad (1)$$

где m – масса, %; T – температура, °С; Y – массовая доля компонента.

Индексы: T – TetraPak; PE– полиэтилен; k – картон; Al–алюминий.

Массовая доля компонентов при расчетах составляла: картон 0,75, полиэтилен 0,2, алюминий 0,05 [1].

Анализ данных показал, что аддитивное сложение произведений массовой доли компонента на текущую концентрацию конденсированной фазы из данных термического анализа дало приемлемые для инженерной точности расчетные результаты.

На рисунке 6 представлена термогравиметрическая (ТГ) зависимость для расчётных значений и значений, полученных экспериментальным путем.

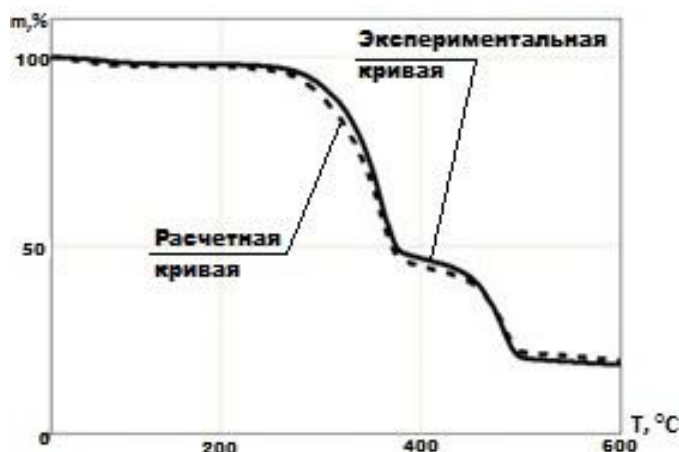


Рис. 6. Термогравиметрические зависимости расчётных и экспериментальных значений термического разложения TetraPak

Как видно из рисунка б расхождение между расчетными и экспериментальными данными составило не более 8 %.

Наибольшие расхождения расчетных и экспериментальных данных наблюдаются в области температур 360 °С и более 500 °С, характеризующие участки завершения стадий разложения (картона и полиэтилена) компонентов упаковки. Причем, следует отметить, что расчетные данные показывают более низкие значения (на 6,4%) коксового остатка на завершении стадии разложения картона и наоборот после завершения стадии разложения полиэтилена более высокий выход коксового остатка. То есть можно предположить, что разложение целлюлозы картона в расплаве полиэтилена протекает более медленно и с большим выходом коксового остатка, нежели при термическом разложении в газовой фазе. Однако, на второй стадии разложения TetraPak, при разложении полиэтилена расчетный выход превышает (на 9%) экспериментальные значения, что говорит о возможном ингибировании коксообразования в присутствии полиолефинов и синергетическом эффекте разложения.

Несмотря на небольшие отклонения (8%) в кинетических данных и выходах продуктов можно заключить, что для сложных композиционных упаковок TetraPak, состоящих из полиэтилена и картона возможно с инженерной точностью применение правила аддитивности кинетики термического разложения при моделировании концентрации твердой фазы.

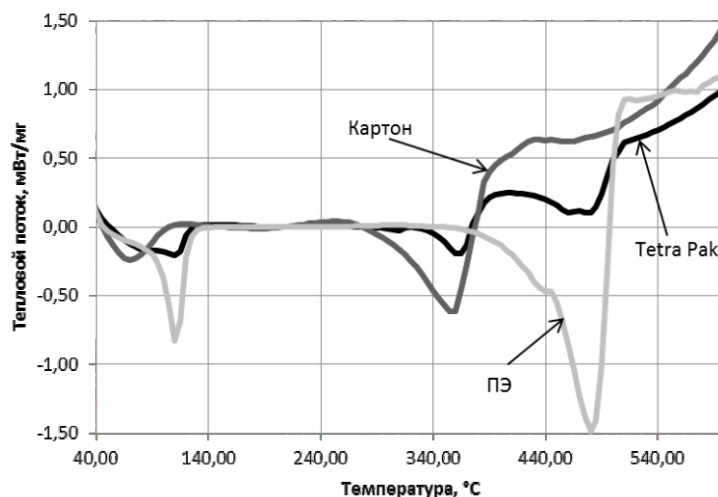


Рис. 7. Зависимости теплового потока TetraPak, полиэтилена и картона при термическом разложении

Различие в выходе углистого остатка при термическом разложении TetraPaki его компонентов также должно влиять на энергию активации и тепловые эффекты реакций.

На рисунке 7 представлена дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) для упаковки TetraPak и ее компонентов: картона и полиэтилена. Как видно из данных зависимостей ДСК кривая имеет три характерных участка:

- первый двоянный эндотермический пик в диапазоне температур до 140 °С характеризует сушку картона и плавление полиэтилена;
- второй и третий разнонаправленные пики в диапазоне 240-450 °С характеризуют разложение картона;
- четвертый пик в диапазоне температур 378-498°С характеризует эндотермическое разложение полиолефина.

Причем высокотемпературная граница экзотермического пика, отвечающего за разложение картона, смещена относительно ТГ данных, что объясняется рекомбинацией фрагментов целлюлозы с выделением тепла при относительном постоянстве массы.

Также следует отметить, что экзотермический пик разложения картона накладывается в температурных границах с эндотермическим пиком разложения полиэтилена, что может говорить о протекании параллельных реакциях рекомбинации ангидро-полисахаридов и крекинга полиолефинов. В данном случае также возможна компенсация тепловых затрат на крекингполиэтилена за счет коксования целлюлозы.

Интегрирование ДСК кривой компонентов с учетом массовых долей подтвердило различие тепловых эффектов при термическом разложении упаковки TetraPaki ее отдельных компонентов (рис. 8).

Причем здесь следует отметить несколько интересных моментов.

Во – первых, интегральные затраты тепла на процесс термического разложения TetraPak ниже чем полученные расчетным методом.

Во – вторых, пик разложения картона несколько смещен в область высоких температур относительно расчетной кривой, что, по всей видимости связано со взаимодействием компонентов.

В – третьих, энергозатраты на процесс разложения полиэтилена, значительно ниже расчетных, а экзотермическая область разложения картона более выражена.

Данный анализ позволяет сделать утверждение, что совместное термическое разложение картона и полиэтилена протекает при взаимодействии компонентов между собой. Причем следует отметить не только, смещение пика разложения картона и компенсацию энергетических затрат на крекинг полиэтилена за счет наложения экзотермической стадии разложения картона, но и снижение абсолютных величин энергозатрат по стадиям, по-видимому связанного с взаимодействием радикалов синтетического полимера и картона. В этом случае также возможно взаимодействие интермедиатов термического разложения полиэтилена (альфа олефины) и картона (ангидроуглеводы, гидроксильные группы), что должно отразиться на конечных продуктах пиролиза. С этой целью была

произведена оценка химического состава продуктов пиролиза упаковки TetraPak и материальный баланс процесса.

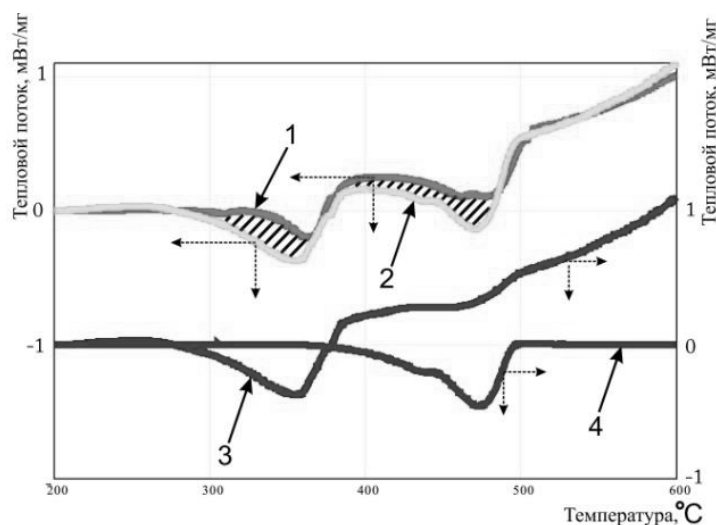


Рис. 8. ДСК зависимости: 1 – экспериментальная TetraPak, 2 - расчетная TetraPak, 3 - картон, 4 – полиэтилен

Полученный в результате экспериментов материальный баланс процесса быстрого пиролиза упаковочного материала TetraPak представлен на рисунке 9.

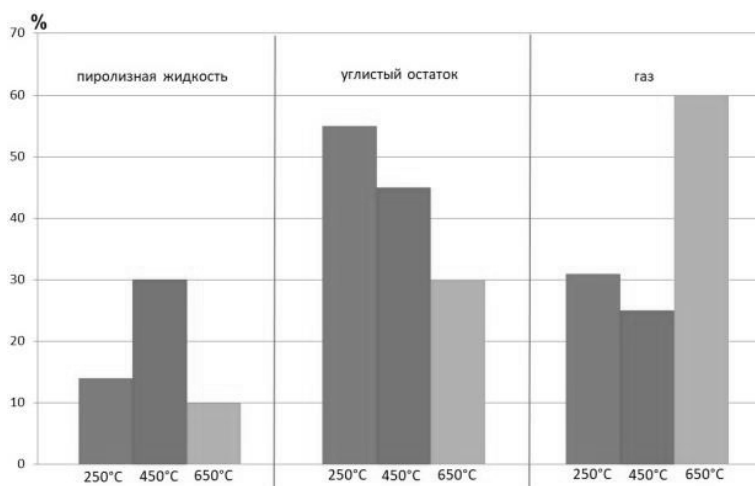


Рис. 9. Материальный баланс процесса пиролиза упаковочного материала TetraPak

Как видно из полученных данных максимальный выход жидкости составил 30% при температуре пиролиза 450 °C. Также, можно отметить, что механическое отделение алюминиевой фольги от угля наиболее благоприятно проходило после пиролиза при температуре от 450 °C. Жидкость, полученная при пиролизе упаковочного материала TetraPak, была разделена на 2 фазы. Верхняя часть представляла собой «парафиноподобную» пленку, а нижняя - смолянистую жидкость темно-коричневого цвета. Выход «парафиновой» фракции в результате экспериментов составил 7-8% от массы исходного сырья, а алюминия 6-7% соответственно. Максимальный выход «парафина» наблюдался при температуре пиролиза 450 °C и составил 8%.

Для определения состава полученной жидкости ее образцы смешивались с растворителями и подвергались анализам методом газовой хромато-масс-спектрометрии. Полученные результаты анализа химического состава жидких продуктов пиролиза упаковки TetraPak, «смолянистой» и «парафиновой» фракций, представлены в таблицах 1 и 2.

«Парафиновая» фракция преимущественно представлена алканами, алкенами и жирными спиртами. Они могут быть использованы в качестве химического сырья или как добавки в топливо.

Алканы представлены в виде C_7H_{16} , $C_{11}H_{24}$, $C_{13}H_{28}$. Жирные спирты представлены в виде ряда $C_{21}-C_{28}$. Не идентифицировано 44,54 % веществ. Наличие жирных спиртов в продуктах разложения подтверждает гипотезу взаимодействия интермедиатов термического разложения полиэтилена и картона.

Таблица 1 - Результаты химического анализа «парафиновой» фракции

Парафиновая фракция (26% от жидкой фракции)		Выход, %
Cyclopentane, methyl	C_6H_{12}	0,35
1-Heptene	C_7H_{14}	0,05
Heptane	C_7H_{16}	0,07
Cyclohexane, methyl	C_7H_{14}	0,01
Toluene	C_7H_8	0,11
1-Octene	C_8H_{16}	0,10
Ethylbenzene	C_8H_{10}	0,14
p-Xylene	C_8H_{10}	0,05
1-Nonene	C_9H_{18}	1,25
Nonane	C_9H_{20}	0,18
alpha.-Methylstyrene	C_9H_{10}	0,09
1,9-Decadiene	$C_{10}H_{18}$	0,02
1-Decene	$C_{10}H_{20}$	0,27
Undecane	$C_{11}H_{24}$	0,22
Cyclopropane, nonyl	$C_{12}H_{24}$	0,64
Undecane	$C_{11}H_{24}$	0,30
Dodecadiene	$C_{12}H_{22}$	0,03
Dodecane	$C_{12}H_{26}$	0,35
1-Tridecene	$C_{13}H_{26}$	0,36
Tridecane	$C_{13}H_{28}$	0,36
9-Octadecene, (E)	$C_{18}H_{36}$	0,53
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	0,43
11-Hexadecen-1-ol, (Z)	$C_{16}H_{32}O$	0,62
5-Eicosene, (E)	$C_{20}H_{40}$	0,06
9-Eicosene, (E)	$C_{20}H_{40}$	0,51
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	0,56
1,19-Eicosadiene	$C_{20}H_{38}$	0,11
Tetratetracontane	$C_{44}H_{90}$	0,58
Tritetracontane	$C_{43}H_{88}$	0,03
1,19-Eicosadiene	$C_{20}H_{38}$	0,26
1-Heneicosanol	$C_{21}H_{44}O$	1,08
Octadecane	$C_{18}H_{38}$	0,55
n-Tetracosanol-1	$C_{24}H_{50}O$	0,51
Heneicosane	$C_{21}H_{44}$	1,21
1-Octacosanol	$C_{28}H_{58}O$	1,65
Tetratetracontane	$C_{44}H_{90}$	1,88

В «смолянистой» фракции, в основном, представлены продукты термического разложения целлюлозы – левоглюкозан и ангидриды сахаров [11].

Следует отметить достаточно высокий выход левоглюкозана в летучей части. Высокий выход левоглюкозана можно также объяснить ингибирующим влиянием радикалов полиолефина, которые препятствуют рекомбинации ангидроуглеводов в коксовый остаток. Левоглюкозан может быть использован для производства полиуретанов, как химическое сырье для производства термостойких полимеров, в фармацевтической промышленности и для производства этанола [10].

Таблица 2 - Результаты химического анализа «смолянистой» фракции

Смолянистая фракция (74% от жидкой фракции)		Выход, %
2-Propanone, 1-hydroxy	$C_3H_6O_2$	2,83
Propanoicacid	$C_3H_6O_2$	0,38
1-Hydroxy-2-butanone	$C_4H_8O_2$	0,67
Furfural	$C_5H_4O_2$	0,61
2-Butanone, 3-methyl	$C_5H_{10}O$	0,09
2(5H)-Furanone	$C_4H_4O_2$	0,48
1,2-Cyclopentanedione	$C_5H_6O_2$	0,35
1,2-Cyclopentanedione, 3-methyl	$C_6H_8O_2$	0,93
3,4-Anhydro-d-galactosan	$C_6H_{10}O_5$	1,63
beta.-D-Glucopyranose, 1,6-anhydro	$C_6H_{10}O_5$	54,57
Неидентифицировано		21,94

Заключение

Проведенные исследования показали возможность переработки упаковочного материала TetraPak методом пиролиза с получением жидких продуктов до 30%, состоящие из «парафиновой» (до 8%) и смолянистой фракций.

Термический анализ показал, что аддитивное сложение произведений массовой доли компонента на текущую концентрацию конденсированной фазы из данных термического анализа дало приемлемые для инженерной точности расчетные результаты при моделировании концентрации твердой фазы в процессе термического разложения.

Методами дифференциально-сканирующей калориметрии и газовой хроматографии установлено, что в процессе термического разложения упаковки TetraPak происходит взаимодействие первичных продуктов термического разложения полиэтилена и картона.

Также установлено, что при термическом разложении упаковки TetraPak присутствует синергетический эффект вызванный снижением затрат тепловой энергии на термическое разложение смеси полиэтилена и картона.

Литература

1. TetraPak в цифрах [электронный ресурс]. – URL: <http://www.tetrapak.com/>
2. Государственный доклад «Об экологической ситуации и охране окружающей среды в Российской Федерации». М., 2010
3. Pyrolysis of the tetra pak. Ahmet Korkmaz, Jale Yanik, Mihai Brebu, Cornelia Vasileba Ege University, Faculty of Science, Chemistry Department, 35100 Izmir, Turkey 'Petru Poni Institute of Macromolecular Chemistry, Physical Chemistry of Polymers Laboratory, 700487 Iasi, Romania Waste Management 29 (2009) 2836–2841
4. Pyrolysis of aseptic packages (tetrapak) in a laboratory screw type reactor and secondary thermal/catalytic tar decomposition J. Haydari, D. Susa, J. Dudáš Institute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, Slovakia Waste Management 33 (2013) 1136–1141
5. Oil production by fast pyrolysis of cellulose/polyethylene mixtures in metal chloride presence A. Solak, P. Rutkowski Wrocław University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymer and Carbonaceous Materials, Gdanska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland e-mail:
6. The effect of clay catalyst on the chemical composition of bio-oil obtained by co-pyrolysis of cellulose and polyethylene Agnieszka Solak, Piotr Rutkowski Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Gdanska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland Waste Management (2013)
7. К вопросу использования жидких продуктов пиролиза древесины в качестве связующего для брикетирования / Гильфанов М.Ф., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 21. С. 106-108.

8. Разработка комплексной технологии переработки комбинированной упаковки «Тетра пак» / Л.А. Иванова, А.А. Глазова, В.А. Репник, Н.В. Здоровило, Ю.В. Шелудько // Экология и промышленность России, декабрь 2012, С. 26-29.

9. Энергетическое использование пиролизной жидкости / Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башкиров В.Н., Мулламухаметов Ф.И. // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 10. С. 369-374.

10. Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil/Bennett NM1, Helle SS, Duff SJ./Bioresour Technol. 2009Dec;100(23):6059-63. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.067. Epub 2009 Jul 18.

11. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты / Грачев А.Н., Макаров А.А., Забелкин С.А., Башкиров В.Н. // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. № 21. С. 109-111.

12. Установка для исследования термического разложения материалов с сетчатым реактором/ Макаров А.А., Грачев А.Н., Земсков И.Г. // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 14. С. 442-444.

© **Земсков И.Г.** - ассистент кафедры «Химической технологии древесины» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), **Макаров А.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ», **Грачев А.Н.** – д-р техн. наук, профессор «Химической технологии древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ», **Варфоломеев М.А.** – канд. хим. наук, доцент кафедры «Разработки и эксплуатации месторождений трудноизвлекаемых углеводородов», «Казанский (Приволжский) федеральный университет»; **Башкиров В.Н.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химической технологии древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», **Герке Л.Н.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химической технологии древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 66.092-977

RESEARCH OF FAST PYROLYSIS OF TETRAPAK PACKAGING. THERMAL ANALYSIS OF PACKAGING COMPONENTS AND ASSESSMENT OF THE MATERIAL BALANCE OF THE FAST TETRAPAK PYROLYSIS PROCESS

I.G. Zemskov, A.A. Makarov, A.N. Grachev, M.A. Varfolomeev, V.N. Bashkirov, L.N. Gerke

Comprehensive studies have been carried out on the thermal decomposition of Tetra Pak packaging material and its components. Studies have shown the possibility of processing Tetra Pak packaging material by pyrolysis to obtain liquid products - up to 30%, consisting of paraffin and resinous fractions.

Keywords: fast pyrolysis, Tetra Pak, thermal analysis, material balance.

References

1. TetraPak v tsifrakh [elektronnyy resurs]. – URL: <http://www.tetrapak.com/>
2. Gosudarstvennyy doklad «Ob ekologicheskoy situatsii i okhrane okruzhayushchey sredy v Rossiyskoy Federatsii». М., 2010
3. Pyrolysis of the tetra pak.AhmetKorkmaz, JaleYanik, MihaiBrebu, Cornelia VasilebaEge University, Faculty of Science, Chemistry Department, 35100 Izmir, Turkey ‘PetruPoni Institute of Macromolecular Chemistry, Physical Chemistry of Polymers Laboratory, 700487 Iasi, Romania Waste Management 29 (2009) 2836–2841
4. Pyrolysis of aseptic packages (tetrapak) in a laboratory screw type reactor and secondary thermal/catalytic tar decompositionJ. Haydaryň, D. Susa, J. DudšInstitute of Chemical and Environmental Engineering, Faculty of Chemical and Food Technology, Slovak University of Technology, Radlinského 9, 812 37 Bratislava, SlovakiaWaste Management 33 (2013) 1136–1141.
5. Oil production by fast pyrolysis of cellulose/polyethylene mixtures in metal chloride presence A. Solak, P. RutkowskiWroclaw University of Technology, Faculty of Chemistry, Department of Polymer and Carbonaceous Materials, Gdanska 7/9, 50-344 Wroclaw, Poland e-mail:

6. The effect of clay catalyst on the chemical composition of bio-oil obtained by co-pyrolysis of cellulose and polyethylene Agnieszka Solak, Piotr Rutkowski Faculty of Chemistry, Wrocław University of Technology, Gdanrska 7/9, 50-344 Wrocław, Poland Waste Management (2013)

7. K voprosu ispol'zovaniya zhidkikh produktov piroliza drevesiny v kachestve svyazuyushchego dlya briketirovaniya / Gil'fanov M.F., Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. T. 16. № 21. S. 106-108.

8. Razrabotka kompleksnoy tekhnologii pererabotki kombinirovannoy upakovki «Tetra pak» / L.A. Ivanova, A.A. Glazova, V.A. Repnik, N.V. Zdorovilo, Yu.V. Shelud'ko // Ekologiya i promyshlennost' Rossii, dekabr'2012, S. 26-29.

9. Energeticheskoe ispol'zovanie piroliznoy zhidkosti / Zabelkin S.A., Grachev A.N., Bashkirov V.N., Mullamukhametov F.I. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2010. № 10. S. 369-374.

10. Extraction and hydrolysis of levoglucosan from pyrolysis oil/Bennett NM1, Helle SS, Duff SJ./Bioresour Technol. 2009Dec;100(23):6059-63. doi:10.1016/j.biortech.2009.06.067. Epub 2009 Jul 18.

11. Termokhimicheskaya pererabotka lignotsellyuloznogo syr'ya v biotopливо i khimicheskie produkty / Grachev A.N., Makarov A.A., Zabelkin S.A., Bashkirov V.N. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2013. T. 16. № 21. S. 109-111.

12. Ustanovka dlya issledovaniya termicheskogo razlozheniya materialov s setchatym reaktorom/ Makarov A.A., Grachev A.N., Zemskov I.G. // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. T. 17. № 14. S. 442-444.

© **Zemskov I.G.** - Assistant of the Department of Chemical Wood Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), **Makarov A.A.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Wood Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), **Grachev A.N.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Chemical Wood Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), **Varfolomeev M.A.** - PhD in Chemical sciences, Associate Professor of the Department of Development and operation of hard recovery hydrocarbon deposits, Kazan (Volga region) Federal University; **Bashkirov V.N.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Chemical Wood Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU), **Gerke L.N.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Chemical Wood Technology, Kazan National Research Technological University (KNRTU).

УДК 66.061.34

ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ ДРЕВЕСИНЫ ЕЛИ

А.Р. Мухтарова, Н.Р. Галяветдинов, А.В. Сафина, И.И. Нуртдинов

В последние десятилетия, углубляющийся кризис натурального органического сырья способствует привлечению внимания исследователей к использованию возобновляемых растительных ресурсов, к их глубокой переработке с целью получения максимального выхода полезных продуктов. Одним из перспективных видов органического сырья является древесина ели. В связи с этим, в данной работе были проведены исследования, направленные на изучение возможности максимального извлечения полезных продуктов – галактоглокоманнанов из древесины ели.

В ходе проведенных экспериментов выявлено, что экстракция измельченной древесины ели насыщенным паром при температуре 170°C в течение 40 мин позволяет растворить около четверти древесного материала и уже через 30 мин получить максимальный выход высокополимерных гемицеллюлоз. Было выявлено, что путем последовательного осаждения гемицеллюлозы в этаноле, ацетоне и метил-трет-бутиловом эфире можно получить максимальный выход галактозы, глюкозы и маннозы.

Ключевые слова: галактоглокоманнаны, гемицеллюлоза, экстракция, древесина ели.

Введение

Известно, что хвойные леса нашей страны составляют половину мировых запасов, а их общая фитомасса достигает 56 млрд. т, в том числе до 3 млрд. т древесной зелени. При традиционных способах заготовки и переработки древесного сырья, крайне низок уровень его использования - 25-30 % общего запаса биомассы дерева. В связи с этим, проблема полного и рационального использования всей лесной биомассы, ставит задачу вовлечения в переработку сырьевых ресурсов, которые до последнего

времени относились к древесным отходам и, в первую очередь, это касается такого биологически ценного сырья как хвойная древесная масса [1, 2].

Необходимо отметить, что хвойная древесина отличается от лиственных пород преобладанием маннанов - полисахаридов, образованных остатками главным образом моносахарида маннозы, которые встречаются во всех хвойных породах в количестве до 10 %. Также в гемицеллюлозах хвойных пород преобладают глюкоманнаны и галактоглюкоманнаны [3-6].

Кроме того, древесная масса хвойных пород является источником таких полезных продуктов как галактоза и глюкоза, которые также нашли широкий спектр применения.

Данное обстоятельство делает актуальным задачу исследований по созданию новых методов извлечения маннозы, галактозы и глюкозы, содержащихся в огромных количествах в отходах древесной массы.

На сегодняшний день гемицеллюлозы, в отличие от целлюлозы, не нашли широкого непосредственного применения в связи со сложностью их выделения в чистом виде. Основная масса полисахаридов гемицеллюлоз используется опосредованно без выделения: при химической, микробиологической или механо-химической переработке древесины, в составе технических целлюлоз или других волокнистых полуфабрикатов, при получении материалов из них [7].

Так как, большинство древесных компонентов являются нелетучими, методы дистилляции, как и в нефтехимических процессах, не могут быть применены, поэтому требуется экстракция растворителем.

Экстракция, как известно, сочетает в себе как физические, так и химические процессы, поэтому, для достижения высокого выхода с минимальным повреждением древесных полимеров, важно обеспечить хороший массоперенос. Но, в отличие от обычных процессов гидролиза и автогидролиза, особое внимание следует уделять контролю pH, температуре и времени, чтобы свести к минимуму разрушение гемицеллюлоз.

В случае использования экстракции горячей водой процесс экстракции может контролироваться путем оптимизации температуры и времени. Статический (одноэтапный) процесс экстракции очень полезен, особенно при изучении основополагающих принципов извлечения горячей водой, а непрерывный процесс экстракции является более гибким, поскольку он обеспечивает контакт в течении всего времени подвижной водной фазы с древесной матрицей и растворенным материалом при заданной температуре. Чтобы объединить простоту периодического процесса и получить выгоду (гибкость, основанную на разных временах контакта при заданной температуре) от непрерывного процесса, была предложена экстракция насыщенным паром с целью выделения гемицеллюлозы из древесины ели [8-11].

В данном исследовании была поставлена задача полного извлечения галактоглюкоманнанов (ГГМ) из древесины ели с высокой селективностью и высоким выходом данных продуктов.

Методы и материалы

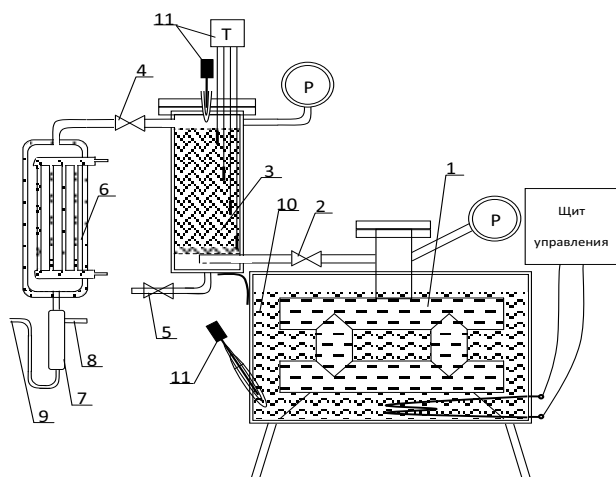
Так как, хвойные породы содержат другие типы гемицеллюлоз, так называемые галактоглюкоманы, а также арабиноглюкуроноксиланы и арабиногалактаны, то ГГМ могут быть извлечены из еловой древесины водой даже при умеренных температурах (60-90°C), но с низким выходом. А при температурах выше 170°C и длительном времени экстракции, выход соответственно становится значительно выше [12].

Для изучения процессов экстракции полезных продуктов были проведены эксперименты с использованием измельченной древесины ели, фракцией 0,25-1,0 мм. В качестве экстрагента использовалась дистиллированная вода в форме насыщенного пара [13].

Для этих целей была разработана установка по переработке измельченной древесины водяным паром, с возможностью регулирования давления среды. Принципиальная схема экспериментальной установки представлена на рисунке 1, а. Внешний вид установки представлен на рисунке 1, б.

Установка состоит из парогенератора (1), тепловым агентом в котором является полиэтиленгликоль (11), экстракционного аппарата (3), холодильника-конденсатора (6), флорентины (7), вентиля (2), (4), (5), патрубков (8), (9) и термопар (11). Эксперименты проводятся следующим образом. В парогенератор (1) заливается вода, при закрытом вентиле (2) вода в парогенераторе доводится до требуемой температуры. В ходе нагрева воды в экстрактор (3) засыпается измельченная древесина, камера герметизируется путем перекрытия вентиля (4). При нагнетании в парогенераторе давления водяного пара, превышающего требуемую температуру экстракции, вентили (2) и (4) открываются для

вытеснения из объема экстрактора воздуха. При поступлении первых порций конденсатов клапан (4) перекрывается, происходит нагрев древесной массы и нагнетание давления в экстракторе, вместе с тем начинается процесс извлечения из сырья биологически активных веществ. Хвойный экстракт сливается через патрубок (9). Для слива получающегося конденсата используется клапан (5). Установка для ускоренной экстракции из древесины ели работает при давлении 0,8 МПа и температуре 170°C, в течение одного часа.



а)



б)

Рис. 1. Экстракционная установка: а) схема; б) внешний вид

Далее производилось последовательное осаждение сухого остатка в этаноле, ацетоне и метил-трет-бутиловом эфире (МТБЭ), который осуществляли следующим образом: суспензию экстракта гомогенизировали интенсивным ручным встряхиванием, затем 50 мл экстракта медленно добавляли в 350 мл интенсивно перемешиваемого 95% этанола в стеклянной бутылке. Затем бутылку закрывали колпачком и оставляли на 12 часов для полного осаждения осадка (рис. 2). После этого, супернатант декантировали и осадок с 95%-ным этанолом переносили в воронку Бюхнера с бумажным фильтром и последовательно промывали в 200 мл этанола, 100 мл ацетона и 100 мл МТБЭ. Извлеченный осадок переносили в вакуумный сушильный шкаф и сушили в течение 12 часов при температуре 40°C в условиях высокого вакуума [14]. Растворитель из декантированного супернатанта, содержащего вещества, растворенные в этаноле, выпаривали при 50°C с помощью роторного испарителя под вакуумом. Твердый остаток повторно растворяли в 50 мл этанол-воды в объемном соотношении 50/50%, и затем, по описанному ранее методу осаждения этанолом, также медленно осаждали в 450 мл ацетона при интенсивном перемешивании. После выдерживания в течение 12 часов для коагуляции и осаждения супернатант также декантировали. Далее полученный осадок смешивали с 150 мл чистого ацетона и центрифугировали при 1400 об/мин в течение часа.

Затем, осадок, промытый ацетоном, смешивали со 100 мл МТБЭ и центрифугировали по ранее описанному способу. Осадок высушили в вакуумном шкафу так же, как описано выше. После этого супернатант, содержащий растворимые в ацетоне вещества, выпаривали при 40°C на роторном испарителе, а твердый остаток повторно растворяли в 40 мл метанола и затем медленно осаждали в 360 мл МТБЭ. После выдерживания в течение 12 часов супернатант, содержащий растворимые в МТБЭ вещества, также декантировали, а осадок смешивали с 100 мл МТБЭ и центрифугировали, как отмечалось ранее. Оставшийся осадок сушили в вакуумном сушильном шкафу. Растворимые в МТБЭ вещества концентрировали с использованием роторного испарителя в вакууме при комнатной температуре и сушили, по ранее описанному способу.

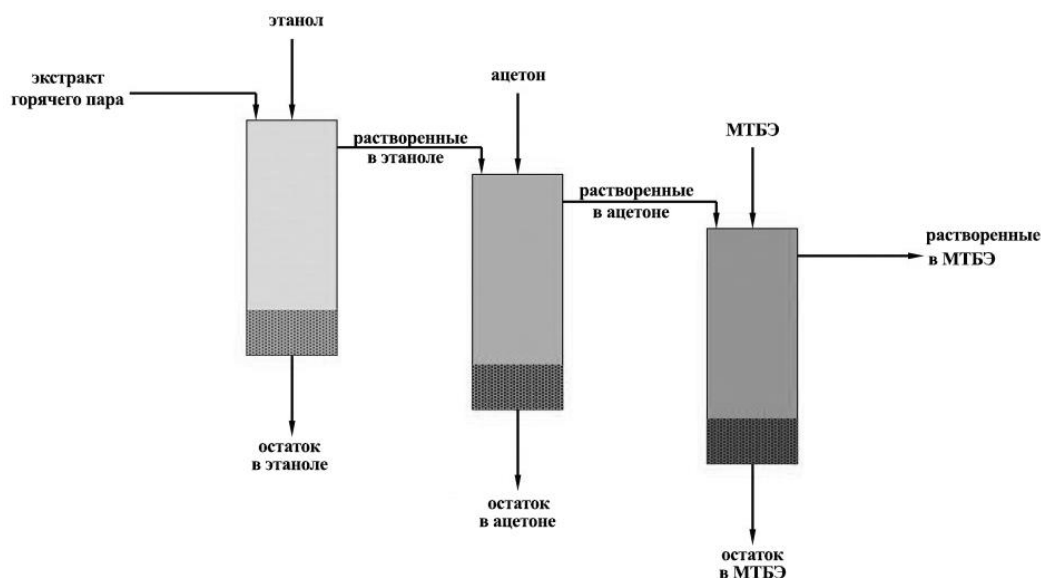


Рис. 2. Разделение экстрагированных веществ с различной молярной массой путем фракционирования растворителем.

Характеристики молярных масс растворенных углеводов в исходных водных экстрактах и в осажденных фракциях определяли с помощью хроматографа.

Количество растворенных твердых веществ в водных экстрактах определяли массовым методом, путем сушки при температуре 105°C.

Результаты и обсуждение

После экстракции пентозные сахарные мономеры преобладали над гексозными сахарными мономерами. Арабиноза была доминирующим моносахаридом, вначале она составляла 1,74 мг/г древесины и достигала максимума 7,08 мг/г древесины спустя 20 минут.

Ксилоза, основной сахарный мономер в экстрактах, демонстрировала тенденцию роста со временем (от 0,10 мг/г до максимума 11,6 мг/г древесины - через 40 мин). Изначально манноза была основной из частей гексозы (8,46 мг/г древесины спустя 40 мин экстракции) (рис. 3). При этом, количество галактозы также было очень небольшим, но сильно увеличивалось со временем (до 4,65 мг/г древесины после 40 мин экстракции). Содержание галактозы спустя 30 минут экстракции стало выше, чем у маннозы. Это указывает на то, что гидролитическое расщепление боковых заместителей галактозы происходит быстрее, чем гидролиз основной глюкоманнановой цепи.

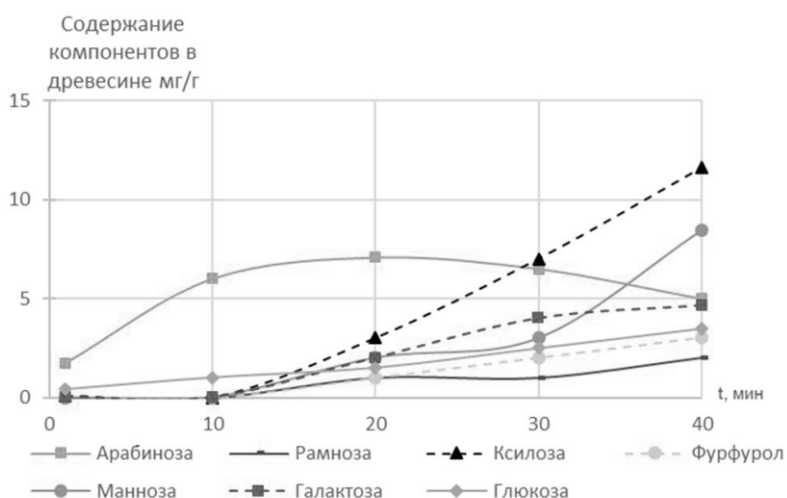


Рис. 3. Количество и состав моносахаридов в экстрактах.

С другой стороны, галактаны, которые встречаются особенно в плотной древесине, могут быть еще одним из источников галактозы. Глюкоза доминирует над маннозой и галактозой в начале экстракции (0,34-0,39 мг/г древесины, через 1-10 минут), и после продолжительной экстракции в течение 40 мин ее содержание в экстракте увеличивается примерно в 7 раз (2,37 мг/г дерева). Основным источником глюкозы в экстрактах после продолжительной экстракции являются ГГМ. Тем не менее, глюкоза также присутствует в ели в свободной форме, особенно в холодное время года, это происходит в сахарозе и крахмале, которые легко растворяются в воде, а также легко гидролизуются в кислотных условиях. Некоторое количество глюкозы, при этом, после продолжительной экстракции можно извлечь даже из аморфных областей целлюлозы.

Количество осадков в этаноле имело максимальный выход через 20 минут (около 72 мг/г древесины). Осадки в ацетоне также были значительными, увеличиваясь с 3 мг/г древесины до 72 мг/г древесины в течение времени экстракции. Количество осадков МТБЭ увеличивалось с течением времени экстракции. К концу количество растворимых в МТБЭ веществ увеличилось с 10 мг/г древесины до 50 мг/г.

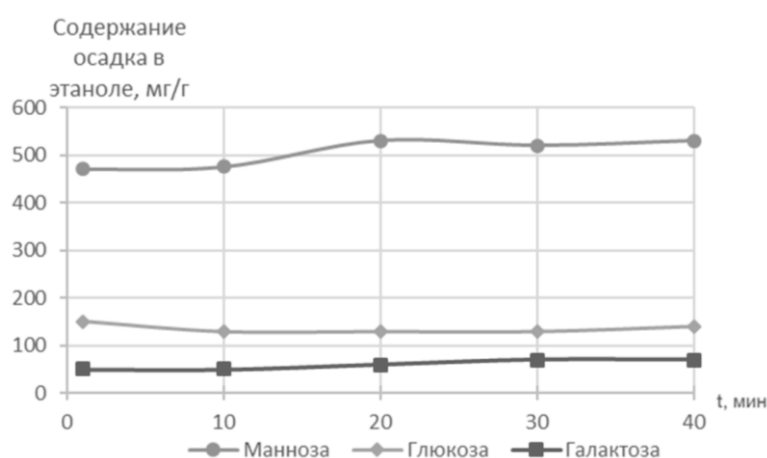


Рис. 4. Углеводный состав гемицеллюлоз, осажденных в этаноле

Содержание гемицеллюлоз, включая ГГМ, было довольно различным в осадках, полученных в результате последовательного осаждения в растворителях (этанол, ацетон и МТБЭ) (рисунки 4-6).

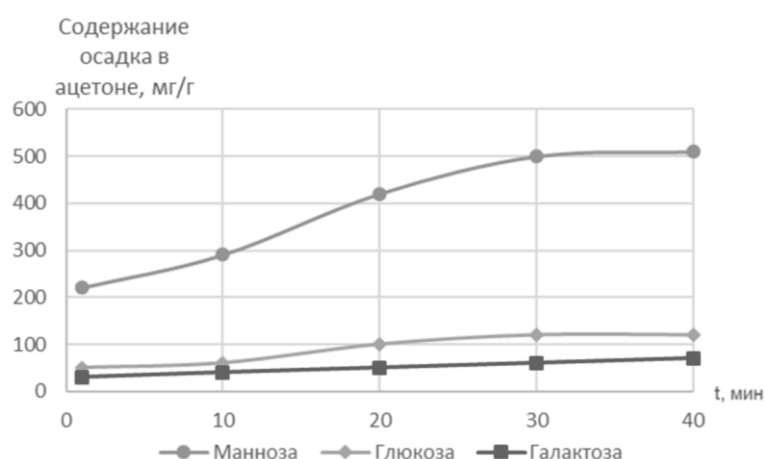


Рис. 5. Углеводный состав гемицеллюлоз, осажденных в ацетоне

В осадках этанола доля ГГМ увеличилась с 670 до 800 мг/г осадка вместе со временем экстракции. Исходя из полученных результатов, можно сказать, что полимерные цепи ГГМ, устойчивы в процессе экстракции насыщенным паром.

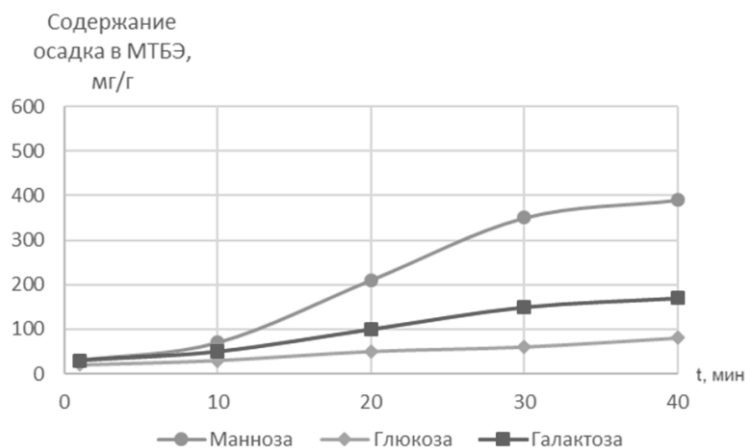


Рис. 6. Углеводный состав гемицеллюлоз, осаждаемых в МТБЭ

В осадках ацетона в начале экстракции общее содержание олигомеров ГГМ составило (320-780 мг/г осадка). Причем состав низкополимерных гемицеллюлоз, осаждаемых в ацетоне, отличался от высокополимерных гемицеллюлоз, осаждаемых в этаноле.

В осадках МТБЭ общее содержание олигомерных гемицеллюлоз, увеличилось со 100 мг/г в начале процесса и до 700 мг/г осадка через 40 мин (рис. 7). Фрагменты олигомерного ГГМ в этих преципитатах демонстрировали схему, сходную с общими олигомерными гемицеллюлозами, и увеличивались более чем в семь раз в диапазоне 100-710 мг/г осадка.

Заключение

В ходе проведенных экспериментов выявлено, что экстракция измельченной древесины ели насыщенным паром, при температуре 170°C в течение 40 мин позволяет: растворить около четверти древесного материала и уже через 30 мин получить максимальный выход высокополимерных гемицеллюлоз (в основном галактоглоукманнанов).

В свою очередь, гемицеллюлозы легко могут быть разделены на высокомолекулярные полимеры, низкомолекулярные полимеры и олигомеры, включая мономеры, путем последовательного осаждения этанолом, ацетоном и МТБЭ.

Литература

1. Беседина, И. Н. Сорбенты из коры / И. Н. Беседина, В. С. Петров // Химико-лесной комплекс - научное и кадровое обеспечение в XXI веке. Проблемы и решения. - Красноярск : СибГТУ, 2000. - С. 258-261.
2. Сафин Р.Р. Способ комплексной переработки древесной зелени. Сафин Р.Р., Воронин А.Е., Сафин Р.Г., Разумов Е.Ю., Воронин Е.К., Кайнов П.А., Зиятдинова Д.Ф., Тимербаев Н.Ф. / Патент на изобретение RUS 2404238 09.04.2009.
3. Боголицин, К. Г. Разработка научных основ экологически безопасных технологий комплексной химической переработки древесного сырья / К. Г. Боголицин // Лесной журнал. - 1998. - № 2-3. - С. 40-52.
4. Борисова, Т. В. Переработка растительного сырья побочного лесопользования / Т. В. Борисова, Б. Д. Левин // Инновационный потенциал лесопромышленного комплекса Красноярского края. - Лесосибирск : СибГТУ, 2001. - С. 129-133.
5. Быков, Е.Н., Вассель Я.М., Новицкая Ю.Е., Софронова Г.И. Динамика содержания каротина у основных древесных пород Карелии / Е.Н. Быков, Я.М. Вассель, Ю.Е. Новицкая, Г.И. Софронова // Лесное хозяйство. 1982, № 7. - С. 21-22.
6. Верхола, А.П. Исследование массоотдачи в экстракторе для систем твердое тело-жидкость Лысянский // Изв. вузов. Пищевая технология. - 1966, №1. - С. 154-159.
7. Галванс, У.И. Использование экстрактивных веществ листьев и хвои дерева / У.И. Галванс, А.Я. Алксне, В.А. Брувере, О.Р. Полис. - Реф. информ, "Лесохимия и подсочка». - 1977, №11. - С. 3-4.

8. Галиветдинов, Н.Р. Переработка древесной зелени с последующим получением полезных продуктов / Н.Р. Галиветдинов, А.Е. Воронин // Вестник Казанского технологического университета. 2014, № 15. - С. 236.

9. Galyavetdinov, N.R. The mathematical modeling of the wood greenery extraction processes / Galyavetdinov N.R., Safin R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova A.R. // Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015. - С. 7414885.

10. Галиветдинов, Н.Р. Интенсификация процесса экстракции из растительного сырья в поле механических колебаний / Н.Р. Галиветдинов, М.А. Тихомирова, Н.П. Мидуков, В.С. Куров, А.Р. Сальманов // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 14. - С. 359-361.

11. Галиветдинов, Н.Р. Переработка древесной зелени с последующим получением полезных продуктов / Н.Р. Галиветдинов, А.Е. Воронин // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 5. - С. 138-140.

12. Сафин Р.Р. Установка для переработки отходов древесных производств / Сафин Р.Р., Разумов Е.Ю., Воронин А.Е., Зиятдинов А.Р., Сабиров А.Т. // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2009. № 5 (19). С. 82-87.

13. Мухтарова, А.Р. Экспериментальные методы исследования растворимости и реализации экстракционных процессов / Мухтарова А.Р., Илалова Г.Ф., Шамсутдинова А.И. // В сборнике: Наука молодых - будущее России Сборник научных статей 2-й Международной научной конференции перспективных разработок молодых ученых. 2017. - С. 117-120.

14. Сафин, Р.Р. Вакуумно-конвективная сушка измельченного растительного сырья / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, А.Р. Мухтарова // Деревообрабатывающая промышленность. 2016. № 4. С. 11-16.

© Мухтарова А.Р. – магистрант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: alinamar22@gmail.com; Галиветдинов Н.Р. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ»; e-mail: pour777@mail.ru; Сафина А.В. - канд.техн.наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: alb_saf@mail.ru; Нуртдинов И.И. - магистрант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 66.061.34

STUDY OF STEAM EXTRACTION OF WOOD SPIR

A.R. Mukhtarova, N.R. Galiavetdinov, A.V. Safina, I.I. Nurtudinov

In recent decades, the deepening crisis of natural organic raw materials helps attract the attention of researchers to the use of renewable plant resources, to their deep processing in order to obtain the maximum yield of useful products. One of the most promising types of organic raw materials is spruce wood. In this regard, in this paper, studies were conducted aimed at studying the possibility of maximum extraction of useful products - galactoglucomannans from spruce wood.

In the course of the experiments, it was revealed that extraction of ground wood with spruce with saturated steam at a temperature of 170 °C for 40 minutes allows to dissolve about a quarter of the wood material and after 30 minutes to obtain the maximum yield of high polymer hemicelluloses. It was found that by successive precipitation of hemicellulose in ethanol, acetone and methyl tert-butyl ether, it is possible to obtain the maximum yield of galactose, glucose and mannose.

Key words: galactoglucomannans, hemicellulose, extraction, spruce wood.

References

1. Besedina, I. N. Sorbenty iz kory / I. N. Besedina, V. S. Petrov // Khimiko-lesnoy kompleks - nauchnoe i kadrovое obespechenie v XXI veke. Problemy i resheniya. - Krasnoyarsk : SiBGU, 2000. - S. 258-261.

2. Safin R.R. Sposob kompleksnoy pererabotki drevesnoy zeleni. Safin R.R., Voronin A.E., Safin R.G., Razumov E.Yu., Voronin E.K., Kaynov P.A., Ziatdinova D.F., Timerbaev N.F. / Patent na izobretenie RUS 2404238 09.04.2009.

3. Bogolitsin, K. G. Razrabotka nauchnykh osnov ekologicheskii bezopasnykh tekhnologiy kompleksnoy khimicheskoy pererabotki drevesnogo syrya / K. G. Bogolitsin // Lesnoy zhurnal. - 1998. - № 2-3. - S. 40-52.

4. Borisova, T. V. Pererabotka rastitelnogo syrya pobochnogo lesopolzovaniya / T. V. Borisova, B. D. Levin // Innovatsionnyy potentsial lesopromyshlennogo kompleksa Krasnoyarskogo kraya. - Lesosibirsk : SibGTU, 2001. - S. 129-133.
5. Bykov, E.N., Vassel Ya.M., Novitskaya Yu.E., Sofronova G.I. Dinamika soderzhaniya karotina u osnovnykh drevesnykh porod Karelii / E.N. Bykov, Ya.M. Vassel', Yu.E. Novitskaya, G.I. Sofronova // Lesnoe khozyaystvo. 1982, № 7. - S. 21-22.
6. Verkhola, A.P. Issledovanie massootdachi v ekstraktore dlya sistem tverdoe telo-zhidkost Lysyanskiy // Izv. vuzov. Pishchevaya tekhnologiya. - 1966, №1. - S. 154-159.
7. Galvans, U.I. Ispolzovanie ekstraktivnykh veshchestv listyev i khvoi dereva / U.I. Galvans, A.Ya. Alksne, V.A. Bruvere, O.R. Polis. - Ref. inform, "Lesokhimiya i podsochka». - 1977, №11. - S. 3-4.
8. Galyavetdinov, N.R. Pererabotka drevesnoy zeleni s posleduyushchim polucheniem poleznykh produktov / N.R. Galyavetdinov, A.E. Voronin // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014, № 15. - S. 236.
9. Galyavetdinov, N.R. The mathematical modeling of the wood greenery extraction processes / Galyavetdinov N.R., Safin R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova A.R. // Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015. - C. 7414885.
10. Galyavetdinov, N.R. Intensifikatsiya protsessa ekstraktsii iz rastitel'nogo syrya v pole mekhanicheskikh kolebaniy / N.R. Galyavetdinov, M.A. Tikhomirova, N.P. Midukov, V.S. Kurov, A.R. Salmanov // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. T. 17. № 14. - S. 359-361.
11. Galyavetdinov, N.R. Pererabotka drevesnoy zeleni s posleduyushchim polucheniem poleznykh produktov / N.R. Galyavetdinov, A.E. Voronin // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. T. 17. № 5. - S. 138-140.
12. Safin R.R. Ustanovka dlya pererabotki otkhodov drevesnykh proizvodstv / Safin R.R., Razumov E.Yu., Voronin A.E., Ziatdinov A.R., Sabirov A.T. // Voprosy sovremennoy nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo. 2009. № 5 (19). S. 82-87.
13. Mukhtarova, A.R. Eksperimentalnye metody issledovaniya rastvorimosti i realizatsii ekstraktsionnykh protsessov / Mukhtarova A.R., Ilalova G.F., Shamsutdinova A.I. // V sbornike: Nauka molodykh - budushchee Rossii Sbornik nauchnykh statey 2-y Mezhdunarodnoy nauchnoy konferentsii perspektivnykh razrabotok molodykh uchenykh. 2017. - S. 117-120.
14. Safin, R.R. Vakuumno-konvektivnaya sushka izmelchennogo rastitelnogo syrya / R.R. Safin, R.R. Khasanshin, A.R. Mukhtarova // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost. 2016. № 4. S. 11-16.

© **Mukhtarova A.R.** - Master's Degree student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: alinamar22@gmail.com; **Galyavetdinov N.R.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: nour777@mail.ru; **Safina A.V.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: alb_saf@mail.ru; **Nurtdinov I.I.** - Master's Degree student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU.

УДК 66.040.2

КОНВЕКТИВНАЯ СУШКА ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ПЕРЕД ТЕРМОХИМИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Р.Р. Зиятдинов, Т.О. Степанова, Д.Ф. Зиятдинова, Р.Г. Сафин, Д.А. Ахметова

В работе рассмотрена конвективная сушка древесных частиц перед термохимическим процессом переработки древесных материалов. Представлена зона конвективной сушки измельченной древесины. Проведено экспериментальное и математическое моделирование процесса сушки влажных древесных частиц перед термохимической переработкой.

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований изменения температуры и влажности древесных частиц в сушильном бункере.

Ключевые слова: конвективная сушка, термомодификация, газогенерация, пиролиз.

Введение

Начальной стадией термохимических процессов переработки древесины [1]: термомодификации, газогенерации, пиролиза, производства активированного угля является сушка. Сушка древесных материалов связана с высокой энергоемкостью и длительностью процесса [2].

Последнее обусловлена тем, что при интенсивной сушке резко уменьшается качество пиломатериалов, происходит их растрескивание и коробление, что недопустимо при производстве термомодифицированных изделий. В случаях термохимической переработки древесных отходов качество сырья определяется только конечным влагосодержанием древесных частиц. Поэтому возможно применение высокотемпературных режимов сушки [3, 4].

В зависимости от конечной задачи процессов и поставленных целей применяют различные виды сушки: конвективную [5], кондуктивную, вакуумную [6].

Наиболее применяемым способом удаления влаги из древесины остается конвективная сушка. В связи с выделением в процессе термохимической переработки горючих газов, которые сжигаются для поддержания экзотермических процессов, в качестве теплоносителя применяют топочные газы.

Объекты и методы исследования

В непрерывно-действующей установке производства активированного угля [7] предлагается организовать конвективный процесс сушки древесных частиц топочными газами при противоточном режиме. Схема зоны конвективной сушки измельченной древесины представлена на рисунке 1. Процесс начинается с того, что предварительно измельченные древесные отходы с начальной температурой $T_{м0}$ и влагосодержанием U_0 через барабанный питатель непрерывно направляют в зону конвективной сушки, где отходы подвергают прогреву топочными газами при температуре 250°C и под действием собственного веса двигаются вниз со скоростью w_m .

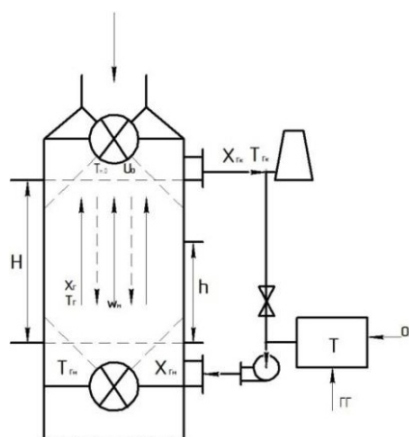


Рис. 1. Зона конвективной сушки измельченной древесины

Габаритные размеры сушильной зоны (сечение – S , высота слоя – H) определяются:

- заданной производительностью по высушиваемому продукту – B ;
- начальным влагосодержанием исходного сырья – U_0 ;
- параметрами сушильного агента – топочного газа: начальной температурой $T_{г0}$ и начальным влагосодержанием $X_{г0}$;
- процессами тепломассопереноса, протекающими в древесной частице [8].

Моделирование процесса в сушильной зоне

Производительность сушильной зоны определяется заданной массовой производительностью установки термохимической переработки древесных материалов – B и начальным влагосодержанием материала – U_0 .

$$B_0 = B(1 + U_0) \quad (1)$$

Масса высушиваемого материала в сушильной зоне рассчитывается по соотношению

$$m_n = B_0 \cdot \tau_c, \quad (2)$$

где τ_c - время сушки определяется решением уравнений тепломассопереноса.

Рабочий объем сушильной зоны рассчитывается с учетом порозности насыпного слоя ε_{cl} по соотношению

$$V_0 = \frac{m_n \cdot \rho_{dp}}{1 - \varepsilon_{cl}} = H \cdot S, \quad (3)$$

где H - высота слоя высушиваемого материала в сушильной зоне; S - сечение сушильной камеры.

Порозность слоя определяется обработкой экспериментальных данных V_G^3 , V_0^3

$$\varepsilon_{cl} = \frac{V_0 - V_M}{V_0} = \frac{V_G^3}{V_0^3}, \quad (4)$$

где V_0^3 - объем насыпного слоя в эксперименте; V_G^3 - объем воздуха в насыпном слое.

Скорость движения высушиваемых частиц в сушильной зоне

$$w_M = \frac{H}{\tau_c}. \quad (5)$$

Поток влаги из древесины определяется градиентами влагосодержания U , температуры T и давления P .

$$j = -K\rho_o \frac{\partial U}{\partial x} - K_T \rho_o \frac{\partial U}{\partial x} - K_P \frac{\partial P}{\partial x}. \quad (6)$$

Применительно к древесным частицам в виде технологической щепы толщиной равной $2b$ внутреннюю задачу процесса можно описать системой дифференциальных уравнений Лыкова записанных для бесконечной пластины:

$$\frac{\partial U}{\partial h} = a_m \frac{1}{w_m} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial x^2} \right) + a_m \delta \frac{1}{w_m} \left(\frac{\partial^2 T_M}{\partial x^2} \right) + \frac{k_P}{\rho_0} \frac{1}{w_m} \left(\frac{\partial^2 P_M}{\partial x^2} \right), \quad (7)$$

$$\frac{\partial T_M}{\partial h} = a_T \frac{1}{w_m} \left(\frac{\partial^2 T_M}{\partial x^2} \right) + \frac{r\varepsilon}{c_M} \left(\frac{\partial U}{\partial h} \right), \quad (8)$$

$$\frac{\partial P_M}{\partial h} = \frac{RT_M}{C_0 \mu} \left[\kappa_P \frac{1}{w_m} \frac{\partial^2 P_M}{\partial x^2} + \varepsilon \cdot \rho_0 \frac{\partial U}{\partial h} \right] + \frac{P_M}{T_M} \left(\frac{\partial T_M}{\partial h} \right), \quad (9)$$

где: a_m , a_T , k_P , δ – коэффициенты, соответственно, влагопроводности, температуропроводности, фильтрационного переноса пара; относительной термодиффузии.

Начальные условия представленных дифференциальных уравнений имеют вид:

$$U(0; x) = U_0; \quad (10)$$

$$T_M(0; x) = T_{M,0}; \quad (11)$$

$$P_M(0; x) = P_{amm}. \quad (12)$$

Влагосодержание на поверхности древесных частиц $U(h, b)$ считаем равным равновесному влагосодержанию, определяемому из уравнения Фрейндлиха

$$U(h, b) = U_P = a_\Phi \cdot \varphi^n, \quad (13)$$

где a_ϕ и n – константы, зависящие от свойств древесины.

Для оценки температуры частиц на поверхности $T_m(h, b)$ принимаем граничное условие 3-го рода:

$$\left. \frac{\partial T_m}{\partial x} \right|_{x=b} = \alpha [T_\Gamma - T_m(h, b)] \quad (14)$$

Уравнение фильтрационного переноса (9) необходимо учитывать при температуре в материале более 100°C . Считаем, что давление на поверхности древесных частиц определяется напором, создаваемым газодувкой топочных газов H_Γ и потерей давления в насыпном слое высушиваемого материала

$$P(h, b) = P_{\text{атм}} + H_\Gamma - \rho(1 - \varepsilon_{\text{сл}}) h q \quad (15)$$

Коэффициент теплоотдачи α находится из критериального уравнения для случая ламинарного обтекания слоя дисперсного материала.

Изменение параметров топочного газа -влажностерсержания X_Γ и температуры T_Γ , при прохождении через слой высушиваемых древесных частиц при расходе L_0 оценивается через уравнения материального и теплового балансов:

$$\frac{dX_\Gamma}{dh} = - \frac{j \cdot f}{\rho_0(1 - \varepsilon_{\text{сл}}) w_\Gamma} \frac{B_0}{L_0} \quad (16)$$

$$\frac{dT_\Gamma}{dh} = \frac{q}{c_\Gamma \rho_\Gamma} \frac{f}{\varepsilon_{\text{сл}} \cdot w_\Gamma} \quad (17)$$

Влажностерсержание топочного газа на входе в сушильную зону определяется объемом паров воды, образовавшихся при сжигании сепарированных пиролизных газов:

$$X_{\Gamma H} = \frac{V_{H_2O} \cdot \rho_\Pi}{V_{C.\Gamma} \cdot \rho_{C.\Gamma}} \quad (18)$$

Влажностерсержание топочных газов при прохождении через слой древесных частиц возрастает и на выходе из сушильной зоны определяется соотношением:

$$X_{\Gamma K} = \frac{B_0(U_{\text{мн}} - U_{\text{мк}}) + L_0 X_{\Gamma H}}{L_0} \quad (19)$$

Влажность топочного газа φ зависит от его влажностерсержания и давления насыщения:

$$\varphi = \frac{P \cdot X_K \cdot M_{C.\Gamma}}{p_H (M_B + M_{C.\Gamma} \cdot X_K)} \quad (20)$$

Давление насыщения, в соответствии с законом Антуана, определяется температурой топочного газа T_Γ

$$p_H = \exp \left(18,92 - \frac{5298,31}{(T_\Gamma + 273,15)} \right) - \exp \left(15,94 - \frac{9648,57}{(T_\Gamma + 273,15)^{1,5}} \right) \quad (21)$$

Пористость древесных частиц рассчитывают, используя соотношение

$$C_0 = 1 - \rho_\phi \cdot \left(\frac{1}{\rho_{\text{д.в}}} + \frac{W}{100 \cdot \rho_{\text{ж}}} \right) \quad (22)$$

Коэффициент теплопроводности древесных частиц зависит от температуры и влажностерсержания:

$$\lambda_m = \sqrt{0,0108 + 0,000773 T^{0,349} + 1,083 \cdot 10^{-4} \exp \left[\frac{T}{111,61} \right] \cdot U \cdot 100 \cdot \ln(T \cdot 100)} \quad (23)$$

Теплоемкость древесной частицы c_m в зависимости от влажности и температуры находим с помощью эмпирического уравнения

$$c_m = 1173 \cdot \left(U \cdot 100 \cdot \left[1 + \frac{T}{100} \right] \right)^{-0,222 - U \cdot 10^{-2}}. \quad (24)$$

Для расчета коэффициента массопроводности древесных частиц используется эмпирическое соотношение

$$a_m = 0,047 \rho_0^{-3,235} \cdot \exp(0,03T). \quad (25)$$

Теплоту парообразования в зависимости от температуры и влагосодержания древесины можно определить из выражения

$$r = r_g + q_{dec}, \quad (26)$$

где

$$r_g = \sqrt{\frac{6174435,2 - 16323,189 \cdot T_m}{1 - 0,0011284533 \cdot T_m}} \cdot 10^3. \quad (27)$$

Значение относительного коэффициента термодиффузии δ в уравнении (7) рассчитывается по соотношению:

$$\delta = C'm \left[\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_c + S \right], \quad (28)$$

где $C'm = \left(\frac{\partial U}{\partial \mu} \right)_T$ - удельная изотермическая теплоемкость; $\left(\frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_c$ - температурный коэффициент химического потенциала; S - коэффициент Сорэ.

Удельная поверхность частиц f находится по известному выражению

$$f = \frac{F_m}{V_n}, \quad (29)$$

где F_m - суммарная поверхность частиц, находящихся в насыпном объеме частиц V_n .

Система уравнений (7÷9) при краевых условиях (10÷15) описывает процесс тепломассообмена в сушильной зоне с противоточным режимом движения фаз [9÷11].

Результаты и обсуждения

При конвективной сушке древесных частиц топочными газами, образующимися при сгорании горючих газов, выделяющихся при термохимической переработке, интенсивность удаления будет зависеть от параметров топочного газа: температуры, удельного объема топочных газов и его влагосодержания.

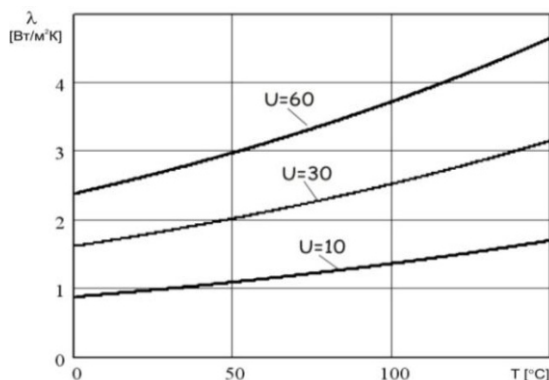


Рис. 4. Зависимость коэффициента теплопроводности сосны от температуры при различном влагосодержании материала

В результате анализа были выявлены зависимости изменения коэффициентов теплопроводности и массопроводности внутри древесных частиц в зависимости от температуры и влажности материала, представленные на рисунках 4 и 5.

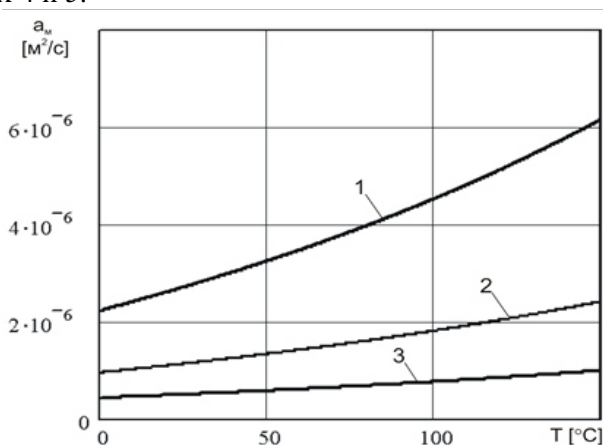


Рис. 5. Зависимость коэффициента массопроводности сосны от температуры при различном влагосодержании: 1 - $U=60\%$; 2 - $U=30\%$; 3 - $U=10\%$

Анализ (рис. 6) расчетных и экспериментальных зависимостей равновесного влагосодержания древесины сосны от относительной влажности топочного газа, построенных при различных температурах теплоносителя показывает достаточную сходимость данных. Предельные отклонения расчетных и экспериментальных данных не превышает 18 %.

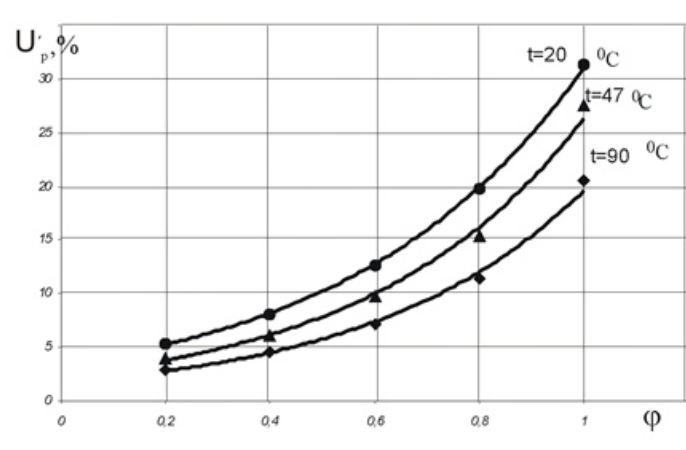


Рис. 6. Зависимость равновесного влагосодержания древесных частиц от относительной влажности φ топочного газа

Анализ расчетных зависимостей влагосодержания древесной пластины по сечению (рис. 7) показывает, что древесные частицы при скорости $w_m = 1 \text{ м/час}$ высыхают, практически, в верхней половине сушильной зоны. Эффективная высота насыпного слоя высушиваемого материала может быть равной 0,5 м. В нижней половине сушильной зоны начинается термомодификация древесных частиц, способствующая ускорению последующих процессов термохимической переработки древесных материалов.

На рисунке 8 приведено распределение среднего влагосодержания и температуры частиц, температуры топочного газа по высоте насыпного слоя высушиваемого материала.

Анализ кривых показывает, что топочные газы на выходе из сушильной зоны имеют небольшой потенциал сушки, вследствие насыщенности парами воды, отбираемой из высушиваемого материала.

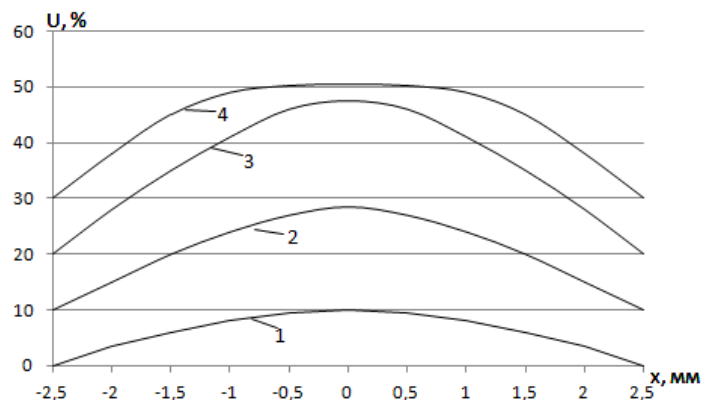


Рис. 7. Распределение влагосодержания по сечению частицы в различных сечениях слоя ($T_r=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U_n=50\%$, $b=2,5$): 1- $h=0,5$; 2- $h=0,7$; 3- $h=0,8$; 4- $h=0,9$

При организации рециркулирующего режима сушки следует топочные газы направлять на кондуктивный прогрев входящего сырья за счет конденсации паров воды из топочного газа. Это позволит регулировать температуру входящего теплоносителя путем смешения с охлажденными топочными газами, имеющими меньшее влагосодержание [12].

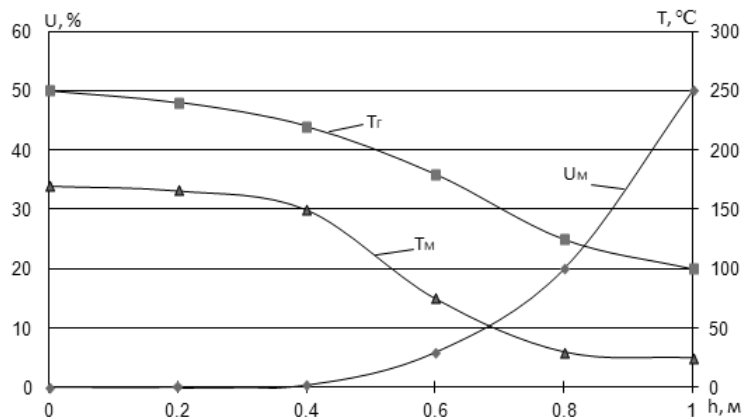


Рис. 8. Распределение средних влагосодержания материала, температуры топочного газа и температуры материала по высоте слоя ($T_r=250\text{ }^{\circ}\text{C}$, $U_n=50\%$)

Заключение

Проведено экспериментальное и математическое моделирование процесса сушки влажных древесных частиц перед термохимической переработкой.

В результате математического моделирования определены характер изменения температуры и влажности древесных частиц в сушильном бункере, расчетным путем установлена эффективная высота слоя в противоточной сушилке в зависимости от влажности топлива и температуры отработанных топочных газов.

Литература

1. Тимербаева, А.Л. Обзор технических решений для осуществления процесса термической обработки измельченной древесины // А.Л. Тимербаева, Р.Р. Сафин // Деревообрабатывающая промышленность. - 2017 г. - № 1. - С. 57-63.
2. Сафин, Р.Р. Энергосбережение: современный подход к повышению эффективности деревообрабатывающих предприятий России [Текст] / Р.Р. Сафин, А.В. Беляева // Деревообрабатывающая промышленность. - 2005 г. - № 3. - С. 11-13.
3. Патент №2156934 Российская Федерация, МПК F 26 В 9/06. Установка для сушки древесины / Р.Р. Сафин, Р.Г. Сафин, В.А. Лашков и др.; патентообладатель НТЦ РТО; опубл. 27.11.2000.
4. Патент №2279612 Российская Федерация. МПК F 26 В 5/04. Способ сушки пиломатериалов / Р.Р. Сафин, Е.К. Воронин и др.; патентообладатель НТЦ РПО; опубл. 10.07.2006.

5. Сафин, Р.Р. Математическая модель конвективной сушки коллоидных капиллярнопористых материалов при давлении ниже атмосферного [Текст] / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Р.Г. Сафин // Вестник Казанского государственного технологического университета. - 2005 г. - №1. — С. 266-273.
6. Сафин, Р.Р. Вакуумно-конвективная сушка измельченного растительного сырья // Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, А.Р. Мухтарова // Деревообрабатывающая промышленность. - 2016 г. - № 4. - С. 11-16.
7. Пат 2582696 РФ, МПК С 10 В 1/04. Установка для производства древесного угля / Р.Г. Сафин [и др.]; заявл. 29. 12. 2014; опубл. 27. 04. 2016.
8. Mettler, MS. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels / DG. Vlachos, PJ. Dauenhauer // Energy Environ Sci 2012; 2012(5): 797-809.
9. Сафин, Р.Р. Вакуум-осциллирующая сушка пиломатериалов в среде перегретого пара // Автореферат дисс. канд. техн. наук, Казанский государственный технологический университет, Москва, 2002 г. – 16 с.
10. Тимербаев Н. Ф. и др. Моделирование процесса прямоточной газификации древесных отходов // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №. 7.
11. Тунцев, Д.В. Переработка отработанных деревянных шпал термическим методом // Тунцев Д.В., Сафин Р.Г., Хайруллина М.Р., Байгильдеева Е.И., Тимербаев Н.Ф. // Деревообрабатывающая промышленность. - 2018 г. - № 3. - С. 61-66.
12. Тимербаев Н. Ф., Сафин Р. Г., Хисамеева А. Р. Моделирование процесса сушки древесных частиц при кондуктивном подводе тепла // Вестник казанского технологического университета. – 2011. – №. 4.

© **Зиятдинов Р.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: radis226@rambler.ru; **Степанова Т.О.** – аспирант кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: stepanova-211190@yandex.ru; **Зиятдинова Д.Ф.** – д-р техн. наук, профессор кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: ziatdinova2804@gmail.com; **Сафин Р.Г.** – д-р техн. наук, профессор кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: safin@mail.ru; **Ахметова Д.А.** - канд. техн. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: pdm_d@list.ru.

UDC 66.040.2

CONVECTIVE DRYING OF CRUSHED WOOD BEFORE THE THERMOCHEMICAL PROCESSING OF WOOD MATERIALS

R.R. Ziatdinov, T.O. Stepanova, D.F. Ziatdinova, R.G. Safin, D.A. Akhmetova

The paper considers convective drying of wood particles before the thermochemical process of processing wood materials. The zone of convective drying of chopped wood is presented. Experimental and mathematical modeling of the drying process of wet wood particles before thermochemical processing was carried out.

The results of theoretical and experimental studies of changes in temperature and humidity of wood particles in a drying bin are presented.

Keywords: convective drying, thermal modification, gas generation, pyrolysis.

References

1. Timerbaeva, A.L. Obzor tekhnicheskikh resheniy dlya osushchestvleniya protsessa termicheskoy obrabotki izmel'chennoy drevesiny // A.L. Timerbaeva, R.R. Safin // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'. - 2017 г. - № 1. - С. 57-63.
2. Safin, P.P. Energosberezhenie: sovremennyy podkhod k povysheniyu effektivnosti derevoobrabatyvayushchikh predpriyatiy Rossii [Tekst] / P.P. Safin, A.V. Belyaeva // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'. - 2005 г. - № 3. - С. 11-13.
3. Patent №2156934 Rossiyskaya Federatsiya, MPK F 26 V 9/06. Ustanovka dlya sushki drevesiny / P.P. Safin, R.G. Safin, V.A. Lashkov i dr.; patentoobladatel' NTTs RTO; opubl. 27.11.2000.
4. Patent №2279612 Rossiyskaya Federatsiya. MPK F 26 V 5/04. Sposob sushki pilomaterialov / P.P. Safin, E.K. Voronin i dr.; patentoobladatel' NTTs RPO; opubl. 10.07.2006.

5. Safin, P.P. Matematicheskaya model' konvektivnoy sushki kolloidnykh kapillyarnoporistyykh materialov pri davlenii nizhe atmosfernogo [Tekst] / P.P. Sa-fin, P.P. Khasanshin, R.G. Safin // Vestnik Kazanskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo universiteta. - 2005 г. - №1. — С. 266-273.
6. Safin, R.R. Vakuumno-konvektivnaya sushka izmel'chennogo rastitel'nogo syr'ya // R.R. Safin, R.R. Khasanshin, A.R. Mukhtarova // Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'. - 2016 г. - № 4. - С. 11-16.
7. Pat 2582696 RF, MPK S 10 B 1/04. Ustanovka dlya proizvodstva drevesnogo uglya / R.G. Safin [i dr.]; zayavl. 29. 12. 2014; opubl. 27. 04. 2016.
8. Mettler, MS. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels / DG. Vlachos, PJ. Dauenhauer // Energy Environ Sci 2012; 2012(5): 797-809.
9. Safin, R.R. Vakuum-ostsilliruyushchaya sushka pilomaterialov v srede peregreto go para // Avtoreferat diss. kand. tekhn. nauk, Kazanskiy gosudarstvennyy tekhnologicheskiiy universitet, Moskva, 2002 g. – 16 s.
10. Timerbaev N. F. i dr. Modelirovanie protsessa pryamotochnoy gazifikatsii drevesnykh otkhodov //Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2011. – №. 7.
11. Tuntsev, D.V. Pererabotka otrabotannykh derevyannykh shpal termicheskim metodom // Tuntsev D.V., Safin R.G., Khayrullina M.R., Baygil'deeva E.I., Timerbaev N.F. //Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'. - 2018 g. - № 3. - С. 61-66.
12. Timerbaev N. F., Safin R. G., Khisameeva A. R. Modelirovanie protsessa sushki drevesnykh chastits pri konduktivnom podvode tepla //Vestnik kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. – 2011. – №. 4.

© **Ziatdinov R.P.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: radis226@rambler.ru; **Stepanova T.O.** - postgraduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: stepanova-211190@yandex.ru; **Ziatdinova D.F.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: ziatdinova2804@gmail.com; **Safin R.G.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: safin@mail.ru; **Akhmetova D.A.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: pdm_d@list.ru.

УДК 544.47

ОБЗОР ПОСЛЕДНИХ РАЗРАБОТОК В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОНВЕРСИИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.И. Шагеева, А.В. Сафина, Г.Ф. Илалова, К.М. Порфирьева

Возрастающий спрос на энергию привел к развитию технологий преобразования биомассы. Целлюлоза, как наиболее распространенная органическая структура в природе, выбирается в качестве основной исследовательской цели для преобразования биомассы. На сегодняшний день актуальным является изучение процесса конверсии целлюлозы в ценное сырье для химической промышленности. В данной статье кратко рассматриваются процессы газификации, пиролиза и гидролиза целлюлозы.

Ключевые слова: целлюлоза; конверсия; гидролиз; газификация; пиролиз.

Введение

В последние годы значительное внимание уделяется проблеме постепенного истощения запасов ископаемого топлива. В целях удовлетворения постоянно растущих потребностей в энергии все больше научных исследований посвящаются поиску традиционных энергоносителей. По сравнению с такими источниками энергии как нефть, уголь и природный газ, лигноцеллюлозная биомасса является недорогой и возобновляемой. Она имеет большой потенциал для решения двух проблем: глобального энергетического кризиса и парникового эффекта, и поэтому является многообещающим заменителем ископаемого сырья [1].

Среди трех основных компонентов лигноцеллюлозной биомассы (целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин) наиболее распространенным биополимером в природе является целлюлоза, содержание в лигноцеллюлозе которой составляет 40-50% [2]. Целлюлоза, состоящая из β -1,4-гликозидных связей D-глюкозы, имеет высокоупорядоченную кристаллическую структуру благодаря водородной связи между

гидроксильными группами. В результате она имеет сложную деградацию и нерастворима в обычных растворителях, таких как вода. Таким образом, эффективная конверсия целлюлозы в топливо и ценные химические вещества, играют важную роль в производстве возобновляемой энергии.

До сих пор существовало три основных метода конверсии целлюлозы: газификация, пиролиз и гидролиз. Газификация представляет собой преобразование органической части твердого или жидкого топлива в горючие газы при высокотемпературном нагреве (1000-2000 °C) с окислителем (кислород, водяной пар, CO₂). Полученные в ходе газификации генераторные газы, после очистки от H₂S, CS₂ и CO₂ используются как смесь реагентов в производстве метанола и жидких углеводородов (синтез Фишера-Тропша).

Пиролиз или сжижение – это термическое разложение органических соединений, которое приводит к получению сложных жидких видов топлив. Он протекает по параллельным реакциям, одни из которых являются процессами дегидратации (образование угля), а другие – деполимеризации (образование левоглюкозана и смолы).

Гидролиз – это химическая реакция взаимодействия вещества с водой, при которой происходит разложение этого вещества и воды с образованием новых соединений. В последнее время для гидролиза целлюлозы, вместо растворов кислот, применяют твердые кислотные катализаторы, которые позволяют решить задачу отделения продуктов и катализатора, а также обеспечить экологическую безопасность процесса.

Газификация целлюлозы

С точки зрения охраны окружающей среды газификация биомассы дает ряд существенных преимуществ: снижение выбросов загрязняющих веществ, получение экологического топлива для производственных нужд. В тоже время это возможный альтернативный источник энергии. Конструкции современных древесных газификаторов весьма многообразны [4-6]. К основным типам газификаторов, работающих и в непрерывном и в периодическом режиме, относятся газификаторы с неподвижным (прямого и обращенного процесса) и кипящим (псевдоожиженным) слоем. М. Asadullah и др. [7] рассмотрели в своих исследованиях эффективность процесса газификации целлюлозы при низкой температуре в реакторе, работающем в непрерывном режиме с псевдоожиженным слоем. На рис. 1 представлена схема газификатора для получения биогаза в котле с циркулирующим псевдоожиженным слоем. Топливо в виде биомассы подается в газификатор где псевдоожижается воздухом. Тепло, необходимое для газификации, возникает при частичном сжигании топлива. На выходе из газификатора поток газа поступает в циклон, который отделяет захваченный твердый материал от потока газа. Затем газифицированное топливо поступает в горелку известковой печи. Существенного повышения эффективности производства можно достигнуть за счет модернизации энергосберегающими и экологически безопасными технологиями. В этой связи с середины 80-х годов возрастает интерес к вопросу каталитической газификации биомассы [3]. Обзор литературных данных показывает, что в процессе газификации очень часто применяются доломитовые и никелевые катализаторы.

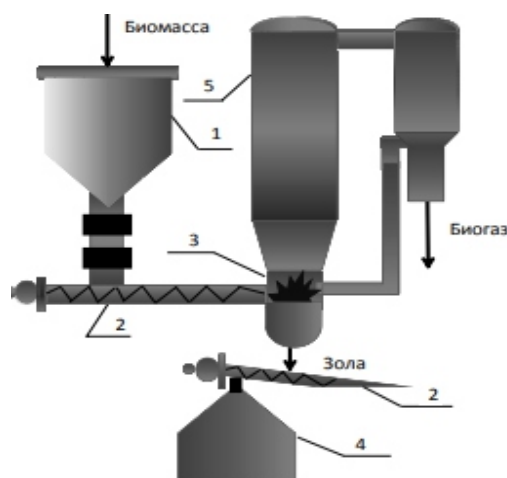


Рис. 1. Схема газификатора: 1 – бункер для отходов древесины; 2 – шнек; 3 – горелка котла; 4 – циклон; 5 - газификатор

В работе [8] были рассмотрены кальцинированный доломит, магнезит и кальцит для парового преобразования биомассовых смол. Было исследовано влияние температуры, времени контакта и диаметра частиц катализатора, а также концентрация смолы в выходном газе, выход и состав газа. Результаты показали, что катализаторы по порядку активности расположены следующим образом: доломит > магнезит > кальцит. Проведенный J. Corellai др. [9] эксперимент по воздействию четырех различных доломитов (Chilches, Malaga, Norte и Sevilla) показал, что порядок активности составляет: Norte > Chilches > Malaga > Sevilla. Авторы выявили, что более высокая активность доломитов Norte и Chilches связана с более высоким содержанием в них Fe_2O_3 и большими диаметрами пор.

Не меньший интерес исследований по газификации биомассы касается катализаторов на основе Ni. Используя эти катализаторы, наблюдается увеличение содержания водорода и монооксида углерода в выходящем газе с одновременным уменьшением содержания углеводородов и метана [3]. S. Rapagnani др. [10] проводили каталитическую газификацию биомассы в газификторе с псевдоожиженным слоем, а затем в каталитическом реакторе с неподвижным слоем. Влияние условий работы каталитического нейтрализатора на распределение газов, особенно H_2 , показало содержание H_2 более 60% по объему. Кроме того, было продемонстрировано, что катализаторы на основе Ni чрезвычайно активны в устранении CH_4 и смол.

Пиролиз целлюлозы

В течение последних нескольких десятилетий имели место значительные споры по поводу механизма и кинетики реакций разложения. Как правило, пиролиз целлюлозы можно разделить на следующие типы: медленный пиролиз, быстрый пиролиз, взрывной пиролиз и каталитический пиролиз. Пиролиз может проводиться в реакторе кипящего слоя с циркуляцией (рис. 2), при этом состав продуктов зависит от времени пребывания в реакторе. Длительный контакт приводит, в основном, к газообразным продуктам, тогда как быстрый пиролиз с 1–2 контактами позволяет получить до 75 % био-масла.

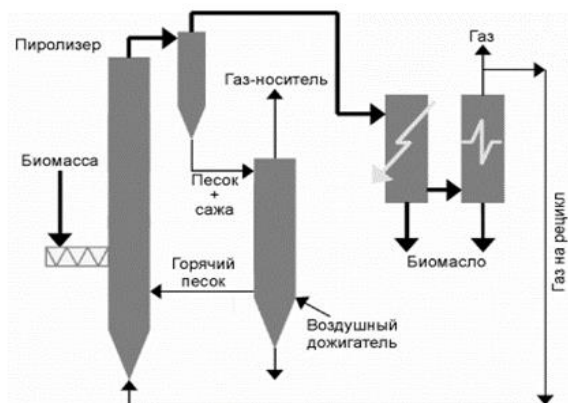


Рис. 2. Пиролиз биомассы в реакторе кипящего слоя с циркуляцией

В.Н. Пиялкин и А.К. Славянский [11] исследовали зависимость выхода продуктов при одновременном изменении степени (от 300 до 800°C) и темпа нагрева (от 20 до 320 °C в мин.). Результаты показали, что максимум выхода конденсата, смолы и фенолов приходится на температуру около 500 °C. Таким образом, увеличение скорости ведет к снижению выхода угля и способствует к увеличению выхода летучих продуктов и газов.

J. Piskorzi др. показали, что превращение целлюлозы в ангидро-олигомеры может быть достигнуто взрывным пиролизом. Эти соединения были получены с выходом до 20% подаваемой целлюлозы. В другом эксперименте [12] авторы продемонстрировали, что разложение целлюлозы на левоглюкозан (ангидроглюкозу) может быть осуществлено путем быстрого пиролиза в псевдоожиженном слое. M. Miuraи др. [13] изучили влияние материальных источников на выход левоглюкозана, проводя исследования быстрого СВЧ пиролиза целлюлозных материалов. В результате было выявлено, что количество полученного левоглюкозана пропорционально содержанию целлюлозы, то есть большее содержание целлюлозы дает большее количество левоглюкозана. В другом эксперименте [14] авторами была проведена серия испытаний для выявления более эффективных процессов пиролиза биомассы в био-масла. Были взяты измельченные образцы, высушенные в вибрационной сушильной камере с

кипящим слоем до требуемой влажности. Далее, высушенный материал направлялся в реактор быстрого пиролиза, где его подвергали термической деструкции путем инициации энтропийных взрывов. Особенностью данной технологии является то, что внешний источник тепловой энергии установки отключают и полученный пиролизный газ позволяет системе работать в режиме энергетической самодостаточности. Попытки использовать каталитический пиролиз [15] приводят к незначительному изменению состава био-масла по сравнению с термическим пиролизом, что объясняется низкой эффективностью взаимодействия твердого сырья с твердым катализатором. При каталитическом пиролизе с использованием, например, цеолитов в качестве катализаторов происходят: сначала – термический пиролиз, затем – каталитическое превращение паров.

Гидролиз целлюлозы

Существенную роль в деградации целлюлозы играет эффективное разрушение водородной связи и гидролитическое расщепление β -1,4-гликозидных связей в целлюлозных волокнах. Как правило, деполимеризацию целлюлозы можно разделить на два этапа: целлюлоза избирательно гидролизруется до сахаров, с последующей переработкой в топливо и химикаты. В настоящее время гидролиз целлюлозы достаточно хорошо изучен; разработано много методов разложения целлюлозы: кислотный / щелочной гидролиз, ферментативный и гидролиз в ионной жидкости. Характеристики этих методов гидролиза приведены в таблице 1.

В настоящее время в промышленности используется преимущественно гидролиз лигноцеллюлозного сырья разбавленной серной кислотой. Механизм реакций кислотного типа включает в качестве ключевой стадии перенос протона на молекулу органического субстрата. Серная кислота адсорбируется на карбогидратах древесины с образованием оксониевых соединений. Распад последних позволяет получить низкомолекулярные сахара. Процесс кислотного гидролиза целлюлозы при температурах 200–240 °C включает следующие стадии: целлюлоза > олигомеры > глюкоза > продукты окисления и деструкции.

Процессы гидролиза разбавленной кислотой были промышленно развиты в начале 20-го века [16]. R.W.Torgeti др. [17] предложили гомогенную кинетическую модель гидролиза целлюлозы. Результаты показали, что исходная скорость гидролиза с использованием серной кислоты (0,07 мас.%) в прочном перколяционном реакторе увеличивается в пять раз по сравнению с реактором периодического действия. Кроме того, при использовании относительно мягкой степени гидролиза наблюдался двухфазный катализ. Другой эксперимент [18] дал почти 50% выход глюкозы из целлюлозы при температуре 230 °C, времени пребывания 15 сек. и 1% концентрации кислоты. В этой работе было сделано наблюдение, что разложение целлюлозы в основном зависит от кислотности: чем более кислотный гомогенный катализатор, тем лучше выход глюкозы. Это явление наблюдалось и в другом аналогичном исследовании [19].

Несмотря на высокую активность жидких кислот в процессе гидролиза целлюлозы, процесс затруднен энергетической неэффективностью, разделением и переработкой кислот, а также образованием большого количества отходов. Учитывая эти недостатки, в 2006 году появился новый подход, основанный на использовании гетерогенных катализаторов [20], поскольку твердые кислоты могут быть легко отделены и переработаны из жидкой реакционной системы.

А. Onda и др. [21] в ходе проведенного эксперимента выявили, что сульфированный активированный уголь (AC-SO₃H) обеспечивает отличные каталитические свойства для гидролиза целлюлозы. Авторы обнаружили, что катализатор AC-SO₃H дает выход 41% глюкозы и имеет 95%-ную селективность при умеренной температуре (150 °C), а более высокая температура вызывает деградацию производимой глюкозы. Кроме того, для сравнения с сульфированным активированным углем были испытаны цеолитовые катализаторы H-формы и сульфатированные катализаторы. Полученный высокий выход глюкозы в сульфированном активированном угле обусловил наличие сильных кислотных участков функциональных групп SO₃H и гидрофобных плоскостей. J. Pang и др. [22] улучшили выход глюкозы до 75% с 94% превращением целлюлозы в сульфированный мезопористый углерод.

В настоящее время для направленной деструкции целлюлозы перспективным видится совмещение химических и биохимических методов. На первом этапе такого подхода сначала получают порошковую целлюлозу путем химического воздействия на волокнистое сырье, а затем осуществляют ферментативную деструкцию данного материала.

В последние годы резко возросло количество научных исследований по ферментативному гидролизу целлюлозы для производства биоэтанола и других добавленных органических соединений. Хорошо известно, что на смену уже существующему нефтеперерабатывающему заводу приходит концепция биопереработки.

Производство этанола из лигноцеллюлозной биомассы является одним из важнейших подходов к производству возобновляемого транспортного топлива. До сих пор наблюдается повышенный интерес к коммерциализации технологий получения биоэтанола из недорогой биомассы. Кроме того, физические изменения целлюлозы, то есть набухание, сегментация или дестратификация, играют важную роль в усилении ферментативного гидролиза. Взаимосвязь между структурными свойствами целлюлозы и скоростью ферментативного гидролиза была предметом интенсивных исследований [23]. В ряде работ [23-25] исследовали роль показателя кристалличности, степени полимеризации и доступности при воздействии гидролиза. Установлено, что скорость гидролиза целлюлозы, опосредованная грибными целлюлазами, для аморфной целлюлозы обычно в 3-30 раз выше, чем для высококристаллической [23]. В то же время целлюлазные системы были всесторонне рассмотрены в течение последних трех десятилетий [23,26].

Процесс ферментативного гидролиза открывает новые возможности для эффективного использования целлюлозы. Однако на сегодняшний день существует проблема, которую необходимо еще преодолеть. А именно, ферменты чувствительны к условиям эксплуатации, таким как pH, температура и наличие некоторых ингибиторов. Является очевидным, что необходимы дальнейшие исследования в разработке более стабильных и дешевых ферментов. Между тем представляет интерес направленная деструкция целлюлозы и продуктов ее структурной и химической модификации до фрагментов с заданной молекулярной массой. Полученные таким образом материалы могут быть использованы в нанотехнологиях и биохимических исследованиях [27]. Актуальным подходом к решению проблемы замены летучих органических соединений является применение ионных жидкостей.

Гидролиз в ионных жидкостях

Использование ионных жидкостей в качестве реакционных сред может решить проблему эмиссии растворителей и повторного использования дорогостоящих катализаторов.

Первоначально применение ионных жидкостей в качестве растворителей для целлюлозы было сообщено R.P.Swatloski [28]. Это стало хорошей находкой в рассмотрении вопроса растворения целлюлозы при низких температурах. В последствии, при добавлении жидкой или твердой кислоты к реакционной системе с ионными жидкостями в качестве растворителей, наблюдали гидролиз целлюлозы в сахара и ценные химические вещества. В современных исследованиях превращение целлюлозы в ионную жидкость можно условно разделить на следующие две системы: кислотные системы Льюиса и Бренстеда.

Таблица 1 - Характеристика методов разложения целлюлозы

Метод	Преимущества	Недостатки
1	2	3
Гомогенный гидролиз	Менее затратный, т. е., можно использовать обычную неорганическую кислоту; Достижение высокой активности.	Неэкономичный. Всегда необходимы высокие температуры; Коррозия оборудования; Неудобный для разделения и переработки. Метод производит большое количество сточных вод.
Гетерогенный гидролиз	Удобный для разделения и переработки; Доступно большое разнообразие твердых катализаторов; Экологичность; Высокая гидротермическая стабильность.	Часто требуется высокое соотношение масс катализатора / субстрата; Сопrotивление переносу между катализаторами и нерастворимой или частично растворимой целлюлозой ограничивает каталитическую активность.

Продолжение таблицы 1

1	2	3
Ферментативный гидролиз	Высокоселективный; Мягкие условия реакции.	Многие ферменты являются дорогостоящими; Чувствительный к эксплуатационным режимам, таким как pH, температура и присутствие некоторых ингибиторов; Имеется небольшое количество успешных методов восстановления.
Ионно-жидкостный гидролиз	Гибкость, поскольку различные ионные жидкости могут быть синтезированы; Хорошая эффективность при растворении целлюлозы; Может быть достигнуто эффективное восстановление и рециркуляция.	Многие ионные жидкости дорогие; Восстановление ионной жидкости является энергоемким процессом.

Гидролиз в кислотных ионных жидкостях Льюиса

В совокупности каталитическими методами в группе кислотных систем Льюиса, как правило, являются сочетание ионных жидкостей ($R^+ x^-$) и хлоридов металлов (MX_n), что обычно приводит к образованию RMX_{n+1} (полинуклеарных) или RM_mX_{mn+1} (мооядерных) жидкостей [29].

Y. Su и др. [29] добились одностадийного превращения целлюлозы в 5-гидроксиметилфурфурол (5-HMF) с помощью хлоридов металлов ($CuCl_2$ и $CrCl_2$) в 1-этил-3-метилимидазолий хлоридном ([EMIM]Cl) растворителе. Авторы продемонстрировали, что скорость деполимеризации целлюлозы примерно на порядок выше, чем при обычном кислотном катализированном гидролизе. Интересным фактом является то, что хлорид одного металла при одинаковой общей нагрузке в аналогичных условиях проявил значительно меньшую активность [30].

Поэтому детальный механизм для более высокой активности в присутствии парных хлоридов металлов остается еще не раскрытым. Были проведены исследования влияния молярного отношения H_2O / целлюлозы, температуры, времени и типа ионной жидкости на получение моносахаридов и 5-гидроксиметилфурфурола (5-HMF) в 1-этил-3-метилимидазолий хлорид ([EMIM]Cl) и *N*-этилпиридиний хлорид ([Epyr]Cl). В. Ли др. [31] наблюдали ацидолиз трех древесных пород в ионной жидкости 1-аллил-3-метилимидазолия хлорида в присутствии небольших количеств соляной кислоты. Авторы отметили, что водные реакции (при одинаковых концентрациях кислот) показали значительно меньшую эффективность. Результаты показали, что ионные жидкости являются уникальной средой для кислотного катализируемой химико-технологической дегидратации.

Гидролиз в кислотных ионных жидкостях Бренстеда

Из-за относительно низкой активности в кислотных системах Льюиса, поиск более эффективной системы является крайне необходимым. В последнее время растет интерес к кислотной ионной жидкости Бренстеда. F. Таои др. [32] был проведен эксперимент, результатом которого стало превращение целлюлозы в 5-гидроксиметилфурфурол (5-HMF) и фурфурол с высоким выходом при наличии 1-(4-сульфоуксусной)-бутил-3 метилимидазолия сероводорода. Они подчеркнули, что функциональная кислотная ионная жидкость является эффективным катализатором для гидролиза целлюлозы. Вскоре после этого группа исследовала влияние кислотности и структуры функционализированных ионных жидкостей SO_3H на гидролиз целлюлозы. A.S.Amarasekara и B. Wiredu [33] также сосредоточились на превращении целлюлозы в общий выход редуцирующих сахаров в ионных жидкостях 1-(1-пропилсульфоновой)-3-метилимидазолия хлоридных растворах. При сравнении *p*-толуолсульфоновой и серной кислоты с одинаковой кислотной прочностью, после нагревания при температуре 170 °C в течение 3 часов, были получены 28,5% и 32,6% выходы редуцирующих сахаров. Кроме того, Y. Ли др. [34] исследовали шесть видов SO_3H -функционализированных кислотных ионных жидкостей на основе 1- метилимидазола, 1-винилимидазола и триэтиламина, которые применялись в качестве катализаторов для содействия гидролизу целлюлозы в 1-бутил-3-метилимидазолия хлорида [BMIM]Cl. Результаты показали, что наиболее подходящей ионной жидкостью для гидролиза целлюлозы является триэтил-(3-сульфопропил)

- сероводород аммония с максимальным выходом редуцирующих сахаров более 99%. Более того, они продемонстрировали, что вода в [BMIM]Cl оказывает заметное влияние на гидролиз целлюлозы. При добавлении 0,0261 г H₂O в [BMIM]Cl наблюдалось снижение выхода редуцирующих сахаров с 99% до 27,9%. Большинство исследований показывают, что кислотность играет решающую роль в гидролизе целлюлозы. Результаты выявили, что кислотная ионная жидкость Льюиса действует как растворитель, в то время как кислотная ионная жидкость Бренстеда служит катализатором [34].

Заключение

В дальнейшем из-за истощения ископаемых видов топлив ожидается значительный рост масштабов использования химических продуктов, производимых из возобновляемого растительного сырья. Перспективные направления технологических исследований в этой области связаны с созданием новых методов комплексного использования основных компонентов древесной биомассы. Рассмотренные в данном обзоре исследования каталитических процессов демонстрируют некоторые достижения последних лет в совершенствовании методов конверсии целлюлозы. Технология газификации биомассы достигла больших успехов, однако все еще существуют определенные недостатки. Необходимы дальнейшие исследования в следующих аспектах:

Поиск высокоактивных, стабильных, воспроизводимых и недорогих катализаторов.

Улучшение процессов достижения высокой эффективности, низкого энергопотребления и комплексного использования энергии биомассы.

Разработка нового усовершенствованного газификатора.

Также по полученным результатам исследования реакций пиролиза остались еще нерешенными несколько важных моментов. Например, поскольку био-масла являются сложными и химически нестабильными смесями, необходимо проделать гораздо большую работу по их стабилизации и модернизации. Конфигурация оборудования должна быть доработана перед фактическим применением био-масел. Поэтому проведение дальнейших исследований является перспективным.

Для рационального использования лигноцеллюлозного остатка, представляется целесообразным его химическая переработка путем гидролиза целлюлозы концентрированными минеральными кислотами. Процесс кислотного гидролиза, несмотря на высокую активность, затруднен энергетической неэффективностью. Поэтому его замена ферментативным гидролизом позволяет более эффективно использовать целлюлозу и лучше регулировать процесс расщепления. Большое значение при этом имеет то, что при внедрении данного процесса отпадает необходимость применять дорогостоящую кислотно-упорную аппаратуру. Однако, из-за чувствительности ферментов к условиям эксплуатации на сегодняшний день остается необходимым дальнейшее исследование в разработке более стабильных ферментов и кислот. Актуальным подходом к решению данной проблемы является замена летучих органических соединений ионными жидкостями.

Поскольку многие из рассмотренных в данном обзоре процессов все еще находятся на начальном этапе развития, дальнейшая оптимизация условий реакций для достижения более высокой селективности продукта и устойчивости катализаторов к растворению и выщелачиванию имеет важное значение для будущего.

Литература

1. Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem Rev.* 2007;107:2411-2502
2. Wang Y, Song H, Hou JP, Jia CM, Yao S. Systematic isolation and utilization of lignocellulosic components from 986 Y. Wang et al. sugarcane bagasse. *Separation Sci Technol.* 2013;48:2217-2224.
3. Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. *FuelProcessTechnol.* 2001;73:155-173.
4. Кислицын А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы, М; Леси, пром-сть, 1990, 312 с. 5. Биомасса как источник энергии. / Под ред. С. Соуфера, О. Заборски, -М: Мир, 1985.
6. Козлов В.Н. Пиролиз древесины. Изд-во АН СССР, М. Г952.
7. Asadullah M, Miyazawa T, Ito S, Kunitomi K, Tomishige K. Catalyst development for low temperature gasification of biomass: function of char removal in fluidized bed reactor. *Stud Surf Sci Catal.* 2003;145:307-310.

8. Delgado J, Aznar MP, Corella J. Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning. *Ind Eng Chem Res.* 1997;36(5):1535-1543.
9. Orto A, Corella J, Narvaez I. Characterization and activity of different dolomites for hot gas cleaning in biomass gasification. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. *Developments in thermochemical biomass conversion.* Amsterdam: Springer; 1997. p. 1144-1157.
10. Rapagna S, Jand N, Foscolo PU. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. *IntJHydrogenEnergy.* 1998;23(7):551-557.
11. Пиялкин В.Н., Славянский А.К. Изучение скоростного пиролиза древесины с целью повышения выхода и улучшения состава фенолов. // Труды ЛТА. Л.: -1966.-Вып. 5.-С. 31-45.
12. Radlein D, Grinshpun A, Piskorz J, Scott DS. On the presence of anhydro-oligosaccharides in the syrups from the fast pyrolysis of cellulose. *J Anal Appl Pyrolysis.* 1987;12:39-49.
13. Miura M, Kaga H, Yoshida T, Ando K. Microwave pyrolysis of cellulosic materials for the production of anhydrosugars. *JWoodSci.* 2001;47:502-506.
14. Илалова Г.Ф., Гиматдинова А.Р., Шамсутдинова А.И., Мухтарова А.Р., Илалова А.Ф. Исследование быстрого пиролиза измельченной древесины// Сборник научных трудов 7-й Международной научно-практической конференции- Техника и технологии: пути инновационного развития. 2018. С. 123-126.
15. Aho A, Kumar N, Eranen K, Salmi T, Hupa M, Murzin Yu D. Catalytic pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: influence of acidity of H-beta zeolite // *ICHEME, part B, Process Safety Envoiron. Protection.* 2007. Vol. 85. P.47.
16. Harris EE. Wood saccharification. In: Pigman WW, Wolfrom ML, editors. *Advances in carbohydrate chemistry.* New York: Academic press; 1949. p. 153-188.
17. Torget RW, Kim JS, Lee YY. Fundamental aspects of dilute acid hydrolysis/fractionation kinetics of hardwood carbohydrates: cellulose hydrolysis. *Ind Eng Chem Res.* 2000;39(8):2817-2825.
18. Fan LT, Gharpuray MM, Lee YH. *Cellulose hydrolysis.* New York, NY: Springer; 1987.
19. Baugh KD, McCarty PL. Thermochemical pretreatment of lignocellulose to enhance methane fermentation: monosaccharide and furfurals hydrothermal decomposition and product formation rates. *Biotechnol Bioeng.* 1988;31(1):50-61.
20. Fukuoka A, Dhepe PL. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. *Angew Chem Int Edition.* 2006;45:5161-5163.
21. Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem.* 2008;10:1033-1037.
22. Pang J, Wang A, Zheng M, Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chem Commun.* 2010;46:6935-6937.
23. Lynd LR, Weimer PJ, van Zyl WH, Pretorius IS. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiol Mol Biol Rev.* 2002;66:506-577.
24. Fierobe HP, Bayer EA, Tardif C, Czjzek M, Mechaly A, Belačich A, Lamed R, Shoha Y, Belaich JP. Degradation of cellulose substrates by cellulosome chimeras substrate targeting versus proximity of enzyme components. *J Biol Chem.* 2002;277:49621-49630.
25. Mansfield SD, Mooney C, Saddler JN. Substrate and enzyme characteristics that limit cellulose hydrolysis. *Biotechnol Prog.* 1999;15(5):804-816.
26. Zhang Y-HP, Lynd LR. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnol Bioeng.* 2004;88 (7):797-824.
27. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. Екатеринбург, 1998. 198 с.
28. Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. Dissolution of cellulose with ionic liquid. *J Am Chem Soc.* 2002;124(18):4974-4975.
29. Su Y, Brown HM, Huang X, Zhou XD, Amonette JE, Zhang ZC. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. *Appl Catalysis A.* 2009;361:117-122.
30. Su Y, Brown HM, Li G, Zhou D. Accelerated cellulose depolymerization catalyzed by paired metal chlorides in ionic liquid solvent. *Appl Catalysis A.* 2011;391:436-442.
31. Li B, Filpponen I, Dimitris SA. Acidolysis of wood in ionic liquids. *Ind Eng Chem Res.* 2010;49:3126-3136.

32. Tao F, Song H, Chou L. Catalytic conversion of cellulose to chemicals in ionic liquid. Carbohydr Res. 2011;346:58-63.
33. Amarasekara AS, Wiredu B. Degradation of cellulose in dilute aqueous solutions of acidic ionic liquid 1-(1-Propylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride, and p-toluenesulfonic acid at moderate temperatures and pressures. Ind Eng Chem Res. 2011;50(21):12276-12280.
34. Liu Y, Xiao W, Xia S, Ma P. SO₃H-functionalized acidic ionic liquids as catalysts for the hydrolysis of cellulose. Carbohydr Polym. 2013;92:218-222.

©Шарева А.И. – магистрант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: sham.adilya@yandex.ru; Сафина А.В. – канд.техн.наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail:alb_saf@mail.ru; Илалова Г.Ф. – магистрант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail:achtung.guzik@mail.ru; Порфирьева К.М. – магистрант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: motufro@mail.ru.

UDC 544.47

REVIEW OF LAST DEVELOPMENTS IN CATALYTIC CONVERSION OF CELLULOSE

A.I. Shageeva, A.V. Safina, G.F. Ilalova, K.M. Porfirieva

The increasing demand for energy has led to the development of biomass conversion technologies. Cellulose, as the most common organic structure in nature, is chosen as the main research objective for the conversion of biomass. To date, it is important to study the process of conversion of cellulose into valuable raw materials for the chemical industry. This article briefly discusses the processes of gasification, pyrolysis and hydrolysis of cellulose.

Keywords: cellulose; conversion; hydrolysis; gasification; pyrolysis.

References

1. Corma A, Iborra S, Velty A. Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. Chem Rev. 2007;107:2411-2502
2. Wang Y, Song H, Hou JP, Jia CM, Yao S. Systematic isolation and utilization of lignocellulosic components from 986 Y. Wang et al. sugarcane bagasse. Separation Sci Technol. 2013;48:2217-2224.
3. Sutton D, Kelleher B, Ross JRH. Review of literature on catalysts for biomass gasification. Fuel Process Technol. 2001;73:155-173.
4. Kislicyn A.N. Piroliz drevesiny: himizm, kinetika, produkty, novye processy, M; Lesi, prom-st', 1990, 312 s.
5. Biomassa kak istochnik jenergii. / Pod red. S. Soufera, O. Zaborski, -M: Mir, 1985.
6. Kozlov V.N. Piroliz drevesiny. Izd-vo AN SSSR, M. G 952.
7. Asadullah M, Miyazawa T, Ito S, Kunitomori K, Tomishige K. Catalyst development for low temperature gasification of biomass: function of char removal in fluidized bed reactor. Stud Surf Sci Catal. 2003;145:307-310.
8. Delgado J, Aznar MP, Corella J. Biomass gasification with steam in fluidized bed: effectiveness of CaO, MgO, and CaO-MgO for hot raw gas cleaning. Ind Eng Chem Res. 1997;36(5):1535-1543.
9. Orto A, Corella J, Narvaez I. Characterization and activity of different dolomites for hot gas cleaning in biomass gasification. In: Bridgwater AV, Boocock DGB, editors. Developments in thermochemical biomass conversion. Amsterdam: Springer; 1997. p. 1144-1157.
10. Rapagna S, Jand N, Foscolo PU. Catalytic gasification of biomass to produce hydrogen rich gas. Int J Hydrogen Energy. 1998;23(7):551-557.
11. Pijalkin V.N., Slavjanskij A.K. Izuchenie skorostnogo piroliza drevesiny s cel'ju povyshenija vyhoda i uluchshenija sostava fenolov. // Trudy LTA .L: -1966.-Vyp. 5.-S. 31-45.
12. Radlein D, Grinshpun A, Piskorz J, Scott DS. On the presence of anhydro-oligosaccharides in the syrups from the fast pyrolysis of cellulose. J Anal Appl Pyrolysis. 1987;12:39-49.

13. Miura M, Kaga H, Yoshida T, Ando K. Microwave pyrolysis of cellulosic materials for the production of anhydrosugars. *JWoodSci.* 2001;47:502-506.
14. Ilalova G.F., Gimatdinova A.R., Shamsutdinova A.I., Muhtarova A.R., Ilalova A.F. Issledovanie bystrogo piroliza izmel'chennoj drevesiny// Sbornik nauchnyh trudov 7-j Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii- Tehnika i tehnologii: puti innovacionnogo razvitija. 2018. S. 123-126.
15. Aho A, Kumar N, Eranen K, Salmi T, Hupa M, Murzin Yu D. Catalytic pyrolysis of biomass in a fluidized bed reactor: influence of acidity of H-beta zeolite // *ICHEME, part B, Process Safety Environ. Protection.* 2007. Vol. 85. P.47.
16. Harris EE. Wood saccharification. In: Pigman WW, Wolfrom ML, editors. *Advances in carbohydrate chemistry.* New York: Academic press; 1949. p. 153-188.
17. Torget RW, Kim JS, Lee YY. Fundamental aspects of dilute acid hydrolysis/fractionation kinetics of hardwood carbohydrates: cellulose hydrolysis. *Ind Eng Chem Res.* 2000;39(8):2817-2825.
18. Fan LT, Gharpuray MM, Lee YH. *Cellulose hydrolysis.* New York, NY: Springer; 1987.
19. Baugh KD, McCarty PL. Thermochemical pretreatment of lignocellulose to enhance methane fermentation: monosaccharide and furfurals hydrothermal decomposition and product formation rates. *Biotechnol Bioeng.* 1988;31(1):50-61.
20. Fukuoka A, Dhepe PL. Catalytic conversion of cellulose into sugar alcohols. *Angew Chem Int Edition.* 2006;45:5161-5163.
21. Onda A, Ochi T, Yanagisawa K. Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem.* 2008;10:1033-1037.
22. Pang J, Wang A, Zheng M, Zhang T. Hydrolysis of cellulose into glucose over carbons sulfonated at elevated temperatures. *Chem Commun.* 2010;46:6935-6937.
23. Lynd LR, Weimer PJ, van Zyl WH, Pretorius IS. Microbial cellulose utilization: fundamentals and biotechnology. *Microbiol Mol Biol Rev.* 2002;66:506-577.
24. Fierobe HP, Bayer EA, Tardif C, Czjzek M, Mechaly A, Belaïch A, Lamed R, Shoha Y, Belaïch JP. Degradation of cellulose substrates by cellulosome chimeras substrate targeting versus proximity of enzyme components. *J Biol Chem.* 2002;277:49621-49630.
25. Mansfield SD, Mooney C, Saddler JN. Substrate and enzyme characteristics that limit cellulose hydrolysis. *Biotechnol Prog.* 1999;15(5):804-816.
26. Zhang Y-HP, Lynd LR. Toward an aggregated understanding of enzymatic hydrolysis of cellulose: noncomplexed cellulase systems. *Biotechnol Bioeng.* 2004;88 (7):797-824.
27. Gusev A.I. *Nanokristallicheskie materialy: metody polucheniya i svoystva.* Ekaterinburg, 1998. 198 s.
28. Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD. Dissolution of cellulose with ionic liquid. *J Am Chem Soc.* 2002;124(18):4974-4975.
29. Su Y, Brown HM, Huang X, Zhou XD, Amonette JE, Zhang ZC. Single-step conversion of cellulose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), a versatile platform chemical. *Appl Catalysis A.* 2009;361:117-122.
30. Su Y, Brown HM, Li G, Zhou D. Accelerated cellulose depolymerization catalyzed by paired metal chlorides in ionic liquid solvent. *Appl Catalysis A.* 2011;391:436-442.
31. Li B, Filpponen I, Dimitris SA. Acidolysis of wood in ionic liquids. *Ind Eng Chem Res.* 2010;49:3126-3136.
32. Tao F, Song H, Chou L. Catalytic conversion of cellulose to chemicals in ionic liquid. *Carbohydr Res.* 2011;346:58-63.
33. Amarasekara AS, Wiredu B. Degradation of cellulose in dilute aqueous solutions of acidic ionic liquid 1-(1-Propylsulfonic)-3-methylimidazolium chloride, and p-toluenesulfonic acid at moderate temperatures and pressures. *Ind Eng Chem Res.* 2011;50(21):12276-12280.
34. Liu Y, Xiao W, Xia S, Ma P. SO₃H-functionalized acidic ionic liquids as catalysts for the hydrolysis of cellulose. *CarbohydrPolym.* 2013;92:218-222.

© **Shageeva A.I.** - Master's Degree student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: sham.adilya@yandex.ru; **Safina A.V.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: alb_saf@mail.ru; **Ilalova G.F.** - Master's Degree student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: achtung.guzik@mail.ru; **Porfiryeva K.M.** - Master's Degree student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: motufro@mail.ru.

УДК 66.092 - 977

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ В АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ

Р.Р. Зиятдинов, А.Р. Хабибуллина, Р.Г. Сафин, Д.А. Ахметова, Д.Ф. Зиятдинова

В статье представлена математическая модель процесса термохимической переработки древесных отходов в активированный уголь, приведено описание экспериментального стенда для физического моделирования процесса конверсии растительной биомассы в углеродосодержащее вещество, дан анализ результатов теоретических и экспериментальных исследований.

Ключевые слова: математическая модель, тепломассоперенос, термическое разложение, активация, древесные отходы, активированный уголь, тепловая труба.

Введение

Термохимическая переработка древесных материалов включает процессы сжигания, газификации и пиролиза. Они позволяют решать не только вопросы комплексного использования древесных ресурсов, но и экологической безопасности лесоперерабатывающих комплексов (ЛПК), в которых образуется большое количество древесных отходов (до 50% от всего объема перерабатываемой биомассы). Древесные отходы являются прекрасным сырьем для производства активированного и древесного угля, а метод пирогенетической переработки - наиболее перспективным методом переработки древесных отходов. На сегодняшний день применение активированного угля в качестве адсорбирующего материала нашло очень широкое применение. По результатам исследований его потребность возрастает ежегодно на 10-12%.

Вопросам пирогенетической переработки древесных материалов посвящены работы В.Н. Козлова, В.И. Корякина, А.Н. Кислицина, В.Н. Пиалкина, А.К. Славянского, В.И. Ягодина, Е.А. Лебедева, Н.И. Богдановича, Р.Г. Сафина, Ю.Л. Юрьева, Д.А. Пономорева, А.Н. Грачева, С.Н. Bamford, C.Di Blasi, P.S. Maa, C. Briens, F. Thurner, D.Meier.

Несмотря на большое количество научных работ, повышенная сложность процессов в области термического разложения древесины привела к отсутствию единых методов расчета технологических процессов и аппаратов непрерывной пирогенетической переработки древесных отходов в активированный уголь [1,11].

Объекты и методы исследования

Основными стадиями, сопровождающими процесс производства активированного угля являются: прогрев, сушка, пиролиз, активация, охлаждение [2,12].

Основную физическую картину процесса термохимической переработки древесных отходов в активированный уголь, можно описать в виде блок - схемы (рис.1), в соответствии с которой сырье подвергается прогреву, сушке, пиролизу и активации. Полученный продукт перед выгрузкой охлаждается. [3,10].

На начальном этапе технологическое сырье непрерывно подается в зону прогрева 1, где сырье нагревается до 100°С за счет тепла, поступающего от тепловой трубы 13.

На следующем этапе, в зоне сушки 2, происходит обезвоживание древесных частиц конвективным потоком теплоносителя –топочными газами, которые в свою очередь прогревают древесные частицы до 180°С. Далее древесные отходы подаются в зону пиролиза 3, где расположены нагревательные элементы 12 от топки 8, выполненные в виде концентрических цилиндров с температурой более 900°С. В результате начинаются экзотермические химические процессы с выделением пиролизных газов, которые затем подают в сепаратор 7. После сепарации горючий газ направляется в топку 8, а жижка отбирается в емкость 10. Из зоны сушки отработанные топочные газы отводят в дымовую трубу 9. Температура углистого остатка в зоне пиролиза 3 возрастает до 500°С.

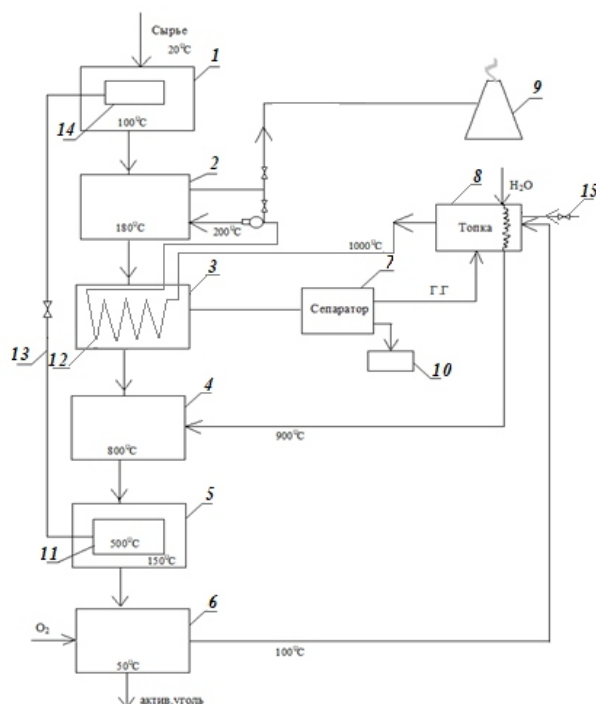


Рис.1. Блок-схема физической картины процесса получения активированного угля

Образовавшийся в зоне пиролиза уголь поступает в зону активирования 4. В зоне активации углистый остаток нагревается до температуры 800°C за счет подачи из топки 8 перегретого пара с температурой 900°C .

В зоне охлаждения 5, активированный уголь охлаждается от тепловой трубы 13 до 150°C , которая передает тепло в зону прогрева сырья 1.

В зоне выгрузки 6, активированный уголь конвективно охлаждается до 50°C путем передачи тепла окислителю, поступающему в топку. Из зоны накопления уголь непрерывно выгружается через дозирующий выгрузатель.

Зоны нагрева сырья и охлаждения активированного угля сообщены между собой тепловой трубой 13, заполненной в нижней части этиленгликолем, имеющим высокую температуру кипения 197°C . Тепловая труба состоит из двух частей. Нижняя часть 11 находится в зоне охлаждения для отвода энергии активированного угля. Верхняя часть тепловой трубы 14 находится в зоне прогрева. В этой зоне технологическое сырье прогревается до 100°C . Запуск процесса осуществляется с помощью подачи природного газа вентилем 15.

Обобщенное математическое описание процесса получения активированного угля можно представить совокупностью математических описаний процессов, включающих:

- описание процесса кондуктивного теплопереноса с помощью тепловой трубы;
- описание процесса конвективного теплопереноса;
- описание процесса конвективной сушки;
- описание термохимических процессов;
- описание процесса активации.

Нестационарный прогрев древесных частиц тепловой трубой описывается уравнением Фурье, записанным для бесконечного цилиндра в виде:

$$\frac{\partial T \partial p}{\partial \tau} = \alpha_{\text{тор}} \left[\frac{\partial^2 T \partial p}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T \partial p}{\partial r} \right]. \quad (1)$$

Испаряющийся в тепловой трубе этилацетат охлаждает активированный уголь [3]. Данный процесс описан аналогичной математической формулой:

$$\frac{\partial T_y}{\partial \tau} = \alpha_{Ty} \left[\frac{\partial^2 T_y}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T_y}{\partial r} \right], \quad (2)$$

где $T_{др}$, T_y - температуры, соответственно, древесных отходов и древесного угля.

Удельный тепловой поток, передаваемый тепловой трубой древесным частицам от активированного угля можно записать уравнением:

$$q_{dp} = K(T_y|_{r=R} - T_{dp}|_{r=R}) \quad (3)$$

где K – коэффициент теплопереноса тепловой трубы.

Перенос потенциала лежит в основе физико-химических процессов переработки древесных отходов в активированный уголь. На основе уравнения Умова [14], описывающего перенос потенциала, можно получить математическое описание тепломассопереноса в зонах сушки, пиролиза и активации

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \text{div}(\varphi \omega) = -\text{div} q + \gamma \quad (4)$$

В представленном уравнении в левой части первое слагаемое отражает скорость изменения потенциала переноса φ ; второе - описывает движение потенциала [4]. Правая часть уравнения представляет собой контактный перенос потенциала и источник (сток) потенциала - γ .

После подстановки определенных значений потенциала переноса φ получаем законы переноса (Фика, Фурье, Ньютона), характеризующие тепломассоперенос в химически – реагирующих средах, описанных в виде системы нелинейных дифференциальных уравнений:

$$\frac{\partial}{\partial \tau} (\rho \cdot c \cdot T) = -\text{div}(\lambda \nabla T) + q, \quad (5)$$

$$\frac{\partial \rho}{\partial \tau} = -\text{div}(D \nabla \rho) + j, \quad (6)$$

$$\rho \frac{\partial w}{\partial \tau} = -\text{div}(\mu \nabla w) + j_w, \quad (7)$$

Систему уравнений (5÷6), можно записать в следующем виде [4]:

$$c \cdot \rho \frac{\partial T_i}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial n} \left(\lambda \frac{\partial T_i}{\partial n} \right) + c \cdot \rho \cdot W_T \frac{\partial T_i}{\partial n} + \frac{\Phi \cdot \lambda}{n} \frac{\partial T_i}{\partial n} + q_i \quad (8)$$

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial \tau} = a_{m_i} \cdot \frac{\partial^2 \rho_i}{\partial n^2} + a_{m_i} \cdot \frac{\Phi}{n} \frac{\partial \rho_i}{\partial n} + j_i. \quad (9)$$

где T_i – температура i среды (материала, газа, слоя), [K]; ρ_i – концентрация компонента (в материале, газе, паровой среде), [моль/м³]; a_{Ti} , a_{m_i} - соответственно, коэффициент температуропроводности, коэффициент массопроводности i среды, [м²/с]; q_i – сток (приток) тепла в i среде, [Дж/м²с]; δ_i - термоградиентный коэффициент, [1/K]; j_i - сток (приток) i компонента, [кг/м²с]; Φ – фактор формы; n – текущая координата, [м]: $n = r$; $n = \lambda$ - толщина слоя материала в бесконечных, соответственно, цилиндре, пластине; $n = h$ - высота слоя материала.

Внутренние источники тепла определяются стоком тепла на испарение i компонента из древесной породы, эндотермическими и экзотермическими реакциями при пиролизе биомассы древесной породы либо активации угля.

$$q_i = q_{исп_i} + q_{хр_i} \quad (10)$$

В частности происходящий в зоне сушки сток тепла на испарение воды из древесины, определяется следующей зависимостью: [4]

$$q_{исп} = r \cdot \rho_m \cdot \frac{\partial U_m}{\partial \tau} \quad (11)$$

где r - скрытая теплота парообразования, [Дж/кг]; U - влагосодержание материала, [кг_{вл}/кг_{сух.в.}].
Сток тепла, происходящий при химических реакциях, описывается уравнением:

$$q_{xp_i} = \sum_{i=1}^n q_i (-k_i \rho_i) \quad (12)$$

где q_i - удельная теплота превращения i компонента, [кДж/кг]; k_i - константа скорости химической реакции, [с⁻¹]

Константы скоростей химических реакции, определяются из уравнения Аррениуса:

$$k_i = k_{0i} \cdot \exp\left(-\frac{E_{ai}}{R_T}\right) \quad (13)$$

k_{0i} - константа вещества; E_{ai} - энергия активации для i компонента.

Внутренние источники компонентов можно рассчитать через скорости химических реакций и интенсивности парообразований

$$j_i = j_{xp_i} + j_{исп_i} \quad (14)$$

$$\text{где} \quad j_{xp_i} = -k_i \rho_i \quad (15)$$

$$j_{исп_i} = \rho_m \cdot \frac{\partial U_{mi}}{\partial \tau} \quad (16)$$

Для каждого из компонентов определяем изменение массы в единице объема по следующим уравнениям:

$$\begin{array}{l} \text{- для} \\ \text{древесины} \end{array} \quad \frac{\partial \rho'_{dp}}{\partial \tau} = -k_{dp} \cdot \rho'_{dp}, \quad (17)$$

$$\begin{array}{l} \text{- для угля} \end{array} \quad \frac{\partial \rho'_y}{\partial \tau} = \psi \cdot k_{dp} \cdot \rho'_{dp}, \quad (18)$$

$$\begin{array}{l} \text{- для} \\ \text{парогазовой} \\ \text{смеси} \end{array} \quad \frac{\partial \rho'_{n2}}{\partial \tau} = (1 - \psi) \cdot k_{dp} \cdot \rho'_{dp} \quad (19)$$

где ψ - доля угля в древесной частице; k_{dp} - константа скорости химической реакции разложения древесины; $\rho'_{dp} = \frac{m_{dp}}{V_0}$ - удельная масса древесины в пиролизной зоне; $\rho'_y = \frac{m_y}{V_0}$ - удельная масса угля в пиролизной зоне; $\rho'_{n2} = \frac{m_{n2}}{V_0}$ - удельная масса образовавшихся пирогазов.

В пиролизной зоне происходит изменение массы парогазовой фазы [8,9], которая вычисляется как сумма массовых потоков за счет конвекции и реакций термического разложения древесины:

$$\frac{\partial(\varepsilon \cdot \rho'_{n2})}{\partial \tau} = -\frac{\partial(w_{n2} \cdot \rho'_{n2})}{\partial h} + (1 - \varphi) \cdot k_{dp} \cdot \rho'_{dp}, \quad (20)$$

где ε - пористость частицы, определяется из выражения

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_{dp}(1 - \varepsilon_{dp})}{m_{dp0}}. \quad (21)$$

Коэффициент теплопроводности пиролизуемой древесины находится как сумма действительных

теплопроводностей биомассы древесины, образовавшегося угля и летучих компонентов. Также важно учесть излучение тепла через поры при высоких температурах [6]:

$$\lambda_{\text{и}} = (1 - \varphi) \cdot \lambda_{\text{оп}} + \varphi \cdot \lambda_{\text{у}} + \varepsilon \cdot \lambda_{\text{Г}} + \frac{13,5 \cdot c_0 \cdot T^3 \cdot d_{\text{пор}}}{\psi_{\text{Г}}}, \quad (22)$$

где c_0 – коэффициент излучения абсолютно черного тела; $\psi_{\text{Г}}$ – степень черноты газового потока; $d_{\text{пор}}$ – размер пор.

Для зоны активации уравнение массопереноса для парогазовой фазы можно записать соотношением:

$$\frac{\partial(\varepsilon \rho_{\text{ПГ}})}{\partial \tau} = \frac{\partial(w_{\text{ПГ}} \rho_{\text{ПГ}}')}{dh} + k_{\text{уа}} \cdot \rho'_{\text{у}}. \quad (23)$$

При активации угля идет сток тепла, значительно влияющий на температуру слоя. С целью упрощения расчетов допускаем, что компоненты газовой и твердой фазы находятся в термодинамическом равновесии:

$$C_{\text{у}} \rho_{\text{у}} \frac{\partial T_{\text{у}}}{\partial \tau} = \frac{\partial T_{\text{у}}}{\partial \lambda} \cdot \left(\lambda_{\text{у}} \cdot \frac{\partial T_{\text{у}}}{\partial \lambda} \right) - \rho_{\text{Г}} \cdot C_{\text{Г}} \cdot W_{\text{Г}} \frac{\partial T_{\text{у}}}{\partial \lambda} - q_{\text{х.р}} \quad (24)$$

где $\lambda_{\text{у}}$ – коэффициент теплопроводности угля.

Коэффициент теплопроводности для угля $\lambda_{\text{у}}$ при расчете процесса активации определяется как сумма истинных теплопроводностей угля и летучих веществ с учетом излучения тепла через поры:

$$\lambda_{\text{эф}} = \lambda_{\text{у}} + \varepsilon \lambda_{\text{Г}} + \frac{13,5 \cdot C_0 T^3 d_{\text{нар}}}{\psi_{\text{Г}}}. \quad (25)$$

В зоне конвективного охлаждения угля дифференциальное уравнение переноса энергии в цилиндрических координатах при нахождении слоя древесного угля между перфорированным концентрическими поверхностями будет иметь вид [7, 10, 14]:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{Q_{\text{Р}} \partial T}{F_{\text{Р}} \partial R_{\text{ан}}} = \frac{f \alpha}{C_{\text{см}} \rho_{\text{см}} \varepsilon} (T_{\text{уэ}} - T). \quad (26)$$

Уравнение теплового баланса охлаждающегося угля имеет вид

$$\frac{\partial T_{\text{уэ}}}{\partial \tau} = \frac{f \alpha}{C_{\text{уэ}} \rho_{\text{уэ}} (1 - \varepsilon)} (T - T_{\text{уэ}}) \quad (27)$$

Представленная математическая модель, позволяет при соответствующих граничных условиях в зонах установки, рассчитать общее время переработки древесных отходов в активированный уголь [15, 16, 17].

Экспериментальная часть и методика исследований

Для проведения физического моделирования процессов, проходящих при переработке древесных отходов в активированный уголь, разработан экспериментальный стенд, фиксирующий температуру и массу материала на разных этапах переработки древесных частиц при различных остаточных давлениях в рабочей зоне (рис. 2).

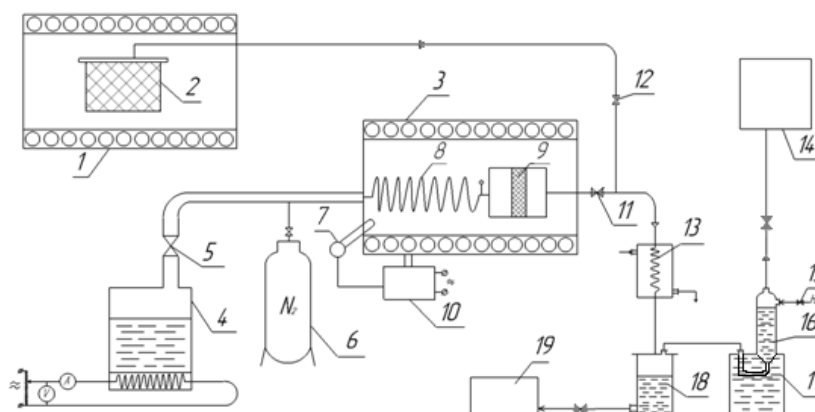


Рис. 2. Схема экспериментальной установки для активации угля

На рисунке 3 представлен внешний вид узла активации.

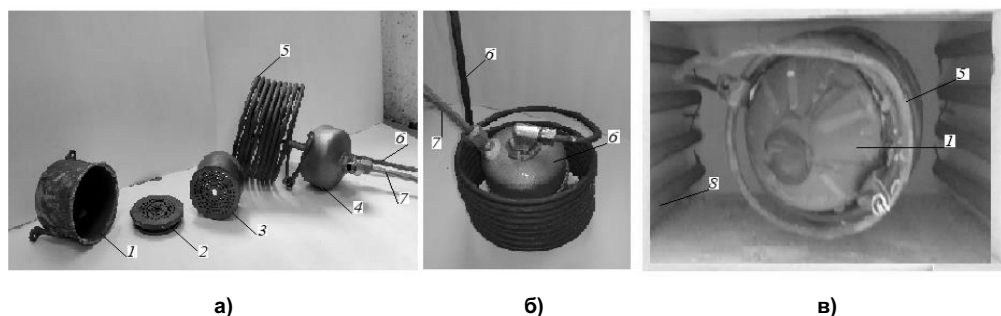


Рис. 3. Внешний вид узла активации: а) в разобранном виде; б) узел активации; в) узел активации в муфельной печи

Установка состоит из: муфельной печи 1 и 3, узла пиролиза 2, парогенератора 4, вентилей для подачи пара 5, баллона с азотом 6, термодатчика 7, узла активации 8 и 9, регулятора температуры 10, вентилей для отбора парогазовой смеси 11 и 12, сепаратора 13, газоанализатора 14, вентилей для подачи воды 15, сборника газа 16, гидрозатвора 17, сборника жидкости 18, хроматографа 19.

Экспериментальные исследования проводятся следующим образом: измельченные древесные отходы взвешиваются на аналитических весах до и после процесса сушки и закладываются в узел пиролиза. Пиролиз проводится при температурах 200–450°C, в результате на выходе получаем древесный уголь. Полученный уголь взвешивается и отправляется в узел активации. Уголь активируется перегретым водяным паром, подаваемым по трубопроводу из парогенератора - 4. Температура подаваемого перегретого водяного пара контролируется термодатчиком ТХА и варьируется в пределах 900–1100°C. Полученный активированный уголь, взвешивают. Далее через активированный уголь пропускают азот, что позволяет организовать в его порах капиллярную конденсацию азота, затем повторно взвешивают. Разница весов, позволяет рассчитать удельную поверхность активированного угля. По окончании процесса полученный активированный уголь вместе с эталонным активированным углем закладывается в эксикатор, для сравнения адсорбционных способностей. В сепараторе 13 происходит разделение на фракции: газ и жидкость. Состав газа определяется в газоанализаторе КР-1938 - 14. Состав жидкости определяется с помощью хроматографа марки УХ-2 - 19.

Обсуждение результатов

На рисунке 4 представлены кинетические кривые изменения массы и температуры в процессе переработки древесных отходов в активированный уголь.

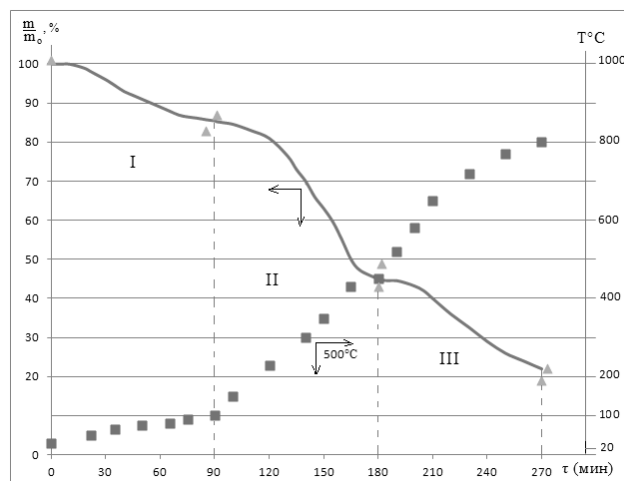


Рис. 4. Кинетические кривые изменения удельной массы и температуры древесных отходов: I – зона сушки; II – зона пиролиза; III – зона активации

Изменение массы древесных отходов влажностью 18% в зоне сушки происходит в среднем на 15%, в зоне пиролиза на 40-45%, в зоне активации масса снижается до 20%. Статистическая обработка экспериментальных и расчетных данных позволяет судить об адекватности разработанной математической модели.

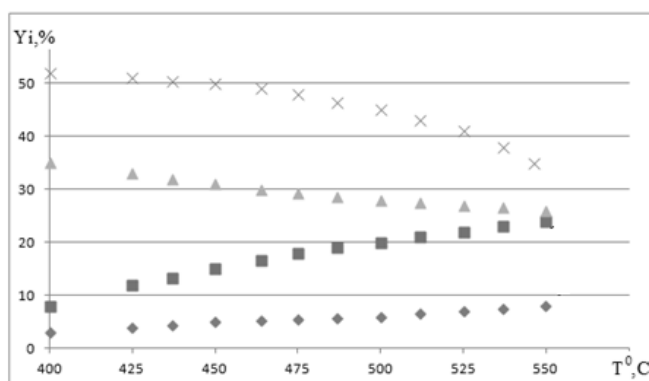


Рис. 5. Экспериментальная зависимость состава пиролизного газа от температуры: $\times$ – H_2 ; $\blacksquare$ – CH_4 ; $\blacktriangle$ – CO ; $\blacklozenge$ – CO_2

Проведя анализа проб пиролизного газа, установили закономерность влияния температуры процесса пиролиза на компонентный состав пиролизного газа (рис.5). Выявлено, что увеличение температуры ведет к повышению концентрации образующегося метана (CH_4), за счет увеличением скорости химической реакции образования метана [5].

Увеличение температуры ведет к незначительному приросту содержания водорода (H_2), и наблюдается снижение концентрации окиси и двуокиси углерода (CO и CO_2), что объяснимо сравнительно низкой температурой процесса термического разложения древесины, т.е при повышенных температурах процесса пиролиза увеличивается энергетическая ценность неконденсирующихся горючих газов. Это важно в связи с использованием выделяющихся горючих газов процесса пиролиза для поддержания эндотермических процессов: сушки, прогрева древесных частиц до начала экзотермических процессов и активации [5].

Заключение

На основе формализации физической картины переработки древесных отходов в активированный уголь, разработана математическая модель процессов протекающих при производстве активированного угля. Математическая модель является системой дифференциальных и алгебраических уравнений, решение которых даст возможность провести теоретические исследования и рассчитать все стадии

процесса производства активированного угля с получением оптимальных режимов организации технологических процессов.

Проведя экспериментальные исследования на разработанном стенде, были построены кинетические кривые убыли удельной массы древесного продукта и состава пиролизного газа.

Сравнительный анализ показал повышение адсорбционной способности активированного угля на 10-20 %, по сравнению со стандартным углем, за счет увеличения его удельной поверхности.

Литература

1. Сафин, Р.Г. Технологические процессы и оборудование деревоперерабатывающих производств: учебник / Р.Г. Сафин // -Казань: КНИТУ, 2018. - 744 с.
2. Пат. 2582696 РФ, МПК С 10 В 1/04. Установка для производства древесного угля / Сафин Р.Г., Тимербаев Н.Ф., Сафин Р.Р. Зиятдинова Д.Ф., Хабибуллина А.Р., Ахметова Д.А., Сафина А.В., Саттарова З.Г., Степанова Т.О. 2014.
3. Сафина, А.В. Математическое моделирование процесса контактного теплопереноса для пиролизных установок полунепрерывного действия / А.В. Сафина, Н.Ф. Тимербаев, А.Р. Хабибуллина, Т.О. Степанова, Л.Ш. Асаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т.20. – №7. – С. 119-122.
4. Сафин, Р.Г. Математическая модель тепломассообменных процессов, протекающих при переработке древесных отходов // Р.Г.Сафин, Р.Р. Зиятдинов, Д.А. Ахметова, А.В. Сафина, А.Р. Хабибуллина // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. Т18, №3. – С.161-163.
5. Тимербаев, Н.Ф. Моделирование процесса прямоточной газификации древесных отходов / Н.Ф. Тимербаев, Р.Г. Сафин, А.Р. Садртдинов, А.Р. Хисамеева // Вестник Казанского технологического университета. - 2011. №7. С. 75-79.
6. Сафин, Р.Г. Пиролизная переработка отходов лесопромышленного комплекса в древесный уголь / Р.Г. Сафин, Р.Р. Зиятдинов, А.В. Сафина, А.Р. Хабибуллина // Вестник Казанского технологического университета. -2014. Т. 17, № 20. С. 131–34.
7. Сафина, А.В. Моделирование процесса конвективного охлаждения древесного угля в пиролизной установке / А.В. Сафина, Н.Ф. Тимербаев, А.Р. Хабибуллина, А.С. Калашникова, Л.Ш. Асаева // Деревообрабатывающая промышленность. -2017. № 1. С. 33–39.
8. Сафин, Р.Г. Пиролизная переработка отходов лесопромышленного комплекса в древесный уголь / Р.Г. Сафин, Р.Р. Зиятдинов, А.В. Сафина, А.Р. Хабибуллина // Вестник Казанского технологического университета. –2014. –№20. –Т.17. – С.131-134.
9. Сафин, Р.Г. Переработка отходов лесопромышленного комплекса в древесный уголь / Р.Г. Сафин, З.Г. Саттарова, А.В. Сафина, Т.Д. Исхаков, А.Р. Хабибуллина // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18. – №4. – С. 151-153.
10. Хабибуллина, А.Р. Конвективная сушка древесных отходов перед стадией пиролиза / А.Р. Хабибуллина, З.Г. Саттарова, М.Н. Суходова // Сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе». Москва, 2015. – С. 328-330.
11. Тимербаев, Н.Ф., Современное состояние производства древесного угля / Н.Ф. Тимербаев, А.В. Сафина, А.Р. Хабибуллина, И.Ю. Мазаров // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. – 2017. – № 7-8. – С.13-20.
12. Antal, M.J. Biomass pyrolysis: a review of the literature. Part I.Carbohydrate pyrolysis / M.J.Antal // Adv. In solat Energy. – 1983. – P.61 – 111.
13. BRIDGWATER, A.V. 2004. Biomass fast pyrolysis. Thermal Science 8: 17 -45. Режим доступа: <http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0354-9836/2004/0354-98360402021 B.pdf>
14. DI BLASI, C. 1996. Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation. Chemical Engineering Science 51(7): 1121-1132.
15. Timerbaev, N.F. The development of experimental setups and experimental studies of the process of energy-technological processing of wood/ Timerbaev, N.F., Safin, R.G., Ziatdinova, D.F., Fomin, A.A., Mohovikov, A.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 142(1), 012096. DOI:10.1088/1757-899X/142/1/012096.

16. Timerbaev, N.F. Modeling of the process of energy-technological treatment of wood waste by method of direct-flow gasification / Timerbaev, N.F., Safin, R.R., Safin, R.G., Ziatdinova, D.F. // Journal of Engineering and Applied Sciences 9(5), С. 141-146, 2014.

17. Tuntsev, D.V. The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste / Tuntsev, D.V., Safin, R.G., Hismatov, R.G., Halitov, R.A., Petrov, V.I. // In 2015 Int. Conf. on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS) pp 1-4. DOI: 10.1109/MEACS. 7414929, 2015.

© **Зиятдинов Р.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», radis226@rambler.ru; **Хабидуллина А.Р.** – канд. техн. наук, ассистент кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», almira-h@rambler.ru; **Сафин Р.Г.** – д-р техн. наук, профессор, зав. кафедрой переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), safin@kstu.ru; **Ахметова Д.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ», pdm_d@list.ru; **Зиятдинова Д.Ф.** – д-р техн. наук, профессор кафедры переработки древесных материалов ФГБОУ ВО «КНИТУ» ziatdinova2804@gmail.com.

UDC 66.092 - 977

THERMOCHEMICAL PROCESSING OF WOOD WASTE IN ACTIVATED COAL

R.R. Ziatdinov, A.R. Khabibullina, R.G. Safin, D.A. Akhmetova, D.F. Ziatdinova

The article presents a mathematical model of the process of thermochemical processing of wood waste into activated carbon, describes the experimental stand for physical modeling of the conversion process of plant biomass into carbonaceous matter, analyzes the results of theoretical and experimental studies.

Keywords: mathematical model, heatmass transfer, thermal decomposition, activation, wood waste, activated carbon, thermal pipe

References

1. Safin, R.G. Tehnologicheskie processy i oborudovanie derevopererabatyvajushhih proizvodstv: uchebnik / R.G. Safin // -Kazan': KNITU, 2018. - 744 s.
2. Pat. 2582696 RF, MPK S 10 V 1/04. Ustanovka dlja proizvodstva drevesnogo uglja / Safin R.G., Timerbaev N.F., Safin R.R. Ziatdinova D.F., Habibullina A.R., Ahmetova D.A., Safina A.V., Sattarova Z.G., Stepanova T.O. 2014.
3. Safina, A.V. Matematicheskoe modelirovanie processa kontaktного teploperenosa dlja pirogeneticheskikh ustanovok poluneprieryvnogo dejstviya / A.V. Safina, N.F. Timerbaev, A.R. Habibullina, T.O. Stepanova, L.Sh. Asaeva // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2017. – T.20. – №7. – S. 119-122.
4. Safin, R.G. Matematicheskaja model' teplomassoobmennih processov, protekajushhih pri pererabotke drevesnyh othodov // R.G.Safin, R.R. Ziatdinov, D.A. Ahmetova, A.V. Safina, A.R. Habibullina // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. - 2015. T18, №3. – S.161-163.
5. Timerbaev, N.F. Modelirovanie processa prjamotochnoj gazifikacii drevesnyh othodov / N.F. Timerbaev, R.G. Safin, A.R. Sadrtidinov, A.R. Hisameeva // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. - 2011. №7. S. 75-79.
6. Safin, R.G. Piroliznaja pererabotka othodov lesopromyshlennogo kompleksa v drevesnyj ugol' / R.G. Safin, R.R. Ziatdinov, A.V. Safina, A.R. Habibullina // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. - 2014. T. 17, № 20. S. 131–34.
7. Safina, A.V. Modelirovanie processa konvektivnogo ohlazhdenija drevesnogo uglja v piroliznoj ustanovke / A.V. Safina, N.F. Timerbaev, A.R. Habibullina, A.S. Kalashnikova, L.Sh. Asaeva // Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'. -2017. № 1. S. 33–39.
8. Safin, R.G. Piroliznaja pererabotka othodov lesopromyshlennogo kompleksa v drevesnyj ugol' / R.G. Safin, R.R. Ziatdinov, A.V. Safina, A.R. Habibullina // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2014. –№20. –T.17. – S.131-134.
9. Safin, R.G. Pererabotka othodov lesopromyshlennogo kompleksa v drevesnyj ugol' / R.G. Safin, Z.G. Sattarova, A.V. Safina, T.D. Ishakov, A.R. Habibullina // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. – 2015. – T.18. – №4. – S. 151-153.

10. Habibullina, A.R. Konvektivnaja sushka drevesnyh othodov pered stadij piroliza / A.R. Habibullina, Z.G. Sattarova, M.N. Suhodova // Sbornik nauchnyh statej Pervyh Mezhdunarodnyh Lykovskih nauchnyh chtenij, posvjashhjonnyh 105-letiju akademika A.V. Lykova «Aktual'nye problemy sushki i termovlazhnostnoj obrabotki materialov v razlichnyh otrasljah promyshlennosti i agropromyshlennom komplekse». Moskva, 2015. – S. 328-330.
11. Timerbaev, N.F., Sovremennoe sostojanie proizvodstva drevesnogo uglja / N.F. Timerbaev, A.V. Safina, A.R. Habibullina, I.Ju. Mazarov // Izvestija vysshih uchebnyh zavedenij. Problemy jenergetiki. – 2017. – № 7-8. – S.13-20.
12. Antal, M.J. Biomass pyrolysis: a review of the literature. Part I. Carbohydrate pyrolysis / M.J. Antal // Adv. In solar Energy. – 1983. – P.61 – 111.
13. BRIDGWATER, A.V. 2004. Biomass fast pyrolysis. Thermal Science 8: 17-45. Режим доступа: http://www.doiserbia.nb.rs/img/doi/0354-9836/2004/0354-98360402021_B.pdf
14. DI BLASI, C. 1996. Heat, momentum and mass transport through a shrinking biomass particle exposed to thermal radiation. Chemical Engineering Science 51(7): 1121-1132.
15. Timerbaev, N.F. The development of experimental setups and experimental studies of the process of energy-technological processing of wood/ Timerbaev, N.F., Safin, R.G., Ziatdinova, D.F., Fomin, A.A., Mohovikov, A.A. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering 142(1), 012096. DOI:10.1088/1757-899X/142/1/012096.
16. Timerbaev, N.F. Modeling of the process of energy-technological treatment of wood waste by method of direct-flow gasification / Timerbaev, N.F., Safin, R.R., Safin, R.G., Ziatdinova, D.F. // Journal of Engineering and Applied Sciences 9(5), C. 141-146, 2014.
17. Tuntsev, D.V. The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste / Tuntsev, D.V., Safin, R.G., Hismatov, R.G., Halitov, R.A., Petrov, V.I. // In 2015 Int. Conf. on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS) pp 1-4. DOI: 10.1109/MEACS. 7414929, 2015.

© **Ziatdinov R.R.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, (KNRTU), e-mail: radis226@rambler.ru; **Khabibullina A.R.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: almira-h@rambler.ru; **Safin R.G.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: safin@mail.ru; **Akhmetova D.A.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: pdm_d@list.ru; **Ziatdinova D.F.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: ziatdinova2804@gmail.com.

УДК 615.322:582.287.237

АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ СУХОГО ЭКСТРАКТА ЧАГИ, ПОЛУЧЕННОГО ВОДНО-ВАКУУМНОЙ ЭКСТРАКЦИЕЙ

Е.Ю. Разумов, В.В. Губернаторов, Р.Р. Сафин, И.А. Валеев

Березовый гриб чага (Inonotus obliquus), широко используется в фармацевтическом производстве из-за большого количества биологически активных соединений, включая фенолы и полисахариды. Целью данного исследования являлось получение сухого экстракта чаги путем проведения водно-вакуумной экстракции и вакуумной сушки, с последующим качественным анализом и сравнением с зарубежными и отечественными аналогами. Установлено, что полученный экстракт имеет большее содержание полисахаридов, ароматических соединений, аминов, спиртов и фенольных соединений.

Ключевые слова: сухой экстракт чаги, экстракционная установка, спектроскопический анализ.

Введение

Чага (Inonotus obliquus) - паразитирующий гриб, который произрастает на стволах живых деревьев (в основном на березах). Он ограничен красно-коричневой полосой от здоровой древесины. Чагу нужно собирать только с живых или свежесрубленных деревьев. Чага, растущая на сухих или мертвых

деревьях, имеет пониженное содержание биологически активных веществ. Отвар из чаги можно применять как профилактическое средство, которое увеличивает общую выносливость организма и снимает боль, а также используется при лечении заболеваний сердца, желудка и печени.

В настоящее время в фармацевтической промышленности уделяется огромное внимание природному лекарственному сырью и в частности чаге. Данная тенденция обуславливается тем, что наиболее эффективным в лечении и предотвращении развития патологий является применение природных комплексов биологически активных веществ в количествах и соотношениях, присущих природному растению [1].

Биофармацевтические исследования показывают, что методика экстракции чаги напрямую влияет на состав и лечебные свойства полученного экстракта. Одним из важнейших факторов является экстрагент. Например, экстрагируя чагу водой или спиртом можно извлечь разные биологически активные вещества и в разных соотношениях, что в дальнейшем определяет фармакологические свойства получаемых экстрактов [2].

В основном для получения лекарственных средств из чаги используется водная экстракция. Это обусловлено тем, что она имеет простоту исполнения и дешевизну экстрагента. Кроме того, при водной экстракции в большей мере сохраняются все биологически активные вещества [3]. На данный момент существует немалое количество методик водной экстракции. Однако некоторые методы нуждаются в доработке и большей оптимизации с точки зрения осуществления самого процесса.

В зависимости от содержания и количества экстрагента водные экстракты чаги могут получиться разной консистенции: жидкие и густые. Данная форма ограничивает возможности их широкого применения в фармацевтической технологии. Например, жидкие экстракты насыщены балластными веществами, которые при хранении выпадают в осадок. Густые экстракты могут содержать до 25% влаги, что не всегда допустимо по технологическим соображениям, при хранении в сухом месте они подсыхают и превращаются в твердые массы, а во влажном - плесневеют. Жидкие и густые экстракты неудобны в транспортировке и хранении - требуют герметичной упаковки и транспортируются в хрупких стеклянных баллонах. Именно поэтому в качестве дальнейшего применения и конечного продукта целесообразно использовать сухие виды экстрактов [4], так как они не нуждаются в особых условиях хранения.

Целью данной работы являлось получение сухого экстракта чаги путем вакуумной водной экстракции, позволяющей максимально извлечь биологически активные вещества с сохранением их высокой природной активности, а также сопоставительный качественный анализ экстракта с аналогами, представленными на рынках Европы и России.

Методы и материалы

Одним из методов получения меланина чаги является, так называемая, классическая водная экстракция [5]. Взяв ее за основу был разработан процесс экстракции с применением вакуумной среды [6], который позволяет добиться увеличения выхода меланина и биологически активных веществ, а также сократить временные и энергетические затраты на осуществление процесса экстракции.

В качестве сырья применялась чага, собранная в Республике Марий Эл в осеннее время года. Экспериментально доказано, что осень и весна являются наиболее благоприятными периодами для сбора, так как в данное время в ней собирается наибольшее количество биологически активных веществ, которые в дальнейшем на прямую влияют на свойства получаемого экстракта [7]. Далее собранную чагу отправляли в лабораторный роторный измельчитель. После чего происходила сортировка на фракции с помощью вибрационных сит. Для дальнейших исследований использовались фракции с размером частиц не более 2 мм.

Для проведения экспериментальных исследований была собрана лабораторная установка (рис. 1), которая состоит из термостата 1, колбы объемом 500 мл из толстостенного стекла 2, холодильника с внешним охлаждением 3, отводами для хладагента 4, удерживающего штатива 5, колбы Бунзена 6 и вакуумного насоса 7.

Эксперименты проводили следующим образом. В круглодонную колбу 2 загружали чагу и заливали дистиллированной водой в соотношении 30 грамм чаги на 300 мл воды. Далее колбу соединяли с холодильником 3 и закрепляли на штативе 5. Холодильник подключался к крану с холодной водой через отводы 4. С помощью термостата 1 происходил нагрев и поддержание постоянной температуры 70°C на протяжении 5 часов. По истечению каждого часа происходило кратковременное понижение

давления среды до 0,3 атмосфер с помощью вакуумного насоса 7. Такая манипуляция способствовала вскипанию экстракта в разреженной среде при данной температуре, благодаря чему происходило наибольшее выделение биологически активных веществ [8]. Тем временем, холодильник расположенный над колбой, препятствовал испарению экстракта, минимизируя его потери. В качестве каплеуловителя использовалась колба Бунзена 6, она предотвращала попадание конденсата в вакуумный насос. Все элементы установки были соединены между собой резиновым вакуумным шлангом.

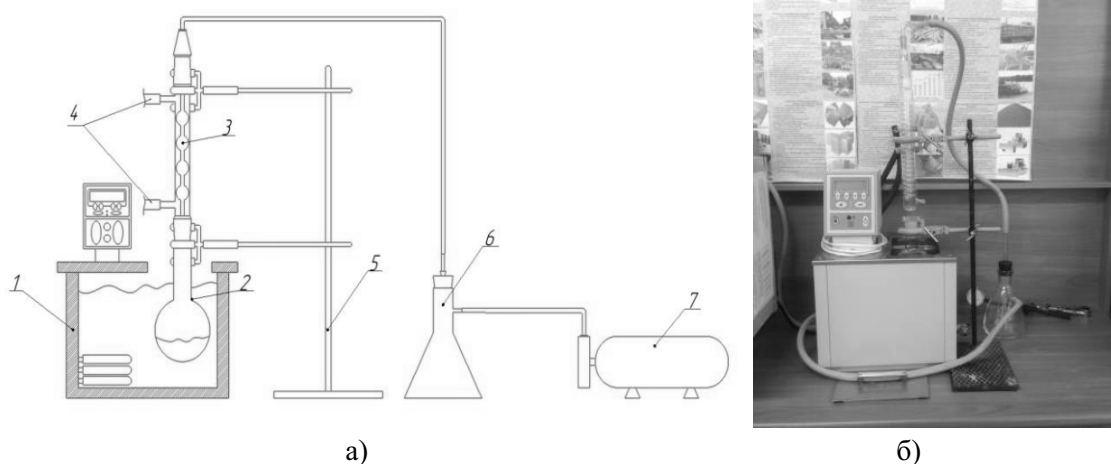


Рис. 1. Экспериментальная экстракционная установка: а) схема; б) внешний вид

По окончании экстракции, экстракт сливали в подходящую по объему плоскодонную колбу, установив на нее воронку Бюхнера и фильтрующую ткань. Это позволяло отделить экстракт от частиц чаги, которые в дальнейшем подвергались утилизации.

Ранее было установлено, что использование разреженной среды в процессе экстракции позволяет практически полностью извлечь все биологически активные вещества из применяемого сырья [9], поэтому достаточно ограничиться одной ступенью.

Далее экстракт помещали в вакуумный сушильный шкаф «Memmert VO 500» [10-14]. Процесс сушки осуществлялся при температуре 60°C и давлении среды 0,1 атм [15-17] в течении 60 минут (рис. 2). Данный температурный режим является оптимальным для природного сырья, он позволяет сохранить все антиоксидантные свойства полученного сухого экстракта.

Полученный сухой экстракт, был подвержен спектральному анализу с помощью ИК-спектрометра «Nicolet-6700» с программным обеспечением Omnic 8.0 (Thermo Scientific, USA) (рис. 3), на котором были определены спектры FT-1 (4000-650 cm^{-1}) и FT-NIR (10000-4000 cm^{-1}). Для сравнения качественных показателей сухого экстракта, полученного предложенным способом, были взяты зарубежные и отечественные образцы сухого экстракта чаги, которые так же были подвергнуты ИК-спектроскопии.

В качестве зарубежных аналогов брались сухие экстракты чаги, произведенные в Чехии и Финляндии. Следуя из описания производителей, оба образца были изготовлены двухступенчатой водной экстракцией. Для получения сухого экстракта чешский образец подвергали сублимационной сушке, а финский сушили с помощью вакуума при постоянной температуре 40°C.

В качестве отечественных аналогов выступили четыре образца сухого экстракта чаги от разных производителей: «Травы Байкала», «Руслана», «Чага Фуд» и «Кит Плюс». Как и зарубежные образцы, они создавались с помощью двухступенчатой водной экстракции. Получение сухого экстракта у трех из четырех образцов осуществлялось с помощью сублимационной сушки, а у последнего с помощью вакуума при температуре 40°C.



Рис. 2. Вакуумная сушка водного экстракта чаги



Рис. 3. ИК-спектрометр «Nicolet-6700»

Результаты

Проведенные исследования позволили установить, что практически во всех образцах в свободном или слабосвязанном состоянии находятся биологически активные липиды различных классов, а так же экстракты, очень богатые специальными фенолами, которые известны в химии как хромогенный комплекс, он специфичен для чаги и не обнаруживается у других трутовиков (рис.4).

Спектральные различия сухих экстрактов отражают особенности сложного пигмента по количеству характерных групп. Во всех образцах обнаружена широкая полоса на отрезке $3200-3500\text{ см}^{-1}$ с пиком в точке 3405 см^{-1} . Это говорит о соответствии групп ОН фенольных и спиртовых гидроксидов в соединении с водой. Слабые полосы на отрезке $2927-2854\text{ см}^{-1}$ возникли из колебаний групп CH_2 . Другие колебания группы СН находятся в области $2800-3000\text{ см}^{-1}$. Так же повышенная интенсивность присутствует в точке 1595 см^{-1} , которая указывает на наличие соединений $\text{C}=\text{C}$.

Следует отметить, что практически у всех образцов имеются высокие волновые числа, соответствующие $\text{C}=\text{O}$ в кетонах и карбоновых группах с их производными (амиды, сложные эфиры и др.). Вибрация групп CH_2 была обнаружена как плечо около 1460 см^{-1} , перекрываемая другой полосой на 1452 см^{-1} . Последняя полоса имеет вклад от антисимметричного изгиба $\text{C}-\text{H}$ в группах OCH_3 . Так же было обнаружено несколько сильных и средних полос при 1309 , 768 и 526 см^{-1} . Две последние полосы были отнесены к фазе вне плоскости $=\text{CH}$, которые оповещали об изгибе и деформации ароматического кольца; первая полоса была отнесена к COC вибрации ароматических эфиров. Полосы на 1124 и 1227 см^{-1} были отнесены к COC в насыщенных эфирах и сложных эфирах, соответственно. Две полосы на 1038 и 1080 см^{-1} возникли из колебаний CO в полифенолах. Спектры образца 3 показали несколько перекрывающихся полос в области $950-1200\text{ см}^{-1}$, что говорит о пираноидных кольцах, демонстрирующих наличие полисахаридов, фенольных соединений, тритерпеноидов ланостана и меланина.

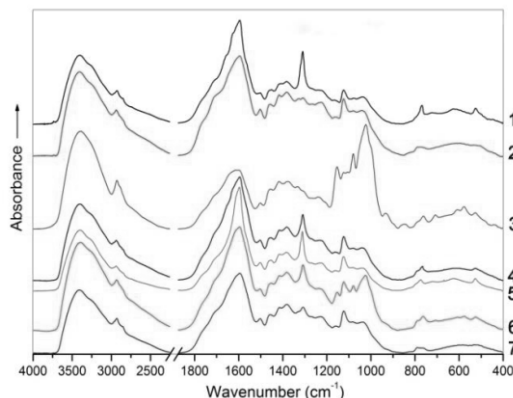


Рис. 4. Сравнительная диаграмма сухих экстрактов чаги: 1) чешский; 2) финский; 3) экстракт, полученный по предложенной технологии; 4) «Травы Байкала»; 5) «Руслана»; 6) «Кит Плюс»; 7) «Чага Фуд»

Можно отметить, что во всех образцах практически не содержится редуцирующих сахаров, но имеется большое количество полисахаридов. Это объясняется тем, что при водном извлечении переходит очень мало азотсодержащих веществ, менее $0,18\text{ мг}/100\text{ г}$ чаги. Кроме того самой чаге содержание азота очень незначительно.

Чага, используемая в качестве сырья, также была подвержена спектроскопическому анализу. Исследования проводились на трех ее основных частях: склероций, плодовое тело (fruiting body) и часть, прилегающая к стволу дерева. Склероций - это самый плотный и твердый слой чаги, в нем сконцентрировано самое большое количество биологически активных веществ. Затем идет плодовое тело, которое также имеет твердый и не менее плотный слой, оно также насыщено полезными веществами. Третий слой светло-коричневого цвета, он прилегает к стволу дерева, по плотности он рыхлый и мягкий. Полученные результаты исследования представлены на ИК спектрограмме (рис. 5).

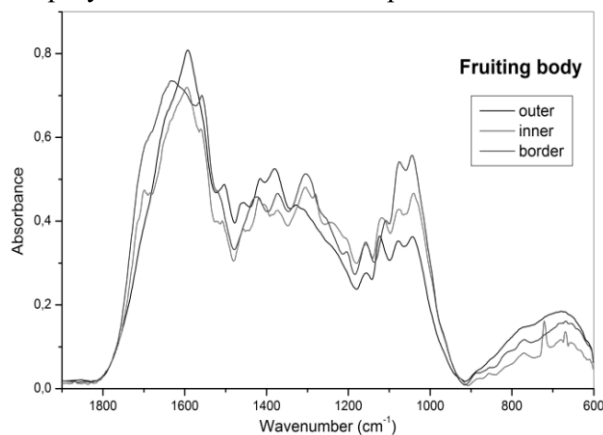


Рис. 5. Спектроскопический анализ различных зон чаги

ИК спектры различных частей чаги показали характерные колебания ароматических веществ и углеводов. Спектр склероция (outer) имеет наиболее интенсивную полосу при 1593 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$) и наиболее слабую при 1078 и 1046 cm^{-1} (CO). Плодовое тело (inner) при 1595 cm^{-1} имеет менее интенсивную полосу, а в интервале $1077\text{--}1039\text{ cm}^{-1}$ более выраженную. Спектр части, расположенной ближе к дереву (border), показал наиболее интенсивные полосы полисахаридов 1077 и 1039 cm^{-1} , но область $\text{C}=\text{C}$ в ароматических кольцах ($1800\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) перекрывается двумя полосами при 1633 и 1558 cm^{-1} , которые говорят об амидных колебаниях в белках.

Заключение

Спектроскопический анализ сухих экстрактов чаги показал, что во всех образцах содержатся биологически активные липиды различных классов, находящиеся в свободном или слабосвязанном состоянии. Все образцы экстрактов очень богаты фенолами, известными как хромогенный комплекс. Анализ так же показал, что в качестве сырья для производства экстракта были задействованы все элементы чаги, а образец под номером 6 содержит большее количество твердых частей (склероция).

Полученный сухой экстракт, по предложенной технологии вакуумно-водной экстракции имеет большее содержание полисахаридов, ароматических соединений, аминов, спиртов и фенольных соединений (хромогенный комплекс).

Литература

1. Губернаторов В.В., Хасаншин Р.Р., Сафин Р.Р. Применение чаги в медицине и биомедицинских технологиях // В сборнике: Молодежь и XXI век - 2017 материалы VII Международной молодежной научной конференции: в 4 томах. 2017. С. 296-298.
2. Сысоева М.А., Юмаева Л.Р., Гамаюрова В.С., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К., Халитов Ф.Г. Сравнительная характеристика антиоксидантной активности водных и спиртовых извлечений чаги // Химия растительного сырья. 2009. № 2. С. 121-124.
3. Никитина С.А., Хабибрахманова В.Р., Сысоева М.А. Химический состав и биологическая активность тритерпеновых и стероидных соединений чаги // Биомедицинская химия. 2016. Т. 62. № 4. С. 369-375.
4. Грачева Н.В., Желтобрюхов В.Ф., Голованчиков А.Б. Способ получения меланина и сухого экстракта биологически активных веществ чаги // RU 2597160 19.05.2015.
5. Сысоева М.А., Хабибрахманова В.Р., Гамаюрова В.С., Зиятдинова Г.К., Будников Г.К. Способ получения водных извлечений и полифенолов чаги, обладающих антиоксидантной активностью // патент на изобретение RU 2339390 06.03.2007.

6. Сафина А.В., Губернаторов В.В., Гараев Р.Р., Разумов Е.Ю. Интенсификация процесса водной экстракции чаги путем периодического понижения давления среды // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2017. № 2. С. 50-53.
7. Разумов Е.Ю., Сафин Р.Р., Саерова К.В., Губернаторов В.В., Губернаторова А.Е. Влияние условий произрастания на качественные показатели чаги // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2018. № 2. С. 51-57.
8. Сысоева М.А., Хабибрахманова В.Р., Сафин Р.Р., Губернаторов В.В., Гараев Р.Р., Шамсиев Р.Р. Усовершенствование процесса водной экстракции чаги путем понижения давления среды // В сборнике: *Поколение будущего: Взгляд молодых ученых - 2017 Сборник научных статей 6-й Международной молодежной научной конференции*. В 4-х томах. Ответственный редактор А.А. Горохов. 2017. С. 430 - 433.
9. Губернаторов В.В., Гараев Р.Р., Шарычев О.С., Хасаншин Р.Р., Сафина А.В. Экстрагирование чаги с использованием вакуума // В сборнике: *Инновации, качество и сервис в технике и технологиях Сборник научных трудов 7-ой Международной научно-практической конференции*. 2017. С. 80-83.
10. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Гильмиев Р.Р., Валиев Ф.Г. Снижение расхода энергии на проведение процессов сушки древесины посредством вакуумно-конвективной технологии // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2008. № 5. С. 22-23.
11. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Разумов Е.Ю. Вакуумно -конвективная сушка пиломатериалов // монография / Р. Р. Сафин, Р. Р. Хасаншин, Е. Ю. Разумов; Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева. Казань, 2009.
12. Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Оладышкина Н.А., Разумов Е.Ю., Хасаншин Р.Р., Кайнов П.А., Кузьмин И.А., Мазохин М.А., Шайхутдинова А.Р., Ахтямова Т.Н., Воронин А.Е. Способ сушки и термической обработки древесины // патент на изобретение *RUS 2425305 04.03.2010*.
14. Сафин Р.Р., Хакимзянов И.Ф., Кайнов П.А., Николаев А.Н., Сафина А.В. Обзор современных технологических решений повышения энергоэффективности в процессах сушки пиломатериалов // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. Т. 17. № 21. С. 50-52.
15. Мазуркин П.М., Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р., Губернаторов В.В. Факторный анализ процесса осциллирующей вакуумно-кондуктивной сушки пиломатериалов // *Вестник Технологического университета*. 2017. Т. 20. № 7. С. 80-83.
16. Кайнов П.А., Мазуркин П.М., Мухаметзянов Ш.Р. Выявление закономерностей термодинамики древесины // *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 2. С. 61-63.
17. Сафин Р.Р., Назипова Ф.В., Хазиева Д.Р. Современные методы сушки пиломатериалов // *Деревообрабатывающая промышленность*. 2013. № 4. С. 23-28.

© **Разумов Е. Ю.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: evgeny.razumov2011@yandex.ru; **Губернаторов В.В.** – аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: Valera_gub@mail.ru; **Сафин Р.Р.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: cfaby@mail.ru; **Валеев И.А.** – канд. техн. наук доцент кафедры «Медицинской инженерии», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 615.322:582.287.237

ANALYSIS OF QUALITATIVE INDICATORS OF DRY EXTRACT OF TAGES RECEIVED BY WATER -VACUUM EXTRACTION

E.Yu. Razumov, V.V. Gubernatorov, R.R. Safin, I.A. Valeev

Birch fungus chaga (Inonotus obliquus), is widely used in pharmaceutical production due to the large number of biologically active compounds, including phenols and polysaccharides. The aim of this study was to obtain dry chaga extract by water-vacuum extraction and vacuum drying, followed by qualitative analysis and comparison with foreign and domestic analogues. It was found that the resulting extract has a higher content of polysaccharides, aromatic compounds, amines, alcohols and phenolic compounds.

Keywords: *chaga dry extract, extraction plant, spectroscopic analysis.*

References

1. Gubernatorov V.V., Khasanshin R.R., Safin R.R. *Primenenie chagi v medicine i biomedicinskih tehnologijah* // V sbornike: Molodezh' i XXI vek - 2017 materialy VII Mezhdunarodnoj molodezhnoj nauchnoj konferencii: v 4 tomah. 2017. S. 296-298.
2. Sysoeva M.A., Jumaeva L.R., Gamajurova V.S., Zijatdinova G.K., Budnikov G.K., Halitov F.G. *Sravnitel'naja karakteristika antioksidantnoj aktivnosti vodnyh i spirtovyh izvlechenij chagi* // Himija rastitel'nogo syr'ja.. 2009. № 2. S. 121-124.
3. Nikitina S.A., Habibrahmanova V.R., Sysoeva M.A. *Himicheskij sostav i biologicheskaja aktivnost' triterpenovyh i steroidnyh soedinenij chagi* // Biomedicinskaja himija. 2016. T. 62. № 4. S. 369-375.
4. Gracheva N.V., Zheltobryuhov V.F., Golovanchikov A.B. *Sposob poluchenija melanina i suhogo jekstrakta biologicheskij aktivnyh veshhestv chagi* // *RUS 2597160 19.05.2015.*
5. Sysoeva M.A., Habibrahmanova V.R., Gamajurova V.S., Zijatdinova G.K., Budnikov G.K. *Sposob poluchenija vodnyh izvlechenij i polifenolov chagi, obladajushhij antioksidantnoj aktivnost'ju* // *patent na izobrenenie* *RUS 2339390 06.03.2007.*
6. Safina A.V., Gubernatorov V.V., Garaev R.R., Razumov E.Ju. *Intensifikacija processa vodnoj jekstrakcii chagi putem periodicheskogo ponizhenija davlenija sredy* // *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. 2017. № 2. S. 50-53.
7. Razumov E.Ju., Safin R.R., Saerova K.V., Gubernatorov V.V., Gubernatorova A.E. *Vlijanie uslovij proizrastanija na kachestvennye pokazateli chagi* // *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. 2018. № 2. S. 51-57.
8. Sysoeva M.A., Habibrahmanova V.R., Safin R.R., Gubernatorov V.V., Garaev R.R., Shamsiev R.R. *Usovershenstvovanie processa vodnoj jekstrakcii chagi putem ponizhenija davlenija sredy* // V sbornike: *Pokolenie budushhego: Vzglyad molodyh uchenykh- 2017 Sbornik nauchnyh statej 6-j Mezhdunarodnoj molodezhnoj nauchnoj konferencii. V 4-h tomah. Otvetstvennyj redaktor A.A. Gorohov. 2017. S. 430-433.*
9. Gubernatorov V.V., Garaev R.R., Sharychev O.S., Hasanshin R.R., Safina A.V. *Jekstragirovanie chagi s ispol'zovaniem vakuuma* // V sbornike: *Innovacii, kachestvo i servis v tehnike i tehnologijah Sbornik nauchnyh trudov 7-oj Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskij konferencii. 2017. S. 80-83.*
10. Safin P.P., Hasanshin P.P., Gil'miev P.P., Valiev F.G. *Snizhenie rashoda j energii na provedenie processov sushki drevesiny posredstvom vakuumno-konvektivnoj tehnologii* // *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. 2008. № 5. S. 22-23.
11. Safin R.R., Hasanshin R.R., Razumov E.Ju. *Vakuumno-konvektivnaja sushka pilomaterialov* // *monografija / R. R. Safin, R. R. Hasanshin, E. Ju. Razumov; Kazanskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet im. A.N. Tupoleva. Kazan', 2009.*
12. Safin R.R., Safin R.G., Oladyshkina N.A., Razumov E.Ju., Khasanshin R.R., Kajnov P.A., Kuz'min I.A., Mazohin M.A., Shajhutdinova A.R., Ahtjamova T.N., Voronin A.E. *Sposob sushki i termicheskij obrabotki drevesiny* // *patent na izobrenenie* *RUS 2425305 04.03.2010.*
13. Safin R.R., Hakimzjanov I.F., Kajnov P.A., Nikolaev A.N., Safina A.V. *Obzor sovremennyh tehnologicheskij reshenij povyshenija jenergojeffektivnosti v processah sushki pilomaterialov* // *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta.* 2014. T. 17. № 21. S. 50-52.
14. Mazurkin P.M., Safin R.R., Muhametdzjanov Sh.R., Gubernatorov V.V. *Faktornyj analiz processa oscillirujushhej vakuumno-konduktivnoj sushki pilomaterialov* // *Vestnik Tehnologicheskogo universiteta.* 2017. T. 20. № 7. S. 80-83.
15. Kajnov P.A., Mazurkin P.M., Muhametdzjanov Sh.R. *Vyjavlenie zakonomernostej termodinamiki drevesiny* // *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta.* 2013. T. 16. № 2. S. 61-63.
16. Safin R.R., Nazipova F.V., Hazieva D.R. *Sovremennye metody sushki pilomaterialov* // *Derevoobrabatyvajushhaja promyshlennost'*. 2013. № 4. S. 23-28.

© **Razumov E.Yu.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: evgeny.razumov2011@yandex.ru; **Gubernatorov V.V.** - Post-graduate student of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: Valera_gub@mail.ru; **Safin R.R.** - Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Architecture and Design of Wood Products, KNRTU, e-mail: cfaby@mail.ru; **Valeev I.A.** - PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Medical Engineering, KNRTU.

Уважаемые авторы и читатели журнала «Деревообрабатывающая промышленность»!

Благодарим за интерес, проявленный к нашему Журналу.

Если Вы автор и намерены опубликовать свою статью в нашем журнале, в целях ускорения процесса редактирования, публикации и распространения вашего материала Вам необходимо ознакомиться с «Требованиями для авторов». При подготовке рукописи статьи к отправке в редакцию автору (соавторам) следует руководствоваться изложенными требованиями и условиями.

При этом обращаем Ваше внимание на то, что редакция не принимает Вашу статью к рассмотрению, если:

- статья оформлена (представлена) с нарушением требований, изложенных в данных Правилах;
- автором (соавторами, правообладателями) не переданы Издательству необходимые авторские права на использование произведения (статьи);

**Авторы, направляющие статьи в журнал,
должны соблюдать следующие требования**

УДК 721.05 (Шрифт Arial, кегль – 9, выравнивание по левому краю)

НАЗВАНИЕ СТАТЬИ (НАЗВАНИЕ СТАТЬИ ПРОПИСНЫМИ БУКВАМИ, ШРИФТ TIMES NEW ROMAN, КЕГЛЬ – 16, ВЫРАВНИВАНИЕ ПО ЛЕВОМУ КРАЮ ПОЛУЖИРНЫМ ШРИФТОМ)

И. О. Фамилия авторов (инициалы и фамилия авторов Шрифт Arial, кегль – 9, выравнивание по левому краю полужирным шрифтом. Например, И.И. Иванов)

*Аннотация является кратким изложением большей по объему работы. Она отражает научное содержание статьи, содержит сведения о решаемой задаче, методах решения, результатах и выводах. Аннотация не должна содержать рисунки, формулы, литературу и источники финансирования и ссылки на них. Рекомендуемый объем аннотации не менее 1000 букв. **Ключевые слова:** не менее 4 слов или словосочетаний, каждое ключевое слово или словосочетание отделяется от другого запятой. (Шрифт Times New Roman, кегль – 9, курсив, выравнивание по ширине, отступ справа и выступ слева – 1см)*

Введение

Текст статьи набирается в текстовом редакторе Microsoft Word. Статьи, представляющие результаты исследований, должны включать разделы: «**Введение**», «**Методы и материалы**», «**Результаты**», «**Заключение**», «**Литература**». Обзорные статьи также должны быть структурированы и состоять из разделов: «**Введение**», «**Обзор исследований в области...**», «**Заключение**», «**Литература**». Макет журнала – одноколоночный, с параметрами страницы: верх -3 см, низ -2,5 см, левое поле – 1,8 см, правое поле – 1,8 см

Десятичные цифры набираются только через запятую, а не через точку (0,25 вместо 0.25). Основной шрифт статьи «Times New Roman», размер шрифта — 11 кегль через 1 интервал, выравнивание по ширине. Абзац — 0,75 см.

Название параграфа

Формулы в статье набираются с использованием встроенного редактора формул MS Word 2007, курсивом. Использование букв кириллицы в формулах не рекомендуется. Расшифровка обозначений, принятых в формуле, производится в порядке их использования в формуле.

Все формулы желательно пронумеровать, но допустимо нумеровать лишь упоминаемые в тексте. Формулу следует располагать по центру строки, а ее номер по правому краю основного текста и заключать в круглые скобки .

Пример оформления формул

$$R = \frac{204,1187 - 9,797\tau - 1,58t + 0,1386\tau^2 + 0,0031t^2 + 0,0378\tau \cdot t}{1 - 0,056\tau - 0,0081t + 0,00067\tau^2 + 1,66 \cdot 10^{-5}t^2 + 0,00025\tau \cdot t} \quad (1)$$

Название параграфа

Рисунки и таблицы необходимо приводить после упоминания их в тексте.

Таблицы нумеруются в порядке упоминания их в тексте, нумерация сквозная (шрифт - Times New Roman, кегль – 11, для объемных – 11 и 12.). Все графы таблицы должны иметь заголовки, сокращение слов в таблицах не допускается (кроме общепринятых). Отсутствие данных обозначается прочерком (–). Названия таблиц размещаются над ними, выравниванием по ширине и выделяются полужирным шрифтом (шрифт названия таблиц – Arial, кегль - 8). Подписуемая надпись выравнивается по ширине текста (шрифт названия таблиц – Arial, кегль -8). Точка в конце подписуемой надписи не ставится. Цвет рисунков – черно-белый. Рисунки должны быть качественными, **сканированные картинки не принимаются!**

При ссылках на рисунки и таблицы в тексте статьи необходимо указывать аббревиатуру «рис. 1» или «табл. 1».

Пример оформления таблиц

Таблица 1 – Название таблицы

Заголовок	Заголовок		
	Подзаголовок	Подзаголовок	Подзаголовок
Текст	Текст	Текст	Текст
Текст	Текст	Текст	Текст
Текст	Текст	Текст	Текст

Пример оформления рисунков

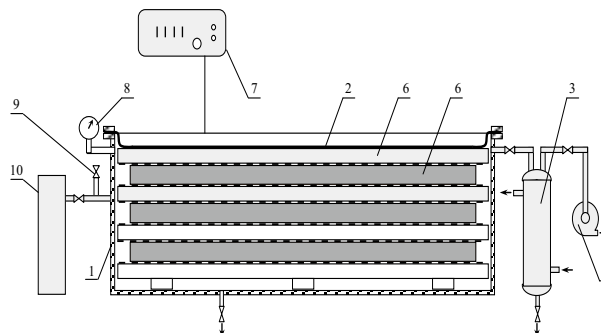


Рис. 1. Название рисунка: 1 – позиция 1; 2 – позиция 2

Заключение

Приводятся выводы по работе, рекомендации по использованию полученных результатов.

Здесь же при необходимости курсивом указывается источник финансирования исследования или благодарности.

Литература

В списке библиографических ссылок приводятся только источники, на которые автор ссылается в тексте. Список литературы составляется в порядке цитирования в работе, все указанные источники нумеруются. Ссылки на цитируемые источники в тексте статьи приводятся в виде цифр, соответствующих номеру работы в списке литературы, заключенных в квадратные скобки. Пример оформления ссылок на цитируемые источники: [1], [1, 2], [1-4]. Ссылки на неопубликованные работы не допускаются. Рекомендуется использовать не менее 15 источников.

Ссылку на источник необходимо приводить на том языке, на котором он был опубликован.

Список литературы оформляется в соответствии с ГОСТ 7.05-2008.

© **Фамилия И.О. автора** – ученая степень, ученое звание, должность, наименование кафедры, наименование организации, адрес электронной почты (шрифт - Times New Roman, кегль – 10, фамилия и инициалы выделяются полужирным шрифтом)

Данные на английском языке располагаются в конце статьи и следуют в том же порядке и с тем же форматированием, как в варианте на русском языке (УДК, название статьи, инициалы и фамилии авторов, аннотация, ключевые слова, список литературы и сведения об авторах на английском языке)

UDC

PAPER TITLE

Authors Name/s per

Автор должен представить аннотацию на английском языке. В тексте аннотации на английском языке следует применять терминологию, характерную для иностранных специальных текстов. Следует избегать употребления терминов, являющихся прямой калькой русскоязычных терминов. Необходимо соблюдать единство терминологии в пределах резюме.

Key words: приводится перевод ключевых слов или словосочетаний, каждое ключевое слово или словосочетание отделяется от другого запятой.

References

Схема библиографического описания статьи с переводом заглавия на английский язык: - авторы (транслитерация); - [перевод заглавия статьи на английский язык в квадратных скобках]; - Название русскоязычного источника (транслитерация); [Перевод названия источника на английский язык]; - Выходные данные с обозначениями на английском языке; - Указание на язык статьи (In Russ.) после описания статьи. (Шрифт - Times New Roman, кегль – 11, выравнивание по ширине)

© **Authors Name/s per dept.** - academic degree, academic title, position, name of organization, e-mail address

