

Дерево

ISSN 0011-9008

2/2020 обрабатывающая
промышленность

Georg-August-Universität Göttingen
Гёттингенский университет имени Георга-Августа
(Гёттинген, Нижняя Саксония, Германия)



Georg-August-Universität Göttingen

Гёттингенский университет имени Георга-Августа

Геттингенский университет – один из старейших в Европе, имеет вековую репутацию, известен своими выдающимися выпускниками. ВУЗ был основан в 1734 году Георгом II – королем Великобритании и курфюрстом Ганновера, открыт для занятий – в 1737 году. Популярность и размеры университета быстро росли и вскоре он стал одним из крупнейших вузов Европы XVIII века. Геттинген – исторический университетский город, среди населения которого много студентов и преподавателей.



Геттингенский университет занимает одно из ведущих мест в рейтинге университетов Германии, входит в «Топ-9» немецких вузов. С этим университетом связаны имена 45 лауреатов Нобелевской премии. Среди известных преподавателей университета филологи Братья Гримм, математик Фридрих Гаусс, юрист Густав Гуго.

Известные студенты: Карл Витте, Генрих Гейне, Любовь Запольская, Герхард Шрёдер.

Расположение: Гёттинген, Нижняя Саксония.

Факультеты

Гёттингенский университет включает в себя 13 факультетов, такие как Аграрный, Биологический, Наук о земле, Лесного хозяйства, Математический, Медицинский, общественных наук, Теологический, Физический, Философский, Химический, Экономический, Юридический.

Программы и их продолжительность

- бакалавриат 3-4,
- магистратура 1-2 года,
- последипломное образование,
- докторантура.

Дерево

ISSN 0011-9008

обрабатывающая промышленность

2/2020

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

Czech University of Life Sciences Prague,
Faculty of Forestry and Wood Sciences,
Czech Republic

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 Barcik, 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 «Арктический государственный
агротехнологический университет»

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», 2020

journal_woodworking@mail.ru
www.dop1952.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Лесоинженерное дело

Кручинин И.Н., Шакирзянов Д.И., Побединский В.В.

Моделирование транспортно-эксплуатационного состояния покрытий лесных дорог 3

Гайнуллин Ренат Х., Цветкова Е.М., Гайнуллин Ришат Х.

К вопросу об истинной плотности древесины 11

Физико-механические процессы в деревообработке

Лямина Л.В., Галяветдинов Н.Р., Мухаметзянов Ш.Р., Мосина В.А.

Методика расчета скорости вакуумно-кондуктивной сушки экологичных древесно-стружечных панелей на основе ПВС 21

Рублева О. А.

Опыт применения штампового инструмента для формирования прямоугольных проушин и шипов 27

Химическая технология древесины

Просвирников Д.Б., Сафин Р.Р., Козлов Р.Р.

Оценка влияния условий каталитической непрерывной паровзрывной активации древесины на физико-эксплуатационные свойства плитных древесных композиционных материалов на основе активированных волокон 35

Савиновских А.В., Артёмов А.В., Бурындин В.Г., Шкуро А.Е.

Исследование влияния гидрофобизирующей добавки на физико-механические свойства древесного пластика без добавления связующего 50

Сафина А.В., Арсланова Г.Р., Зиятдинова Д.Ф., Сафин Р.Г., Халитов Р.А., Абдуллина Д.Р.

Моделирование процесса экстрагирования биологически активных веществ из осины и ивы 56

Шкуро А.Е., Матонин А.Н.

Получение и исследование свойств древесно-полимерных композитов с пудрой оксида кремния 63

Просвирников Д.Б., Сафин Р.Р., Козлов Р.Р.

Математическое моделирование процесса непрерывной паровзрывной обработки древесины с предварительной пропиткой в присутствии катализатора 70

Евдокимова Е.В., Панова Т.М., Юрьев Ю.Л.

Особенности структуры и свойств активных углей, полученных из осиновой древесины 87

Лесоинженерное дело

УДК 625.768.5

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАНСПОРТНО-ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО СОСТОЯНИЯ ПОКРЫТИЙ ЛЕСНЫХ ДОРОГ

И.Н. Кручинин, Д.И. Шакирзянов, В.В. Побединский

Рассмотрена проблема оценки транспортно-эксплуатационного состояния покрытия лесных дорог с использованием местных некондиционных песчано-гравийных смесей. В результате нестабильности составов и неопределенности физико-механических параметров местных материалов в настоящее время эксплуатировать дороги из таких материалов достаточно сложно. Для решения проблемы основной задачей является разработка методики оценки параметров дорожных покрытий с учетом условий неопределенностей в данных, что и составило цель работы. В задачи входили экспериментальные исследования физико-механических свойств местных некондиционных песчано-гравийных смесей и транспортно-эксплуатационных качеств лесных дорог. Эти данные использованы в теоретических исследованиях. В теоретической части рассмотрены положения теории нечетких множеств, а именно - нечеткой логики. В результате нечеткого вывода, сделанного средствами Fuzzy Logic Toolbox, впервые получена функция зависимости несущей способности дорожного покрытия из некондиционных материалов от зернового состава и циклов нагружения покрытия. Для практического использования результатов разработаны рекомендации по совершенствованию технологии строительства покрытий и их эксплуатационной устойчивости лесных дорог из местных некондиционных материалов.

Ключевые слова: лесные дороги, дорожные покрытия, песчано-гравийные смеси, нечеткая логика.

Введение

Стратегия устойчивого развития лесопромышленного комплекса РФ предусматривает пересмотр методов функционирования системы их транспортной обеспеченности. Так в мировой практике функционирования систем лесозаготовительного производства по схеме устойчивого лесопроизводства, построенных на основе критериев FSC (соблюдение принципов, установленных Советом по управлению лесами) и стандарта ISO 14001, отводится особая роль лесным дорогам. Лесные дороги не только обеспечивают систему лесозаготовок и транспортировки древесины, но и должны оказывать минимальное отрицательное влияние на экологическую и средообразующую функцию леса. В свою очередь, для устойчивого управления лесами, эти требования накладывают определенные ограничения на выбор технических средств, технологий их строительства и эксплуатации. При проектировании и строительстве учитываются особенности лесных дорог: низкая интенсивность движения; особый скоростной режим; использование однотипного подвижного состава лесовозных автопоездов. Это привело к тому, что выбор типа лесных дорог перешел в область компромисса между интенсивностью, характеристиками подвижного состава, несущей способностью дорожного покрытия и затратами на их строительство и эксплуатацию.

Как показывает проведенный анализ, чаще всего рассматриваются дорожные конструкции из качественных дорожно-строительных материалов, обработанные различными вяжущими, например, асфальтобетоны, цементобетоны, укрепленные грунты, и т.д. [3, 5]. В то же время для лесных дорог, по ряду причин, наиболее доступными дорожно-строительными материалами для строительства лесных дорог остаются только местные некондиционные материалы. Эти материалы являются либо промышленными отходами, либо низкосортными каменными материалами с нестабильным зерновым составом, непригодные для строительства автомобильных дорог общего пользования.

С точки зрения конструкции, дорожные покрытия лесных дорог представляют собой дискретную, зернистую среду, в которой ее составные частицы низкосортных материалов не связаны между собой или же эти связи являются слабыми [4, 12]. Причем, создание из подобных дискретных материалов устойчивых дорожных покрытий всегда сопряжено с рядом трудностей. Известно, что отсутствие вяжущих материалов, напрямую сказывается на основных физико-механических параметрах

конструктивных слоев дорожных покрытий, при которых основным фактором будет являться только их структурная прочность. Для таких покрытий методы расчета их несущей способности разработаны только для случаев, когда покрытия выполнены из кондиционных материалов.

Попытки обоснования использования низкопрочных каменных материалов для строительства лесовозных дорог рассмотрены в работе [2]. Полученная база данных составила основу методики строительства дорожных покрытий лесных дорог из низкосортных каменных материалов, обладающих стабильными зерновыми составами. Однако, анализ распространения и использования местных гравийных материалов привел к поиску иных методов их использования при строительстве покрытий лесных дорог.

Обычно для дискретных сред, основные взаимодействия между его составными частицами оцениваются в виде набора контактов между элементами. Для подобных моделей предполагается, что дискретные среды будут обладать прочностью, которая зависит не только от размера, формы частиц, но и от характеристик межзерновой пористости [6, 17]. Чаще всего используют оценку влияния зернового состава на межзерновую пустотность, предложенную Фуллером и Андреасеном [15]. Для уточнения модели ряд отечественных исследователей предлагает оценивать прочность дискретного слоя только по величине усилий в контактах на границе частиц [1]. Другие исследователи предлагают рассматривать величину бокового распора в дискретной двумерной среде. В этом случае для оценки нормальных и касательных напряжений между частицами чаще всего рассматривается модель Герца-Миндлина (*Hertz-Mindlin*) [16, 17].

Как следует из результатов рассмотренных работ, в расчетных моделях число контактов между зернами конструктивного слоя будет увеличиваться с уменьшением межзерновой пустотности материала, но при этом без учета усилий между частицами, что является достаточно грубой идеализацией.

Таким образом, реализация концепции устойчивого лесопользования в значительной степени зависит от эффективности строительства и эксплуатации покрытий лесных дорог из местных низкосортных, некондиционных материалов. Однако, на сегодняшний день необходимые методики строительства подобных покрытий отсутствуют, главным образом из-за наличия условий неопределенностей в данных о материалах, что является существенным препятствием решения проблемы устойчивого лесопользования. В этой связи создание новых, достоверных методов строительства покрытий лесных дорог из некондиционных материалов является приоритетным направлением исследований.

Методы и материалы

Представленная работа включала в себя экспериментальные и теоретические исследования. Экспериментальные исследования возможности строительства дорожных покрытий лесных дорог из местных некондиционных материалов проводились в два этапа. На первом этапе были проведены лабораторные испытания по изменению физико-механических свойств песчано-гравийной смеси под воздействием внешнего нагружения. Эксперименты проводились в лабораторных условиях с использованием вальцового уплотнителя фирмы «Matest», в соответствии с требованиями основной нормативно-технической документации по строительству автомобильных дорог. В качестве объекта испытаний были использованы местные низкосортные природные песчано-гравийные смеси преобладающие в северо-восточном регионе Республика Коми. В процессе исследования были получены зависимости изменения зернового состава уплотненной смеси каменного материала и межзерновой пустотности в зависимости от количества и интенсивности циклов приложения внешней нагрузки.

Методическую базу экспериментальных исследований составила теория эксперимента и методы обработки статистических данных.

На втором этапе рассматривалась модель уплотнения каменных материалов в покрытиях лесных дорог, и изучались процессы изменения несущей способности покрытия в зависимости от вида материала, величины и количества прикладываемых циклов нагружения. При моделировании для оценки механического взаимодействия между его составными частицами использовалась зависимость между числом контактов и межзерновой пустотностью.

В наших работах было дано обоснование, что несущая способность дорожного покрытия лесной дороги будет напрямую зависеть от величины сдерживающих сил, возникающих в точках контакта

В качестве входной величины принята крупность начального фракционного состава песчано-гравийной смеси K , которая изменяется в пределах от 10 до 70 мм.

Второй входной величиной принято количество циклов нагружения, NC . Диапазон ее изменения составляет от 10 до 50 циклов нагружения.

В качестве выходного значения переменной, характеризующей несущую способность дорожного покрытия, принято значение удерживающих сил F между частицами каменного материала. В наших исследованиях установлено, что эти значения могут находиться в диапазоне от 5,0 до 20,0 кН.

Для лингвистических переменных определены термножества со следующими значениями:

«Удерживающие силы, F » = {Мин, Мал, Срл, Бол, Макс};

«Крупность фракционного состава, K » = {Мин, Мал, Срл, Бол, Макс};

«Количество циклов нагружения, NC » = {Мин, Мал, Срл, Бол, Макс}.

В графическом виде лингвистические переменные приведены на рис.1.

В лингвистических переменных значения термножеств представлены в виде треугольных подмножеств, а по краям универсума приняты S-образные и Z-образные функции, аналогично [14]. Формализация нечетких функций была выполнена в среде Fuzzy Logic Toolbox [6].

База правил нечеткой продукции формировалась логическими выражениями следующего вида:

Если K = Мин и $МП$ = Мин, то F = Мин; Если K = Макс и $МП$ = Мин, то F = Бол; Если K = Макс и $МП$ = М, то F = Макс; Если K = Срл и $МП$ = Мал, то F = Бол.

В полном объеме разработанная база правил приведена в таблице 1.

Результаты

В результате моделирования получены значения изменения транспортно-эксплуатационного состояния покрытий лесных дорог в зависимости от вида материала, величины и количества прикладываемых циклов нагружения. На рисунке 2 представлены лабораторные результаты измельчения песчано-гравийной смеси после 50 циклов приложения нагрузки.

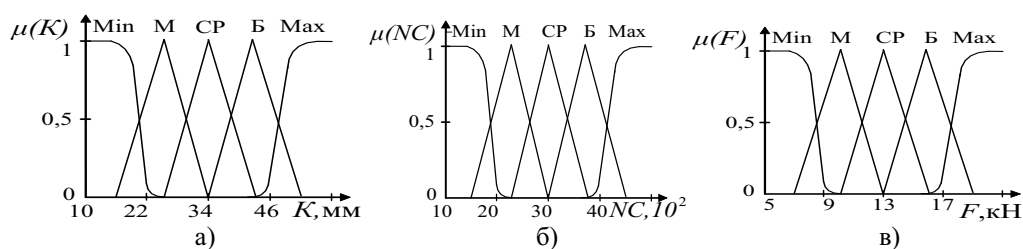


Рис. 1. Нечеткие функции принадлежности: а – «Крупность песчано-гравийной смеси, K »; б – «Количество циклов нагружения, NC »; в – «Удерживающие силы, F »

Таблица 1 – База правил нечеткого вывода моделирования величины удерживающих сил между частицами песчано-гравийной смеси $F=f(K, NC)$

Значения лингвистической переменной «Крупность песчано-гравийной смеси состава K »	Значения выходных нечетких подмножеств «Удерживающие силы F » при изменении нечеткой функции «Количество циклов нагружения NC »				
	Мин	Мал	Срд	Бол	Макс
Мин	Мин	Мал	Мин	Мин	Мин
Мал	Мал	Срд	Мал	Мин	Мин
Срд	Срд	Бол	Срд	Мал	Мин
Бол	Срд	Макс	Бол	Срд	Мал
Макс	Бол	Макс	Бол	Срд	Мал

Установлено, что зерновой состав при уплотнении существенно изменяется и не соответствует требованиям нормативно-технической документации на песчано-гравийные смеси.

между частицами. В случае приложения внешнего воздействия на дорожное покрытие, в точках контакта возникают усилия и удерживающая сила F между частицами. В случае бинарной системы, для системы из двух равновеликих частиц, при внешнем давлении P величина сил сцепления между частицами будет равна:

$$F = \frac{4\pi \cdot R^2 P}{C(1-\varphi)}, \quad (1)$$

где P – давление на дорожное покрытие, МПа;

R – размер частиц, наиболее преобладающий в составе смеси песчано-гравийных частиц, м;

φ – межзерновая пустотность уплотненного слоя дорожного покрытия, %;

Так как в процессе внешнего воздействия, радиус частиц постоянно изменяется, то для возможности оценки контактных усилий между частицами, изменение среднего значения радиуса частицы будем определять по выражению:

$$R_i = R_0 \cdot \frac{(f_i^{0-0,315} + f_i^{0,315-2,5} + f_i^{2,5-5,0} + f_i^{5,0-10,0} + f_i^{10-20} + f_i^{20-40} + f_i^{40-70})}{100}, \quad (2)$$

где R_i – средний радиус частиц смеси дорожного покрытия при i -ом цикле внешнего воздействия
 R_0 – осредненный радиус частиц исходной местной, низкосортной песчано-гравийной смеси)

$f_i^{0-0,315}$ – содержание частиц размером от 0 до 0,315 мм;

$f_i^{0,05-1,25}$ – содержание частиц размером от 0,315 до 2,5 мм;

$f_i^{1,25-5,0}$ – содержание частиц размером от 2,5 до 5,0 мм.

$f_i^{5,0-10,0}$ – содержание частиц размером от 5 до 10,0 мм;

f_i^{10-20} – содержание частиц размером от 10 до 20 мм.

f_i^{20-40} – содержание частиц размером от 20 до 40 мм.

f_i^{40-70} – содержание частиц размером от 40 до 70 мм.

В представленной модели приняты следующие допущения: структурные частицы равномерно распределены по всему объему образованной при уплотнении смеси; средний радиус частиц принят с учетом влажности смеси. В нашем случае для расчета контактных усилий, возникающих между частицами каменных материалов в покрытиях лесных дорог, оценочный расчетный радиус частицы R_p будем определять по формуле:

$$R_p = R_0 \cdot (1 - k_i) - \frac{R_i w}{100} \quad (4)$$

где k_i – степень измельчения зернистого каменного материала;

w – влажность песчано-гравийной смеси, %.

Представленные данные составляют основу математической модели транспортно-эксплуатационного состояния дорожных покрытий, состоящих из каменных материалов, обладающих стабильным зерновым составом, которые практически не используются для строительства лесных дорог. Поэтому, с целью расширения области применения результатов нужно распространить их на описание параметров некондиционных материалов, но с учетом условий неопределенности.

Для получения модели с учетом условий неопределенности использовались методы приложения теории нечетких множеств нечеткой логики. Нечеткий вывод выполнялся по методу Мамдани [13]. Реализация нечетких моделей произведена с использованием системы компьютерной математики Matlab [11], которая располагает средствами для этой цели - приложения Fuzzy Logic Toolbox, FIS Editor.

Постановка задачи в содержательном виде выполнялась на основе результатов экспериментальных исследований и заключалась в качественном описании основных зависимостей выходной величины от исходных данных.

В процессе строительства и уплотнения дорожного покрытия, происходит не только измельчение частиц, но и уменьшение давления между зернами песчано-гравийной смеси до момента, когда рост числа контактов замедляется и происходит перераспределение усилий между частицами. Последующее уплотнение приводит к росту удерживающих сил между зернами, достигая наибольшую несущую способность покрытия дороги. Однако после достижения этих значений, под действием внешнего воздействия от автомобилей будет происходить последовательное снижение удерживающих сил в покрытиях (рис. 3). Данный факт подтверждается опытом эксплуатации как лесовозных автомобильных дорог [7, 9, 10], так и автомобильных дорог общего пользования с низкой интенсивностью движения.

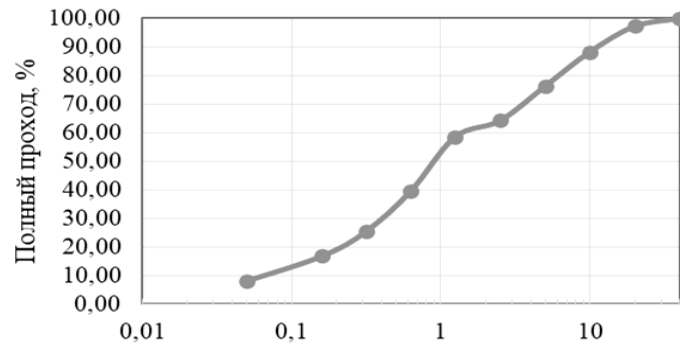


Рис. 2. Зерновой состав некондиционной песчано-гравийной смеси после уплотнения

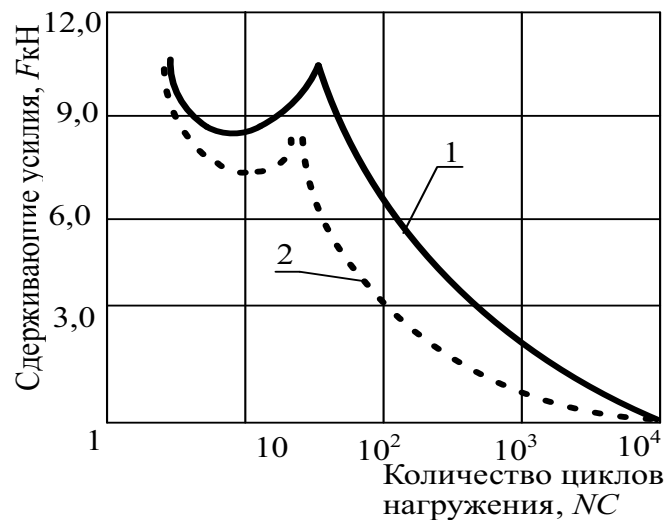


Рис. 3. Изменения удерживающих сил между частицами в покрытиях лесных дорог от количества циклов нагружения. 1– щебень фракционированный, марки 400; 2– некондиционная песчано-гравийная смесь

Как видно из графиков на рисунке 3, изменение удерживающих сил F происходит по-разному в различных диапазонах количества x циклов нагружения. Так в диапазоне от 0 до 20 циклов происходит активная упаковка частиц с частичным измельчением, применительно к нашим материалам она может быть описана в виде функции $Y=21,295x^2 - 257,47x + 1532,9$. Этот диапазон характеризуется наибольшей структурной прочностью покрытия. В диапазоне от 20 до 100 циклов происходит дальнейшее измельчение каменного материала и он описывается степенной функцией вида $Y=4905,5x^{-0,614}$. В диапазоне от 100 до 1000 циклов формируется область с устойчивой структурной прочностью покрытия, которая описывается функцией вида $Y=12785x^{-0,831}$. В диапазоне от 1000 до 10000 циклов функцией вида $Y=5E+6x^{-1,687}$ и является областью начала ослабления структурной прочности покрытий лесных дорог и снижения их транспортно-эксплуатационного состояния.

Выявлено, что в процессе уплотнения местных некондиционных каменных материалов, кроме измельчения частиц материала, может происходить и изменение от 5 до 20 % удерживающих сил между частицами за счет изменения влажности смеси.

Для оценки сдерживающего усилия, которое наиболее точно характеризует несущую способность покрытия, получена соответствующая функция по изложенной выше методике.

График функции $F=f(K, NC)$ в зависимости от крупности зернового состава и количества циклов нагружения приведен на рисунке 4.

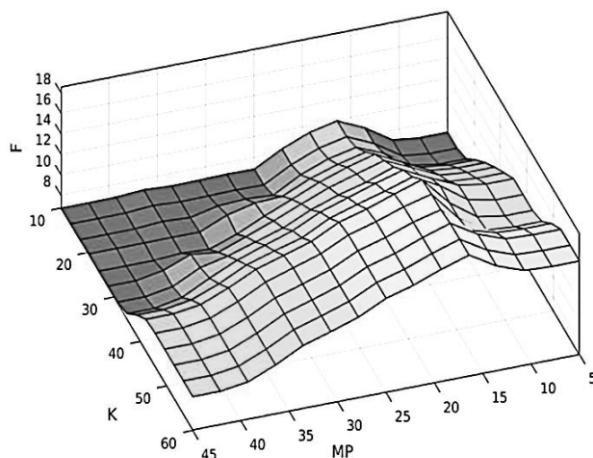


Рис. 4. График функции нечеткого вывода оценки транспортно-эксплуатационного состояния лесной дороги (удерживающие силы между частицами) в зависимости от крупности зернового состава каменного материала и количества циклов нагружения на дорожное покрытие

Заключение

Изучены закономерности уплотнения местных каменных материалов при строительстве лесных дорог и разработана методика оценки несущей способности дорожного покрытия из песчано-гравийных материалов.

С использованием предложенной методики были разработаны рекомендации по повышению транспортно-эксплуатационных качеств покрытий лесных дорог.

Было выявлено, что полученные данные имеют общую тенденцию, которая заключается в этапности изменения удерживающих сил, возникающих при уплотнении зернистого каменного материала.

Разработанная нечеткая модель показывает достаточную адекватность при сравнении с экспериментальными данными и позволяет реализовать принципиально новый подход к решению рассматриваемой задачи с учетом неопределенностей в исходных данных.

Так как достижение наибольшей прочности покрытий происходит при снижении количества циклов нагружения, то гравелистый материал в дорожном покрытии необходимо недоуплотнять. На практике это означает снижение количества проходов уплотняющей техники по одному следу менее нормативного значения. Последующее уплотнение предусматривается лесотранспортными машинами при эксплуатации. Ранее некоторыми авторами высказывалось такое предположение, но без необходимого обоснования.

Процесс измельчения каменных некондиционных материалов сопровождается значительными изменениями зернового состава. Показано, что для оценки основных физико-механических свойств целесообразно использовать в качестве основного показателя измельчения содержания зерен крупнее 5 мм. Так же следует избегать зоны структурной неустойчивости зернистой среды в диапазоне от 0,315 до 2,5 мм.

Впервые обосновано, что при строительстве лесных дорог из местных некондиционных каменных материалов для достижений требуемых нормативных показателей, количество проходов виброкатка по одному следу должно быть в пределах от 6 до 8, что соответствует 30...40 циклам приложения нагрузки, при влажности смеси от 10 до 15 %.

Литература

1. Кандауров, И.И. Механика зернистых сред и ее применение в строительстве / И. И. Кандауров.- Л. : СИ, 1988. - 281 с.

2. Кручинин, И.Н. Повышения технологической эффективности строительства лесовозных автомобильных дорог из низкопрочных каменных материалов [Текст] / И.Н. Кручинин, В.А. Ращектаев // Лесотехнический журнал. - 2018- № 2 (30). - С. 168-176.
3. Малянова Л.И., Салихов М.Г. Изучение влияния модифицированной добавки на некоторые свойства асфальтобетона с отсевами дробления известняков для покрытий лесовозных дорог // «Вестник МарГТУ». Серия «Лес. Экология. Природопользование». - Йошкар-Ола: МарГТУ, 2013. - №1.- С.64-70.
4. Ращектаев В.А., Кручинин И.Н. Моделирование процесса уплотнения оснований дорожных одежд лесовозных автомобильных дорог из слабых материалов [Текст] / Известия Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук: научный журнал. – Сыктывкар, 2014. – Вып. 2(18). –С.80-82.
5. Руденский А.В. Дорожные асфальтобетонные покрытия / А.В. Руденский. – М.: Транспорт, 1992. - 213 с.
6. Hagerty, M. et al. Onedimensional high-pressure compression of granular media [Text] / M. M. Hagerty, D. R. Hite, C. R. Ullrich, & Hag // Journal of Geotechnical Engineering. – 1993. – V 1.- № 119. – P. 1–18.
7. Joao, S. et al. 2015 A life cycle assessment model for pavement management: methodology and computational framework By / S. Joao, F. Adelino, F. Gerardo // International Journal of Pavement Engineering, March. –2015. – Vol. 16. Issue 3. –P.268–286.
8. John Patrick De Bono 2013 Discrete element modelling of cemented sand and particle crushing at high pressures // PhD Thesis, The University of Nottingham, 2013. – 229 p.
9. Kruchinin I.N. 2016 “Obosnovaniye primeneniya kamennykh materialov pri stroitel'stve osnovaniy i pokrytiy lesovoznykh avtomobil'nykh dorog ransliteration”, Lesotekhnicheskij zhurnal [Forestry engineering journal], No. 2(22), 2016, pp. 84-90.
10. Krupowicz, Wioleta & Sobolewska-Mikulska, Katarzyna & Burinskiene—, Marija. 2017 Modern Trends in Road Network Development in Rural Areas. The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering. 12. 48-56. 10.3846/bjrbe. 2017.06.
11. MATLAB® & Simulink® Release Notes for R2014a. - URL: <http://www.mathworks.com>.
12. Özgan, E. et al. 2015 Multi-faceted investigation and modeling of compaction parameters for road construction / E. Özgan, S. Serin, İ. Vural // Journal of Terramechanics, August . –2015. – Vol. 41. – Issue 4/ Electronic recourse/ mode access: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jterra. 2015.02.005>.
13. Piegat A. Fuzzy Modeling and Control: with 96 tables/ Andrzej Piegat. –Heidelberg; New York: Physic-Verl, 2001. – 760 с.
14. Pobedinsky V. V., Gazizov A. M., Sannikov S. P., Pobedinskiy A. A. Dielectric Permeability of Forestry Depending on Environmental Parameters in Radio Frequency Monitoring. [Vestnik Mordovskogo universiteta = Mordovia University Bulletin]. 2018; 28(2): 148–163. DOI: <https://doi.org/10.15507/0236-2910.028.201802.148-163>.
15. Siripun, K. et.al. 2011 Mechanical Behavior of Unbound Granular Road Base Materials under Repeated Cyclic Loads / K. Siripun, H. Nikraz, P. Jitsangiam //International Journal of Pavement Research and Technology, Jan. –2011. – Vol.4. – No.1. – P. 56–66.
16. Sweere, G.T.H. Unbound granular bases for roads [Text] / *PhD Dissertation*, Delft University of Technology, the Netherlands. – 1990. –127 p.
17. Wolff, H. and Visser, A.T. 1994 Incorporating elasto-plasticity in granular layer pavement design / H. Wolff, A.T. Visser // Transportation Engineering. – 1994. –Vol. 105. – P. 259–272.

© Кручинин И.Н. – д-р техн. наук, доцент кафедры «Транспорта и дорожного строительства», ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: kinaa.k@yandex.ru; Шакирзянов Д.И. – старший преподаватель кафедры инжиниринга технологических машин и оборудования, ФГБОУ ВО «Ухтинский государственный технический университет», e-mail: newkirito@gmail.com; Побединский В.В. – д-р техн. наук, профессор кафедры сервиса и технической эксплуатации, ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: pobed@el.ru.

UDC 625.768.5

MODELING OF TRANSPORT AND OPERATIONAL STATE OF FOREST COVERINGS

I.N. Kruchinin, D.I. Shakirzyanov, V.V. Pobedinsky

The problem of assessing the transport and operational condition of the forest roads pavement using local substandard sand and gravel mixtures is considered. As a result of the instability of the compositions and the uncertainty of the physico-mechanical parameters of local materials, it is currently quite difficult to operate roads of such materials. To solve the problem, the main task is to develop a methodology for assessing the parameters of road surfaces taking into account the conditions of uncertainties in the data, which was the purpose of the work. The tasks included experimental studies of the physicomachanical properties of local substandard sand and gravel mixtures and the transport and operational qualities of forest roads. These data are used in theoretical studies. In the theoretical part, the provisions of the theory of fuzzy sets, namely, fuzzy logic, are considered. As a result of the fuzzy conclusion drawn by means of the Fuzzy Logic Toolbox, the function of the dependence of the bearing capacity of a paving of substandard materials on the grain composition and loading cycles of the coating was first obtained. For practical use of the results, recommendations have been developed to improve the technology for the construction of coatings and their operational stability of forest roads from local substandard materials.

Keywords: forest roads, road surfaces, sand and gravel mixtures, fuzzy logic.

References

1. Kandaurov, I.I. [Mechanics of granular media and its application in construction] / L.: SI, 1988. - 281 p. (InRuss.).
2. Kruchinin, I.N. [Improving the technological efficiency of the construction of forest roads from low-strength stone materials] // Lesotekhnicheskij zhurnal [Forestry magazine] 2018- No. 2 (30). - P. 168-176. (InRuss.).
3. Malyanova L.I., Salikhov M.G. [Studying the effect of a modified additive on some properties of asphalt concrete with screenings of crushing limestone for pavement of timber roads] «Vestnik MarGTU». Seriya «Les. Ekologiya. Prirodopol'zovaniye [“Bulletin of MarSTU”. Series “Forest. Ecology. Nature management”].- Yoshkar-Ola: MarSTU, 2013.- No. 1.- P.64-70. (InRuss.).
4. Rashchektayev V.A., Kruchinin I.N. [Modeling the process of compaction of the foundations of road pavements of timber motor roads from weak materials] Izvestiya Komi nauchnogo tsentra Ural'skogo otdeleniya Rossiyskoy akademii nauk: nauchnyy zhurnal [Bulletin of the Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences: scientific journal] Syktyvkar, 2014. - Issue. 2 (18). –P.80-82. (InRuss.).
5. Rudensky A.V. [Asphalt concrete pavement] M.: Transport [M.: Transport] 1992. -- 213 p. (InRuss.).
6. Hagerty, M. et al. Onedimensional high-pressure compression of granular media [Text] / M. M. Hagerty, D. R. Hite, C. R. Ullrich, & Hag // Journal of Geotechnical Engineering. – 1993. – V 1.- № 119. – P. 1–18.
7. Joao, S. et al. 2015 A life cycle assessment model for pavement management: methodology and computational framework By / S. Joao, F. Adelino, F. Gerardo // International Journal of Pavement Engineering, March. –2015. – Vol. 16. Issue 3. –P.268–286.
8. John Patrick De Bono 2013 Discrete element modelling of cemented sand and particle crushing at high pressures // PhD Thesis, The University of Nottingham, 2013. – 229 p.
9. Kruchinin I.N. 2016 “Obosnovaniye primeneniya kamennykh materialov pri stroitel'stve osnovaniy i pokrytiy lesovoznykh avtomobil'nykh dorog ransliteration”, Lesotekhnicheskij zhurnal [Forestry engineering journal], No. 2(22), 2016, pp. 84-90.
10. Krupowicz, Wioleta & Sobolewska-Mikulska, Katarzyna & Burinskien – Marija. 2017 Modern Trends in Road Network Development in Rural Areas. The Baltic Journal of Road and Bridge Engineering. 12. 48-56. 10.3846/bjrbe. 2017.06.
11. MATLAB® & Simulink® Release Notes for R2014a. - URL: <http://www.mathworks.com>.

12. Özgan, E. et al. 2015 Multi-faceted investigation and modeling of compaction parameters for road construction / E. Özgan, S. Serin, İ. Vural // Journal of Terramechanics, August . –2015. – Vol. 41. – Issue 4/ Electronic recourse/ mode access: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jterra.2015.02.005>.

13. Piegat A. Fuzzy Modeling and Control: with 96 tables/ Andrzej Piegat. –Heidelberg; New York: Physic-Verl, 2001. – 760 c.

14. Pobedinsky V. V., Gazizov A. M., Sannikov S. P., Pobedinskiy A. A. Dielectric Permeability of Forestry Depending on Environmental Parameters in Radio Frequency Monitoring. [Vestnik Mordovskogo universiteta = Mordovia University Bulletin]. 2018; 28(2): 148–163. DOI: <https://doi.org/10.15507/0236-2910.028.201802.148-163>.

15. Siripun, K. et.al. 2011 Mechanical Behavior of Unbound Granular Road Base Materials under Repeated Cyclic Loads / K. Siripun, H. Nikraz, P. Jitsangiam //International Journal of Pavement Research and Technology, Jan. –2011. – Vol.4. – No.1. – P. 56–66.

16. Sweere, G.T.H. Unbound granular bases for roads [Text] / PhD Dissertation, Delft University of Technology, the Netherlands. – 1990. –127 p.

17. Wolff, H. and Visser, A.T. 1994 Incorporating elasto-plasticity in granular layer pavement design / H. Wolff, A.T. Visser // Transportatio n Engineering. – 1994. –Vol. 105. – P. 259–272.

© **Kruchinin I.N.** – Grand PhD in Engineering sciences of the Department of Transport and Road Construction, Ural State Forest Engineering University, e-mail: kinaa.k@yandex.ru; **Shakirzyanov D. I.**– Senior Lecturer of the Department of Engineering of Technological Machines and Equipment, Ukhta State Technical University, e-mail: newkirito@gmail.com; **Pobedinsky V.V.** –Grand PhD in Engineering sciences, professor of the Department of Service and Technical Operation, Ural State Forest Engineering University, e-mail: pobed@el.ru.

УДК 630. 531.754

К ВОПРОСУ ОБ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ ДРЕВЕСИНЫ

Рен. Х. Гайнуллин, Е.М. Цветкова, Риш. Х. Гайнуллин

В статье приведен обзор исследований, посвященный методам определения плотности древесинного вещества в историческом аспекте. Выявлены основные методы определения истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины: метод суспензий, метод ртутной порометрии, метод пикнометрии и оптический (планиметрический) метод. Из всех перечисленных методов наиболее изученным и распространенным является метод пикнометрии, подразумевающий проведение измерений в различных средах. Установлено, что в разное время и различными исследователями плотность древесинного вещества, определенная в воде, составляет примерно $1,53 \text{ г/см}^3$, а в среде гелия $1,46 \text{ г/см}^3$. По результатам критического анализа пикнометрического метода предложен альтернативный, обоснованный теоретически, экспресс-метод определения истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины в среде атмосферного воздуха. В стандарте, регламентирующем виды плотности древесины и методы их определения, отсутствуют термин «истинная плотность (плотность древесинного вещества, плотность клеточной стенки)» и методы ее определения.

Ключевые слова: древесина, истинная плотность, плотность клеточных стенок, методы определения плотности.

Введение

Среди множества характеристик древесины наиболее значимую с точки зрения науки занимает плотность [1]. Считается, что она является универсальной для описания как качественных, так и количественных характеристик древесины. К качественным можно отнести текстуру, цвет, внешний вид и другие, которые удовлетворяют органолептическим потребностям человека. К количественным характеристикам относятся практически все физико-механические и химические свойства древесины. Качественные характеристики древесины можно изменить, используя небольшой набор технических средств. К примеру, для изменения цвета древесины достаточно использовать красители, а для изменения внешнего вида текстуры древесины – браширование. При этом можно отметить, что

плотность древесины не изменяется. Количественные характеристики древесины изменению поддаются достаточно сложно, как правило, с использованием энергоемких технологий. В качестве примера можно привести изготовление топливных брикетов. Здесь древесное сырье проходит многостадийную переработку, в результате чего конечный продукт имеет высокую плотность и другие улучшенные показатели. В настоящее время большая часть исследований свойств древесины направлена на повышение ее эксплуатационных характеристик (прочность и т.п.), получение композиционных материалов (с заданными характеристиками) и т.д. В любом из этих аспектов не стоит забывать о первоначальных свойствах древесины как растительного материала. Как правило, различают следующие виды плотности древесины: стандартная (табличная) плотность, плотность древесины в абсолютно сухом состоянии, условная (базисная) плотность и плотность древесинного вещества (клеточных стенок, истинная плотность). На практике и в технологических расчетах пользуются величиной стандартной плотности древесины. Однако это достаточно изменчивая величина с разбросом даже в пределах не только одной породы, но и одного дерева (лесоматериала). Этот факт говорит о том, что плотность клеточных стенок является наиболее точной мерой содержания древесного вещества в объеме материала, потому заслуживает особого внимания со стороны исследователей.

Обзор исследований в области определения истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины

Первые научные упоминания об истинной плотности древесины появились в 1862 году и относятся к работе В. Хофмейстера [2], который сравнивал плотность льняных волокон с плотностью древесины. Согласно его исследованиям истинная плотность древесины составляет не менее $1,45 \text{ г/см}^3$. Примечательно, что в это время исследователи оперировали понятием «пористость», а не истинная плотность.

В 1879 году Ю. Саксом была опубликована статья [3], которая содержала экспериментальные исследования автора по определению истинной плотности древесины. Для экспериментов были использованы сосна стланиковая (*Pinus pumila*), алыча (*Prunus cerifera*) и пихта белая (*Abies pectinata*) толщиной 0,1-0,2 мм. С целью удаления воздуха из древесины Сакс использовал в первом случае воду, а во втором спирт. Насыщенные образцы помещались в раствор ни трата кальция или нитрата цинка. В дальнейшем плотность растворов регулировалась до тех пор, пока образцы не оставались во взвешенном состоянии. При измерении плотности древесины с использованием воды величина плотности составила $1,5 \text{ г/см}^3$ для сосны стланиковой и $1,4 \text{ г/см}^3$ для пихты белой. Измерения плотности древесины в спирте привели к величине $1,523 \text{ г/см}^3$. При использовании древесины алычи (*Prunus cerifera*) плотность составила $1,54 \text{ г/см}^3$, а для древесины пихты белой (*Abies pectinata*) – $1,56 \text{ г/см}^3$.

Некоторое время спустя Р. Гартиг [4] повторил исследования Сакса, но в качестве исследуемого материала использовал другие породы древесины: березу, бук, дуб, ель и шотландскую сосну. Для всех пород древесины экспериментально была определена плотность древесинного вещества в среднем $1,555 \text{ г/см}^3$.

Ф. Дунлап [5], используя аналогичный предыдущим авторам метод (метод суспензий), получил значения плотностей древесины для следующих пород: сосна длиннолистная (*Pinus palustris*), пихта Дугласа (*Douglas fir*), тис коротколистный (*Pacific yew*), гикори (*Carya tomentosa*), бук (*Fagus*), дуб (*Quercus rubra*), клен (*Sugar maple*). Необходимо отметить, что в качестве одного из реагентов Дунлап использовал плавиковую кислоту, которая вступала в реакцию с некоторыми компонентами древесины, что приводило к несколько неверным результатам исследований. Значения плотностей древесины варьировались в пределах от $1,4990$ до $1,5639 \text{ г/см}^3$. Подытоживая свою работу, Дунлап отметил, что плотность древесинного вещества отличается для различных пород, но в практических целях можно принять ее среднее значение $1,54 \text{ г/см}^3$. В дальнейшем метод суспензий не нашел широкого применения для определения истинной плотности древесины ввиду сложности осуществления, длительности процесса и невозможности дальнейшего использования образцов из-за адсорбции солей, изменяющих характеристики древесины.

Начало 20-го века ознаменовалось практическим применением методов вытеснения (метод пикнометрии) при определении истинной плотности материалов. Применительно к определению истинной плотности древесины относится работа немецкого исследователя Е. Рихтера [6]. В качестве вытесняемой жидкости был использован спирт, а в качестве исследуемых пород – ель белая (*Picea*

glauca) и ель черная (*Picea nigra*). Плотность сердцевины ели черной составила $1,512 \text{ г/см}^3$, заболони – $1,516 \text{ г/см}^3$, а плотность сердцевины ели белой – $1,517 \text{ г/см}^3$, заболони соответственно $1,528 \text{ г/см}^3$.

К одним из первых исследователей, кто использовал метод газовой пикнометрии при изучении свойств материалов, можно отнести Дж. Дэвидсона [7]. В своих исследованиях он пикнометрическим способом определял плотность хлопковой целлюлозы, используя воду, гелий и другие неполярные органические жидкости в качестве среды измерения. Наивысшая плотность была определена в воде и составила $1,612 \text{ г/см}^3$, в других жидкостях $1,550 - 1,558 \text{ г/см}^3$, а при использовании газообразного гелия $1,567 \text{ г/см}^3$.

Большой вклад в изучение строения древесины и определение ее истинной плотности внес А. Штамм. Особое внимание заслуживает ряд его трудов. В работе [8] приведены результаты большого исследования по определению истинной плотности древесины. Штамм использовал для экспериментов метод пикнометрии, где средами для измерения использовались 13 видов жидкостей: вода, спирт, глицерин, бензол, хлороформ и др., и газы: гелий, водород, азот и кислород. Материалами для исследования были взяты древесная мука семи хвойных и двух лиственных пород, выделенная древесная целлюлоза, хлопок и выделенный древесный лигнин. Как и у предыдущих авторов, максимальная плотность древесины в зависимости от породы была определена в воде $1,506 - 1,548 \text{ г/см}^3$, в спирте она составила $1,537 - 1,547 \text{ г/см}^3$, а в органических жидкостях $1,460 - 1,484 \text{ г/см}^3$. По этим данным Штамм пришел к выводу о том, что с увеличением полярности жидкостей увеличивается плотность исследуемых образцов. Газовая пикнометрия дала следующие результаты: в среде гелия плотность составила $1,522 \text{ г/см}^3$, в среде водорода – $1,553 \text{ г/см}^3$, в среде азота – $1,570 \text{ г/см}^3$, в среде кислорода – $1,626 \text{ г/см}^3$. Такие различия в значениях плотностей автор связывает с адсорбцией газов, считая при этом гелий наиболее подходящим для газовой пикнометрии ввиду его инертности.

В этой же работе был затронут давно назревший вопрос: почему в воде плотность имеет максимальное значение? К этому времени имелись несколько теоретических подходов, дающих объяснение этому феномену. Первый подразумевал смачивание и разбухание древесины в воде, что приводило к наилучшему проникновению последней во все полости исследуемого образца [9]. В пользу этого суждения может также служить и то, что молекула воды в 2-4 раза меньше молекул других жидкостей. Второй подход объяснял это адсорбционным сжатием воды [10], а третий подход представляет собой отрицание первых двух [11]. В своем более позднем труде [12] Штамм экспериментально обосновывает наличие адсорбционного сжатия. Спустя 4 года он [13] приходит к выводу о том, что в действительности измерения в воде и водных растворах не дают истинного значения плотности древесинного вещества, а величина $1,54 \text{ г/см}^3$ – завышенная. Это аргументируется тем, что вода сильно адсорбируется в древесине с последующим ее сжатием на поверхности. Использование же газовой пикнометрии с гелием в качестве среды измерения Штамм считает наиболее правильным при определении плотности древесинного вещества, а значение $1,46 \text{ г/см}^3$ – истинной. В пользу этого он приводит малые размеры молекул гелия (меньше молекул воды) и его инертность, то есть полное отсутствие адсорбции, а соответственно разбухания древесины и адсорбционного сжатия. Определение плотности древесинного вещества с помощью воды и различных жидкостей широко применялось в прошлом столетии [14, 15, 16], ныне используется достаточно редко.

В середине 50-х годов появились первые работы, связанные с определением плотности древесины с помощью изотопов и рентгенографии. Основой методов является связь интенсивности ослабления излучения с плотностью древесины, что фиксируется на специальной пленке. Таким методом можно определить лишь среднюю плотность древесины, а не истинную. Большую лепту в эту область внесли советские исследователи. Б.К. Лакатош [17] на основе экспериментальных данных сделал вывод о перспективности использования β -излучения для изучения свойств древесины. А.П. Берсенев и А.Г. Фокина [18] определяли проникаемость древесины радиоактивным излучением в зависимости от ее плотности. Метод рентгенографии заменил β -излучения при изучении свойств материалов и получил широкое распространение в различных сферах жизнедеятельности человека. Более 15 лет в этой области проводил исследования французский ученый Ю. Полге [19]. Им был получен и опубликован колоссальный материал по использованию рентгенографии для определения плотности древесины. Метод рентгенографии достаточно широко применяется и по сей день для исследования свойств древесины.

Большой интерес со стороны исследователей вызывают оптические методы определения плотности клеточной стенки древесины. Первой работой подобного рода стала статья Г. Джейме и Т. Краузе [20].

Используя метод планиметрического измерения объема клеточных оболочек в общем объеме пробы, авторы определили значение плотности клеточных стенок по отношению плотности всего объема древесины и процентного содержания клеточных стенок в измеряемом образце. Для реализации этого метода авторы делали микросрез древесины, определяли его массу, размеры и среднюю плотность. Затем увеличивали его изображение микроскопом и с помощью планиметра определяли площадь, занимаемую клеточными стенками на площади всего среза. Так плотность клеточных стенок, измеренная этим способом, составила $1,21 - 1,27 \text{ г/см}^3$ для древесины бука, $1,02 - 1,20 \text{ г/см}^3$ для тополя, $1,12 - 1,18 \text{ г/см}^3$ для березы, $1,02 - 1,06 \text{ г/см}^3$ для эвкалипта. В работах [21, 22] принят аналогичный подход, соответственно плотности составили следующие значения: ель восточная – $1,04 \text{ г/см}^3$, пихта Дугласа – $1,25 \text{ г/см}^3$, ольха – $1,14 \text{ г/см}^3$, тополь – $0,98 \text{ г/см}^3$, сосна – $1,29 \text{ г/см}^3$, бук – $1,18 \text{ г/см}^3$, граб – $1,30 \text{ г/см}^3$. Предыдущими исследователями отмечается, что плотность клеточной стенки, измеренная планиметрическим методом ниже, чем при измерении пикнометрическим способом в неполярных жидкостях. Позднее Дж. Квирк [23] с использованием того же планиметрического метода получил значения плотности клеточных стенок, которые были приблизительно равны $1,42 \text{ г/см}^3$. В настоящее время планиметрический метод претерпел значительные изменения и для получения изображения микросреза древесины используется не микроскоп, а упоминавшийся ранее метод рентгенографии [24] или магнитно-резонансной томографии [25]. Следует отметить, что методы рентгенографии и магнитно-резонансной томографии чаще всего применяются для исследования внутреннего строения древесины, определения скрытых пороков, качества соединений (например, клеевых) [26] и т.д.

Еще одним способом определения плотности клеточных стенок древесины является метод ртутной порометрии. В чем-то он имеет сходство с методом пикнометрии, поскольку вытеснение воздуха из пор древесины происходит с помощью ртути, но и имеет отличия, заключающиеся в том, что ртуть нагнетается в образец под очень большим давлением. Первой работой с применением этого метода можно считать труд коллектива авторов [27], которые провели эксперименты на бумаге и волокнах древесной целлюлозы. Несколько позже аналогичные эксперименты были проведены К. Стейтоном и К. Хартом [28] с использованием древесины. При давлении $20,7 \text{ МПа}$ было установлено, что ртуть проникает в поры диаметром всего 60 Нм , а плотность составляет $1,44 - 1,45 \text{ г/см}^3$, что примерно соответствует плотности, определенной в неполярных жидкостях и газовой пикнометрией в среде гелия. Метод ртутной порометрии достаточно широко используется и в настоящее время.

В последние десятилетия стало особо популярным сравнение плотностей клеточных стенок, полученных различными методами. Сюда можно отнести работы немецких авторов [29, 30] и других [31]. Чаще всего в основу берут метод газовой пикнометрии и ртутной порометрии. Вероятно, это вызвано тем, что при использовании этих методов не происходит смачивания древесины, ее разбухания и изменения структуры. Тем не менее, из всех методов в настоящее время наибольшее распространение имеет метод газовой пикнометрии в среде гелия [32]. В пользу этого метода следует отнести кроме вышеупомянутых ценностей и то, что исследованные образцы можно использовать для дальнейших экспериментов, чего не скажешь об образцах, содержащих ртуть, соли и другие вещества, которые изменяют свойства древесины.

В странах Евросоюза, а в частности Германии, метод газовой пикнометрии имеет значение государственного стандарта DIN 66137-2 [33]. Данный стандарт введен в 2004 году и регламентирует определение плотности материалов методом газовой пикнометрии в среде гелия. В международных масштабах упоминание газовой пикнометрии с использованием гелия датируется 2007 годом в стандарте ISO 21687:2007 [34], относящимся к химической промышленности. В России этот стандарт был принят лишь в 2014 году [35] тоже применительно к химической промышленности. Непосредственно сам метод газовой пикнометрии был принят в качестве международного стандарта в 2014 году [36], а в России в 2017 году [37]. Применительно к определению плотности древесины в России существует ГОСТ 16483.1-84 [38], в котором перечислены виды плотности древесины и методы их определения. В этом стандарте отсутствует понятие истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины и методов ее определения, как нет и отдельного стандарта, который бы охватывал эту область. Накопленные знания позволили бы внести термин «истинная плотность (плотность клеточных стенок) древесины» как один из видов плотности древесины в положения стандарта с описанием основных методов ее определения. Тем более прямых методов определения «истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины», как было описано выше, существует всего три: метод суспензий, метод ртутной порометрии и метод пикнометрии (с использованием воды или гелия).

$$P_{atm} = \frac{P_1(V_c - \Delta V_2)}{V_c} \quad (4)$$

Приравнивая правые части уравнений (3), (4), и, решая относительно искомого объема тела V_t , получим уравнение для расчета объема исследуемого тела 7:

$$V_t = V_c \left(1 - \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2}\right) \quad (5)$$

Используя известную величину объема сосуда V_c и измеренные величины ΔV_1 и ΔV_2 можно рассчитать объем исследуемого тела 7, в свою очередь плотность определится по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V_c \left(1 - \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2}\right)} \quad (6)$$

При работе пневматической системы в режиме избыточного давления измерение объема и определение плотности пористых тел осуществляется следующим образом. Взвешивают образец 7, определяя его массу m . Для измерения объема исследуемого образца V_t его помещают в сосуд для проб 1, при этом вентили 2 и 3 открыты, а в сосудах 1 и 4 установлено атмосферное давление P_{atm} . После этого включают насос 6, который в сосудах 1 и 4 создает избыточное давление величиной P_2 , и закрывают перепускной вентиль 3. После закрытия вентиля 2 открывают вентиль 3, в результате чего происходит перепуск воздуха из измерительного сосуда 4 в атмосферу и выравнивание давления. В это время расходомером 5 осуществляют измерение и фиксацию объема ΔV_2 воздуха, перемещающегося из измерительного сосуда 4 в атмосферу. В дальнейшем при открытом вентиле 3 открывают вентиль 2 и с использованием расходомера 5 осуществляют измерение и фиксацию объема ΔV_1 воздуха, перемещающегося из сосуда для проб 1 в атмосферу через измерительный сосуд 4. С учетом постоянства температуры системы, ее состояние в сосудах 1 и 4 при атмосферном давлении P_{atm} и после создания избыточного давления можно отразить уравнениями, которые подчиняются закону Бойля-Мариотта:

$$P_{atm}(V_c - V_t) = P_2(V_c - V_t + \Delta V_1), \quad (7)$$

$$P_{atm}V_c = P_2(V_c + \Delta V_2), \quad (8)$$

где P_{atm} – величина атмосферного давления,

P_2 – величина избыточного давления в сосудах,

V_c – объем каждого сосуда,

V_t – искомый объем тела,

ΔV_1 – объем воздуха, перемещенный из атмосферы в сосуд для проб,

ΔV_2 – объем воздуха, перемещенный из атмосферы в измерительный сосуд.

Выражая P_{atm} из (7) и (8), получим:

$$P_{atm} = \frac{P_2(V_c - V_t + \Delta V_1)}{(V_c - V_t)}, \quad (9)$$

$$P_{atm} = \frac{P_2(V_c + \Delta V_2)}{V_c} \quad (10)$$

Приравнивая правые части уравнений (9), (10), и, решая относительно искомого объема тела V_t , получим уравнение для расчета объема исследуемого тела 7:

$$V_t = V_c \left(1 - \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2}\right) \quad (11)$$

Используя известную величину объема сосуда V_c и измеренные величины ΔV_1 и ΔV_2 можно рассчитать объем исследуемого тела 7, в свою очередь плотность определится по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V_c \left(1 - \frac{\Delta V_1}{\Delta V_2}\right)} \quad (12)$$

По сравнению с пикнометрическим методом с использованием гелия предлагаемый способ позволяет определять истинную плотность (плотность клеточных стенок) древесины в среде атмосферного воздуха без использования гелия. О точности измерений можно судить, сравнивая

Экспресс-метод для определения истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины

У метода газовой пикнометрии с использованием гелия при всех его достоинствах, описанных выше, есть и недостатки. Сюда можно отнести необходимость гелия как такового и достаточно трудоемкую процедуру измерения, которая осуществляется только при функционировании измерительной системы в режиме избыточного давления. С перспективой разработки экспресс-метода оценки плотности клеточных стенок древесины целесообразнее использовать атмосферный воздух для исключения манипуляций с гелием. Принимая во внимание вышеуказанные факты, на базе кафедры деревообрабатывающих производств Поволжского государственного технологического университета была изготовлена экспериментальная установка, принципиальная схема которой изображена на рис. 1, а коллективом авторов подана заявка на изобретение на способ измерения объема и определения плотности пористых материалов.

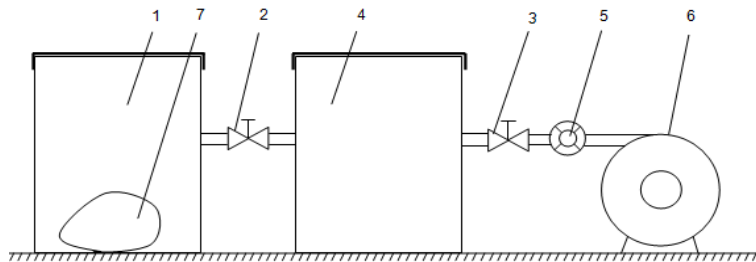


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки: 1 – сосуд для проб, 2,3 – вентили, 4 – измерительный сосуд, 5 – расходомер, 6 – насос, 7 – исследуемый образец

Согласно предложенному способу измерение объема и определение плотности пористых тел, например древесины, может осуществляться при работе пневматической системы в режиме разрежения и режиме избыточного давления.

При работе пневматической системы в режиме разрежения измерение объема и определение плотности пористых тел осуществляется следующим образом. Взвешивают образец 7, определяя его массу m . Для измерения объема исследуемого образца V_t его помещают в сосуд для проб 1, при этом вентили 2 и 3 открыты, а в сосудах 1 и 4 установлено атмосферное давление P_{atm} . После этого включают насос 6, который в сосудах 1 и 4 создает разрежение величиной P_1 , и закрывают перепускной вентиль 3. После закрытия вентилей 2 и 3 открывают вентиль 3, в результате чего происходит перепуск воздуха из атмосферы в измерительный сосуд 4 и выравнивание давления с атмосферным. В это время расходомером 5 осуществляют измерение и фиксацию объема ΔV_2 воздуха, перемещающегося из атмосферы в измерительный сосуд 4. В дальнейшем при открытом вентиле 3 открывают вентиль 2 и с использованием расходомера 5 осуществляют измерение и фиксацию объема ΔV_1 воздуха, перемещающегося из атмосферы в сосуд для проб 1 через измерительный сосуд 4. С учетом постоянства температуры системы, ее состояние в сосудах 1 и 4 при атмосферном давлении P_{atm} и после удаления части воздуха можно отразить уравнениями, которые починяются закону Бойля-Мариотта:

$$P_{atm}(V_c - V_t) = P_1(V_c - V_t - \Delta V_1), \quad (1)$$

$$P_{atm}V_c = P_1(V_c - \Delta V_2), \quad (2)$$

где P_{atm} – величина атмосферного давления,

P_1 – величина разрежения в сосудах после удаления воздуха,

V_c – объем каждого сосуда,

V_t – искомый объем тела,

ΔV_1 – объем воздуха, удаленный из сосуда для проб,

ΔV_2 – объем воздуха, удаленный из измерительного сосуда.

Выражая P_{atm} из (1) и (2), получим:

$$P_{atm} = \frac{P_1(V_c - V_t - \Delta V_1)}{(V_c - V_t)}, \quad (3)$$

результаты, полученные при функционировании измерительной системы в режиме разрежения и в режиме избыточного давления. Теоретическая основа предлагаемого метода также имеет существенные отличия от пикнометрического метода и не противоречит основным законам физики.

Заключение

Приведенный обзор исследований в области определения истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины позволяет сделать следующие основные выводы.

1. Существуют три прямых метода определения истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины: метод суспензий, метод ртутной порометрии и метод пикнометрии, и один косвенный – оптический (планиметрический).

2. Наиболее простым является метод пикнометрии в различных средах (жидкостях и газах).

3. На величину плотности влияет среда, которая применяется для измерений. Наивысшая величина плотности соответствует измеренной в воде и составляет в среднем $1,53 \text{ г/см}^3$, наиболее истинной – измеренной в среде гелия – $1,46 \text{ г/см}^3$.

4. До настоящего времени в положениях стандарта, определяющего виды плотностей древесины и методы их определения, отсутствуют термин «истинная плотность (плотность клеточных стенок) древесины» и методы ее определения, хотя материалов, накопленных в этой области за более чем вековую историю, для этого достаточно.

5. Метод газовой пикнометрии с использованием гелия имеет свои достоинства и недостатки, с учетом которых ведутся разработки по созданию экспресс-метода для определения истинной плотности (плотности клеточных стенок) древесины в среде атмосферного воздуха.

Литература

1. Полубояринов О.И. Плотность древесины. М.: Лесная промышленность, 1976. 160 с.
2. Hofmeister W. Überspannung, ansflussmenge und ausflussgeschwindigkeit von säften lebender pflanzen // In Flora. 1862. № 45(7). P. 105.
3. Sachs J. Ueber die porosität des holzes // Botanisches Institut Würzburg. 1879. № 2. P. 291 -332.
4. Hartig R. Ueber die vertheilung der organischen substanz, des wassers und lufttraumes in den bäumen, und über die ursache der wasserbewegung in transpirenden pflanzen // Untersuch. forstbot. inst. 1882. № 2. 112 p.
5. Dunlap F. Density of wood substance and porosity of wood // Journal of agricultural research. 1914. № II(6). P. 423-428.
6. Richter E. Über das spez gewicht von holz und zellstoff // Wochenblatt für papierfabrikation. 1915. № 46. P. 1529-1533.
7. Davidson G.F. The specific volume of cotton cellulose // Journal of the Textile Institute Transactions. 1927. № 18. P. 175-186.
8. Stamm A.J. Density of wood substance, adsorption by wood, and permeability of wood // Journal of Physical Chemistry. 1928. № XXXIII. P. 398-414.
9. Cude H.E., Hulett G.A. Some properties of charcoals // Journal of the American Chemical Society. 1920. № 42(3). P. 391-401.
10. Harkins W.D., Ewing D.T. A high pressure due to adsorption, and the density and volume relations of charcoal // Journal of the American Chemical Society. 1921. № 43(8). P. 1787-1802.
11. Lowry H.H. The relation between the hydrogen content of certain charcoals and some other properties // Journal of the American Chemical Society. 1924. № 46. P. 824-846.
12. Stamm A.J., Seborg R.M. Adsorption compression on cellulose and wood // Journal of Physical Chemistry. 1934. № 39(1). P. 133-142.
13. Stamm A.J. Calculations of the void volume in wood // Industrial & engineering chemistry. 1938. № 30. 1280-1285.
14. Raczkowski J., Stempień C. Zur beziehung zwischen der rohdichte und der reindichte von holz // Holz als roh-und werkstoff. 1967. № 25. P. 380-383
15. Christensen G. N., Hergt H.F. The apparent density of wood in non-swelling liquids // Holzforschung. 1968. № 22(6). P. 165-170.
16. Tsoumis G., Passialis C. Effect of growth rate and abnormal growth on wood substance and cell wall density // Wood science and technology. 1977. № 11. P. 33-38.

17. Лакатош Б.К. О применении радиоактивных изотопов в деревообработке // *Деревообрабатывающая промышленность*. 1957. № 5. С. 9-10.
18. Берсенев А.П., Фокина А.Г. Опыт использования радиоактивных изотопов для исследования древесины // *Деревообрабатывающая промышленность*. 1958. № 8. С. 11-13.
19. Polge H. Fifteen years of wood radiation densitometry // *Wood Science and Technology*. 1978. № 12(3). P. 187-196.
20. Jayme G., Krause T. Über die packungsdichte der zellwände in laubhölzern // *Holz roh-werkst*. 1963. Bd. 21. P. 14–19.
21. Yiannos P.N. The apparent cell-wall density of wood and pulp fibers // *Tappi*. 1964. № 47. P. 468-471.
22. Grzeczynski T., Rybarczyk W. Investigations on the relation between cell-wall density and wood density // *Prace instytutu technologii drewna*. 1972. № 19(1/2). P. 165-183.
23. Quirk J.T. Cell-wall density of Douglas Fir by two optometric methods // *Wood fiber science*. 1984. № 16. P. 224–236.
24. Decoux V., Varcin E., LEBAN J.-M. Relationships between the intra-ring wood density assessed by X-ray densitometry and optical anatomical measurements in conifers. Consequences for the cell wall apparent density determination // *Annals of forest science*. 2004. № 61. P. 251-262. Doi: 10.1051/forest:2004018.
25. Тамби А.А., Теппоев А.В., Шимкевич Ю.А., Гальсман И.Е. Методика применения магнитно-резонансной томографии для оценки внутреннего строения и влажности круглых лесоматериалов // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2013. № 203. С. 100-107.
26. Физические методы испытаний древесины / А.Н. Чубинский [и др.]. СПб.: СПбГЛТУ, 2015. 125 с.
27. Mcknight T.S., Marchessault R.H., Mason S.G. The distribution of pore sizes in wood-pulp fibres and paper // *Pulp and paper magazine of Canada*. 1958. № 59(2). P. 81 -88.
28. Stayton C.L., Hart C.A. Determining pore size distribution in softwoods with a mercury porosimeter // *Forest products journal*. 1965. № 15(10). P. 435 -440.
29. Pfriem A., Zauer M., Wagenführ A. Alteration of the pore structure of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and maple (*Acer pseudoplatanus* L.) due to thermal treatment as determined by helium pycnometry and mercury intrusion porosimetry // *Holzforschung*. 2009. № 63. P. 94–98. Doi 10.1515/HF.2009.027.
30. Plötze M., Niemz P. Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry // *European journal of wood and wood products*. 2010. № 69. P. 649-657. Doi 10.1007/s00107-010-0504-0.
31. Jiang Y., Lawrence M., Ansell M. P., Hussain A. Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv // *Royal society open science*. 2018. № 5(4). 171945. Doi 10.1098/rsos.
32. Zauer M., Pfriem A., Wagenführ A. Toward improved understanding of the cell-wall density and porosity of wood determined by gas pycnometry // *Wood science and technology*. 2013. № 47. P. 1197-1211. Doi 10.1007/s00226-013-0568-1.
33. DIN 66137. Bestimmung der dichte fester stoffe: teil 2: Gaspyknometrie (2004) // *Deutsche norm. Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN*.
34. ISO 21687:2007. Carbonaceous materials used in the production of aluminium. Determination of density by gas pyknometry (volumetric) using helium as the analysis gas. Solid materials (2007).
35. ГОСТ Р ИСО 21687-2014. Материалы углеродные для производства алюминия. Твердые материалы. Определение действительной плотности методом газовой пикнометрии (объемный анализ) с применением гелия в качестве газа для анализа (2014) // *Национальный стандарт Российской Федерации*. Москва: Стандартинформ.
36. ГОСТ Р 57844-2017. Композиты. Определение плотности методом замещения – кажущаяся плотность, определенная газовой пикнометрией (2018) // *Национальный стандарт Российской Федерации*. Москва: Стандартинформ.
37. ГОСТ 16483.1-84. Древесина. Метод определения плотности (1984) // *Государственный стандарт Союза ССР*. Москва: Издательство стандартов.

©Гайнуллин Рен. Х. – канд. техн. наук, доцент кафедры деревообрабатывающих производств ФГБОУ ВО «Поволжский государственный технологический университет» (ФГБОУ ВО «ПГТУ»), e-mail: gainullinrh@yandex.ru; Цветкова Е.М. – старший преподаватель кафедры стандартизации, сертификации и товароведения ФГБОУ ВО «ПГТУ», e-mail: Ekaterinadudina@mail.ru; Гайнуллин Рин. Х. – канд. техн. наук, доцент кафедры деревообрабатывающих производств ФГБОУ ВО «ПГТУ», e-mail: rishat_000@mail.ru

UDC 630. 531.754

THE STUDY OF THE REAL SPECIFIC GRAVITY OF WOOD

Ren.Kh. Gajnullin, E.M. Tsvetkova, Rish.Kh. Gajnullin

The article gives a historical overview on the studies referring to the wood substance density determination methods. It has been found out that the basic methods to determine real specific gravity (cell wall density) include a suspension method, mercury porosimetry method, pycnometry method, and optical (planimetric) method. A pycnometry method is considered to be the most common and investigated of all the methods mentioned above. It allows to perform measurements in different types of environment. Also, it has been found out that depending on the time and the researcher, the real specific gravity determined in water is approximately 1.53 g/cm^3 while in helium it is 1.46 g/cm^3 . After a critical analysis of the pycnometry method, an alternative theory-based express-method has been suggested. This method can be used to determine the real specific gravity (cell wall density) of wood in the atmospheric environment. The standard which regulates wood density types and methods of their determination does not contain the term «real specific gravity (wood substance density, wood cell density)» and methods used to determine it.

Key words: wood, true density, cell wall density, density determination methods.

References

1. Poluboiarinov O.I. [Wood density]. M.: Lesnaya promyshlennost' [M.: Forest industry]. 1976. 160 p. (InRuss).
2. Hofmeister W. Überspannung, anschlussmenge und ausflussgeschwindigkeit von säften lebender pflanzen // In Flora. 1862. № 45(7). P. 105.
3. Sachs J. Ueber die porosität des holzes // Botanisches Institut Würzburg. 1879. № 2. P. 291-332.
4. Hartig R. Ueber die vertheilung der organischen substanz, des wassers und lufttraumes in den bäumen, und über die ursache der wasserbewegung in transpirirenden pflanzen // Untersuch. forstbot. inst. 1882. № 2. 112 p.
5. Dunlap F. Density of wood substance and porosity of wood // Journal of agricultural research. 1914. № II(6). P. 423-428.
6. Richter E. Über das spez gewicht von holz und zellstoff // Wochenblatt für papierfabrikation. 1915. № 46. P. 1529-1533.
7. Davidson G.F. The specific volume of cotton cellulose // Journal of the Textile Institute Transactions. 1927. № 18. P. 175-186.
8. Stamm A.J. Density of wood substance, adsorption by wood, and permeability of wood // Journal of Physical Chemistry. 1928. № XXXIII. P. 398-414.
9. Cude H.E., Hulett G.A. Some properties of charcoals // Journal of the American Chemical Society. 1920. № 42(3). P. 391-401.
10. Harkins W.D., Ewing D.T. A high pressure due to adsorption, and the density and volume relations of charcoal // Journal of the American Chemical Society. 1921. № 43(8). P. 1787-1802.
11. Lowry H.H. The relation between the hydrogen content of certain charcoals and some other properties // Journal of the American Chemical Society. 1924. № 46. P. 824-846.
12. Stamm A.J., Seborg R.M. Adsorption compression on cellulose and wood // Journal of Physical Chemistry. 1934. № 39(1). P. 133-142.
13. Stamm A.J. Calculations of the void volume in wood // Industrial & engineering chemistry. 1938. № 30. 1280-1285.
14. Raczkowski J., Stempień C. Zur beziehung zwischen der rohdichte und der reindichte von holz // Holz als roh-und werkstoff. 1967. № 25. P. 380-383
15. Christensen G. N., Hergt H.F. The apparent density of wood in non-swelling liquids // Holzforschung. 1968. № 22(6). P. 165-170.
16. Tsoumis G., Passialis C. Effect of growth rate and abnormal growth on wood substance and cell wall density // Wood science and technology. 1977. № 11. P. 33-38.
17. Lakatosh B.K. [On the use of radioactive isotopes in woodworking] // Derevoobrabatывayushchaya promyshlennost' [Woodworking industry]. 1957. № 5. P. 9-10. (InRuss).

18. Bersenev A.P., Fokina A.G. The experience of using radioactive isotopes for wood research // *Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost'* [Woodworking industry]. 1958. № 8. P. 11 -13. (InRuss).
19. Polge H. Fifteen years of wood radiation densitometry // *Wood Science and Technology*. 1978. № 12(3). P. 187-196.
20. Jayme G., Krause T. Uber die packungsdichte der zellwände in laubhölzern // *Holz roh-werkst*. 1963. Bd. 21. P. 14–19.
21. Yiannos P.N. The apparent cell -wall density of wood and pulp fibers // *Tappi*. 1964. № 47. P. 468-471.
22. Grzeczynski T., Rybarczyk W. Investigations on the relation between cell-wall density and wood density // *Prace instytutu technologii drewna*. 1972. № 19(1/2). P. 165-183.
23. Quirk J.T. Cell-wall density of Douglas Fir by two optometric methods // *Wood fiber science*. 1984. № 16. P. 224–236.
24. Decoux V., Varcin E., LEBAN J.-M. Relationships between the intra-ring wood density assessed by X-ray densitometry and optical anatomical measurements in conifers. Consequences for the cell wall apparent density determination // *Annals of forest science*. 2004. № 61. P. 251 -262. Doi: 10.1051/forest:2004018.
25. Tambi A.A., Teppoev A.V., Shimkevich U.A., Gal'sman I.E. [The method of using magnetic resonance imaging to assess the internal structure and humidity of round timber] // *Izvestiya Sankt-Peterburgskoj lesotekhnicheskoy akademii* [Proceedings of the St. Petersburg Forestry Academy]. 2013. № 203. P. 100-107. (InRuss).
26. Physical wood test methods / A.N. Chubinskij [i dr.]. SPb.: SPbGLTU [SPb.: St. Petersburg State Forestry University] , 2015. 125 p. (InRuss).
27. Mcknight T.S., Marchessault R.H., Mason S.G. The distribution of pore sizes in wood-pulp fibres and paper // *Pulp and paper magazine of Canada*. 1958. № 59(2). P. 81 -88.
28. Stayton C.L., Hart C.A. Determining pore size distribution in softwoods with a mercury porosimeter // *Forest products journal*. 1965. № 15(10). P. 435 -440.
29. Pfriem A., Zauer M., Wagenführ A. Alteration of the pore structure of spruce (*Picea abies* (L.) Karst.) and maple (*Acer pseudoplatanus* L.) due to thermal treatment as determined by helium pycnometry and mercury intrusion porosimetry // *Holzforschung*. 2009. № 63. P. 94–98. Doi 10.1515/HF.2009.027.
30. Plötze M., Niemz P. Porosity and pore size distribution of different wood types as determined by mercury intrusion porosimetry // *European journal of wood and wood products*. 2010. № 69. P. 649-657. Doi 10.1007/s00107-010-0504-0.
31. Jiang Y., Lawrence M., Ansell M. P., Hussain A. Cell wall microstructure, pore size distribution and absolute density of hemp shiv // *Royal society open science*. 2018. № 5(4). 171945. Doi 10.1098/rsos.
32. Zauer M., Pfriem A., Wagenführ A. Toward improved understanding of the cell-wall density and porosity of wood determined by gas pycnometry // *Wood science and technology*. 2013. № 47. P. 1197-1211. Doi 10.1007/s00226-013-0568-1.
33. DIN 66137. Bestimmung der dichte fester stoffe: teil 2: Gaspyknometrie (2004) // Deutsche norm. Normenausschuss Bauwesen (NABau) im DIN.
34. ISO 21687:2007. Carbonaceous materials used in the production of aluminium. Determination of density by gas pyknometry (volumetric) using helium as the analysis gas. Solid materials (2007).
35. GOST R ISO 21687-2014. Materialy uglerodnye dlya proizvodstva alyuminiya. Tverдые materialy. Opredelenie dejstvitel'noj plotnosti metodom gazovoj piknometrii (ob"emnyj analiz) s primeneniem geliya v kachestve gaza dlya analiza (2014) // Nacional'nyj standart Rossijskoj Federacii. Moskva: Standartinform. (InRuss).
36. GOST R 57844-2017. Kompozity. Opredelenie plotnosti metodom zameshcheniya – kazhushchayasya plotnost', opredelennaya gazovoj piknometriej (2018) // Nacional'nyj standart Rossijskoj Federacii. Moskva: Standartinform. (InRuss).
37. GOST 16483.1-84. Drevesina. Metod opredeleniya plotnosti (1984) // Gosudarstvennyj standart Soyuz SSR. Moskva: Izdatel'stvo standartov. (InRuss).

© **Gajnullin Ren.Kh.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Woodworking, Volga State Technological University (VSTU), e-mail: gainyllinrh@yandex.ru; **Tsvetkova E.M.** – Senior Lecturer of the Department of Standardization, Certification and Merchandising VSTU, e-mail: Ekaterinadudina@mail.ru; **Gajnullin Rish.Kh.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Woodworking, (VSTU), e-mail: rishat_000@mail.ru.

Физико-механические процессы в деревообработке

УДК 721.05

МЕТОДИКА РАСЧЕТА СКОРОСТИ ВАКУУМНО - КОНДУКТИВНОЙ СУШКИ ЭКОЛОГИЧНЫХ ДРЕВЕСНО- СТРУЖЕЧНЫХ ПАНЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПВС

Л.В. Лямина, Н.Р. Галяветдинов, Ш.Р. Мухаметзянов, В.А. Мосина

Рынок древесностружечных материалов растет с каждым годом все больше и не только из-за возможности переработать большое количество отходов деревообрабатывающих предприятий в ценную продукцию. В мебельной индустрии это обусловлено рядом преимуществ данного материала перед массивной древесиной в доступной ценовой категории. Однако используемые в настоящее время при производстве ДСтП смолы обладают нежелательной для человека эмиссией формальдегида. В этой связи в статье представлены результаты исследования процессов, протекающих при вакуумно-кондуктивной сушке разрабатываемого экологичного древесно-стружечного материала на основе поливинилового спирта. По результатам экспериментальных исследований разработана математическая модель процесса вакуумно-кондуктивной сушки ДСтП на основе ПВС с использованием В-плана второго порядка с полными факторными планами, которые позволяют определить начальные данные для инженерного метода расчета вакуумной установки.

Ключевые слова: биоразлагаемые плиты, ДСтП, вакуумно-кондуктивная сушка.

Введение

Процесс сушки является одним из самых важных и энергоемких операций деревообрабатывающей промышленности. Получение высококачественной сушки древесных материалов и в то же время сокращение ее по времени активно изучают уже достаточное количество времени исследователи и за рубежом, и наши соотечественники. Наряду с активным внедрением производства древесных композиционных материалов, которые сочетают в себе лучшие качества древесины и полимеров стоит вопрос о наиболее качественной и энергетически экономичной операции сушки древесных композитов. Если рассматривать ряд существующих способов сушки древесины, то у каждой можно выделить как положительные, так и отрицательные моменты. Известно множество исследований, направленных на изучение процессов сушки как измельченной древесины, так и древесностружечной плиты вместе со связующей смолой.

Так, в работе [1] было исследовано влияние температуры сушки древесных частиц на качественные свойства древесностружечного композита. На основании результатов, полученных в этом исследовании, повышение температуры сушки частиц отрицательно сказалось на механических свойствах, шероховатости поверхности и смачиваемости древесностружечных плит. Результаты показали, что древесно-стружечные плиты, изготовленные из частиц, высушенных при 180 °С, не соответствуют требуемым уровням прочности для производства мебели в соответствии со стандартом EN 312 (2010). Однако при этом повышение температуры сушки оказало положительное влияние на снижение набухания.

Walter L. и др. [2] провели исследование по оценке влияния высокотемпературной сушки на химические и механические свойства древесных частиц и корреляции изменения качества частиц со свойствами древесностружечной плиты. Было обнаружено, что высокотемпературная сушка стружки оказывает существенное влияние на внутреннюю связь (IV) полученных панелей. Самые высокие значения IV наблюдались на досках, полученных из стружки, высушенной при 150 °С. Плиты, изготовленные из стружки, высушенной при 20 °С и 350 °С, демонстрировали стабильно более низкие значения.

Работа [3] посвящена анализу низкотемпературной сушки измельченной древесины. Исследуется период сушки с постоянной и пониженной скоростью для получения энергоэффективного процесса

сушки. В ходе исследования, параметры сушки, такие как температура воздуха, скорость воздуха, высота слоя и тип древесины, изучаются с учетом скорости сушки, конечного содержания влаги в материале и падения давления в слое. Измерения показали, что зона сушки (где происходит фактическая сушка) проходит неравномерно через слой.

Авторами [4] были проведены исследования сушки измельченной древесины в вибрирующем кипящем слое. В ходе работы были получены эмпирические данные, касающиеся скоростей псевдооживления, перепадов давления и кинетики сушки, показаны преимущества использования вибрации в сушильной камере по сравнению с обычным кипящим слоем. Результаты исследований ученых показали, что можно высушить опилки с влажностью более 200% в вибрирующем слое, сохраняя высокую степень однородности слоя и высокое качество псевдооживленного состояния.

Как можно видеть, исследования процессов сушки при производстве древесно-стружечных плит носят разноплановый характер [5, 6, 7]. При этом основным направлением исследований остаются конвективные и кондуктивные технологии. Поскольку такие известные технологии, использующиеся в смежных отраслях промышленности, как ТВЧ, СВЧ, тепловое излучение в деревообработке до сих пор остаются в разряде перспективных вследствие высокой стоимости сушки.

Особенно проблематичными в стадии сушки являются панели большого сечения из измельченной древесины, так как механизм переноса вещества внутри твердой фазы сложен: часть влаги испаряется внутри материала и перемещение ее к поверхности происходит в виде жидкости и пара одновременно за счет действия различных сил. Для жидкой фазы это капиллярные, осмотические, гравитационные, термокапиллярные и другие силы, а для паровой фазы – молярный перенос, молекулярная диффузия, бародиффузия, термодиффузия. Удельный вес потоков фаз и действующих сил зависит от большого числа факторов, включающих в себя как внутренние связанные со структурой высушиваемого тела, так и внешние – параметры процесса и свойства сушильного агента. Кроме того, соотношение потоков и сил меняется с протеканием процесса. Все это создает сложную картину переноса, не поддающуюся аналитическому расчету, основанному на количественном анализе составляющих ее процессов переноса влаги.

Получить высокое качество сушки древесных материалов, а также минимизировать затрачиваемые энергоресурсы позволяет техника сушки в среде пониженного давления. При этом контактный способ хоть и является трудоёмким процессом, но остается наиболее технически и технологически простым методом подвода тепловой энергии в вакууме, поэтому до сих пор пользуется большей популярностью. В связи с вышеперечисленными особенностями решение задачи по получению качественно высушенного древесно-полимерного композита на основе поливинилового спирта носит актуальный характер. В частности, необходима разработка инженерной методики расчета, позволяющая эффективно определять скорость вакуумной сушки древесно-стружечных плит на основе ПВС от различных факторов.

Методы и материалы

Для проведения исследований была использована предварительно высушенная измельченная древесина в виде опилок. В качестве связующего выступал поливиниловый спирт (ПВС). На первом этапе путем смешения указанных компонентов в различных пропорциях (табл.1) и последующей сушки в прессе при температуре 90 °С были получены контрольные образцы композиционного материала, подвергнутые прочностным испытаниям с целью выявления оптимального соотношения компонентов в смеси. При этом содержание воды при смешении компонентов равнялось количеству ПВС по массе.

Таблица 1 – Состав образцов композита на первом этапе исследований

Компонент	Образец №1	Образец №2	Образец №3	Образец №4	Образец №5	Образец № 6
ПВС	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %
опилки	90 %	80 %	70 %	60 %	50 %	40 %

На втором этапе были проведены исследования по определению скорости сушки при прессовании

(рис. 1) на предварительно нагретые до заданного значения плиты. После чего камера герметизировалась и осуществлялась сушка по указанному режиму. С целью предотвращения интенсивного удаления влаги с торцевых частей образцов применена конструкция, состоящая из поролона и герметика, которая облегает образец по периметру (рис. 2).



Рис. 1. Вакуумный экспериментальный пресс

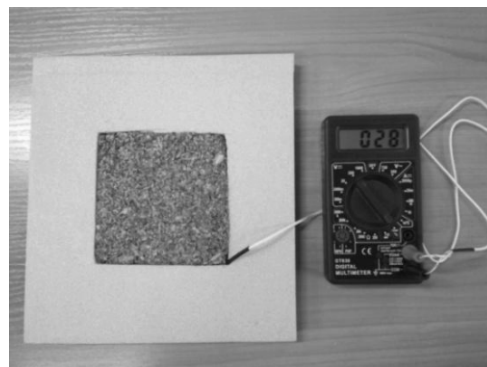


Рис. 2. Подготовка образца к исследованиям

Сушка композитного состава проходила в течении заданного времени в интервале 5-10 мин. После чего определялась скорость сушки в течении этого времени по формуле [8]:

$$N = \frac{m_1 - m_2}{\tau},$$

где m_1 и m_2 – соответственно первоначальная масса композитного состава и масса образца после сушки, кг; τ - время проведения эксперимента, мин.

Таблица 2 – Переменные факторы и уровни их варьирования

Наименование фактора	Обозначение		Интервал варьирования фактора	Уровень варьирования фактора		
	Натуральное	Нормализованное		Нижний (-1)	Основной (0)	Верхний (+1)
Базисная плотность древесностружечного композита, кг/м ³	ρ	X_1	100	600	700	800
Толщина плиты, мм	S	X_2	15	16	32	48
Температура материала, °C	T	X_4	10	90	100	110
Остаточное давление на стадии вакуумирования, кПа	$P_{ост}$	X_5	15	20	35	50
Удаление свободной влаги						
Средняя влажность древесной плиты, %	W	X_3	15	40	55	70
Удаление связанной влаги						
Средняя влажность древесной плиты, %	W	X_3	10	10	20	30

Для повышения точности математического описания зависимость скорости сушки от различных факторов целесообразно рассматривать в двух интервалах: выше и ниже предела насыщения клеточных

стенок влагой, поскольку предложенный материал [9] состоит двух видов тел: полимер-коллоидного (ПВС) и коллоидного капиллярно-пористого (древесина). При этом, если ПВС характеризуется на протяжении всего процесса падающей скоростью сушки, то измельченная древесина имеет два ярко выраженных периода: период постоянной скорости удаления влаги и период падающей скорости. В этой связи деление процесса на два периода относительно свойств древесного наполнителя видится логичным и эффективным решением.

После завершения экспериментов и заполнения матрицы планирования для В-плана второго порядка с полными факторными планами были получены уравнения регрессии для скорости сушки древесно-стружечных плит.

Результаты

Результаты испытания образцов древесно-стружечных плит толщиной 16 мм на основе поливинилового спирта, полученных по рецептуре, представленной в табл. 1., на прочность при изгибе и при растяжении перпендикулярно к пласти плиты, изображены на рисунке 3.

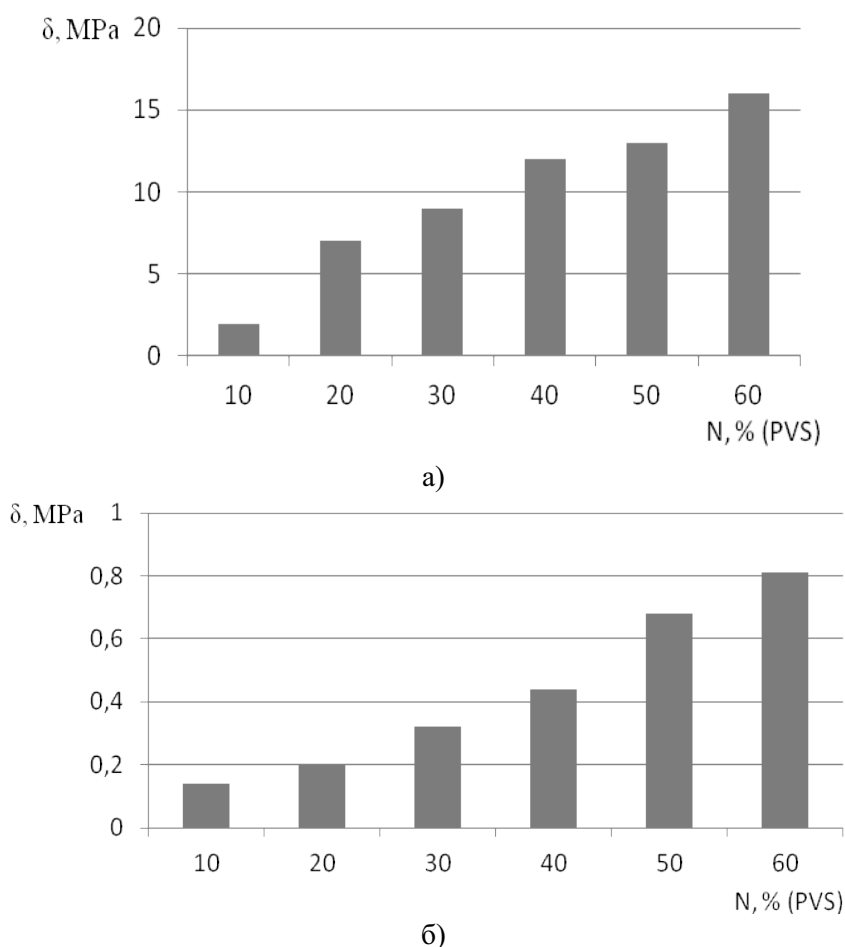


Рис. 3. Физико-механические показатели древесно-стружечных плит в зависимости от содержания поливинилового спирта: а – предел прочности образцов на изгиб; б – предел прочности на растяжение перпендикулярно к пласти плиты

Из анализа диаграмм, представленных на рисунке 3 видно, что образцы с содержанием ПВС в количестве 40 %, по физико-механическим показателям полностью соответствуют требованиям ГОСТ 10632-2014 "Плиты древесно-стружечные. Технические условия" к плитам типа Р1, для которых при толщине более 13 мм установлены минимальные значения предела прочности на изгиб в диапазоне 5,5 - 10 МПа, предела прочности на растяжение перпендикулярно к пласти 0,14 - 0,24 МПа в зависимости от толщины плиты. В этой связи для дальнейших исследований была принята рецептура ДСтП с 40% содержанием поливинилового спирта (табл. 3).

Таблица 3 – Соотношение количества компонентов

Компонент	Получаемая влажность					
	10%	20%	30%	40%	55%	70%
Опилки в абсолютно сухом состоянии, г	150	150	150	150	150	150
ПВС в абсолютно сухом состоянии, г	100	100	100	100	100	100
Вода, г	15	30	45	60	137	105

В результате обработки экспериментальных данных были получены уравнения регрессии, определяющие скорость сушки ДСтП на основе ПВС при его прессовании:

– для влажности материала выше предела насыщения клеточных стенок:

$$N' = 0,032976 ST - 0,0003245 \rho S + 7,518333 \rho W + 0,001217938 \rho T + 0,01185438 \rho P_{\text{ост}} + 0,00460417 * \\ * SW + 0,0052237 S + P_{\text{ост}} 0,00855292 WT + 0,00993417 T P_{\text{ост}} + 0,0051241687 W P_{\text{ост}} + 0,033109908 \rho - \\ - 0,242219295 S - 7,5982038 T - 0,980525387 P_{\text{ост}} - 1,6500233 W + 280,99131573$$

– для влажности материала ниже предела насыщения клеточных стенок:

$$N'' = 0,0000046302002041 \rho^2 + 0,0010892578125 S^2 - 9,503111 P_{\text{ост}}^2 - 0,082120293 \rho + 0,0465385 W - \\ - 1,63181943 T - 0,373798174707 P_{\text{ост}} + 0,00034089875 \rho S + 0,0005265 \rho W + 0,000525813 \rho T + 3,681667 \rho * \\ * P_{\text{ост}} + 0,0032834 SW + 0,00341113125 ST + 0,00214727 S P_{\text{ост}} + 0,00583594 WT + 0,0032206267 T * \\ * P_{\text{ост}} + 0,00370354 W P_{\text{ост}} + 122,081722713$$

Полученные уравнения регрессии позволяют рассчитать необходимое вакуумное оборудование при разработке оборудования для прессования плит ДСтП на основе ПВС.

Заключение

Используемые в настоящее время при производстве ДСтП смолы обладают нежелательной для человека эмиссией формальдегида. В этой связи было предложено производство данного вида плит на поливиниловом спирте. При этом одним из основных лимитирующих операций данного технологического процесса является сушка в процессе прессования плит. Для решения данной задачи было проведено исследование процесса вакуумно-кондуктивной сушки разрабатываемого экологичного древесно-стружечного материала на основе поливинилового спирта с получением регрессионной модели по В-плану второго порядка. Предложенная методика расчета процесса вакуумно-кондуктивной сушки прессуемого материала позволяет определить исходные данные для расчета вакуумного оборудования.

Работа выполнялась при поддержке гранта Президента Российской Федерации для поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-2246.2020.8).

Литература

1. Bünyamin Sarı, [i dr.] [The Influences of Drying Temperature of Wood Particles on the Quality Properties of Particleboard Composite]// Drying Technology, – 2013 – 31:1, pp. 17-23.
2. Walter L. [i dr.] [The Response of Hardwood Flakes and Flakeboard to High Temperature Drying]// The Journal of Adhesion – 1984 – 16:4, pp.311-338.
3. Peter Bengtsson [Experimental Analysis of Low-Temperature Bed Drying of Wooden Biomass Particles]// Drying Technology 2008 – 26:5, pp. 602-610.
4. Rogelio Moreno, Rolando Rios & Héctor Calbucura [Batch vibrating fluid bed dryer for sawdust particles: experimental results]// Drying Technology, 18:7, pp. 1481-1493.
5. Jonas Berghel [The Gas-to-Particle Heat Transfer and Hydrodynamics in Spouted Bed Drying of Sawdust]// Drying Technology 2005 – 23:5, pp. 1027-1041.
6. Galyavetdinov, N.R., Safin, R.R., Mukhametzyanov, S.R., Khakimzyanov, I.F., Kaynov, P.A. [Recycling energy in technology of vacuum drying] / International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEMA Irbena, Bulgaria. Volume 1, Issue 4, 2015, pp. 731-738.

7. Safin, R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova, A.S., Nazipova, F.V., Kaynov, P.A. [Method of rational use of waste of timber industries] International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEMVolume 1, Issue 4, 2015, pp. 699-706.

8. Galyavetdinov, N.R., Khasanshin, R.R., Safin, R.R., Safin, R.G., Razumov, E.Y. [The usage of wood wastes in the manufacture of composite materials] International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEMVolume 1, Issue 4, 2015, pp 779-786.

9. Khasanshin, R. R., Safin, R. R., Galyavetdinov, N. R. Use of low-grade vegetable raw materials in production of composites by preliminary processing. In Solid State Phenomena 2017, Trans Tech Publications Ltd ,Vol. 265 SSP, pp. 296–302.

© **Лямина Л.В.** – ассистент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: Lilia3234_ard@mail.ru; **Галъветдинов Н.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: pour777@mail.ru; **Мухаметзянов Ш.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail:joker775.87@mail.ru; **Мосина В.А.** – магистрант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: mosina.veronika98@mail.ru

UDC 721.05

TECHNIQUE FOR CALCULATING THE VACUUM-CONDUCTIVE DRYING RATE OF ECOLOGICAL WOOD -CHIEFER PANELS BASED ON PVA

L.V. Lyamina, N.R. Galyavetdinov, Sh.R. Mukhametzyanov, V.A. Mosina

The market for wood-based materials is growing every year more and more and not only because of the ability to process a large amount of waste from woodworking enterprises into valuable products. In the furniture industry, this is due to a number of advantages of this material over solid wood in an affordable price range. However, the resins currently used in the production of particle board have emission of formaldehyde undesirable for humans. In this regard, the article presents the results of a study of the processes occurring during vacuum-conductive drying of the developed environmentally friendly wood-shaving material based on polyvinyl alcohol. Based on the results of experimental studies, a mathematical model of the process of vacuum-conductive drying of EAF based on PVA was developed using a second-order B-plan with full factorial plans, which allow determining the initial data for the engineering method of calculating a vacuum unit.

Key words: biodegradable boards, particle board, vacuum-conductive drying.

References

1. Bünyamin Sari, [i dr.] [The Influences of Drying Temperature of Wood Particles on the Quality Properties of Particleboard Composite]// Drying Technology, – 2013 – 31:1, pp. 17-23.
2. Walter L. [i dr.] [The Response of Hardwood Flakes and Flakeboard to High Temperature Drying]// The Journal of Adhesion – 1984 – 16:4, pp.311-338.
3. Peter Bengtsson [Experimental Analysis of Low-Temperature Bed Drying of Wooden Biomass Particles]// Drying Technology 2008 – 26:5, pp. 602-610.
4. Rogelio Moreno, Rolando Rios & Héctor Calbucura [Batch vibrating fluid bed dryer for sawdust particles: experimental results]// Drying Technology, 18:7, pp. 1481-1493.
5. Jonas Berghel [The Gas-to-Particle Heat Transfer and Hydrodynamics in Spouted Bed Drying of Sawdust]// Drying Technology 2005 – 23:5, pp. 1027-1041.
6. Galyavetdinov, N.R., Safin, R.R., Mukhametzyanov, S.R., Khakimzyanov, I.F., Kaynov, P.A. [Recycling energy in technology of vacuum drying] / International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM Albena, Bulgaria. Volume 1, Issue 4, 2015, pp. 731-738.

7. Safin, R.R., Voronin A.E., Shaikhutdinova, A.S., Nazipova, F.V., Kaynov, P.A. [Method of rational use of waste of timber industries] International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEMVolume 1, Issue 4, 2015, pp. 699-706.

8. Galyavetdinov, N.R., Khasanshin, R.R., Safin, R.R., Safin, R.G., Razumov, E.Y. [The usage of wood wastes in the manufacture of composite materials] International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEMVolume 1, Issue 4, 2015, pp 779-786.

9. Khasanshin, R. R., Safin, R. R., Galyavetdinov, N. R. Use of low-grade vegetable raw materials in production of composites by preliminary processing. In Solid State Phenomena 2017, Trans Tech Publications Ltd ,Vol. 265 SSP, pp. 296–302.

© **Lyamina L.V.** – assistant of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: Lilia3234_ard@mail.ru; **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; **Mukhametzyanov Sh.R.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: joker775.87@mail.ru; **Mosina V.A.** – student of the Department of Architecture and design of wood products, KNRTU, e-mail: mosina.veronika98@mail.ru.

УДК 621.979.073+674.049.2

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ ШТАМПОВОГО ИНСТРУМЕНТА ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ПРЯМОУГОЛЬНЫХ ПРОУШИН И ШИПОВ

О.А. Рублева

Прямоугольные шипы и проушины используются в качестве элементов угловых соединений и также могут быть применены для сращивания по длине. Применение фрезерного или иного режущего инструмента для формирования шипов имеет ряд недостатков: высокая стоимость, затраты на подготовку, образование стружки в процессе резания и другие. Для формирования элементов шиповых соединений в виде одинарных прямоугольных проушин или многократных шипов способом торцового прессования может успешно применяться штамповый инструмент. Преимуществами применения штампового инструмента являются простота и экономичность конструкции, отсутствие отходов в виде стружки и энергозатрат на ее удаление. Экспериментальные образцы пуансонов показали хорошие результаты по стойкости и точности обработки. Точность размеров формируемых проушин соответствует 13 качеству, шероховатость обработанной поверхности – не более $Ra_{max} = 86$ мкм. Качество полученных соединений с прессованными проушинами и шипами соответствует требованиям стандартов к клееным деревянным конструкциям. Требуемая точность изготовления пуансонов – не выше 11 качества. Пуансоны могут быть изготовлены в виде сборной конструкции из металлических пластин из стали Ст3сп.

Ключевые слова: штамповый инструмент, прямоугольный шип, прессование древесины, шиповые соединения.

Введение

Шипы с прямоугольной формой продольного сечения в сочетании с гнездами или проушинами соответствующей формы используются в качестве элементов угловых концевых и срединных соединений для сборки рамок и коробок, угловых ящичных соединений [1–3]. Прямоугольные шипы и проушины могут быть также применены для сращивания по длине в виде соединения «однократный шип – торцовый паз» [3] и в виде соединения на многократные шипы [4, 5] в качестве альтернативы зубчатым шипам. Исследования прочности соединений по длине на прямоугольные шипы подтверждают высокий уровень качества и перспективность применения такого типа соединений [5].

Типовой способ формирования профиля как зубчатых, так и прямоугольных шипов – фрезерование. Для формирования проушин могут быть также применены способы сверления, долбления, пиления. Недостатками процессов обработки резанием являются энергозатраты на удаление стружки из зоны резания; относительно высокая шероховатость обрабатываемых поверхностей;

высокая стоимость инструмента и затраты на его подготовку. Точность изготовления и сборки инструмента оказывает критичное влияние на плотность посадки и прочностные показатели соединения [6]. Перерезание волокон древесины вызывает повышенную впитываемость клея и снижение прочности клеевых соединений. Данные способы имеют ограничения по геометрии формируемых шипов и проушин [2, 4, 7].

Способ формирования элементов шиповых соединений местным торцовым прессованием [9] позволяет устранить указанные недостатки. Профиль шипов формируется при внедрении в торец заготовки, вдоль волокон древесины, пуансона соответствующего профиля. Участки древесины под рабочими торцами выступов пуансона подвергаются скалыванию и местному смятию. В результате формируются отпечатки в виде проушин с высокой точностью размеров и низкой шероховатостью [9].

Среди известных аналогов штампового инструмента для обработки древесины без подрезания волокон наиболее распространены штампы, предназначенные для прессования поперек волокон с целью тиснения рельефов [10, 11]. При необходимости получения рельефов сложной формы рекомендуется ограничивать высоту рабочих выступов пуансона не более 2 мм; углубления должны выбираться под углом от 40 до 60 ° для обеспечения четкости формирования отпечатков и предотвращения перерезания волокон древесины; рабочая температура прессования – 120 °С [10]. Качественные отпечатки простых форм, например, в виде параллельного волокнам древесины V-образного паза, могут быть получены пуансоном клиновидного сечения с рабочим углом наконечника 45 ° с плоскими или вогнутыми рабочими поверхностями при температуре 20 °С [11, 12].

Менее распространены штампы для местного неравномерного прессования древесины вдоль волокон [6]. Известна конструкция пуансона для формирования зубчатых шипов способом торцового прессования древесины с высотой рабочих выступов не более 6,35 мм с уклоном от 5 до 30 град. Рабочая температура прессования – от 121 °С до 204 °С [6]. Вариантом конструкции являются штампы, предназначенные для прессования зубчатых шипов под углом 45 ° к продольному направлению волокон по местам предварительных пропилов. Высота рабочих выступов штампа до 10 мм, рабочая температура 250 – 300 °С [13].

Рассмотренные конструкции штампового инструмента не предназначены для формирования прямоугольных шипов на торцах заготовок с целью сращивания древесины по длине и не могут служить основой для разработки рекомендаций по проектированию соответствующего штампового инструмента.

Целью работы является исследование поведения штампового инструмента в условиях торцового прессования древесины и выработка рекомендаций по проектированию конструкции пуансонов для формирования прямоугольных шипов.

Методы и материалы

Изучение особенностей работы штампового инструмента в условиях прессования прямоугольных одинарных или многократных проушин разных размеров проводили на примере цельных [8] и сборных [14] пуансонов. Программа исследований включала три основных этапа (рис. 1).



Рис. 1. Этапы исследования

Инструмент для 1 и 2 этапа исследований изготовили из сортового проката по ГОСТ 2591-2006 из стали инструментальной легированной 9ХФ, в виде цельнометаллических пуансонов. Инструмент для 3 этапа изготовили из листового проката по ГОСТ 19903-2015 из стали конструкционной углеродистой обыкновенного качества Ст3сп, в виде пуансонов, набранных из комплекта пластин и соединенных с помощью сварки (рис. 2).

Для маркировки пуансонов были приняты обозначения, состоящие из нескольких позиций:

- количество рабочих элементов (равно количеству формируемых проушин);
- толщина рабочих элементов (равна ширине формируемых проушин), мм;
- высота рабочих элементов (максимальная глубина формируемых проушин), мм;
- расстояние между рабочими элементами пуансона (толщина формируемых шипов), мм.

Например, обозначение 10/2,2/10/2,1 расшифровывается следующим образом:

- количество рабочих элементов 10;
- толщина рабочих элементов 2,2 мм;
- высота рабочих элементов 10 мм;
- толщина прокладок (расстояние) между рабочими элементами 2,1 мм.

На 1 этапе исследований использовали цельные пуансоны трех типоразмеров: 1/4/25, 1/12/25, 1/20/25 с предельными отклонениями толщин рабочих частей по полю допуска h10.

На 2 этапе – цельные пуансоны двух типоразмеров: 5/4,2/20/4, 10/2,2/10/2 с предельными отклонениями толщин и шага рабочих частей и по полю допуска h11.

На 3 этапе – сборные пуансоны пяти типоразмеров 10/2,2/10/2,1; 10/2,2/10/2,2; 10/2,2/10/2,3; 9/2,2/10/2,4; 9/2,3/10/2,3 с предельными отклонениями толщин и шага рабочих частей по полю допуска h11.

Примеры пуансонов приведены на рисунке 2.

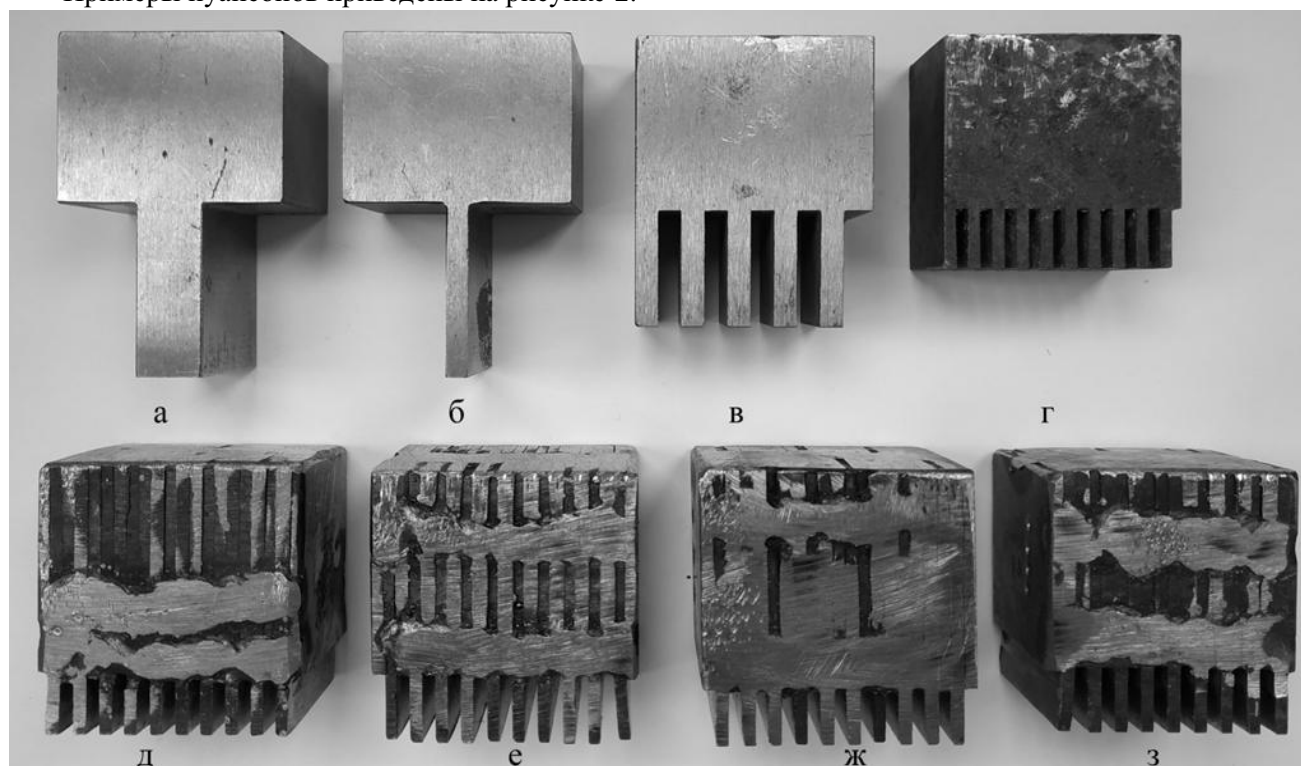


Рис. 2. Примеры пуансонов: а – 1/12/25; б – 1/4/25; в – 5/4,2/20/4; г – 10/2,2/10/2; д – 10/2,2/10/2,1; е – 10/2,2/10/2,2; ж – 10/2,2/10/2,3; з – 9/2,2/10/2,4

Отпечатки в виде проушин формировали в заготовках трех типичных пород: хвойной (сосны), лиственной рассеянно-сосудистой (березы), лиственной кольцесосудистой (дуба). Влажность древесины $7 \pm 2\%$, размеры сечения 25x40 мм. Заготовки закрепляли в специальной оснастке [9], выполняющей функции базирования, фиксации и обжима. Прессование проводили на установках П-10

(ЗИМ) и T61210M (AE&T) со скоростью 2 – 4 мм/с. Примеры обработанных заготовок приведены на рис. 3.

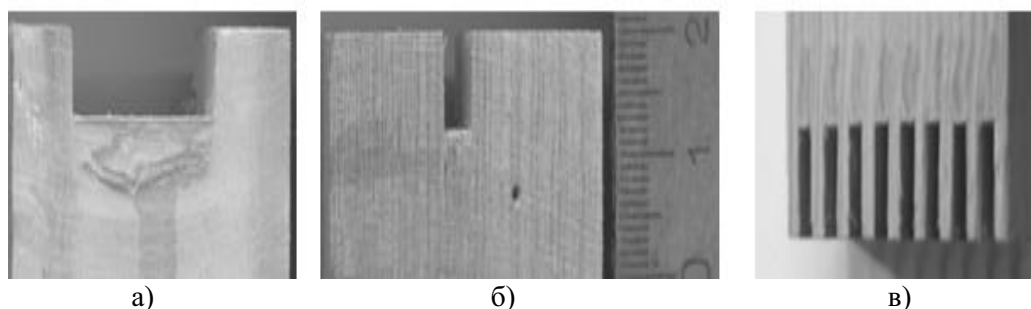


Рис. 3. Примеры элементов шиповых соединений, сформированных в результате внедрения пуансонов вдоль волокон древесины: а – проушина шириной 20 мм, глубиной 8 мм в образце из древесины сосны; б – проушина шириной 4 мм, глубиной 8 мм в образце из древесины дуба (масштаб рисунка (б) действителен для остальных рисунков); в – многократные шипы толщиной 2 мм, длиной 10 мм в образце из древесины сосны

Результаты

На первом этапе исследований проведена серия экспериментов по внедрению пуансонов трех типоразмеров с рабочими элементами в форме одинарных призматических инденторов (рис. 2 а, б) в древесину трех пород. Серия пробных экспериментов [9] показала, что при выполнении ряда условий (влажность древесины от 5 % до 18 %; наклон волокон не более 15 % для образцов из древесины сосны и не более 10 % для образцов из древесины березы и дуба; глубина внедрения пуансона не более двух с половиной ширин проушины $h_n \leq 2,5 B$; обжим заготовки в оснастке с усилием 1 кН для образцов из древесины сосны и 1,2 кН из древесины березы и дуба) используемый инструмент позволяет получить отпечатки высокого качества (рис. 3). Отпечаток с высокой степенью точности повторяет профиль пуансона. Точность размеров проушин, сформированных инструментом 10 квалитета точности, соответствует качеству не ниже 11 по ширине и не ниже 13 по глубине, шероховатость поверхности не более $R_{m \max} = 86$ мкм [9]. Это превышает требования к точности изготовления прямоугольных шипов и проушин, приводимые в стандартах и технической литературе [1, 15, 16]. В связи с этим на следующих этапах исследований точность изготовления пуансонов снизили до 11 квалитета.

После выполнения программы исследований с общим количеством наблюдений, равным 226 для каждого пуансона (с учетом варьирования пород и влажности древесины, глубины внедрения), рабочие торцы были изучены на предмет наличия повреждений. Показателей износа, таких как изменения размеров и формы, заусенцы, царапины, сколы, выкрашивания, пластическая деформация, отмечено не было. Рабочие выступы сохранили свои первоначальные размеры и качество поверхности. Определение стойкости пуансона (количества запрессованных заготовок между двумя заточками) при серийной обработке заготовок – отдельная задача, требующая дополнительных исследований.

На втором этапе исследований проведена серия экспериментов по прессованию элементов шиповых соединений (рис. 3 в) цельнометаллическими пуансонами с многократными рабочими выступами (рис. 2 в, г). Программа исследований включала по 182 наблюдения для каждого из двух пуансонов с учетом варьирования пород древесины. Пуансоны аналогично первой серии экспериментов продемонстрировали отсутствие изменений геометрических и других характеристик. Полученные детали шиповых соединений двух типоразмеров также имели точность размеров шипов не ниже 13 квалитета, что соответствует требованиям, предъявляемым к изготовлению шипов, предназначенных для сращивания по длине [17].

Детали шиповых соединений были склеены по длине на клей на основе поливинилацетатной дисперсии и подвергнуты испытаниям на прочность при растяжении и изгибе [5]. Средняя прочность при изгибе для обоих типов соединений составила 80,2 %, при растяжении – от 53,2 % до 59,5%. Эти относительно высокие показатели соответствуют требованиям ГОСТ 20850–2014, ГОСТ 33080–2014, ГОСТ 33081–2014 к прочности пиломатериалов класса С30 и клееных деревянных конструкций класса К36. По мнению автора, данные результаты были достигнуты не только за счет сниженной впитываемости клея, связанной с уплотнением дна проушины [9], но и за счет высокой точности

изготовления шипов, что является одним из ключевых критериев достижения высокой прочности клеевых шиповых соединений [4, 15, 21, 22].

На основании полученных результатов по стойкости инструмента было выдвинуто предположение о возможности использования для изготовления инструмента менее дефицитных и дорогих материалов, поскольку на первых этапах исследований сталь 9 ХФ была выбрана как одна из рекомендуемых ГОСТ 5950-2000 для изготовления инструмента для холодной работы. Компьютерные эксперименты, проведенные в системе КОМПАС-3D для оценки напряженного состояния древесины и инструмента по Мизесу с использованием метода конечных элементов [23], подтвердили рациональность применения более распространенной и доступной стали СтЗсп.

Вторая идея по доработке конструкции инструмента состояла в изготовлении серии сборных пуансонов из набора стальных пластин (рис. 2 д – з). Это позволило провести апробацию различных типов посадок в соединениях по длине [4, 24]. При этом величину зазора (натяга) в соединении варьировали от -0,1 до 0,2 мм за счет варьирования комбинаций рабочих элементов пуансонов с толщиной 2,2 и 2,3 мм и прокладок между ними толщиной от 2,1 мм до 2,4 мм. Процесс изготовления таких пуансонов путем сборки отдельных обработанных пластин на порядок дешевле, чем процесс механической обработки цельной заготовки. Сборка пакета деталей пуансона может быть осуществлена различными способами, в том числе на резьбовые или штифтовые соединения [14]. Для экспериментальных образцов оказалось достаточным соединение с помощью сварки.

Таким образом, на третьем этапе исследований были испытаны сборные пуансоны из стали СтЗсп. В условиях мелкосерийного производства деталей шиповых соединений, на менее плотных породах древесины (например, сосна) инструмент допустимо применять без предварительной термической обработки. В серийном производстве и при работе с заготовками из более плотных и твердых пород (береза, дуб) крайние рабочие элементы такого инструмента имеют риск деформации (изгиба), особенно при отсутствии боковых направляющих в оснастке (рис. 2 е). Эту проблему решает типовая термическая обработка (отжиг). Точность размеров прессованных шипов, как и в случае применения цельных пуансонов, достигает 13 квалитета.

Заключение

Для формирования элементов шиповых соединений в виде одинарных прямоугольных проушин или многократных шипов может успешно применяться штамповый инструмент. Формирование проушин и шипов осуществляется в процессе холодного торцового местного прессования. Преимуществами применения штампового инструмента являются простота и экономичность его конструкции, отсутствие отходов в виде стружки и энергозатрат на ее удаление.

Экспериментальные образцы пуансонов показали хорошие результаты по стойкости и точности обработки. Точность размеров формируемых проушин соответствует 13 квалитету, шероховатость обработанной поверхности – не более $R_{m\max} = 86$ мкм. Качество соединений с прессованными проушинами и шипами соответствует требованиям стандартов к клеевым деревянным конструкциям.

Требуемая точность изготовления пуансонов – не выше 11 квалитета. Пуансоны могут иметь цельную конструкцию, либо могут быть изготовлены в виде сборной конструкции из металлических пластин из стали СтЗсп.

Полученные в работе результаты рекомендуются для использования в технологических процессах изготовления соединений на основе прямоугольных шипов.

Литература

1. ГОСТ 9330-2016. Основные соединения деталей из древесины и древесных материалов. Типы и размеры. М.: Стандартинформ, 2017. 16 с.
2. Волынский В.Н. Технология клеевых материалов. СПб.: ПРОФИКС, 2008. 392 с.
3. Барташевич А.А., Трофимов С.П. Конструирование мебели. Мн.: Современная школа, 2006. 336 с.
4. Рублева О.А., Гороховский А. Г. Прочность склеивания древесины по длине на прямоугольные шипы // Хвойные бореальной зоны. 2019. Т. XXXVII. № 5. С. 358–366.
5. Рублева О.А., Гороховский А.Г. Экспериментальная оценка прочности склеивания древесины по длине на прямоугольные прессованные шипы // Изв. вузов. Лесн. журн. 2020. № 3. С. 128–142. DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-128-142

6. Strickler M.D. Finger jointing of lumber: пат. 3262723 (США). Вашингтон: U.S. Patent and Trademark Office. 1966 // URL: <https://patents.google.com/patent/US3262723A/en> (дата обращения 06.05.2019).
7. Jokerst R.W. [Finger-Jointed Wood Products. Forest Products Lab Madison WI] – №. FSRP-FPL-382. 1981. 26 p.
8. Рублева О.А. Способ формирования элементов шиповых соединений деревянных заготовок // Пат. 2741614 Рос. Федерация. № 2011116271/13; заявл. 25.04.2011; опубл. 10.01.2013, приоритет 25.04.11.
9. Rubleva O.A. [Structural changes of Scots pine wood caused by local pressing in the longitudinal direction] // *Drewno*. 2019. Т. 62, № 204. С. 23-39. DOI: 10.12841/wood.1644-3985.268.06.
10. Орлова Ю.Д. Отделка изделий из древесины. М.: Высшая школа, 1968. 275 с.
11. Gaff M., Gáborík J. [Evaluation of wood surface quality after 3D molding of wood by pressing] // *BioResources*. 2014. Т. 9. № 3. pp. 4468-4476.
12. Gaff M., Sarvašová-Kvietková M., Gašparík M., Slávik M. [Dependence of roughness change and crack formation on parameters of wood surface embossing] // *Wood Research* 2016. Т. 61. № 1. pp. 163–174.
13. Способ изготовления рамок из деревянных брусков по АС №1380946, МКИ 4 В 27 F 1/00, номер заявки 3993608/29 15, заявл. 19.12.85, опубл. 15.03.88, бюл. № 10. авторы: Астахов С.Б., Русанов В.И., Каменкович П.А., Молодкина В.П.).
14. Рублева О.А. Сборный инструмент для штампования древесины // Пат. 2694434 Рос. Федерация. № 2018122588; заявл. 20.06.2018; опубл. 16.07.2019 бюл. №20, приоритет 20.06.2018.
15. Радчук Л.И. Основы конструирования изделий из древесины: учеб. пособие. М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2006. 200 с.
16. Стовпюк Ф.С. Технология изделий из древесины. Расчет допусков. Л.: ЛТА, 1986. 80 с.
17. ГОСТ 19414-90. Древесина клееная массивная. Общие требования к зубчатым клеевым соединениям. М.: Издательство стандартов, 1990. 7 с.
18. ГОСТ 20850-2014. Конструкции деревянные клееные несущие. Общие технические условия. М.: Стандартинформ, 2015. 18 с.
19. ГОСТ 33080-2014. Конструкции деревянные. Классы прочности конструкционных пиломатериалов и методы их определения. М.: Стандартинформ, 2015. 14 с.
20. ГОСТ 33081-2014. Конструкции деревянные клееные несущие. Классы прочности элементов конструкций и методы их определения. М.: Стандартинформ, 2015. 10 с.
21. Džinić I., Živanić D. [The influence of fit on the distribution of glue in oval tenon/mortise joint] // *Wood Research*. 2014. Т. 59. №. 2. pp. 297-302.
22. Khelifa M., Celzard A., Oudjene M., Ruelle J. [Experimental and numerical analysis of CFRP-strengthened finger-jointed timber beams] // *International Journal of Adhesion and Adhesives*. 2016. Т. 68. С. 283-297. doi:10.1016/j.ijadhadh.2016.04.007
23. Демидов Н.Н., Рублева О.А. Моделирование процесса прессования проушины в заготовках из древесины сосны // Научное творчество молодежи – лесному комплексу России: материалы XVI Всерос. науч.-техн. конф. студ. и асп. УГЛУТУ, 2020. С. 16 -19.
24. Рублева О.А., Гороховский А.Г. Посадки в клеевых соединениях на прямоугольные шипы // *Advanced Science*. 2019. № 4 (13). С. 45–49. DOI: 10.25730/VSU.0536.19.044.

© Рублева О.А. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Машины и технологии деревообработки» ФГБОУ ВО «Вятского государственного университета» (ФГБОУ ВО «ВятГУ»), e-mail: olga_ru@vyatsu.ru.

UDC 674.028.9+674.049.2

EXPERIENCE OF USING PUNCHING TOOL FOR SHAPING RECTANGULAR MORTISES AND TENONS

O.A. Rubleva

Rectangular tenons and mortises are used as elements of joints such as L-type and can also be used for splicing of wood. The use of a milling or other cutting tool for forming mortises has a number of disadvantages: high price, preparation costs, chip formation during cutting, and others. A stamping tool can

be successfully applied to shape the joints elements in the form of single rectangular mortises or multiple tenons by the face pressing method. The advantages of using a stamping tool in the process of wood face pressing technology are the simplicity and cost-effectiveness of its design, the absence of waste in the form of chips and energy costs for its removal. Experimental samples of punches showed good results in terms of durability and accuracy of processing. The accuracy of the dimensions of the formed mortises corresponds to 13 quality, the roughness of the treated surface is not more than $R_{m\ max} = 86\ \mu m$. The quality of the obtained joints with pressed mortises and tenons meets the requirements of standards for glued wooden structures. The required accuracy of punches manufacturing is not higher than 11 qualifications. Punches can be made in the form of a prefabricated structure of metal plates made of steel St3sp.

Keywords: stamping tools, rectangular tenon, wood pressing, joints.

References

1. GOST 9330–2016. [Osnovnye soedineniya detalej iz drevesiny i drevesnyh materialov]. Tipy i razmery [State Standard 9330–2016. Principal joints of details of wood and wooden materials. Types and dimensions]. Moscow: Standartinform Publ., 2017. 16 p. (In Russ.).
2. Volynskij V.N. Tekhnologiya kleenyykh materialov [Technology of glued materials]. St. Petersburg, PROFIKS Publ., 2008. 392 p. (In Russ.).
3. Bartashevich A.A., Trofimov S.P. Konstruirovaniye mebeli [Furniture construction]. Minsk, Sovremennaya shkola Publ., 2006. 336 p. (In Russ.).
4. Rubleva O.A., Gorokhovskiy A.G. [Prochnost' skleivaniya drevesiny po dline na pryamougol'nye shipy [Strength Of End Joints Whith Rectangular Fingers]], Conifers of the boreal area, 2019, Vol. XXXVII, Iss. 5, pp. 358–366. (In Russ.).
5. Rubleva O.A., Gorokhovskiy A.G. [Experimental Evaluation of Strength of End Joints with Rectangular Pressed Fingers. Lesnoy Zhurnal] [Russian Forestry Journal], 2020, no. 3, pp. 128–142. (In Russ.) DOI: 10.37482/0536-1036-2020-3-128-142
6. Strickler M.D. Finger jointing of lumber. U.S. Patent No. 3,262,723. 1966 // URL: <https://patents.google.com/patent/US3262723A/en> (accessed 06 May 2019).
7. Jokerst R.W. Finger-Jointed Wood Products. Forest Products Lab Madison Wi, №. FSRP-FPL-382, 1981, 26 p.
8. Rubleva O.A. Sposob formirovaniya ehlementov shipovykh soedinenij derevyannykh zagotovok [Method of finger joint's shaping in wood blanks]. 2013. Patent RF № 2471614. (In Russ.).
9. Rubleva O.A. Structural changes of Scots pine wood caused by local pressing in the longitudinal direction. Drewno, 2019, Vol. 62, Iss. 204, pp. 23–39. DOI: 10.12841/wood.1644-3985.268.06.
10. Orlova YU.D. Otdelka izdelij iz drevesiny [Finishing wood products] Moscow: Vysshaya shkola Publ., 1968. 275 p. (In Russ.).
11. Gaff M., Gáborik J. Evaluation of wood surface quality after 3D molding of wood by pressing. BioResources, 2014, Vol. 9, Iss. 3, pp. 4468–4476.
12. Gaff M., Sarvašová-Kvietková M., Gašparík M., Slávik M. Dependence of roughness change and crack formation on parameters of wood surface embossing, Wood Research, 2016, Vol. 61, Iss. 1, pp. 163–174.
13. Astahov S.B., Rusanov V.I., Kamenkovich P.A., Molodkina V.P. Sposob izgotovleniya ramok iz derevyannykh bruskov [A method of manufacturing a framework of wooden blocks]. 1988. Patent SU № 1380946. (In Russ.).
14. Rubleva O.A. Sbornyj instrument dlya shtampovaniya drevesiny [Composite punch for punching wood]. 2018. Patent RF № 2018122588. (In Russ.).
15. Radchuk L.I. Osnovy konstruirovaniya izdelij iz drevesiny [Basics of designing wood products]. Moscow: MSFU Publ., 2006. 200 p. (In Russ.).
16. Stovpyuk F.S. Tekhnologiya izdelij iz drevesiny. Raschet dopuskov [Technology of wood products. Calculation of tolerances]. Leningrad: LTA Publ., 1986. 80 p. (In Russ.).
17. GOST 19414-90. Drevesina kleenaya massivnaya. Obshchie trebovaniya k zubchatym kleezym soedineniyam [State Standard 19414-90 Solid glued wood. General requirements for glued finger joints]. Moscow: IPK Izdatel'stvo standartov Publ., 1990. 7 p. (In Russ.).
18. GOST 20850-2014. Konstrukcii derevyanye kleenye nesushchie. Obshchie tekhnicheskie usloviya [State Standard 20850-2014. Wooden glued load bearing structures. General specifications]. Moscow: Standartinform Publ., 2015. 18 p. (In Russ.).

19. GOST 33080-2014. Konstrukcii derevyannye. Klassy prochnosti konstrukcionnyh pilomaterialov i metody ih opredeleniya [State Standard 33080-2014. Timber structures. Strength classes of structural sawn timber and methods of its determination]. Moscow: Standartinform Publ., 2015. 14 p. (In Russ.)

20. GOST 33081-2014. Konstrukcii derevyannye. Konstrukcii derevyannye kleenye nesushchie. Klassy prochnosti elementov konstrukcij i metody ih opredeleniya [State Standard 33081-2014. Wooden glued bearing structures. Strength classes of structures elements and methods for its determination]. Moscow: Standartinform Publ., 2015. 10 p. (In Russ.).

21. Džinčić I., Živanić D. The influence of fit on the distribution of glue in oval tenon/mortise joint. Wood Research, 2014, vol. 59, iss. 2, pp. 297-302.

22. Khelifa M., Celzard A., Oudjene M., Ruelle J. Experimental and numerical analysis of CFRP-strengthened finger-jointed timber beams. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, vol. 68, pp. 283-297. DOI: 10.1016/j.ijadhadh.2016.04.007

23. Demidov N. N., Rubleva O. A. Modelirovanie processa pressovaniya proushiny v zagotovkah iz drevesiny sosny [Modeling of the process of mortise pressing in pine wood blanks]. Nauchnoe tvorчество molodezhi – lesnomu kompleksu Rossii: materialy XVI Vseros. nauch.-tekhn. konf. stud. i asp. [Scientific creativity of youth-to the forest complex of Russia: Proc. All-russ. Sci. Techn. Conf.]. UGLTU Publ., 2020, pp. 16–19. (In Russ.).

24. Rubleva O. A., Gorokhovskiy A. G. Posadki v kleevykh soedineniyah na pryamougol'nye shipy [Fits in rectangular finger joints], Advanced Science, 2019, No 4 (13), pp. 45–49. (In Russ.) DOI: 10.25730/VSU.0536.19.044.

©**Rubleva O.A.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor at the Department of Machinery and Wood Technology, Vyatka State University (VyatSU), e-mail: olga_ru@vyatsu.ru.

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 66.046

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УСЛОВИЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ НЕПРЕРЫВНОЙ ПАРОВЗРЫВНОЙ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ НА ФИЗИКО-ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ПЛИТНЫХ ДРЕВЕСНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АКТИВИРОВАННЫХ ВОЛОКОН

Д.Б. Просвирников, Р.Р. Сафин, Р.Р. Козлов

В данной статье приведены результаты исследований получения древесных композиционных плитных материалов без связующих с использованием метода предварительной паровзрывной обработки, а также оценка влияния условий пропитки и непрерывной паровзрывной активации древесины на физико-эксплуатационные свойства плитных древесных композиционных материалов на основе активированных волокон. Определены рациональные режимные параметры получения плитных древесно-композиционных материалов (ДКМ). Установлено влияние режимов пропитки (температуры, концентрации катализатора), непрерывной паровзрывной обработки с последующей промывкой (температуры, давления, интенсивности механического воздействия), а также свойств активированных лигноцеллюлозных волокон (компонентного состава и морфологического строения) на эксплуатационные свойства ДКМ. Доказана целесообразность введения катализатора (бисульфита натрия) на этапе промывки, так как введение бисульфита натрия при пропитке перед паровзрывной обработкой способствует образованию лигносульфонатов в активированном материале, участвующих в формировании физических свойств ДКМ.

Ключевые слова: непрерывная паровзрывная обработка, катализатор, активированный материал, лигноцеллюлозные волокна, плитный материал, древесно-композиционный материал, плотность, предел прочности на изгиб.

Введение

Рост потребностей строительной промышленности в продуктах лесопереработки ведет за собой усугубление проблемы накопления и утилизации растительных отходов, количество которых увеличивается из года в год. Крупнотоннажные отходы растительного происхождения - щепы, опилки и стружка до сих пор являются, особенно в России, неликвидным побочным продуктом [11]. Ограничен круг технологий, позволяющих эффективно и с положительным экономическим эффектом утилизировать древесные отходы.

Одним из направлений использования растительных остатков является производство композиционных материалов – древесноволокнистых и древесностружечных плит (ДВП, ДСП), применяемых в строительстве и мебельной промышленности. Однако производство подобных материалов обладает рядом недостатков, например: в качестве адгезивов для связывания волокон и частиц используются синтетические термореактивные смолы, оказывающие неблагоприятное воздействие на окружающую среду и человека как в процессе производства, так и при дальнейшей эксплуатации; синтетические связующие очень дороги - их стоимость составляет большую часть стоимости готового изделия.

Россия обладает уникальным природным богатством – лесом, являющимся средообразующим фактором и природным ресурсом стратегического назначения. В связи с чем, сохранение лесного комплекса является важным направлением экологической политики России. В то же время, действующие в настоящее время производства по переработке древесины узкопрофильны, они не предусматривают комплексного использования сырья, что приводит к образованию многотоннажных отходов [6, 7]. Эта проблема касается всех пород древесины, в том числе лиственной, наиболее распространенных в широкой полосе России. Наиболее перспективным методом утилизации отходов древесины представляется изготовление плитных материалов на основе пресс-массы, полученной в

результате глубокой физико-механической модификации древесины методом паровзрывной обработки [4, 10, 12]. Данный метод активации позволяет превратить древесные отходы в продукт пригодный для изготовления плитных материалов без использования синтетических связующих веществ, таких как фенол-, мочевино-, аминоформальдегидных смол [5, 13]. Использование отходов лиственной древесины для получения нетоксичных плитных материалов открывает перспективу разработки ресурсосберегающих технологий, улучшающих экологическую ситуацию в отрасли.

Основной целью данного исследования является получение древесных композиционных плитных материалов без связующих с использованием метода предварительной паровзрывной обработки и оценка влияния условий пропитки и непрерывной паровзрывной активации древесины на физико-эксплуатационные свойства плитных древесных композиционных материалов на основе активированных волокон.

Методика проведения экспериментальных исследований

В качестве исходного сырья использовалась древесина осины, измельченная до размеров частиц 10x10x5 мм, с начальным влажосодержанием 60 %. Измерение влажности всех образцов проводили весовым методом. В первой серии экспериментов исходное сырье перед паровзрывной обработкой пропитывалось водой с температурой 40-45 °С, во второй серии – водным раствором NaHSO_3 с концентрацией 5-15% масс. с температурой 65-70 °С, в третьей серии – водным раствором H_2O_2 с концентрацией 1-2% масс. с температурой 35-40 °С. Предварительная пропитка производилась при гидромодуле 4 в течение 35-40 мин. Волокнистую активированную лигноцеллюлозную массу получали методом паровзрывной обработки в реакторе периодического и непрерывного действия при температуре насыщенного водяного пара 180-220 °С, в течение 10 мин. В реакторе непрерывного действия (рис. 1) частота оборотов вала шнека составляла 1-3 об/мин, регулируемая частотным преобразователем [1]. Собранный в выдувном резервуаре активированный паровзрывной обработкой материал сушился при температуре $102 \pm 3^\circ\text{C}$ до влажосодержания 30-40% в сушильном шкафу без предварительной промывки. Также была проведена серия экспериментов с промытым активированным материалом. Образцы, предварительно пропитанные NaHSO_3 и H_2O_2 не подвергались промывке.

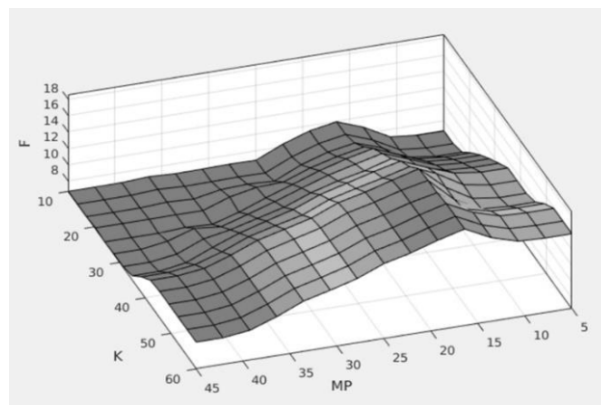
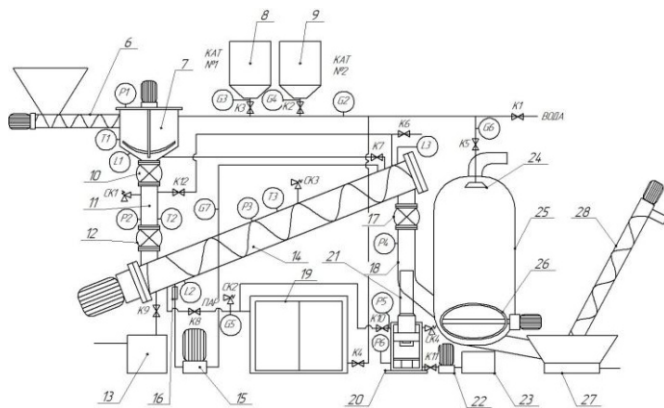


Рис. 1. Экспериментальный стенд непрерывного действия для паровзрывной обработки и гидролиза: 6 – загрузка, 7 – камера пропитки, 8, 9 – емкости для подачи катализатора, 10, 12, 17 – клапаны, 11, 18 – буферная емкость, 13 – сборник жидких продуктов, 14 – камера непрерывной паровзрывной обработки, 15 – насос, 19 – парогенератор, 20 – поршневой сбросной клапан, 25 – выдувной резервуар, 27 – сборник активированного волокна

Прессование полученной активированной массы производили на компактном лабораторном прессе с рабочей зоной 300 × 300 мм при давлениях 8-16 МПа и температурах 100-220 °С с шагом в 40 °С в течение 3-7 минут. Давление регулировалось с помощью гидравлического блока управления давлением, температура – с помощью термодатчиков. Для получения образцов использовалась стальная форма с рабочей площадью 50x150 мм и соответствующим поршнем. Подготовленный материал помещали в предварительно нагретые до 100 °С формы для прессования и располагали под поршнем. Тестовые образцы изготавливали толщиной 8 мм. Механические испытания (предел прочности на изгиб, предел прочности на растяжение) образцов проводили на испытательном стенде ИС-1. Определение предела прочности на изгиб проводили по методике ГОСТ 10633-2018 «Плиты древесно-стружечные и

древесно-волокнуемые. Общие правила подготовки и проведения физико-механических испытаний», предел прочности на растяжение ГОСТ 10636-2018 «Плиты древесно-стружечные и древесно-волокнуемые. Метод определения предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти плиты». Толщины измерялись микрометром МК 0-25, за толщину принимались средние арифметические значения. Определение плотности образцов определяли объемно-весовым методом по ГОСТ 10633-2018 «Плиты древесно-стружечные и древесно-волокнуемые. Общие правила подготовки и проведения физико-механических испытаний». Взвешивание проводили на аналитических весах ВК-3000.

Рентгенофазный анализ дисперсных и кристаллических свойств активированных волокон проводили на порошковом дифрактометре D2 PHASER. Кривые интенсивности рентгеновского рассеяния всех образцов волокон снимали на данном дифрактометре при излучении $\text{CuK}\alpha$, в диапазоне углов $2\theta=4-40^\circ\text{C}$ [2]. Образцы использовали без дополнительной обработки после прессования в виде таблеток. Длину активированных волокон, а также средний поперечный размер частиц полученных после паровзрывной обработки определяли микроскопическим методом путем замеров длин частиц на микрофотографиях и построения статистического распределения по размерам частиц. Экспериментальные исследования изменения структуры клеточной стенки волокон после паровзрывной обработки проводили путем косвенного анализа морфологических свойств капиллярно-пористых материалов с применением методов микроскопии с использованием конфокального лазерного сканирующего 3D микроскопа LEXT4000. Химический состав активированных волокон после паровзрывной обработки определялся по стандартным методикам [3]: остаточное содержание лигнина – сернокислым методом, остаточное содержание гемицеллюлоз – по редуцирующим веществам с применением метода Макэна-Шоорля.

Оценку качественного состава активированных волокон, в том числе наличие и содержание функциональных групп в образцах активированной древесины проводили методом ИК-Фурье спектроскопии на спектрометре Tensor 27 – для получения спектральных характеристик компонентов активированного материала с целью оценки характера реакций гидролиза, поликонденсации, сульфирования. Регистрацию спектров образцов проводили на отражение. Для съемки прессовали таблетки с применением КВг. Экспериментальные исследования состава жидких продуктов паровзрывной обработки проводили путем отбора жидких проб с последующим анализом спектральными методами на аппаратно-программном комплексе «Хроматэк-Кристалл 5000» с масс-спектрометрическим детектором. Определение набухания по толщине проводили по методике ГОСТ 10633-2018 «Плиты древесно-стружечные и древесно-волокнуемые. Общие правила подготовки и проведения физико-механических испытаний».

Класс эмиссии формальдегида из полученных плит определяли перфоратным методом по ГОСТ 27678-2014 «Плиты древесные и фанера. Перфораторный метод определения содержания формальдегида». Шероховатость поверхности плит определялась в соответствии с ГОСТ 7016-2013 «Изделия из древесины и древесных материалов. Параметры шероховатости поверхности».

Построение графических зависимостей проводили в программах Excel, STATISTICA. Математическая обработка экспериментальных данных проводилась в соответствии с методикой параметрической идентификации [8, 9] статистических моделей многофакторных экспериментов в программной среде CurveExpert.

Сравнение физических свойств ДКМ, полученных с использованием промытых и непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой

Для сравнительного анализа свойств ДКМ из промытых и непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой данные по плотности сведены в один график на рисунке 2. Как видно из сравнительных данных плотность промытых образцов при температуре прессования 220°C значительно ниже, чем у непромытых. В независимости от температуры паровзрывной обработки в промытом материале остается только конденсированная форма нерастворимого лигнина (не учитывая нативный), увеличение количества которого коррелируется с увеличением температуры паровзрывной обработки, и фактически только эта форма лигнина участвует в формировании адгезионного связующего с увеличением температуры прессования. На ИК-спектрах промытых и непромытых волокон (рис. 3) показано наличие остаточного лигнина в образцах.

Гидрофильность обработанных и необработанных образцов была обнаружена в широкой полосе поглощения от 3500 см⁻¹ до 3300 см⁻¹, которая связана с –ОН группами основных компонентов лигноцеллюлозы. Пик при 2917 см⁻¹ связан с растягивающими колебаниями алифатических связей С-Н, которые показаны небольшими изменениями в поглощении образцами после паровзрывной обработки. Для промытого образца интенсивность пика 2917 см⁻¹ меньше по сравнению с непромытым образцом. Эти изменения очевидно связаны с частичным удалением низкомолекулярных фракций лигнина из волокон после промывки. Два пика при 1504 см⁻¹ и 1428 см⁻¹ соответствуют ароматическим пикам С-С связей ароматического кольца лигнина. Интенсивность данных пиков также меньше в промытом образце. Поглощение при 1638 см⁻¹ очевидно связано с поглощением воды. Снижение интенсивности этого пика в обработанном волокне осины связано с частичным удалением гемицеллюлоз. Поглощения при 1058 см⁻¹ и 896 см⁻¹ связаны с растягивающими колебаниями С-О связей и качающими колебаниями С-Н связей целлюлозы.

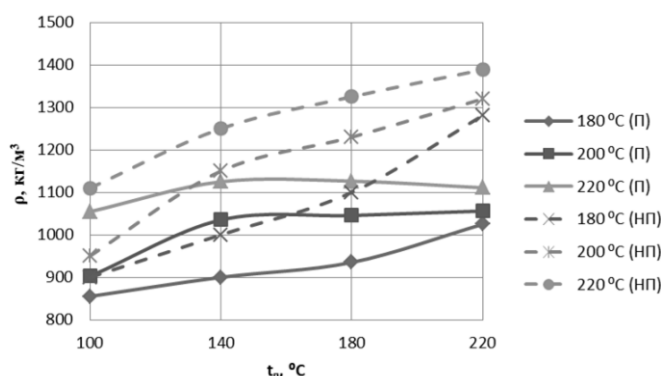


Рис. 2. Плотность ДКМ из промытых водой (П) и непромытых (НП) активированных волокон в зависимости от температуры прессования t_p и температуры паровзрывной обработки $t_{по}$ при давлении прессования $P_p=8$ МПа (время прессования $t_p=5$ мин)

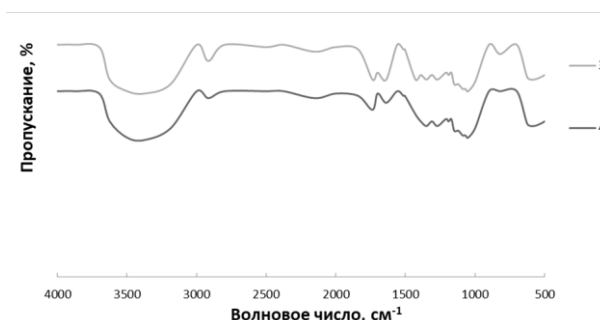


Рис. 3. ИК-спектры волокон: 3) активированное паровзрывной обработкой волокно, непромытое (180 °C); 4) активированное паровзрывной обработкой волокно, промытое водой (180 °C)

Поперечные размеры частиц, получаемых после паровзрывной обработке, одинаковы как для промытого материала, так и для непромытого, и зависят преимущественно от режимов паровзрывной обработки, а именно температуры активации и времени декомпрессии сбросного клапана, то есть скорости сброса давления (рис. 4).

Как видно из рисунка 4 с увеличением температуры паровзрывной обработки и времени декомпрессии существенно снижается средний поперечный размер частиц, следовательно, увеличивается удельная поверхность, играющая значительную роль при формировании физических свойств ДКМ. Такое резкое снижение размеров частиц по температуре обработки объясняется большим перепадом давления (температуре насыщенного водяного пара соответствует определенное давление), появляющемся при разгерметизации реактора. Перегретая влага, содержащаяся в частицах мгновенно вскипает изнутри, превращаясь в пар, растягивая ослабленные в результате гидролиза связи между волокнами преимущественно поперек частицы. Скорость сброса давления (связанная с временем декомпрессии) также влияет на скорость вскипания, следовательно, на силу разрыва частиц.

Для полученных экспериментальных данных была идентифицирована общая двухфакторная модель для среднего поперечного размера частиц после паровзрывной активации:

$$b_{ср} = 60,359 \exp(-0,0165 t_{по}) + 5,61 \tau_{дек}^{2,67} \exp(-0,686 \tau_{дек}) - 2,288. \quad (1)$$

При паровзрывной обработке аморфные участки целлюлозы, чередующиеся с плотноупакованными кристаллическими цепочками целлюлозы, подвергаются гидролитической деструкции в неустойчивых некристаллических областях (рис. 5).

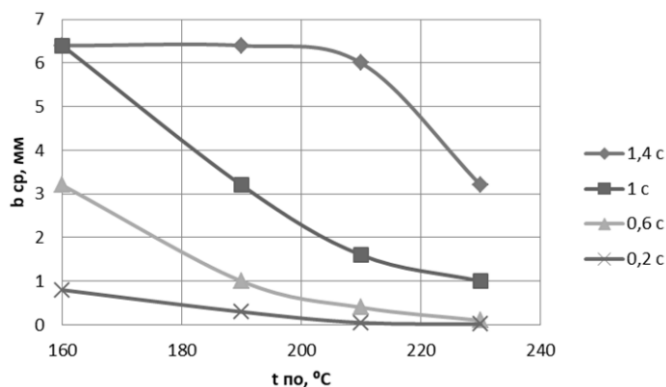


Рис. 4. Средний поперечный размер частиц после паровзрывной активации в зависимости от температуры паровзрывной обработки и времени декомпрессии сбросного клапана

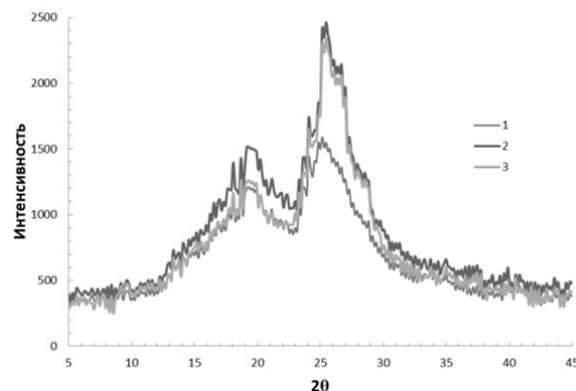
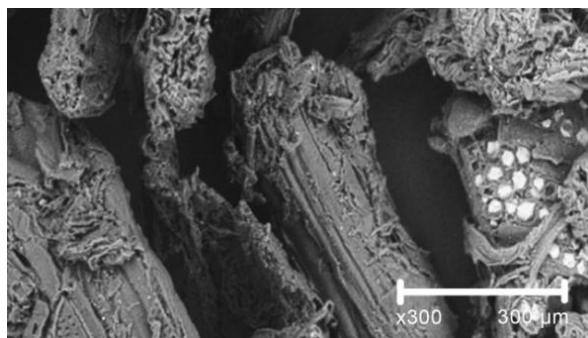


Рис. 5. Рентгенограммы волокон: 1) неактивированные волокна древесины; 2) активированное паровзрывной обработкой волокно, непромытое (180 °C); 3) активированное паровзрывной обработкой волокно, промытое водой (180 °C)

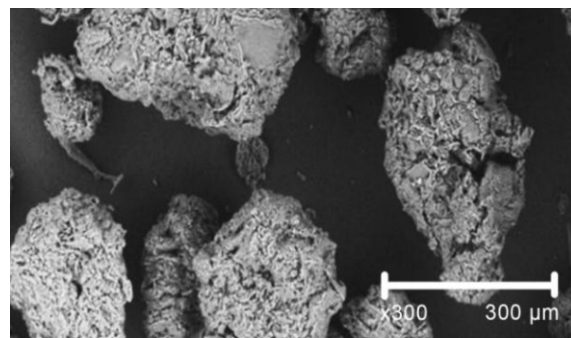
Результаты дифрактограммы на рис. 5 показывают, что все образцы целлюлозных волокон образованы аморфными и кристаллическими областями и имеют типичные кристаллические и аморфные участки целлюлозы при $2\theta=26^\circ$ и $2\theta=19^\circ$, соответственно. Для необработанных образцов кристаллический пик преобладает над аморфным пиком, вероятно, из-за присутствия более высокого содержания кристаллической целлюлозы, которая менее доступна для гидролиза.

Непромытый материал, активированный паровзрывной обработкой, демонстрирует более высокую кристалличность по сравнению с необработанными волокнами, что очевидно объясняется частичным удалением нецеллюлозных полисахаридов и растворением аморфных фракций целлюлозы при паровом гидролизе. Промытое волокно показывает снижение аморфной составляющей при сохранении кристаллической фракции.

Наряду с размерами частиц выше говорилось о пористости, увеличивающейся у промытых волокон вследствие вымывания растворенных веществ (редуцирующие вещества, низкомолекулярный лигнин). Для визуальной оценки на рис. 6 представлены микрофотографии фрагментов активированных волокон до промывки и после промывки.



а)



б)

Рис. 6. Микрофотографии волокон (температура паровзрывной обработки 180°C): а) до промывки, б) после промывки

Как видно из изображений, образцы после паровзрывной обработки дефрагментированы. Эти изменения способствуют увеличению как внешней, так и внутренней удельной поверхности частиц, а значит и пористости. Эти морфологические изменения хорошо согласуются с наблюдаемой потерей массы (табл. 1). Как видно из данных, чем жестче условия предварительной обработки, тем больше ксилоза и глюкоза разлагаются до фурфурола и гидроксиметилфурфурола соответственно. Большая часть этих побочных продуктов дегидратации концентрируется в жидких продуктах паровзрывной обработки, но некоторая часть переходит в летучие вещества или, скорее всего, превращается в другие химические вещества, такие как муравьиная и леволиновая кислоты.

Таблица 1 – Состав жидких продуктов паровзрывной обработки (г/л)

Температура обработки, °С	Глюкоза	Ксилоза	Арабиноза	Уксусная кислота	Гидроксиметил-фурфурол	Фурфурол
140	0,2	0,85	0,2	0,3	0,00	0,02
160	0,43	1,04	0,29	0,57	0,05	0,03
180	1,4	5,14	0,61	5,51	0,21	0,4
200	1,27	4,4	0,5	5,67	0,34	0,38
220	0,9	2,2	0,23	3,2	0,44	0,26

Таким образом, продукты паровзрывной обработки, заполняющие микропоры, вымываются во время промывки из дефрагментированных стенок волокон, что еще больше увеличивает пористость активированных волокон, влияющих на итоговые физические свойства ДКМ, в частности плотность. Однако, как было определено выше, удаление продуктов паровзрывной обработки из активированного материала, ограничивает реакции образования связующего при горячем прессовании, что негативно сказывается на прочности волокон.

Все вышесказанное объясняет снижение плотности ДКМ из промытых волокон по сравнению с непромытыми. При этом стоит отметить, что увеличение температуры прессования способствует увеличению этой разницы в плотности образцов.

Как показывает сравнительный анализ прочностных свойств ДКМ из промытых и непромытых волокон (рис. 7), ухудшение данных свойств при равных условиях активации и прессования объясняется тем, что в промытом активированном волокне присутствует преимущественно конденсированный лигнин, который после 140 °С при увеличении температуры прессования практически не увеличивает прочность образцов.

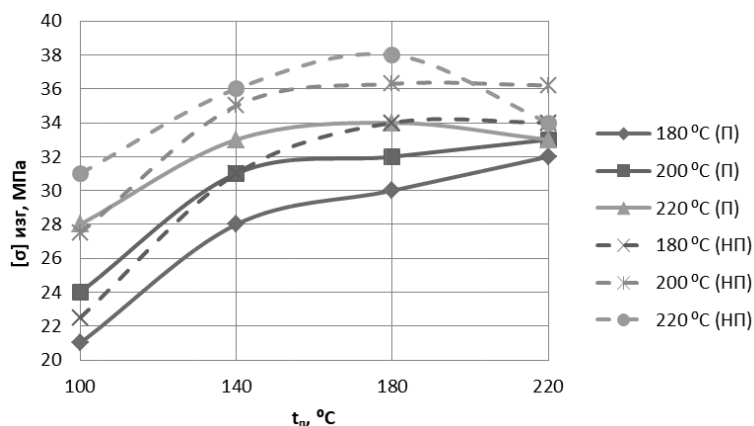


Рис. 7. Предел прочности на изгиб ДКМ из промытых водой (П) и непромытых (НП) активированных волокон в зависимости от температуры прессования t_p и температуры паровзрывной обработки $t_{по}$ при давлении прессования $P_n=8$ МПа (время прессования $t_n=5$ мин)

Это происходит в связи с тем, что реакции поликонденсации ограничены непосредственно количеством лигнина, его формой в материале, и увеличение прочности происходит преимущественно только за счет наличия более мелкой фракции волокна (с увеличением температуры паровзрывной обработки), что приводит к более низкой прочности ДКМ, по сравнению с ДКМ из непромытых волокон.

Все вышесказанное доказывает отрицательный эффект промывки активированных волокон на конечные свойства ДКМ на их основе и дает основание утверждать, что наличие (в том числе количество и качественный состав) продуктов паровзрывной обработки в активированных волокнах, а также температура прессования являются ключевыми факторами при формировании физических свойств ДКМ.

Проблемой является то, что лигнин после паровзрывной обработки находится частично в растворимой форме (что показывает рис. 3), частично в конденсированной. При этом более растворимые фракции участвуют в образовании связующего при горячем прессовании, и положительно

сказываются на прочностных свойствах, а конденсированные фракции – деструктурируются при горячем прессовании, еще больше полимеризуясь, негативно влияя на конечную прочность.

В связи с этим в данной работе рассматривается задача увеличения доли низкомолекулярной фракции лигнина после паровзрывной обработки, а также получения формы лигнина, более реакционноспособного к взаимодействию с волокнами, имеющего улучшенные клеящие и адгезионные свойства, при этом не способного деструктурироваться в определенном диапазоне температур прессования.

Для решения задачи увеличения доли низкомолекулярной фракции лигнина после паровзрывной обработки было изучено влияние интенсификации реакций, протекающих при паровом гидролизе, путем механического воздействия на обрабатываемый материал. Под интенсификацией понимается ускорение реакций гидролиза и деполимеризации лигнина в условиях паровой обработки. Механическое воздействие было реализовано в установке для непрерывной паровзрывной обработки, в которой материал перемещался с помощью винтового шнека, одновременно подвергаясь обработке насыщенным водяным паром. Механическое воздействие обуславливается тем, что материал, передвигаясь вдоль оси камеры, постоянно перемешивается, контактируя с новыми порциями пара, и равномерно прогреваясь.

Как показано на рисунке 8 интенсификация механическим перемешиванием во время паровзрывной обработки способствует снижению остаточных концентраций исходных гемицеллюлоз и лигнина, а, следовательно увеличению выхода редуцирующих веществ и низкомолекулярных растворимых фракций лигнина. Причем с увеличением числа оборотов вала шнека (мера интенсивности механического воздействия) наблюдается как уменьшение остаточных гемицеллюлоз, так и остаточного лигнина в активированном волокне. На рисунке 8 0 об/мин соответствует показателям остаточных концентраций данных веществ в твердом остатке для реактора периодического действия.

Увеличение интенсивности механического воздействия способствует интенсификации реакций гидролиза гемицеллюлоз и деполимеризации лигнина, что играет важную роль при разработке технологии непрерывного производства ДКМ без связующих.

Рисунок 9 показывает, что интенсивность механического воздействия практически не влияет на длину активированных волокон.

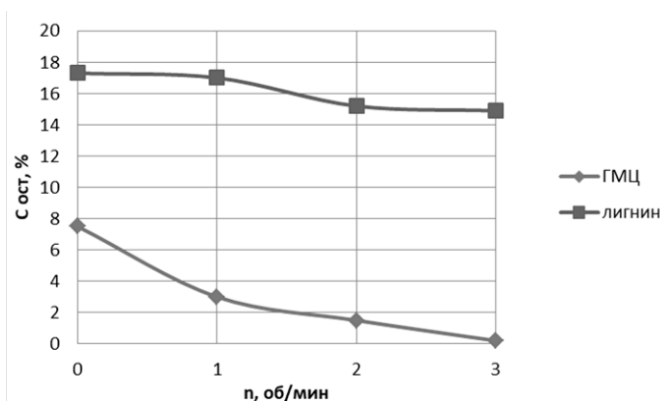


Рис. 8. Остаточная концентрация гемицеллюлоз и лигнина в активированном материале после непрерывной паровзрывной обработки в зависимости от частоты вращения вала шнека реактора

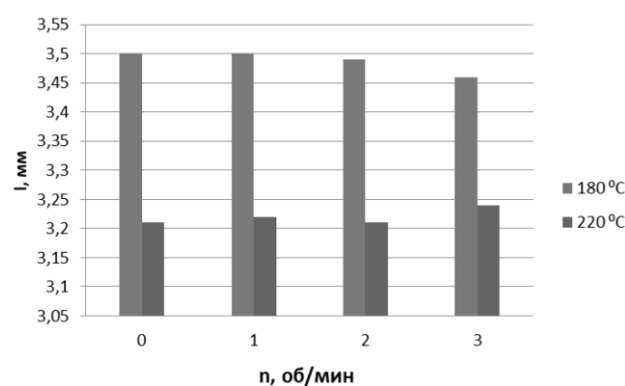


Рис. 9. Длина волокон активированного материала после паровзрывной обработки в зависимости от частоты вращения вала шнека реактора и температуры обработки

Исследование физических свойств ДКМ, полученных с использованием непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением катализатора NaHSO_3 и H_2O_2

Лигноцеллюлозный материал предварительно пропитывался водным раствором катализатора NaHSO_3 (концентрация от 5 до 15 % масс.) при температуре 65-70 °C или H_2O_2 . (концентрация от 1 до 2 % масс.) при температуре 35-40 °C при гидромодуле пропитки в обоих случаях – 4:1. Паровзрывная обработка проводилась для пропитанной катализатором древесины, то есть условия процесса соответствовали условиям варки в паровой среде с гидромодулем 1,5:1. Условия имели характеристики бисульфитной варки, в которой расход бисульфита составлял 7,5-22,5 % от массы древесины (5-14 %

всего SO_2 от массы древесины). В случае использования H_2O_2 в качестве катализатора расход перекиси составлял 1,5-3 % от массы древесины. Время прессования образцов из активированного волокна составляло 5 мин, давление прессования 8 МПа.

Выбор катализатора и концентраций NaHSO_3 основывался на следующих соображениях. Растворы бисульфитов на натриевом основании имеют pH 3,5-5,0, не имеют запаха и не содержат свободного SO_2 . Так как процесс обработки проводится непрерывно, должна быть исключена возможность конденсации лигнина, что при данных pH вполне реально. Небольшие размеры обрабатываемых частиц способствуют ускорению предварительной пропитки, что для растворов бисульфитов, хуже проникающих в древесину, является преимуществом. Высокая температура паровзрывной обработки способствует интенсификации растворения сульфированного лигнина путем гидролиза, который в паровой фазе проходит в кислой среде.

Основные реакции лигнина при бисульфитной варке: 1) сульфирование лигнина ионами HSO_3^- , 2) гидролиз сульфированного лигнина под действием ионов H^+ , 3) образование лигносульфоновых кислот, 4) нейтрализация лигносульфоновых кислот ионами Na^+ (отставание основания), 5) растворение лигнина за счет перехода в щелок солей лигносульфоновых кислот (лигносульфонатов), 6) побочные нежелательные реакции – конденсация лигнина.

Известно, что при бисульфитных варках образуются органические кислоты, например уксусная, которые вступают в реакцию с бисульфитом с образованием сернистой кислоты. При паровом гидролизе также образуются органические кислоты, которые, очевидно будут снижать pH, несмотря на нейтрализацию имеющимся бисульфитом. Образующаяся сернистая кислота разлагается на диоксид серы и воду. Повышенное давление паровой обработки способствует удержанию SO_2 в растворе, также участвующему в сульфировании лигнина, но также и со всеми прочими факторами снижающему pH. Таким образом, общее снижение pH в условиях паровой обработки очевидно должно негативно сказываться на нейтрализации лигносульфоновых кислот, которые при температуре выше 110 °C переходят в твердые нерастворимые формы и в силу недостаточности основания не образуют солей (лигносульфонатов). При этом реакции сульфирования сохраняются, а пониженная кислотность способствует интенсификации гидролиза сульфированного лигнина. Пониженная кислотность в таком случае требует введения дополнительного основания, чтобы держать pH на постоянном уровне около 4,5. Это необходимо для того, чтобы сократить время отставания основания, максимально полно провести нейтрализацию лигносульфоновых кислот до лигносульфонатов. При этом, предполагая использовать при изготовлении ДКМ образующиеся лигносульфонаты в качестве связующего, необходимо исключить стадию растворения лигнина из клеточной стенки.

Выбор катализатора и концентраций H_2O_2 основывался на литературных данных по получению ДКМ без связующих. Перекись водорода используется для интенсификации делигнификации, перехода лигнина при паровзрывной обработке в растворимую форму, которая при горячем прессовании взаимодействует с редуцирующими веществами, образуя связующие вещества, участвующие в формировании ДКМ. Данные эксперименты проводились для сравнения с исследованиями, в которых применялся бисульфит.

В таблице 2 представлены данные по плотности ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением NaHSO_3 .

Таблица 2 – Плотность ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением NaHSO_3

$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_{no} = 180 ^\circ\text{C}$			$t_{no} = 220 ^\circ\text{C}$		
	$C_{\text{NaHSO}_3}, \%$			$C_{\text{NaHSO}_3}, \%$		
	5	10	15	5	10	15
100	1010	1020	1090	1050	1200	1270
140	1100	1120	1170	1180	1320	1335
180	1170	1200	1250	1230	1380	1410
220	1270	1370	1430	1275	1380	1420

Как видно из таблицы 2 плотность для образцов ДКМ, полученных при температуре паровзрывной активации 180 °C, растет с температурой прессования и с концентрацией бисульфита. Причем рост наблюдается постоянный, в отличие от образцов, полученных при температуре паровзрывной активации 220 °C, у которых для концентраций 5-10% с температуры прессования 180 до 220 °C

плотность не меняется. Постоянный рост плотности при $t_{no} = 180$ °С а объясняется пластификацией лигносульфонатов, находящихся в составе активированных волокон, а также, очевидно благодаря взаимодействию остаточных низкомолекулярных фрагментов лигнина с продуктами распада гемицеллюлоз.

Замедление роста для $t_{no} = 220$ °С скорее всего объясняется тем, что в составе активированных волокон присутствуют в большей части конденсированные фракции лигнина (так как температура паровзрывной обработки выше 200 °С). Содержание лигносульфонатов очевидно в данных образцах ниже из-за ингибирования их образования в процессе паровой обработки в виду более высокой кислотности.

В таблице 3 представлены результаты исследования предела прочности на изгиб ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением NaHSO_3 .

Таблица 3 – Предел прочности на изгиб ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением NaHSO_3

$t_n, ^\circ\text{C}$	$t_{no} = 180\text{ }^\circ\text{C}$			$t_{no} = 220\text{ }^\circ\text{C}$		
	$C_{\text{NaHSO}_3}, \%$			$C_{\text{NaHSO}_3}, \%$		
	5	10	15	5	10	15
100	38	39	40	32	35	37
140	40	36	38	35	36	38
180	37	35	36	33	35	36
220	36,5	32	28	26	29	28

Как видно из таблицы 3 прочность для образцов ДКМ, полученных при температуре паровзрывной активации 180 °С, постепенно падает с температурой горячего прессования. Это объясняется тем, что пластификация под действием температуры лигносульфонатов, в большей части присутствующих в данном материале, скорее всего, сопровождается изменением в кристаллической структуре, они становятся более хрупкими. Также снижению прочности способствует присутствующий в меньшей мере низкомолекулярный лигнин. Из данных таблицы ясно видно, что снижение прочности для образцов ДКМ, полученных при температуре паровзрывной активации 220 °С, резко снижается. Повышенные температуры паровзрывной обработки, как было показано ранее, тормозят процессы образования солей лигносульфоновых кислот из-за повышенной кислотности среды. Также при температурах выше 200 °С образуется фурфурол, негативно влияющий на реакции сульфирования лигнина, вследствие чего последний больше конденсируется в более хрупкие формы, что отражается на итоговой прочности образцов.

Таким образом, прочность для разных образцов ДКМ, полученных из волокон, активированных при температурах паровзрывной обработки 180 и 220 °С, неоднозначно изменяется в зависимости от температуры прессования и концентрации катализатора. Это говорит о том, что температура паровзрывной обработки влияет как на качественный состав лигносульфонатов, так и на количество конденсированного лигнина, одновременно участвующих при формировании физических свойств получаемых ДКМ.

На рис. 10 представлены сравнительные ИК-спектры волокон. В образцах активированных волокон после обработки с использованием бисульфита (3) проявляются полосы 1150 и 1050 см^{-1} , которые можно отнести к валентным колебаниям S=O- и S-O- связей в органических сульфокислотах. Когда исходный лигнин подвергается сульфированию наблюдается увеличение интенсивности в области 880-820 см^{-1} .

Для промытого образца интенсивность пика 2917 см^{-1} меньше по сравнению с непромытым образцом. Эти изменения очевидно связаны с частичным удалением низкомолекулярных фракций лигнина из волокон после промывки. Этот пик для образца (3) выше всех остальных, что говорит о наличии большего количества связей, относящихся к лигнинному полимеру, скорее всего к конденсированным его формам. Два пика при 1504 см^{-1} и 1428 см^{-1} соответствуют ароматическим пикам C-C связей ароматического кольца лигнина. Интенсивность данных пиков также меньше в промытом образце и больше в образце (3).

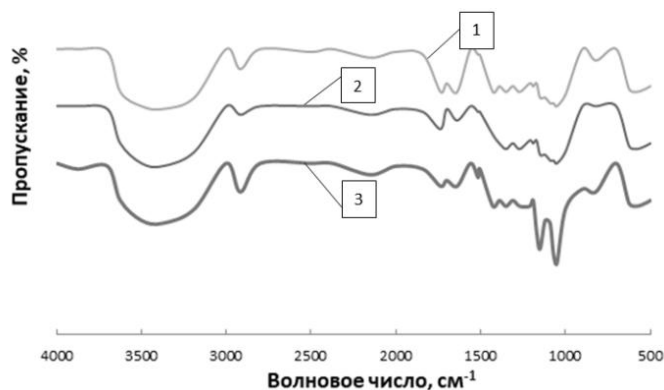


Рис.10. ИК-спектры волокон: 1) активированное паровзрывной обработкой волокно, непромытое (180 °С); 2) активированное паровзрывной обработкой волокно, промытое водой (180 °С); 3) активированное паровзрывной обработкой волокно в присутствии 5% -NaHSO_3 , непромытое (220 °С)

Полученные экспериментальные данные были обработаны методом параметрической идентификации с получением математических моделей. Общая трехфакторная модель для плотности ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением NaHSO_3 :

$$\rho = 380,2 + 2,6t_{\text{по}} + 0,0786C_{\text{NaHSO}_3}^{4,36} \exp(-0,281C_{\text{NaHSO}_3}) + 0,00209t_{\text{п}}^{2,511} \exp(-0,00683t_{\text{п}}) \quad (2)$$

Общая трехфакторная модель для предела прочности на изгиб ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением NaHSO_3 :

$$[\sigma]_{\text{изг}} = 35,13C_{\text{NaHSO}_3}^{-0,0514} \exp(0,00713C_{\text{NaHSO}_3}) - 0,0729t_{\text{по}} + 6,611 \exp(0,0105t_{\text{п}}) - 0,00244t_{\text{п}}^{1,587} \exp(0,00727t_{\text{п}}) + 6,254. \quad (3)$$

Проведенные сравнительные исследования для образцов, предварительно обработанных перекисью водорода, согласуются с известными данными, полученными при оценке свойств ДКМ на основе активированного паровзрывной обработкой материала.

Как показано на рисунке 11 плотность образцов закономерно растет, причем наибольший рост наблюдается при повышении концентрации катализатора с 1,5 до 2%. По-видимому это связано с интенсификацией процесса деполимеризации лигнина и большим его выходом после при паровзрывной обработки. При повышении температуры горячего прессования плотность образцов растет благодаря пластичным формам лигнина.

Аналогичная картина наблюдается для прочности (рис. 12). Ее рост обусловлен также наличием низкомолекулярного лигнина, который при реакциях с остальными продуктами паровзрывной обработки образует вещества, играющие роль связующего в ДКМ.

Таким образом, проведенные исследования показывают, что температура паровзрывной обработки выше 180-200 °С в присутствии бисульфита негативно сказывается на физических свойствах ДКМ из активированных волокон. Концентрация бисульфита в растворе при пропитке древесины играет важную роль в образовании лигносульфонатов, играющих роль связующего при прессовании волокнистых полуфабрикатов. Причем, весь исследованный диапазон концентраций бисульфита от 5 до 15 % показал возможность получения сравнительно сопоставимой и приемлемой плотности и прочности ДКМ. Поэтому, несмотря на то, что повышение концентрации до 15% бисульфита (расход бисульфита составляет 22 % от массы древесины) способствует улучшению показателей ДКМ, с экономической точки зрения концентрации в 5% достаточно, чтобы получить заданные свойства ДКМ. При данной концентрации прочностные свойства достигаются как за счет использования лигносульфоната (в большей мере), так и за счет взаимодействия продуктов паровзрывной обработки – редуцирующих веществ и низкомолекулярных фракций лигнина (в меньшей мере).

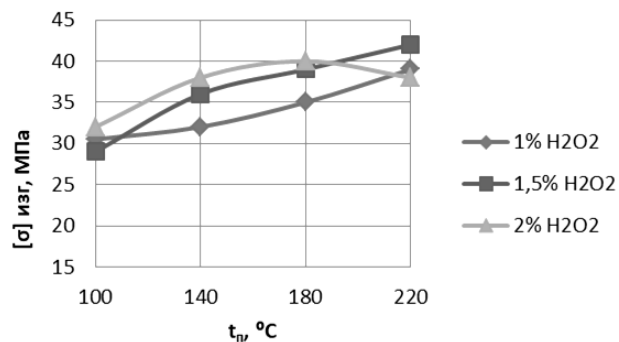
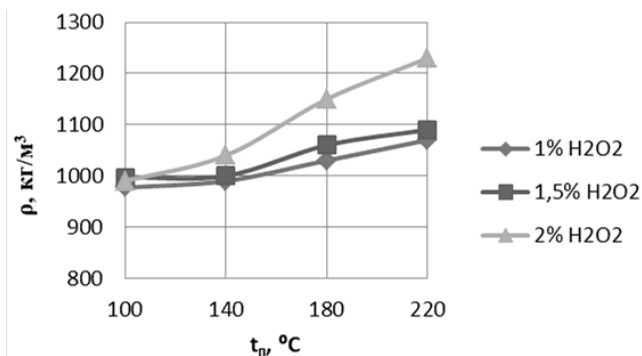


Рис. 11. Плотность ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением H₂O₂ в зависимости от температуры прессования t_p и концентрации катализатора при температуре паровзрывной обработки $t_{по}=180$ °C

Рис. 12. Предел прочности на изгиб ДКМ из непромытых волокон, активированных паровзрывной обработкой, с добавлением H₂O₂ в зависимости от температуры прессования t_p и концентрации катализатора при температуре паровзрывной обработки $t_{по}=180$ °C

На рисунках 13 и 14 приведены сравнительные характеристики образцов ДКМ из различных волокон в зависимости от температуры прессования при температуре паровзрывной обработки 180 °C. Как показывают результаты, при одинаковых условиях прессования и температуре паровзрывной обработки образцы, полученные с использованием 5% бисульфита, обладают более высокими значениями плотности во всем диапазоне температур прессования – от 1010 до 1270 кг/м³.

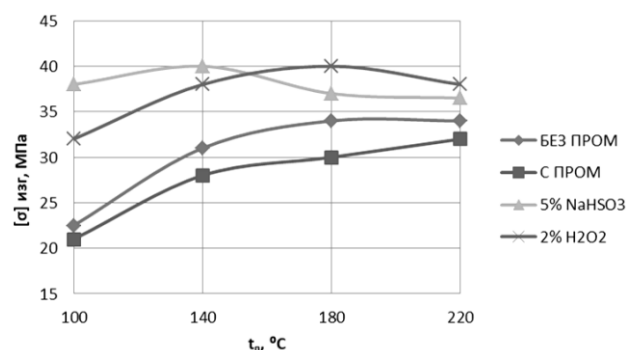
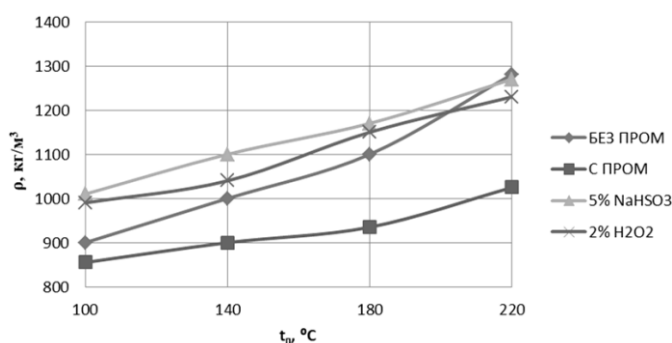


Рис. 13. Сравнительная плотность образцов ДКМ из различных волокон в зависимости от температуры прессования t_p при температуре паровзрывной обработки $t_{по}=180$ °C

Рис. 14. Сравнительный предел прочности на изгиб ДКМ из различных волокон в зависимости от температуры прессования t_p при температуре паровзрывной обработки $t_{по}=180$ °C

Таким образом, оптимальной температурой прессования для плит, изготовленных из активированных волокон в присутствии бисульфита, составляет 140 °C.

Для сравнения данных по набуханию ДКМ в воде представлен рисунок 15. Набухание образцов по толщине для образцов, изготовленных из активированных волокон в присутствии бисульфита оказалось на 5% выше, чем у ДКМ из волокон, активированных в присутствии перекиси водорода. Очевидно, это связано с повышенными гидрофильными свойствами лигносульфонатов в составе ДКМ. При этом данный показатель для изготовленных ДКМ находится в норме, установленной для древесно-волоконистых плит.

Сравнительный анализ прочности на растяжение ДКМ (рис. 16) напротив, показал, улучшенные показатели образцов, изготовленных из активированных волокон в присутствии бисульфита. Так, данный показатель оказался почти на 12% выше, чем у ДКМ из волокон, активированных в присутствии перекиси водорода. Прочностные показатели обеспечиваются, как было сказано выше, присутствием лигносульфоната (в большей мере) и связующим, образованным в результате взаимодействия продуктов паровзрывной обработки (в меньшей мере).

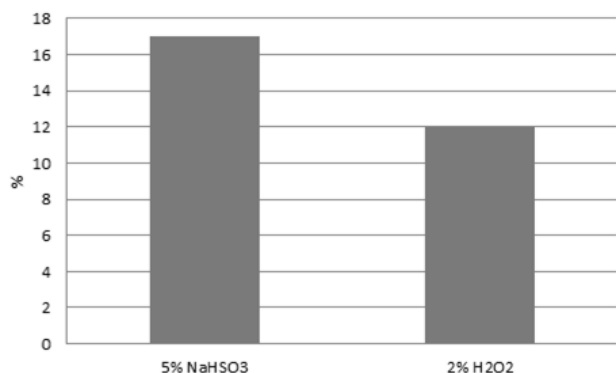


Рис. 15. Сравнительные данные по набуханию ДКМ в воде

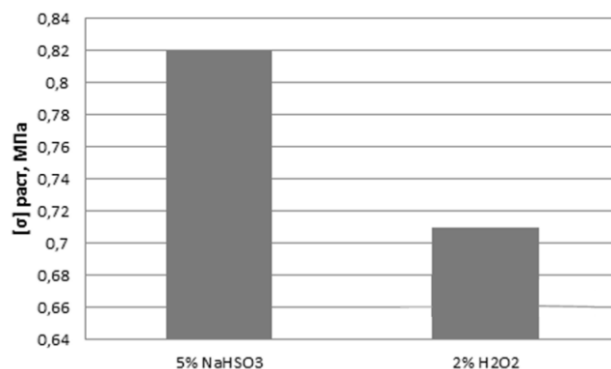


Рис. 16. Сравнительные данные по прочности на растяжение ДКМ

Исследования по определению содержания формальдегида показали, что полученные ДКМ относятся к классу эмиссии Е 0,5 с содержанием 0,11 мг формальдегида/100 г абсолютно сухой плиты. Шероховатость лицевой поверхности плиты составляет по результатам оценки 70-90 мкм.

Таким образом, рациональными режимами получения ДКМ на основе активированных волокон, полученных при паровзрывной обработке с добавлением бисульфита натрия, являются: порода древесины – осина; размер частиц – 10x10x5 мм; начальное влагосодержание частиц – 60% и более; температура пропитки 65-70 °С; гидромодуль пропитки – 4:1; продолжительность пропитки – 35-40 мин; концентрация бисульфита натрия в пропиточном растворе – 5%; температура непрерывной паровзрывной обработки – 180 °С; давление насыщенных паров при непрерывной паровзрывной обработке – 1,0 МПа; гидромодуль непрерывной паровзрывной обработки (паровой варки) – 1,5:1; расход бисульфита натрия – 7,5 % от массы древесины (5 % всего SO₂ от массы древесины); продолжительность паровзрывной обработки – 10 мин; рН непрерывной паровой варки – 4-4,5; частота оборотов вала шнека реактора непрерывной паровзрывной обработки – 1-2 об/мин; время прессования – 5-6 мин; давление прессования – 7-8 МПа; температура прессования 100-140 °С.

Такие режимные параметры позволяют получить ДКМ со следующими характеристиками: плотность – 1010 до 1270 кг/м³; предел прочности на изгиб – 38-40 МПа; влажность – 3-4%; набухание по толщине – 17%; предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти – 0,82 МПа; класс эмиссии формальдегида – Е0,5 с содержанием 0,11 мг формальдегида/100 г абсолютно сухой плиты; шероховатость лицевой поверхности – 70-90 мкм.

Заключение

Как видно из представленных сведений время прессования существенно не влияет на показатели ДКМ (плотность, предел прочности на изгиб), короткое время прессования предпочтительнее, так как это выгодно с экономической точки зрения. Высокие температуры и средне-высокие давления необходимы для плавления и перераспределения лигнина в лигноцеллюлозной матрице, что способствует образованию химических связей между волокнами за это короткое время прессования. Температура прессования и давление прессования способствуют повышению плотности и прочности образцов, однако введение такого фактора, как температура паровзрывной обработки, способствует изменению характера свойств ДКМ, причем взаимное влияние данного фактора и температуры прессования играет главную роль в формировании свойств плитных материалов. Определяющим фактором на плотность при прессовании ДКМ из промытых активированных волокон является давление прессования и температура паровзрывной обработки, в то время как влияние температуры прессования наблюдается в меньшей степени из-за меньшей интенсивности реакций поликонденсации продуктов паровзрывной обработки с образованием макромолекул связующих веществ, участвующих в адгезионном взаимодействии волокон. Увеличение давления прессования увеличивает плотность и прочность образцов, причем равнозначно для разных ДКМ. Поперечные размеры частиц, получаемых после паровзрывной обработки, одинаковы как для промытого материала, так и для непромытого, и зависят преимущественно от режимов паровзрывной обработки, а именно температуры активации и времени декомпрессии сбросного клапана, то есть скорости сброса давления. Непромытый материал, активированный паровзрывной обработкой, демонстрирует более высокую кристалличность по

сравнению с необработанными волокнами, что очевидно объясняется частичным удалением нецеллюлозных полисахаридов и растворением аморфных фракций целлюлозы при паровом гидролизе; промытое волокно показывает снижение аморфной составляющей при сохранении кристаллической фракции. Продукты паровзрывной обработки, заполняющие микропоры, вымываются во время промывки из дефрагментированных стенок волокон, что еще больше увеличивает пористость активированных волокон, влияющих на итоговые физические свойства ДКМ, в частности плотность. Промывка материала оказывает отрицательный эффект на конечные свойства ДКМ, поскольку удаление продуктов паровзрывной обработки из активированного материала ограничивает реакции образования связующего при горячем прессовании, что негативно сказывается на прочности волокон. Более растворимые фракции участвуют в образовании связующего при горячем прессовании, и положительно сказываются на прочностных свойствах, а конденсированные фракции – деструктурируются при горячем прессовании, еще больше полимеризуясь, негативно влияя на конечную прочность. Увеличение интенсивности механического воздействия при паровзрывной обработке способствует интенсификации реакций гидролиза гемицеллюлоз и деполимеризации лигнина, что играет важную роль при разработке технологии непрерывного производства ДКМ без связующих. Введение бисульфита натрия при пропитке перед паровзрывной обработкой способствует образованию лигносульфонатов в активированном материале, участвующих в формировании физических свойств ДКМ, что доказывает возможность использования лигносульфонатов в качестве связующих в ДКМ; пластификация под действием температуры лигносульфонатов, в большей части присутствующих материале после паровзрывной обработки с применением бисульфита натрия, сопровождается изменением в кристаллической структуре, они становятся более хрупкими; также снижению прочности способствует присутствующий в меньшей мере низкомолекулярный лигнин. Повышенные температуры паровзрывной обработки тормозят процессы образования солей лигносульфоновых кислот из-за повышенной кислотности среды; температура паровзрывной обработки влияет как на качественный состав лигносульфонатов, так и на количество конденсированного лигнина, одновременно участвующих при формировании физических свойств получаемых ДКМ. Температура паровзрывной обработки выше 180-200 °C в присутствии бисульфита негативно сказывается на физических свойствах ДКМ из активированных волокон. Концентрация бисульфита в растворе при пропитке древесины играет важную роль в образовании лигносульфонатов, играющих роль связующего при прессовании волокнистых полуфабрикатов; прочностные свойства достигаются как за счет лигносульфонатов (в большей мере), так и за счет взаимодействия продуктов паровзрывной обработки (в меньшей мере). Повышенные гидрофильные свойства лигносульфонатов в составе ДКМ способствуют увеличению набухания образцов по толщине.

Литература

1. Timerbaev N.F., Saldaev V.A., Prosvirnikov D.B. [Dynamics Pressure Measurement in the Unit for Continuous Steam Explosion Treatment of Wood Biomass with a System of Plunger Hydraulic Locks] //2019 International Science and Technology Conference" EastConf". – IEEE, 2019. – pp. 1-3.
2. Prosvirnikov D.B., Timerbaev N.F., Safin R.G. [Microcrystalline Cellulose from Lignocellulosic Material Activated by Steam Explosion Treatment and Mathematical Modeling of the Processes Accompanying its Preparation] //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2019. – Т. 945. – pp. 911-918.
3. Prosvirnikov D.B., Safin R.G., Zakirov S.R. [Microcrystalline Cellulose Based on Cellulose Containing Raw Material Modified by Steam Explosion Treatment] //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2018. – Т. 284. – pp. 773-778.
4. Просвирников, Д.Б. Разработка аппаратного оформления технологии непрерывного получения порошковой целлюлозы / Д. Б. Просвирников [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – С. 156-159.
5. Скурыдин, Ю.Г. Влияние компонентов древесного композиционного материала на температуру фазовых переходов / Ю. Г. Скурыдин, Е. М. Скурыдина // Физика и химия обработки материалов. – 2016. – №. 4. – С. 57-62.
6. Prosvirnikov, D.B. [Modelling heat and mass transfer processes in capillary-porous materials at their grinding by pressure release] / D. B. Prosvirnikov [et al.] // Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM). International Conference on. – IEEE– 2017. – pp. 1-7.

7. Springer, E.L. [Rate studies of the hydrotropic delignification of aspenwood] / E. L. Springer, J. F. Harris, W. K. Neill // Tappi. – 1963. – Vol. 46. – №. 9. – 551p.
8. Timerbaev, N.F. [Application of the Method of Statistical Modeling and Parametric Identification for Automation of the Processes of Wood Treatment] / N. F. Timerbaev, D. B. Prosvirnikov, A. R. Sadrtidinov // 2018 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon), IEEE. – 2018. – P. 1-5.
9. Prosvirnikov D.B. et al. [Multifactorial modelling of high-temperature treatment of timber in the saturated water steam medium] //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – T. 124. – №. 1. – pp. 012088.
10. Wright, B. [Steam Explosion Pilot Plant] //Materials of Department of wood science and forest products, 2008
11. Швецов, В.А. Оценка эффективности одно - и многоступенчатого процесса размола полуфабрикатов в производстве древесноволокнистых плит / В.А. Швецов [и др.] // Процессы комплексной переработки биомассы леса. – 2005. – С. 64-73.
12. Логинова, И.В. Исследование высокотемпературного автогидролиза лигноцеллюлозного сырья / И. В. Логинова, М. В. Харина //Вестник Казанского технологического университета. – 2017. – Т. 20. – №. 6. – С. 143-145.
13. Suchsland O., Woodson G. E., Mcmillin C. W. [Effect of hardwood process variables on fiberbonding] //Forest Products Journal 33 (4): pp. 58-64. – 1983.

© **Провирников Д.Б.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Сафин Р.Р.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: cfaby@mail.ru; **Козлов Р.Р.** – аспирант, ассистент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 66.046

EVALUATION OF THE INFLUENCE OF THE CONDITIONS OF CATALYTIC CONTINUOUS STEAM EXPLOSIVE ACTIVATION OF WOOD ON THE PHYSICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF WOODED COMPOSITE MATERIALS BASED ON ACTIVATED FIBERS

D.B. Prosvirnikov, R.R. Safin, R.R. Kozlov

This article presents the results of studies on the preparation of wood-based composite slab materials without binders using the preliminary vapor blasting method, as well as an assessment of the influence of impregnation conditions and continuous steam-blast activation of wood on the physical and operational properties of wood-based composite wood-based composite materials. The rational operating parameters for producing wood-based composite materials (WCM) are determined. The influence of the impregnation regimes (temperature, catalyst concentration), continuous vapor-blasting treatment with subsequent washing (temperature, pressure, intensity of mechanical stress), as well as the properties of activated lignocellulosic fibers (component composition and morphological structure) on the performance properties of WCM is established. The feasibility of introducing a catalyst (sodium bisulfite) at the washing stage has been proved, since the introduction of sodium bisulfite upon impregnation before steam explosion treatment promotes the formation of lignosulfonates in the activated material, which participate in the formation of the physical properties of WCM.

Keywords: continuous steam blasting, catalyst, activated material, lignocellulosic fibers, plate material, wood-composite material, density, flexural strength.

References

1. Timerbaev N.F., Saldaev V.A., Prosvirnikov D.B. [Dynamics Pressure Measurement in the Unit for Continuous Steam Explosion Treatment of Wood Biomass with a System of Plunger Hydraulic Locks] // 2019 International Science and Technology Conference "EastConf". - IEEE, 2019. -- pp. 1-3.
2. Prosvirnikov D.B., Timerbaev N.F., Safin R.G. [Microcrystalline Cellulose from Lignocellulosic Material Activated by Steam Explosion Treatment and Mathematical Modeling of the Processes Accompanying its Preparation] // Materials Science Forum. - Trans Tech Publications, 2019. -- T. 945. -- pp. 911-918.
3. Prosvirnikov D.B., Safin R.G., Zakirov S.R. [Microcrystalline Cellulose Based on Cellulose Containing Raw Material Modified by Steam Explosion Treatment] // Solid State Phenomena. - Trans Tech Publications, 2018. -- T. 284. - S. 773-778.
4. Prosvirnikov, D.B. [Development of hardware design for the technology of continuous production of powder pulp] / D. B. Prosvirnikov [et al.] // Bulletin of Kazan Technological University. - 2015. - T. 18. - pp. 156-159. (InRuss.).
5. Skurydin, Yu.G. [Influence of components of wood composite material on the temperature of phase transitions] / Yu. G. Skurydin, E. M. Skurydina // Physics and Chemistry of Materials Processing. – 2016. – No. 4. – pp. 57-62. (InRuss.).
6. Prosvirnikov, D.B. [Modeling heat and mass transfer processes in capillary-porous materials at their grinding by pressure release] // Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM). International Conference on. - IEEE– 2017. - pp. 1-7.
7. Springer, E.L., Harris J.F., Neill W. K. [Rate studies of the hydrotropic delignification of aspenwood] // Tappi. - 1963. - Vol. 46. - No. 9. - 551 RUR
8. Timerbaev, N.F., Prosvirnikov D.B, Sadrtidinov A.R [Application of the Method of Statistical Modeling and Parametric Identification for Automation of the Processes of Wood Treatment] // 2018 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon), IEEE. – 2018. – pp. 1-5.
9. Prosvirnikov D.B. et al. [Multifactorial modeling of high temperature treatment of timber in the saturated water steam medium] // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - IOP Publishing, 2016. - T. 124. - No. 1. - pp. 012088.
10. Wright, B. [Steam Explosion Pilot Plant] // Materials of Department of wood science and forest products, 2008
11. Shvetsov, V.A. [et al.] [Evaluation of the effectiveness of one - and multi-stage process of grinding semi-finished products in the production of wood fiber boards] // Processes of complex processing of forest biomass. - 2005. – pp. 64-73. (InRuss.).
12. Loginova, I.V., Kharina M.V. [Research of high-temperature autohydrolysis of lignocellulosic raw materials] // Bulletin of Kazan Technological University. - 2017. - T. 20. - No. 6. - pp. 143-145. (InRuss.).
13. Suchsland O., Woodson G. E., Mcmillin C. W. [Effect of hardwood process variables on fiberbonding] // Forest Products Journal 33 (4): 58-64. - 1983.

© **Prosvirnikov D.B.** – Ph.D., Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University, prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Safin R.R.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: cfaby@mail.ru; **Kozlov R.R.** – postgraduate student, Assistant of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University.

УДК 674.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДРЕВЕСНОГО ПЛАСТИКА БЕЗ ДОБАВЛЕНИЯ СВЯЗУЮЩЕГО

А.В. Савиновских, А.В. Артёмов, В.Г. Бурындин, А.Е. Шкуро

В работе рассмотрены вопросы влияния на физико-механические свойства древесных пластиков без добавления связующих веществ (ДП-БС) гидрофобизирующей добавки «Hydrophobizing liquid 136-41». Проведены экспериментальные исследования по получению ДП-БС на основе древесных отходов с добавлением гидрофобизатора. Рассмотрено влияние гидрофобизатора при его поверхностной обработке на физико-механические свойства ДП-БС. Изучена динамика изменения физико-механических свойств ДП-БС при использовании гидрофобизатора по отношению к активному грунту в течение 3 недель. Выявлены высокие прочностные свойства и водостойкость после биodeградации у изделий ДП-БС с использованием гидрофобизатора, что косвенно подтверждает возможную эксплуатацию ДП-БС в местах подверженных биологической деградации только после соответствующей гидрофобизирующей обработки.

Ключевые слова: *древесный пластик, сосновый опил, гидрофобизатор, физико-механические свойства.*

Введение

Для гидрофобизации различных на основе древесных композиций материалов используется кремнийорганические соединения [1], в процессе которой происходит отверждение и закрепление на материале гидрофобного покрытия, либо достигается за счет введения парафина и эмульсий на его основе [2].

Гидрофобизирование готовых пластиков осуществляется нанесением растворов на их поверхность (распылением, валиком или кистью) или пропиткой при погружении в ванну с раствором. Этот способ не обеспечивает равномерного распределения гидрофобизатора по толщине плиты, он трудоемок и требует послепропиточной сушки. Поэтому гидрофобизирование готовых пластиков применяется редко, в основном потребителем.

Способ введения гидрофобизатора (в сухом виде или в виде раствора) в пресс-массу наиболее эффективен, вписывается в технологию производства и широко применяется в промышленности.

Однако стоит учитывать, что при обработке и добавке гидрофобизаторов при производстве древесных пластиков (ДСтП, ДВП) происходит снижение физико-механических показателей.

При ускоренных испытаниях в целях имитации поведения пластиков при продолжительной службе и хранении их на воздухе с колеблющейся влажностью чаще всего прибегают к циклическим (многократным) сменам гигроскопического увлажнения и высушивания образцов. При этом происходит попеременное разбухание и усыхание материала [3, 4].

При этом стоит отметить, что при таких циклических увлажнениях изделий на основе древесины в условиях замкнутого пространства данные образцы подвергаются дополнительному воздействию – воздействию грибной флоры и насекомых [5].

Одним из способов оценки сохранности свойств материала под воздействием влажности и биологических факторов является оценка по биостойкости в активном грунте [6]. При этом изменения морфологической структуры образцов ДП-БС доступны для обнаружения под микроскопом уже через 3 недели выдержки в активном грунте [7].

В работе была использована гидрофобизирующая жидкость 136-41 (Hydrophobizing liquid 136-41), которая представляет собой полимер этилгидросилоксана [8]. Данный гидрофобизатор относится к группе кремнийорганических соединений, которые широко используются в промышленности для пропитки капиллярных и волокнистых твердых поверхностей (в том числе и для древесины) [9].

Методы и материалы

Для исследования влияния гидрофобизирующей добавки «Hydrophobizing liquid 136-41» на физико-механические свойства ДП-БС выполнено 2 независимых последовательных эксперимента:

1. Исследование влияние гидрофобизирующей жидкости на физико-механические свойства ДП-БС.
2. Исследование влияние гидрофобизирующей жидкости на биостойкость ДП-БС.

Для исследований влияния гидрофобизирующей добавки на физико-механические свойства изготавливались образцы ДП-БС с толщиной 2 мм и диаметром 90 мм в закрытой пресс-форме методом плоского горячего прессования. Режимы изготовления образцов: давление прессования – 40 МПа, температура прессования – 170÷180 °С, время прессования (10 мин) и охлаждения под давлением (10 мин), время кондиционирования 24 часа.

После кондиционирования проводилось определение физико-механических свойств (для поверхностно обрабатываемых образцов испытания проводились после нанесения гидрофобизирующего покрытия и его осушки в течение 24 часов) по утвержденным методикам.

В качестве наполнителя для получения ДП-БС был использован сосновый опил с фракционным составом 0,4-1,5 мм и абсолютной влажностью 6 %.

В качестве гидрофобизирующей добавки была принята «Гидрофобизирующая жидкость 136-41» (Hydrophobizing liquid 136-41) [8]. Плотность жидкости – 1,00 г/см³. Внешний вид: бесцветная жидкость без механических примесей. Расход гидрофобизатора в пресс-композицию и на поверхностное покрытие – 1 г/образец.

Для оценки биостойкости использовался активный грунт, подготовленный в соответствии с [10] из следующих компонентов:

- земля: почвогрунт для комнатных цветов «КАКТУС». Изготовлено фирмой «Гумимакс» по ТУ0392-001-59264059-03. Состав: торф, дерновая земля, песок речной, известь пушонка, разрыхлитель, комплекс минеральных удобрений, торфогуминовый препарат «Гумимакс». Кислотность (рН) 5,0-6,0. Массовая доля элементов питания: азот 50-90, фосфор 50-90, калий 70-130;

- песок: класс I - средней крупности по ГОСТ 8736-2014 «Песок для строительных работ. Технические условия (с Поправкой)»;

- навоз конский: удобрение органическое «Конский помет «Оргавит». Действующие вещества: 0,32% азот общий, 0,041% аммонийный азот, 0,3% общий фосфат, 1,39% оксид калия общий, 0,36% оксид кальция, 75% органическая субстанция.

Оценка активности грунта проводилась по коэффициенту биологической активности в соответствии с ГОСТ 9.060-75 [10].

Результаты

Средние арифметические значения физико-механических свойств образцов полученных ДП-БС представлены в таблице 1 и на рисунке 1.

Таблица 1 – Свойства образцов ДП-БС после введения (обработки) гидрофобизатора

Физико-механические свойства	Образцы		
	контроля	поверхностно обработанные гидрофобизатором	полученные путем введения гидрофобизатора в пресс-композицию
Плотность, кг/м ³	1099	1131	1014
Модуль упругости при изгибе, МПа	18860,9	16085,2	7306,7
Прочность при изгибе, МПа	15,0	15,2	7,6
Твердость, МПа	21,9	23,1	18,6
Число упругости У, %	62	59	54
Модуль упругости при сжатии, МПа	221	234	176
Предел текучести, МПа	6,1	6,5	5,3
Разрушающее напряжение, МПа	15,2	16,0	13,2
Разбухание по толщине за 24 часа, %	7,8	8,5	7,9
Водопоглощение за 24 часа, %	69	71	90

Наихудшие показатели физико-механических свойств показали пластики, полученные при введении гидрофобизатора непосредственно в пресс-композицию: падение прочности при изгибе составило в среднем – 49 % (по отношению к контролю), твердости – 14 %, водопоглощение по объему за 24 часа – 30 %, разбухание по толщине за 24 часа – 1,5 % (рис.1).

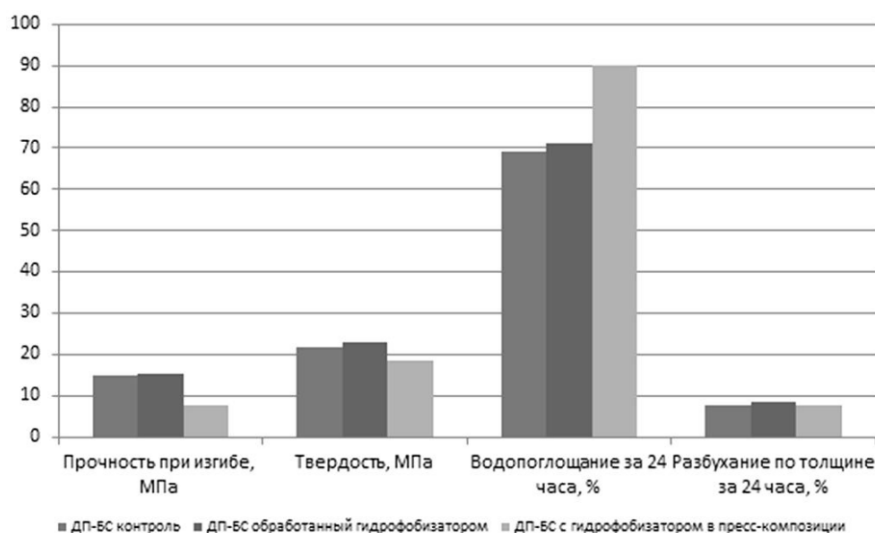


Рис. 1. Влияние гидрофобизирующей добавки на физико-механические свойства ДП-БС

При этом, при поверхностной обработке образцов ДП-БС гидрофобизатором наблюдается улучшение их физико-механических свойств: при изгибе составило в среднем – 1 % (по отношению к контролю), твердости – 5 %, водопоглощение по объему за 24 часа – 2 %, разбухание по толщине за 24 часа – 10 % (рис.1).

Результаты испытаний влияния гидрофобизатора на биостойкость ДП-БС приведены в таблице 2 и отображены на рисунке 2.

Таблица 2 – Физико-механические свойства ДП-БС после испытания на биостойкость

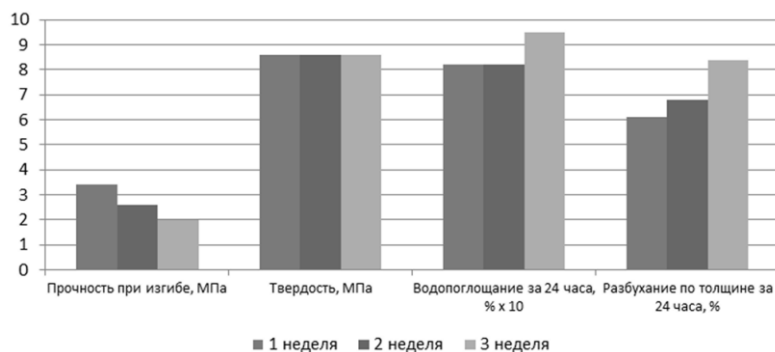
Физико-механическое свойство	Контроль			Покрытие образцов гидрофобизатором			Введение гидрофобизатора в пресс-композицию		
	неделя			неделя			неделя		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Прочность при изгибе, МПа	3,4	2,6	2,0	3,5	2,8	2,6	1,1	1,1	0,8
Твердость, МПа	8,6	8,6	8,6	17,2	9,1	9,0	8,9	8,4	8,4
Модуль упругости при сжатии, МПа	62	58	58	156	64	63	61	57	57
Число упругости, %	40	39	39	65	38	37	50	45	41
Предел текучести, МПа	2,6	2,6	2,6	4,9	2,7	2,7	2,7	2,5	2,5
Разрушающее напряжение, МПа	6,4	6,4	6,4	12,3	6,8	6,7	6,6	6,3	6,3
Разбухание по толщине за 24 часа, %	6,1	6,8	8,4	3,7	6,5	7,5	7,5	7,7	9,8
Водопоглощение за 24 часа, %	82	82	95	49	55	56	110	115	115

За три недели выдержки происходит снижение прочностных показателей и водостойкости.

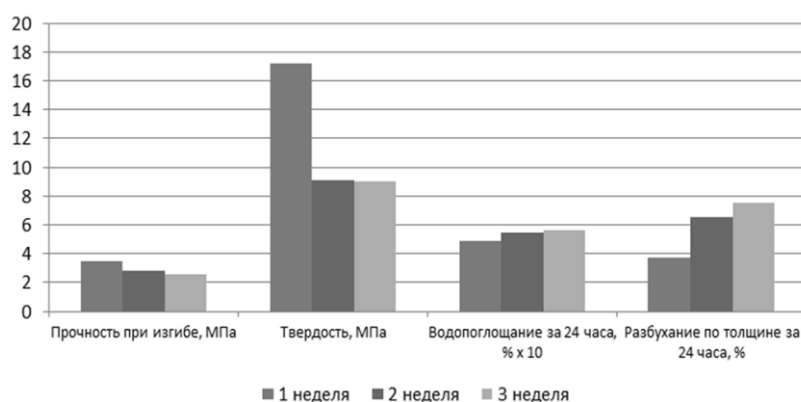
Наибольшее снижение прочности при изгибе продемонстрировал контрольный образец (неподверженный гидрофобизирующей обработке) – 39% и образец с гидрофобизирующим покрытием – 26%.

По твердости наблюдается следующая картина – наибольшие показатели у образцов с покрытым гидрофобизатором – 17,2 МПа после 1 недели выдержки. И именно у данных образцов происходит наибольшее снижение показателя твердости за три недели – на 48 %.

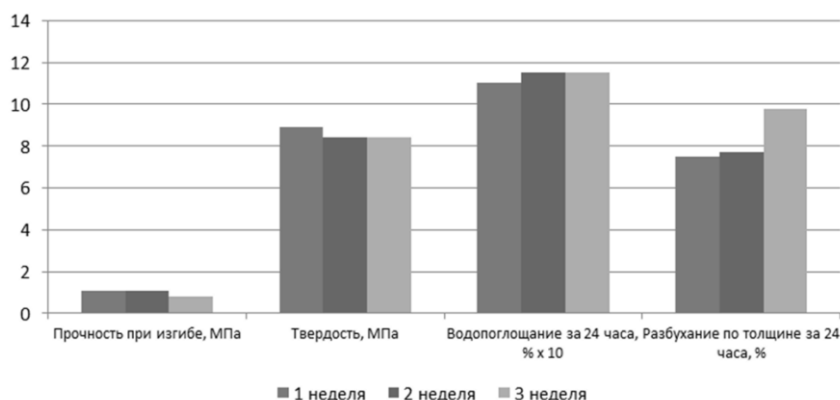
По показателям водостойкости самые низкие значения у образцов с добавлением гидрофобизатора – за три недели выдержки он составил 115% (рис. 2).



а)



б)



в)

Рис. 2. Влияние гидрофобизирующей добавки на биостокость ДП-БС: а) образцы ДПБС контроля; б) образцы ДП-БС покрытые гидрофобизатором, в) образцы ДПБС, полученные путем введения гидрофобизатора в пресс-композицию

Заключение

По результатам выполненной работы можно сделать следующие выводы:

1. Использование гидрофобизатора в качестве пропиточной жидкости ухудшаются физико-механические показатели пластиков. Это объясняется тем, что в процессе прессования происходит формирование надмолекулярных связей между частицами смеси за счет лигнина. Лигнин присутствует в жидкой фазе смеси. При введении (добавлении) гидрофобизатора в смесь происходит его распределение на поверхности частиц. Вследствие этого частицы приобретают гидрофобные свойства.

Подобная модификация системы мешает процессу образования связей между частицами, т.к. появляется мешающий структурно-механический фактор.

2. При использовании гидрофобизатора невозможно получить материал, в котором удачно сочетаются максимальная прочность с минимальным водопоглощением и разбуханием, то есть свойств, определяющих основную роль в условиях эксплуатации и хранении изделий из пластиков.

3. Выявлены относительно высокие прочностные свойства и водостойкость после биodeградации изделий ДП-БС с использованием гидрофобизатора. Это косвенно подтверждает возможную эксплуатацию ДП-БС в местах подверженных при влажностных воздействиях и биологической деградации только после соответствующей гидрофобизирующей обработки.

4. Полученные результаты исследований по влиянию гидрофобизатора дают основание для проведения специальных экспериментов, направленные на разработку методов гидрофобизации пресс-материала и изделий на основе ДП-БС.

Литература

1. Васильев В.В., Быстрова В.В., Розенкова И.В. Исследование свойств кремнийорганических гидрофобизаторов для древесных плит // Известия высших учебных заведений. Лесной журнал. 2012. № 6 (330). С. 119-126.

2. Пасько Ю.В., Векшина А.А. Исследование влияния гидрофобизирующей добавки на физико-механические свойства ДСтП // Наука без границ. 2018. № 5 (22). С. 65-68.

3. Казицин С.Н., Баяндин М.А., Намятов А.В., Ермолин В.Н. Исследование водо- и влагопоглощения плит без связующих веществ из механоактивированных древесных частиц // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2017. № 48. С. 42-45.

4. Титунин А.А., Сусоева (Общанская) И.В., Вахнина Т.Н. Изменчивость свойств композиционных плит из растительного сырья при циклических температурно-влажностных воздействиях // Сибирский лесной журнал. 2019. № 3. С. 33-40.

5. Биоповреждение и защита древесины и бумаги / Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков, С.А. Шевцова, Н.Е. Темникова // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15, № 8. С. 192–199.

6. Исследование биodeградации пластиков на основе древесного и растительного пресс-сырья / Бусыгина А.С., Саранчин С.А., Артёмов А.В., Савиновских А.В., Бурындин В.Г. // Матер. XIII Всерос. науч.-техн. конф. «Научное творчество молодежи – лесному комплексу России» – Екатеринбург: Урал. гос. лесотехн. ун-т. 2017. – с. 381-383

7. Plastics: physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / Glukhikh V.V., Buryndin V.G., Artyemov A.V., Savinovskih A.V., Krivonogov P.S., Krivonogova A.S. // Foods and Raw Materials. 2000, т.8, №1, p.149-154.

8. ГОСТ 10834-76. Гидрофобизирующая жидкость 136-41. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3). Дата введения: 01.01.1977.

9. Семенов В.В. Гидрофобизация древесно-стружечных и древесно-волокнистых плит кремнийорганическими мономерами и жидкостями / Химия растительного сырья. 2009. № 4. С. 177-181.

10. ГОСТ 9.060-75. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Ткани. Метод лабораторных испытаний на устойчивость к микробиологическому разрушению. Дата введения: 01.01.1977.

© **Савиновских А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет» (ФГБОУ ВО «УГЛТУ»), e-mail: savinovskihav@m.usfeu.ru; **Артёмов А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: tom-art@ya.ru; **Бурындин В.Г.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: buryndinvg@m.usfeu.ru ; **Шкуро А.Е.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «УГЛТУ», e-mail: zj@weburg.me.

UDC 674.81

STUDY OF THE INFLUENCE OF A HYDROPHOBIZING ADDITIVE ON THE PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF A WOOD PLASTIC WITHOUT ADDING A BINDING

A.V. Savinovskikh, A.V. Artyomov, V.G. Buryndin, A.E. Shkuro

The paper considers the impact on the physico-mechanical properties of wood plastics without the addition of binders (DP-BS) of the hydrophobizing additive "Hydrophobizing liquid 136-41". Experimental studies were carried out to obtain DP-BS based on wood waste with the addition of a water repellent. The influence of the water repellent during its surface treatment on the physicomachanical properties of DP-BS is considered. The dynamics of changes in the physicomachanical properties of DP-BS was studied when using a water repellent agent with respect to active soil for 3 weeks. High strength properties and water resistance after biodegradation of DP-BS products using a water repellent agent were revealed, which indirectly confirms the possible operation of DP-BS in places subject to biological degradation only after appropriate water repellent treatment.

Keywords: wood plastic, pine sawdust, water repellent, physical and mechanical properties.

References

1. Vasiliev V.V., Bystrova V.V., Rosenkova I.V. Investigation of the properties of organosilicon water -repellent agents for wood-based panels // News of higher educational institutions. Forest magazine. 2012. No. 6 (330). S. 119-126.
2. Pasko Yu. V., Vekshina A. A. Investigation of the effect of a hydrophobizing additive on the physicomachanical properties of chipboard // Science without Borders. 2018.No 5 (22). S. 65-68.
3. Kazitsin S.N., Bayandin M.A., Namyatov A.V., Ermolin V.N. The study of water and moisture absorption of plates without binders from mechanically activated wood particles // Actual problems of the forest complex. 2017. No. 48. S. 42-45.
4. Titunin A.A., Susoeva (General) I.V., Vakhnina T.N. The variability of the properties of composite plates from plant materials under cyclic temperature and humidity effects // Siberian Forest Journal. 2019.No 3.P. 33-40.
5. Biodeterioration and protection of wood and paper / E.L. Pekhtasheva, A.N. Neverov, G.E. Zaikov, S.A. Shevtsova, N.E. Temnikova // Bulletin of Kazan. technol. un-that. 2012. Vol. 15, No. 8. P. 192-199.
6. The study of biodegradation of plastics based on wood and plant press raw materials / Busygina AS, Saranchin SA, Artyomov AV, Savinovskikh AV, Buryndin VG // Mater. XIII All-Russian. scientific and technical conf. "The Scientific Creativity of Youth - to the Forestry Complex of Russia" - Yekaterinburg: Ural. state forestry technician. un-t 2017. - p. 381-383
7. Plastics: physical-and-mechanical properties and biodegradable potential / Glukhikh V.V., Buryndin V.G., Artyomov A.V., Savinovskikh A.V., Krivonogov P.S., Krivonogova A.S. // Foods and Raw Materials. 2000, vol. 8, No. 1, p. 149-154.
8. GOST 10834-76. Water repellent fluid 136-41. Specifications (with Changes N 1, 2, 3). Date of introduction: 01/01/1977.
9. Semenov V.V. Hydrophobization of wood -particle and wood-fiber boards with organosilicon monomers and liquids / Chemistry of plant materials. 2009. No. 4. S. 177-181.
10. GOST 9.060-75. Unified system of protection against corrosion and aging (ESZKS). Tissues. Laboratory test method for resistance to microbiological destruction. Date of introduction: 01/01/1977.

© **Savinovskikh A.V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of the Department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, Ural State Forestry University (USFU), e-mail: savinovskihav@m.usfeu.ru; **Artemov A.V.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor at the Department of Technologies for Pulp and Paper Production and Polymer Processing, USFEU, e-mail: tom-art@ya.ru; **Buryndin V.G.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor of the Department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, USFEU, e-mail: buryndinv@m.usfeu.ru; **Shkuro A.E.** – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, USFEU, e-mail: zj@weburg.me.

УДК 674.816

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ЭКСТРАГИРОВАНИЯ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ОСИНЫ И ИВЫ

А.В. Сафина, Г.Р. Арсланова, Д.Ф. Зиатдинова, Р.Г. Сафин, Р.А. Халитов, Д.Р. Абдуллина

В работе представлено моделирование процесса экстракции биологически активных веществ (БАВ) из коры осины и ивы. Проведен расчет противоточной многоступенчатой экстракции, а также представлены результаты исследования кинетики процесса экстрагирования БАВ из осины и ивы. Установлено, что при заданном удельном расходе экстрагента оптимальное время пребывания сырья в аппарате составляет 5-6 часов при степени извлечения целевого компонента 0,6. На основе полученных результатов моделирования определено, что при заданных условиях 3 ступени в экстракционном аппарате являются оптимальным значением для обеспечения эффективности и надежности процесса извлечения БАВ из коры осины и ивы.

Ключевые слова: биологически активные вещества, экстракция, кора, ива, осина.

Введение

Древесина осины и ивы широко используется в строительной, деревообрабатывающей, целлюлозно-бумажной, спичечной промышленности и т.д. Наличие в них значительного количества биологически активных веществ (БАВ), оказывающих влияние на биологические процессы, обусловило развитие перспективного направления получения экстрактов из данных пород древесины и их применение в фармацевтической, косметической, пищевой промышленности, а так же в сельском хозяйстве [1-4].

В настоящий момент известно, что основными действующими веществами, входящими в состав данных пород являются фенологликозиды, флавоноиды, дубильные вещества, также в их состав входят фенолокислоты, аскорбиновая кислота, аминокислоты, сапонины, эфирные масла и полисахариды, которые могут вносить вклад в общий ценный эффект [5-7].

Процесс извлечения биологически активных веществ из осины и ивы включает следующие основные стадии (рис. 1): экстракцию предварительно измельченного исходного сырья, фильтрацию полученного экстракта, обогащенного биологически активными веществами и дальнейшее его выпаривание и сушку. В конечном итоге получается сухой концентрат БАВ [8]. Также, из отработанного сырья можно получить кормовую добавку для сельскохозяйственных животных, тем самым делая производство безотходным.

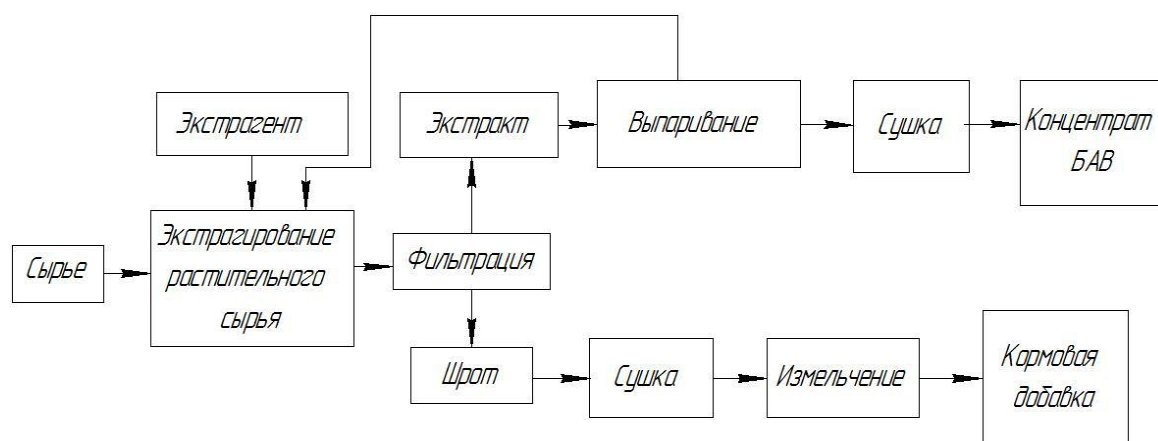


Рис. 1. Схема комплексной переработки осины и ивы

Главной стадией в процессе получения БАВ из растительного сырья (осины и ивы) является процесс экстракции. Суть процесса заключается в извлечении растворителем (экстрагентом) полезных веществ из пористого твердого тела путем избирательной растворимости. Избирательность и

растворяющая способность различны для каждого растворителя и зависят от химического состава сырья [9]. Большинство БАВ, входящих в состав осины и ивы, являются спирто- и водорастворимыми.

Экстрагирование происходит путем диффузии извлекаемых веществ из пор растительных клеток в окружающую жидкую среду. При экстрагировании древесного сырья наблюдаются следующие стадии:

- 1) проникновение экстрагента в сырье через стенки растительной клетки;
- 2) смачивание веществ, находящихся внутри клеток;
- 3) растворение веществ, находящихся в полостях клетки на ее стенках;
- 4) массоперенос веществ через клеточные стенки путем молекулярной диффузии;
- 5) массоотдача веществ от поверхности материала в окружающую жидкую среду [10].

При контакте сырья с экстрагентом происходит смачивание исходного сырья и заполнение системы пор (пропитка). В этот период экстрагирования, когда осуществляется процесс смачивания измельченного сырья, идет наиболее быстрое поглощение экстрагента, затем скорость поглощения падает.

Проникая в полость древесных клеток, экстрагент растворяет в себе ценные вещества – БАВ. Затем растворенные БАВ совершают обратный путь через стенки древесных клеток в общую массу экстрагента под действием градиента концентраций [11].

В зависимости от характера протекания процесс экстракции может быть периодическим и непрерывным, одноступенчатым и многоступенчатым, а также прямоточным и противоточным [12]. Выбор определенного метода экстракции зависит от конечных целей. Однако, с точки зрения теории экстрагирования, наиболее эффективным является комбинация противоточной многоступенчатой экстракции, так как в каждый момент процесса и в любом поперечном сечении по длине или высоте аппарата имеет место равномерная разность концентраций БАВ в сырье и экстрагенте, что позволяет с наибольшим выходом и наименьшими затратами проводить процесс [13]. Основной характеристикой экстракционных аппаратов, работающих по данному принципу, является количество ступеней экстрагирования и длительность проведения процесса. В связи с этим, целью настоящей работы является математическое моделирование противоточной многоступенчатой экстракции, проведение исследований кинетики процесса экстрагирования БАВ из осины и ивы, позволяющие провести расчет количества ступеней контакта фаз и время пребывания сырья в экстракционном аппарате.

Методы и материалы

Противоточная многоступенчатая экстракция заключается в многоступенчатом продвижении экстрагента в противоположном направлении от подачи сырья. На рис. 2. показана схема потоков противоточной многоступенчатой экстракции. Предварительно измельченное исходное древесное сырье с расходом W и начальной концентрацией извлекаемых веществ подают в нижнюю часть экстракционного аппарата, сверху подают экстрагент с расходом D и концентрацией извлекаемых веществ Y . На выходе получают рафинат и экстракт с конечными концентрациями БАВ X_k и Y_k , соответственно.

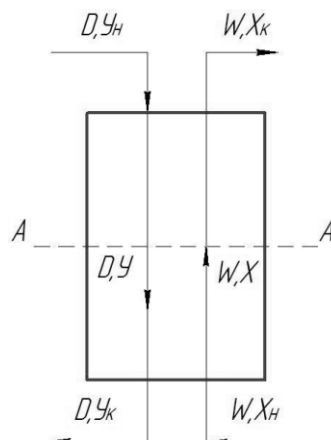


Рис. 2. Схема противоточной многоступенчатой экстракции

Материальный баланс по извлекаемому компоненту для сечения А-А можно записать соотношением:

$$WX_H + DY = WX + DY_K \quad (1)$$

где D – массовый расход экстрагента; W – массовый расход сырья; X – текущая концентрация извлекаемых веществ (БАВ) в сырье; Y – текущая концентрация БАВ в экстрагенте.

Из уравнения (1) получим уравнение рабочей линии процесса экстракции:

$$Y = Y_K - \frac{WX_H}{D} + \frac{WX}{D} \quad (2)$$

В котором $J_D = \frac{D}{W}$ – удельный расход экстрагента.

Уравнение рабочей линии через удельный расход экстрагента будет иметь вид:

$$Y = \frac{X}{J_D} + (Y_K - \frac{X_H}{J_D}) \quad (3)$$

Анализ зависимости (3) показывает, что уравнение рабочей линии представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой равен $\frac{1}{J_D}$, пересекающую ось ординат при значении $Y_K - \frac{X_H}{J_D}$.

Материальный баланс по извлекаемому веществу в аппарате запишется соотношением:

$$WX_H + DY_H = WX_K + DY_K \quad (4)$$

Поскольку $Y_H = 0$, то содержание БАВ в экстрагенте определяется соотношением:

$$Y_K = \frac{W(X_H - X_K)}{D} = \frac{(X_H - X_K)}{J_D} \quad (5)$$

Степень извлечения целевого компонента рассчитывается по формуле:

$$\xi = \frac{(X_H - X_K)}{X_H} \quad (6)$$

Тогда, из соотношения (5) величина конечного содержания БАВ в экстракте (на выходе из аппарата) от удельного расхода экстрагента с учетом степени извлечения целевого компонента (формула 6) запишется в виде:

$$Y_K = \frac{\xi}{J_D} \cdot X_H \quad (7)$$

Удельный расход экстрагента, при заданных значениях концентраций БАВ в экстракте Y_K и рафинате X_K может быть рассчитан по соотношению:

$$J_D = \frac{(X_H - X_K)}{Y_K} \quad (8)$$

Для определения рационального времени пребывания сырья в аппарате были проведены исследования кинетики экстрагирования БАВ из коры ивы и осины. В качестве исходного сырья использовались высушенная кора ивы и осины, предварительно измельченная до 0,5 мм. В качестве экстрагента использовался 60% раствор этанола. Процесс экстракции проводился на экспериментальном стенде для исследования процесса экстракции, описанном в работе [14]. Моделирование процесса экстракции биологически активных веществ происходило при условии, что производительность экстракционного аппарата составляет 200 кг/час, расход экстрагента - 200; 600; 1000 кг/час, начальная концентрация извлекаемых веществ в экстрагенте $Y_H = 0$; начальная концентрация извлекаемых веществ в сырье $X_H = 10\%$, а конечная концентрация извлекаемых веществ в рафинате $X_K = 1\%$; 2,5%; 5%.

Результаты математического моделирования

В результате моделирования соотношения (7) получены зависимости конечного содержания БАВ в экстракте от удельного расхода экстрагента при различных значениях степени извлечения (рис. 3). Анализ характера кривых показывает, что конечная концентрация извлекаемых веществ в экстракте экспоненциально уменьшается с увеличением удельного расхода экстрагента. Поэтому удельный расход экстрагента должен быть минимальным. Его величину определяют экспериментальным путем: навеску сухого сырья доверху заливают экстрагентом, затем сырье взвешивают и по соотношению масс определяют удельный расход экстрагента. Для нашего сырья он составляет $J_D = 2,8$. В расчетах

принимая значение $J_D=3$. При этих значениях конечная концентрация извлекаемых веществ в экстракте Y_K меняется в пределах $3,1 \div 1,5$ % в зависимости от степени извлечения ξ .

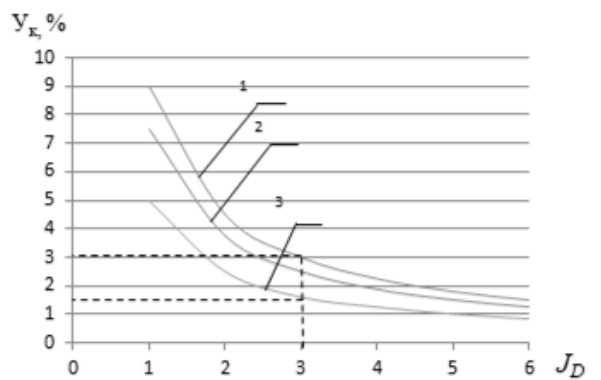


Рис. 3. Зависимость содержания БАВ в экстракте от удельного расхода экстрагента: 1 - $\xi=0,9$; 2 - $\xi=0,75$; 3 - $\xi=0,5$

Результаты проведенных исследований кинетики экстрагирования БАВ из коры осины и ивы при $J_D = 3$ представлены на рисунке 4. Исследования показывают, что при экстрагировании древесного сырья изменение выхода БАВ приближается к плато в течение 5 и 6 часов. Следовательно, такую длительность проведения процесса можно считать рациональной. При этом достигается степень извлечения $\xi = 0,6$.

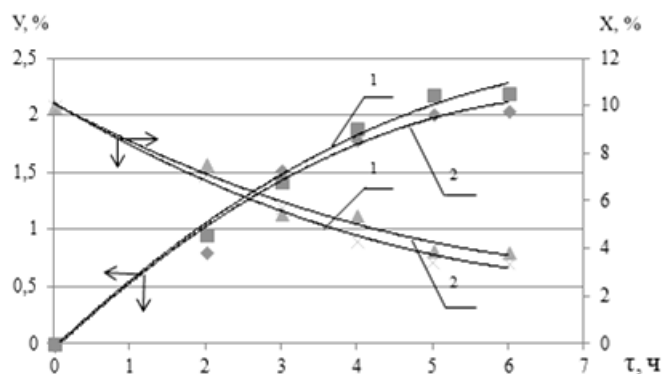


Рис. 4. Кинетические зависимости концентрации БАВ в экстракте и сырье при удельном расходе экстрагента $J_D = 3$: 1 – для осины; 2 – для ивы

В результате исследований также были получены экспериментальные данные по равновесным концентрациям экстрактивных веществ в экстракте и в древесном сырье. На основании этих данных были построены кривые равновесия для осины и ивы (рис. 5) при нормальных условиях.

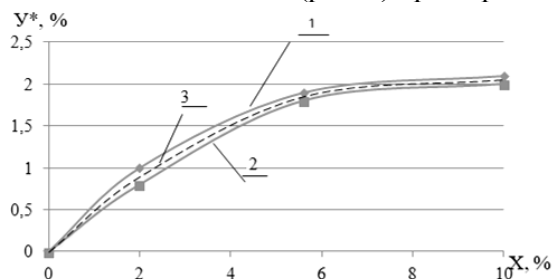


Рис. 5. Равновесная зависимость концентраций извлекаемых веществ в экстракте и древесном сырье: 1 – осина; 2 – ива; 3 – усредненное значение

Как видно, равновесные зависимости концентраций извлекаемых веществ в экстракте и древесном сырье для осины и ивы носят идентичный характер и практически совпадают, имея близкие значения. Это объясняется тем, что указанные породы принадлежат к одному семейству ивовых (Salicaceae) и

имеют схожие свойства сырья. Поэтому в дальнейших расчетах примем среднее значение равновесных концентраций экстрактивных веществ для данных пород.

По уравнению (3) построим рабочую линию процесса экстракции осины и ивы при заданном удельном расходе экстрагента (рис. 6.).

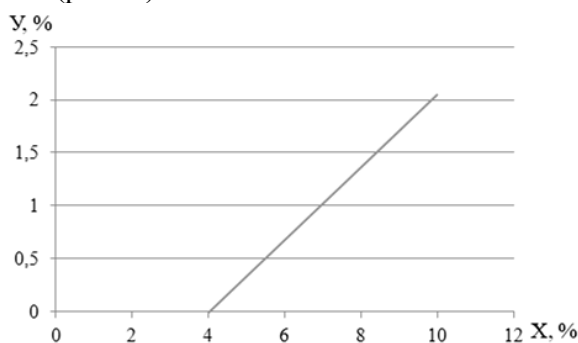


Рис. 6. Рабочая линия при удельном расходе экстрагента $J_D = 3$

Объединив равновесную зависимость и рабочую линию процесса экстракции при заданном удельном расходе экстрагента $J_D = 3$, графически впишем число теоретических ступеней в экстракционном аппарате (рис. 7).

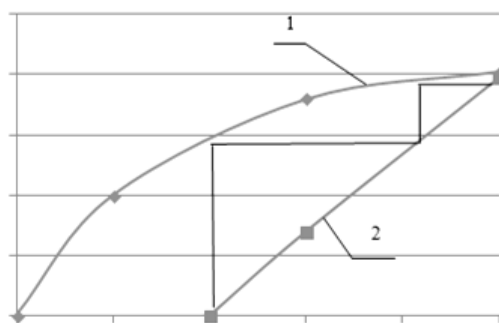


Рис. 7. Расчет числа ступеней экстракции БАВ из осины и ивы: 1 – линия равновесия; 2 – рабочая линия

Из представленных графиков видно, что теоретическое количество ступеней экстракции равно 2. Для обеспечения эффективности и надежности процесса извлечения БАВ реальное число ступеней экстракции в аппарате принимаем равное 3.

Заключение

В настоящее время становится актуальной задачей интенсификация существующих технологических процессов экстракции, в частности технологии противоточной многоступенчатой экстракции. Для оценки влияния различных факторов на отдельные стадии процесса экстракции и их совокупное действие в целом, проведено моделирование и исследование кинетики процесса экстрагирования БАВ из осины и ивы. Моделирование процесса экстракции биологически активных веществ происходило при заданных значениях: производительности экстракционного аппарата, расхода экстрагента (этанола), условий по начальным концентрациям извлекаемых веществ в экстрагенте и в сырье, а так же по конечной концентрации извлекаемых веществ в рафинате. В результате моделирования установлено, что конечная концентрация извлекаемых веществ в экстракте экспоненциально уменьшается с увеличением удельного расхода экстрагента. Экспериментальным путем определено значение удельного расхода экстрагента $J_D = 3$, при котром конечная концентрация извлекаемых веществ в экстракте меняется в пределах $3,1 \div 1,5$ % в зависимости от степени извлечения. Исследования кинетики экстрагирования БАВ из коры ивы и осины при установленном удельном расходе экстрагента показали, что рациональной является длительность проведения процесса 5-6 часов при степени извлечения целевого компонента 0,6. Последующее моделирование процесса и анализ равновесной зависимости концентраций извлекаемых веществ и рабочей линии процесса позволили

определить, что 3 ступени в экстракционном аппарате являются оптимальным значением для обеспечения надежности процесса противоточной экстракции при заданных условиях. Полученные результаты будут использованы для решения задач оптимизации извлечения биологически активных веществ в установках противоточной многоступенчатой экстракции.

Литература

1. Конюхова О.М., Бахтин М.А., Канарский А.В. Биологические ресурсы салицина в иве (*Salicaceae*) // Вестник Казанского технологического университета. – 2016. – Т. 19. – № 16. – С. 130-132.
2. Чернов В.И. Формирование хозяйственно-ценных насаждений осины (*Populus Tremula* L.) в лесах Республики Татарстан: автореферат дисс. канд. с/х. наук. – Уфа, 2015. – 23 с.
3. Шкарина Е.И., Максимова Т.В., Никулина И.Н. О влиянии биологически активных веществ на антиоксидантную активность фито-препаратов // Хим.- фармац. журн. – 2001. – Т. 35. – № 6. – С. 40-47.
4. Торшков А.А. Регуляция метаболического гомеостаза, повышение резистентности и реализации биоресурсного потенциала сельскохозяйственной птицы на основе использования в питании природных биологически активных веществ / 03.01.04 – биохимия / Автореферат дисс. д.б.н. / – Оренбург, 2014.
5. Лобанова И.Ю. Влияние вида экстрагента на состав извлечений из листьев осины обыкновенной // Молодежь – Барнаул: материалы X городской научно-практической конференции молодых ученых: в 2 т. Барнаул. – 2009. – Т. 2. – С. 95-96.
6. Сафина А.В., Арсланова Г.Р., Тимербаева А.Л., Зиятдинова Д.Ф. Анализ современного состояния технологий процесса экстракции биологически активных веществ из осины и ивы // Деревообрабатывающая промышленность. – 2019. – №4. – С. 51-62.
7. Арсланова Г.Р., Сафин Р.Г., Сайфутдинов Д. М., Хайрутдинова А. Р., Асаева Л. Ш. Исследование извлечения биологически активных веществ из биомассы древесины // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика, Воронежский государственный лесотехнический университет им. Г.Ф. Морозова. – 2018. – Т. – № – 3(39). – С. 327-330.
8. Sacace J.E., Mazza G.[Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries] // Journal of Food Engineering. 2003, 4, pp. 379-389.
9. Голованчиков А. Б., Чёрикова К. В., Мишта Е. А., Русакова Г. Г. Расчет промышленных экстракторов непрерывного действия для выщелачивания бензином подсолнечного масла из жмыха // ИЗВЕСТИЯ ВолгГТУ. – 2017. – Т. – № –8. – С. 23-28.
10. Новикова И.В., Агафонов Г.В., Корниенко Т.С. Исследование скорости экстрагирования компонентов из древесного сырья. // Вестник ВГУИТ, 2012. – № 3. – 197 с.
11. Petrovic S. S., Ivanovic J., Milovanovic S., Zizovic I. [Comparative analyses of the diffusion coefficients from thyme for different extraction processes] // Journal of the Serbian Chemocal Society. 2012, 77, pp. 799–813.
12. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование «система твердое тело – жидкость». Л.: Химия, 1974. - 256 с.
13. Репях, С. М. Рубчевская Л. П. Химия и технология переработки древесной зелени / С. М. Репях, Л. П. Рубчевская. Красноярск: КГТА, 1994. -320 с.
14. Сафина А.В., Арсланова Г.Р., Зиятдинова Д.Ф., Ахметова Д.А., Сафин Р.Г., Халитов Р.А.. Определение коэффициента массопроводности с учетом сложного строения растительных клеток в процессе экстракции // Деревообрабатывающая промышленность. – 2020. - №1. - С. 33-43.

© Сафина А.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: alb_saf@mail.ru; Арсланова Г.Р. – аспирант кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; Зиятдинова Д.Ф. – д-р техн. наук, профессор кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: ziatdinova2804@gmail.com; Сафин Р.Г. – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: safin@kstu.ru; Халитов Р.А. – д-р техн. наук, профессор кафедры оборудования химических заводов, ФГБОУ ВО «КНИТУ»; Абдуллина Д. Р. – студент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ».

UDC 674.816

MODELING THE PROCESS OF EXTRACTING BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES FROM ASPEN AND WILLOW

A.V. Safina, G. R. Arslanova, D. F. Ziatdinova, R. G. Safin, R. A. Halitov, D. R. Abdullina

The paper presents a simulation of the process of extraction of biologically active substances (BAS) from the bark of aspen and willow. The countercurrent multistage extraction was calculated, and the results of a study of the kinetics of the extraction of biologically active substances from aspen and willow are presented. It was found that for a given specific consumption of extractant, the optimal residence time of the raw materials in the apparatus is 5-6 hours at a degree of extraction of the target component of 0.6. Based on the obtained simulation results, it was determined that under given conditions, 3 steps in the extraction apparatus are the optimal value for ensuring the efficiency and reliability of the process of extracting biologically active substances from aspen and willow bark.

Key words: biologically active substances, extraction, bark, willow, aspen.

References

1. Konyuhova O.M., Bahtin M.A., Kanarskij A.V. [The biological resources of salicin in willow (Salicaceae)] Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of Kazan Technological University]. - 2016. - V. 19. - № 16. - pp. 130-132. (InRuss.).
2. Chernov V.I. [The formation of economically valuable plantations of aspen (Populus Tremula L.) in the forests of the Republic of Tatarstan] abstract diss ... cand. s / s. sciences. - Ufa, 2015. - pp. 23. (InRuss.).
3. Shkarina E.I., Maksimova T.V., Nikulina I.N. [On the influence of biologically active substances on the antioxidant activity of phyto-preparations] Khimiko-farmaceuticheskij zhurnal [Chemical-pharmaceutical journal] -2001. - V. 35. - № 6. - pp. 40-47.
4. Torshkov A.A. [Regulation of metabolic homeostasis, increase of resistance and realization of bioresource potential of agricultural poultry based on the use of natural biologically active substances in nutrition] Avtoreferat diss. d.b.n. [Abstract diss. d. b. n.] - Orenburg, 2014. - pp. 24. (InRuss.).
5. Lobanova I.YU. [The influence of the type of extractant on the composition of extracts from the leaves of aspen ordinary] Molodezh' - Barnaulu: materialy X gorodskoj nauchno-prakticheskoy konferencii molodyh uchenyh [Youth - Barnaulu: materials of the X city scientific-practical conference of young scientists] - 2009.- V. 2. - pp. 95-96. (InRuss.).
6. Safina A.V., Arslanova G R., Timerbaeva A.L., Ziatdinova D.F. [Analysis of the current state of technology for the extraction of biologically active substances from aspen and willow] Derevoobrabatvayushchaya promyshlennost [Woodworking industry]. 2019 - № 4. - pp. 51-62. (InRuss.).
7. Arslanova G.R., Safin R.G., Saifutdinov D.M., Hayrutdinova A.R., Asaeva L.Sh. [The study of the extraction of biologically active substances from biomass of wood] Aktualnie napravleniya nauchnih issledovaniy XXI veka_ teoriyaipraktika_ Voronejskii gosudarstvenni ilesotekhnicheskii universitet. G.F. Morozova. [Actual directions of scientific research of the XXI century: theory and practice, Voronezh State Forestry University named after G.F. Morozova.]. 2018. - V. - № - 3(39). - pp. 327-330. (InRuss.).
8. Cacace J.E., Mazza G. Mass transfer process during extraction of phenolic compounds from milled berries // Journal of Food Engineering. 2003, 4, pp. 379-389.
9. Golovanchikov A.B., CHyorikova K.V., Mishta E.A., Rusakova G.G. [Calculation of continuous industrial extractors for gasoline leaching of sunflower oil from oilcake] IZVESTIYA VolgGTU [Izvestia Volgograd State Technical University] - 2017. - V. - № -8. - pp. 23-28. (InRuss.).
10. Novikova I.V., Agafonov G.V, Kornienko T.S. [The study of the speed of extraction of components from wood raw materials] Vestnik VGUIT [Bulletin of VGUIT] - 2012. - № 3. - pp. 197. (InRuss.).
11. Petrovic S.S., Ivanovic J., Milovanovic S., Zizovic I. Comparative analyses of the diffusion coefficients from thyme for different extraction processes // Journal of the Serbian Chemocal Society. 2012, 77, pp. 799-813. (InRuss.).
12. Akselrud G.A., Lisyanskii V.M. [Extraction «solid-liquid system»]. L.: « Chemistry ». - 1974. pp. 256. (InRuss.).
13. Repyah, S.M., Rubchevskaya L.P [Chemistry and technology for processing green wood] Krasnoyarsk: KGTA 1994. - pp. 320. (InRuss.).

14. Safina A.V., Arslanova G.R., Ziatdinova D.F., Ahmetova D.A., Safin R.G., Halitov R.A.. [Determination of the mass conductivity coefficient taking into account the complex structure of plant cells during extraction] Derevoobrabatyvayushchaya promyshlennost [Woodworking industry]. – 2020. - №1. - pp. 33-43. (InRuss.).

© **Safina A.V.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: alb_saf@mail.ru; **Arslanova G. R.** – postgraduate student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: 94arslanovagulshat@mail.ru; **Ziatdinova D.F.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department of Wood Materials Processing, KNRTU, email: ziatdinova2804@gmail.com; **Safin R.G.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department of Wood Materials Processing, KNRTU, e-mail: safin@kstu.ru; **Halitov R.A.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Department Chemical Equipment, KNRTU; **Abdullina D.R.** – student of the Department of Wood Materials Processing, KNRTU.

УДК 678

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ С ПУДРОЙ ОКСИДА КРЕМНИЯ

А.Е. Шкуро, А.Н. Матонин

В настоящей работе были рассмотрены вопросы получения и исследования свойств древесно-полимерных композитов на основе полиэтилена низкого давления (ПЭНД) с добавками высокодисперсной пудры оксида кремния (ПОК). Целью данной работы являлась оценка влияния содержания пудры оксида кремния на физико-механические свойства древесно-полимерных композитов. В задачи исследования так же входило определение оптимального состава древесно-полимерного композиционного материала с добавкой ПОК. Для решения поставленных целей и задач была получена серия древесно-полимерных композитов с различным содержанием древесной муки и пудры оксида кремния. Для образцов полученных композитов были определены значения показателей ключевых физико-механических свойств: твердость по Бринеллю, контактный модуль упругости при сжатии, предел прочности при изгибе, ударная вязкость и водопоглощение после 24 часов выдержки. Установлены закономерности влияния содержания ПОК в составе композита на его физико-механические свойства. Эти закономерности представлены в форме полиномов второй степени. Установлено, что замена части древесной муки на пудру оксида кремния в составе ДПКт приводит к значительному росту показателей твердости по Бринеллю и водостойкости материала. В тоже время наблюдается заметное снижение предела прочности при изгибе. Фотографии срезов образцов ДПКт с добавками ПОК демонстрируют хорошее распределение наполнителя по полимерной матрице. Использование пудры оксида кремния в качестве добавки к ДПКт позволяет получать конструкционные материалы повышенной жесткости, твердости и водостойкости, в тоже время сохраняющими высокие значения показателей предела прочности при изгибе и ударной вязкости.

Ключевые слова: древесно-полимерные композит, ДПКт, пудра оксида кремния, ПОК, полиэтилен, экструзия, физико-механические свойства, оксид кремния.

Введение

Древесно-полимерные композиты с термопластичной полимерной матрицей (ДПКт) наиболее часто используются в качестве строительных материалов – террасной доски, сайдинга, ступеней и ограждений [1]. Применение изделий из ДПКт в строительстве задает высокие требования к их механическим свойствам. Физические и механические свойства ДПКт могут быть улучшены различными способами, такими например, как физические методы модификации уже готовых изделий [2] или механохимическую активацию наполнителей [3]. Самым доступным и простым способом повышения эксплуатационных характеристик древесно-полимерного композита является введение в его состав специальных добавок в количестве до 10 % [4]. Добавки, вводимые в материал, помимо влияния

на физико-механические свойства также могут оказывать влияние на его долговечность, а так же регулировать его способность к биоразложению [5].

Одним из наиболее распространённых типов добавок в производстве полимерных композиционных материалов являются минеральные добавки. На сегодняшний день примерно одна седьмая часть производимых мировой промышленностью пластиков и композитов содержит минеральные наполнители. Чаще всего в полимерной отрасли применяют тальк, мел (карбонат кальция) и волластонит. Активное использование именно этих наполнителей можно объяснить прежде всего их низкой стоимостью, по сравнению с полимерными материалами, а так же возможностью повышения многих физико-механических свойств полимерного материала, связанной с их применением.

Многие экспериментальные исследования показывают, что минеральные добавки улучшают механические свойства полимерных композитов, такие как предел прочности при растяжении, предел прочности при изгибе, а также ударную прочность (вязкость) [6]. Некоторые минералы, такие как тальк, в процессах получения композиционных материалов проявляют себя как смазывающие и осушающие агенты. Такой минеральный наполнитель, как борат цинка позволяет повысить огнестойкость (т.е. действует как антипирен) и биостойкость композитов [7]. Введение минеральных наполнителей в полимеры, обычно приводит к значительному увеличению плотности композиционного материала, что можно рассматривать в большинстве случаев как серьезный минус данного типа наполнителей. Однако увеличение плотности материала в ряде случаев можно нивелировать при использовании пенообразователей.

При введении минеральных наполнителей в состав древесно-полимерных композитов наблюдаются различные эффекты. Так введение талька увеличивает прочность при растяжении и прочность при изгибе ДПКт на основе полипропилена [8]. В то же время введение в состав ДПКт карбоната кальция не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства материала. Сообщается, что минеральные наполнители в ДПКт приводят к уменьшению ползучести и усадки композита. Они также могут улучшать процессы переработки выступая в качестве лубрикантов [9]. Есть сведения о том, что добавление минералов в ДПКт вызывает снижение ударной вязкости композитов [10]. Согласно исследованию [11] для ДПКт на основе полипропилена прочность при растяжении уменьшалась с увеличением содержания минерального наполнителя с формой частиц близкой к сферической и крупными размерами частиц. По мере уменьшения размеров частиц наполнителя показатель прочности при растяжении увеличивался. Снижение некоторых механических свойств ДПКт связанных с введением в их состав минеральных наполнителей можно компенсировать увеличением содержания компатибилизаторов.

Известно, что механические свойства ДПКт зависят не только от химического состава и количества минерального наполнителя, но так же от размера и формы его частиц. Например, тальк и карбонат кальция имеют разные типы структур. Большинство исследований минеральных добавок в ДПКт проводилось с тальком. Однако существуют и другие минералы, которые могут быть использованы в качестве наполнителей в ДПКт. Одним из таких минералов является мыльный камень. Основными компонентами мыльного камня являются тальк и карбонаты, такие как магнезит, доломит и карбонат кальция. Мыльный камень является чрезвычайно мягким материалом благодаря содержащемуся в нем тальку. Он используется в качестве сырья для каминов, так как он обладает высокой термостойкостью [12].

Еще одним типом перспективного минерального наполнителя для ДПКт являются оксиды кремния, и в частности кварц. Исследования в области использования сферических частиц кварца в качестве добавок к ДПКт показывают эффективность влияния таких добавок на ПТР композиционного материала. Таким образом, с введением мелкодисперсного кварцевого наполнителя с коэффициентом формы близким к единице повышается перерабатываемость высоконаполненных древесно-полимерных композиций [13]. Так же отмечается, что замена части древесной муки в составе ДПКт на кварцевую приводит к значительному росту водостойкости материала. Известно, что введение нанодисперсного кварца в состав ДПКт оказывает положительный эффект на огнестойкость и термическую стабильность композиционного материала. Введение 6 % нанодисперсного кварца в состав ДПКт приводит к снижению скорости тепловыделения в пламенной зоне на 46 %, а время, требуемое на воспламенение материала увеличивается на 78 %. При одновременном использовании в полимерном композиционном материале полифосфата аммония и нанодисперсного кварца наблюдается взаимное усиление эффекта: значительно возрастают физико-механические свойства материала и его огнестойкость [14].

На сегодняшний день обретают актуальность попытки установить и научно обосновать оптимальные условия для получения древесно-полимерных композитов с добавками пудры оксида кремния (ПОК) методом экструзии. Целью данной работы являлось исследование влияния содержания пудры оксида кремния на свойства древесно-полимерных композитов. В задачи исследования так же входило определение оптимального состава древесно-полимерного композиционного материала с добавкой ПОК.

Методы и материалы

В качестве полимерной матрицы при получении древесно-полимерных и древесно-минерально-полимерных композиционных материалов в настоящей работе использовался полиэтилен низкого давления (ПЭНД) марки 273-83, производитель ОАО «Казаньоргсинтез» (ГОСТ 16338-85). В качестве лигноцеллюлозного наполнителя была использована древесная мука марки 180, производства ООО «Юнайт» (ГОСТ 16361-87). В качестве минерального наполнителя применялась пудра оксида кремния марки ПОК, ТУ 2169-001-21633301-2012, предоставлена ООО "МАН" (г. Челябинск). Пудра оксида кремния представляет собой мелкодисперсный материал (с размером частиц не более 0.5 мкм), состоящий из частиц формы близкой к сферической, получаемый в процессе высокотемпературной обработки кремнеземсодержащего сырья. Основным компонентом материала является диоксид кремния (не менее 85% по массе) аморфной модификации. Пудра оксида кремния марки ПОК предназначена для применения в качестве инертной добавки к каучуковым смесям, полимерам, пластикам, резинотехническим смесям и нанокерамике.

В качестве компатибилизатора использовался метален f-1018 производства АО «Метаклэй» (г. Москва). Этот материал базируется на этилен-гексеновом сополимере, с привитыми ангидридными и карбоксильными функциональными группами, позволяющими более эффективно совмещать наполнитель и полимерную матрицу, с целью улучшения их физико-механических и эксплуатационных свойств. В качестве смазывающего агента (лубриканта) применялась смесь технической стеариновой кислоты марки Т-32 и полиэтиленового воска марки ПВ-200 в соотношении 1:1. Составы исследованных в работе композиционных материалов представлен в таблице 1.

Таблица 1– Состав композитов с пудрой оксида кремния

Условное обозначение композита	Содержание компонента, %				
	ПЭНД-273	Древесная мука	Лубрикант	Компатибилизатор	ПОК
К1	46	50	1,5	2,5	0
К2	46	40	1,5	2,5	10
К3	46	25	1,5	2,5	25
К4	46	15	1,5	2,5	35

В соответствии с представленными выше рецептурами композиционных материалов, их компоненты подвергались смешению с помощью одношнекового лабораторного экструдера с тремя зонами нагрева при температурах 180, 190 и 200 °С. После охлаждения экструдат гранулировался и методом горячего прессования из него изготавливались пластины, которые использовались для подготовки стандартных образцов для испытаний физико-механических свойств композиционных материалов.

Для полученных композитов были определены показатели следующих свойств: твердость по Бринеллю, контактный модуль упругости при сжатии, предел прочности при изгибе, ударная вязкость (прочность), а так же водопоглощение после 24 часов экспонирования в водной среде.

Результаты

Результаты испытаний физико-механических свойств образцов исследуемых композитов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Среднеарифметические значения показателей физико-механических свойств образцов исследуемых композитов

Композит	Твердость по Бринеллю, МПа	Контактный модуль упругости при сжатии, МПа	Прочность при изгибе, МПа	Ударная вязкость, кДж/м ²	Водопоглощение за 24 часа, %
К1	37,7±0,8	475±9	27,8±0,2	7,4±0,3	1,5±0,1
К2	42,5±0,9	536±8	25,2±0,4	7,6±0,2	1,7±0,1
К3	56,4±0,7	711±6	21,6±0,4	6,5±0,4	0,7±0,1
К4	72,7±0,9	917±9	20,3±0,7	4,9±0,4	0,6±0,1

Результаты графического анализа полученных данных представлены на рисунках 1 и 2. Как и следовало ожидать, показатель твердости по Бринеллю увеличивается при введении в состав древесно-полимерного композиционного материала высокодисперсной пудры оксида кремния. Влияние добавки ПОК на твердость ДПКт начинает ощущаться при введении более 5% минерального наполнителя. При замене 35 мас. % древесного наполнителя на минеральный твердость материала увеличивается примерно в два раза. Аналогичная же тенденция характерна и для зависимости контактного модуля упругости образцов ДПКт от содержания добавки ПОК.

Показатель предела прочности при изгибе образцов снижался с увеличением содержания в композите пудры оксида кремния. Такое падение объясняется прежде всего формой частиц наполнителя близкой к сферической и его высокой дисперсностью. В следствие этих факторов площадь соприкосновения (перекрытия) частиц наполнителя так же уменьшилась, что в свою очередь привело к снижению энергии взаимодействия между ними и снижению адгезии. При замене 35 мас. % древесной муки в составе композита на ПОК происходит снижение показателя предела прочности при изгибе на 27 %.

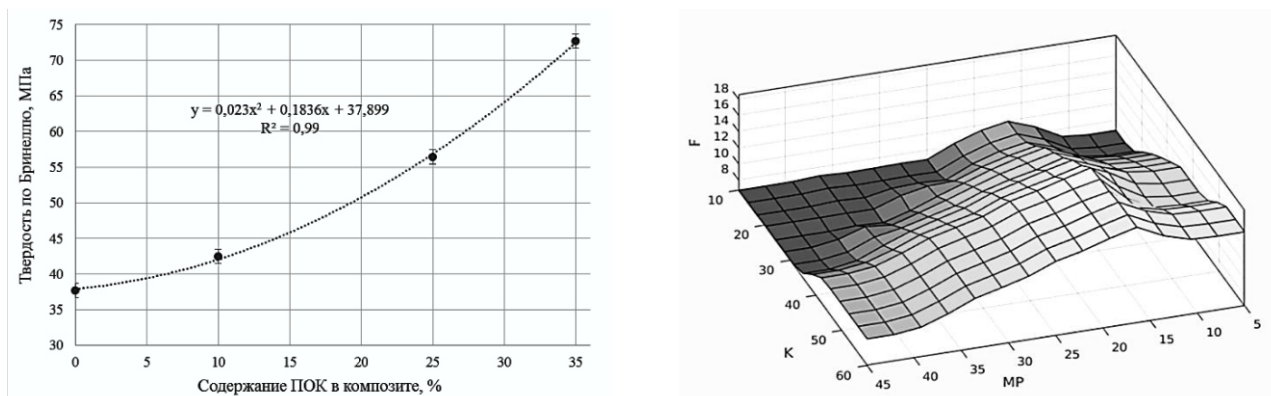


Рис. 1. Графики зависимостей твердости по Бринеллю и предела прочности при изгибе от содержания ПОК в композите

Показатели ударной вязкости и водопоглощения после 24 часов выдержки в воде снижаются с увеличением содержания в композиционном материале пудры оксида кремния. Замена 35 мас. % древесной муки на пудру оксида кремния в составе материала приводит к снижению показателя предела прочности при изгибе на 34 % и падению показателя водопоглощения за 24 часа более чем в 2 раза. Снижение ударной прочности можно объяснить причинами аналогичными тем, что приводят к снижению предела прочности при изгибе у минералонаполненных композитов. Снижение водостойкости при увеличении содержания ПОК в композите объясняется его значительно более высокой плотностью по сравнению с лигноцеллюлозными наполнителями и как следствие значительно меньшей удельной поверхностью частиц.

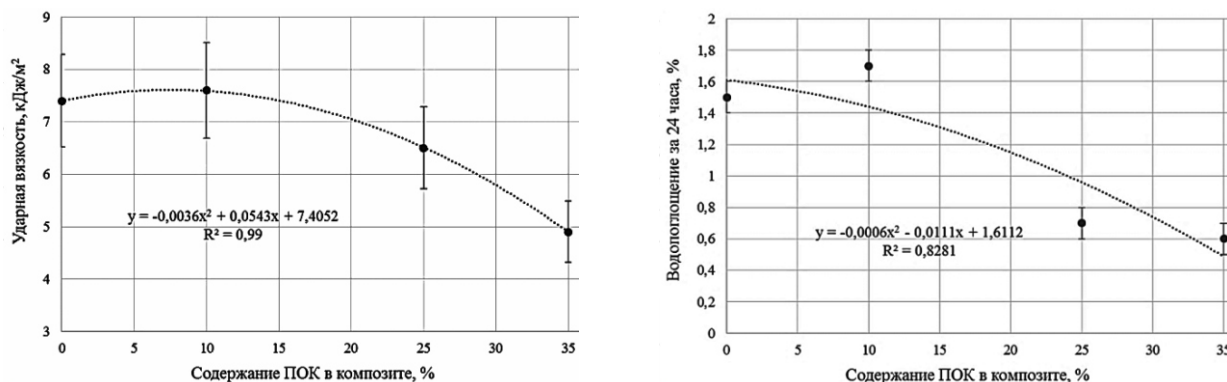


Рис. 2. Графики зависимостей ударной вязкости и водопоглощения за 24 часа от содержания ПОК в композите

Исследуемая пудра оксида кремния марки ПОК хорошо распределяется по всему объему древесно-полимерного композиционного материала. Это подтверждается микрофотографиями сколов образцов полученных композитов (рис. 3). Структура композитов, содержащих ПОК представляется более однородной по сравнению с эталонным образцом ДПКт (крайний слева). Высокая степень однородности полученных древесно-полимерных композитов с добавками ПОК объясняется формой частиц наполнителя, его высокой дисперсностью и эффективностью действия выбранного компатибилизатора (метален f-1018).



Рис. 3. Микрофотографии сколов образцов ДПКт (увеличение 60х)

По полученным в результате работы уравнениям регрессии с помощью метода нелинейной оптимизации для ДПКт с добавками пудры оксида кремния, была определена рациональная рецептура при максимальном значении целевой функции (твёрдость по Бринеллю, $y_1 \rightarrow \max$) и следующих ограничениях:

- контактный модуль упругости – не менее 600 МПа;
- водопоглощение за 24 часа – не более 1 %;
- содержание пудры оксида кремния марки ПОК – не более 50 %;
- ударная вязкость – не менее 6 кДж/м²;
- прочность при изгибе – не менее 20 МПа;

В результате был предложен для экспериментальной проверки следующий рациональный состав ДПКт:

- содержание пудры оксида кремния марки ПОК – 28,7 %;
- содержание древесной муки – 21,3 %;
- содержание компатибилизатора – 1,5 %;
- содержание ПЭНД-273 – 46 %;
- содержание стеариновой кислоты – 0,75 %;
- содержание полиэтиленового воска – 0,75 %.

Расчетные значения свойств композита полученного по предложенной рецептуре:

- твёрдость по Бринеллю – 62 МПа;
- контактный модуль упругости – 600 МПа;

- водопоглощение за 24 часа – 1 %;
- содержание пудры оксида кремния марки ПОК – 50 %;
- ударная вязкость – 6 кДж/м²;
- прочность при изгибе – 20 МПа.

Таким образом, прогнозируется, что с использованием пудры оксида кремния в качестве добавки к ДПКт можно будет создать конструкционный материал повышенной жесткости и водостойкости по сравнению с традиционными ДПКт.

Заключение

В результате проведенных исследований была получена серия древесно-полимерных композитов с различным содержанием древесной муки и пудры оксида кремния. Для образцов полученных композитов были определены значения показателей ключевых физико-механических свойств: твердость по Бринеллю, контактный модуль упругости при сжатии, предел прочности при изгибе, ударная вязкость и водопоглощение после 24 часов выдержки. Установлены закономерности влияния содержания ПОК в составе композита на его физико-механические свойства. Эти закономерности представлены в форме полиномов второй степени.

На основании проделанной работы, можно сделать заключение, что замена части древесной муки на пудру оксида кремния (ПОК) в составе ДПКт приводит к значительному росту показателей твердости по Бринеллю и водостойкости материала. В тоже время наблюдается заметное снижение предела прочности при изгибе. Фотографии срезов образцов ДПКт с добавками ПОК демонстрируют хорошее распределение наполнителя по полимерной матрице.

Использование пудры оксида кремния в качестве добавки к ДПКт позволяет получать конструкционные материалы повышенной жесткости, твердости и водостойкости, в тоже время сохраняющими высокие значения показателей предела прочности при изгибе и ударной вязкости. На основании приведенных данных рекомендуется получение опытной партии изделий из ДПКт с пудрой оксида кремния в условиях действующего предприятия.

Литература

1. Клёсов А.А. Древесно-полимерные композиты/Клёсов А.А.//СПб: Научные основы и технологии, 2010. 736 с.
2. Шкуро А.Е. Исследование возможности модификации древесно-полимерных композитов УФ-излучением/А.Е. Шкуро, А.В. Чернышева, П.С. Кривоногов, А.В. Артемов//Вестник технологического университета. 2019. Т.22. №5. С.84-87.
3. Jaunslavietis J. The Influence of Mechanical and Mechanochemical Activation of Hardwood Wood Waste on Biocomposite Properties/ J.Jaunslavietis, J. Ozolins, G. Shulga, B. Neiberte, A. Verovkins, S. Vitolina, V. Shakels//Key Engineering Materials. 2019. V.800. P. 200-204.
4. Глухих В.В. Получение, свойства и применение биоразлагаемых древесно- полимерных композитов (обзор)/ В. В. Глухих, А.Е. Шкуро, Т. А. Гуда, О.В. Стоянов//Вестник технологического университета. 2012. Т.15. №9. С. 75-82.
5. Hadal, R. S. Effect of Wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites/R.S. Hadal, A.Dasari, J. Rohrmann, R. Misra//Materials Science and Engineering A. 2004. V.372, P. 296-315.
6. Sherman L. M. Wood-filled plastics they need the right additives for strength, good looks and long life/ L.M. Sherman//Plastics Technology. 2004. V. 50. P. 52-59.
7. Huda M. S. Mechanical, thermal, and morphological studies of poly(lactic acid) PLA/talc/recycled newspaper fiber hybrid green composites/ M.S. Huda, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, K. Williams, D.F. Mielewski, M. Misra//8th International Conference on Woodfiber - Plastic Composites, Madison. 2003. P. 11 -12.
8. Lerner I. High durability and low maintenance boost WPC prospects/I. Lerner//Chemical Market Reporter. 2003. V. 264. P.12.
9. Godara, A. Influence of additives on the global mechanical behavior and the microscopic strain localization in wood reinforced polypropylene composites during tensile deformation investigated using digital image correlation/ A. Godara, D. Raabe, I. Bergmann, R. Putz, U. Muller//Composites Science and Technology, 2009. V.69, P.139-146.

10. Pukanszky B. Fillers for polypropylene. In: Karger-Kocsis J (ed) Polypropylene: an A-Z reference/ B. Pukanszky//Kluwer Academic, Dordrecht. 1999. V.12. P. 240–246.
11. Annappa A.R. Effect of soapstone on dry-sliding behavior of fiber reinforced polymeric composite/ A.R. Annappa, H.N. Ashoka, S. Basavarajappa//International Journal of Plastics Technology. 2014.V.18. №1. P. 146–156.
12. Ito H. Effect of Spherical Silica on the Molding and Properties of Cellulose/Plastic Composite with High Cellulose Content/H. Ito, H.Hattori, S.Hirai, T. Okamoto, M. Takatani //J. Wood Chem. and Technol. 2010. V. 30, P.175-185.
13. Mingzhu P. Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber–polyethylene composites/P. Mingzhu, M. Changtong, D. Jun, L. Guochen//Composites A. 2014. V. 66. P.128–134.

© Шкуро А.Е. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров», ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», e-mail: zj@weburg.me, Матонин А.Н. – директор ООО «МАН», e-mail: ooo_man@mail.ru.

UDC 678

WOOD-POLYMER COMPOSITES WITH POWDER SILICON OXIDE

A.E. Shkuro, A.N. Matonin

In this paper, we analyzed the problems of obtaining and studying the properties of wood-polymer composites based on low-pressure polyethylene (HDPE) with the addition of highly dispersed silicon oxide powder (SOC). This work aimed to assess the effect of the content of silicon oxide powder on the physicomechanical properties of wood-polymer composites. The objectives of the study also included finding out the optimal composition of the wood-polymer composite material with the addition of SOC. To solve the set goals and objectives, a series of wood-polymer composites with different contents of wood flour and silicon oxide powder was received. For the samples of the obtained composites, the values of the indicators of key physicomechanical properties were determined: Brinell hardness, contact modulus of elasticity under compression, a tensile strength in bending, impact force and water absorption after 24 hours of exposure. The regularities of the influence of the POC content in the composition of the composite on its physical and mechanical properties are established. These regularities are presented in the form of polynomials of the second degree. It has been established that replacing part of wood flour with silicon oxide powder in the composition of WPC leads to a substantial increase in Brinell hardness and water-resistance of the material. At the same time, a noticeable reduction in the tensile strength in bending is observed. Photographs of sections of WPC samples with SOC additives show a full distribution of the filler in the polymer matrix. The function of silicon oxide powder as an additive to WPC allows one to obtain structural materials with increased stiffness, hardness, and water resistance, while at the same time maintaining high values of bending strength and impact strength.

Key words: wood-polymer composite, WPC, silicon oxide powder, SOC, polyethylene, extrusion, physical and mechanical properties, silicon oxide.

References

1. Klesov A.A. Wood-polymer composites / Klesov A. A. / / Saint Petersburg: Scientific bases and technologies, 2010. 736 p. (InRuss.).
2. Shkuro A.E. Investigation of the possibility of modification of wood-polymer composites by UV radiation/A. E. Shkuro, A.V. Chernysheva, P. S. Krivonogov, A.V. Artemov//Bulletin of the technological University. 2019. Vol. 22. No. 5. Pp. 84-87. (InRuss.).
3. Jaunslavietis J. The Influence of Mechanical and Mechanochemical Activation of Hardwood Wood Waste on Biocomposite Properties/ J.Jaunslavietis, J. Ozolins, G. Shulga, B. Neiberte, A. Verovkins, S. Vitolina, V. Shakels//Key Engineering Materials. 2019. V.800. P. 200-204.
4. Glukhikh V.V. Obtaining, properties and application of biodegradable wood-polymer composites (review)/ V. V. Glukhikh, A. E. Shkuro, T. A. Guda, O. V. Stoyanov//Bulletin of the technological University. 2012. Vol. 15, No. 9, Pp. 75-82. (InRuss.).

5. Hadal, R.S. Effect of Wollastonite and talc on the micromechanisms of tensile deformation in polypropylene composites/R.S. Hadal, A.Dasari, J. Rohrmann, R. Misra//Materials Science and Engineering A. 2004. V.372, P. 296-315.
6. Sherman L.M. Wood-filled plastics they need the right additives for strength, good looks and long life/ L.M. Sherman//Plastics Technology. 2004. V. 50. P. 52-59.
7. Huda M. S. Mechanical, thermal, and morphological studies of poly(lactic acid) PLA/talc/recycled newspaper fiber hybrid green composites/ M.S. Huda, L.T. Drzal, A.K. Mohanty, K. Williams, D.F. Mielewski, M. Misra//8th International Conference on Woodfiber - Plastic Composites, Madison. 2003. P. 11 -12.
8. Lerner I. High durability and low maintenance boost WPC prospects/I. Lerner//Chemical Market Reporter. 2003. V. 264. P.12.
9. Godara, A. Influence of additives on the global mechanical behavior and the microscopic strain localization in wood reinforced polypropylene composites during tensile deformation investigated using digital image correlation/ A. Godara, D. Raabe, I. Bergmann, R. Putz, U. Muller//Composites Science and Technology, 2009. V.69, P.139-146.
10. Pukanszky B. Fillers for polypropylene. In: Karger-Kocsis J (ed) Polypropylene: an A-Z reference/ B. Pukanszky//Kluwer Academic, Dordrecht. 1999. V.12. P. 240–246.
11. Annappa A.R. Effect of soapstone on dry-sliding behavior of fiber reinforced polymeric composite/ A.R. Annappa, H.N. Ashoka, S. Basavarajappa//International Journal of Plastics Technology. 2014.V.18. №1. P. 146–156.
12. Ito H. Effect of Spherical Silica on the Molding and Properties of Cellulose/Plastic Composite with High Cellulose Content/H. Ito, H.Hattori, S.Hirai, T. Okamoto, M. Takatani //J. Wood Chem. and Technol. 2010. V. 30, P.175-185.
13. Mingzhu P. Synergistic effect of nano silicon dioxide and ammonium polyphosphate on flame retardancy of wood fiber–polyethylene composites/P. Mingzhu, M. Changtong, D. Jun, L. Guochen//Composites A. 2014. V. 66. P.128–134.

© **Shkuro A.E.** – PhD in Engineering sciences, Associate Professor of the Department of Pulp and Paper Technologies and Polymer Processing, Ural State Forestry Engineering University (USFU), e-mail: zj@weburg.me, **Matonin A.N.** – Director of LLC MAN, e-mail: ooo_man@mail.ru.

УДК 66.046

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА НЕПРЕРЫВНОЙ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНОЙ ПРОПИТКОЙ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА

Д.Б. Просвирников, Р.Р. Сафин, Р.Р. Козлов

В данной статье представлены основные результаты математического моделирования процесса непрерывной паровзрывной обработки древесины с предварительной пропиткой в присутствии катализатора. Разработанная математическая модель процесса непрерывной паровзрывной обработки химически модифицированного лигноцеллюлозного материала в присутствии катализатора с предварительной пропиткой, позволяет рассчитать режимные параметры и оборудование для процесса паровзрывной обработки растительного сырья, процесса делигнификации активированной древесины, процесса получения микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой.

Ключевые слова: непрерывная паровзрывная обработка, катализатор, активированный материал, математическая модель, расчет.

Введение

Проблемы утилизации древесных отходов, образование значительного объема которых в лесозаготовительной и деревообрабатывающей отраслях обуславливается нерациональным использованием древесного сырья на предприятиях соответствующего профиля, является весьма актуальной. Традиционные технологии химической переработки древесины, а в частности и древесных отходов, являются устаревшими и характеризуются высоким износом технологического оборудования, имеют относительно низкую производительность по сравнению с зарубежными конкурентами, что в совокупности отрицательно влияет на устойчивое позиционирование отечественных технологий на мировом рынке лесохимической промышленности.

Древесина, обладая уникальными теплофизическими свойствами, а также строением и компонентным составом, является органическим сырьем, при температурном воздействии на которое без применения химических реагентов возможно получить как ценнейшие химические продукты, так и полуфабрикаты – чистые компоненты древесины. Такой грамотный подход к использованию данного сырья является весьма эффективным и экологически привлекательным, на основе чего возможно разрабатывать новые технологии и оборудование для переработки древесины [1, 2].

Одним из путей практического применения данного подхода является организация экологически чистого процесса высокотемпературной паровзрывной обработки, позволяющего помимо утилизации древесных отходов получить доступное энергосырье – техническую целлюлозу, сахара и лигнин практически в чистом виде, пригодном для дальнейшей переработки в ценные продукты, такие как техническая и порошковая целлюлоза, органическое топливо, сельскохозяйственные корма, волокнистые полуфабрикаты. Процесс паровзрывной обработки может применяться как стадия активации древесного сырья перед процессами химической переработки, а также получения композиционных материалов. Процесс паровзрывной обработки включает стадии подготовки материала, гидротермическую обработку насыщенным водяным паром, выдержку под высоким давлением, измельчение путем резкого сброса давления и последующую обработку волокнистого материала [3, 9].

Следует отметить, что не имеется ясной физико-химической картины явлений, происходящих при данном процессе и отсутствуют работы по математическому моделированию данного многостадийного процесса. Очевидно, эти обстоятельства являются причиной весьма малого количества информации по промышленному применению данного процесса. Следует также отметить, что в литературе вовсе отсутствуют данные по моделированию процесса паровзрывной обработки в непрерывном исполнении.

Физико-химическая картина и математическое описание процессов и явлений, происходящих при непрерывной паровзрывной обработке древесины с предварительной пропиткой в присутствии катализатора

Ввиду сложных физико-химических преобразований, происходящих в процесса получения активированной лигноцеллюлозной массы для упрощения математического описания примем следующие ограничения и допущения:

1. Пренебрегаем изменением коэффициента поверхностного натяжения в капилляре при возникновении центробежных сил в частице при принудительном перемешивании во время пропитки.
2. Гидро модуль пропитки достаточен для того, чтобы частицы равномерно распределились в объеме жидкости, не взаимодействуя друг с другом.
3. Теплофизические свойства пропиточной жидкости не изменяются.
4. Частица имеет форму неограниченной пластины
5. Считаем, что во время пропитки не происходят реакции гидролиза лигнина и гемицеллюлоз, происходит только реакция сульфирования лигнина.
6. При движении частицы на лопасти шнека, считаем, что взаимодействие с соседними частицами отсутствует.
7. Теплота в камере не расходуется на нагрев самой камеры при установившемся режиме, потери теплоты отсутствуют в силу теплоизолированности реактора.
8. Считаем, что увлажнение материала при паровзрывной обработке не происходит.

Пропитка измельченного древесного сырья происходит в присутствии катализатора или без него в воде, при нагревании и принудительном перемешивании. Сырье имеет свое начальное

влажностное содержание, которое обуславливает скорость и качество пропитки. При пропитке происходит проникновение жидкости внутрь древесных частиц за счет естественной жидкостной пропитки (капиллярная), принудительной пропитки (разность давлений), а также механического воздействия (рис. 1) [7].

В любом случае пропитка сопровождается вытеснением воздуха из древесных частиц. Преимущественно пропитка быстрее происходит вдоль волокон, чем поперек. Сначала жидкость заполняет полости на поверхности частиц, затем переходит в соседние клетки вглубь материала через поры. Если в пропиточной жидкости присутствуют химикаты или катализаторы, их проникновение вместе с жидкостью происходит преимущественно диффузионным путем за счет разности концентраций.

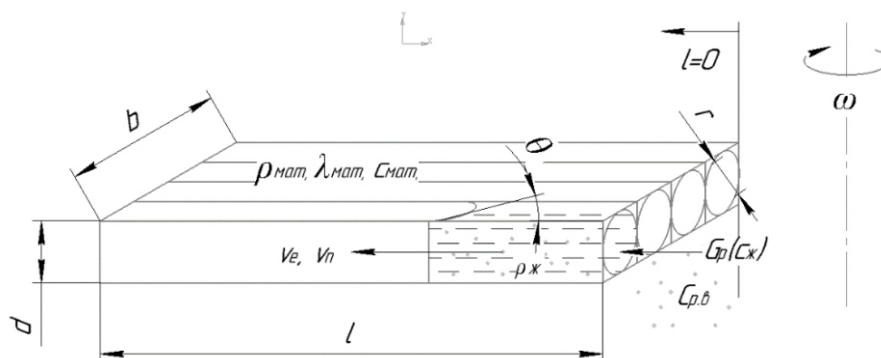


Рис. 1. Физическая картина пропитки измельченного сырья

Скорость (м/с) движения жидкости при естественной жидкостной пропитке v_e волокон за счет капиллярного впитывания управляется известным законом:

$$v_e = \frac{\cos \theta \sigma r}{4 \mu_{\text{ж}} d'} \quad (1),$$

где r – радиус капилляра, м; θ – краевой угол смачивания пропитывающим раствором поверхности лигноцеллюлозного волокна; d – толщина частицы, м; $\mu_{\text{ж}}$ – вязкость пропитывающего раствора, Па·с; σ – поверхностное натяжение пропитывающего раствора, Н/м.

При интенсификации пропитки перемешиванием в частице возникают центробежные силы $F_{\text{цб}}$, благодаря которым жидкость проникает внутрь быстрее. Уравнение движения жидкости в капилляре под действием центробежной силы:

$$m_{\text{ж}} \frac{dl}{d\tau} = F_{\text{цб}} \tau + m_{\text{ж}} v_0, \quad (2)$$

где $m_{\text{ж}}$ – масса жидкости, кг; l – длина частицы, м; τ – время пропитки, с; $v_0 = v_e$ – начальная скорость движения жидкости, м/с.

$$F_{\text{цб}} = m_{\text{ж}} \omega^2 R_{\text{ап}}, \quad (3)$$

где ω – угловая скорость вращения мешалки, 1/с; $R_{\text{ап}}$ – радиус аппарата для пропитки, м.

Подставляя (3), (1) в (2) и преобразуя, получаем скорость движения жидкости при принудительной пропитке (перемешивании):

$$v_{\text{п}} = \frac{\cos \theta \sigma r}{4 \mu_{\text{ж}} d} + \omega^2 R_{\text{ап}} \tau. \quad (4)$$

Изменение влажности частиц описывается уравнением:

$$\frac{\partial U_{\text{мат}}}{\partial \tau_{\text{пр}}} = k_{\text{м}} \cdot \frac{\partial^2 U_{\text{мат}}}{\partial l^2} \quad (5)$$

с начальными

$$U_{\text{мат}}(0,1) = U_{\text{мат нач}} \quad (6)$$

и граничными условиями:

$$\left. \frac{\partial U_{\text{мат}}}{\partial l} \right|_{l=0} = - \frac{j_{\text{ж}}}{k_{\text{м}} \cdot \rho_{0\text{мат}}}. \quad (7)$$

Поток жидкости в частице определяется поперечными размерами пор или пористостью частицы и массовым расходом жидкости:

$$j_{\text{ж}} = v_{\text{п}} \rho_{\text{ж}} \epsilon.$$

По данным П. С. Серговского коэффициент массопроводности $k_{\text{м}}$ (средний) древесины в тангенциальном направлении может быть вычислен в первом приближении по формуле:

$$k_{\text{мт}} = 0,235 \cdot 10^{-31} t_{\text{мат}}^{10} \rho_{0\text{мат}}^{-3,3} \text{ (см}^2\text{/сек)}.$$

В радиальном

$$k_{\text{мр}} = k_{\text{мт}} \left(1 + \frac{2\Pi}{100} \right), \quad (8)$$

где Π – процентное содержание сердцевинных лучей.

Соотношение $\frac{k_{\text{мр}}}{k_{\text{мт}}}$ составляет для сосны 1,15, для дуба 1,50, для бука 1,70.

Воздействие температуры ускоряет проникновение жидкости внутрь древесных частиц, также как и начальное содержание влаги. При добавлении катализаторов, например бисульфитов, происходят химические реакции лигнина с химикатами, в частности происходит реакция сульфирования лигнина с образованием лигносульфоновых кислот (рис. 2).

Проведение подобных химических воздействий перед обработкой древесины повышенными температурами ускоряет делигнификацию, реакции деполимеризации лигноуглеводного комплекса. Повышенные температуры пропитки способствуют диссоциации бисульфитов. Образующиеся бисульфит-ионы проникают в клеточную стенку, сульфуруя лигнин. В растворе остаются катионы металлов, которые в дальнейшем при повышенной температуре будут иметь важную роль при паровзрывной обработке. На качество пропитки оказывает влияние также и гидромодуль. После завершения процесса пропитки древесные частицы имеют повышенное влагосодержание, лигнин находится в сульфированной форме, и материал готов к обработке повышенными температурами в условиях насыщенного водяного пара. Избыточный раствор удаляется, подготовленный материал с повышенной температурой и влажностью порциями подается в камеру паровзрывной обработки.

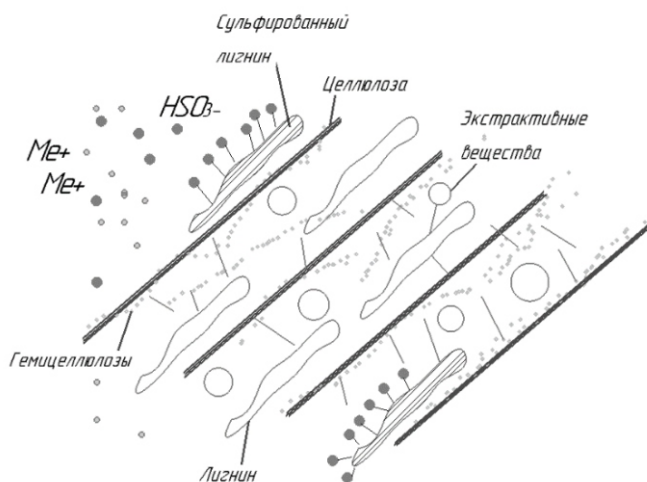


Рис. 2. Физико-химическая картина превращений компонентов в условиях пропитки с катализатором

Диффузионная пропитка опишется согласно закону Фика, в котором массовый расход диффундирующего пропиточного раствора с химикатами (г/с) определится как:

$$\frac{dG_p}{d\tau} = -D_{\text{мат}} A_{\text{уд}} m_{\text{мат}} \frac{dC_{\text{рв}}}{dl}, \quad (9)$$

где G_p – количество диффундирующего пропиточного раствора, г; τ – продолжительность процесса диффузии, с; $m_{\text{мат}}$ – масса древесины, кг; $C_{\text{рв}}$ – концентрация растворенного вещества (NaHSO_3), г/см³; $D_{\text{др}}$ – коэффициент диффузии, зависящий от параметров растворителя, проникающих частиц и температуры, см²/с.

Выразив из (9) $C_{\text{рв}}$ и дифференцируя по $d\tau$, получим:

$$\frac{dC_{\text{рв}}}{d\tau} = -\frac{G_p l}{\tau^2 D_{\text{мат}} A_{\text{уд}} m_{\text{мат}}}. \quad (10)$$

В пересчете на серу концентрация растворенного вещества $C_{\text{рв, S}}$ в растворе составит, г/см³:

$$C_{\text{рв, S}} = 0,308 C_{\text{рв}}. \quad (11)$$

С учетом (11) уравнение (10) запишется в виде:

$$\frac{dC_{\text{рв, S}}}{d\tau} = -\frac{0,308 G_p l}{\tau^2 D_{\text{мат}} A_{\text{уд}} m_{\text{мат}}}. \quad (12)$$

Концентрация растворенного вещества в материале в пересчете на серу:

$$C_{\text{S, мат}} = \frac{m_{\text{S, мат}}}{m_{\text{мат}}} = C_{\text{рв, S, 0}} - \frac{V_{\text{р-ра}} C_{\text{рв, S}}}{m_{\text{мат}}}, \quad (13)$$

Продифференцировав (13) по $d\tau$ и подставив в него (12) получим изменение концентрации растворенного вещества в материале в пересчете на серу:

$$\frac{dC_{\text{S, мат}}}{d\tau} = \frac{0,308 l}{\rho_{\text{р-ра}} D_{\text{мат}} A_{\text{уд}}} \left(\frac{m_{\text{р-ра}}}{\tau m_{\text{мат}}} \right)^2. \quad (14)$$

Примем за обозначения: $C_{1,0}$ – концентрация целлюлозы в древесине от а.с.в., $C_{2,0}$ – концентрация лигнина в древесине от а.с.в., $C_{3,0}$ – концентрация гемицеллюлоз в древесине от а.с.в., $C_{4,0}$ – концентрация экстрактивных веществ в древесине от а.с.в., $C_{5,0}$ – концентрация сульфированного лигнина в пропитанной древесине от а.с.в.

Во время пропитки изменяются концентрации лигнина и экстрактивных веществ (преимущественно водорастворимых) в сторону уменьшения. При пропитке растворами бисульфита увеличивается концентрация сульфированного лигнина. Итоговое количество обеих форм лигнина после пропитки составляет $C_2 + C_5$.

Материальный баланс по лигнину в упрощенном виде можно записать следующим образом:

$$m_{2,\text{пр}} + m_{\text{л р сульф}} + m_{\text{HSO}_3^-} = m_{2,\text{пр}} + m_{5,\text{пр}} + m_{\text{H}_2\text{O}} \quad (15)$$

где $m_{2,\text{пр}}$ – масса лигнина, не участвующая в реакции сульфирования, и оставшаяся в материале после время пропитки;

$m_{\text{л р сульф}}$ – масса лигнина, участвующая в реакции сульфирования во время пропитки и перешедшая в форму сульфированного лигнина;

$m_{\text{HSO}_3^-}$ – масса бисульфита, израсходованного на реакции сульфирования лигнина;

$m_{5,\text{пр}}$ – количество образовавшегося сульфированного лигнина после пропитки;

$m_{\text{H}_2\text{O}}$ – количество реакционной воды.

$m_{2,0} = m_{2,\text{пр}} + m_{\text{л р сульф}}$ – масса всего исходного лигнина в материале.

Если известна масса серы, $m_{\text{S мат}}$ содержащаяся в материале после сульфирования, можно определить массу лигнина, участвующего в реакции сульфирования во время пропитки и перешедшего в форму сульфированного лигнина:

$$m_{\text{л р сульф}} = m_{\text{S мат}} / 0,209, \quad (16)$$

массу лигнина, не участвующего в реакции сульфирования, и оставшегося в материале после время пропитки:

$$m_{2,пр} = m_{2,0} - m_{л \text{ р сульф}} = m_{2,0} - m_{S \text{ мат}}/0,209, \quad (17)$$

и количество образовавшегося сульфированного лигнина после пропитки:

$$m_{5 \text{ пр}} = 1,41 \cdot (m_{S \text{ мат}}/0,209). \quad (18)$$

Продифференцировав (17) по $d\tau$, и записав с использованием концентраций, получим:

$$\frac{dC_{2,пр}}{d\tau} = -4,784 \frac{dC_{S,мат}}{d\tau}, \quad (19)$$

или с учетом (14) изменение концентрации остаточного лигнина запишется в виде:

$$\frac{dC_{2,пр}}{d\tau} = -4,784 \frac{0,308l}{\rho_{р-ра} D_{мат} A_{уд}} \left(\frac{m_{р-ра}}{\tau m_{мат}} \right)^2, \quad (20)$$

а изменение концентрации образующегося сульфированного лигнина запишется в виде:

$$\frac{dC_{5,пр}}{d\tau} = 6,751 \frac{0,308l}{\rho_{р-ра} D_{мат} A_{уд}} \left(\frac{m_{р-ра}}{\tau m_{мат}} \right)^2. \quad (21)$$

Изменение концентрации экстрактивных веществ обуславливается процессами водной экстракции:

$$\frac{dC_{4,пр}}{d\tau} = -k_{э4,пр} \cdot C_{4,0}. \quad (22)$$

Изменение температуры произвольной точки частицы при нестационарном теплообмене обуславливается потоком нагретой жидкости вглубь частицы по длине и запишется в виде дифференциального уравнения Фурье:

$$\frac{\partial t_{мат}}{\partial \tau} = a_{мат} \frac{\partial^2 t_{мат}}{\partial l^2} \quad (23)$$

с начальными

$$t_{мат}(l, 0) = t_{мат \text{ нач}} \quad (24)$$

и граничными условиями:

$$j_{ж} c_{ж} t_{ж} = -\lambda_{мат} \frac{\partial t_{мат}}{\partial l} \Big|_{l=0}, \quad (25)$$

где $c_{ж}$ – теплоемкость пропиточной жидкости, $t_{ж}$ – температура пропиточной жидкости, $\lambda_{мат}$ – теплопроводность древесины, $t_{мат}$ – температура древесины.

Коэффициент температуропроводности $a_{мат}$ в (23) определяется по формуле:

$$a_{мат} = \frac{\lambda_{мат}}{c_{мат} \rho_{мат}} \quad (26)$$

где $\lambda_{мат}$, $c_{мат}$, $\rho_{мат}$ – коэффициенты теплопроводности, теплоемкость и плотность материала древесины соответственно, определяемые по эмпирическим формулам:

$$\lambda_{мат} = \sqrt{0,0108 + 0,000773 T_{мат}^{0,349} + 1,083 \cdot 10^{-4} \exp \left[\frac{(t_{мат} + 273)}{111,61} \right] U_{мат} \ln(U_{мат})}, \quad (27)$$

$$c_{мат} = 1,173 \left[U_{мат} \left(1 + \frac{(t_{мат} + 273)}{100} \right) \right]^{-0,222 - U_{мат} \cdot 10^{-4}}, \quad (28)$$

$$\rho_{\text{мат}W} = \frac{m_W}{V_W}. \quad (29)$$

В уравнениях (27), (28) $U_{\text{мат}}$ определяется с использованием уравнения (5).

Расчет данных уравнений позволяет определить конечную влажность частиц после пропитки, конечную температуру, конечную концентрацию растворенного вещества в растворе, конечные концентрации экстрактивных веществ, исходного лигнина и сульфированного лигнина.

Непрерывная паровзрывная обработка проводится в аппарате шнекового типа [4]. Частица, находящаяся на лопасти винта, совершает сложное движение – вращательное и поступательное (рис. 3).

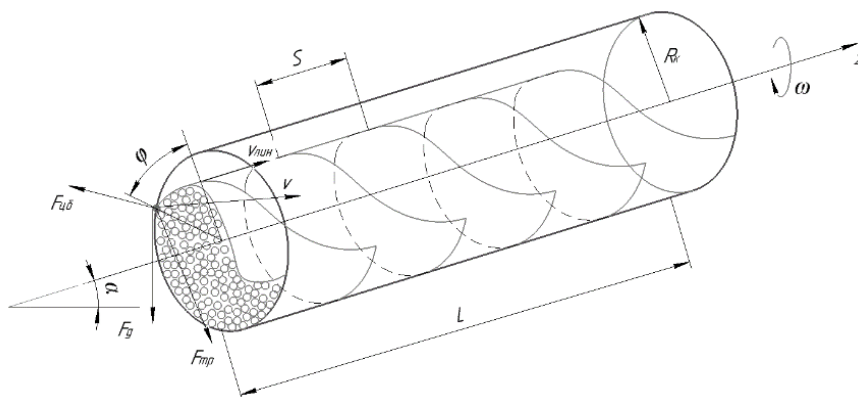


Рис. 3. Движение частицы в аппарате непрерывной паровзрывной обработки

Для определения координаты движения частицы представим ее положение в цилиндрической системе координат $r(z, R, \varphi)$, где z – координата на оси цилиндра, φ – угол поворота шнека, R – расстояние от оси камеры гидролиза (цилиндра), r – радиус-вектор частицы.

$$\varphi = \omega \tau, \quad (30)$$

где ω – угловая скорость шнека, рад/с, определяемая как

$$\omega = \frac{2\pi}{T}, \quad (31)$$

откуда период вращения шнека (T) выразится как

$$T = \frac{2\pi}{\omega}. \quad (32)$$

Линейная скорость движения частицы м/с:

$$v_{\text{лин}} = \frac{S}{T}, \quad (33)$$

где S – шаг шнека, м.

Подставив (22) в (23) получим

$$v_{\text{лин}} = \frac{S\omega}{2\pi}. \quad (34)$$

Тогда уравнение движения по z запишется в виде

$$z = L - v_{\text{лин}} \tau = L - \frac{S\omega}{2\pi} \tau. \quad (35)$$

В дифференциальной форме:

$$\frac{dz}{d\tau} = -\frac{S\omega}{2\pi}. \quad (36)$$

Уравнение движения по φ в дифференциальной форме:

$$\frac{d\varphi}{d\tau} = \omega. \quad (37)$$

Для определения координаты R_k определим силы, постоянно действующие на частицу. Это центробежная сила

$$F_{цб} = m\omega^2 R_k \quad (38)$$

и сила трения, которая пропорциональна силе тяжести:

$$F_{тр} = \mu m d \cos \alpha \quad (39)$$

где μ – коэффициент трения частицы о лопасть шнека, m – масса частицы, α – угол наклона шнека относительно горизонта.

Обе силы равны по величине:

$$m\omega^2 R_k = \mu m g \cos \alpha, \quad (40)$$

откуда

$$R_k = \frac{\mu g \cos \alpha}{\omega^2}. \quad (41)$$

Координата φ является постоянной и не зависит от времени.

Таким образом, движение частицы в камере непрерывной паровзрывной обработки со шнеком описывается системой уравнений в цилиндрической системе координат:

$$\begin{aligned} \frac{dz}{d\tau} &= -\frac{S\omega}{2\pi}; \\ \frac{d\varphi}{d\tau} &= \omega; \\ R_k &= \frac{\mu g \cos \alpha}{\omega^2}, \end{aligned} \quad (42)$$

а в декартовой:

$$\begin{aligned} x &= R_k \cos \varphi \\ y &= R_k \sin \varphi \\ z &= \frac{S\omega}{2\pi} \tau \end{aligned} \quad (43)$$

Поскольку линейная скорость перемещения связана с угловой, можно также записать:

$$v_{лин} = \frac{S\omega}{2\pi} = \frac{S n_{об}}{60T} \quad (44)$$

где

$$n_{об} = \frac{Q_{мат}}{37,68 D_k^3 \psi \rho_{мат} c}, \quad (45)$$

где $Q_{мат}$ – массовый расход материала, т/ч; D_k – диаметр камеры непрерывной паровзрывной обработки, м; ψ – коэффициент заполнения шнека; c – коэффициент, учитывающий наклон шнека.

При обработке насыщенным водяным паром влажный материал с более низкой температурой способствует конденсации насыщенного пара на поверхности частиц (рис. 4). Образующаяся пленка конденсата передает частице тепло, температура в частице поднимается.

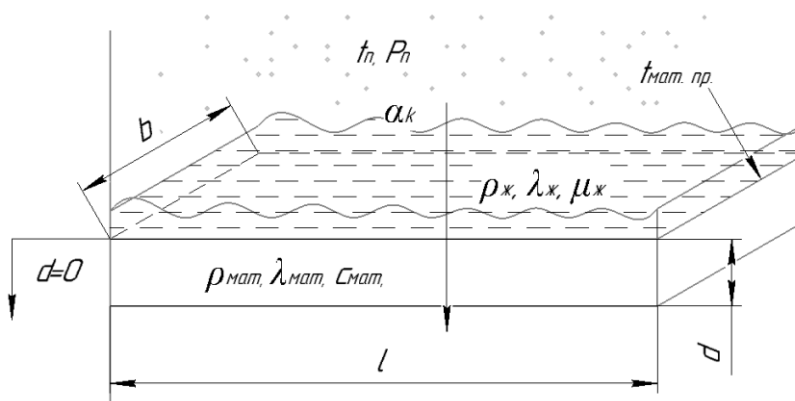


Рис. 4. Физическая картина нагрева частицы в условиях конденсации пара

Нагревается как твердое вещество древесины, так и жидкость, содержащаяся в нем. Поскольку над поверхностью частицы находится насыщенный водяной пар под давлением, жидкость внутри и на поверхности частицы не испаряется, а начинает перегреваться [8].

Процессы конденсации на поверхности ослабевают до тех пор, пока температура частицы не достигнет температуры пара. Изменения влажности в частице практически не происходит, поскольку жидкость, содержащаяся в ней, находится в равновесном состоянии с паром.

Насыщенный водяной пар, используемый при паровзрывной обработке, можно приближенно описать уравнением состояния идеального газа (уравнение Менделеева - Клапейрона). Соотношение между давлением насыщенного пара и его плотностью:

$$p_n = \frac{\rho_n}{\mu} R(t_n + 273). \quad (46)$$

Давление насыщенного пара растет с температурой быстрее, чем по линейному закону:

$$\ln p_n = A + \frac{B}{C + (t_n + 273)}, \quad (47)$$

где A, B, C – константы Антуана, которые для воды равны соответственно 18,3036, 3816,44, -46,13.

При непрерывной паровзрывной обработке пар в камере находится постоянно, поступают свежие порции пара, необходимые для поддержания температурного режима. Излишки пара отводятся. Считаем, что поступающий в аппарат пар (m_n), идет на прогрев материала, конденсируясь (m_k) на нем. Градиент давления между слоями материала возникает за счет уже созданной паровой среды.

Уравнение теплового баланса запишется в виде:

$$t_{mat.pr} c_{mat} m_{mat} + r_n m_k = c_{mat} m_{mat} (t_{mat.pr} - t_{mat.po}), \quad (48)$$

где $t_{mat.pr}$ – температура материала после пропитки, r_n – теплота парообразования водяного пара, m_k – масса конденсирующегося на холодной поверхности частиц пара, $t_{mat.po}$ – температура материала во время паровзрывной обработки.

Теплота от конденсирующегося пара передается конвекцией:

$$r_n m_k = \alpha_k (t_n - t_{mat.pr}) F \tau, \quad (49)$$

где F – поверхность, по которой передается теплота. Если учесть, что материал заполняет почти весь объем камеры, прогрев происходит от стенок внутрь, то есть за F принимаем боковую цилиндрическую поверхность камеры:

$$F = \pi D_k L, \quad (50)$$

где L – длина камеры, м.

$$m_{\text{мат}} = \rho_{\text{мат}} \pi D_k^2 L / 4. \quad (51)$$

Используя (50), (51), а также дифференцируя (48), (49), и преобразуя (49), получим уравнение для определения температуры материала во время непрерывной паровзрывной обработки:

$$\frac{dt_{\text{мат,по}}}{d\tau} = \frac{4\alpha_k t_{\text{мат,пр}}}{\rho_{\text{мат}} c_{\text{мат}} D_k}, \quad (52)$$

в котором коэффициент теплоотдачи α_k в уравнении может быть определен для случая конденсации пара на горизонтальной поверхности частицы по формуле:

$$\alpha_k = 0,725^4 \sqrt{\frac{\lambda_{\text{ж}}^3 \gamma_{\text{ж}}^2 g r_{\text{п}}}{b_{\text{мат}} (t_{\text{п}} - t_{\text{мат,пр}}) \mu_{\text{ж}}}}, \quad (53)$$

а для случая конденсации пара на вертикальной поверхности по формуле:

$$\alpha_k = 2,04^4 \sqrt{\frac{\lambda_{\text{ж}}^3 \rho_{\text{ж}}^2 g}{\mu_{\text{ж}}}} \left(\frac{r_{\text{п}}}{L(t_{\text{п}} - t_{\text{мат,пр}})} \right)^{0,25}. \quad (54)$$

В уравнении (53) ширина частицы материала b является определяющим геометрическим размером.

Уравнение для профиля температуры материала по длине камеры паровзрывной обработки с учетом (2.44):

$$\frac{dt_{\text{мат,по}}}{dL} = \frac{8\pi}{S\omega} \frac{\alpha_k t_{\text{мат,пр}}}{\rho_{\text{мат}} c_{\text{мат}} D_k}. \quad (55)$$

При повышенных температурах в материале происходят химические превращения. В первую очередь запускаются реакции автогидролиза с образованием органических кислот, которые усиливают эффект гидролиза. Гидролитической деструкции подвергаются как полисахариды гемицеллюлоз, так и лигнин. Причем, если при пропитке использовалась только вода, то частичный гидролиз лигнина происходит по гликозидным связям с образованием низкомолекулярных фрагментов, которые при повышенной температуре способны конденсироваться в нерастворимые формы.

Если древесина при пропитке обрабатывалась катализатором, например, бисульфитом натрия или магния, то гидролитической деструкции подвергается сульфированный лигнин с образованием лигносульфоновых кислот, которые при температурах выше 110 °С твердеют и приобретают нерастворимые свойства. Чтобы этого избежать, присутствующие в растворе ионы металлов нейтрализуют данные лигносульфоновые кислоты, образуя лигносульфонаты (соли). Параллельно с данными химическими превращениями происходят множество побочных реакций, ускоряющих, либо тормозящих физико-химические процессы в зависимости от условий обработки.

Уравнения концентрации для компонентов древесины запишутся в виде:

для лигнина, не участвующего в сульфировании:

$$\frac{dC_2}{d\tau} = -k_{2,\text{по}} C_{2,\text{пр}}, \quad (56)$$

для низкомолекулярного лигнина:

$$\frac{dC_6}{d\tau} = k_{2,\text{по}} C_{2,\text{пр}}, \quad (57)$$

для сульфированного лигнина:

$$\frac{dC_5}{d\tau} = -k_{5,\text{по}} C_{5,\text{пр}}, \quad (58)$$

для лигносульфонатов:

$$\frac{dC_7}{d\tau} = k_{5,\text{по}} C_{5,\text{пр}}, \quad (59)$$

для целлюлозы:

$$\frac{dC_1}{d\tau} = 0, \quad (60)$$

для гемицеллюлоз:

$$\frac{dC_3}{d\tau} = -k_{3,по} C_{3,пр}, \quad (61)$$

для сахаров:

$$\frac{dC_8}{d\tau} = k_{3,по} C_{3,пр}, \quad (62)$$

для экстрактивных веществ:

$$\frac{dC_4}{d\tau} = -k_{4,по} C_{4,пр}, \quad (63)$$

для экстракта:

$$\frac{dC_9}{d\tau} = k_{4,по} C_{4,пр}. \quad (64)$$

Подошедшие к верхней части камеры порции сырья перемещаются в буферную емкость, из которой также порциями выгружается обработанный активированный материал посредством сброса давления. Для осуществления сброса давления с буферной емкости она должны быть перекрыта от основного объема камеры, после чего производится резкая разгерметизация буферной емкости. Давление над частицами резко снижается, влага, находящаяся внутри материала в перегретом состоянии резко вскипает изнутри частиц, оказывая механические растягивающие усилия на ослабленные в результате гидролиза волокна, отделяя их друг от друга (рис. 5). Таким образом, при сбросе давления происходит снижение влажности частиц путем взрывного вскипания свободной влаги, измельчение частиц вдоль волокон, снижение температуры материала.

При разгерметизации расширяющийся пар в камере увеличивается в объеме. При выходе из реактора, он создает волну разрежения, его энергия расширения частично затрачивается на выталкивание материала, оставшаяся часть энергии находится в самом паре в виде тепла. Изменение давления как внутри материала, так и в аппарате-реакторе будет зависеть от скорости снижения давления, т. е. скорости декомпрессии, которая зависит от скорости открытия клапана, соответственно от скорости изменения проходного сечения клапана. Клапан представляет собой запирающий поршень с диаметром D_n , который подпирается рабочей жидкостью, находящейся в цилиндрической подпоршневой полости объемом $V_{пп}$. Изменение объема жидкости в подпоршневой полости по времени (при постоянном диаметре подпоршневой полости $d_{пп}$) обуславливается изменением высоты жидкости в подпоршневой полости $h_{пп}$, и представляет собой расход жидкости:

$$Q_{ж,пп} = \frac{dV_{пп}}{d\tau} = \frac{\pi d_{пп}^2 dh_{пп}}{4d\tau}, \quad (65)$$

откуда

$$dh_{пп} = \frac{4Q_{ж,пп}d\tau}{\pi d_{пп}^2}. \quad (66)$$

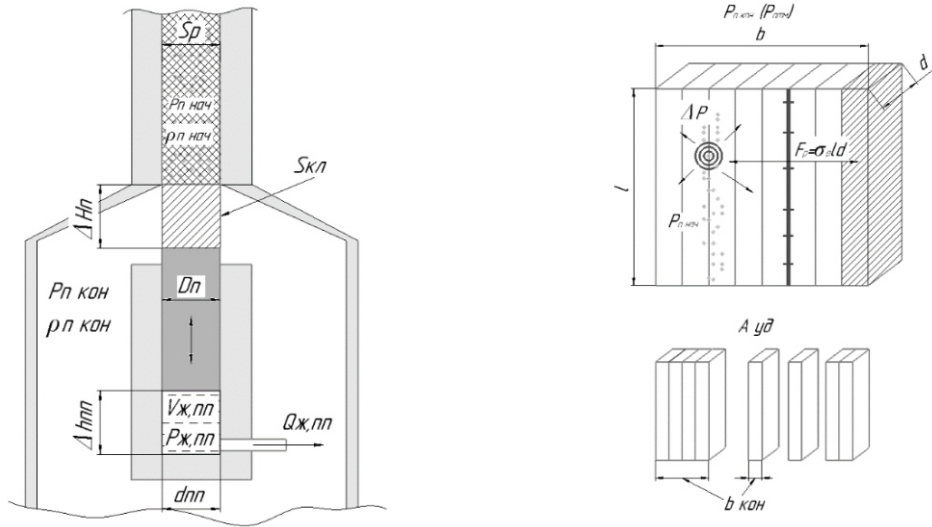


Рис. 5. Физическая картина сброса давления с буферной емкости и изменения поперечных размеров активированного материала

Такое же изменение высоты и у поршня при его опускании, что является ходом поршня $H_{\text{п}}$:

$$dH_{\text{п}} = \frac{4Q_{\text{ж,пп}} d\tau}{\pi d_{\text{пп}}^2}. \quad (67)$$

Свободный объем над поршнем при его опускании обеспечивает проход материала под действием градиента давления. Поскольку свободный объем является цилиндрическим, нижнее основание которого является концом поршня, материал проходит через боковую цилиндрическую поверхность свободного объема над поршнем, которая принимается за проходное сечение сбросного клапана:

$$S_{\text{кл}} = \pi D_{\text{п}} H_{\text{п}}, \quad (68)$$

изменение которого обуславливается изменением хода поршня:

$$dS_{\text{кл}} = \pi D_{\text{п}} dH_{\text{п}}, \quad (69)$$

Подставив (67) в (69), получим уравнение изменения проходного сечения сбросного поршневого клапана:

$$\frac{dS_{\text{кл}}}{d\tau} = \frac{4Q_{\text{ж,пп}} D_{\text{п}}}{d_{\text{пп}}^2}, \quad (70)$$

Используя уравнение Бернулли, получим выражение, характеризующее изменение давления с изменением сечения сбросного клапана:

$$dp_{\text{кон}} = -\xi \frac{\rho v_{\text{вых.ср.}}^2 S_{\text{кл}}}{S_{\text{п}}^2} dS_{\text{кл}}. \quad (71)$$

Как видно из (71), изменение давления в реакторе прямо пропорционально изменению проходного сечения. Следовательно, чем больше скорость изменения проходного сечения $dS_{\text{л}}/d\tau$, тем больше скорость декомпрессии $dp_{\text{о}}/d\tau$. Преобразовав (71) получим уравнение скорости декомпрессии:

$$\frac{dp_{\text{кон}}}{d\tau} = -\xi \frac{\rho v_{\text{вых.ср.}}^2 S_{\text{кл}}}{S_{\text{п}}^2} \cdot \frac{4Q_{\text{ж,пп}} D_{\text{п}}}{d_{\text{пп}}^2}. \quad (72)$$

Коэффициент ξ определяется по справочникам.

В результате снижения давления происходит вскипание жидкости. Вскипающая жидкость, переходящая в пар, затрачивает запасенную энергию на парообразование и на разрыв связей в

материале. Причем часть энергии расширения пара при постоянной температуре (считаем, что временной период расширения мал, и изменения температуры не значительны) переходит в работу, которая совершается при растяжении и разрыве ослабленных в результате гидролиза связей в лигноцеллюлозном материале, то есть эта часть энергии преобразуется в механическую энергию.

$$dA = -pdV = Vdp, \quad (73)$$

где dA – изменение работы расширения пара.

Работа, которую необходимо приложить к телу для его внутреннего деформирования и разрушения (то есть образования новой удельной поверхности) равна [10]:

$$A_p = \frac{\sigma_p^2 V_{\text{ч}} \varepsilon}{2E}, \quad (74)$$

где σ_p – предел прочности материала при растяжении, $V_{\text{ч}}$ – объем частицы, E – модуль упругости, ε – пористость материала.

Продифференцируем выражение (74) по $dV_{\text{ч}}$ и приравняем к VdP , тогда изменение объема частицы по dP запишется в виде:

$$\frac{dV_{\text{ч}}}{dp} = \frac{2VE}{\sigma_p^2 \varepsilon}. \quad (75)$$

Изменение объема частиц при разделении на волокна при сбросе давления обуславливается изменением ширины частицы b (так как силы разрыва перпендикулярны длине и толщине частицы, а по длине происходит фильтрация паров вскипающей влаги при сбросе давления), тогда изменение размера частицы b запишется в виде:

$$\frac{db}{dp} = \frac{2VE}{\sigma_p^2 \varepsilon l d}, \quad (76)$$

где d – толщина частицы.

Изменение растягивающего усилия в частице при вскипании влаги внутри представится как:

$$\frac{dF_p}{dp} = \frac{EV_{\text{кон}}}{\sigma_p b \varepsilon}. \quad (77)$$

Удельная поверхность получаемого продукта $\bar{A}_{\text{уд}}$ – характеристика степени измельчения волокнистого материала, полученного в результате парового взрыва. Ее можно определить по уравнению

$$\bar{A}_{\text{уд}} = \frac{6}{b \rho_{\text{алм}}}, \quad (78)$$

или

$$\frac{d\bar{A}_{\text{уд}}}{dp} = \frac{3\sigma_p^2 \varepsilon l d}{VE\rho_{\text{алм}}}. \quad (79)$$

Эта величина напрямую зависит не только от условий снижения давления, но и от условий самой термообработки лигноцеллюлозного материала, поскольку изменение физико-химических и механических свойств материала способствуют образованию новой поверхности.

Результаты расчета математической модели

Для решения уравнений, представленных в математическом описании, был выбран один из наиболее универсальных и эффективных методов приближенного решения дифференциальных уравнений – метод конечных разностей, в котором исходные дифференциальные уравнения заменяются конечно-разностными схемами. Алгоритм расчета модели поделен на 3 шага: 1 шаг позволяет рассчитать параметры процесса пропитки лигноцеллюлозного сырья в присутствии катализатора: конечная влажность после пропитки, расход катализатора, конечная температура материала после

пропитки, остаточная концентрация лигнина в материале, остаточная концентрация экстрактивных веществ, остаточная концентрация сульфированного лигнина; 2 шаг позволяет рассчитать параметры процесса непрерывной паровзрывной обработки пропитанного химически модифицированного лигноцеллюлозного сырья: координаты движения частицы в камере непрерывной паровзрывной обработки (цилиндрические и декартовы), линейная скорость перемещения материала по длине камеры, необходимая частота оборотов вала шнека, конечная температура материала после паровзрывной обработки, расчет температуры ведется как по времени процесса, так и по длине камеры непрерывной паровзрывной обработки, остаточная концентрация в материале не подвергнутого реакциям лигнина, остаточная концентрация низкомолекулярного лигнина, остаточная концентрация сульфированного лигнина, остаточная концентрация лигносульфонатов, остаточная концентрация гемицеллюлоз, сахаров, целлюлозы, экстрактивных веществ и экстракта; 3 шаг позволяет произвести расчет стадии сброса давления с буферной емкости камеры паровзрывной обработки, которая сопровождается вскипанием перегретой в материале влаги, а также измельчением частиц материала по ширине: необходимое проходное сечение сбросного клапана, изменение давления при сбросе, время декомпрессии, конечную ширину частиц, удельную поверхность активированного материала, так как химических преобразований на данной стадии не происходит, расчет концентраций компонентов не производится. Таким образом, полученные данные в каждой секции, являются исходными данными для решения последующей секции. Выбранный численный метод и алгоритм расчета были реализованы в среде программирования QBasic. Также для реализации данной математической модели на компьютере использовалось следующее программное обеспечение: MS Excel, Curve Expert.

На рисунке 6 представлены сравнительные результаты расчетов уравнения (5) для влагосодержания древесных частиц во время пропитки и полученных экспериментальных данных. Необходимые для расчета коэффициенты были использованы из работ [5, 6]. Экспериментальные данные получены путем взвешивания частиц определенной формы через заданные промежутки времени с определением влагосодержания. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными составило 7,08 %. Экспериментальные данные подтверждают влияние интенсивности перемешивания, а именно влияние центробежных сил, возникающих в частице при вращении мешалки. На рисунке 7 представлены результаты расчета изменения остаточной концентрации лигнина в древесных частицах во время пропитки катализатором (бисульфитом натрия).

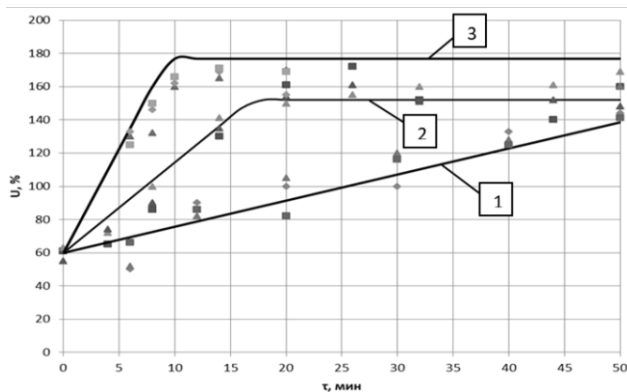


Рис. 6. Изменение влагосодержания древесных частиц во время пропитки при различных скоростях вращения мешалки: 1 – 0 об/мин; 2 – 1 об/мин; 3 – 2 об/мин

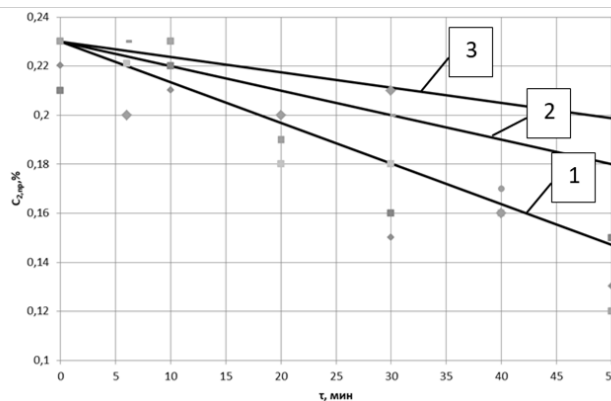


Рис. 7. Изменение остаточной концентрации лигнина в древесных частицах во время пропитки катализатором (бисульфитом натрия) при различных размерах частиц (по длине, мм): 1 – 5-7 мм; 2 – 10-12 мм; 3 – 15-25 мм.

Снижение остаточной концентрации исходного лигнина обуславливается переходом его части в сульфированную форму. Определение остаточной концентрации несulfированного лигнина определялось через остаточное содержание серы в частицах после пропитки по ГОСТ 33256-2015 путем пересчета ее на сульфированный лигнин.

Как видно из рисунке 7 размер частиц существенно влияет на пропитку, а следовательно и на интенсивность реакций сульфирования лигнина, что сказывается на остаточном содержании исходного несulfированного лигнина. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными составило 6,3 %.

На рисунке 8 представлены результаты расчета математической модели движения частицы в камере непрерывной паровзрывной обработки со шнековым транспортером по времени. Красной линией показана траектория и координаты движения частицы по оси x , синей - координаты движения частицы по оси y , сиреневой – по оси z , то есть по длине реактора, голубой линией показан радиус камеры.

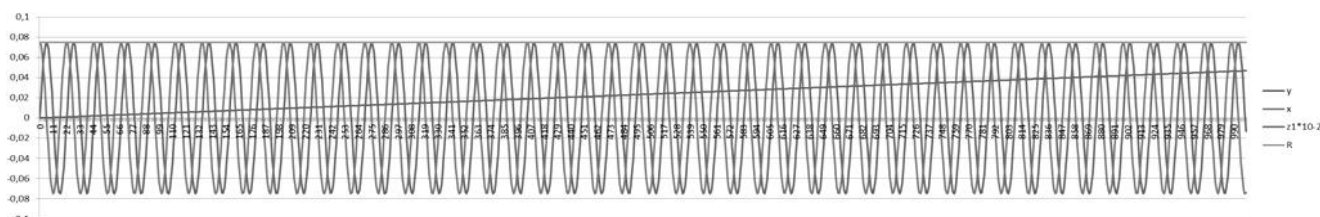


Рис. 8. Расчет уравнения движения частицы в камере непрерывной паровзрывной обработки

На рисунке 9 показано влияние выбранного диаметра камеры непрерывной паровзрывной обработки на итоговую частоту оборотов вала винта, при заданных режимах паровзрывной обработки (времени и расхода сырья), для различных коэффициентов наклона камеры.

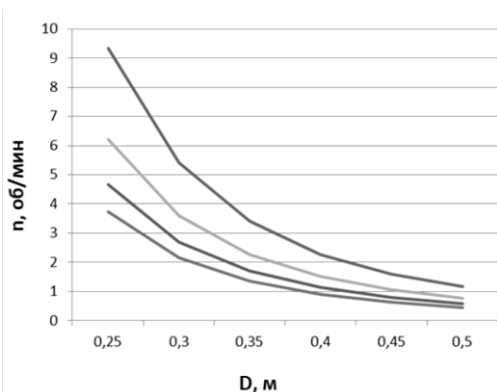


Рис. 9. Влияние диаметра камеры непрерывной паровзрывной обработки на частоту оборотов вала винта в зависимости от коэффициента наклона

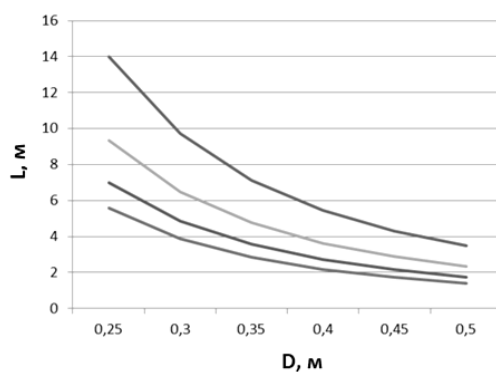


Рис. 10. Влияние диаметра камеры непрерывной паровзрывной обработки на длину камеры в зависимости от коэффициента наклона

Как видно из рисунка 10, например, уменьшение диаметра камеры всего в два раза, приводит к увеличению частоты оборотов в 9 раз при коэффициенте наклона 0,4. На рисунке 9 показана зависимость длины камеры от выбранного диаметра при различных коэффициентах наклона. Так, уменьшение диаметра приводит к существенному увеличению длины камеры для любых коэффициентов наклона.

Как показывает рисунок 11 влияние производительности и шага винта на расчетную длину диаметра камеры непрерывной паровзрывной обработки также существенно. Полученные данные позволяют наиболее эффективно подбирать диаметр камеры, получать заданные технические характеристики активированных волокон.

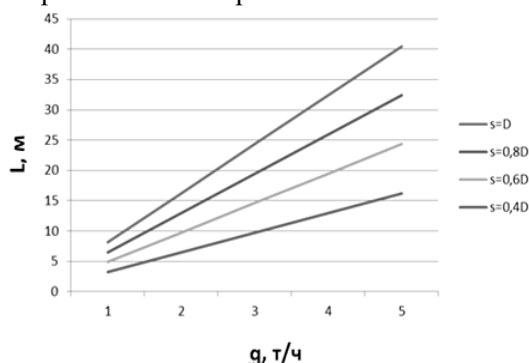


Рис. 11. Влияние производительности и шага винта на расчетную длину диаметра камеры непрерывной паровзрывной обработки

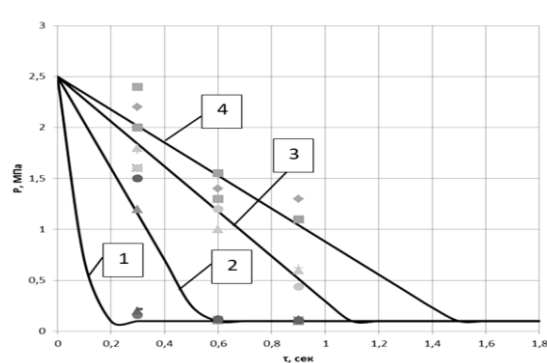


Рис. 12. Изменение давления в буферной емкости реактора при декомпрессии при различных расходах рабочей жидкости в поршневой полости: 1 - 54 л/мин; 2 - 27 л/мин; 3 - 18,9 л/мин; 4 - 16,2 л/мин

На рисунке 12 представлены данные расчета и сравнения с экспериментальными данными по изменению давления в буферной емкости реактора при декомпрессии при различных расходах рабочей жидкости в поршневой полости. Как показывают результаты, увеличение расхода рабочей жидкости в поршневой полости способствует росту перепада давления в реакторе при декомпрессии, что существенно сказывается на морфологических характеристиках получаемых активированных волокон, в частности удельной поверхности и среднем размере частиц. Расхождение между расчетными и экспериментальными данными составило 6,45 %.

Заключение

Разработанная математическая модель процесса непрерывной паровзрывной обработки химически модифицированного лигноцеллюлозного материала в присутствии катализатора с предварительной пропиткой, позволяет рассчитать режимные параметры и оборудование для процесса паровзрывной обработки растительного сырья. Модель может быть использована при технологических расчетах процесса непрерывной переработки древесных отходов паровзрывным методом, процесса делигнификации активированной древесины, процесса получения микрокристаллической целлюлозы из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой.

Литература

1. Timerbaev N.F., Saldaev V.A., Prosvirnikov D.B. Dynamics Pressure Measurement in the Unit for Continuous Steam Explosion Treatment of Wood Biomass with a System of Plunger Hydraulic Locks //2019 International Science and Technology Conference" EastConf". – IEEE, 2019. – С. 1-3.
2. Prosvirnikov D.B., Timerbaev N.F., Safin R.G. Microcrystalline Cellulose from Lignocellulosic Material Activated by Steam Explosion Treatment and Mathematical Modeling of the Processes Accompanying its Preparation //Materials Science Forum. – Trans Tech Publications, 2019. – Т. 945. – С. 911-918.
3. Prosvirnikov D.B., Safin R.G., Zakirov S. R. Microcrystalline Cellulose Based on Cellulose Containing Raw Material Modified by Steam Explosion Treatment //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2018. – Т. 284. – С. 773-778.
4. Просвириков, Д.Б. Разработка аппаратного оформления технологии непрерывного получения порошковой целлюлозы / Д. Б. Просвириков [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – С. 156-159.
5. Prosvirnikov, D.B. Modelling heat and mass transfer processes in capillary-porous materials at their grinding by pressure release / D. B. Prosvirnikov [et al.] // Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM). International Conference on. – IEEE– 2017. – P. 1-7.
6. Springer, E.L. Rate studies of the hydrotropic delignification of aspenwood / E. L. Springer, J. F. Harris, W. K. Neill // Tappi. – 1963. – Vol. 46. – №. 9. – 551p.
7. Timerbaev, N.F. Application of the Method of Statistical Modeling and Parametric Identification for Automation of the Processes of Wood Treatment / N. F. Timerbaev, D. B. Prosvimikov, A. R. Sadrtidinov // 2018 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon), IEEE. – 2018. – P. 1-5.
8. Prosvirnikov D.B. et al. Multifactorial modelling of high-temperature treatment of timber in the saturated water steam medium //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 124. – №. 1. – С. 012088.
9. Wright, B. Steam Explosion Pilot Plant / B. Wright. - Matherials of Department of wood science and forest products, 2008.
- 10.Швецов, В.А. Оценка эффективности одно - и многоступенчатого процесса размола полуфабрикатов в производстве древесноволокнистых плит / В. А. Швецов [и др.] // Процессы комплексной переработки биомассы леса. – 2005. – С. 64-73.

© **Просвириков Д.Б.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Сафин Р.Р.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Архитектуры и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: cfaby@mail.ru; **Козлов Р.Р.** – аспирант, ассистент кафедры «Архитектуры и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ»,

UDC 66.046

MATHEMATICAL MODELING OF THE CONTINUOUS STEAM EXPLOSIVE PROCESSING OF WOOD WITH PRELIMINARY IMPREGNATION IN THE PRESENCE OF THE CATALYST

D.B. Prosvirnikov, R.R. Safin, R.R. Kozlov

This article presents the main results of mathematical modeling of the continuous steam-blasting treatment of wood with preliminary impregnation in the presence of a catalyst. The developed mathematical model of the process of continuous vapor blasting of chemically modified lignocellulosic material in the presence of a pre-impregnated catalyst allows one to calculate the operating parameters and equipment for the process of steam blasting of vegetable raw materials, the delignification process of activated wood, the process of producing microcrystalline cellulose from lignocellulosic material activated by steam blasting.

Keywords: continuous vapor blasting, catalyst, activated material, mathematical model, calculation

References

1. Timerbaev N.F., Saldaev V.A., Prosvirnikov D.B. [Dynamics Pressure Measurement in the Unit for Continuous Steam Explosion Treatment of Wood Biomass with a System of Plunger Hydraulic Locks] // 2019 International Science and Technology Conference "EastConf". - IEEE, 2019. – pp. 1-3.
2. Prosvirnikov D.B., Timerbaev N.F., Safin R.G. [Microcrystalline Cellulose from Lignocellulosic Material Activated by Steam Explosion Treatment and Mathematical Modeling of the Processes Accompanying its Preparation] // Materials Science Forum. - Trans Tech Publications, 2019. – V. 945. – pp. 911-918.
3. Prosvirnikov D.B., Safin R.G., Zakirov S.R. [Microcrystalline Cellulose Based on Cellulose Containing Raw Material Modified by Steam Explosion Treatment] // Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2018. – T. 284. – pp. 773-778.
4. Prosvirnikov, D.B. [Development of hardware design for the technology of continuous production of powder pulp] / D. B. Prosvirnikov [et al.] // Bulletin of Kazan Technological University. – 2015. –T. 18. – pp. 156-159. (InRuss.).
5. Prosvirnikov, D.B. Modeling heat and mass transfer processes in capillary-porous materials at their grinding by pressure release / D. B. Prosvirnikov [et al.] // Industrial Engineering, Applications and Manufacturing (ICIEAM). International Conference on. - IEEE– 2017. - R. 1-7.
6. Springer, E.L. Rate studies of the hydrotropic delignification of aspenwood / E. L. Springer, J. F. Harris, W. K. Neill // Tappi. - 1963. - Vol. 46. - No. 9. - 551 RUR
7. Timerbaev, N.F. Application of the Method of Statistical Modeling and Parametric Identification for Automation of the Processes of Wood Treatment / NF Timerbaev, DB Prosvirnikov, AR Sadrtidinov // 2018 International Multi-Conference on Industrial Engineering and Modern Technologies (FarEastCon), IEEE. - 2018. – R. 1-5.
8. Prosvirnikov D.B. et al. Multifactorial modeling of high temperature treatment of timber in the saturated water steam medium // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. - IOP Publishing, 2016. - T. 124. - No. 1. - S. 012088.
9. Wright, B. Steam Explosion Pilot Plant / B. Wright. - Materials of Department of wood science and forest products, 2008.
10. Shvetsov, V.A. Evaluation of the effectiveness of one - and multi-stage process of grinding semi-finished products in the production of wood fiber boards / V. A. Shvetsov [et al.] // Processes of complex processing of forest biomass. - 2005. -- S. 64-73. (InRuss.).

© Prosvirnikov D.B. – Ph.D., Associate Professor of the Department of Wood Materials Processing, Kazan National Research Technological University, prosvirnikov_dmi@mail.ru; Safin R.R. – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University (KNRTU), e-mail: cfaby@mail.ru; Kozlov R.R. – postgraduate student, Assistant of the Department of Architecture and Design of Wood Products, Kazan National Research Technological University.

УДК 630*867.5

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ АКТИВНЫХ УГЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОСИНОВОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Е.В. Евдокимова, Т.М. Панова, Ю.Л. Юрьев

Выполнено исследование пористой структуры и некоторых свойств активных углей, полученных путем активации осинового угля с помощью водяного пара при температуре 760⁰С и удельном расходе пара 1,3 кг/кг древесного угля. Исходный осиновый уголь получен при температуре пиролиза 600⁰С и имел содержание нелетучего углерода 84%, зольность 2,5%. Процесс активации проводили во вращающейся печи с Z-образной вставкой. Показано, что полученный в этих условиях осиновый активный уголь имеет адсорбционные свойства, соответствующие требованиям национального стандарта. Для определения удельной поверхности и основных характеристик пористой структуры использовали анализатор удельной поверхности ASAP 2020. Анализ пористой структуры показал, что основное количество микропор в угле имеет размеры в пределах 1...1,2 нм, а основное количество мезопор – в пределах 3...5 нм. Удельная поверхность активного угля, полученного при продолжительности процесса активации 120 минут, превышает 600 м²/г. Поскольку он имеет развитую поверхность мезопор, превышающую 100 м²/г, его можно использовать для сорбции молекул, имеющих сравнительно крупные размеры.

Ключевые слова: осиновая древесина, древесный уголь, активный уголь, пиролиз древесины, активация древесного угля, удельная поверхность, микропоры, мезопоры.

Введение

Основными лесообразующими лиственными породами РФ являются береза и осина. Их запас составляет 9,9 и 3,1 млрд. м³, соответственно. По сравнению с такими хвойными породами как сосна или ель, береза и, особенно, осина, используются слабее. Как мы считаем, организация и расширение переработки осинового сырья является актуальной задачей лесного комплекса РФ.

Одним из перспективных направлений переработки осинового сырья является термохимическая переработка с целью получения, например, углеродных нанопористых материалов. Первой стадией этого направления переработки является пиролиз, приводящий к получению древесного угля. Путем пиролиза можно использовать как крупное сырьё [1], так и измельченную древесину [2-7], и даже недревесное растительное сырьё [8, 9].

Хотя основные запасы осины и потребители древесного угля сосредоточены в обжитых районах РФ, осина для пиролиза применяется редко. Основной объем древесного угля в РФ производится из березовой древесины. В соответствии со стандартом (ГОСТ 7657) древесный уголь, полученный из осины, относится к марке Б первого или второго сорта. Прочность осинового угля сравнительно невысока и в процессе его производства образуется повышенное количество угольной мелочи, для которой наиболее реальный способ утилизации – получение брикетов [10]. На основе осинового угля вполне возможно получение других углеродных нанопористых материалов, например, активных углей различных типов [11].

Таким образом, изучение структуры и свойств углеродных нанопористых материалов, полученных из осинового сырья, имеет научный и практический интерес.

Методы и материалы

Для активации использовали образец промышленного древесного угля (ГОСТ 7657), полученный в Свердловской области из древесины осины на модульной пиролизной установке типа МПРУ [12] при конечной температуре пиролиза 600 °С. Исходный осиновый уголь имел содержание нелетучего углерода 84%, зольность 2,5%, влажность 1,2%.

Активацию исходного осинового угля проводили с помощью водяного пара во вращающейся печи с Z-образной вставкой [13]. На основании исследований, проведенных ранее на кафедре ХТДБ и Н УГЛУ, было выявлено, что наибольший выход активного угля приемлемого качества достигается при температуре процесса активации 760 °С и удельном расходе водяного пара 1,3 кг/кг ДУ. При обработке результатов использовали методы Horvath-Kawazoe, BET, BJH [14]. В качестве объекта сравнения был

выбран промышленный образец активного угля БАУ - А, который соответствовал всем требованиям ГОСТ 6217-74.

Результаты

Проведен сравнительный анализ адсорбционной активности активного осинового угля с требованиями стандарта на промышленные активные угли типа БАУ и ОУ. Уголь сравнивался по следующим показателям: адсорбционной активности по йоду, мелассе и метиленовому синему. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели активности осинового активного угля

Факторы процесса активации			Выход продукта, %	Адсорбционная активность, %		
Температура	Удельный расход пара	Продолжительность		По йоду	По мелассе	По метиленовому синему
760	1,3	90	68,1	68,1	107,8	201,3
760	1,3	120	65,1	67,7	272,3	254,6

Результаты показали, что активный уголь, полученный из осиновой древесины, превосходит стандартные показатели БАУ – А по адсорбционной активности по йоду (не менее 60 % ГОСТ 6217-74), а также ОУ – А по адсорбционной активности по мелассе 100 % и адсорбционной активности по метиленовому синему 225 % (ГОСТ 4453-74).

Высокие значения показателей адсорбционной активности активного осинового угля свидетельствуют о хорошем развитии микро- и мезопор, что говорит о перспективности его использования для сорбции молекул разных размеров [15].

Результаты определения удельной поверхности и основных характеристик пористой структуры показаны в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики пористой структуры активных углей

Образец активного угля	Средняя ширина микропор, нм (Horvath-Kawazoe)	Средняя ширина мезопор, нм (BET)	Общий объем пор, см ³ /г (BET)	Удельная поверхность, м ² /г (BET)	Удельная поверхность мезопор, (1,7-50 нм) м ² /г (BJH)
БАУ - А	1,12	2,49	0,38	623	96,6
АУ 90 мин	1,15	3,02	0,35	463	135
АУ 120 мин	1,13	4,71	0,74	627	294

Из данных таблицы 2 видно, что изменение продолжительности процесса активации оказывает существенное влияние практически на все характеристики пористой структуры активного угля, получаемого на основе осиновой древесины. С увеличением продолжительности активации увеличивается средняя ширина и удельная поверхность мезопор, а также общий объем и удельная поверхность пор. Вместе с тем, средняя ширина микропор несколько снижается.

Все это, по нашему мнению, указывает на развитие в угле вторичной мезопористой структуры с увеличением продолжительности процесса активации. В нашем случае, увеличение продолжительности активации на 30 минут увеличило удельную поверхность мезопор почти на 160 м²/г, т.е. более чем в два раза. Общая удельная поверхность осинового активного угля при этом превысила показатель, характерный для стандартного активного угля марки БАУ-А.

Вид изотерм сорбции азота образцами активных углей, полученных из осиновой древесины при одинаковой температуре активации и удельном расходе пара на активацию (760 °С и 1,3 кг пара/кг исходного угля, соответственно), но отличающихся продолжительностью процесса активации (90 и 120 минут), показан на рисунке 1. Из него видно, что эти изотермы отличаются видом: 90-минутная подобна изотерме Ленгмюра, описывающей процесс монослойной адсорбции. Изотерма для сорбции на угле, полученном при 120-минутной продолжительности активации, подобна изотерме БЭТ (полислойная адсорбция). Также изотермы отличаются величиной предельной адсорбции. Если 90-минутная вышла на плато и можно определить величину предельной адсорбции по плато, то 120-минутная не вышла на плато, т.е. состояние полного насыщения еще не достигнуто.

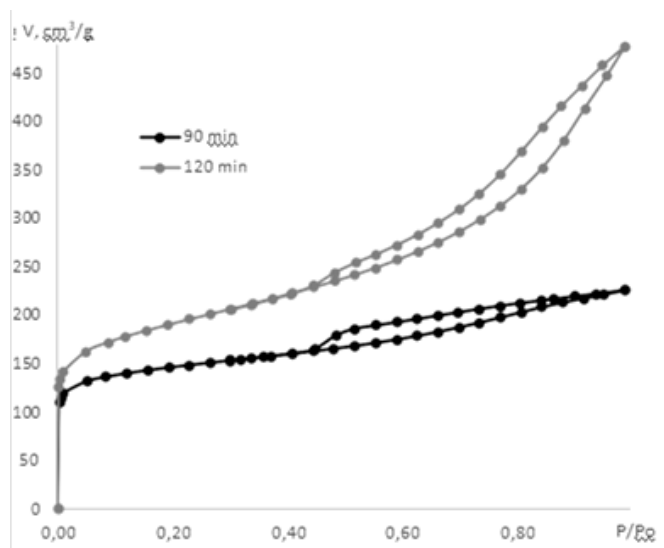


Рис. 1. Изотермы сорбции азота активными углями из осиновой древесины

На рисунке 2 показано распределение микропор активного угля по размерам, а на рисунке 3 – распределение мезопор. Из полученных результатов можно видеть, что основное количество микропор в угле имеет размеры в пределах 1...1,2 нм, а основное количество мезопор – в пределах 3...5 нм.

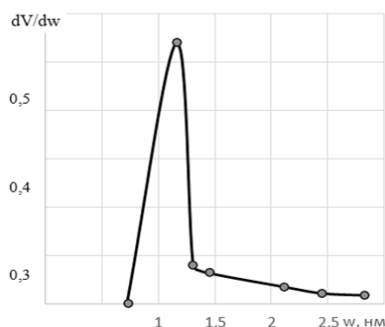


Рис 2. Распределение микропор по размерам

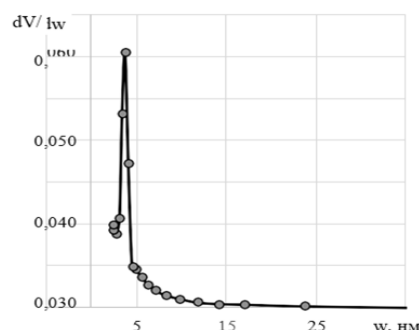


Рис 3. Распределение мезопор по размерам

Сравнительно быстрое развитие вторичной микро- и мезопористости в течение процесса активации осинового угля во многом объясняется применением в качестве агента активации чистого водяного пара, а не смеси его, например, с дымовыми газами [16, 17, 18].

Научный интерес и проблема изучения структуры и свойств древесных активных углей заключаются в том, что пористая структура растительных материалов непрерывно изменяется на всем пути термохимической переработки, начиная от стадии сушки исходного сырья, и заканчивая стадией активации угля [19]. Сам механизм сорбции зависит не только от размера и соотношения разных типов пор, но от поверхностных комплексов в порах [20, 21]. Тем не менее, темпы роста производства углеродных сорбентов превышают среднемировые [22].

Заключение

Активный уголь, полученный на основе осинового угля-сырца путем его активации при 760 °C водяным паром во вращающейся печи с Z-образной вставкой, соответствует требованиям национального стандарта.

Полученный уголь имеет удельную поверхность выше 600 м²/г, хорошо развитую микро- и мезопористую структуру, и может применяться для сорбции молекул с широким диапазоном размеров.

Литература

1. Stassent H.E. Developments in Charcoal Production Technology. Available at: www.fao.org/docrep/005/y4450e/y4450e11.htm

2. Choi Y., Lee J. Filter System. Patent US no. US 9889408 B2, 2018.
3. Elliott A.M. Manufacture of Charcoal. Patent US no. US 8202400 B2, 2012.
4. Olander M., Piers P., Beierwaltes W. T., Gaspard J.G. Portable Biochar Kiln. Patent US no. US 10385274 B2, 2019.
5. Roskill: Activated Carbon Could See World Consumption Double in Four Years. Roskill Information Services, 2013. Available at: <https://www.prnewswire.com/news-releases/roskill-activated-carbon- could-see-world-consumption-double-in-four-years-198976641. html> (accessed 09.12.19).
6. United Nations Commodity Trade Statistics Database. Available at: <https://comtrade.un.org/db/default.aspx> (accessed 09.12.19).
7. Wienhaus O., Blossfeld O., Born M., Zimmer J. Neue Erkenntnisse bei der Erzeugung von Holz- und Aktivkohlen aus Kieferschlagabraum // Zellst. und Pap. 1985. Vol. 34, no. 1. Pp. 32–36.
8. Patent US, no. 20110008317. Charcoals / de Leij F.A., Hutchings T.R., Wingate J.R. 2011.
9. Patent US, no. 20080142354 A1. Carbonizing Apparatus, Carbonizing System and Carbonizing Method / Yokoyama K., Fujiwara M., Ueda S., Arai Y., Kudo T., Miyahara S. 2008.
10. Устройство для производства древесного угля и шихты / Пономарев О.С., Юрьев Ю.Л. Патент на полезную модель RU 118960 U1, 10.08.2012. Заявка № 2012106263/04 от 21.02.2012.
11. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 316 (2019) 012082 IOP Publishing doi:10.1088/1755-1315/316/1/012082 1 Options for processing of aspen wood to carbon materials E Yevdokimova, T Panova
12. Реторта / Самойленко С.А., Юрьев Ю.Л., Мехренцев А.В., Жевлаков А.Н. Патент на полезную модель RU 76644 U1, 27.09.2008. Заявка № 2008114950/22 от 16.04.2008.
13. Способ активации карбонизованных материалов / Панюта С.А., Юрьев Ю.Л., Стахровская Т.Е., Шишко И.И. Патент на изобретение RU 2051097 C1, 27.12.1995. Заявка № 92008212/02 от 25.11.1992.
14. Вячеславов А.С. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов / А.С. Вячеславов, М. Ефремова // Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова. Москва. – 2011. – 65 с.
15. Некоторые характеристики процесса сорбции белков и полифенолов на активном угле / Е.В. Евдокимова, Э.З. Хаснуллин, Т.М. Панова, Ю.Л. Юрьев // Леса России и хоз-во в них. 2016. № 3 (58). С. 64–67.
16. Lussier M.G., Shull J.C., Miller D.J. Activated Carbon from Cherry Stones // Carbon. 1994. Vol. 32 , no. 8. Pp. 1493–1498. Available at: <http://www.sciencedirect.com /science/journal/00086223/32> Patent EP, no. 0216229 A2. Process for the Manufacture of Active Carbon / Wienhaus O., Klose E., Born M., Hennig F., Blossfeld O., Seidel H., Riedel D., Fischer F., Zimmer J., Heidrich M., Löttsch P. 1989.
17. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A., Molina-Sabio M., Lopez-Conzalez J. de D. The Two-Stage Air-CO₂ Activation in the Preparation of Activated Carbons. I: Characterization by Gas Adsorption // Adsorption Science and Technology. 1984. Vol. 1, no. 3. Pp. 211–222.
18. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 112, Issues 1–3, 1 July 2008, Pages 284-290 The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. Achaw O.W, Afrane G. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.001
19. Inorganic materials. Vol 47, no: 10, 2011. Adsorptive and structural characteristics of carbon sorbents. Ivanets M.G., Savitskaya T.A., Nevar T.N., Grinshpan D.D. 1061-1065 DOI: 10.1134/S0020168511100098
20. Water Adsorption on Activated Carbons: Study of Water Adsorption in Micro- and Mesopores /Juan Alcañiz-Monge, Angel Linares-Solano, and Brian Rand J. Phys. Chem. B 2001, 105, 33, 7998 –8006 Publication Date: July 31, 2001 <https://doi.org/10.1021/jp010674b>.
21. Shearer D., Gaunt J., Peacocke V.C. Biochar. Patent US no. US 8747797 B2, 2014.

©Евдокимова Е.В. – Аспирант кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВО «Уральского государственного лесотехнического университета» (ФГБОУ ВО «УГЛУ»), e-mail: yevdokimovaeaterina@gmail.com; Панова Т.М – старший преподаватель кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВО «УГЛУ», e-mail: ptm55@yandex.ru; Юрьев Ю.Л. – д-р техн. наук, профессор кафедры химической технологии древесины, биотехнологии и наноматериалов ФГБОУ ВО «УГЛУ», e-mail: charekat@mail.ru.

UDK 630*867.5

FEATURES OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ACTIVE COALS OBTAINED FROM ASPEN WOOD

E.V. Yevdokimova., T.M. Panova., Yu.L. Yuriev

The porous structure and some properties of active coals obtained by activating aspen charcoal with water vapor at 760°C and a specific consumption of 1.3 kg/kg of charcoal were examined. The original aspen charcoal was produced at a pyrolysis temperature of 600°C and had a fixed carbon content of 84%, ash content of 2.5%. The activation process was carried out in a rotating furnace with a z-shaped insert. It is shown that the aspen active coal obtained in these conditions has adsorption properties that meet the requirements of the national standard. ASAP 2020 specific surface analyzer was used to determine the specific surface and the main characteristics of the porous structure. Analysis of the porous structure showed that the main amount of micropores in coal has dimensions within 1–1.2 nm, and the main number of mesopores – within 3–5 nm. The specific surface of active coal, obtained at a 120-minute activation process, exceeds 600 m²/g. Since it has a developed surface of mesopores exceeding 100 m²/g, it can be used to sorbize molecules of relatively large sizes.

Keywords: aspen wood, charcoal, active charcoal, wood pyrolysis, charcoal activation, specific surface, micropores, mesopores.

References

1. Stassen H.E. Developments in Charcoal Production Technology. Available at: www.fao.org/docrep/005/y4450e/y4450e11.htm
2. Choi Y., Lee J. Filter System. Patent US no. US 9889408 B2, 2018.
3. Elliott A.M. Manufacture of Charcoal. Patent US no. US 8202400 B2, 2012.
4. Olander M., Piers P., Beierwaltes W. T., Gaspard J.G. Portable Biochar Kiln. Patent US no. US 10385274 B2, 2019.
5. Roskill: Activated Carbon Could See World Consumption Double in Four Years. Roskill Information Services, 2013. Available at: <https://www.prnewswire.com/news-releases/roskill-activated-carbon-could-see-world-consumption-double-in-four-years-198976641.html> (accessed 09.12.19).
6. United Nations Commodity Trade Statistics Database. Available at: <https://comtrade.un.org/db/default.aspx> (accessed 09.12.19).
7. Wienhaus O., Blossfeld O., Born M., Zimmer J. [Neue Erkenntnisse bei der Erzeugung von Holzkohle und Aktivkohlen aus Kieferschlagabraum] // Zellst. und Pap. 1985. Vol. 34, no. 1. Pp. 32–36.
8. Patent US, no. 20110008317. Charcoals / de Leij F.A., Hutchings T.R., Wingate J.R. 2011.
9. Patent US, no. 20080142354 A1. Carbonizing Apparatus, Carbonizing System and Carbonizing Method / Yokoyama K., Fujiwara M., Ueda S., Arai Y., Kudo T., Miyahara S. 2008.
10. Ponomarev O. S., Yuriev Yu. L. [Device for the production of charcoal and charge] Patent for utility model RU 118960 U1, 10.08.2012. Application no. 2012106263/04 dated 21.02.2012. (In Russ.).
11. IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science 316 (2019) 012082 IOP Publishing doi:10.1088/1755-1315/316/1/012082 1 Options for processing of aspen wood to carbon materials E Yevdokimova, T Panova
12. Retort / Samoylenko S. A., Yuriev Yu. L., Mekhrentsev A.V., Zhevlakov A. N. Patent for utility model RU 76644 U1, 27.09.2008. Application no. 2008114950/22 dated 16.04.2008. (In Russ.).
13. Method of activation of carbonized materials / Panyuta S. A., Yuriev Yu. L., Stakhrovskaya T. E., Shishko I. I. Patent for invention RU 2051097 C1, 27.12.1995. Application no. 92008212/02 dated 25.11.1992. (In Russ.).
14. Vyacheslav A. S. [Determination of surface area and porosity of materials by gas sorption method] / A. S. Vyacheslav, M. Efremova // Lomonosov Moscow State University. Moscow, 2011, 65 p. (In Russ.).
15. Some characteristics of the process of sorption of proteins and polyphenols at active coal / E. V. Yevdokimova, E. Z. Khasnullin, T. M. Panova, Yu. L. Yuriev // Forests of Russia and farms in them. 2016. no. 3 (58). Pp. 64–67. (In Russ.).
16. Lussier M.G., Shull J.C., Miller D.J. [Activated Carbon from Cherry Stones] // Carbon. 1994. Vol. 32, no. 8. Pp. 1493–1498. Available at: <http://www.sciencedirect.com/science/journal/00086223/32> Patent EP, no.

0216229 A2. Process for the Manufacture of Active Carbon / Wienhaus O., Klose E., Born M., Hennig F., Blossfeld O., Seidel H., Riedel D., Fischer F., Zimmer J., Heidrich M., Löttsch P. 1989.

17. Rodriguez-Reinoso F., Linares-Solano A., Molina-Sabio M., Lopez-Conzalez J. de D. [The Two-Stage Air-CO₂ Activation in the Preparation of Activated Carbons. I: Characterization by Gas Adsorption] // Adsorption Science and Technology. 1984. Vol. 1, no. 3. Pp. 211–222.

18. Microporous and Mesoporous Materials, Volume 112, Issues 1–3, 1 July 2008, Pages 284-290 The evolution of the pore structure of coconut shells during the preparation of coconut shell-based activated carbons. Achaw O.W, Afrane G. DOI: 10.1016/j.micromeso.2007.10.001

19. Inorganic materials. Vol 47, no: 10, 2011. Adsorptive and structural characteristics of carbon sorbents. Ivanets M.G., Savitskaya T.A., Nevar T.N., Grinshpan D.D. 1061-1065 DOI: 10.1134/S0020168511100098

20. Water Adsorption on Activated Carbons: Study of Water Adsorption in Micro- and Mesopores /Juan Alcañiz-Monge, Angel Linares-Solano, and Brian Rand J. Phys. Chem. B 2001, 105, 33, 7998 –8006 Publication Date: July 31, 2001 <https://doi.org/10.1021/jp010674b>.

21. Shearer D., Gaunt J., Peacocke V.C. Biochar. Patent US no. US 8747797 B2, 2014.

© **Yevdokimova E.V** – PhD student of the Department of Chemical technology of wood, biotechnology and nanomaterials, Ural State Forest Engineering University (USFU), e-mail: yevdokimovaekaterina@gmail.com; **Panova T.M.** – Senior Lecturer, Department of Chemical Technology of Wood, Biotechnology and Nanomaterials, USFU, e-mail: ptm55@yandex.ru; **Yuriev Yu.L.** – Grand PhD in Engineering sciences, Professor, Head of the Department of Chemical technology of wood, biotechnology and nanomaterials, Ural State Forest Engineering University (USFU), e-mail: charekat@mail.ru.

Авторы, направляющие статьи в журнал «Деревообрабатывающая промышленность», 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 – 1 см)

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 математической программы Mathcad или 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.

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). Подрисовочная надпись выравнивается по ширине текста (шрифт названия таблиц – Arial, кегль -8). Точка в конце подрисовочной 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».

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).

