

Дерево

ISSN 0011-9008

обработка
3/2018 промышленность



ДЕРЕВО —

ISSN 0011-9008

обрабатывающая 3/2018 промышленность

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

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

Редакционная коллегия:



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

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»



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

ФГБОУ ВО «Казанский национальный
исследовательский технологический
университет»

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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Dr. prof. Vlado Goglia
University of Zagreb, Croatia

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

Dr. prof. Nencho Delijski
University of Forestry, Bulgaria

Dr. prof. Ladislav Dzurenda
Technical University, Slovakia

Dr. prof. Etele Csanady
University of West Hungary

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

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

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

© «Редакция журнала
«Деревообрабатывающая
промышленность», 2018

journal_woodworking@mail.ru
www.dop1952.ru

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

СОДЕРЖАНИЕ

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Лесоинженерное дело

Шалаев В.С.

Динамика результативности отраслевой науки. Лесная и деревообрабатывающая промышленность 3

Физико-механические процессы в деревообработке

Каптелкин А.А., Рыкунин С.Н.

Технология производства ламелей для клееного щита из березовых пиломатериалов с обзолом 8

Кириченко В.М., Новоселов В.Г.

Обоснование выбора эффективного головного оборудования для тарного производства 12

Лукаш А.А., Лукутцова Н.П.

Технико-эксплуатационные свойства новых материалов из древесины мягких лиственных пород 17

Филякин К.А., Кривощёков Н.В., Рыкунин С.Н.

Влияние параметров пиломатериалов на объёмный выход панелей ячеистого типа 23

Калимуллин А.А., Назипова Ф.В., Сафин Р.Р., Богданов Р.Р.

Модифицирование цементно-стружечных плит путем введения гиперпластификаторов 27

Химическая технология древесины

Сафин Р.Г., Тунцев Д.В., Касимов А.М., Китаев С.В., Шакиров А.Р.

Исследование процесса быстрого термокондуктивного пиролиза древесной коры и торфа 34

Рыбин Б.М., Завражнова И.А., Рыбин Д.Б., Мартынов А.А., Реутова М.Г.

Соотношение вкладов единичных функциональных групп и химических структурных звеньев в аддитивные молярные функции полимеров для деревообработки 39

А.А. Забокрицкий, Д.Ю. Савиных

Обзор современных методов нейтрализации и разложения нитроцеллюлозы 50

Захаров И.В.

Разработка пленочных материалов на основе биомодифицированного глютена для ламинирования картона 56

Тунцев Д.В., Сафин Р.Г., Хайруллина М.Р., Байгильдеева Е.И., Тимербаев Н.Ф.

Переработка отработанных деревянных шпал термическим методом 61

Забокрицкий А.А., Савиных Д.Ю.

Микроорганизмы – биодеструкторы нитроцеллюлозы и перспективы создания на их основе новых эффективных биологических препаратов экологического назначения 67

Лесоинженерное дело

УДК 630*3:001.89; 674:001.89

ДИНАМИКА РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ ОТРАСЛЕВОЙ НАУКИ. ЛЕСНАЯ И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ

В.С. Шалаев

Среди показателей результативности научно-исследовательских работ одними из основных, достаточно объективных и сопоставимых является число публикаций исполнителей, их цитируемость, импакт-фактор журналов, в которых опубликованы статьи, т.е. публикационная активность. Эти показатели играют значимую роль в оценке конкретной научно-исследовательской работы, деятельности как отдельных ученых, так научных организаций и учреждений в целом. Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) позволяет составить относительно систематическое представление о публикационной активности тех или иных российских исследователей, вузов, научных организаций и учреждений в отечественных и зарубежных научных периодических изданиях. В настоящее время регулярно составляются, публикуются и обновляются списки самых цитируемых и продуктивных российских ученых по соответствующим отраслевым разделам, в том числе для «Лесной и деревообрабатывающей промышленности». Поименный анализ базы данных РИНЦ позволяет дать характеристику и определить динамику результативности науки для лесопромышленного комплекса (ЛПК). Среди выводов: число публикаций в интересах ЛПК имеет за последние годы отрицательную динамику; этот показатель определяется в первую очередь научно-исследовательской работой высших учебных заведений страны; реорганизация системы высшего образования, сокращение объемов высшего лесотехнического образования, соответствующее снижение финансирования, состояние отрасли и востребованность результатов промышленностью являются причинами снижения этого показателя; определенные тенденции ведущих мировых стран в сторону «зеленой» экономики подчеркивают необходимость усиления научно-образовательной составляющей в интересах лесопромышленного комплекса.

Ключевые слова: отраслевая наука, результативность, публикации, лесопромышленный комплекс.

Among the indicators of the effectiveness of research, one of the main, fairly objective and comparable is the number of publications of scientists, their citation, impact factor of journals in which articles are published, i.e. publication activity. These indicators play a significant role in the evaluation of specific research work, the activities of both individual scientists and scientific organizations in general. The Russian Science Citation Index (RINC) makes it possible to compile a relatively systematic idea of the publication activity of certain Russian researchers, universities, scientific organizations and institutions in domestic and foreign scientific periodicals. Currently, lists of the most quoted and productive Russian scientists are regularly compiled, published and updated in the relevant sectoral areas, including for the "Forest and Woodworking Industry". A cross-sectional analysis of the RINC database makes it possible to characterize and determine the dynamics of the effectiveness of science for the Forest Industry Complex (LPK). Among the conclusions: the number of publications in the interests of the LPK has been negative in recent years; this indicator is determined primarily by the research work of universities of the country; reorganization of the higher education system, reduction in the volume of forest technical university education, a corresponding reduction in funding, the state of the industry and the demand for results by industry are the reasons for the decline of this indicator; certain tendencies of the leading world countries towards the "green" economy underscore the need to strengthen the scientific and educational component in the interests of the forest industry complex.

Keywords: branch science, productivity, publications, forest industry complex.

Введение

Среди показателей результативности научно-исследовательских работ (НИР) одними из основных, достаточно объективных и сопоставимых является число публикаций

исполнителей, их цитируемость, импакт-фактор журналов, в которых опубликованы статьи, т.е. публикационная активность [6, 7]. Эти показатели играют значимую роль в оценке конкретной научно-исследовательской

работы, деятельности как отдельных ученых, так научных организаций и учреждений в целом. Их можно рассматривать и при оценке отраслевой науки, в том числе для отраслей лесопромышленного комплекса (ЛПК). Тем более, что разработанный и достаточно успешно функционирующий Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) позволяет все-таки, при его некоторых недостатках, составить относительно систематическое представление о публикационной активности тех или иных российских исследователей, вузов, научных организаций и учреждений в отечественных и зарубежных научных периодических изданиях[2].

Методы и материалы

В настоящее время по данным РИНЦ (elibrary.ru) регулярно составляются, публикуются и обновляются списки самых цитируемых и продуктивных российских ученых (Топ-100 самых цитируемых российских учёных и Топ-100 самых продуктивных российских учёных, последнее обновление 04.09.2017) по соответствующим тематическим (отраслевым) разделам [5]. Сопоставляя аналогичные два Топ-100 для «Лесной и деревообрабатывающей промышленности» возможно составить единый список, можно сказать, самых востребованных, ученых-лидеров российской отраслевой науки по данным elibrary.ru. Судя по анализу списков и публикаций, выделенные ученые, работающие в интересах химической обработки и переработки древесины (плитная, целлюлозно-бумажная промышленность и т.п.), тоже были отнесены в этот раздел: «Лесная и деревообрабатывающая промышленности». В этом случае можно говорить о списке для лесопромышленного комплекса (ЛПК).

Традиционно в нашей стране научно-исследовательской работой (НИР) в интересах ЛПК занимаются преимущественно организации и учреждения отраслевого, вузовского и академического сектора. При этом в России в целом по стране внутренние затраты на исследования и разработки составляли 1,1% к ВВП в 2016 году [1]. Учитывая информацию из Проекта Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года

[8] (дата публикации 13 марта 2018 г.), можно с большой долей уверенности сказать, что аналогичный показатель в интересах лесопромышленного комплекса существенно, если не на порядок, ниже.

Необходимо отметить, в итоговом списке, к сожалению, отсутствуют представители немногих отраслевых научно-исследовательских организаций и учреждений. Наиболее продуктивный из еще оставшихся отраслевых научно-исследовательских организаций и учреждений - Государственный научный центр лесопромышленного комплекса в настоящее время по данным РИНЦ характеризуется существенно меньшим числом публикаций, чем в тех же отраслевых вузах: например, в ВГЛТУ примерно в 260 раз больше публикаций, в СПбГЛТУ – примерно в 50 раз больше (данные на август 2018 г.). Ученых из НИИ РАН составляют лишь около 2% от общего числа из списка; преобладают (97%) представители высших учебных заведений (ВУЗов).

При этом всех перечисленных вузовских ученых можно разделить на три укрупненные по вузам группы. Первая, наиболее представительная по количеству публикаций, включает ученых: Петрозаводского государственного университета (ПетрГУ) – порядка 25% общего числа; Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова (ВГЛТУ) – около 23%; Казанского национального исследовательского технологического университета (КНИТУ) – около 14%. Вторая группа включает вузы с 5-10% ученых от общего числа из рассматриваемого списка. Среди них два вуза: Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова (СПбГЛТУ) и Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (ученые Мытищинского филиала, ранее Московского государственного университета леса). Число включенных представителей Уральского государственного лесотехнического университета, Сибирского государственного университета науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнева (включенного в него в 2016 году Сибирского государственного технологического университета), Поволжского государственного технологического университета и

Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова не превышает 5-ти процентов для каждого вуза. Каждый из остальных отмеченных вузов, НИИ, учреждений и организаций представлен одним ученым. Тем не менее, как представляется, это достаточно репрезентативный список ученых, работающих и публикующихся в интересах отрасли, а поименный анализ базы данных РИНЦ позволит дать характеристику и динамику результативности науки для лесопромышленного комплекса (ЛПК), «Лесной и деревообрабатывающей промышленности» по предлагаемой классификации.

Результаты

База данных Российского индекса научного цитирования[2] позволяет оценить динамику публикационной активности каждого ученого из рассматриваемого списка, составить сводную таблицу и провести соответствующий анализ результатов. Итоговые результаты количества публикаций Топ-100 самых цитируемых российских учёных и Топ-100 самых продуктивных учёных-лидеров российской отраслевой науки по данным РИНЦ за 10 лет по состоянию на август 2018 года представлены в таблице 1.

На рисунке 1 эти итоговые результаты и их динамика показаны графически.

Таблица 1 - Итоговое количество публикаций по годам самых цитируемых и продуктивных ученых российской отраслевой науки (Лесная и деревообрабатывающая промышленность)

Годы	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Число публикаций	584	612	642	733	1077	1146	1578	1797	1333	1116

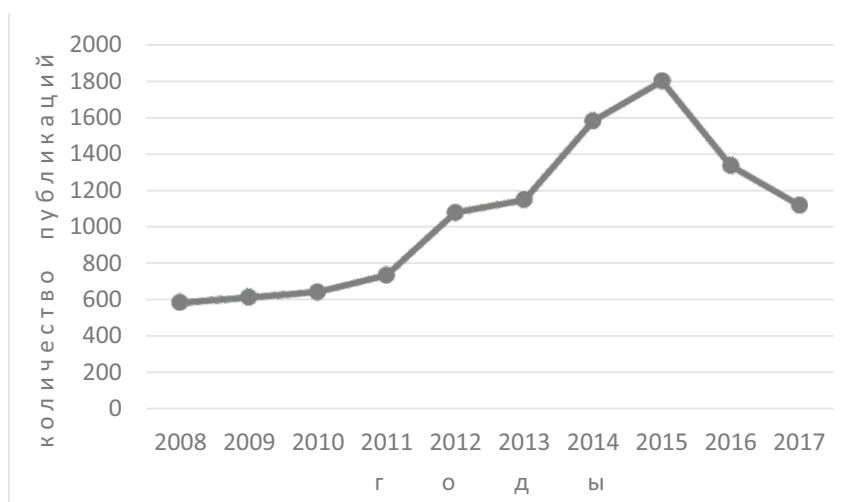


Рис.1. Динамика количества публикаций самых цитируемых и продуктивных российских учёных, работающих и публикующихся в интересах ЛПК

Представляется, эти результаты, их динамика характеризуют в целом результативность научно-исследовательских работ в интересах ЛПК. При этом, для сопоставления, возможно взять выборку по ученым-преподавателям конкретных кафедр определенного вуза (вузов), работающих по своей научной направленности в первую очередь в интересах ЛПК.

В качестве примера можно привести результаты публикационной активности ученых ведущих кафедр ВГЛТУ и КНИТУ, работающих в интересах лесопромышленного комплекса. Для сопоставления были взяты по

две кафедры из ВГЛТУ (кафедра древесиноведения и кафедра механической технологии древесины) и КНИТУ (кафедра переработки древесных материалов и кафедра архитектуры и дизайна изделий из древесины) [3, 4] (таблица 2, рис. 2). Приведенные данные (по состоянию на август 2018 г.) подтверждают показанный ранее характер динамики результативности отраслевой науки (при достижении максимума в 2014-2015 гг. уменьшение показателя в последние годы), впрочем, как и для большинства рассматриваемых вузов.

Таблица 2 - Итоговое количество публикаций ученых ведущих кафедр ВГЛТУ и КНИТУ по годам

Годы	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016	2017
Количество публикаций	для ученых 2-х кафедр Воронежского государственного лесотехнического университета имени Г.Ф. Морозова									
	31	60	62	34	83	95	140	107	100	79
	для ученых 2-х кафедр Казанского национального исследовательского технологического университета									
	43	70	92	162	170	131	302	373	215	157

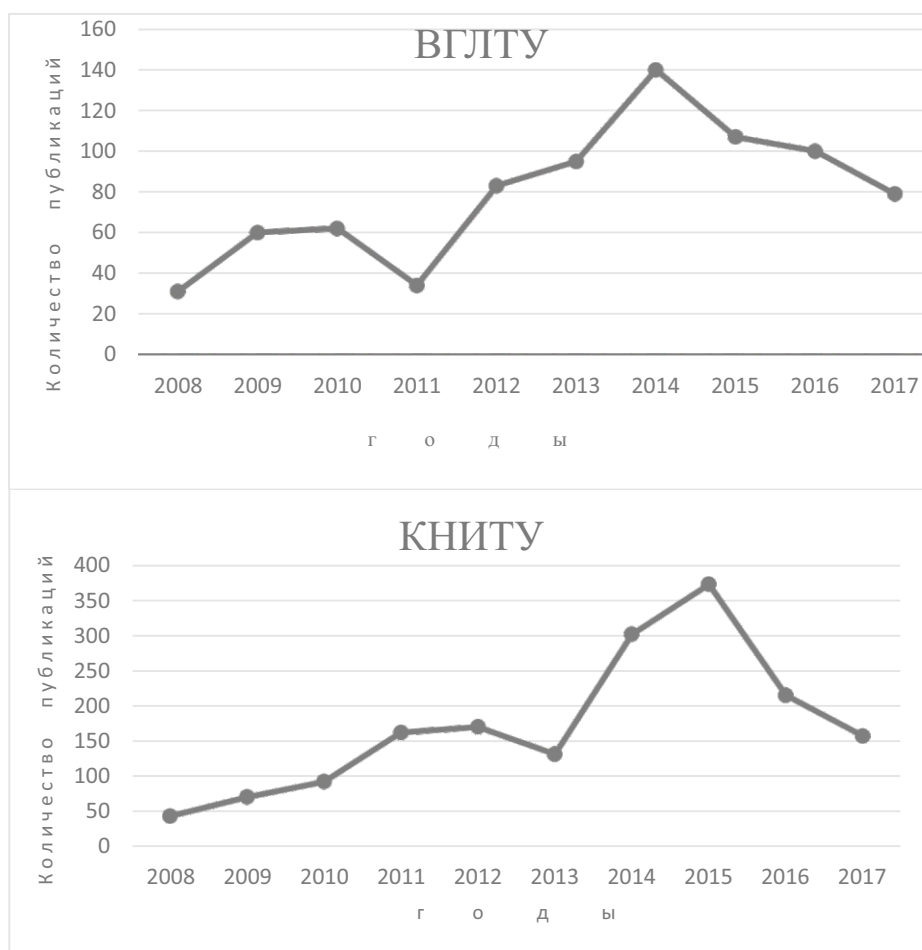


Рис.2. Итоговая динамика количества публикаций ученых ведущих кафедр ВГЛТУ и КНИТУ, работающих и публикующих в интересах ЛПК

Выводы и рекомендации

Научно-исследовательской работой (НИР) в интересах лесопромышленного комплекса (ЛПК) занимаются преимущественно организации и учреждения отраслевого, вузовского и академического сектора. Объемы выполняемых НИР в интересах лесного комплекса находятся на весьма низком, существенно ниже общероссийского, уровне.

Среди показателей результативности НИР одними из основных, достаточно объективных и сопоставимых является число публикаций исполнителей, их цитируемость, импакт-фактор

журналов, в которых опубликованы статьи, т.е. публикационная активность. Эти показатели играют значимую роль в оценке конкретной научно-исследовательской работы, деятельности как отдельных ученых, так научных организаций и учреждений в целом.

Число публикаций в интересах ЛПК имеет за последние годы отрицательную динамику. Этот показатель определяется в первую очередь научно-исследовательской работой высших учебных заведений страны. Реорганизация системы высшего образования, сокращение объемов высшего лесотехнического

образования, соответствующее снижение финансирования, состояние отрасли и востребованность результатов НИР промышленностью являются причинами снижения этого показателя. Возможно, следует продолжить оценку результативности в последующем.

Определенные тенденции ведущих мировых стран в сторону «зеленой» экономики [9-12] подчеркивают необходимость усиления научно-образовательной составляющей в интересах лесопромышленного комплекса.

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

Литература

1. Индикаторы науки: 2018: статистический сборник / Н.В. Городникова, Л.М. Гохберг, К.А. Дитковский и др.; Нац. исслед. у-т «Высшая школа экономики». - М.: НИУ ВШЭ, 2018. – 320 с.
2. Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU — [Электронный ресурс] — Режим доступа: URL:<http://www.elibrary.ru>, свободный.— Загл. с экрана.—Яз. рус.
3. Воронежский государственный лесотехнический университет имени Г.Ф. Морозова- [Электронныйресурс]— Режимдоступа:URL:<http://www.vgtu.ru/>,свободн ый. — Загл. с экрана.— Яз. рус.
4. Казанский национальный исследовательский технологический университет - [Электронный ресурс] — Режим доступа: URL:<http://www.kstu.ru/>, свободный. — Загл. с экрана.— Яз. рус.
5. Обновление рейтингов ТОП-100 [Электронный ресурс] —Режим доступа: URL:<http://www.dissertation-info.ru/index.php/-100-.html>, свободный. — Загл. с экрана.— Яз. рус.
6. Приказ Минобрнауки России от 02.02.2015 N40 «Об утверждении Методики оценки результативности деятельности научных организаций, подведомственных Министерству образования и науки Российской Федерации, выполняющих научно-исследовательские, опытно-конструкторские и технологические работы гражданского назначения». — [Электронный ресурс]—Режим доступа: URL:<http://base.consultant.ru/cons/cgi/online.cgi?base=LAW;n=175772;req=doc,свободный.>—Загл. с экрана. — Яз. рус.
7. Приказ Минобрнауки России от 05.03.2014 N162 «Об утверждении порядка предоставления научными организациями, выполняющими научно-исследовательские, опытно-конструкторские и технологические работы гражданского назначения, сведений о результатах их деятельности...» — [Электронный ресурс] — Режим доступа: URL:<http://base.consultant.Ru/cons/cgi/online.cgi?base=LAW;frame=1;n=162759;req=doc,свободны й.>— Загл. с экрана. — Яз. рус.
8. Проект Стратегии развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года — [Электронный ресурс] — Режим доступа: URL:http://minpromtorg.gov.ru/common/upload/docVersions/5a9419f72947e/archive/Project_les2030_20102017.pdf, свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус.
9. Шалаев В.С. Направления лесных исследований: состояние и перспективы // Вестник МГУЛ - Лесной вестник, 2007. №4(53). С. 4-5.
- 10.Шалаев В.С. Направления лесных исследований за рубежом: от Брисбена до Сеула // Вестник МГУЛ - Лесной вестник, 2010. №6(75). С. 64-75.
- 11.Шалаев, В.С. Направления лесных исследований в мире: Навстречу XXIV Всемирному конгрессу ИЮФРО // Науч. тр. – Вып. 370. – М.: ФБГОУ ВПО МГУЛ, 2014. – с. 4-9.
- 12.Victor K. Teplyakov, Valentin S. Shalaev. A History of IUFRO Congresses, Forest research and Russia's Participation // Translation of the 2d Russian edition. John A. Parrotta and Priya Parrotta Natarajan, editors. Publishung House: DongJinMoonHwaSa, Seoul: 2017. – 581 pp

©Шалаев В.С. – д-р техн. наук, профессор, главный научный сотрудник Мытищинского филиала ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет)», shalaev@mgul.ac.ru

Физико-механические процессы в деревообработке

УДК 674.093

ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА ЛАМЕЛЕЙ ДЛЯ КЛЕЕНОГО ЩИТА ИЗ БЕРЕЗОВЫХ ПИЛОМАТЕРИАЛОВ С ОБЗОЛОМ

А.А. Каптелкин, С.Н. Рыкунин

Для исследования влияния параметров пиломатериалов на объемный выход ламелей использовались методы компьютерного имитационного моделирования. Технология производства берёзовых обрезных пиломатериалов с обзолом позволит с меньшими затратами автоматизировать их сортировку и укладку в сушильные пакеты и, в дальнейшем, раскраивать на ламели, улучшить заполнение сушильных камер. Для увеличения объемного выхода ламелей, целесообразно вырабатывать их свободной ширины, что также уменьшит количество кусковых отходов и увеличит объемный выход.

Ключевые слова: клеёный щит, обзол, берёзовые пиломатериалы, ламель.

To study the effect of sawn timber parameters on the volume yield of lamellas, computer simulation methods were used. The technology of production of birch edged lumber with a review will allow to automate their sorting and laying in drying bags at a lower cost and, in the future, to cut into slats, to improve the filling of drying chambers. To increase the volume yield of lamellas, it is advisable to produce their free width, which will also reduce the amount of waste pieces and increase the volume yield.

Keywords: glued shield, wane, birch lumber, lamella

Введение

При производстве заготовок на стадии раскря круглых пиломатериалов и на стадии раскря пиломатериалов получают отходы, имеющие ограниченный спрос для производства плитных материалов. Использование берёзовых отходов в качестве топлива так же широкого распространения не получило.

С целью уменьшения отходов, ламели можно производить из необрезных пиломатериалов, но автоматизация сортировки необрезных пиломатериалов и их укладка в сушильные пакеты и последующий раскрой требуют больше затрат [6,7].

Методы и материалы

Для изучения влияния параметров пиломатериалов на объемный выход ламелей использовались методы компьютерного имитационного моделирования.

Принимались следующие параметры берёзовых обрезных пиломатериалов:

- обрезные, получаемые в пределах пласти бруса, при распиловке с брусковкой;
- обрезные свободной ширины;

- обрезные свободной ширины с тупым обзолом, получаемые при распиловке вразвал и с брусковкой.

Имитировался раскрой пиломатериалов на ламели заданной и свободной ширины. Способ раскря пиломатериалов: поперечно-продольный.

Продольный раскрой пиломатериалов на ламели заданной и свободной ширины, осуществлялся по следующей схеме (рис.1):

$$\begin{aligned} 1. & (88...119) \rightarrow 40+p \\ 2. & (120...144) \rightarrow 70+p \\ 3. & (145...168) \rightarrow 40+p+50 \\ 4. & (169...198) \rightarrow 50+p+70 \end{aligned} + [41...70]$$

Рис.1. Схема раскря пиломатериалов на ламели

где (...) – ширина пиломатериалов, мм; $p_1...p_n$ – величина пропила (4 мм); [...] – ламели свободной ширины, мм.

С использованием данной схемы раскря пиломатериалов получают ламели шириной 40, 50, 70 мм и ламели свободной ширины в диапазоне $\approx [41...70]$ мм. Эту операцию в производственных условиях возможно выполнить на прирезном станке с варьируемым поставом пильных дисков (рис. 2), где F – фиксируемая пила, М – переставная пила.

Заготовки по величине и количеству допускаемых в них сучков – можно разделить

на следующие качественные группы [1,2,3,4,5,9,10].

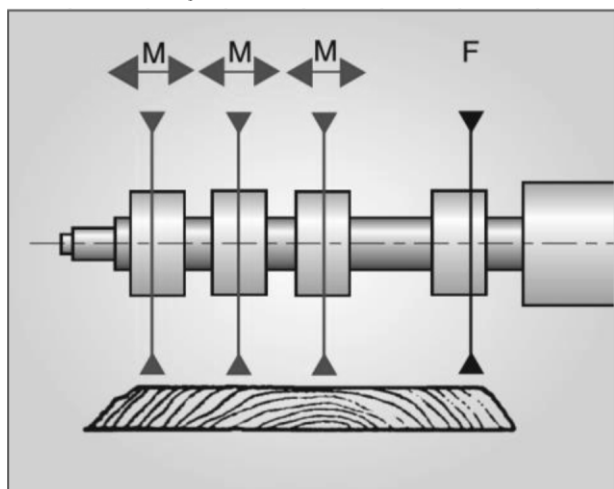


Рис. 2. Схема расположения пильных дисков

Первая группа качества. Сучки сросшиеся, здоровые и тёмные не учитываются на пластьях и кромках, размером до 5 мм. Учитываемые сучки допускаются без выхода на рёбра размером до 1/3 толщины или ширины ламели, но не более 10 мм. На любой погонный метр длины ламели допускается не более 1-го учитываемого сучка. Частично сросшиеся, несросшиеся, гнилые и табачные сучки в ламелях - не допускаются.

Вторая группа качества. Сучки сросшиеся, здоровые тёмные – не учитываются на пластьях и кромках, размером до 15 мм. Учитываемые сучки допускаются без выхода на рёбра размером до 1/3 толщины или ширины ламели, но не более 30 мм. На любой погонный метр длины ламели допускается не более 3-х учитываемых сучков. Частично сросшиеся и несросшиеся сучки допускаются по размерам и в общем числе сросшихся сучков не более половины их количества. Гнилые и табачные сучки – не допускаются.

Третья группа качества. Сучки сросшиеся, частично сросшиеся, несросшиеся, выпавшие и заделанные – допускаются; допускаются также не заделанные.

Влияние площади пороков на пласть заготовок основного типоразмера

Зависимость коэффициента качества K_k от площади пороков на пластьях пиломатериалов для ламелей основного типоразмера представлена на рисунке 3 и в уравнениях 1 и 2.

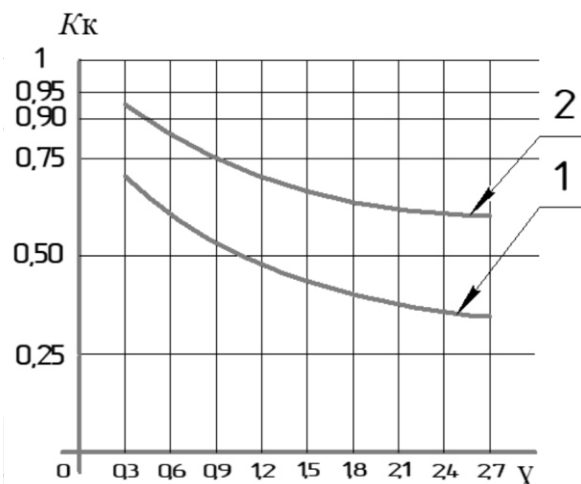


Рис. 3. Коэффициент качества для ламелей основного типоразмера

где y – площадь пороков на пластьях пиломатериалов, %; 1 – значения коэффициента качества при выработке заготовок 1-ой группы; 2 – значения коэффициента качества при выработке заготовок 2-ой группы.

Для первой группы качества:

$$K_k = 1,890 / x + 0,235, \quad (1)$$

Для второй группы качества:

$$K_k = 1,826 / x + 0,361, \quad (2)$$

Значение «х» в рабочем уравнении 4,5,6..., действительный классовый интервал $y = 0,3\%$.

При выработке из пиломатериалов ламелей 1-ой и 3-ей группы K_k 0,47 и 0,53 соответственно. При 2-ой и 3-ей групп 0,58 и 0,42.

При данной схеме сортировки полностью исключается склеивание ламелей по длине на зубчатый шип. Полученные ламели отправляются на склеивание по ширине на гладкую фугу, склеивание по длине заготовок на зубчатый шип не производится.

Коэффициент брака принимается:

- для первой и второй групп – 3% ($K_{6.1} = K_{6.2} = 0,97$);

- для третьей группы – 5% ($K_{6.3} = 0,95$).

Нанесение клея на кромки ламелей осуществляется на гладкую фугу.

После склеивания ламелей и технологической выдержки осуществляется шлифование поверхности щита для получения заданных размеров по толщине и требуемой шероховатости.

При шлифовании снимаем с поверхности щита 2 мм. Тогда коэффициент на шлифование $K_{ш}=0,9$.

Объемный выход ламелей определяется по следующей формуле (7):

$$V_{кл.щ} = V_{п} * K_{у.т.} * K_p * K_{фр} * K_T * K_K * K_6 * K_{ш}, \quad (7)$$

где $V_{кл.щ}$ - объемный выход клеёного щита, $м^3$; $V_{п}$ - объемный выход обрезных пиломатериалов, $м^3$; $K_{у.т.}$ - коэффициент на устранение трещин после сушки; K_p -

коэффициент учитывающий отходы в опилки; $K_{фр}$ - коэффициент учитывающий припуск на фрезерование; K_T - коэффициент на торцевание; K_K - коэффициент качества; K_6 - коэффициент брака; $K_{ш}$ - коэффициент на шлифование.

Результаты

Раскрой обрезных пиломатериалов на ламели из круглого лесоматериала диаметром 20 см, представлен в таблица 1.

Таблица 1 - Раскрой обрезных пиломатериалов заданной и свободной ширины на ламели

Диаметр d = 20 см						
Вразвал			С брусковой			
Ширина пиломатериалов,мм						
185	171	135	125	125	106	108
Длинапиломатериалов, мм						
4000	4000	3883	4000	4000	3880	3300
Объёмпиломатериалов, м ³						
0,0369	0,0341	0,0261	0,0250	0,0250	0,0205	0,0177
Ширина получаемых ламелей, мм						
50	50					
70	70	70	70	70	40	40
57	43	61	51	51	62	64
Объём клеёного щита 1-ой и 3-ей качественных групп от объема круглых лесоматериалов, %						
1-ая качественная группа		3-ая качественная группа		1-ая качественная группа		3-ая качественная группа
18,59		20,53		16,85		18,61
39,12			35,46			
Объём клеёного щита2-ойи 3-ей качественных групп от объема круглых лесоматериалов, %						
2-ая качественная группа		3-ая качественная группа		2-ая качественная группа		3-ая качественная группа
22,94		16,27		20,80		14,75
39,21			35,55			

Далее представлены на рис. 4, 5 объемный выход клеёного щита, из круглых лесоматериалов диаметром 14, 16, 18, 20 при

распиловке на обрезные доски вразвал и с брусковой [8,11].

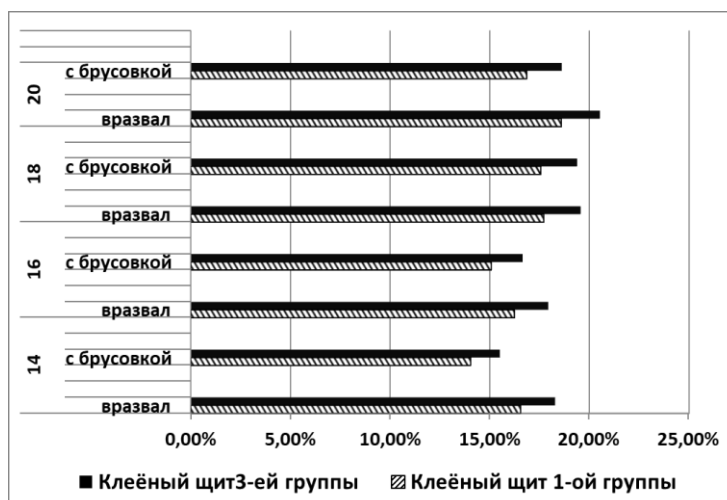


Рис. 4. Объемный выход клеёного щита, при выработке первой и третьей качественных групп

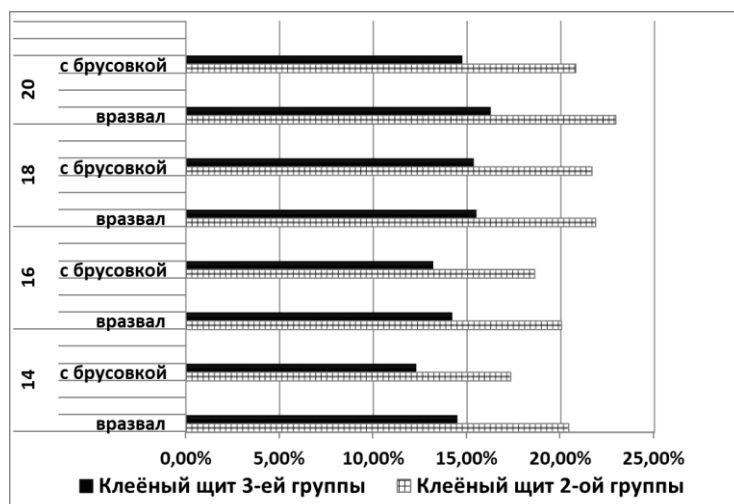


Рис. 5. Объемный выход клееного щита, при выработке второй и третьей качественных групп

Закключение

1. Объемный выход ламелей из пиломатериалов, получаемых при распиловке вразвал больше, чем при распиловке с брусковой от 0,34% до 5,5%.

2. Отсутствие в технологии производства клееного щита операции склеивания по длине на зубчатый шип, существенно упрощает процесс производства.

3. Полученные данные по объемному выходу клееного щита могут быть использованы при расчете эффективности его производства.

Литература

1. Кравцов В.Е. Исследование размерно-качественных характеристик березовых пиломатериалов. / ФГУП «ГНЦ ЛПК» 2012. С. 90 – 93.

2. Рыкунин, С.Н. Исследование влияния качественных особенностей березового пиловочного сырья на выход заготовок и технология их выработки Текст.: дис. . канд. техн. наук / С.Н. Рыкунин. М.: МЛТИ, 1963. – 153 с.

3. Аксенов, П.П. Технология пиломатериалов / Н.С. Макарова, И.К. Прохоров, Ю.П. Тюкина ; учебник для вузов. – 2-е изд. – М.: Лесная промышленность, 1976. – 480 с.

4. ГОСТ 2140-81 Видимые пороки древесины. Классификация, термины и определения, способы измерения. – Введ. 1982-01-01. – Государственный комитет СССР по стандартам. 1981. – 118 с.

5. Батин, Н.А. К вопросу размерно-

качественной характеристики пиловочника лиственных пород Текст. / Н.А. Батин, Е.Е. Сергеев // Механическая технология древесины. Минск: Высш. шк., 1975. - Вып. 5. - С. 8-11.

6. Владимирова, Е.Г., Рыкунин С. Н. Сортирование пиломатериалов на группы качества / Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник № 3 (86). – М.: 2012, С. 89-92.

7. ГОСТ 15467-79 Управление качеством продукции. Основные понятия. Термины и определения. – М.: Стандартиформ, 1979. – 21 с.

8. Фергин В. Р. Актуальные вопросы теории раскроя пиловочного сырья: учеб. пособие / В. Р. Фергин, О. И. Шако, О. И. Ерхова. — М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2010. — 95 с.

9. Кривошеков Н.В., Визуальная сортировка пиломатериалов на основе расчетного метода определения объемного выхода заготовок / Кривошеков Н.В. Рыкунин С.Н., Куликова Н.В. // Лесотехнический журнал, 2017. – № 4. – С.148 – 157.

10. Рыкунин, С.Н. Технология лесопильно-деревообрабатывающих производств: учеб. пособие / С.Н. Рыкунин, Ю.П. Тюкина, В.С. Шалаев. — Электрон. дан. — Москва : МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2007. — 225 с.

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

© Каптелкин А.А. - магистрант Мытищинского филиала ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана», Рыкунин С.Н. – д-р техн. наук, профессор Мытищинского филиала ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана

УДК 674.053: 621.933.6

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ЭФФЕКТИВНОГО ГОЛОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ТАРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

В.М. Кириченко, В.Г. Новоселов

Рассмотрены различные по принципу работы станки для производства тарной доски. Выделены критерии эффективности станков, экспертно определены весовые коэффициенты критериев эффективности, проведено их ранжирование. Составлена целевая функция, и определены ее значения для каждого типа станков. Выявлена наибольшая эффективность тарной лесопильной рамы.

Ключевые слова: тарное производство, оборудование, эффективность, производительность, надежность, энергоемкость, полезный выход, стоимость, ранжирование, целевая функция, тарная лесопильная рама

Machines, various by the principle of work, for production of a tare plate are considered. Criteria of efficiency of machines are marked out; by expert method weight coefficients of criteria of efficiency are defined; their ranging is executed. Criterion function is made, and its values for each type of machines are defined. The greatest efficiency of a tare-sawing frame is revealed.

Keywords: tare production, equipment, efficiency, productivity, reliability, power consumption, useful exit, cost, ranging, criterion function, tare sawing frame.

Введение

Тарное производство полного цикла может включать в себя широкую номенклатуру оборудования: от станков для чернового раскроя пиломатериалов до машин для сборки готовых ящиков. Однако эффективность технологического комплекса определяется, как правило, головным оборудованием, непосредственно формирующим тарную доску, выбор которого представляет собой весьма важную задачу. В качестве такого оборудования в настоящее время наиболее широко применяются многопильные круглопильные станки, многопильные рамные станки (тарные лесопильные рамы), а также станки «бесстружечного» резания: строгальные и луцильные [1,2,3]. Основным принцип действия, взаимное расположение механизмов и узлов, установленная мощность приводов станка должны обеспечивать не просто выполнение технологических операций, но и достижение установленных нормативов и показателей, например, по: производительности, полезному выходу

продукции, энергоемкости, надежности, стоимости оборудования.

Цель работы: Рассмотрим задачу выбора оборудования для производства тарной доски по ГОСТ 11354-93 размером: толщина $h = 0,006$ м, ширина $b = 0,06$ м. Для анализа и выбора эффективного варианта были рассмотрены модели различных типов оборудования: тарная лесопильная рама РТ-40, станок многопильный СМД 3 Тайга Тарный, строгальный станок МЗК 250, комплект станков Corali для тарной доски (луцильный станок Corali М 58 В и раскроечный станок Corali М 66).

Основная часть

Решение задачи по выбору головного оборудования для выпуска тарной доски выполним методом сравнительного анализа, изложенным в работе [4], включающим следующие этапы:

1. выбор критериев оценки оборудования и определение их значимости;
2. ранжирование оборудования по каждому из выбранных критериев;

3. составление целевой функции с учетом полученных рангов и их весовых коэффициентов;

4. минимизация (максимизация) целевой функции на поле параметров выбранных показателей моделей оборудования.

Таблица 1 - Основные технико-экономические характеристики оборудования

Технико-экономические характеристики и оборудования	Марка, модель оборудования			
	Тарная лесопильная рама РТ-40	Станок многопильный СМД 3 Тайга Тарный	Строгальный станок МЗQ 250	Комплект для тарной доски: Луцильный станок Corali M 58 В и Раскроечный станок Corali M 66
Количество пил, ножей, i	18	15	1	1
Скорость подачи, $V_{под}$ м/мин	2...21	4,5...9	68	60...360
Ширина пропила b , мм	2,4	3,7	0	0
Диаметр D (длина L) пилы/ножа, мм	600	300	250	900
Частота вращения (двойных ходов) пил, заготовки n , мин ⁻¹	480	3000	15,5	40...80
Толщина выпиливаемой доски δ , мм	min 6	6	0,2...7	0,5...8
Максимальная длина заготовки l , мм	4000	6000	2000	900
Максимальная ширина/диаметр заготовки, мм	320	550	250	760
Установленная мощность, кВт	41,4	30,55	16	23
Мощность главного привода P , кВт	37	30	16	15
Рыночная цена C , тыс. руб.	400	396	360	2950

В таблице 1 представлены основные технико-экономические характеристики наиболее распространенных видов

оборудования для производства тарной доски.

В качестве критериев, определяющих эффективность оборудования, принимаем: производительность – K_1 , полезный выход материалов – K_2 , энергоёмкость – K_3 , надежность – K_4 , стоимость оборудования – K_5 .

В качестве критерия производительности K_1 принимаем скорость формообразования с учетом одновременно образуемых поверхностей пропила или реза U_{sm} (м²/мин) при ширине тарной доски $h=60$ мм.

Для тарной лесопильной рамы РТ-40 скорость формообразования определяется по формуле (1):

$$U_{sm}=ihV_{под}, \quad (1)$$

где $V_{под}$ – средняя скорость подачи рассчитывается по формуле (2):

$$V_{под} = \Delta n 10^{-3}, \quad (2)$$

где Δ – максимальная конструктивная посылка (подача на оборот коленчатого вала), ограниченная мощностью главного привода, определяется округлением в меньшую сторону от расчетного значения, определяемого по методике, рекомендованной в литературе [5].

При распиловке березового бруса, толщиной 60 мм, влажностью 50..60%, пилами с разведенными зубьями с шагом 16 мм и величиной хода 250 мм, при ширине пропила 2,4 мм расчетная посылка, ограниченная мощностью главного привода, составит 21,6 мм/об, а максимальная конструктивная посылка $\Delta=21$ мм. При этом средняя скорость подачи будет $V_{под}=10,08$ м/мин, а скорость формообразования $U_{sm}= 10,9$ м²/мин.

Для многопильного СМД 3 Тайга Тарный скорость формообразования определяется также по формуле (1). Скорость подачи рассчитывается по формуле (3):

$$V_{под}=ZS_zn10^{-3}, \quad (3)$$

где Z – количество зубьев пилы; S_z – подача на зуб, ограниченная мощностью привода, определяется по методике, рекомендованной в литературе [5].

При распиловке березового бруса, толщиной 60 мм, влажностью 50...60%, пилами с плющеными зубьями количеством $Z=18$, при ширине пропила 3,7 мм, с нижним расположением пильного вала, с высотой от его до стола 60 мм, при толщине срезаемого слоя

менее 0,1 мм подача на зуб, ограниченная мощностью привода, составляет $S_z = 0,026$ мм, скорость подачи $V_{nod} = 1,404$ м/мин, а скорость формообразования $U_{sm} = 1,26$ м²/мин.

Для позиционного строгального станка MZQ 250 производительность зависит от времени цикла, которое при длине заготовки $l = 2$ м и скорости подачи $V_{nod} = 68$ м/мин составит $t_{\text{ц}} = 0,065$ мин. Скорость формообразования, определяемая по формуле (4):

$$U_{sm} = 2hl/t_{\text{ц}}, \quad (4)$$

составит $U_{sm} = 3,69$ м²/мин.

Для комплекта станков Corali: при его производительности по техническим характеристикам 20 м³ в смену и толщине тарной доски $\delta = 0,006$ м скорость формообразования составит $U_{sm} = 6,9$ м²/мин.

Полезный выход материалов (критерий K_2) оцениваем объемом отхода в стружку (опилки), пропорциональным ширине пропила b (табл.1). При этом для строгального станка MZQ 250 и комплекта станков Corali, осуществляющих процесс «бесстружечного резания», этот критерий обращается в ноль.

Энергоёмкость оборудования (критерий K_3) оцениваем величиной установленной мощности оборудования по его техническим характеристикам (табл. 1).

Надежность станка в эксплуатации (критерий K_4) оцениваем показателями ремонтпригодности, которые дают более информативную оценку затрат времени и средств на поддержание и восстановление работоспособного состояния станка. В качестве нормированного параметра ремонтпригодности можно использовать категорию ремонтной сложности оборудования R в условных единицах (ЕРС), коррелирующую с трудоемкостью технического обслуживания и ремонта, которая определяется конструктивными и технологическими особенностями станков. В общем случае станок состоит из механической, гидравлической, электрической частей и системы управления, в частности для станков с ЧПУ - электронной части. Категория ремонтной сложности R исчисляется как сумма механической R_M , электрической $R_{\text{эл}}$, гидравлической R_H , системы управления R_U и других составляющих единиц ремонтной сложности. Ввиду того, что у трех из четырех сравниваемых станков гидравлические системы отсутствуют, а системы управления в сравниваемых станках являются

малозначительными и сопоставимыми по своей сложности, в расчетах учитывать их не будем.

Расчеты ремонтной сложности выполним по методике [6].

Ремонтные сложности для механической части рассчитываются по формуле:

$$R_M = K_M (0,532m + 0,196V + 0,056N - 2,8) + 5K_T \quad (5)$$

где K_M — коэффициент металлоемкости, т/м³:

$$K_M = \frac{m}{V}, \quad (6)$$

где m — масса станка, т; V — габаритный объем станка без учета выступающих частей, м³; N — суммарная мощность установленных электродвигателей, кВт; K_T — коэффициент конструктивной сложности определяемого станка.

Ремонтные сложности для электрической части рассчитываются по формуле:

$$R_{\text{эл}} = 1,2(K_{\text{пр}} \sqrt{N} + 1,15n) \quad (7)$$

где $K_{\text{пр}}$ — коэффициент приведения к асинхронному электродвигателю; $Z_{\text{эл}}$ — число электродвигателей, установленных на станке.

Данные и результаты расчета ремонтной сложности оборудования приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Данные и результаты расчета ремонтной сложности оборудования

Расчетные показатели	Модель оборудования			
	РТ-40	СМД 3	MZQ 250	Комплект станков Corali
K_M	0,78	0,42	0,62	0,36
m	3,9	0,8	3,6	5,9
V	5,02	1,925	5,82	16,46
N	41,4	30,55	16,0	24,8
K_T	1,34	1,34	1,5	1,5
R_M	8,71	6,58	8,22	9,28
$K_{\text{пр}}$	0,7	0,7	0,7	0,7
$Z_{\text{эл}}$	4	2	2	4
$R_{\text{эл}}$	10,92	7,4	6,12	9,7
R	19,63	13,98	14,34	18,98

Полученные значения частных критериев эффективности тарного оборудования в натуральном выражении приведены в таблице 3.

Таблица 3 - Значения частных критериев эффективности тарного оборудования в натуральном выражении

Модель оборудования	Величина частного показателя эффективности лесопильного оборудования				
	K_1 , м ² /мин	K_2 , мм	K_3 , кВт	K_4 , ЕРС	K_5 , тыс. руб.
РТ-40	10,9	2,4	37	19,63	400
СМД 3	1,26	3,7	30,55	13,98	396
MZQ 250	3,69	0	16	14,34	880
Комплект станков Corali	6,9	0	24,8	18,98	2950

Как видно, каждый из видов оборудования имеет свои преимущества перед другими по какому-либо из пяти выбранных критериев и свои недостатки: у РТ-40 наивысшая производительность по скорости формообразования, но наибольшие энергоёмкость и ремонтная сложность; у СМД 3 наименьшие стоимость и ремонтная сложность, но наименьшая производительность и наибольший отход материала в опилки; у MZQ 250 наименьшая энергоёмкость и нулевой отход материала, но низкая производительность и высокая стоимость; у комплекта станков Corali нулевой отход материала, но самая высокая стоимость.

Принятые частные критерии отличаются между собой не только численными значениями для различных типов оборудования, но и единицами измерения между собой. Поэтому, в целях адекватного сравнения вариантов необходимо применить ранжирование значений каждого из критериев относительно наилучшего варианта. При предпочтении максимального значения i -го критерия K_{imax} (производительность) ранг j -го типа оборудования $Rang_{ij}$ определяется по формуле

$$Rang_{ij} = \frac{K_{ij}}{K_{imax}}, \quad (8)$$

При предпочтении минимального значения i -го критерия K_{imin} (отход материала, энергоёмкость, ремонтная сложность, стоимость) ранг j -го типа оборудования $Rang_{ij}$ определяется по формуле

$$Rang_{ij} = \frac{K_{imin}}{K_{ij}} \quad (9)$$

Для исключения в формуле (20) ситуации «деление на ноль» увеличим значения критерия K_2 у всех станков на одну единицу. Значимость каждого из критериев была определена экспертным методом с привлечением специалистов, имеющих специальное высшее образование, ученые степени и звания в области технологии и оборудования деревообработки, а также производственный опыт. Значимость каждого из критериев экспертам было предложено оценить весовым коэффициентом p_i величиной от 0 до 1, с тем чтобы сумма всех коэффициентов составила значение 1. Всего в опросе участвовало 9 экспертов, усредненные по результатам опроса весовые коэффициенты критериев приведены ниже:

- Производительность $p_1 = 0,23$;
- Полезный выход $p_2 = 0,15$;
- Энергоёмкость $p_3 = 0,16$;
- Надежность $p_4 = 0,27$;
- Стоимость $p_5 = 0,19$.

Взвешенные ранги частных критериев складываются, образуя целевую функцию F_j . Оптимальный вариант оборудования определяется из условия:

$$F_j = \sum_{i=1}^5 (p_i K_{ij}) \rightarrow \max. \quad (10)$$

Таблица 4 - Ранги критериев эффективности и значений целевой функции оборудования

Модель оборудования	$Rang_{1j}$	$Rang_{2j}$	$Rang_{3j}$	$Rang_{4j}$	$Rang_{5j}$	F_j
РТ-40	1,000	0,417	0,432	0,712	0,990	0,744
СМД 3	0,033	0,270	0,524	1,000	1,000	0,614
MZQ 250	0,339	1,000	1,000	0,975	0,450	0,735
Комплект станков Corali	0,634	1,000	0,645	0,737	0,134	0,620

В качестве управляемой переменной принимаем модель технологического оборудования из рассматриваемого ряда, принимающую дискретное значение. Полученные ранги критериев эффективности

$Rang_{ij}$ и значений целевой функции F_j оборудования приведены в таблице 4.

Графическая интерпретация значений целевой функции F_j приведена на диаграмме (рис. 1).

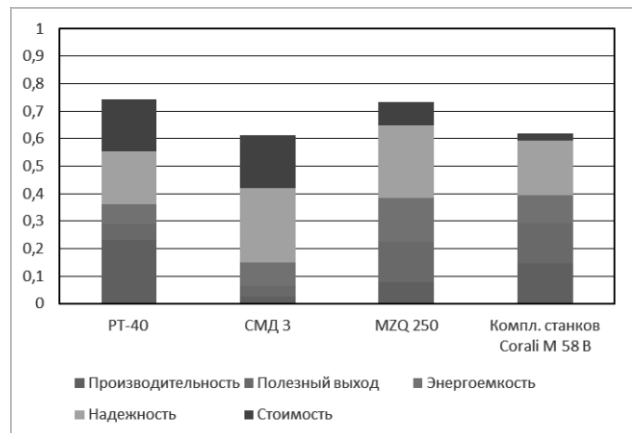


Рис. 1. Целевая функция эффективности тарного оборудования

Как видно, наибольшему значению целевой функции соответствует тарная лесопильная рама PT-40 за счет высоких рангов по производительности, стоимости и энергоемкости. Достаточно близкое к максимальному значению целевой функции у строгального станка MZQ 250 за счет рангов полезного выхода материала, ремонтпригодности и энергоемкости, однако его производительность почти в три раза уступает раме PT-40. На третьем месте – комплект станков комплект станков Corali, также лидирующий по рангу полезного выхода, однако его стоимость в 3-7 раз выше любого другого станка, а если учесть необходимость дополнительного пропарочного и сушильного хозяйства, то эта разность возрастет еще в разы. Станок СМД 3 Тайга Тарный, несмотря на неплохое значение целевой функции, не может конкурировать с другими станками, уступая им по производительности в 10-30 раз.

При достаточно больших объемах производства определяющим критерием будет производительность станка, которую в большей степени обеспечивает тарная лесопильная рама PT-40. Для обеспечения такой же производительности потребуется девять станков СМД-3, или три станка MZQ 250, или два комплекта станков Corali, что повлечет за собой соответствующее увеличение ремонтной сложности, энергоемкости и стоимости. В результате диаграмма целевой функции

эффективности приобретет вид, представленный на рисунке 2.

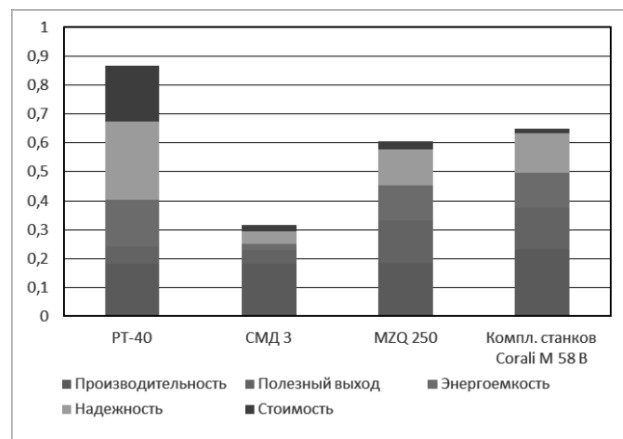


Рис. 2. Целевая функция эффективности тарного оборудования, приведенная к производительности PT-40

При сопоставимой производительности тарного оборудования целевая функция эффективности тарной лесопильной рамы становится больше, чем у ближайших конкурирующих комплектов станков в 1,33-1,43 раза.

Заключение

Наиболее эффективным оборудованием для производства тарной доски по комплексу показателей производительности, полезного выхода материала, энергоемкости, надежности и стоимости из рассмотренных серийно выпускаемых типов оборудования с различными способами раскроя сырья является тарная лесопильная рама PT-40.

Литература

1. Технология изготовления тарной доски [Электронный ресурс] режим доступа URL: https://www.stanki.ru/techno/derevoobrabotka/tarnaya_doshchekha/ (дата обращения 17.04.2018 г.).
2. Оборудование для производства ящиков [Электронный ресурс] режим доступа URL: http://www.v-hold.ru/katalog/mini_zavody/shponovye_derevyannye_yawiki_dlya_fruktoy_i_ovovej/ (дата обращения 17.04.2018 г.).
3. Многопил Дисковый "Тайга СМД-3" [Электронный ресурс] режим доступа URL: <https://www.pilorama1.ru/mnogopil-diskoviy/mnogopil-smd-3/> (дата обращения 23.08.2018 г.).
4. Новоселов В.Г., Кузнецов А.И. Совершенствование критерия оптимальности

решений по выбору технологического оборудования / Деревообрабатывающая промышленность, 2006 г., №4. С. 5-7.

5. Глебов И.Т. Справочник по резанию древесины / И.Т.Глебов, В.Г.Новоселов, Л.Г. Швамм: Урал. Гос. Лесотехн. Акад. Екатеринбург, 1999. - 190 с.

6. Система технического обслуживания и ремонта деревообрабатывающего оборудования. М.: НИИМаш, 1983. - 59 с.

7. ГОСТ 11354-93 Ящики из древесины и древесных материалов многооборотные для

продукции пищевых отраслей промышленности и сельского хозяйства. Технические условия.

8. Пижурин А.А. Оптимизация технологических процессов деревообработки. – М.: Лесная пром-сть, 1975. – 312 с.

9. Реклейтис Г., Рейвинлран А., Рэгсдел К. Оптимизация в технике: в 2-х кн. Пер. с англ. Кн. 1. – М.: Мир, 1986. – 349 с.

10. Кузнецов А.И., Новоселов В.Г. Новый метод сравнительного анализа лесопильного оборудования / Сборник научных трудов факультета МТД. – Екатеринбург: УГЛТУ, 2005. – С. 137-143.

© Кириченко В.М. - аспирант ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», e-mail: kvmek@mail.ru; Новоселов В.Г. - канд. техн. наук, доцент, профессор кафедры автоматизации и инновационных технологий ФГБОУ ВО «Уральский государственный лесотехнический университет», e-mail: kozerog54@yandex.ru

УДК 691.11

ТЕХНИКО-ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ МЯГКИХ ЛИСТВЕННЫХ ПОРОД

А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова

В статье рассмотрены вопросы целесообразности переработки древесины мягких лиственных пород. Производство продукции из этой древесины сдерживается низкими эксплуатационными свойствами по сравнению с древесиной хвойных пород, из-за этого объемы ее переработки составляют 15% от расчетной лесосеки. Обоснованы научные принципы улучшения эксплуатационных свойств материалов из древесины мягких лиственных пород: отделочных – созданием рельефа на лицевой поверхности, что улучшает их внешний вид; конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных – созданием замкнутых внутренних воздушных полостей, что обеспечивает уменьшение теплопроводности. Установлены сферы применения материалов и изделий из древесины мягких лиственных пород, чтобы влияние недостатков древесины на свойства продукции было минимальным, а технические свойства древесины максимально соответствовали эксплуатационным показателям. Предложены мероприятия по устранению недостатков строения. Разработана структурная модель получения новых материалов из древесины мягких лиственных пород. Для повышения эффективности использования древесины мягких лиственных пород необходимо применять комплексный подход, заключающийся в использовании всех видов сырья, включая лесоматериалы с ядровой гнилью и отходы. Определены технико-эксплуатационные свойства новых и существующих видов продукции. Установлено, что технико-эксплуатационные свойства новых видов материалов из массивной древесины мягких лиственных пород выше, чем у существующих аналогичных видов продукции, что обеспечит их конкурентоспособность. Установлено, что новые композиты, полученные из мелких отходов, обладают определенными прочностными и теплоизоляционными свойствами, необходимыми для изготовления из них теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: древесина, мягкие лиственные породы, эффективность использования

The article discusses the feasibility of processing softwood. Production of products from this wood is constrained by low performance properties compared to coniferous wood, because of this, the volumes of its processing amount to 15% of the calculated cutting area. The scientific principles of improving the operational properties of softwood materials are justified: finishing - by creating a relief on the front

surface, which improves their appearance; structural insulation and heat insulation - the creation of closed internal air cavities, which ensures a decrease in thermal conductivity. The scopes of materials and products of soft hardwood have been established, so that the effect of wood deficiencies on the properties of products is minimal, and the technical properties of wood most closely correspond to performance indicators. The proposed measures to address the deficiencies of the structure. A structural model of obtaining new materials from soft hardwood has been developed. To improve the efficiency of using softwood, it is necessary to apply an integrated approach consisting in the use of all types of raw materials, including timber with sound rot and waste. The technical and operational properties of new and existing types of products were determined. It has been established that the technical and operational properties of new types of materials from massive softwood are higher than those of existing similar types of products, which will ensure their competitiveness. It has been established that new composites obtained from small waste possess certain strength and thermal insulation properties necessary for the manufacture of heat-insulating materials from them.

Keywords: wood, soft hardwood, efficiency of use

Введение

Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации на период до 2020 года предусматривает развитие мощностей по глубокой механической, химической и энергетической переработке древесины [1]. При этом одним из приоритетов является полномасштабное развитие деревянного домостроения и необходимых для этого материалов на основе древесины.

Древесина хвойных пород (сосна и ель) имеет хорошие прочностные и теплоизоляционные показатели и поэтому пользуется хорошим спросом. Вследствие этого объем ее запасов, за последние 20 лет, сократился на 8 млрд. м³, а Европейский центр России стал лесодефицитным. Решить эту проблему возможно за счет широкого вовлечения в переработку древесины мягких лиственных пород. Но наличие недостатков строения таких, как склонность к короблению, невыразительная однородная текстура и др. обуславливают низкий спрос на нее и малоэффективное использование – в основном для получения древесных плит или в качестве топлива для населения. Годовые объемы переработки составляют 15% от объемов расчетной лесосеки. Кроме того, неиспользованная древесина является препятствием выращиванию на этих территориях ценных в техническом отношении пород.

В древесине имеются различные виды пороков, затрудняющих ее переработку: сучки, трещины, наличие ядровой и других видов гнили, грибные поражения и поражения насекомыми и др. [2].

Наличие сучков не препятствует переработке. Эти пороки выпиливаются, а затем

бездефектные участки древесины сращиваются по длине на зубчатый шип. Основными недостатками, препятствующими широкомасштабному вовлечению в переработку древесины мягких лиственных пород, являются низкие прочностные и декоративные свойства, склонность к короблению и загниванию, наличие экстрактивных веществ и наличие ядровой гнили, составляющее до 30% от общих запасов этой древесины [3]. Однородность текстуры также препятствует ее использованию для производства отделочных материалов.

Существующие методологические подходы получения новых материалов имеют узкую направленность. Длительное и подробное исследование всех возможных характеристик одного материала не позволит оперативно вовлечь в переработку древесину мягких лиственных пород.

Повышение эффективности использования древесины мягких лиственных пород может быть достигнуто созданием широкого спектра материалов и изделий разного функционального назначения на основе комплексного подхода, предусматривающего переработку лесоматериалов с ядровой гнилью и отходы от механической обработки.

Поэтому **целью исследований** разработка мероприятий для повышения эффективности использования древесины мягких лиственных пород. **Научной новизной** обладают выявленные сферы рационального применения новых материалов и изделий, чтобы технические свойства древесины мягких лиственных пород максимально соответствовали эксплуатационным показателям, а влияние недостатков древесины было минимальным. **Теоретическая значимость заключается в обосновании**

мероприятий для устранения недостатков строения и улучшения эксплуатационных свойств материалов из древесины мягких лиственных пород.

Практическая значимость – повышение эффективности использования древесины мягких лиственных пород и расширение номенклатуры выпускаемой продукции.

Методы и материалы

Методологической основой послужили методы анализа физико-механических и эксплуатационных характеристик материалов и изделий из древесины.

Теоретической базой исследований являются основные положения теории прочности и теплопроводности древесины. Эмпирическую основу исследования составляли физико-механические и эксплуатационные свойства древесины. При проведении исследований были использованы материалы, изготовленные из древесины мягких лиственных пород

Результаты исследований

Длительное и подробное исследование всех характеристик только одного материала не позволяет оперативно вовлечь в переработку древесину мягких лиственных пород, запасы которой увеличиваются ежегодно при одновременном сокращении запасов хвойной древесины. Широкомасштабное вовлечение в переработку этой малоиспользуемой древесины возможно только на основе создания широкого спектра материалов и изделий различного функционального назначения. Это также предусматривает разработку новых инновационных технологий для производства изделий из древесины. Однако необходимо учесть, что эти изделия будут востребованы лишь в том случае, если будут эффективными, т.е. обладать лучшими эксплуатационными показателями по сравнению существующими материалами. В связи с этим требуется дальнейшее развитие теоретической базы и обоснованных методологических подходов производства материалов и изделий из древесины.

Первым этапом в разработке инновационных технологий является разработка методов устранения недостатков строения

мягколиственной древесины, причем способы устранения основных сортообразующих пороков древесины – сучков достаточно известны.

Аналитический обзор публикаций российских и зарубежных авторов показал, что ранее проводимые исследования были в основном направлены на улучшение прочностных свойств материалов и изделий из древесины. Исследованиям по улучшению внешнего вида и теплоизоляции свойств уделялось значительно меньшее внимание.

Для повышения эффективности использования древесины мягких лиственных пород необходимо создать новые виды продукции с лучшими эксплуатационными свойствами, чем у существующих материалов и изделий.

Создать один материал с высокими всеми эксплуатационными свойствами не представляется возможным, т.к. улучшение одного эксплуатационного показателя приводит к ухудшению другого показателя. Например, повышение прочности древесины уплотнением приводит к снижению теплоизоляционных свойств. Поэтому для улучшения различных эксплуатационных свойств необходимо создание материалов и изделий различного функционального назначения.

Обоснованы научные принципы улучшения эксплуатационных свойств материалов из древесины мягких лиственных пород: отделочных – созданием рельефа на лицевой поверхности, что улучшает их внешний вид; конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных – созданием замкнутых внутренних воздушных полостей, что обеспечивает уменьшение теплопроводности [3]. Повышению эффективности переработки древесины способствует комплексное использование всех видов сырья, включая лесоматериалы с ядровой гнилью и отходы [4, 5, 6].

Для улучшения эксплуатационных свойств продукции разработаны мероприятия по устранению недостатков древесины мягких лиственных пород и выбраны сферы использования, модель получения новых материалов из древесины мягких лиственных пород (рис. 1).

Таблица 1 - Классификация древесины мягких лиственных пород по сферам использования

Недостатки древесины мягких лиственных пород	Мероприятия, устраняющие недостатки древесины	Достижимый эффект	Сфера применения
1 Невыразительная текстура	создание рельефа на лицевой поверхности фанеры	улучшение внешнего вида	отделочные материалы
2 Поверхностные трещины в оцилиндрованных бревнах	сверление продольных отверстий для обеспечения равномерной сушки бревен по сечению	устранение трещин, использование замкнутых воздушных полостей для снижения теплопроводности	конструкционно-теплоизоляционные
3 Наличие ядровой гнили	использование новых способов раскря для удаления ядровой гнили	создание ячеистой конструкции из здоровой древесины	теплоизоляционные
4 Наличие экстрагируемых веществ	применение быстро отвердевающих вяжущих	использование отходов при получении композитов	теплоизоляционные и отделочные

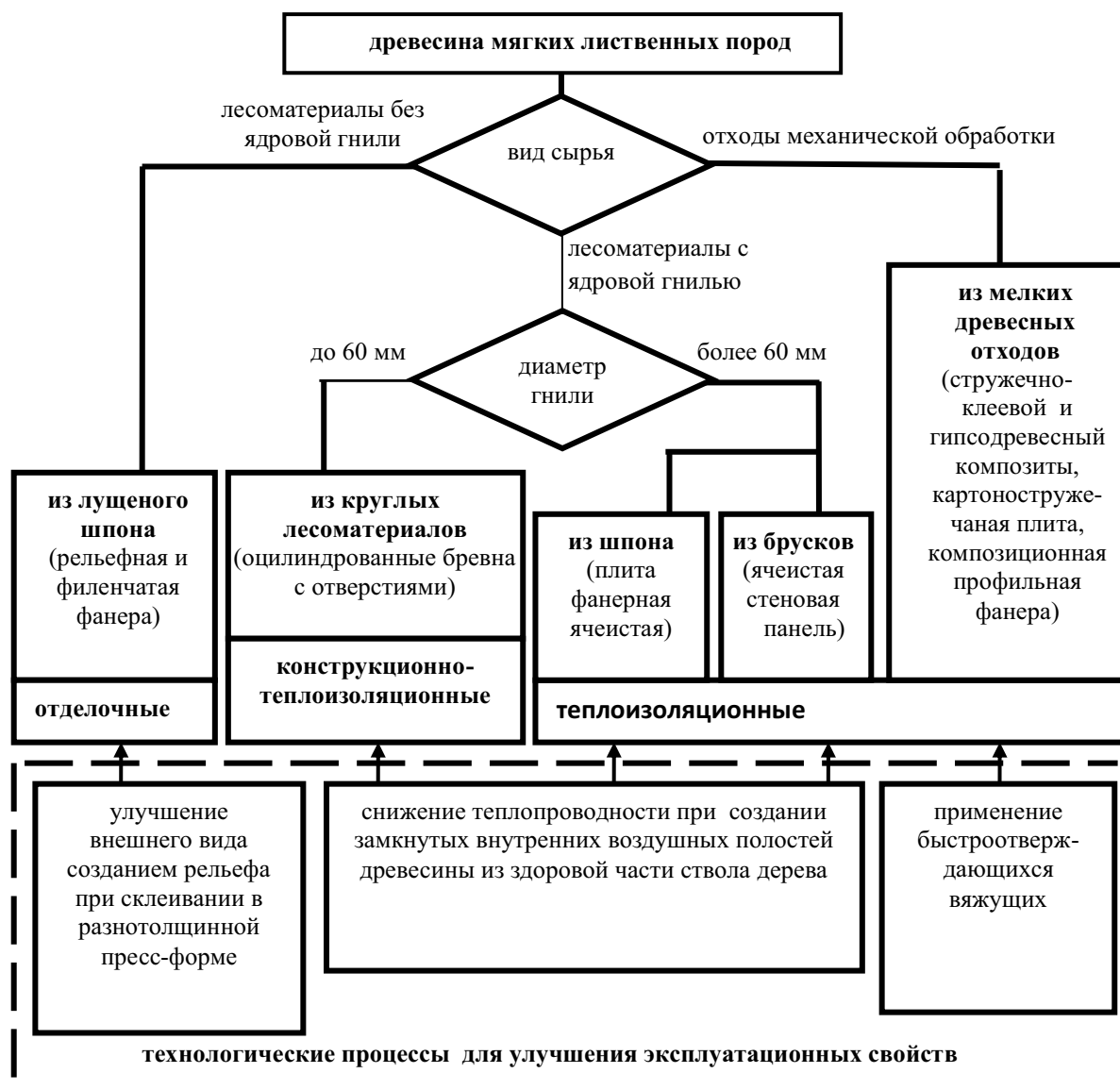


Рис. 1 - Структурная модель получения новых материалов из древесины мягких лиственных пород

Научные принципы улучшения эксплуатационных свойств были использованы при создании новых материалов: рельефной, филленчатой и композиционной профильной фанеры [7]; оцилиндрованных бревен с отверстиями [8]; ячеистых плиты фанерной и

ячеистой стеновой панели [9]; картоностружечной плиты; гипсостружечного и клееностружечного композита [10, 11, 12]. Техничко-эксплуатационные свойства этих материалов приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 - Техничко-эксплуатационные свойства новых видов новых и существующих видов продукции из древесины мягких лиственных пород

Эксплуатационные свойства	Значение для материала		Технический эффект
	Предлагаемого	Существующего	
Отделочные материалы (береза, ольха, осина)			
Внешний вид	Рельефная, филленчатая и композиционная профильная фанера	Фанера общего назначения	Улучшение в 2 раза по десятичной шкале
Конструкционно-теплоизоляционные материалы (осина)			
Термическое сопротивление	Оцилиндрованное бревно с отверстием R=2,5 (м²·K)/Вт	Оцилиндрованное бревно без отверстия R=1,3 (м²·K)/Вт	Увеличение на 50%.
Теплоизоляционные материалы (береза, ольха, осина)			
Коэффициент теплопроводности	Плита фанерная ячеистая λ =0,081 Вт/(м·K)	Плита фанерная λ =0,16 Вт/(м·K)	Снижение в теплопроводности в 2 раза, переработка древесины с ядровой гнилью

Таблица 3 - Технические характеристики композитов из мелких древесных отходов

Материалы	Плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$	Прочность, МПа		Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$
		при сжатии	при изгибе	
Клееный арболит	500	1,0	–	0,095
Гипсодревесный композит	920	3,5	1,87	0,38
Картонно-стружечная плита	350	–	1,2	0,09
	550	–	11,2	0,1
	750	–	18,2	0,11

Как видно из таблицы 2 технико-эксплуатационные свойства новых видов материалов из массивной древесины мягких лиственных пород выше, чем у существующих аналогичных видов продукции.

Из таблицы 3 видно, что новые композиты из измельченной древесины обладают определенными прочностными и теплоизоляционными свойствами, необходимыми для изготовления из них теплоизоляционных материалов.

Выводы

1. Обоснованы научные принципы улучшения эксплуатационных свойств материалов из древесины мягких лиственных пород: отделочных – созданием рельефа на лицевой поверхности, что улучшает их внешний вид; конструкционно-теплоизоляционных и теплоизоляционных –

созданием замкнутых внутренних воздушных полостей, что обеспечивает уменьшение теплопроводности.

2. Установлены сферы применения материалов и изделий из древесины мягких лиственных пород, чтобы влияние недостатков древесины на свойства продукции было минимальным, а технические свойства древесины максимально соответствовали эксплуатационным показателям.

3. Предложены мероприятия по устранению недостатков строения. Разработана структурная модель получения новых материалов из древесины мягких лиственных пород.

4. Для повышения эффективности использования древесины мягких лиственных пород необходимо применять комплексный подход, заключающийся в использовании всех

видов сырья, включая лесоматериалы с ядровой гнилью и отходы.

5. Определены технико-эксплуатационные свойства новых и существующих видов продукции. Установлено, что технико-эксплуатационные свойства новых видов материалов из массивной древесины мягких лиственных пород выше, чем у существующих аналогичных видов продукции, что обеспечит их конкурентоспособность.

6. Установлено, что новые композиты, полученные из мелких отходов, обладают определенными прочностными и теплоизоляционными свойствами, необходимыми для изготовления из них теплоизоляционных материалов.

Литература

1. Стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации на период до 2020 года, утверждена Приказом Минпромторга России и Минсельхоза России от 31 октября 2008 г. № 248/482.
2. Уголев, Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения: учебн. для вузов. Изд. 3-е, перераб. и доп./Б.Н. Уголев. - М. МГУЛ, 2007. - 340 с.
3. Lukash A. A. The concept of creation of new building materials from wood // Materials of the X International scientific and practical conference, «Scientific horizons», – 2014. Volume 11. Technical sciences. Mathematics. Physics. Construction and architecture. Sheffield. Science and education LTD – 96 p.
4. Лукаш, А. А. Перспективность производства строительных материалов из древесины с ядровой гнилью/ А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова //Строит. материалы.– 2016– №9.- С.85–89.
5. Лукаш, А. А. Дифференцирование способов переработки древесины с ядровой гнилью/ А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова// Изв. вузов. Лесной журнал. – 2017. – №3. – С.143-151.
6. Лукаш, А. А. Комплексное использование древесины мягких лиственных пород / А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова//«Forest Engineering»: Материалы очной научно-практической конференции с международным участием под ред. И.И. Слепцова –Якутск.: ЯГСХА, 2018.–С. 141-145.
7. Лукаш А.А. Новые строительные материалы и изделия из древесины: монография /А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова. – М: Изд-во АСВ, 2015. – 288 с.
8. Lukash, A.A. Regularities of the formation of surface cracks in cylindrical logs/A.A.Lukash, N. P.Lukutsova // Деревообраб. пром-сть.–2018.– №.1–С. 38-42.
9. Lukash A., Lukutsova N., Minko N. Determination of the Thermal Conductivity of Wood Insulation Materials in Conditions of Non-Stationary Heat Transfer / A. Lukash, N. Lukutsova, N. Minko // International Journal of Applied Engineering Research (IJAER), 2014. – v. 9. – № 22. – pp.15791–15800.
10. Лукаш, А.А. Клееный арболит из древесины мягких лиственных пород / А.А. Лукаш // Строит. материалы.– 2016– №8.- С.63–65.
11. Лукаш, А. А. Повышение экологической безопасности композиционных строительных материалов из древесины / А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова // Вестник Белгород. госуд. технол. ун-та им. В.Г. Шухова, 2016. №8. С. 37-41.
12. Лукаш, А.А. Гофрокартонная плита–эффективный теплоизоляционный материал/ А.А. Лукаш, Н.П. Лукутцова//Строит.материалы– 2014.-№ 10.- С.24-29.

©Лукаш А.А. - канд. техн. наук, доцент кафедры технологии деревообработки, ФГБОУ ВО «Брянский государственный инженерно-технологический университет» (ФГБОУ ВО «БГИТУ»), e-mail: mr.luckasch@yandex.ru, Лукутцова Н.П. - д-р техн. наук, профессор кафедры производства строительных конструкций ФГБОУ ВО «БГИТУ», email: natluk58@mail.ru

УДК 674.038

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПИЛОМАТЕРИАЛОВ НА ОБЪЁМНЫЙ ВЫХОД ПАНЕЛЕЙ ЯЧЕИСТОГО ТИПА

К.А. Филякин, Н.В. Кривощёков, С.Н. Рыкунин

Размерные параметры пиломатериалов влияют на объёмный выход CLT (Cross Laminated Timber) панелей. Для ограждающих конструкций в деревянном домостроении можно использовать обрезные пиломатериалы с обзолом, величина которого больше, чем предписывается нормативно-технической документацией. Наиболее предпочтительными для производства CLT панелей являются пиломатериалы толщиной 40 мм, получаемые из двухкантного бруса при распиловке с брусковкой. Используя методы имитационного компьютерного моделирования, были рассчитаны параметры обрезных пиломатериалов с обзолом и подтверждена гипотеза о существенном увеличении объёмного выхода CLT панелей ячеистого типа для ограждающих конструкций в домостроении.

Ключевые слова: пиломатериалы, обзол, объёмный выход, панели ячеистого типа, CLT.

The sawn timber dimensional parameters help to influence the volume output of the CLT (Cross Laminated Timber) panels. In wooden housing construction for enclosing structures it is possible to use edged sawn timber with a wane. The size of wane may be bigger than prescribed by normative and technical documentation. The most preferred material for the production of CLT panels is sawn timber with a thickness – 40 mm. It obtained from a double-cant beam (squaring sawing). Using the methods of computer simulation, the parameters of edged sawn timber with a wane were calculated. The hypothesis of a substantial increase in the volume output of CLT panels of cellular type for enclosing structures in wooden house building was confirmed.

Keywords: sawn timber, wane, volume output, cellular type panels, CLT.

Введение

Для изготовления несущих деревянных панелей перекрытия в деревянном домостроении используются пиломатериалы хвойных пород по ГОСТ 8486-86 «Пиломатериалы хвойных пород. Технические условия» [2].

Стены деревянных малоэтажных домов относятся к ограждающим конструкциям и требования к качеству пиломатериалов для их изготовления могут быть ниже.

В выполненных ранее работах [3; 4] предлагалось использовать для производства панелей пиломатериалы с обзолом, вырабатываемые из заболонной зоны, величина которого больше, чем предписывается нормативно-технической документацией [2; 8].

Методы и материалы

Для производства CLT панелей (перекрестно-клеёной древесины) обычно используются пиломатериалы толщиной 40 мм. Выпиливать их из параболической зоны бревна нецелесообразно, так как увеличиваются отходы в обзолные рейки [1; 7]. Пиломатериалы толщиной 40 мм получают из бруса, располагая их в поставе в пределах пропиленной пласти.

Была выдвинута гипотеза: «для увеличения объёмного выхода панелей ячеистого типа целесообразно вырабатывать пиломатериалы с обзолом из бруса по ширине равной его толщине».

Увеличение объёмного выхода пиломатериалов может происходить за счёт допускаемых размеров обзола.

Для оценки результативности реализации этой гипотезы были использованы методы имитационного компьютерного моделирования.

Были выбраны модели брёвен диаметрами 16, 18, 20 см и длиной 6 м. Рассчитывался объёмный выход пиломатериалов, полученный в соответствии с методическими требованиями по составлению и расчётам поставов [5; 6]. При расчёте объёмного выхода пиломатериалов с обзолом минимальная толщина пропиленной части кромки принималась 5 мм [4].

Исходные данные для расчёта объёмного выхода пиломатериалов для CLT панелей представлены в таблице 1.

Результаты

Объёмный выход пиломатериалов, % (по поставу: 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25) представлен на рисунке 1.

Из представленных на рисунке 1 данных объёмный выход досок толщиной 40 мм при раскрое по одному и тому же поставу с

уменьшением диаметра брёвен увеличивается.
Так из брёвен $d = 20$ см объёмный выход

составляет 38,35 %, из брёвен $d = 18$ см и $d = 16$ см соответственно 45,46 % и 56,90 %.

Таблица 1. – Исходные данные при расчёте объёмного выхода пиломатериалов для CLT панелей

Диаметры в верхнем торце бревна (d), см	16; 18; 20
Длина бревна (L), м	6
Сбег, см/м	1
Ширина пропила (tпр), мм	3,6
Конечная влажность пиломатериалов (w), %	14-16
Припуски на усушку, мм	по ГОСТ 6782.1-75
Коэффициент несоответствия расчётного и фактического объёмного выхода	0,98
Минимальная длина доски (l _{min}), м	1,5
Минимальная ширина доски (b _{min}), мм	75
Припуск по длине бревна, м	0,15
Припуски на обработку: по толщине доски, мм	4
по ширине доски, мм	6

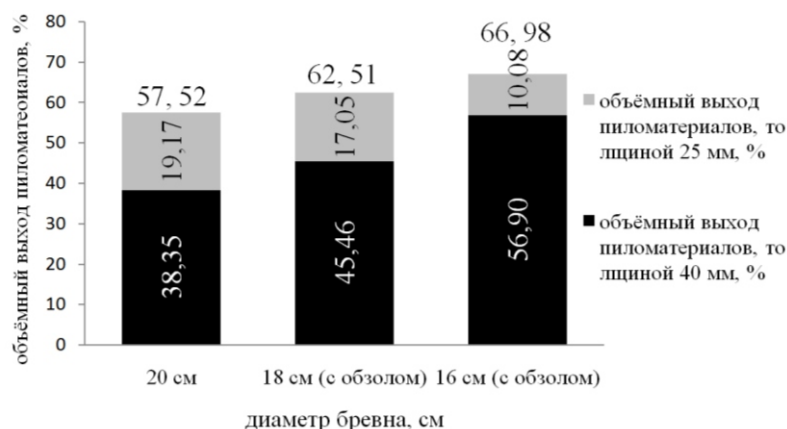


Рис. 1. Объёмный выход пиломатериалов, % (по поставу: 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25)

Объёмный выход досок толщиной 25 мм уменьшается с уменьшением диаметра брёвен и составляет: при $d = 20$ см – 19,17 %, из брёвен $d = 18$ см и $d = 16$ см соответственно – 17,05 % и 10,08 %.

Объёмный выход пиломатериалов, % (по поставам: 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25 и 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 40 – 25) представлен на рис. 2.

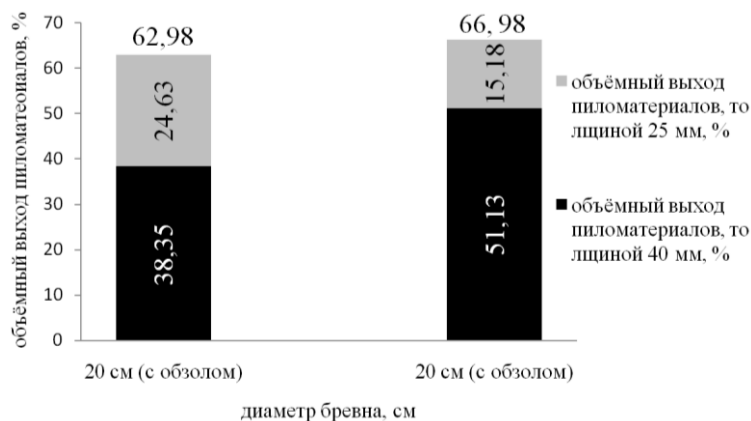


Рис. 2. Объёмный выход пиломатериалов, % (по поставам: 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25 и 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 40 – 25)

Объёмный выход пиломатериалов, %
(по поставкам: 1 проход 25 – 100 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25 и 1 проход 25 – 125 – 25;

2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25) представлен на рис. 3.

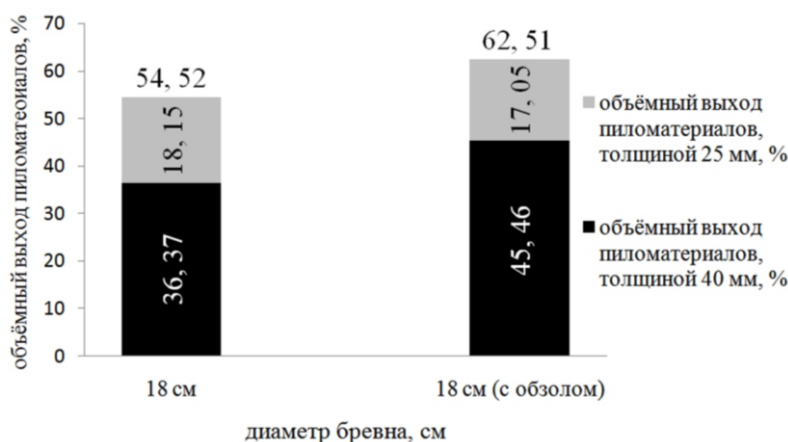


Рис. 3. Объёмный выход пиломатериалов, % (по поставкам: 1 проход 25 – 100 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25 и 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25)

Объёмный выход пиломатериалов, %
(по поставкам: 1 проход 25 – 100 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 25 и 1 проход 25 – 125 – 25;

2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25) представлен на рис. 4.

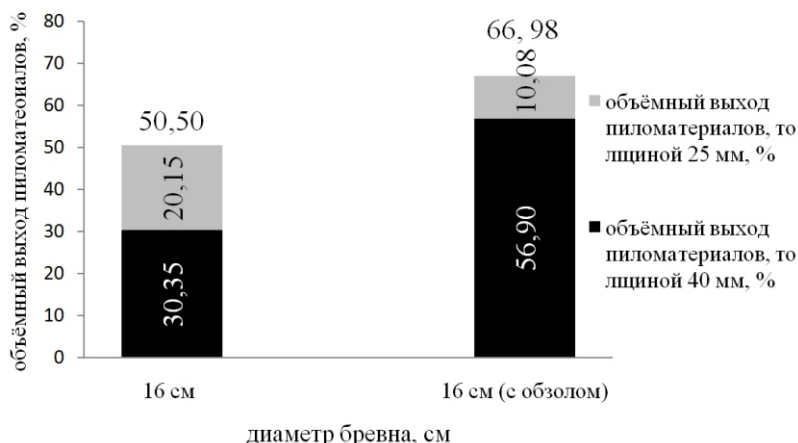


Рис. 4. Объёмный выход пиломатериалов, % (по поставкам: 1 проход 25 – 100 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 25 и 1 проход 25 – 125 – 25; 2 проход 25 – 40 – 40 – 40 – 25)

Объёмный выход CLT панелей рассчитывался с учётом припусков на фрезерование пиломатериалов.

Коэффициент использования пиломатериалов составляет: для сечения 40×125 мм = 0,86; сечения 40×100 мм = 0,846; сечения 25×125 мм = 0,8; сечения 25×100 мм = 0,79; сечения 25×75 мм = 0,77.

Объёмный выход CLT панелей из пиломатериалов выпиленных по поставкам: $\left(\frac{25-125-25}{25-40-40-40-25}\right)$, $\left(\frac{25-125-25}{25-100-25}\right)$, $\left(\frac{25-40-40-40-25}{25-100-25}\right)$, $\left(\frac{25-40-40-25}{25-40-40-25}\right)$ представлен в таблице 2.

Для производства CLT панелей ячеистого типа, предназначенных для ограждающих конструкций, рационально использовать пиломатериалы третьего сорта. В этом случае, чтобы не допустить избытка качества пиломатериалов следует использовать брёвна с большими размерами и большим количеством здоровых сучков [9; 10]. Пиломатериалы высших сортов, которые будут соответствовать действующей нормативно-технической документации, могут быть направлены на производство других видов продукции.

Таблица 2 – Объёмный выход CLT панелей из пиломатериалов выпиленных по поставам: $\left(\frac{25-125-25}{25-40-40-40-25}\right)$, $\left(\frac{25-100-25}{25-40-40-40-25}\right)$, $\left(\frac{25-100-25}{25-40-40-25}\right)$

Диаметр (d), см	Выход CLT панелей из досок (25мм), %	Выход CLT панелей из досок (40мм), %	Общий выход CLT панелей, %
Постав $\left(\frac{25-125-25}{25-40-40-40-25}\right)$			
d = 20 см	15, 15	32, 98	48, 13
d = 18 см (с обзолом)	13, 47	39, 10	52, 57
d = 16 см (с обзолом)	7, 76	48, 93	56, 64
Постав $\left(\frac{25-125-25}{25-40-40-40-40-25}\right)$			
d = 20 см (с обзолом)	12, 07	43, 97	56, 04
Постав $\left(\frac{25-100-25}{25-40-40-40-25}\right)$			
d = 18 см	14, 16	30, 77	44, 93
Постав $\left(\frac{25-100-25}{25-40-40-25}\right)$			
d = 16 см	15, 52	25, 68	41, 20

Заключение

1. Объёмный выход CLT панелей из обрезных пиломатериалов толщиной 40 мм, включая и пиломатериалы с большей величиной обзола – увеличивается: на 23,25 % (при d = 16 см); на 8,33 % (при d = 18 см); на 10,99 % (при d = 20 см).

2. Гипотеза «для увеличения объёмного выхода панелей ячеистого типа целесообразно вырабатывать пиломатериалы с обзолом из бруса по ширине равной его толщине» подтверждается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, проект № 37.8809.2017/89.

Литература

1. Аксёнов П.П. Теоретические основы раскря пиловочного сырья / П.П. Аксёнов // М. – Л., Гослесбумиздат, 1960. – 216 с.
2. ГОСТ 8486-86. Пиломатериалы хвойных пород. Технические условия. – Введ.01.01.88. – М.: Стандартинформ, 2006. – 13с.
3. Кривощёков Н.В. Влияние обзола на объёмный выход пиломатериалов, используемых в CLT панелях / Н.В. Кривощёков, Д.В. Байгота, С.Н. Рыкунин // Технология и оборудование для переработки

древесины. Научные труды – Вып. 381 – М.: МГУЛ, 2016. – С. 23-26

4. Куликова Н.В., Рыкунин С.Н., Кривощёков Н.В. Методика расчёта поставов с заданной величиной обзола, Лесотехнический журнал. Научный журнал, Том 6, № 3 (23). – Воронеж: 2016. – С. 91-99.

5. Рыкунин С.Н. Методы составления и расчёта поставов: учеб. пособие / С.Н. Рыкунин, В.Е. Пятков. – 3-е изд., – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2008. – 76 с.

6. Рыкунин С.Н. Планирование раскря пиловочного сырья и расчёт производительности поточных линий: учеб. пособие / С.Н. Рыкунин, В.Е. Пятков. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2011. – 80 с.

7. Рыкунин С.Н. Технология лесопильно-деревообрабатывающих производств: учеб. пособие / С.Н. Рыкунин, Ю.П. Тюкина, В.С. Шалаев, 3-е изд. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. – 225 с.

8. Справочник по лесопилению (под редакцией А.М. Копейкина) – 2-е изд., переработанное и дополненное – М.: «Экология», 1991. – 496с.

9. Anders Lycken. DOCTORAL THESIS, Appearance Grading of Sawn Timber, LTU Skellefteå Luleå: University of Technology Skeria 3, S-931 87 Skellefteå, Sweden, 2006. – 238 p.

10. Surikova, J. Interaction of surface roughness of sawn timber and dimensions timber/SGGW [Text] / J. Surikova, A. Surikova //

Forest. Add Wood Technology. – 2004. – № 55. – P. 539-543.

© **Филякин К. А.** – магистрант кафедры «Древесиноведения и технологии деревообработки», Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал) (МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)), konstantin.filyakin.95@mail.ru; **Кривощёков Н. В.** – аспирант кафедры «Древесиноведения и технологии деревообработки», МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), krivoshekov-n@yandex.ru; **Рыкунин С. Н.** – профессор кафедры «Древесиноведения и технологии деревообработки», МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), доктор технических наук, профессор, e-mail: rykunin@mgul.ac.ru.

УДК 674.816

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ЦЕМЕНТНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ПУТЕМ ВВЕДЕНИЯ ГИПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ

А.А. Калимуллин, Ф.В. Назипова, Р.Р. Сафин, Р.Р. Богданов

В работе рассмотрены вопросы повышения эксплуатационных характеристик цементно-стружечных плит путем введения добавок гиперпластификаторов. Изучено влияние гиперпластификаторов на нормальную плотность и сроки схватывания. Также определено влияние исследуемых добавок на тепловыделение и контракцию цементного теста. Проведенные исследования свидетельствуют о высокой эффективности добавок на основе эфиров поликарбоксилата и полиарил.

Ключевые слова: цементно-стружечные плиты, модификация, добавки, суперпластификатор, цементное тесто, гидратация, композиционный материал.

The paper considers the issues of increasing the operational characteristics of cement-chipboards by introducing additives of hyperplasticizers. The influence of hyperplasticizers on normal density and setting time was studied. The effect of the test additives on the heat release and cement test contraction was also determined. The carried out researches testify to high efficiency of additives on the basis of ethers of polycarboxylate and polyaryl.

Keywords: cement-particle boards, modification, additives, superplasticizer, cement dough, hydration, composite material.

Введение

Древесина и древесные композиционные материалы издревле широко используются человеком в различных сферах. Исходя из растущего потребления древесины и, зачастую, нерационального её использования, остро стоит вопрос переработки низкосортной древесины и отходов деревообработки [1, 2]. Производство цементно-стружечных плит (ЦСП) позволяет не только получать конкурентоспособный конструкционный материал с рядом желаемых свойств, но и комплексно использовать древесину и утилизировать древесные отходы.

Применение плит в строительстве, а также при внешней и внутренней отделке, получило широкое распространение.

В состав ЦСП плиты входит мелкая древесная стружка, портландцемент, вода и

специальные добавки, которые препятствуют негативному воздействию дерева на цемент. Данный материал изготавливается в заводских условиях при соблюдении достаточно серьезных требований, чтобы конечный продукт соответствовал ГОСТ 26816-86.

Модификация ЦСП с целью увеличения прочности и плотности возможна за счет введения гиперпластификаторов.

Известно, что бетон – это наиболее часто используемый материал в строительстве. Применение бетона в современном строительстве не знает границ. В соответствии с целями и условиями строительства, многие характеристики бетона можно изменить при помощи добавления различных добавок. Выделяют несколько наиболее используемых модификаторов пластифицирующего действия,

регуляторы твердения и схватывания цементного теста, а также комплексные добавки полифункционального действия.

Первые отечественные суперпластификаторы были разработаны в начале 40-х гг. XX в., благодаря которым был достигнут наиболее высокий пластифицирующий эффект. Одним из самых распространенных на тот период времени считался суперпластификатор С-3, изготовленный на основе продуктов конденсации нафталинсульфокислоты и формальдегида. Благодаря данному суперпластификатору получилось существенно повысить сульфатостойкость бетона.

Спустя несколько лет в середине XX в. появились бетоны с наиболее высокими техническими характеристиками, которые носят название High Performance Concrete (HPC). Это модифицированный бетон со сверхвысокой прочностью, повышенной коррозионной стойкостью и пониженной экзотермией, считался самым долговечным в использовании.

С помощью бетонов HPC появилась возможность возводить каркасы зданий высотой до 400 м, одним из наиболее наглядных примеров является объекты на ММДЦ «Москва-Сити», где с применением высокоподвижных и самоуплотняющихся смесей возводятся массивные фундаментные плиты из бетонов классов В40-В50 [3].

Уже в конце XX в. были представлены существенные разработки в сфере технологии получения бетонов с повышенной прочностью в сочетании с другими высокими показателями бетона и бетонных смесей путем использования суперпластификаторов и органоминеральных модификаторов. Наиболее широкое распространение среди бетонов в настоящее время получили суперпластификаторы серии СП-1, Реламикс, Лигнопан, а также модификаторы МБ10-01, МБ10-30С, МБ10-50С, МБ-10-100С и др. Бетоны классов В-50-В100 стали использовать в строительстве по прочности при сжатии. Повышение прочности бетона было реализовано за счет снижения потребляемой арматуры и расхода бетона [4, 5].

Вначале XXI в. большое развитие в строительстве получило монолитное домостроение с применением различных добавок, но большое количество видов суперпластификаторов (СП) и гиперпластификаторов (ГП) затрудняло работу практиков, так как оценка эффективности не охватывала всех параметров.

Поэтому учеными был разработан способ, который позволял оценить эффективность любых добавок СП и ГП во взаимодействии с определенным цементом по широкому спектру характеристик [6-8].

В последнее время начали выпускаться множество различных химических добавок, например:

- Суперпластификатор на основе резорцинформальдегидных олигомеров, с помощью данного модификатора были получены мелкозернистые вибропрессованные бетоны повышенной прочности и морозостойкости. Этот вид бетонов очень актуален в наше время и применяется при создании тротуарной плитки, элементов мощения. За счет многообразия конфигураций и богатой цветовой гамме, тротуарные плитки становятся очень популярными. Так как данный бетон имеет высокую морозостойкость и износостойкость, вдобавок ко всему выше перечисленному обеспечивается многолетний срок службы, благодаря введения суперпластификатора [9].

- Модификатор Полипласт СП-1. Добавка на основе полимерных сульфокислот нафталина, изготавливается, как в сухом, так и в жидком виде. На сегодня данный вид суперпластификатора занимает первое место как по качеству, так и по объемам применения. Полипласт СП-1 позволяет получить высокоподвижные смеси без потери прочности бетона при сжатии. Использование модификатора Полипласт СП-1 снижает дополнительное воздухововлечение в бетонные смеси до 1%, что помогает повысить прочность бетона, устранить крупные поры и улучшить качества его поверхности.

- Модификатор Реламикс. Добавка на основе тиосульфата и роданида натрия, с добавлением Полипласта СП-1, также выпускается в двух видах: сухом и жидком. Данный суперпластификатор используют для повышения прочности бетона. При испытании было выявлено, что при использовании сухого вида продукта Реламикса сроки твердения выше, чем при использовании с жидким видом.

Цифра в названии означает время сохраняемости бетонной смеси в минутах, а буквы П и СП – пластификатор и суперпластификатор соответственно. Чаще всего данный вид модификатора используют в теплое время года, для наиболее длительного времени сохраняемости бетонной смеси,

например при перевозке на большие расстояния.

- Модификатор Полипласт СП-3. Эта добавка по своим техническим характеристикам аналогична базовому продукту – суперпластификатору Полипласт СП-1, но имеет более низкую цену. Также не менее важным преимуществом этой добавки перед модификатором Полипласт СП-1 является повышение сохраняемости бетонной смеси до 1,5 ч, в то время, как полипласт СП-1 способен лишь менее 60 мин.

В последние годы все чаще стали применять гиперпластификаторы на основе эфиров поликарбоксилата. Было исследовано, что при добавлении данных ГП существенно увеличили раннюю прочность бетона, снизили потребляемость в воде и цементе при небольшом количестве добавления гиперпластификатора, что поспособствовало в достижении наилучшего результата в изготовлении бетона.

В патенте на изобретение к производству строительных материалов, а в частности цементно-стружечных плит (ЦСП) [10] авторами рассмотрен способ модификации цементно-стружечной плиты при помощи суперпластификатора СП-1, а также с добавлением поливинилацетата и сульфата алюминия.

С применением суперпластификатора СП-1 повышается технологичность цементно-стружечной смеси (перемешивание, удобоукладываемость), увеличиваются прочностные характеристики цементно-стружечной плиты, и ведет к снижению расхода портландцемента.

Поливинилацетат в сырьевой смеси способствует снижению водопоглощения и разбухания по толщине при замачивании, повышению морозостойкости и, как следствие, улучшению эксплуатационных характеристик.

Добавление сульфата алюминия позволяет нейтрализовать сахара, содержащиеся в древесном сырье [11, 12].

Кроме этого, использование суперпластификаторов и гиперпластификаторов значительно удешевляет процесс производства цементных композиций за счет экономии цемента и трудозатрат.

Выбор пластифицирующих добавок в технологии бетонов основывается на их эффективности в зависимости от вида заполнителей цементных композиций и цемента

[13-15]. При использовании современных суперпластификаторов на основе поликарбоксилатов и эфиров полиарила заметно снижается водоцементное отношение, что приводит к увеличению прочностных характеристик [16-19]. При этом гиперпластификатор на основе полиарила менее чувствителен к виду цемента. Добавка Master Polyheed 3040 на основе эфира полиарила снижает водоцементное соотношение и вязкость бетонной смеси на 25-30%, тем самым дополнительно уменьшает производственные затраты за счёт низкой цены состава смеси и процесса ее укладки и уплотнения. Одновременно Master Polyheed 3045 обеспечивает ранний набор прочности бетона, а значит, позволяет существенно сократить сроки тепловлажностной обработки изделий, увеличить оборачиваемость форм и, таким образом, повысить производительность процесса.

Компания BASF разработали новую систему Zero Energy System (Система нулевой энергии), которая оптимизирует энергетические затраты, необходимые для изготовления бетонных изделий, за счет ускорения процесса гидратации без дополнительного подогрева. Главным компонентом Zero Energy System является гиперпластификатор Master Glenium® ACE. Это самое последнее поколение добавок на основе эфиров поликарбоксилата. Master Glenium® ACE быстро адсорбируются на поверхности частиц цемента и способствуют быстрому диспергированию последних за счет сил электростатического и стерического отталкивания. Уникальная молекулярная структура Master Glenium® ACE способствует увеличению поверхности контакта частиц цемента с водой, максимально полно используя потенциал гидратации цемента. Благодаря данному суперпластификатору получилось добиться наиболее раннему увеличению прочности изделия.

Целью работы является изучение влияния современных суперпластифицирующих добавок на физико-технические свойства цементного теста. Для изучения данных особенно необходимо решить следующие задачи:

- исследовать влияние суперпластификаторов на нормальную густоту и сроков схватывания цементного теста;
- исследовать влияние модификаторов на процессы гидратации цемента методами

термостной калориметрии и определением контракции цементного теста.

Методы, материалы и оборудование, применяемые в исследовании

В качестве вяжущего использовали портландцемент ЦЕМ II/A-K (Ш-П) 32,5Б ГОСТ 31108-2016 производства ООО «Холсим (Рус)» (ОАО «Вольскцемент»). В состав цемента входят основные минералы: C_3S – 68 %, C_2S – 10 %, C_3A – 3,7 %, C_4AF – 15 % и добавки: опока – 6 %, SO_3 – 2,2 %.

В качестве древесного наполнителя за основу была взята щепа сосны средней фракции (5-10 мм).

В качестве модификаторов в исследованиях использованы следующие добавки:

- Master Glenium® ACE 430 представляет собой водный раствор поликарбоксилатного эфира, жидкость светло-коричневого цвета. Рекомендуемая дозировка 0,2 – 1% от веса цемента, производитель ООО «БАСФ Строительные системы»;

- Glenium® Master Polyheed® 3040 представляет собой однородную жидкость желтого цвета, на основе эфиров полиарила. Рекомендуемая дозировка 0,3-2,0% от массы цемента, производитель ООО «БАСФ Строительные системы»;

- PC2016 представляет собой порошок продукт, полученный методом распылительной сушки на основе модифицированного полиэфиркарбоксилата, рекомендуемая дозировка 0,16-0,5 % от массы цемента, производитель ООО «Новые технологии».

Добавки в дальнейшем будут обозначены ACE 430, MP 3040, PC 2016 соответственно.

Определение нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста проводилось по стандартной методике на приборе Вика в соответствии с ГОСТ 310.3-81.

Исследование кинетики тепловыделения цементного теста проводилось термосным методом с использованием измерительного комплекса «Термохрон DS1921».

Исследования контракции цементного теста проводилось по методикам измерения МИ 2486-98 и МИ 2487-98 на контракциометрическом тестере активности цемента «Цемент-прогноз».

Результаты исследований

Проведены экспериментальные исследования влияния гиперпластификаторов на

изменение нормальной густоты и сроков схватывания цементного теста. Результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Влияние пластифицирующих добавок на изменение нормальной густоты (Н.Г.) и сроков схватывания цементного теста

№ п/п	Наименование добавок	Содержание добавок, %	Н.Г., %	Сроки схватывания, мин	
				Н.С.*	К.С.*
1	–	–	29,00	150	270
2	ACE 430	0,5	23,12	160	350
3		1,0	21,33	230	460
4		1,5	20,30	330	600
5	MP 3040	0,5	23,25	160	340
6		1,0	21,50	200	480
7		1,5	20,50	300	580
8	PC 2016	0,16	24,70	220	370
9		0,2	24,25	240	410
10		0,3	23,55	260	500
11		0,4	23,25	270	600
12		0,5	23,00	280	680

Примечание* : Н.С. и К.С. – начало и конец схватывания, соответственно.

Из полученных данных (таблица 1) видно, что при введении добавки ACE 430 наиболее интенсивное снижение водопотребности цементного теста (на 26-30 %) наблюдается при содержании этой добавки в количестве 1-1,5% от массы цемента. Начало схватывания с добавкой ACE 430 увеличивается на 80-180 мин., конец схватывания увеличивается на 190-330 мин., по сравнению с контрольным составом.

Оптимальным содержанием добавки MP 3040, как это следует из таблицы 1, является ее содержание 1-1,5% от массы цемента. При таком содержании добавки наблюдается снижение водопотребности цементного теста на 26-29%. Сроки схватывания при введении добавки MP 3040 увеличиваются, начало схватывания на 50-150 мин., конец схватывания на 210-310 мин., по сравнению с контрольным составом.

При введении добавки PC 2016 наиболее интенсивное снижение водопотребности цементного теста наблюдается при содержании этой добавки в количестве 0,3-0,5% от массы цемента и составляет 19-21%. Сроки схватывания при введении добавки PC 2016

увеличиваются, начало схватывания на 110-130 мин., конец схватывания на 230-410 мин.

Изменения нормальной густоты цементного теста от содержания добавок описываются следующими уравнениями (таблица 2).

Таблица 2 - Уравнения аппроксимации, описывающие изменения нормальной густоты (%) и сроков схватывания (мин) от содержания добавок (в % от массы цемента)

№ п/п	Наименование добавок	Уравнения аппроксимации
1	АСЕ 430	Н.Г.= $4,85x^2 - 12,85x + 29$ Н.С.= $90x^2 - 13x + 150$ К.С.= $60x^2 + 130x + 270$
2	МР 3040	Н.Г.= $4,75x^2 - 12,575x + 29$ Н.С.= $90x^2 - 37x + 150$ К.С.= $30x^2 + 169x + 270$
3	РС 2016	Н.Г.= $36,49x^2 - 29,406x + 29$ Н.С.= $312,5x^2 + 387,5x + 150$ К.С.= $370,8x^2 + 658,42x + 270$

Таким образом, выполненные исследования показали, что по интенсивности снижения водопотребности цементного теста исследуемые пластифицирующие добавки располагаются в следующей убывающей последовательности: АСЕ 430, МР 3040, РС2016. Для всех исследуемых модификаторов характерно значительное увеличение сроков схватывания цементного теста.

Проведены экспериментальные исследования кинетики тепловыделения при гидратации цемента и контракции цементного теста в присутствии пластифицирующих добавок. На рисунке 1 приведены температурные кривые гидратации портландцемента с исследуемыми модификаторами.

Из данных рисунка 1 видно, что все добавки гиперпластификаторы замедляют гидратацию портландцемента. Длительность индукционного периода в присутствии добавок дольше на 3-5 часов по сравнению с составом без добавок. Достижение максимума температуры с добавками наступает на 6-8 часов позднее контрольного состава. Наибольшая величина температурного максимума наблюдается в присутствии добавки АСЕ 430 и составляет 67,5 °С, это на 7 °С выше по сравнению с контрольным составом, что свидетельствует о увеличении степени гидратации вяжущего. При введении добавок МР3040 и РС2016 максимум температурного

пика также выше на 5-6,5 °С по сравнению с составом без добавок.

На рисунке 2 приведены данные по измерению контракции цементного теста на контракциометрическом тестере активности цемента «Цемент-прогноз».

По данным, представленным на рисунке 2, видно, что введение добавки «АСЕ 430» приводит к увеличению величины контракции (на $0,355 \cdot 10^3$ г/см³), в первые 3 часа гидратации цементного теста, что свидетельствует об ускорении процесса гидратации данного вида цемента при естественном твердении.

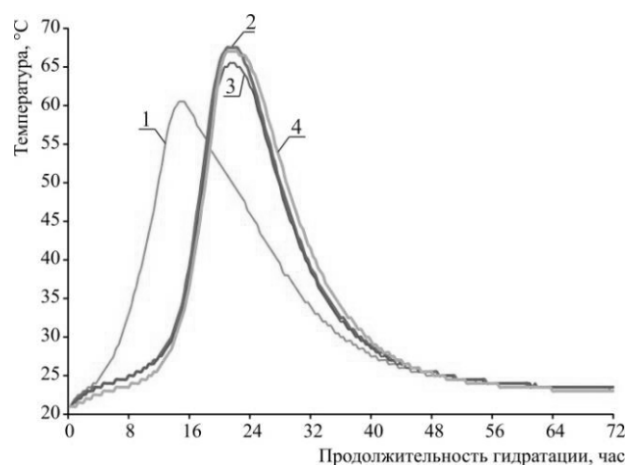


Рис. 1. Тепловыделение при гидратации портландцемента с добавлением пластифицирующих добавок: 1 – без добавок; 2 – АСЕ 430 (1 %); 3 – МР 3040 (1 %); 4 – РС 2016 (0,3 %).

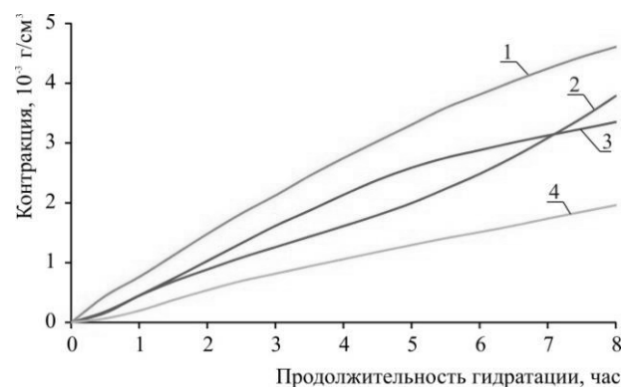


Рис. 2. Контракция цементного теста на портландцементе с добавлением пластифицирующих добавок: 1 – без добавок; 2 – АСЕ 430 (1 %); 3 – МР 3040 (1 %); 4 – РС 2016 (0,3 %).

В дальнейшем величина контракции цементного теста с добавкой «АСЕ 430» ниже (на $0,439 \cdot 10^3$ г/см³ в первые 8 часов гидратации), чем в составе без добавок. Величина контракции цементного теста с добавкой «РС2016» в первые 3 часа гидратации

цементного теста ниже (на $0,445 \cdot 10^3$ г/см³), чем в составе без добавки, а в дальнейшем ниже (на $1,83 \cdot 10^3$ г/см³ в первые 8 часов гидратации), чем в составе без добавок. Среди исследуемых добавок выделяется добавка «МР 3040», которая увеличивает величину контракции как в первые 3 часа (на $0,863 \cdot 10^3$ г/см³), так и через 8 часов гидратации (на $0,817 \cdot 10^3$ г/см³), по сравнению с контрольным составом. Так величина контракции при гидратации цементного теста с добавкой «МР 3040» в первые 8 часов гидратации выше в 1,38-2,35 раза по сравнению с добавками «АСЕ 430» и «РС2016», соответственно.

Зависимости величины контракции цементного теста от времени (в исследуемом интервале до 8 часов) описываются полиномами второй степени следующего вида (таблица 3) с достоверностью аппроксимации 0,99.

Таблица 3 - Уравнения аппроксимации, описывающие изменения контракции цементного теста от времени

Наименование добавок	Уравнения аппроксимации, 10^{-3} г/см ³
Контрольный	$0,0164x^2 + 0,3147x + 0,0928$
АСЕ 430	$-0,0306x^2 + 0,6847x - 0,1448$
МР 3040	$-0,0271x^2 + 0,7945x + 0,0061$
РС 2016	$-0,0066x^2 + 0,3018x - 0,0486$

Таблица 4 - Рецепт приготовления ЦСП

Компоненты	Соотношение компонентов, мас. %:
Портландцемент	40-45
Щепа сосны	30-40
Суперпластификатор на поликарбоксилатэфирном основании	0,2-0,4
Гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость на основе силиконатов натрия	0,02-0,06
Вода	19-25

На кафедре «Архитектура и дизайн изделий из древесины ФГБОУ ВО «КНИТУ» проводились эксперименты, цель которых заключалась в том, чтобы определить влияние различных химических добавок на деструктурирование легкогидролизуемых гемицеллюлоз. При этом выбрана следующая рецептура ЦСП, составы приведены в таблице 4.

Выводы

Исследования влияния гиперпластификаторов на основе эфира поликарбоксилата и полиарила на нормальную густоту и сроки схватывания показали, что наибольший водоредуцирующий эффект достигается при введении добавок «АСЕ 430» и «МР 3040» в дозировке 1-1,5 % от массы цемента, при этом сроки схватывания цементного теста с данными модификаторами увеличиваются в меньшей степени по сравнению с добавкой «РС2016».

Результаты исследования гидратации цементного теста показывают, что величина температурного максимума в составах с исследуемыми добавками выше по сравнению с контрольным составом. При этом введение добавки «МР 3040» на основе эфира полиарила приводит также к увеличению контракции цементного теста.

Для повышения эксплуатационных характеристик ЦСП наиболее эффективным гиперпластификатором является «АСЕ 430» в дозировке 1-1,5 % от массы цемента, а в случае если при производстве ЦСП используется цемент разных производителей, то предпочтительнее использование добавки «МР 3040».

Литература

1. Сафин Р.Р., Валеев И.А., Сафин Р.Г. Математическое моделирование процесса пиролиза древесины при регулировании давления // Вестник Московского государственного университета леса – Лесной вестник. 2005. № 2. С. 168-173.
2. Сафин Р.Р., Белякова Е.А. Усовершенствование технологии термомодифицирования древесины ВIKOS-TMT // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 13. С. 134-136.
3. Каприелов С.С., Травуш В.И., Карпенко Н.И., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С., Киселева Ю.А., Пригоженко О.В. Модифицированные бетоны нового поколения в сооружениях ММДЦ «Москва-Сити». Строительные материалы. 10-2006. С 13-17.
4. Баженов Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ. 2002. 500 с.
5. Бабков В.В., Сахибгареев Р.Р., Колесник Г.С., Кабанец В.В., Терехов И.Г., Салов А.С., Каранаева Р.З., Саватеев Е.Б. Радиационные области применения модифицированных

бетонов в современном строительстве. Строительные материалы. 10-2006. С 20-22.

6. Калашников В.И., Демьянова В.С., Борисов А.А. Классификационная оценка цемента в присутствии суперпластификаторов для высокопрочных бетонов // Известия вузов. Строительство. 1999. № 1. С. 39–42.

7. Демьянова В.С., Калашников В.И., Ильина И.Е., Кудашов В.Я.. Быстротвердеющие цементные композиции повышенной гидрофобности // Современное состояние и перспектива развития строительного материаловедения. Материалы VIII академических чтений РААСН. Самара. 2004. С. 152–155.

8. Несветаев Г.В., Налимова А.В.. Оценка суперпластификаторов применительно к отечественным цементам // Бетон и железобетон в третьем тысячелетии. Материалы Второй международной науч. конф. Ростов-на-Дону: РГСУ. 2002. С. 269–274.

9. Косухин М.М., Шапалов Н.А., Денисова Ю.В., Попова А.В., Лещев С.И., Шухова В.Г., Комарова Н.Д.. Вибропресованные бетоны с суперпластификатором на основе резорцинформальдегидных олигомеров. Строительные материалы. 10-2006. С 32-33.

10. Патент на изобретение №2376254. Фирсов А.В., Постой Л.В.

11. Сафин Р. Р., Назипова Ф. В., Воронин А. Е., Зиатдинов Р.Р. Ультразвуковая экстракция водорастворимых сахаров из древесины в производстве композиционных материалов. Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т 18, №16. С. 188-190.

12. Назипова Ф.В., Мухаметзянов Ш.Р., Деревообрабатывающая промышленность, 3, 49-51 (2014).

13. Якупов М.И., Морозов Н.М., Боровских И.В., Хозин В.Г. модифицированный мелкозернистый бетон для возведения монолитных покрытий взлетно-посадочных полос аэродромов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2013. № 4 (26). С. 257-261.

14. Степанов С.В., Морозов Н.М., Хозин В.Г. Исследование фазового состава гидратированного цемента скомплексным ускорителем твердения // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. № 1. С. 142-147.

15. Изотов В.С., Соколова Ю.А.. Химические добавки для модификации бетона. – М.: Казанский Государственный архитектурно-строительный университет: Издательство «Палеотип», 2006. – с. 244.

16. Красникова Н.М., Морозов Н.М., Боровских И.В., Хозин В.Г. Опыт внедрения мелкозернистых бетонов при производстве дорожных плит // Инженерно-строительный журнал. 2014. № 7 (51). С. 46-54.

17. Бухаркин В.И. Об основных свойствах цементно-стружечных плит / В.И. Бухаркин, Л.В. Гольцева // Научные труды МЛТИ. – М. : МЛТИ, 1982. – Вып. 143. – С. 109-112.

18. Химическая агрессивность заполнителя растительного происхождения по отношению к цементу. Полищук А. И., Рубинская А. В. (ЛфСиБГТУ, г. Лесосибирск, РФ).

19. Изотов В.С., Ибрагимов Р.А., Богданов Р.Р. Исследование влияния супер- и гиперпластификаторов на основные свойства цементного теста // Известия КазГАСУ. 2013. №2(24) . С. 221–225.

© **Калимуллин А.А.** – студент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), fluwow@yandex.ru, **Назипова Ф.В.** – аспирант ФГБОУ ВО «КНИТУ», **Сафин Р.Р.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины» ФГБОУ ВО «КНИТУ», cfaby@mail.ru, **Богданов Р.Р.** – ассистент кафедры «Технологии строительного производства» ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», bogdanov.r.r@yandex.ru.

Химическая технология древесины

УДК 66.092.977

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЫСТРОГО ТЕРМОКОНДУКТИВНОГО ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСНОЙ КОРЫ И ТОРФА

Р.Г. Сафин, Д.В. Тунцев, А.М. Касимов, С.В. Китаев, А.Р. Шакиров

Дано описание лабораторного стенда, проведены экспериментальные исследования процесса термокондуктивного пиролиза древесной коры и торфа. Изучены процессы быстрого термокондуктивного пиролиза древесной коры и торфа в диапазоне температур от 400 до 800 °С. Представлена характеристика состава и свойства продуктов быстрого термокондуктивного пиролиза древесной коры и торфа.

Ключевые слова: отходы древесной коры, торф, термокондуктивный пиролиз, пиролизная жидкость.

The description of the laboratory stand is given, experimental studies of the process of thermocoductive pyrolysis of wood bark and peat. The processes of rapid thermoconductive pyrolysis of wood bark and peat in the temperature range from 400 to 800 °C were studied. The characteristics of the composition and properties of the products of rapid thermoconductive pyrolysis of wood bark and peat are presented.

Keywords: waste wood bark, peat, thermoconductive pyrolysis, pyrolysis liquid.

Введение

С повышением цен нефтяных продуктов растет и интерес к устойчивым альтернативным видам топлива [1]. Ежегодные объемы накопления древесной коры в РФ составляют 20-25 млн. т.

Проблема ее полной утилизации в настоящее время не находит решения. По запасам коры второе место по России после березы занимает осина, количество которой составляет на сегодняшний день 1,6 млрд. м³ [2].

Древесная кора рассматривается востребованным сырьевым материалом, производимым в больших количествах в качестве побочного продукта в процессе обработки древесины на промышленных предприятиях.

Ресурсы торфа в России составляют около 175,6 млрд. тонн. Вопросы комплексного использования торфяного сырья при минимальном объеме отходов производства является нерешенной в полной мере. Проблема нерационального использования торфяного сырья может решаться применением технологии термической переработки [3].

Использование отходов растительного сырья (древесной коры и торфа) является жизнеспособной альтернативой нефтяному

сырью. Отходы растительного сырья (древесная кора, торф) являются, без сомнения, потенциальным сырьем для термической переработки [4].

Одной из важнейших задач является эффективное использование данных отходов для получения ценного сырья (жидкое топливо) [5].

Значительно повысить технологичность и эффективность использования отходов растительного сырья позволяет технология быстрого пиролиза, которая обеспечивает переработку биомассы с высоким выходом жидких продуктов [6 - 10].

При децентрализованной переработке древесного сырья наиболее эффективную переработку позволяют обеспечить реакторы быстрого термокондуктивного пиролиза [11-19].

Принимая во внимание текущую экономическую нерациональность транспортировки растительной биомассы, наиболее вероятным сценарием будет то, что установка быстрого термокондуктивного пиролиза должна быть расположена поблизости (не более 25 км) от деревообрабатывающих предприятий [10].

Сложный состав минеральных компонентов растительного сырья (древесная кора и торф) является основной причиной

различного поведения древесной коры и торфа при разложении химических соединений под воздействием температуры [11 - 19].

Проведение подробного исследования процесса быстрого термокондуктивного пиролиза древесной коры (сосновая кора), торфа и изучение физико-химических свойств продуктов (пиролизной жидкости) является актуальным научным исследованием.

Методы и материалы

С целью исследования термического разложения растительного сырья при быстром термокондуктивном пиролизе разработан и изготовлен экспериментальный стенд термокондуктивного пиролиза (рис. 1. и 2.) [11 - 19]. Экспериментальный стенд состоит из приемного бункера сырья 1, системы дозирования 2, состоящая из двух секторных питателей, термокондуктивного реактора пиролиза 3, приемника угольной фракции 4, конденсатора 5, приемного резервуара жидких продуктов 6, панель управления экспериментальным стендом 7.

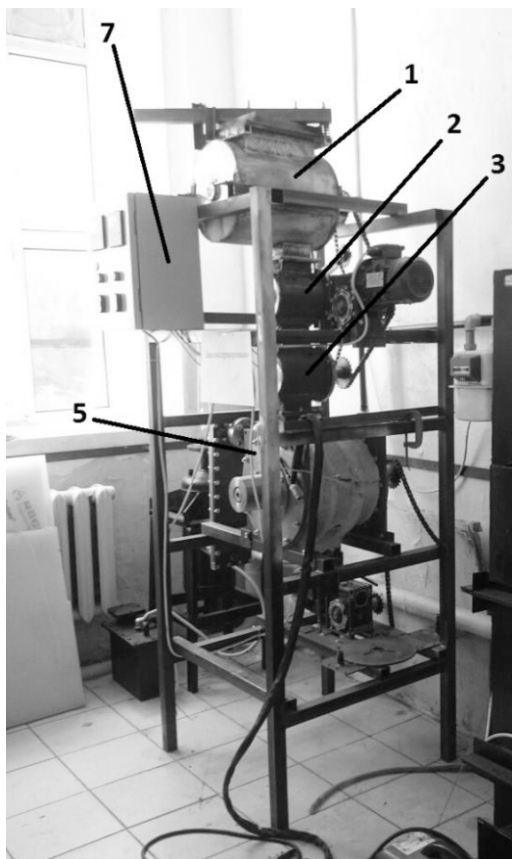


Рис. 1. Экспериментальный стенд для исследования процессов быстрого термокондуктивного пиролиза древесины

Экспериментальная установка для исследования термокондуктивного пиролиза функционирует следующим образом: из приемного бункера 1 сырье измельченное до 5 мм и влажностью не более 12% поступают в загрузочное устройство 2, которое обеспечивает непрерывное равномерное дозирование сырья и при этом гарантирует герметичность процесса от попадания воздуха в зону реакции. Скорость дозирования составляет 3 кг/ч. После этого сырье попадает в реактор термокондуктивного пиролиза 3, где происходит процесс термического разложения древесного сырья [11 - 19].

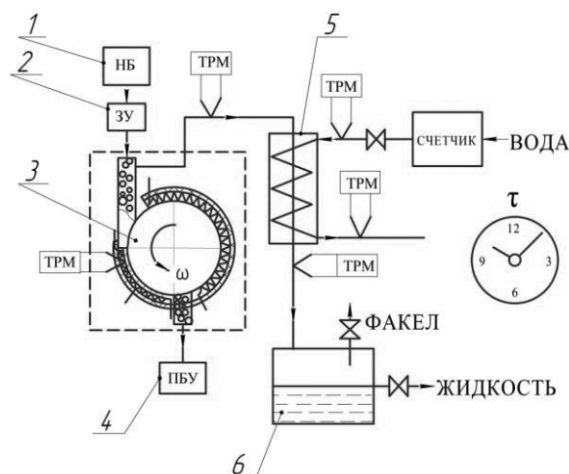


Рис. 2. Схема экспериментального стенда для исследования термокондуктивного пиролиза древесины

В основе технологии переработки древесиной биомассы лежит процесс передачи энергии от рабочей металлической поверхности на разлагаемое сырье, при непосредственном их контакте. Температура пиролиза определяется температурой металла и составляет 500-550°C. Эффективность разложения характеризуется температурой поверхности металла и длительностью контакта частицы с рабочей поверхностью. Причем механическое воздействие на образец в виде смещения относительно поверхности нагрева и давления оказываемое на материал, существенно влияние на скорость процесса. Скорость вращения барабана реактора составляет 2-4 об/мин. В реакторе термокондуктивного пиролиза поддерживается небольшое избыточное давления до 1000 Па, необходимое для предотвращения попадания кислорода в зону реакции. В результате термического разложения древесного сырья образуется парогазовая смесь и угольный остаток. Угольная фракция

собирается в приемнике 4, где происходит ее охлаждение. Полученная парогазовая смесь, проходит через конденсатор 5, где происходит её охлаждение до температуры 30°C и затем жидкая часть направляется в приемный резервуар 6. Неконденсированные пиролизные газы сжигаются на факеле [11 – 19].

Результаты

На рисунках 3 и 4 представлены экспериментальные зависимости выхода угля и пиролизного газа при быстром пиролизе торфа и сосновой коры. Исходные материалы переработки показали аналогичные результаты по выходу угля, которые уменьшались при повышении температуры процесса с 400°C до 800°C и составили с 35% до 15% по массе.

Выход пиролизного газа из коры был, напротив, ниже, чем у торфа. В процессе термического разложения резко возрастало количество газов при повышении температуры и при 800 °C почти 60% мас. торфа и почти 50% мас. коры разложились до газообразных продуктов.

Экспериментальная зависимость выхода органических жидких продуктов в зависимости от температуры приведены на рисунках 5 и 6.

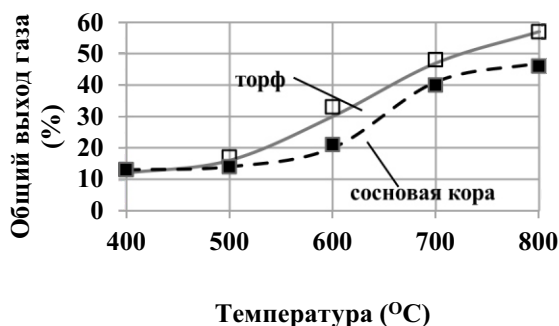


Рис. 3. Влияние температуры на выход пиролизного газа, время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

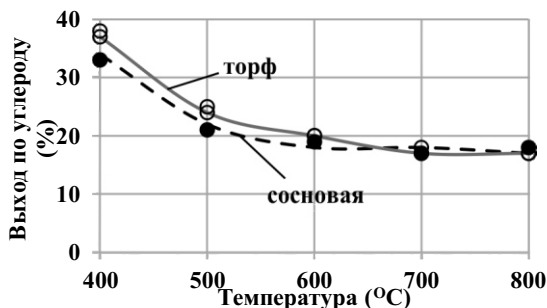


Рис. 4. Влияние температуры на выход угля, время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

Результаты исследований показали, что большее количество пиролизной жидкости образуются при переработке сосновой коры, нежели из торфа. Максимальный выход жидких продуктов лежит в интервале температур 450-550 °C. Выход при 500°C составляет более 50 мас.% для сосновой коры и более 40 мас.% для торфа. Более высокий выход для коры согласуется с предыдущими результатами проведенных исследований. Это обусловлено тем, что при быстром пиролизе в температурном интервале 400-600°C высокое содержание гемицеллюлозы и экстрактивных веществ в составе коры способствует образованию жидкого продукта.

При повышении температуры пиролиза выше 600°C, вторичные реакции полимеризации жидкого продукта становятся более существенными.

Результаты рисунка 5 показывают, что термическая стабильность органической жидкости из торфа, о чем свидетельствует форма кривой выхода, аналогична термостойкости жидкости из коры. Температура оказывает незначительное влияние на выход пиролизной воды (рис. 6). При повышении температуры пиролиза количество воды увеличивается для коры и уменьшается для торфа.

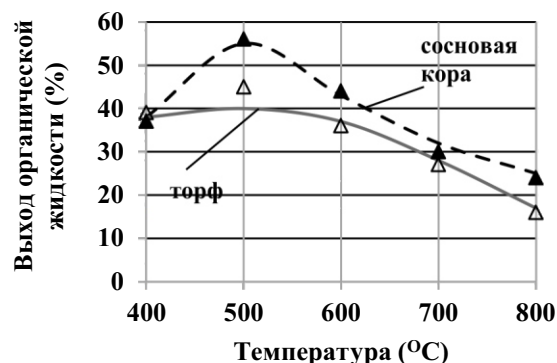


Рис. 5. Влияние температуры на выход органической жидкости, время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

При более высоких температурах могут возникать некоторые реакции между водяным паром и торфяным углем, поскольку при оптическом исследовании угля обнаруживаются темные пятна, характерные для реакции углерод / пар.

При термическом разложении торфа парциальное давление водяного пара в реакторе несколько выше, так как содержание влаги в торфяном сырье выше, чем в коре, и больше

пиролизической воды образовалось из торфа, чем из коры при низких температурах термического разложения (400 °C - 500 °C).

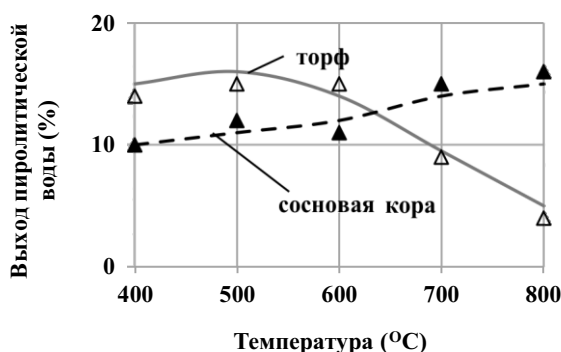


Рис. 6. Влияние температуры на выход пиролизической воды время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

Пиролизный газ содержал главным образом оксиды углерода, углеводороды (C_1 - C_5) и водород. Влияние температуры на выход монооксида углерода (CO) и диоксида углерода (CO_2) показано на рис. 7, 8. Выход CO_2 больше зависел от температуры, когда в качестве перерабатываемого сырья использовался торф. Сосновая кора давала меньше CO_2 чем торф. Количество CO резко увеличивалось, когда температура пиролиза повышалась, и различия между выходами для двух исходных материалов были небольшими. Выходы углеводородных газов приведены на рисунках 9 и 10.

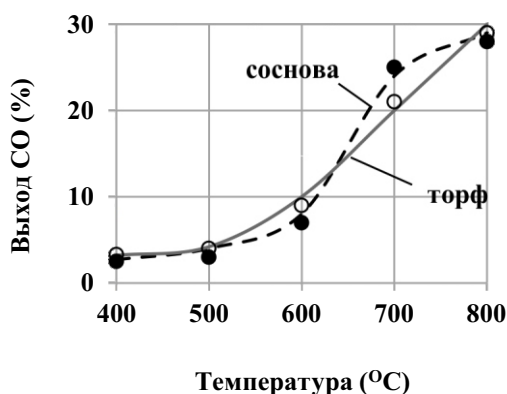


Рис. 7. Влияние температуры на выход окиси углерода, время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

Из торфа было получено больше углеводородов. Выходы светлых углеводородов увеличивались в зависимости от температуры, пока при температуре около 700 °C количество углеводородов C_3 - C_5 не стало уменьшаться. C_3 - C_4 углеводороды были в основном

ненасыщенными соединениями. Доля водорода увеличивалась при повышении температуры, и при 800 °C пиролизный газ из торфа содержал почти 30 об.% водорода, что соответствует выходу 1,5 вес. % мас. Сосновая кора давала меньше водорода, чем торф.

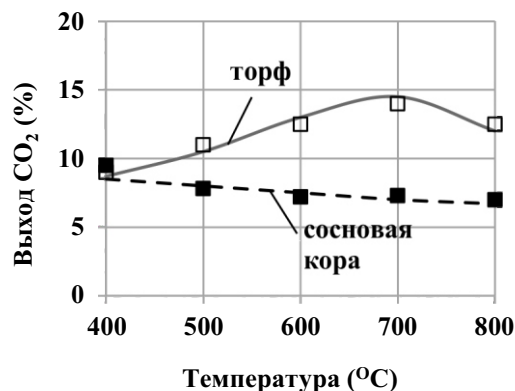


Рис. 8. Влияние температуры на выход углекислого газа, время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

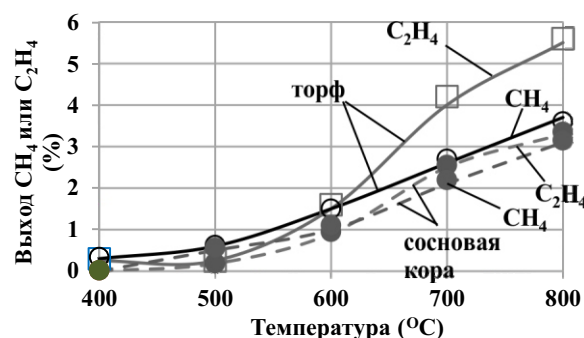


Рис. 9. Влияние температуры на выход CH_4 или C_2H_4 , время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

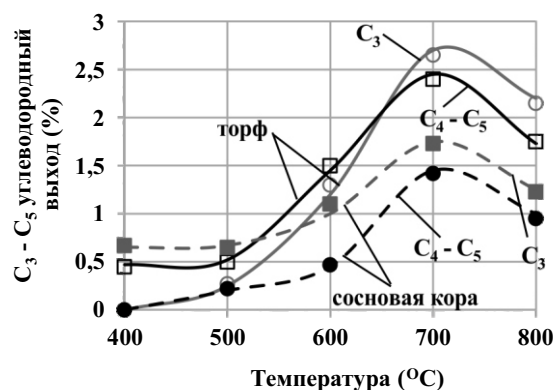


Рис. 10. Влияние температуры на выход C_3 - C_5 , время пребывания торфа = 0,42-0,55 с, время пребывания сосновой коры = 0,42-0,50 с

Заключение

В работе изучены процессы быстрого термокондуктивного пиролиза древесины коры и торфа. Для этого был разработан

экспериментальный стенд и методика проведения исследований.

Были описаны средства для измерения основных параметров технологического процесса и получаемой продукции.

Выяснено, что высокое содержание гемицеллюлозы и экстрактивных веществ в составе сосновой коры способствует образованию органической жидкости.

По результатам экспериментальных исследований было установлено, что при температуре 500 °С выделяется максимальное количество органической жидкости из сосновой коры (55%) и торфа (40%).

Показано, что при температуре 700 °С происходит высокий выход CO₂ из торфа.

Литература

1. Хисматов, Р.Г. Термическое разложение древесины при кондуктивном подводе тепла: дис...тех. наук / Р.Г. Хисматов. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2010. – С. 188.
2. Соболева, С.В. Переработка коры осины с получением биологически активных веществ и кормовых продуктов: монография / С.В.Соболева, Л.И. Ченцова, В.М. Воронин. – Красноярск: СибГТУ, 2013. – С. 77.
3. Тимофеев, А.Е. Технология комплексной добычи и переработки торфа и подстиляющего минерального сырья / А.Е. Тимофеев // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2008. - № 11. – С. 382-385.
4. Гильфанов, М.Ф. Исследование свойств древесного угля основных лесообразующих пород Республики Татарстан / М.Ф. Гильфанов, А.Т. Шаймуллин, М.Р. Хайруллина, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16. - № 21. – С. 112 – 114.
5. Пономарева, Н.Г. Переработка древесной коры в энергоэффективное топливо / Н.Г. Пономарева, Т.В. Тюрикова // Форум молодых ученых. 2017. № 2 (6). С. 214 – 218.
6. Грачев, А.Н. Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза отходов деревообработки [Текст] / А.Н. Грачев, Р.Г. Сафин, М.А. Таймаров, К.Х. Гильфанов, Д.В. Тунцев // Проблемы энергетики. - 2009. - № 11-12. – С. 21 - 25.
7. Тунцев, Д.В. Совершенствование технологии и оборудования процесса термического разложения в кипящем слое: дис. канд. техн. наук / Д.В. Тунцев. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2011. – С. 189.
8. Tuntsev, D.V. A mathematical model of thermal decomposition of wood in conditions of fluidized bed / D.V. Tuntsev, R.G. Safin, Stefan Barcik, R.R. Safin, R.G. Hismatov // Acta facultatis xylologiae zvolen, 2016, 58(2), 141-148.
9. The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste / D.V. Tuntsev, R.G. Safin, R.G. Hismatov, R.A. Halitov, V.I. Petrov // 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems (MEACS) pp 1-4.
10. Макаров, А.А. Термическое разложение древесины в режиме быстрого абляционного пиролиза: дис. ... канд. тех. наук / А.А. Макаров. – Казань: Изд-во КНИТУ, – 2011. – С. 144.
11. Лабораторный стенд для исследования процесса контактного пиролиза древесных отходов лесной промышленности/ Д.В. Тунцев [и др.] // Воронежский научно-технический Вестник. – 2014. – № 4 (10). – С. 100 – 104.
12. Разработка комплексной технологии термохимической переработки древесных отходов [Текст] / Д.В. Тунцев [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. – 2014. - № 4. – С. 50 – 55.
13. Схема контактного пиролиза отходов лесозаготовки / Д.В. Тунцев [и др.] // Сборник научных трудов по материалам международной заочной научно-практической конференции. Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2014. – № 2-3 (7-3). – С. 146-149.
14. Тунцев, Д.В. Ресурсосберегающая технология утилизация отработанных деревянных шпал [Текст] / Д.В. Тунцев, М.Р. Хайруллина // Деревообрабатывающая промышленность. – М. -2015.- №3.- С. 47-49.
15. Тунцев, Д.В. Утилизация отработанных деревянных шпал [Текст] / Д.В. Тунцев [и др.] // Лесной вестник. - 2017. - №2. –С. 70-75.
16. Тунцев, Д.В. Переработка лигнина термическим способом [Текст] / Д.В. Тунцев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - №16. –С.147-150.
17. Тунцев, Д.В. Переработка лигнина термокондуктивным пиролизом [Текст] / Д.В. Тунцев, М.Р. Хайруллина, Э.К. Хайруллина // Деревообрабатывающая промышленность. – М. -2015.- №4.- С. 19-22.
18. Тунцев, Д.В. Исследование процессов термокондуктивного разложения отработанных

деревянных шпал [Текст] / Д.В. Тунцев, А.Р. Садртдинов, М.Р. Хайруллина, Э.К. Хайруллина, И.С. Романчева // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - №20. - С. 185-188.

19. Термообработка технического лигнина при кондуктивном подводе тепла / Д.В. Тунцев [и др.] // Международная научно-практическая конференция «Актуальные направления научных исследований 21 века: теория и практика»: сб. тез. докл. № 9-3 (20-3) - Воронеж, 2015. - С. 215-219.

20. Промышленная установка двухэтапной термической переработки отходов лесного комплекса / Д.В. Тунцев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2015. - № 15. Т18. - С.132-134.

21. Микова, Н.М. Изучение термического воздействия на превращения древесины и коры

осины [Текст] / Н.М. Микова, О.Ю. Фетисова, И.П. Иванов, Н.М. Павленко, Н.В. Чесноков //

Химия растительного сырья. 2017. №4. С. 53-64.

22. Тунцев, Д.В. Биопластики на основе лигнина / Д.В. Тунцев [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. - 2014. - №15. - С. 192-194.

23. Математическое описание процесса конденсации парогазовой смеси при термокондуктивном пиролизе древесины / Д.В. Тунцев [и др.] // Тезисы докладов IX Международной школы-конференции для студентов, аспирантов и молодых ученых «Фундаментальная математика и ее приложения в естествознании» сб. тез. докл. - Уфа, 2016. - С. 353-354.

© Сафин Р.Г. - д-р. техн. наук, профессор кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), safin@kstu.ru; Тунцев Д.В. - канд. техн. наук доцент кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», tunccev_d@mail.ru; Касимов А.М. - доцент кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», kasim.91@inbox.ru; Китаев С.В. - аспирант кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», kitaev-sv@gmt.com.ru; Шакиров А.Р. - студент кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», shakirov241@gmail.com.

УДК 691.175

СООТНОШЕНИЕ ВКЛАДОВ ЕДИНИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП И ХИМИЧЕСКИХ СТРУКТУРНЫХ ЗВЕНЬЕВ В АДДИТИВНЫЕ МОЛЬНЫЕ ФУНКЦИИ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ДЕРЕВООБРАБОТКИ

Б.М. Рыбин, И.А. Завражнова, Д.Б. Рыбин, А.А. Мартынов, М.Г. Реутова

Физико-механические свойства полимеров зависят от химического состава их структурных звеньев, которые представляют собой набор единичных функциональных групп. Активность каждой группы определяется величиной их вкладов в аддитивные мольные функции. Принцип аддитивности заключается в том, что значительное количество характеристик, рассчитанных на моль вещества, можно вычислить путем суммирования групповых вкладов химической структурной единицы полимера. В качестве исследуемых материалов использовались полимеры, на основе которых в технологии деревообработки приготавливаются клеевые композиции и лакокрасочные материалы для жидкой отделки. Для них были выделены 23 единичные функциональные группы, входящие в структурные звенья полимеров. Изучались следующие аддитивные мольные функции: мольный объем, рефракция, паракор, константа притяжения и поляризация. По каждой из них получены ранжировки влияния вкладов единичных функциональных групп на их значения. Составлена совокупная ранжировка единичных функциональных групп с учетом влияния их вкладов в изучаемые аддитивные мольные функции. Полученная последовательность ранжирования облегчает рассмотрение выбора их при структурировании звеньев полимеров с целью варьирования определенных физико-механических свойств синтезируемых веществ. Для облегчения выбора величины вкладов единичной функциональной группы для различных аддитивных мольных функций, предлагается использовать полученные корреляционные зависимости на основе одного аргумента

(относительная молекулярная масса) или двух аргументов (относительная молекулярная масса и мольный объем). Результаты могут быть рекомендованы для использования в фундаментальных исследованиях полимерных композиций.

Ключевые слова: единичные функциональные группы, аддитивные мольные функции, структурное звено полимера, групповой вклад.

Physical and mechanical properties of polymers depend on the chemical composition of their structural units, which are a set of single functional groups. The activity of each group is determined by the influence of their contributions to the additive molar functions. The principle of additivity is that a significant number of characteristics calculated on the mole of the substance can be calculated by summing the group contributions of the chemical structural unit of the polymer. Polymers on the basis of which adhesive compositions and paints for liquid finishing are prepared in the woodworking technology were used as the materials under study. 23 single functional groups included in the structural units of polymers were allocated for them. The following additive molar functions were studied: molar volume, refraction, parachor, attraction constant and polarizability. For each of them, rankings of the influence of contributions of single functional groups on their values are obtained. The cumulative ranking of single functional groups is made taking into account the influence of their contributions to the studied additive molar functions. The resulting ranking sequence facilitates consideration of their choice in the structuring of polymer units in order to vary certain physical and mechanical properties of the synthesized substances. To facilitate the choice of the value of the contributions of a single functional group for various additive molar functions, it is proposed to use the obtained correlation dependence on the basis of one argument (relative molecular weight) or two arguments (relative molecular weight and molar volume). The results can be recommended for use in basic research of polymer compositions.

Keywords: isolated functional groups of additive molar functions, a structural unit of the polymer, and group contribution.

Введение

При синтезе полимеров технологи пытаются спрогнозировать определенные параметры технологических процессов, которые приведут к изменению физико-химических свойств получаемых веществ. При этом они должны пользоваться осмысленным знанием тесной взаимосвязи, как единичных функциональных групп, так и химических структурных звеньев, влияющих на вклады в аддитивные мольные функции полимеров, а в результате и на физико-химические свойства получаемых продуктов на их основе.

Известно [1], что вклады в различные аддитивные мольные функции зависят от молекулярных масс единичных функциональных групп, входящих в химические структурные звенья полимеров. Такая взаимосвязь не противоречит химической природе элементов. Составленные диаграммы [1] дают представление о влиянии вклада единичной функциональной группы на удельную величину объема, показателя преломления, паракора, константы притяжения и т.д. Мерой такого воздействия на диаграммах являются проведенные разделительные линии, проходящие, как правило, через начало координат и координаты как отдельной группы или координаты объединенных единичных групп. Такие разделительные линии на

диаграммах позволяют определить влияние вклада различной единичной функциональной группы в аддитивную мольную функцию, что существенно облегчает проведение анализа их влияния на свойства получаемых веществ. Существенный недостаток такой методики заключается в том, что трудно выявить их взаимное влияние на ту или иную аддитивную мольную функцию.

Так практически вертикальная разделительная линия, характеризующаяся большим значением величины тангенса угла наклона, указывает на существенное влияние вкладов этих групп, тогда как разделительная линия с малым углом наклона будет характеризоваться меньшим влиянием вкладов на аддитивные мольные функции. Если в структурном звене полимера имеется несколько разнохарактерных единичных функциональных групп, то становится трудным прогнозировать конечный результат совокупного их влияния.

Разработанная методика, рассматривает влияние относительной молекулярной массы единичной функциональной группы структурного звена полимера на их вклады в аддитивные мольные функции. В практике изучения влияния групповых вкладов привлекается также мольный объем как еще одна из характеристик. Она отражает структуру полимера при различной конфигурации

полимерных цепей. Рассмотрение влияния малого объема на вклад единичной функциональной группы структурного звена полимера также позволяет выделить существенные и несущественные группы по их влиянию. Затруднительным является определение совокупного результата влияния при использовании в структурном звене полимера разноактивных единичных функциональных групп.

Целью данной работы явилось рассмотрение влияния вкладов единичных функциональных групп, структурных звеньев полимеров, на их физико-механические свойства, используя как отдельный, так и совокупный параметр влияния на аддитивные мольные функции.

Материалы и методы

В качестве исследуемых материалов использовались полимеры, на основе которых в технологии деревообработки приготавливают клеевые композиции для склеивания и облицовывания или лакокрасочные материалы для жидкой отделки. Выбраны следующие полимерные композиции: полистирол, полиметилметакрилат, поливинилацетат, поливинилхлорид, карбамидоформальдегид, меламиноформальдегид, фенолоформальдегид, нитроцеллюлоза, полиуретан, полиалкиленгликольмалеинат. Физико-механические свойства высокомолекулярных соединений на основе перечисленных полимерных композиций были исследованы в статье [2].

При изучении физико-механических свойств полимерных композиций лежит принцип аддитивности, заключающийся в том, что большое количество характеристик, рассчитанных на моль вещества, можно вычислить путем суммирования групповых вкладов химической структурной единицы полимера. В состав такой единицы полимера входят единичные функциональные группы. Для определения физических показателей необходимо по таблицам [1] определить вклад различных функциональных групп. Затем вычислить их суммарный вклад для каждого физического показателя и по известным формулам рассчитать их значения. Для изучаемых полимеров были выделены только те единичные функциональные группы, наличие которых имеется в различных структурных звеньях полимерных композиций для деревообработки. Таких групп оказалось 23.

Для них в таблице 1 приведены сравнительные характеристики вкладов в различные аддитивные мольные функции: относительная молекулярная масса, объем, рефракция, паракор, константа притяжения и поляризация. Чем больше величина вклада, тем больше значение относительного показателя. За 100 % в каждой мольной функции был выбран наибольший вклад определенной единичной функциональной группы. Как видно из данных таблицы 1 такими группами, обладающими наибольшим вносимым вкладом в аддитивные мольные функции, является группа ароматических углеводов. Чем ниже относительный показатель сравнения, тем меньший вклад вносит единичная функциональная группа в аддитивную мольную функцию.

По некоторым единичным функциональным группам относительные показатели отмечены звездочками.

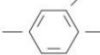
Для них в таблице [1] отсутствуют данные по вкладам. Значения вкладов для этих групп были определены следующим образом.

Представленная единичная функциональная группа раскладывается на составляющие, по которым известен привносимый вклад в аддитивную мольную функцию. Затем для этой единичной функциональной группы вклад суммируется из вкладов составляющих групп.

Кроме относительных показателей сравнения для 23 единичных функциональных групп проведено ранжирование по вкладам в аддитивные мольные функции. Чем выше ранг вклада единичной функциональной группы, тем меньше ее влияние на аддитивную мольную функцию. Как было отмечено – вклады в различные аддитивные мольные функции зависят от относительной молекулярной массы единичных функциональных групп. Поэтому в данной работе проведено сравнение полученных ранжировок по мольным функциям объема, рефракции, паракора, константы притяжения и поляризации с ранжировкой по относительной молекулярной массе.

Кроме того был получен совокупный ряд единичных функциональных групп по всем исследуемым аддитивным мольным функциям. То есть, получена последовательность расположения единичных функциональных групп, указывающая на совокупное влияние их вкладов в различные аддитивные мольные функции.

Таблица 1 – Сравнение вкладов единичных функциональных групп в различные аддитивные мольные функции

Функциональная группа		Относительный показатель сравнения вкладов функциональных групп в аддитивные мольные функции, %						Ранжирование функциональных групп по вкладам в аддитивные мольные функции					
№ п/п	Вид	Относительная молекулярная масса	Объем	Рефракция	Парахор	Константа притяжения	Поляризация	Относительная молекулярная масса	Объем	Рефракция	Парахор	Константа притяжения	Поляризация
1	$-\text{CH}_2-$	18,19	21,86	18,22	20,52	18,09	14,84	20	15	16	16	18	22
2	$-\text{HC}=\text{CH}-$	33,77	34,38	34,80	35,26	30,20	29,22	13	7	5	8	16	15
3	$-\text{CH}-$	16,88	12,99	14,19	11,52	13,60	16,39	22	21	18	20	20	20
4	$-\text{C}-$	15,77	6,32	10,11	2,52	12,65	18,97	23	23	21	23	23	17
5		100	100	100	100	100	88,85	1	1	1	1	1	3
6		97,38	81,84	95,64	82,0	78,91	96,25	2	2	2	2	4	2
7		96,08	77,44	93,29	73,0	65,30	100	3	3	3	3	6	1
8	$-\text{C}=\text{C}-$	31,15	18,70	26,69	17,26	5,17	33,36	15	16	10	18	22	11
9	$-\text{HC}=\text{C}-$	32,46	27,51	30,77	26,26	17,68	31,29	14	12	7	14	19	12
10	$-\text{CH}_3$	19,49	32,87	22,10	29,52	29,11	12,70	18	9	15	12	17	23
11	$-\text{O}-$	20,75	13,75	6,23	10,52	9,52	16,25	17	19	23	21	21	21
12	$-\text{C}(=\text{O})-$	36,32	18,43	17,75	25,26	37,41	30,14	12	17	17	15	14	13
13	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$	57,08	31,63	24,34	34,10	42,17	46,18	8	11	12	10	10	9
14	$-\text{OH}$	22,06	13,34	9,60	19,52	30,72	17,23	16	20	22	17	15	19
15	$-\text{C}(=\text{O})\text{OH}$	58,39	* 31,77	28,26	43,10	43,33	46,23	7	10	9	5	9	8
16	$-\text{C}(=\text{O})\text{H}$	37,63	* 27,23	22,85	34,21	* 41,90	29,27	11	13	14	9	11	14
17	$-\text{C}(\text{H})\text{OH}$	38,94	26,34	23,79	31,05	66,43	34,10	10	14	13	11	5	10
18	$>\text{N}-$	18,17	* 7,01	11,01	6,57	40,81	19,17	21	22	20	22	12	16
19	$-\text{NH}-$	19,48	* 15,81	14,07	15,57	45,30	17,48	19	18	19	19	8	18
20	$-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$	76,56	* 48,00	* 34,57	49,47	98,63	* 66,43	4	4	6	4	2	4
21	$-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$	55,81	34,25	28,34	41,05	81,63	50,17	9	8	8	6	3	6
22	$-\text{NO}_2$	59,67	* 34,52	26,10	* 27,63	59,86	47,48	6	6	11	13	7	7
23	$-\text{CH}(\text{Cl})-$	62,87	40,37	37,78	40,10	40,54	53,09	5	5	4	7	13	5

В данной работе использовалась методика получения линейных корреляционных уравнений с двумя неизвестными, а также методика множественной корреляции с тремя неизвестными признаками. В качестве этих признаков использовались вклады в различные аддитивные мольные функции, как единичных функциональных групп, так и структурных звеньев полимеров. В качестве аргументов использовались значения их относительной молекулярной массы и мольного объема.

Результаты и обсуждения

В таблице 1 приведены результаты ранжирования единичных функциональных групп по вкладам, вносимых ими в различные аддитивные мольные функции. Сравним объективность полученных ранжировок мольного объема, рефракции, парахора, константы притяжения и поляризации с рядом полученным по относительной молекулярной массе. Взятие за основу этого ряда было определено известной концепцией зависимости любого свойства химического вещества от молекулярной массы [3]. Сравнение ранжировок проводилось с использованием коэффициента ранговой корреляции (ρ) по Спирмену, который можно определить по следующей формуле [4]

$$\rho = 1 - \frac{6S(d^2)}{n(n^2 - 1)}, \quad (1)$$

где n – число ранжируемых объектов (функциональных групп);

$$S(d^2) = \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2, \quad (2)$$

где x_i – ранг i -ой единичной функциональной группы по признаку молекулярной массы; y_i – ранг i -ой единичной функциональной группы по признаку аддитивной мольной функции.

Для оценки значимости найденных значений (ρ) вычислим величину ($t_{расч}$) по следующей формуле [5]

$$t_{расч} = |\rho| \sqrt{\frac{n-2}{1-\rho^2}}. \quad (3)$$

Ее сравнивают с табличным значением t -критерия Стьюдента, найденным при выбранном уровне значимости q и числе степеней свободы $f=n-2$ [6]. Если $t_{расч} > t_{табл}$ принимается гипотеза о наличии ранговой корреляционной связи между изучаемыми признаками.

Результаты вычислений по предложенной методике приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Значение показателей сравнения ранжировок единичных функциональных групп по вкладам в их аддитивные мольные функции

Показатели	Значения показателей сравнения ранжировки единичных функциональных групп по относительной молекулярной массе с ранжировками по аддитивным мольным функциям				
	Объем	Рефракция	Парахор	Константа притяжения	Поляризация
$S(d^2)$	238	350	192	466	170
ρ	0,882	0,827	0,905	0,769	0,916
$t_{расч}$	8,55	6,74	9,77	5,51	10,49
$t_{табл}[6]$ при $q=0,05$ и $f=21$	2,08	2,08	2,08	2,08	2,08

На основе приведенных данных в таблице 2 можно сделать вывод об объективности ранжировок единичных функциональных групп для различных аддитивных мольных функций. Усложним задачу и попробуем разработать совокупную ранжировку из представленных единичных функциональных групп с учетом их вкладов в любую изучаемую аддитивную мольную функцию. Такая постановка задачи была определена с учетом того, что влияние вклада каждой единичной функциональной

группы является разным по величине и характеру воздействия. Примером этого являются данные приведенные в таблице 3. В ней сравниваются попарно близкие по химической структуре единичные функциональные группы, отличающиеся возрастающим наличием водорода. Такими группами были выбраны алифатические углеводороды, этиленовая и ароматическая группа. Как видно значения вкладов в аддитивные мольные функции различаются для

различных попарно-сравниваемых функциональных групп. Наблюдаемое изменение относительной молекулярной массы по всем сравниваемым группам незначительно, т.к. увеличивается содержание водорода. Вклад в аддитивные мольные функции, сравниваемых единичных функциональных групп алифатических углеводородов и этиленовой группы, увеличивается с увеличением относительной молекулярной массы, но

непропорционально, а с некоторой тенденцией уменьшения по группам сравнения. Для ароматических углеводородных групп эта тенденция прямопропорциональна. Влияние на мольную функцию поляризации для всех групп сравнения носит обратнопропорциональный характер, т.е. чем больше относительная молекулярная масса единичной функциональной группы, тем больше снижение вклада в поляризацию.

Таблица 3 – Сравнение значений вкладов единичных функциональных групп в аддитивные мольные функции

Сравниваемые единичные функциональные группы		Попарное сравнение значений вкладов единичных функциональных групп в аддитивные мольные функции, %					
		Относительная молекулярная масса	Объем	Рефракция	Парахор	Константа притяжения	Поляризация
		+8,40	+105,43	+40,30	+356,25	+207,52	-12,26
		+7,75	+67,72	+28,45	+78,08	+33,00	-13,80
		+7,12	+50,78	+21,29	+43,84	+60,90	-16,87
		+4,20	+33,33	+15,27	+52,13	+242,10	+837,9
		+4,03	+25,00	+13,12	+34,26	+70,76	-970,90
		+1,34	+5,68	+2,52	+12,32	+20,83	-3,88
		+2,02	+22,18	+4,54	+21,95	+26,72	-8,33

Примечание: + увеличение показателя
- уменьшение показателя

Как видно из данных таблицы 1 почти каждая единичная функциональная группа имеет свой определенный ранг, который указывает на влияние ее вклада в определенную аддитивную мольную функцию. Попробуем составить совокупную ранжировку единичных функциональных групп с учетом коэффициента конкордации. Коэффициент конкордации позволяет оценить степень согласованности совокупной ранжировки единичных функциональных групп с отдельными ранжировками по каждой аддитивной мольной функции.

Коэффициент конкордации (w) вычисляется по формуле [4]

$$W = \frac{12S}{m^2(n^3 - n)}, \quad (4)$$

$$\text{где } S = \sum_{i=1}^n \left[\sum_{j=1}^m a_{ij} - \frac{1}{2} m(n+1) \right]^2, \quad (5)$$

где m – число аддитивных мольных функций (6); n – число единичных функциональных групп (23); a_{ij} – ранг, присвоенный по аддитивной мольной функции (j) для единичной функциональной группы (i).

Для оценки значимости коэффициента конкордации используется распределение χ^2 (при $n > 7$). Вычисляется $\chi^2_{расч} = m(n-1) \cdot w$, которое сравнивается с величиной $\chi^2_{табл}$, найденной при уровне значимости $f=n-1$. При $\chi^2_{расч} > \chi^2_{табл}$ фиксируется согласие полученных оценок при данном уровне значимости.

Результаты вычислений по представленной методике, проведенные по данным ранжировок таблицы 1 показали: $S=30592$, коэффициент

конкордации $w=0,889$; $X^2_{расч} = 110,74$; $X^2_{табл} = 33,9$ по таблицам [6].

На основании согласия полученных оценок можно составить следующую последовательность расположения единичных функциональных групп по мере уменьшения влияния их вклада в аддитивные мольные функции. Число, под которым определена единичная функциональная группа, соответствует порядковому номеру ее в таблице 1. Данная последовательность выглядит следующим образом:

5-6-7-20-23-21-15-22-13-17-2-16-9-12-8-10-19-1-14-18-3-11-4. (6)

Последовательность расположения единичных функциональных групп дает наглядное представление о влиянии их вкладов в аддитивные мольные функции. Наиболее активной является группа ароматических углеводов (5,6,7) и менее активной кислород (11) и углерод (4). Полученная последовательность расположения функциональных групп облегчает рассмотрение возможности их выбора, при структурировании звеньев синтезируемых полимеров, для увеличения (уменьшения) влияния их вкладов в аддитивные мольные функции, а вместе с этим на изменение физико-механических свойств получаемых химических веществ.

Продолжением изучения взаимосвязи аддитивных мольных функций является получение линейных уравнений зависимостей

мольного объема, рефракции, паракора, константы притяжения и поляризации от относительной молекулярной массы единичной функциональной группы по методике, изложенной в [7]. Статистические показатели аддитивных мольных функций на основе вкладов 23 единичных функциональных групп приведены в таблице 4. Как видно вариация показателей по каждой аддитивной мольной функции значительна. Так минимальное значение 61,48 % соответствует изменчивости относительной молекулярной массы и максимальное значение 84,81 % рефракции. Такой разброс значений характеризуется индивидуальным вкладом каждой единичной функциональной группы в аддитивную мольную функцию. Причем с ростом относительной молекулярной массы увеличивается практически по каждой единичной функциональной группе ее вклад в аддитивную мольную функцию. Это подтверждается графиками рисунка 1 зависимостей вкладов мольного объема, рефракции, паракора, константы притяжения и поляризации от относительной молекулярной массы единичной функциональной группы. Точки на графиках определяют координаты каждой единичной функциональной группы из 23, а цифры соответствуют ее порядковому номеру по таблице 1. Все корреляционные линейные уравнения имеют высокое значение коэффициента корреляции (r). Характер поведения зависимых величин подтверждает ранее сделанные выводы.

Таблица 4 – Статистические показатели аддитивных мольных функций на основе вкладов единичных функциональных групп

Статистические показатели	Аддитивные мольные функции на основе вкладов единичных функциональных групп					
	Относительная молекулярная масса	Объем	Рефракция	Парахор	Константа притяжения	Поляризация
Среднее арифметическое значение	34,09 г/моль	23,90 см ³ /моль	8,10 см ³ /моль	64,11 $(\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2})^{\frac{1}{4}} \cdot (\text{см}^3 / \text{моль})$	314,37 $\frac{(\text{кол} \cdot \text{см}^3)^{\frac{1}{2}}}{\text{моль}}$	55,34 г/моль
Среднее квадратическое отклонение	20,96 г/моль	17,41 см ³ /моль	6,87 см ³ /моль	45,47 $(\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2})^{\frac{1}{4}} \cdot (\text{см}^3 / \text{моль})$	214,78 $\frac{(\text{кол} \cdot \text{см}^3)^{\frac{1}{2}}}{\text{моль}}$	36,43 г/моль
Коэффициент вариации, %	61,48	72,84	84,81	70,92	68,32	65,82
Показатель точности среднего значения, %	12,83	15,20	17,10	14,80	20,87	13,74

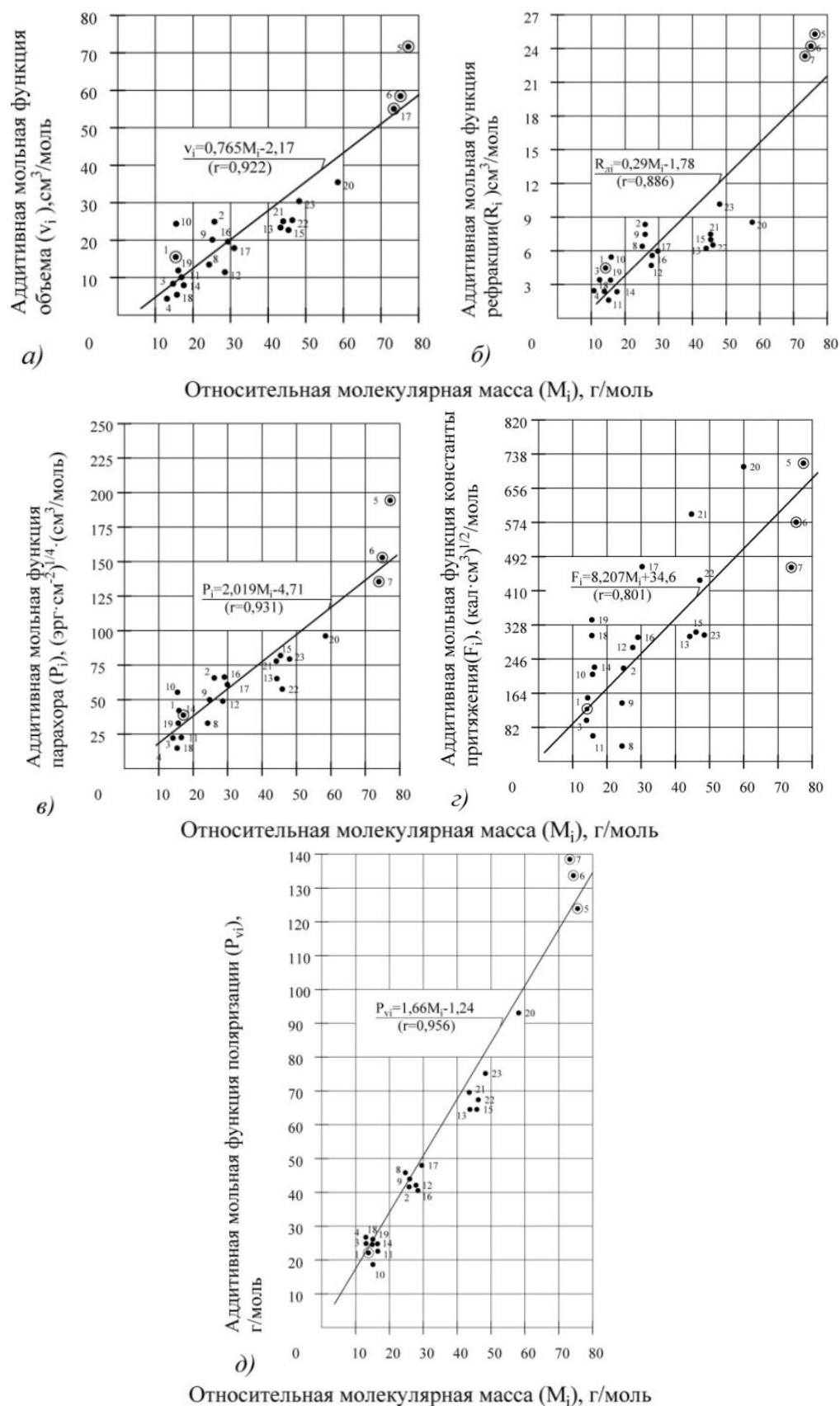


Рис. 1. Зависимости аддитивных молярных функций соответственно а) объема, б) рефракции, в) паракора, г) константы притяжения и д) поляризации от относительной молекулярной массы единичной функциональной группы. Цифры соответствуют порядковому номеру функциональной группы согласно таблице 1.

Еще одним подтверждающим влияние вкладов единичных функциональных групп на аддитивные мольные функции является демонстрация статистических показателей таблицы 5 и графиков рисунка 2 зависимостей мольных функций объема, рефракции, парахора, константы притяжения и поляризации от относительной молекулярной массы структурного звена полимеров. Для изучения этого влияния были использованы результаты, представленные в статье [2] для 10 полимерных композиций. Вариация значений показателей аддитивных мольных функций также значительна и составляет в среднем 73 %. Это объясняется тем, что любое структурное звено полимера может быть представлено состоящим из отдельных единичных функциональных групп. Было доказано, что их показатели вкладов имеют значительную вариацию значений. Отсюда суммарный вклад структурных звеньев подтверждает это влияние.

Еще одним подтверждением влияния вкладов единичных функциональных групп в аддитивные мольные функции является установление множественной корреляции рефракции, парахора, константы притяжения и поляризации от относительной молекулярной массы и мольного объема. Ограничиваясь линейной корреляционной связью, методика получения которой приведена в [8,9,10], между величиной (z) и аргументами (x) и (y), требуемая зависимость имеет следующий вид:

$$z - \bar{z} \approx A(x - \bar{x}) + B(y - \bar{y}), \quad (7)$$

где z – изучаемая аддитивная мольная функция; x и y – соответственно относительная молекулярная масса и мольный объем; $\bar{z}, \bar{x}$ и $\bar{y}$ – средние значения соответственно изучаемой мольной функции, молекулярной массы и мольного объема.

Коэффициенты этого уравнения (A) и (B) выражают коэффициенты регрессии, которые определяются по формулам:

$$A = \frac{r_{xz} - r_{xy} \cdot r_{yz}}{1 - r_{xy}^2} \cdot \frac{\sigma_z}{\sigma_x}, \quad (8)$$

$$B = \frac{r_{yz} - r_{xy} \cdot r_{xz}}{1 - r_{xy}^2} \cdot \frac{\sigma_z}{\sigma_y}, \quad (9)$$

где r_{xy}, r_{xz} и r_{yz} – коэффициенты корреляции соответственно между (x) и (y), (x) и (z) и (y) и (z); σ_z, σ_x и σ_y – средние квадратические отклонения соответственно по величинам (z) и каждого аргумента (x и y).

Коэффициент корреляции (R) определяющий тесноту корреляционной связи между тремя величинами (x) (y) (z) определяется по следующей зависимости:

$$R = \sqrt{\frac{r_{xz}^2 - 2r_{xy} \cdot r_{xz} \cdot r_{yz} + r_{yz}^2}{1 - r_{xy}^2}}. \quad (10)$$

Для аддитивных мольных функций рефракции (R_{li}), парахора (P_i), константы притяжения (F_i) и поляризации (P_{vi}) определены уравнения взаимосвязи по вкладам от относительной молекулярной массы (M_i) и мольного объема (V_i) единичной функциональной группы следующего вида:

$$R_{li} = 0,01M_i + 0,397V_i - 1,728, \quad (11)$$

$$P_i = 0,375M_i + 2,159V_i - 0,273, \quad (12)$$

$$F_i = 8,607M_i - 0,410V_i + 30,757, \quad (13)$$

$$P_{vi} = 1,297M_i + 0,488V_i - 0,537. \quad (14)$$

Вычисленные коэффициенты корреляции для перечисленных уравнений имеют положительное высокое значение. Наибольшее для уравнения по аддитивной мольной функции парахора 0,983 и наименьшее 0,8 для константы притяжения. Такие значения коэффициентов корреляции указывают на тесную взаимосвязь изучаемых величин.

Как видно из представленных уравнений относительная молекулярная масса и мольный объем оказывают прямопропорциональное воздействие на аддитивные мольные функции рефракции, парахора и поляризации. На константу притяжения относительная молекулярная масса оказывает прямопропорциональное воздействие, а мольный объем обратнопропорциональное воздействие. Это подтверждает ранее высказанное предположение о том, что мольный объем как изучаемая характеристика отражает его влияние на структурирование конфигурации цепей полимера.

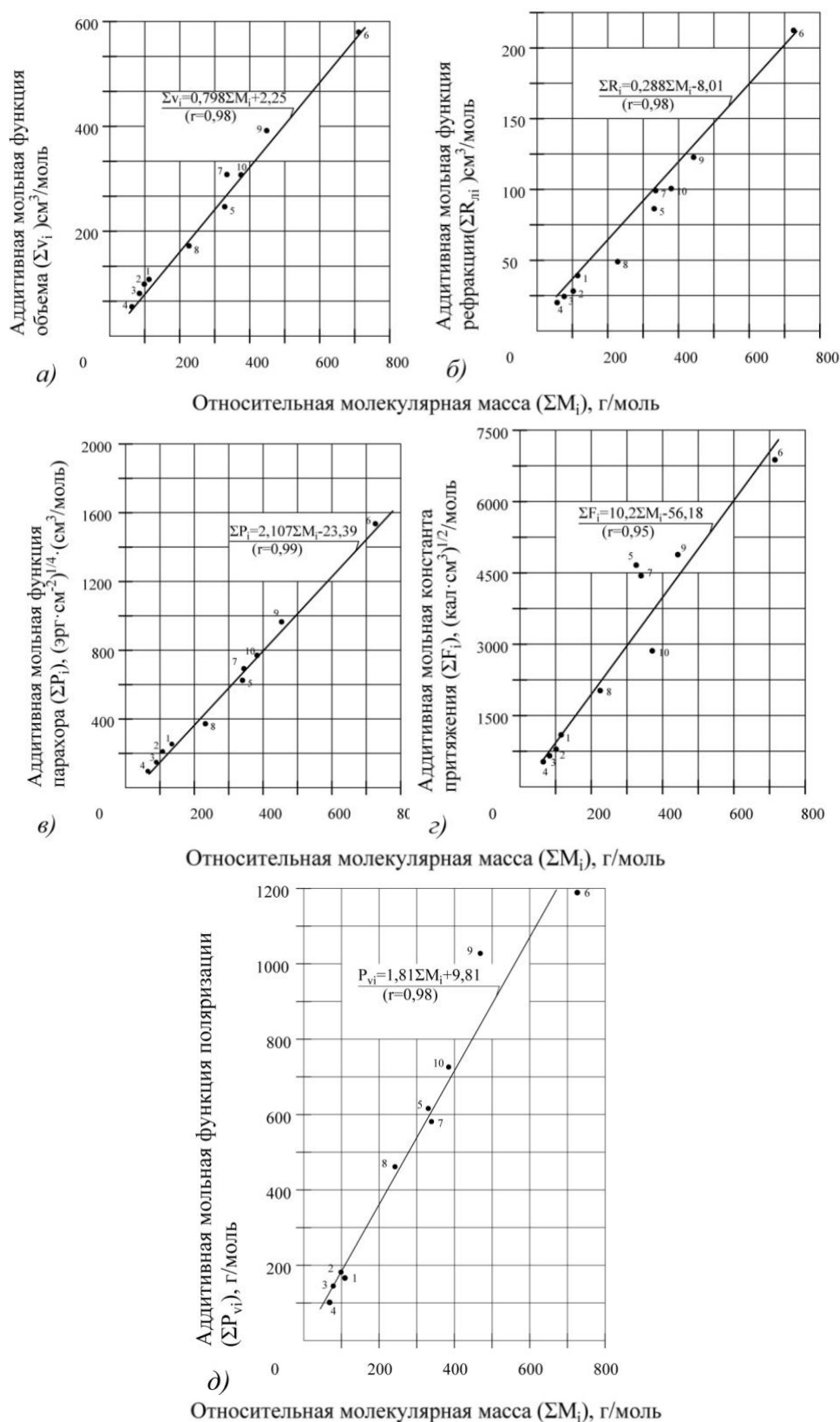


Рис. 2. Зависимости аддитивных молярных функций соответственно а) объема, б) рефракции, в) парахора, г) константы притяжения и д) поляризации от относительной молекулярной массы структурного звена полимера.

1 – полистирол; 2 – полиметилметакрилат; 3 – поливинилацетат; 4 – поливинилхлорид; 5 – карбамидоформальдегид; 6 – фенолоформальдегид; 7 – меламиноформальдегид; 8 – нитроцеллюлоза; 9 – полиуретан; 10 – полиалкиленгликольmaleинат

Таблица 5 – Статистические показатели аддитивных мольных функций на основе суммарного вклада функциональных групп в химические структурные звенья полимеров

Статистические показатели	Аддитивные мольные функции на основе суммарного вклада функциональных групп в химические структурные звенья полимеров					
	Относительная молекулярная масса	Объем	Рефракция	Парахор	Константа притяжения	Поляризация
Среднее арифметическое значение	281,9 г/моль	227,33 см ³ /моль	73,17 см ³ /моль	$570,57$ $(\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2})^{\frac{1}{4}} \cdot (\text{см}^3 / \text{моль})$	$2819,2$ $\frac{(\text{кол} \cdot \text{см}^3)^{\frac{1}{2}}}{\text{моль}}$	520,53 г/моль
Среднее квадратическое отклонение	207,58 г/моль	167,59 см ³ /моль	60,73 см ³ /моль	$441,95$ $(\text{эрг} \cdot \text{см}^{-2})^{\frac{1}{4}} \cdot (\text{см}^3 / \text{моль})$	$2226,47$ $\frac{(\text{кол} \cdot \text{см}^3)^{\frac{1}{2}}}{\text{моль}}$	383,75 г/моль
Коэффициент вариации, %	73,63	73,72	82,99	77,45	78,97	73,72
Показатель точности среднего значения, %	23,30	23,32	26,26	24,51	24,99	23,33

Выводы

Проведенное исследование дает основание о согласованности полученных результатов при использовании различных методик обработки исходных данных. По каждой аддитивной мольной функции приведена последовательность расположения единичных функциональных групп в зависимости от влияния их вклада. Ранжировки по мольному объему, рефракции, парахору, константы притяжения и поляризации согласуются с ранжировкой единичных функциональных групп по относительной молекулярной массе. Составлена совокупная ранжировка единичных функциональных групп с учетом влияния их вкладов в изучаемые аддитивные мольные функции. Полученная последовательность расположения облегчает рассмотрение выбора их при структурировании звеньев полимеров с целью варьирования определенных физико-механических свойств синтезируемых химических веществ. Для облегчения выбора величины вкладов единичной функциональной группы для различных аддитивных мольных функций, предлагается использовать расчетные формулы на основе одного аргумента (относительная молекулярная масса) или двух аргументов (относительная молекулярная масса и мольный объем).

Результаты могут быть рекомендованы для использования в фундаментальных исследованиях полимерных композиций.

Литература

1. Ван Кревелен Д.В. Свойства и химическое строение полимеров / пер. с англ. Ф.Ф. Ходжевановой; под ред. А.Я. Малкина. М.: Химия, 1976. 416 с.
2. Рыбин Б.М., Завражнова И.А., Рыбин Д.Б. Определение физических показателей полимеров для деревообработки по аддитивным функциям групповых вкладов химических структурных звеньев // Лесной вестник / Forestry Bulletin, 2018. Т.22. №2. с. 68-75.
3. Зенгуил Э. Физика поверхности / пер. с англ. С.А. Венкстерна, П.К. Кашкарова, Г.С. Плотникова; под ред. В.Ф. Киселева. М.: Мир. 1990. 536 с.
4. Пижурич А.А. Современные методы исследований технологических процессов в деревообработке. М.: Лесная промышленность, 1972. 248 с.
5. Пижурич А.А., Розенблит М.С. Исследование процессов деревообработки. М.: Лесная промышленность, 1984. 232 с.
6. Бронштейн И.Н., Семендяев К.А. Справочник по математике для инженеров и учащихся вузов. Изд. 13-е, перераб. М.: Наука, гл. ред. физ.-мат. лит., 1986. 544 с.
7. Леонтьев Н.Л. Техника статистических вычислений / изд. второе, пер. и доп. М.: Лесная промышленность, 1966. 250 с.
8. Маркович Э.С. Курс высшей математики с элементами теории вероятностей и математической статистики. Изд. 2-е, перераб. и доп./ Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1972. 480 с.

9. Гмурман В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. Изд. 5-е, перераб. и доп./ Учебное пособие для вузов. М.: Высшая школа, 1977. 479 с.

10. Гмурман В.Е. Руководство к решению задач по теории вероятностей и математической статистике. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 1979. 400 с.

© **Рыбин Б.М.** – д-р техн. наук, профессор кафедры древесиноведения и технологии деревообработки ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), rybin@mgul.ac.ru; **Завражнова И.А.** – доцент кафедры древесиноведения и технологии деревообработки МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), zavrazhnova@mgul.ac.ru; **Рыбин Д.Б.** – технолог ООО «Тимберланд», wood@yandex.ru; **Мартынов А.А.** – магистрант кафедры древесиноведения и технологии деревообработки МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), mr.oxotnik1988@mail.ru; **Реутова М.Г.** – студент кафедры древесиноведения и технологии деревообработки МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), m.rentowa@2018yandex.ru

УДК 57.083.1

ОБЗОР СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ И РАЗЛОЖЕНИЯ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.А. Забокрицкий, Д.Ю. Савиных

В статье рассматривается важная экологическая проблема обезвреживания промышленных отходов, содержащих нитроцеллюлозу. Проведен анализ различных современных методов утилизации нитроцеллюлозы, описаны их достоинства и недостатки. Обоснованы предложения и показаны перспективы использования биологического метода нейтрализации и разложения нитроцеллюлозы.

Ключевые слова: экологическая безопасность, промышленные отходы, нитроцеллюлоза, способы утилизации, микроорганизмы-биодеструкторы, биологические препараты экологического назначения, биологические методы нейтрализации и разложения.

The article deals with an important environmental problem of neutralization of industrial waste containing nitrocellulose. The analysis of various modern methods of nitrocellulose utilization is carried out, their advantages and disadvantages are described. The proposals are substantiated and the prospects of using the biological method of neutralization and decomposition of nitrocellulose are shown.

Keywords: ecological safety, industrial waste, nitrocellulose, methods of utilization, microorganisms-biodestructors, biological drugs of ecological purpose, biological methods of neutralization and decomposition.

Введение

К началу XXI века человеческая деятельность создала предпосылки для нынешних глобальных загрязнений в традиционных отраслях промышленности. Среди большинства действующих производств нет ни одного, которое не сопровождалось бы образованием различных видов техногенных отходов, оказывающих мощное неблагоприятное воздействие на окружающую среду, включая микроорганизмы, растения, животных и человека [6].

Обеспечение экологической безопасности становится одним из важных компонентов национальной безопасности, оказывая все большее влияние на благополучие и здоровье

населения. Обстановка в Российской Федерации, связанная с загрязнением среды обитания опасными химическими веществами, продолжает оставаться напряженной, уровни загрязнения окружающей природной среды многими вредными веществами существенно превышают их предельно-допустимые концентрации [10, 35].

Наиболее значительные источники выбросов токсических веществ различных классов опасности характерны для предприятий химических и нефтеперерабатывающих производств, металлургии, энергетики, целлюлозно-бумажной промышленности и др. [10]. В то же время, вопросы обращения с промышленными отходами, в частности,

нитроцеллюлозы (НЦ), до настоящего времени во многом остаются нерешенными.

Обзор исследований в области нейтрализации и разложения нитроцеллюлозы

Известно, что нитроцеллюлоза производится в больших количествах во многих странах мира и находит широкое применение, в первую очередь, для получения порохов, взрывчатых веществ, фото- и киноплёнки, целлулоида, фильтрующих материалов, лаков, красок, искусственных кож и т.д. [9, 17, 28].

Промышленные отходы нитроцеллюлозы и продуктов ее переработки по существующей классификации относятся к виду опасных отходов (код H1), то есть взрывчатым веществам [5].

В настоящее время известны следующие методы утилизации технологических отходов промышленного производства нитроцеллюлозы: химический (щелочной гидролиз), физико-химическая обработка, ведущая к образованию малоопасных соединений, которые затем удаляются путем использования мембранной фильтрации или коагулянтами. Предлагаются также такие традиционные методы как компостирование, сжигание, захоронение, впрыскивание на большую глубину в скважины, соляные купола, естественные резервуары и т.д., хранение в специальных отсеках, гарантирующих изоляцию отходов НЦ от окружающей среды и т.д. Описаны методы химической модификации НЦ спиртами, эпоксидной смолой, капролактамом и т.п. [8, 9, 14, 16, 19, 22, 24, 30, 45].

Вышеперечисленные методы обладают рядом общих существенных недостатков: они экологически небезопасны, недостаточно эффективны и требуют значительных финансовых затрат.

В практической деятельности до настоящего времени для глубокой деполимеризации цепи макромолекулы НЦ чаще всего применяют горячие растворы щелочей в присутствии гидразина. В качестве примера приводим «Способ уничтожения нитроцеллюлозных порохов» (Патент на изобретение № 2188385 от 3 мая 2000 г., Заявитель – Пензенский артиллерийский инженерный институт). Авторы указывают, что данный способ позволяет обеспечить возможность уничтожения нитроцеллюлозных

порохов как пироксилиновых, так и баллистных. Для достижения поставленной цели производят растворение порохов спирто-ацетоновой смесью с последующим воздействием гидроокиси калия с концентрацией 20-30 мас.% при отношении массы пороха к массе раствора 1:(10-20). Для сокращения времени уничтожения порохов реакционную смесь разогревают до температуры 90-100°C [22].

В научной литературе приводятся данные и о других способах химической модификации нитроцеллюлозы: каталитическое разложение ангидридами карбоновых кислот в присутствии хлорной кислоты, воздействие хлорангидридов уксусной, трихлоруксусной и бензойной кислот в присутствии катализатора $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, обработка галоидными ацилами в растворе двуокиси серы и хлорангидридом масляной кислоты в среде пиридина и т.д. [3, 9, 14, 15, 18, 19, 20, 22, 24, 30, 45].

Анализ тенденций развития исследований по поиску наиболее адекватных способов обезвреживания опасных техногенных отходов и ремедиации природной среды показывает, что в настоящее время серьезное внимание уделяется более эффективным, экономичным и экологически безопасным биотехнологическим методам, основанным на естественной способности природных микроорганизмов разрушать различные органические соединения до практически безвредных веществ [1, 38].

Анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы показывает, что до настоящего времени не разработано и не предлагается приемлемой и эффективной технологии для практического осуществления такой актуальной и сложной экологической задачи, как биодеструкция и нейтрализация отходов нитроцеллюлозы.

Известно, что в естественных условиях нитроцеллюлоза и ее соединения (коллоксилин, пироксилин и др.) практически не разрушаются, что приводит к серьезной нагрузке на конкретные экосистемы. Одним из способов их биологической очистки является биологическая денитрификация с использованием различных аэробных и анаэробных бактерий [1, 2, 4, 7, 11, 17, 21, 26, 27, 29, 32, 34, 36, 41, 42, 44].

В лабораторных условиях исследовали виды и сообщества таких микроорганизмов, как: *Bifidobacterium animalis*, *Lactobacillus casei*, *Streptococcus lactis*, *Rhodopseudomonas palustris*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Saccharomyces*

cerevisiae, *Candida utilis*, *Streptomyces albus*, *Streptomyces griseus*, *Aspergillus oryzae*, *Mucor hiemalis* [12, 13, 21, 32, 33, 36, 37].

Для биологического гидролиза нитроэфирных связей НЦ рекомендуются активные продуценты экзогидролаз: *Pseudomonas fluorescens*, *Escherichia coli*, *Bacillus circulans*, *Rhodococcus rubropertinctus*, *Rhodotorula mucilaginosa*. Описан метод частичной денитрификации НЦ штаммом бактерий *Aspergillus fumigatus* [7, 12, 13, 21].

Для нейтрализации и трансформации нитросоединений предлагается использовать сульфатредуцирующие (анаэробные) виды бактерий, способных синтезировать такие ферменты как нитрат- и нитритредуктазы. В частности, показано, что некоторые штаммы вида *Desulfovibrio desulficans* снижали в лабораторных условиях концентрацию НЦ за 14 дней на 10 %, а за 60 дней – 25 %. Эффективность процесса существенно повышалась при добавлении в среду метанола и лактата натрия. Нитратредуктазная активность бактериальных клеток составляла 0,11 мкМ·мин⁻¹·мг⁻¹ белка. В культуральной жидкости было также отмечено появление ионов нитратов [26, 27].

Имеются данные литературы о том, что бактерии рода *Desulfovibrio* (бактерии содержат активную нитратредуктазу) могут эффективно участвовать в процессе деструкции НЦ, приняв на себя функцию первичного звена в микробной цепочке преобразований на стадии денитрификации. Эффективность процесса зависит от условий его проведения и максимальна при наличии компонентов, обеспечивающих углеродное и азотное питание этих бактерий. При росте сульфатредуцирующих бактерий в среде с НЦ, происходит ее трансформация в целлюлозу с выделением в культуральную жидкость ионов аммония и нитратов [26, 26, 32, 43, 44].

Учитывая определенные биотехнологические сложности в получении биомассы сульфатредукторов, а также длительность протекания анаэробных биохимических процессов, применять их для создания биологических препаратов экологического назначения (учитывая, что до настоящего времени такие примеры не известны), а тем более использовать для решения конкретных экологических задач в натурных условиях, не представляется целесообразным.

Известно, что на промышленных

предприятиях по производству НЦ значительное количество конечных и промежуточных продуктов попадает в сточные воды и шламонакопители (пруды-отстойники), где они могут храниться длительное время [39]. О количестве остатков взрывчатых веществ можно судить хотя бы по тому факту, что по данным некоторых авторов, для производства одной тонны нитроцеллюлозы или продуктов на ее основе, промышленные потери могут составлять до 13% [21, 22, 26, 28, 29, 32, 34, 36].

Следует отметить, что ди- и тринитраты целлюлозы, входящие в состав отходов и содержащие азот в количестве более 10%, являются пожаро- и взрывоопасными.

Эффективные способы утилизации НЦ в шламонакопителях до настоящего времени не разработаны. Изучение консорциума микроорганизмов, выделенных из проб донных отложений, позволило установить их качественный состав. Так, были идентифицированы представители таких родов, как *Bifidobacterium*, *Lactobacillus*, *Streptococcus*, *Rhodopseudomonas*, *Rhodobacter*, *Saccharomyces*, *Candida*, *Streptomyces*, *Aspergillus*, *Mucor*. Количественная оценка содержания НЦ после бактериальной обработки шламов показала, что наибольшая степень биodeградации НЦ была зарегистрирована в отношении ее низкомолекулярных фракций. Это, по-видимому, связано с их сравнительно большей способностью подвергаться биодеструкции изучаемыми видами микроорганизмов [3, 26, 28, 29, 32, 34].

Обзор научно-технической литературы свидетельствует о наличии единичных запатентованных биотехнологических способов утилизации нитроцеллюлозы.

Так, известен «Способ детоксикации хозяйственно-бытовых сточных вод» (Патент на изобретение № 2547112 от 10 апреля 2014 г., Заявитель – ФГОУ ВПО «Челябинский государственный университет», действие патента прекращено 7 сентября 2016 г.). Денитрификационная активность микроорганизмов активного ила в аэротенках интенсифицировалась за счет повышенного количества подаваемого кислорода, образующегося при электролизе воды [23].

Основным недостатком данного способа является то, что он, по сути, предназначен для биологической очистки от различных органических примесей сточных вод, а процессу денитрификации подвергаются, в

частности, аммонийные соединения азота (мочевина). Видовой состав аэробных микроорганизмов активного ила не конкретизирован и представляет собой сообщество бактерий, грибов, а также водорослей (диатомовых, зеленых, сине-зеленых), а возможность создания на их основе эффективного эколобиопрепарата и практического его использования для биологической нейтрализации нитроцеллюлозы не известна.

Приводится «Способ биологической очистки сточных вод, содержащих нитроцеллюлозу» (Патент на изобретение № 2026830 от 20 января 1995 г., Заявитель – ТОО «Научно-производственное предприятие «Новэкотех», действие патента прекращено 10 марта 2002 г.) [21].

Промышленные отходы НЦ подвергались биологическому воздействию биоценоза микроорганизмов, состоящему преимущественно из бактерий родов *Pseudomonas* и *Bacillus*. Нейтрализация НЦ осуществлялась в ферментере объемом 12 л при температуре 30-36 °С, подаче воздуха 1 л·мин⁻¹, величине рН 7,0-7,4. Концентрация нитроцеллюлозы не превышала 1000 мг·л⁻¹. Использовали минеральную среду, содержащую следующие компоненты (мг·л⁻¹): аммоний сернокислый – 2000, калий хлористый – 370, магний сернокислый – 720, железо сернокислое – 12,6, марганец сернокислый – 12, кислота фосфорная (80%) – 0,5. В качестве ростового фактора добавляли дрожжевой экстракт (0,5%). Процесс денитрификации проводили в течение 15-25 суток, степень очистки сточных вод, содержащих НЦ, достигала 70-75 %.

Считаем необходимым указать и на следующие недостатки предлагаемого способа: не определен видовой состав микроорганизмов и не изучены их биологические свойства, касающиеся биодеструкции нитроцеллюлозы; высокая длительность процесса биологического разложения НЦ; сравнительно высокие температуры, при которых происходит биодеструкция нитроцеллюлозы. Отметим также, что предлагаемый способ эффективен для нейтрализации НЦ, концентрация которой в реакционной среде была сравнительно низкой и не превышала 0,1%. Авторы не приводят рекомендаций и предложений, касающихся возможности использования результатов лабораторных исследований для их последующей реализации и внедрения.

Заключение

До настоящего времени в научно-технической литературе отсутствуют конкретные данные о создании биологических препаратов, разработанных технологиях их практического применения в лабораторных или в натуральных условиях для нейтрализации промышленных нитроцеллюлозосодержащих отходов. Отсутствуют также публикации о наличии патентов в данной области биотехнологии, как в России, так и за рубежом.

Учитывая результаты теоретических исследований, считаем актуальным и целесообразным направить усилия ученых и специалистов в области промышленной экологии на:

- осуществление и интенсификацию научно-исследовательских работ по выделению из естественных экологических ниш перспективных микроорганизмов, обладающих денитрифицирующими свойствами в отношении различных экотоксикантов, содержащих в своей химической структуре нитрогруппы (нитроцеллюлоза, а также нитробензол, толуолы, анилин, нитрозосоединения и др.).

- разработку и создание на их основе новых эффективных моно- или поликомпонентных биологических препаратов экологического назначения;

- обоснование технологических решений для решения экологических задач на действующих или ликвидированных заводах и предприятиях Российской Федерации, использующих в своем технологическом цикле нитроцеллюлозу и другие нитросоединения.

Литература

1. Агзамов, Р.З. Биологические методы утилизации отходов производства нитроцеллюлозы / Р.З. Агзамов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 20. – С. 172-175.
2. Агзамов, Р.З. О возможности инициирования деструкции нитратов целлюлозы компонентами навозной массы / Р.З. Агзамов, А.С. Сироткин, А.Н. Шулаева // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – № 2. – С. 403-405.
3. Агзамов, Р.З. Об обоснованности щелочного гидролиза нитратов целлюлозы в технологиях утилизации шламов / Р.З. Агзамов,

Т.В. Лапшина, И.У. Абитаева и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 2. – С. 212-214.

4. Батракова, Г.М. Исследование процесса биоразложения нитробензола в почвенных условиях / Г.М. Батракова, М.Г., Бояршинов, И.Н. Ташкинова и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – № 23. – С. 199-202.

5. ГОСТ Р 53691-2009. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Паспорт отхода I - IV класса опасности. Основные требования: приказ Ростехрегулирования от 15 декабря 2009 г. № 1091-ст // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_135498.

6. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». – М.: Минприроды России; НИА-Природа. – 2017. – 760 с.

7. Демакова, В.А. Утилизации нитрилов и амидов штаммом *Rhodococcus erythropolis* E84 / В.А. Демакова, А.Ю. Максимова, М.В. Кузнецова и др. // Вестник Пермского университета. – 2008. – № 9. – С. 48-52.

8. Жуков, К.А. Проблемы утилизации списанных боеприпасов [Электронный ресурс]. – 2004. – Режим доступа: <http://www.bestreferat.ru/referat-80639.html>, свободный.

9. Забелин, Л.В. Защита окружающей среды в производстве порохов и твердых ракетных топлив / Л.В. Забелин, Р.В. Гафиятуллин, Г.Э. Кузьмицкий. – М.: ООО «Недра-Бизнесцентр», 2002. – 174 с.

10. Зайцев, В.А. Промышленная экология: учебное пособие / В.А. Зайцев. – М.: Бином, 2012. – 382 с.

11. Зарипов, С.А. Начальные этапы трансформации 2,4,6-тринитротолуола микроорганизмами / С.А. Зарипов, А.В. Наумов, Е.С. Суворова и др. // Микробиология. – 2004. – Т. 73. – № 4. – С. 472-478.

12. Ильинская, О.Н. Воздействие микроорганизмов на нитроэфиры целлюлозы / О.Н. Ильинская, Лещинская И.Б. // Биотехнология. – 1988. – Т. 4. – № 4. – С. 495-500.

13. Ильинская, О.Н. Микробная деструкция синтетических нитроэфиров на примере нитроцеллюлозы: дис. ... канд. биол. наук / Ильинская Ольга Николаевна; К., 1987.

14. Иоганов, К.М. Обезвреживание, утилизация и переработка отходов производства тринитротолуола / К.М. Иоганов, А.М. Пыжов, И.К. Кукушкин и др. // Вестник Самарского государственного университета. – 2013. – № 6 (107). – С. 153-166.

15. Коваленко, В.И. Структурно-кинетические особенности получения и термодеструкции нитратов целлюлозы / В.И. Коваленко, В.Ф. Сопин, Г.М. Храпковский. – М.: Наука, 2005. – 213 с.

16. Колмаков, В.К. Утилизация опасных нитроцеллюлозных порохов / В.К. Колмаков, К.М. Колмаков, Г.В. Козлов // Труды международного симпозиума надежность и качество. – 2010. – Т. 2. – С. 283-286.

17. Линькова, Ю.В. Деструкция аминокислотных веществ анаэробными микробными сообществами: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.03 / Линькова Юлия Валерьевна. – Москва, 2011. – 170 с.

18. Лурье, Б.А. Гетерофазный щелочной гидролиз нитроцеллюлозы / Б.А. Лурье, З.Т. Валишина, Б.С. Светлов // Высокомолекулярные соединения. – Сер.Б. – 1991. – Т. 33. – №12. – С. 905-912.

19. Ляпин, Н.М. Концепция реализации безотходного жизненного цикла порохов / Н.М. Ляпин, Т.А. Енейкин, Е.Ф. Коробкова // Бултеровские сообщения. – 2003. – № 3. – С. 17-21.

20. Мальчевский, В.А. Щелочной гидролиз нитроцеллюлозы / В.А. Мальчевский, Б.А. Лурье // Высокомолекулярные соединения. – 2000. – № 7. – С. 1183-1191.

21. Пат. Российская Федерация 2026830, МПК6 C02F3/34, C02F3/02. Способ биологической очистки сточных вод, содержащих нитроцеллюлозу / Е.П. Исакова, А.Ф. Свиридов, Б.М. Балоян; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью – Научно-производственное предприятие «Новэкотех» – № 93026852/13; заявл. 27.05.1993; опубл. 20.01.1995. – 1 с.

22. Пат. Российская Федерация 2188385, МПК7 F42B 33/06, F42D 5/04. Способ уничтожения нитроцеллюлозных порохов / К.М. Колмаков, Т.М. Афанасьева, В.К. Колмаков; заявитель и патентообладатель Пензенский артиллерийский инженерный институт – № 2000111103/02; заявл. 03.05.00; опубл. 27.08.02. – 1 с.

23. Пат. Российская Федерация 2547112,

МПК7 C02F9/14, C02F1/62, C02F1/28. Способ детоксикации хозяйственно-бытовых сточных вод / Ю.И. Сухарев, И.Ю. Апаликова, И.Ю. Лебедева; заявитель и патентообладатель ФГОУ ВПО «Челябинский государственный университет», Ю.И.Сухарев – № 2013141098/05; заявл. 06.09.13; опубл. 10.04.15. – 14 с.

24. Пат. USA 3976466, C05 C1/00. Fertilizer made from nitrocellulose and process of making same / Dogliotti Libera M, Chalk Ronald C, Spano Leo A, Sieling Dale H; US ARMY. - No US 19740533577 19741217; опубл. 24.08.76.

25. Пат. USA 4136024, C02F3/34, E02B15/04, C02F1/68. Aerosol dispersion of microorganisms to eliminate oil slicks / Karl Bisa, Thomas Bisa; Karl Bisa, Thomas Bisa.- No US 05/871788; опубл. 23.01.79.

26. Петрова, О.Е. Сульфатредуцирующие бактерии в биологической переработке промышленных отходов, содержащих нитроцеллюлозу / О.Е. Петрова, М.Н. Давыдова, Н.Б. Тарасова и др. // Вестник Московского университета. – 2003. – Т. 44. – № 1. – С. 43-45.

27. Петрова, О.Е. Трансформация нитроэфира целлюлозы сульфатредуцирующей бактерией *Desulfovibrio desulfuricans* 1388: дис. ... канд. техн. наук: 03.00.07 / Петрова Ольга Евгеньевна. – М., 2004. – 114 с.

28. Рогова, Н.С. Нитраты целлюлозы из промышленных и бытовых отходов / Н.С. Рогова, М.Р. Гараева, О.Т. Шипина // Вестник Казанского технологического университета – 2010. – № 9. – С. 131-135.

29. Романова, С.М. Исследование возможности утилизации продуктов производств нитратов целлюлозы активным илом / С.М. Романова, В.И. Трескова, М.В. Шулаев // Вестник Казанского технологического университета – 2011. – № 22. – С. 68-74.

30. Романова, С.М. Утилизация устаревших боеприпасов на основе нитратов целлюлозы путем химической модификации / С.М. Романова, Л.А. Фатыхова // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16. – № 4. – С. 129-131.

31. Романова, С.М. Химическая модификация азотнокислых эфиров целлюлозы несимметричным диметилгидразином / С.М. Романова, С.В. Фридланд // Вестник Башкирского университета – 2011. – Т.16. – № 4. – С. 1187-1190.

32. Семенова, Е.Н. Процессы биотрансформации азота в технологиях очистки сточных вод / Семенова Е.Н. // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 1. – С. 42-52.

33. Сингирцев, И.Н. Микробная деструкция нитрофенолов: Дисс. ... канд. биол. наук: 03.00.07 / Сингирцев Игорь Николаевич. – Саратов, 1996. – 172 с.

34. Сироткин, А.С. Оценка эффективности процесса биофильтрации сточных вод производства нитроцеллюлозы / А.С. Сироткин, И.У. Абитаева, Т.В. Лапшина и др. // Вестник Казанского технологического университета – 2013. – Т.16. – № 6. – С. 124-127.

35. Стратегия экологической безопасности Российской Федерации на период до 2025 года: Указ Президента Российской Федерации от 19 апреля 2017 г. № 176 // [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_215668.

36. Технический регламент компостирования осадков нейтрализованных сточных вод производства нитроцеллюлозы. – ГосНИИХП, Казань – 1994. – 24 с.

37. Хияс, И.В. Трансформация 2,4,6-тринитротолуола клетками *Yarrowia lipolytica* в присутствии ферригидрита / И.В. Хияс, А.Р. Багманова, Р. Герлах, и др. // Высокие технологии, экономика, промышленность. – 2012. – Т. 1. – С. 252.

38. Экологическая биотехнология: Сб. статей / Под ред. К.Ф. Форстера, Д.А. Дж. Вейза. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.

39. Эктов, А.В. Утилизация прудов-накопителей промышленных предприятий / А.В. Эктов, А.А. Логачева, А.В. Баев // Сборник научных статей молодых ученых, аспирантов и студентов «Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития». – Тамбов: ТГТУ, 2012. – С. 219-222.

40. Юшков, В.В. Экологическая биотехнология: состояние и перспективы / В.В. Юшков, Т.А. Юшкова // Химия, технол., пром. экол. неорг. соед.: Сб. статей / Под ред. Б.Е. Шенфельда. – Пермь: Изд-во Перм. ун-та, 1998. – Вып. 1. – С. 29-37.

41. Brodman, B.W. Microbial attack of nitrocellulose / B.W. Brodman, M.P. Devine // J. Appl. Polym. Sci. – 1981. – Vol. 26. – № 3. – P. 997-1000.

42. Dalstaard, T. Nitrate reduction in a

sulfate-reducing bacterium *Desulfovibrio desulfuricans*, isolate from rice paddy soil: sulfide inhibition, kinetics and regulation / T. Dalstaard, F. Bak // Appl. Environ. Microbiol. – 1994. – Vol. 60, № 1. – P. 291–297.

43. Frederickson, J.K. Isolation and characterization of subsurface bacterium capable of growth on toluene, naphthalene and other aromatic compounds / J.K. Frederickson, F.J. Brockman, D.J. Workman et al. // Appl. Environ. Microbiol. – 1991. – Vol. 57, №. 3. – P. 796–803.

44. Freedman D.L. Biotransformation of explosive-grade nitrocellulose under denitrifying and sulfidogenic conditions / D.L. Freedman, J.M. Cashwell, B.J. Kim // Waste Management. – 2002. – Vol. 22. – P. 238–292.

45. Wang, L.K. Separation of nitrocellulose fine particles from industrial effluent with organic polymers / L.K. Wang, M. Pressman, W.W. Shuster et al. // Can. J. Chem. Eng., 1982. – Vol. 60, № 1. – P. 116–122.

© Забокрицкий А.А. - начальник отдела Управления Федеральной службы по техническому и экспортному контролю по Уральскому Федеральному округу, e-mail: fstec@rambler.ru, Савиных Д.Ю. - директор ООО «Научно-производственный центр «Уралбиосинтез», e-mail: geolog13@yandex.ru.

УДК 676.264.3

РАЗРАБОТКА ПЛЕНОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БИОМОДИФИЦИРОВАННОГО ГЛЮТЕНА ДЛЯ ЛАМИНИРОВАНИЯ КАРТОНА

И.В. Захаров

Разработан пленочный материал на основе биомодифицированного глютен для ламинирования картона. Установлено специфическое влияние ферментных препаратов и аминокислоты, которыми обрабатывался глютен, на морфологию глютенной пленки. Показаны режимы ламинирования картона глютенной пленкой. Определены физико-механические характеристики пленки.

Ключевые слова: глютен, ферментативная обработка, ламинирование, морфология, физико-механические характеристики пленки.

Biomodified gluten-based films material have been developed for laminating fibrous materials. The specific effect of enzyme preparations and amino acids, which processed gluten, on the morphology of the film gluten. The modes of lamination of cardboard with gluten film are shown. The physical and mechanical characteristics of the film are determined.

Keywords: gluten, enzymatic treatment, lamination, morphology; physical and mechanical characteristics of film.

Введение

Пшеничный глютен содержит глютелины и проламиновые фракции белков, обычно называемых глютелином и глиадином, соответственно. Глиадин растворяется в 70% этаноле [1-3]. Несмотря на нерастворимость в нейтральной воде, глютен растворяется в водных растворах с высоким или низким pH. Глиадины состоят в основном из мономерных цепей с молекулярным весом в диапазоне от 28 до 55 кДа. При содержании небольшого количества дисульфидных и сульфгидрильных групп, глиадины ассоциируются при формировании нековалентных связей и, таким образом, способствуют увеличению как вязкости, так и растяжимости глютенной

сетки [4]. Напротив, глютелины относятся к полимерной высокомолекулярной белковой фракции с молекулярной массой, которая составляет от 500 до 10000 кДа. Однако после восстановления дисульфидных связей результирующие субъединицы глютелина с молекулярной массой 32-88 кДа показывают растворимость в водных спиртах, подобных глиадинам [5]. Способность глютелина образовывать межмолекулярные ковалентные дисульфидные связи и, в меньшей степени, ковалентные связи на боковой цепи тирозина объясняют упругие свойства глютенной сетки.

Во время нагрева происходит диссоциация нативных дисульфидных связей,

в результате чего образуются свободные тиоловые группы, которые могут образовывать новые связи во время сушки. Другими факторами, влияющими на формирование пленки, являются водородные и гидрофобные взаимодействия [1]. При высоком pH происходит расщепление дисульфидных связей, что обеспечивает более высокую растяжимость и приводит к более слабой пленке по сравнению с пленками, полученными из кислых условий [6]. Для достижения гибких глютеиновых пленок добавление пластификаторов, таких как глицерин или сорбит, является незаменимым [7]. Глютен также используется в качестве покрытия для бумаги, демонстрируя хорошие свойства формирования пленки [8].

В [9-11] изучена проклейка картона растительными белками в нативном состоянии, с варьированием расхода белка до 15 %. Потенциал белка, как компаунда не использовался. Поэтому целесообразно изучение биомодификации растительных белков с целью уменьшения его расхода, и повышения прочностных и деформационных характеристик картона [12,13].

В настоящее время наблюдается применение ферментных препаратов в технологии изготовления бумаги и картона. Амилазы, ксиланазы, целлюлазы, липазы, эстеразы, протеазы – все эти ферменты рекомендуются к использованию или уже используются при подготовке различных волокнистых полуфабрикатов к производству бумаги и картона [14,15].

Ферменты представляют собой белки, имеющие каталитическую активность, которые синтезируются органическими клетками. Они способны влиять на большое количество реакций в белках, например гидролитические реакции, такие как расщепление пептидных связей, реакции переноса, окислительно-восстановительные реакции и сшивание. Ферменты чувствительны к изменению pH и высоким температурам. Ферменты обеспечивают мягкие условия работы катализатора, позволяют регулировать технологический процесс, варьируя режимные параметры производства, способствуют ресурсо- и энергосбережению. Расширение специфичности и диапазона действия ферментных препаратов существенно повышает интерес к биокатализаторам в различных отраслях промышленности [16].

Для биомодификации глютена используют ферментные препараты класса гидролаз (катализируют гидролиз химических связей), трансфераз (катализируют перенос химических групп с одной молекулы субстрата на другую) и оксиредуктазы (катализируют реакции окисления и восстановления) [8,17]. Учитывая вышесказанное, целесообразно разработать пленки на основе биомодифицированного глютена для ламинирования волокнистых материалов.

Целью исследования является разработка пленочного материала на основе биомодифицированного глютена для ламинирования картона.

Для достижения цели решались следующие задачи: 1. Разработать способ ферментативного глютенации. 2. Исследовать морфологию биомодифицированного глютенa. 3. Определить физико-механические характеристики пленки из биомодифицированного глютенa.

Методы и материалы

Приготовление композиции осуществлялось механической лопастной мешалкой RW 20 при постепенном добавлении глютенa в заранее охлажденный до 5 °C водный раствор молочной кислоты в течение 5 мин. при скорости вращения 250 об/мин, с дальнейшей гомогенизацией нерастворенных частиц в эмульгаторе T18 UltraTurrax при скорости 14000 об/мин (гидро модуль 1:20). В каждую колбу добавляли ферментные препараты. Колбы устанавливали на ферментативное во встряхивающем инкубаторе 3033 с амплитудой перемешивания 25 мм и скоростью 105 об/мин с температурой 50 °C на сутки. Для инактивации фермента использовали магнитную мешалку с подогревом типа ММ-5 до температуры 90-95 °C. Получение пленок осуществлялось поливом (мокрым формованием) на пластинку из оргстекла, выровненную по уровню и последующей сушкой при комнатной температуре. В качестве пластификатора добавляли глицерин по ГОСТ 6259-75 (ч.д.а.) в соотношении 30 % к массе глютенa.

Для изучения морфологии пленочного материала использовали микроскоп PhenomPro X. Для получения изображения растровым электронным микроскопом образец должен быть полностью сухим, так как камера образца находится в высоком вакууме. Твердые, сухие

материалы, такие как пленочные материалы могут быть исследованы с небольшим количеством дальнейшей обработкой. Сухой образец пленочного материала 15 на 15 мм с толщиной 60 мкм устанавливают на специальную вставку для получения изображения поперечного сечения, используя электропроводящую двустороннюю липкую ленту, и покрывают распылением золота перед исследованием в микроскопе, для получения микрофотографии с большим увеличением и контрастом. Используемое ускоряющее напряжение составляло 5 кВ.

Для проведения экспериментальной части использовался глютен пшеничный по ГОСТ Р5351 с массовой долей белка в пересчете на сухое вещество 70 %. Глютен обрабатывали гидролазами: пентопан 500 БГ(2700 FXU /г), липопан 50 БГ (50 KLU/г); трансферазой–трансглютаминазой (1000 ед./г), и аминокислотой L- цистеин. Ферментативная обработка глютена заключалась в добавлении ферментного

препарата с соответствующими оптимальными условиями работы, которые составляют pH=5-6, температура 45-55 °С и длительность ферментативирования 24 ч.

Результаты исследования

В образце обработанном липопаном (рис. 1, а) наблюдается увеличение вязкости полимера, чему свидетельствует большая прочность (таблица 1).

В образце обработанном L-цистеином (рис. 1 б) видно расслоение глютена, связанное разрушением дисульфидных мостов. Аминокислота способствует образованию тиольных групп, которые сворачиваются в клубок.

В образце, обработанном трансглютаминазой (рис. 1, в), видна сшивка белка в виде коагулянтов, и заполняет шероховатую структуру белка, что доказывает увеличение пластичности материала (таблица 1).

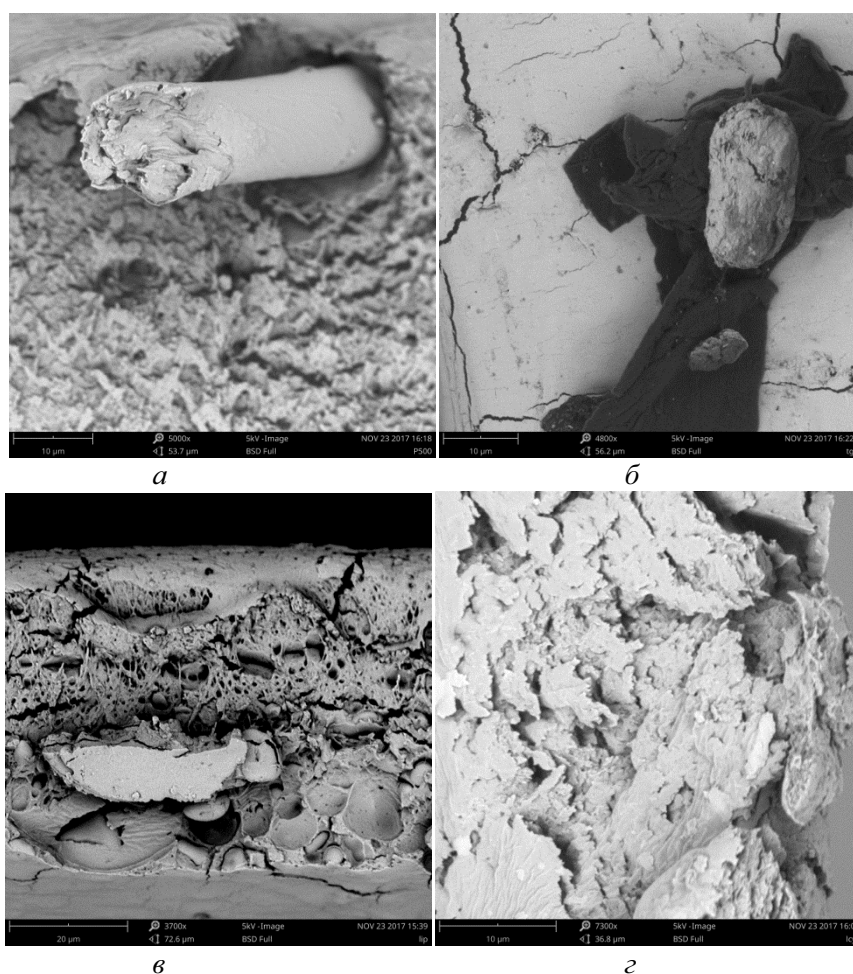


Рис. 1. Микрофотографии вариантов пленочных материалов (глютена) при использовании растрового электронного микроскопа PhenomPro X, биомодифицированных: а-пентопаном 500; б- трансглютаминазой; в- липопаном; г- L- цистеином

Однако, процесс сшивки не прекращается во времени, и в результате продолжительности процесса сшивки [17] образец переходит в хрупкое состояние (на микрофотографии видно начало деформации).

В образце, обработанном пентопаном (рис. 1, г), можно заметить некие фибриллы, образующиеся в результате модификации

некрахмальных полисахаридов. В связи с однородностью структуры пленка имеет хорошее – 435 % (таблица 1) относительное удлинение. Для ламинирования картона размещали пленку биомодифицированного глютенана картон, расположенной на толстом листе стали, с нижней стороны накрывали пленкой полиэтиленовой термостойкой.

Таблица 1 –Прочностные и деформационные характеристики пленки биомодифицированногоглютена

Ферментный препарат	Прочность при растяжении, МПа	Модуль Юнга, МПа	Относительное удлинение, %
Липопан	3	17	83
L-цистеин	2	11	22
Трансглутаминаза	1	7	440
Пентопан 500	1	5	435

Далее устанавливали в нижнюю часть термопресса LabEcon 300, заранее нагретого до 110 °С и спускали верхнюю часть пресса, нагретого до 80 °С на расстоянии 5 мм от материала для размягчения компаунда на 2 мин. После накрывали сверху материал толстым листом стали и приводили термопресс в рабочее состояние на 2 мин под давлением 100 кН. По истечению времени образец устанавливали на охлаждение 3 мин при 10 °С под действием пресса.

В результате получали композиционный материал (рис. 2) с поверхностью, где пленка из биомодифицированного глютена равномерно распределена на всей площади картона



Рис. 2. Композиционный материал (картон- глютенная пленка)

Деформационные и прочностные характеристики картона ламинированного биомодифицированнымглютенном (пентопан

500, трансглутаминаза, липопан, L- цистеин) и небимодифицированным глютенном (глютен) представлены на рисунке 3. В качестве контрольного образца использован картон для плоских слоев гофрокартона - крафтлайнер 130 г/м², без пропитки.

Модификация глютена при испытании пропитанного им картона во влажном состоянии:

- пентопаном 500 приводит к увеличению прочности на 58,3 % и деформации в 1,55 раза в продольном направлении по отношению к контрольному образцу;

- трансглутаминазой приводит к увеличению прочности на 41,7 % в продольном направлении и деформации в 1,64 и 1,13 раза, соответственно в продольном и поперечном направлениях по отношению к контрольному образцу;

- липопаном 50приводит к увеличению прочности в 2,08 и 1,16 раза и деформации в 2,36 и 1,21 раза, соответственно в продольном и поперечном направлениях по отношению к контрольному образцу;

- L-цистеином приводит к увеличению прочности на 67 % и 5 %, соответственно в продольном и поперечном направлениях и деформации в 2,0 раза для продольного направления по отношению к контрольному образцу.

Таким образом, ламинирование картона пленкой на основе биомодифицированного глютена, позволяет деформационные и прочностные характеристики картона

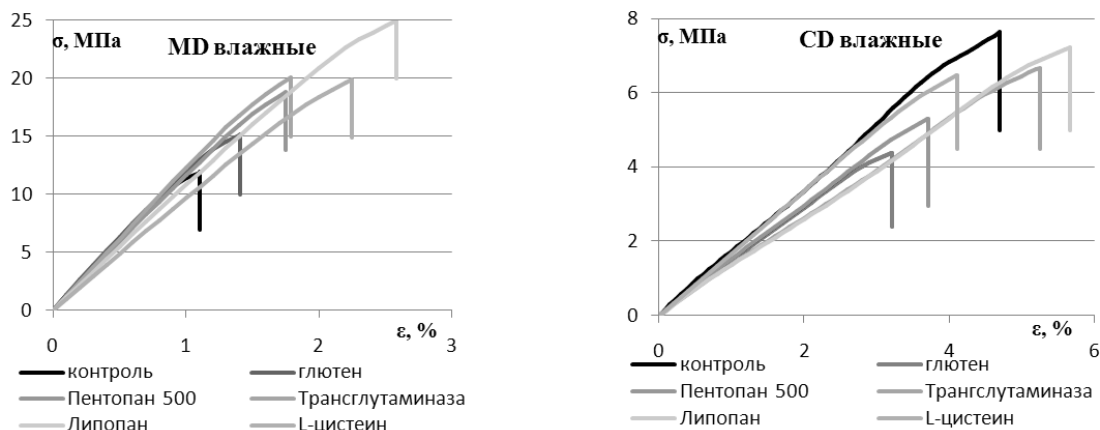


Рис. 3. Графики зависимости «прочность-деформация», полученные при испытании на растяжение образцов картона, пропитанного модифицированным глютенном: а, влажные образцы в продольном (MD) и поперечном (CD) направлениях

Закключение

1. Разработана пленка из биомодифицированного глютена для ламинирования картона.

2. Морфологические исследования показали, что: при обработке пентопаном – наблюдается образование фибрилл, липопаном – увеличение вязкости, L-цистеином – расслоение глютена/разрушение дисульфидных мостов, транслугтаминазой – образование коагулянтов).

3. Предложен способ ламинирования картона пленкой биомодифицированного глютена (110 °C – температура нижнего пресса и 80 °C – температура верхнего пресса, принагрузке 100 кН в течении 2 мин).

4. Наиболее пригодными для ламинирования картона, по физико-механическим характеристикам, являются пленки глютена биомодифицированные липопаном и транслугтаминазой.

Литература

- Gennadios, A., Weller, C.L. Edible films and coatings from wheat and corn proteins. *Food Technol.*1990,44, 63–69.
- Kieffer, R.,Schurer, F.,Köhler, P., Wieser, H. Effect of hydrostatic pressure and temperature on the chemical and functional properties of wheat gluten: Studies on gluten, gliadin and glutenin.*J. Cereal Sci.*2007,45, 285–292.
- Reddy, N., Yang, Y. Novel protein fibers from wheat gluten.*Biomacromolecules*2007,8, 638–643.
- Shewry, P.R., Tatham, A.S. Disulphide Bonds in wheat gluten proteins. *J. Cereal Sci.*1997,25, 207–227.

5. Wieser, H. Chemistry of gluten proteins. *Food Microbiol.*2007,24, 115–119.

6. Gontard, N.,Guilbert, S., Cuq, J.L. Edible Wheat Gluten Films Influence of The Main Process And Environmental Conditions On Thermal, Mechanical And Barrier Properties. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.*1992,204.

7. Gennadios, A., Weller, C.L. Gooding, C.H. Measurement errors in water-vapor permeability of highly permeable, hydrophilic edible films. *J. FoodEng.*1994,21, 395–409.

8. Захаров И.В., Захарова Н.Л., Канарский А.В., Окулова Е.О., Казаков Я.В., Дулькин Д.А. Физико-механические свойства картона, обработанного биомодифицированным глютенном// *Лесн. журн.* 2017. № 6. С. 135-144 (Изв. высш. учеб.заведений).

9. Gällstedt M., Brottman A., Hedenqvist M.S. Packaging-Related Properties of Protein- and Chitosan-Coated Paper. *PackagingTechnologyandScience*, 2005, vol. 18, iss. 4, 161–170.

10. Khwaldia K., Arab-Tehrany E., Desobry S. Biopolymer Coatings on Paper Packaging Materials. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, vol. 9, 1, 82–91.

11. Патент США6790270 B1. Protein and Starch Surface Sizings for Oil and Grease Resistant Paper.Billmers R.L., Mackewicz V.L., Trksak R.M.заявл.21.03.2003, опубли. 14.09.2004.

12. Aloui, H.; Khwaldia, K.; Ben Slama, M.,Hamdi, M. Effect of glycerol and coating weight on functional properties of biopolymer-coated paper.*Carbohydr. Polym.*2011,86, 1063–1072.

13. Chick, J.,Ustunol, Z. Mechanical and barrier properties of lactic acid and rennet

precipitated casein-based edible films. *J. Food Sci.* 1998, 63, 1024–1027.

14. Gennadios, A., McHugh, T.H., Weller, C.L., Krochta, J.M. Edible Coatings and Films Based on Proteins. In *Edible Coating and Films to Improve Food Quality*; Krochta, J.M., Baldwin, E.A., Nisperos-Carriedo, M.O., Eds., Technomic Publ. Co.: Lancaster, PA, USA, 1994; 201–277.

15. Bruno, M., Giancone, T., Torrieri, E., Masi, P., Moresi, M. Engineering properties of edible transglutaminase cross-linked caseinate-based films. *Food Bioprocess Technol.* 2008, 1, 393–404.

16. Cutter, C.N.; Susan, S.S. Application of Edible Coatings on Muscle Foods. In *Protein Based Films and Coatings*; Gennadios, A., Ed. CRC Press: Boca Raton, FL, USA, 2002.

17. Захаров И.В., Захарова Н.Л., Канарский А.В., Казаков Я.В., Попов А.В., Дулькин Д.А. Повышение устойчивости картона к старению пропиткой биомодифицированным глютенем // *Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии*. 2018. Вып. 222. С. 216–227.

© Захаров И.В. - аспирант кафедры пищевой инженерии малых предприятий ФБГОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», zaharvv1991@mail.ru.

УДК 66.040.2

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ДЕРЕВЯННЫХ ШПАЛ ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Д.В. Тунцев, Р.Г. Сафин, М.Р. Хайруллина, Е.И. Байгильдеева, Н.Ф. Тимербаев

В работе приведен обзор методов утилизации и переработки отработанных деревянных шпал. Выявлены достоинства и недостатки данных методов. Представлено математическое описание процесса переработки отработанных шпал методом быстрого кондуктивного пиролиза.

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований объема выхода продуктов термического разложения в зависимости от температуры процесса, времени пребывания парогазовой смеси в зоне реакции и размера частиц отработанной деревянной шпалы.

Ключевые слова: деревянные шпалы, быстрый пиролиз, уголь, пиролизный газ, пироотопливо

The paper provides an overview of the methods of utilization and processing of used wooden sleepers. The advantages and disadvantages of this methods are revealed. A mathematical description of the process of processing used sleepers by the method of fast pyrolysis is presented.

The results of theoretical and experimental studies of the volume of yield of thermal decomposition product's are presented as a function of the process temperature, the residence time of the vapor-gas mixture in the reaction zone, and the particle's size.

Keywords: wooden sleepers, fast pyrolysis, coal, pyrolysis gas, pyrolytic fuel

Введение

Проблема переработки отработанных деревянных шпал (ОДШ) является острой для железнодорожной отрасли. Изъятые при ремонте шпалы должны быть захоронены на региональных полигонах промышленных отходов. Однако переполненность таких полигонов приводит к вынужденному накоплению и складированию отработанных шпал на территории подразделений железной дороги, неоднократно повторялись случаи, когда отработанные деревянные шпалы оставались разбросанными вдоль железнодорожных путей.

На сегодняшний день в сети дорог ОАО "Российские железные дороги" около 50 млн шт отработанных деревянных шпал, требующих утилизации [1].

При эксплуатации в условиях повышенной нагрузки шпалы быстро разрушаются. В основном, деревянные шпалы подвержены воздействию дереворазрушающих грибов [2], под воздействием которых снижаются механические показатели и меняются физико-химические свойства деревянных шпал [3]. Поврежденная грибами древесина поражается в дальнейшем насекомыми.

Шпалы, эксплуатируемые в открытом воздухе, находятся при постоянном воздействии климатических факторов разрушения. Усушка, набухание, образование трещин, коробление, накопление влаги, биологическое поражение древесины происходит под воздействием таких факторов как ветер, пыль, осадки и перепады температур. Химическое изменение целлюлозы, деструкция лигнина и ворсистости происходит под воздействием ультрафиолетовых лучей.

Для защиты деревянных шпал от воздействия разрушающих факторов применяют антисептические средства. Уровень защиты древесины во многом зависит от эффективности применяемых антисептиков. В шпалопропиточных заводах России в основном используют каменноугольный креозот [4].

Каменноугольное масло или креозот – маслянистая жидкость с сильным специфическим запахом желтоватого или желто-зеленого оттенка. В состав которого входят такие компоненты как фенолы и их эфиры, нафталин, антрацен и др. Креозот воспламеняющаяся вещество, растворимое в спирте и эфире, ядовитый, считается потенциальным канцерогеном.

Отработанные деревянные шпалы, обработанные каменноугольным маслом, по федеральному классификационному каталогу отходов, относятся к твердым органическим отходам III класса экологической опасности [5], не допустимо их размещение в природе без предварительного обезвреживания, так как возможно вымывание токсичных компонентов.

Содержание в составе токсичных компонентов затрудняет утилизацию или переработку отработанных деревянных шпал. Поэтому разработка экологичного и экономически целесообразного способа переработки шпал различных типов приобретает актуальный характер.

Обзор методов утилизации отработанных деревянных шпал

В отечественной и зарубежной практике известны различные методы и технологии утилизации отработанных деревянных шпал (табл.1). Эти методы и технологии имеют как достоинства, так и недостатки. Однако наибольший интерес представляет пиролиз. Правильная организация технологического процесса данного метода позволяет покрыть энергетические потребности процесса, а также возможно использование избытка

вырабатываемого тепла в технологических или бытовых нуждах [8]. Реализацией жидких и твердых продуктов можно повысить экономическую эффективность переработки. С экологической точки зрения пиролиз является более интересным и перспективным методом для утилизации, так как осуществляется в герметичных условиях и количество образующихся при этом газов намного меньше, чем при сжигании или газификации [9, 10].

Математическое описание процесса переработки отработанных шпал методом быстрого кондуктивного пиролиза

На базе кафедры переработки древесных материалов был разработан способ и аппаратное оформление переработки отработанных деревянных шпал быстрым пиролизом с кондуктивным подводом тепла.

Технологический процесс переработки отработанных деревянных шпал методом быстрого пиролиза с кондуктивным подводом тепла можно представить как совокупность процессов термического разложения и дистилляции каменноугольного масла.

Отработанные деревянные шпалы на 87,5% состоят из древесины, тем самым объясняется схожесть сути процесса термохимического разложения ОДШ с процессом термохимического разложения древесного материала [11].

Пиролиз отработанных деревянных шпал является тепломассообменным процессом в пористой среде с химическими превращениями. Математическая модель предусматривает перенос энергии в твердой пористой среде, химические реакции термического разложения и перенос энергии и массы в парогазовой фазе [12].

Термохимическое разложение ОДШ осуществляется в виде формального двухстадийного процесса. Механизм реакции термохимического разложения представлена на рисунке 1.

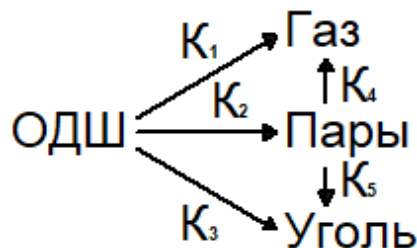


Рис. 1. Механизм реакции термохимического разложения ОДШ

Кинетические константы реакций первого (K_1, K_2, K_3) и второго (K_4, K_5) порядка принимали на основе работ Di Blasi [13]. Считаем, что перенос газообразных продуктов термохимического разложения из зоны

разложения осуществляется фильтрацией по закону Дарси. При интенсивном термическом разложении возможно образование дополнительных каналов движения ПГС из-за разрушения пористого каркаса [14].

Таблица 1 - Классификация методов и технологий утилизации отработанных деревянных шпал [1, 6, 7]

Методы и технологии	Достоинства	Недостатки
Использование в качестве строительного материала для возведения домов и надворных построек.	- вторичное использование; - экономичность.	- экологически не безопасный метод из-за возможности попадания токсичных компонентов креозота в организм человека.
Нейтрализация с последующей дополнительной утилизацией.	- вторичное использование; - выработка тепловой энергии.	- сложность подбора нейтрализующего реагента, учитывая состав пропитывающей жидкости; - постоянные дополнительные затраты на нейтрализующий реагент.
Сжигание.	- простота и доступность организации процесса; - экономичность.	- повторное образование отходов в виде золы; - выбросы токсичных летучих веществ в атмосферу воздуха, способные вызвать отравления и заболевания живых существ.
Газификация.	- выработка тепловой энергии.	- низкая продуктивность и экономичность газогенераторных установок; - высокий расход.
Пиролиз.	- выработка тепловой энергии; - осуществление процесса в герметичных условиях, тем самым токсичные компоненты каменноугольного масла не попадают в окружающую среду.	- практическое применение метода мало изучен.

Запишем уравнения химической кинетики для локального объема твёрдой фазы с учетом принятых допущений и в соответствии с принятым механизмом термического разложения

$$\frac{\partial \rho_{\bar{o}}}{\partial \tau} = -(K_1 + K_2 + K_3) \rho_{\bar{o}}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial \rho_y}{\partial \tau} = K_3 \rho_y + K_5 \rho_n. \quad (2)$$

С учетом возникающих фильтрационных потоков запишем уравнение баланса масс для локального объёма:

$$\frac{\partial (\rho_{\bar{o}})}{\partial \tau} + \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} (x \Gamma V \rho_{\bar{o}}) = (K_1 \rho_{\bar{o}} + K_4 \rho_n) + j_{\bar{o},p} K_{разр}, \quad (3)$$

$$\frac{\partial (\rho_n)}{\partial \tau} + \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} (x \Gamma V \rho_n) = K_2 \rho_{\bar{o}} - (K_4 \rho_n + K_5 \rho_n) + j_{n,p} K_{разр}. \quad (4)$$

Перенос энергии для термохимического разложения древесины запишем в виде

следующего уравнения:

$$\left(\sum_{m \in \bar{o}} \rho_{i \bar{o}} c_i + \sum_{n \in c} \rho_{i c} c_i \right) \frac{\partial T}{\partial \tau} + \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \Gamma \sum_{n \in c} \rho_{i c} c_i \frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} T \right) = \frac{1}{x} \frac{\partial}{\partial x} \left(x \Gamma \lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + Q_p. \quad (5)$$

Сумма изменений внутренней энергии в локальном объеме и внутренней энергии за счет фильтрационного переноса массы равна сумме изменений внутренней энергии за счет молекулярной теплопроводности и удельной энергии термических эффектов реакций разложения ОДШ, последняя может быть записана в виде

$$Q_p = \sum_{i=1,3} \Delta h_i \cdot K_i \rho_{\bar{o}} + \sum_{i=4,5} \Delta h_i \cdot K_i \rho_n. \quad (6)$$

Скорость фильтрации в уравнении переноса энергии и в уравнениях баланса масс для газов и паров, определяли последующему выражению

$$V = \begin{cases} -\frac{k}{\mu} \frac{\partial P}{\partial x} & T > T_n \\ 0 & T < T_n \end{cases}. \quad (7)$$

В соответствии с законом Дальтона давление продуктов термохимического разложения определяем, как сумму давлений компонентов

$$P = \sum p_i, \quad (8)$$

при этом давление отдельного компонента определяем с помощью уравнения состояния идеального газа

$$p_i = \frac{\rho_i RT}{M_i}. \quad (9)$$

Разрушения и дефекты каркаса учитываются коэффициентом, который определяем по выражению

$$K_{разр} = \begin{cases} 0 & T < f(P, \chi) \\ 1 & T > f(P, \chi) \end{cases}. \quad (10)$$

При наличии в пористом каркасе дефектов и разрушений коэффициент $K_{разр}$ равен 1, при этом фильтрационный поток отвода продуктов через дефекты каркаса определяем как [15,16,17]

$$j_p^i = -\rho_i f_p V_p^i. \quad (11)$$

Скорость в (11) определяем выражением Сен-Венана-Венцеля

$$V_p^i = \left(2 \frac{z_i}{z_i - 1} \cdot \frac{P}{\rho_i} \cdot \left[1 - \left(\frac{P_0}{P} \right)^{\frac{z_i - 1}{z_i}} \right] \right)^{0.5}. \quad (12)$$

Коэффициенты теплопроводности, проницаемости и пористости определяем на основании предположения о линейном изменении теплофизических характеристик в зависимости от доли прореагировавшей части отработанных деревянных шпал.

$$\chi = 1 - \frac{\rho_o}{\rho_o^0}. \quad (13)$$

$$\lambda = (1 - \chi)\lambda_o + \chi\lambda_y + \Pi\lambda_{нec} + \lambda_{изл}. \quad (14)$$

$$k = (1 - \chi)k_o + \chi k_y. \quad (15)$$

$$\Pi = 1 - \frac{(\rho_o + \rho_y)}{\rho_o^0} (1 - \Pi_0). \quad (16)$$

Для однозначного определения задачи сформулировали начальные

$$\rho_o(0, x) = \rho_o^0; \quad (17)$$

$$T(0, x) = T_0; \quad (18)$$

$$P(0, x) = P_0 \quad (19)$$

$$\rho_y(0, x) = \rho_r(0, x) = \rho_n(0, x) = 0, \quad (20)$$

и граничные условия исходя из условия симметрии: при $x=l$

$$\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_l = \frac{\partial P}{\partial x} \Big|_l = 0, \quad (21)$$

$$\rho_y V \Big|_l = \rho_n V \Big|_l = 0; \quad (22)$$

и на поверхности при $x=0$

$$T|_0 = f(\tau), \quad (23)$$

$$P|_0 = P_0. \quad (24)$$

При соответствующих начальных и граничных условиях, разработанная математическая модель процесса, позволяет определить влияние режимных параметров процесса быстрого кондуктивного пиролиза на скорость и выход продуктов при термическом разложении отработанных деревянных шпал с учетом фильтрации продуктов термического разложения и возможной фрагментации пористого каркаса.

Результаты теоретических и экспериментальных исследований

С целью выявления оптимальных параметров для максимального выхода жидкого продукта при быстром кондуктивном пиролизе отработанных деревянных шпал, теоретическим и экспериментальным путями были изучены зависимости объема выхода продуктов от температуры термического разложения, времени пребывания парогазовой смеси в зоне реакции и размера частиц ОДШ.

Результаты исследований зависимости выхода продуктов процесса от температуры термического разложения показали, что максимальный выход жидкого топлива до 75% происходит при температуре 550°C (рис. 2). Дальнейший рост температуры процесса пиролиза приводит к увеличению выхода газообразного продукта.

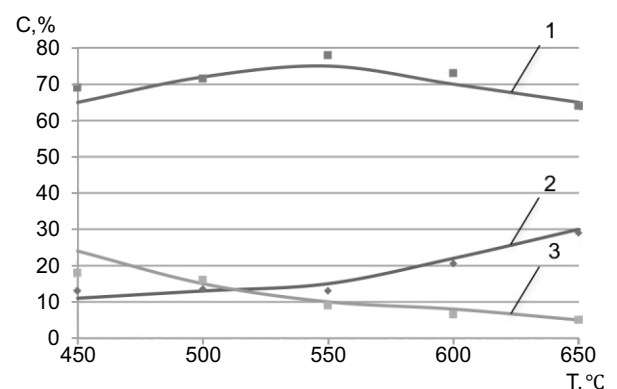


Рис. 2. Выход продуктов быстрого кондуктивного пиролиза ОДШ в зависимости от температуры процесса: 1 — пиролизная жидкость; 2 — углистые частицы; 3 — неконденсированный газ

Результаты теоретических и экспериментальных исследований зависимости выхода продуктов процесса от времени пребывания продуктов первичного разложения

в зоне реакции при оптимальной температуре процесса быстрого кондуктивного пиролиза (550°C) показали, что максимальный выход пиролизной жидкости достигается на 1-ой секунде. После выход жидкого продукта резко снижается вплоть до окончания измерения (5 секунд). По Меттлерю и соавт. [18] при более продолжительном времени пребывания паров и газов в камере пиролиза увеличивается количество вторичных реакций, в результате которых увеличивается выработка газов, угля и уменьшается выход жидких продуктов термического разложения [18] (рис. 3).

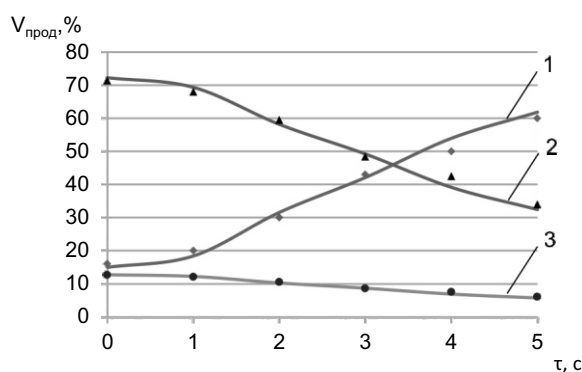


Рис. 3. Выход продуктов быстрого кондуктивного пиролиза ОДШ в зависимости от времени пребывания парогазовой смеси в зоне реакции (при $T = 550^{\circ}\text{C}$): 1 – углистые частицы; 2 – пиролизная жидкость; 3 – неконденсированный газ

Исследования влияния размера частицы (4-16 мм) на выход продуктов процесса быстрого кондуктивного пиролиза ОДШ (рис. 4) показали, что с увеличением размера частицы ОДШ снижается выделение летучих веществ и пиролизной жидкости, что обусловлено усложнением процессов теплопередачи.

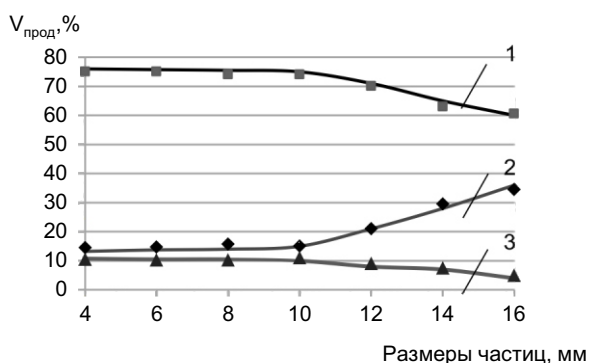


Рис. 4. Данные выхода продуктов быстрого кондуктивного пиролиза ОДШ в зависимости от размера частиц (при $T = 550^{\circ}\text{C}$): 1 – пиролизная жидкость, 2 – углистые частицы, 3 – неконденсированный газ

Наибольший выход жидкого продукта (до 75%) достигается при пиролизе частиц от 4-10

мм. Частицы больших размеров (более 10 мм) не успевают полностью прореагировать при малом промежутке времени, в результате чего увеличивается выход угольного остатка и снижается выделение жидкого и газообразных продуктов.

Отклонение результатов расчетных значений от экспериментальных данных не превышает 15%.

Выводы

1. Разработано математическое описание термического разложения отработанных деревянных шпал при быстром кондуктивном пиролизе, позволяющее рассчитывать режимные параметры процесса.

2. Проведены теоретические и экспериментальные исследования зависимости объема выхода продуктов от температуры термического разложения, времени пребывания парогазовой смеси в зоне реакции и размера частиц ОДШ.

3. Результаты исследований показали, что максимальное выделение жидкого топлива (до 75%) происходит при пиролизе частиц ОДШ в размере от 4-10 мм, при температуре 550°C на 1-ой секунде времени пребывания парогазовой смеси в зоне реакции.

Представленные результаты получены в рамках реализации гранта на выполнение научно-исследовательских работ по программе «УМНИК» на тему «Разработка технологии переработки отработанных деревянных шпал методом быстрого кондуктивного пиролиза с получением угольных брикетов и жидкого продукта для пропитки новых деревянных шпал» (договор №12779ГУ/2017 от 25.04.2018 г.).

Литература

1. Тунцев, Д.В. Утилизация отработанных деревянных шпал / Д.В. Тунцев, Р.Г. Сафин, М.Р. Хайруллина, С.В. Китаев, Э.Р. Хайруллина // Лесной вестник. Forestry Bulletin, 2017. – Т. 21. – №2. – С.70-75.
2. Павлов, Г.И. Экологическая оценка термической утилизации отработанных шпал / Г.И. Павлов, С.Ю. Гармонов, Р.В. Исмаилова, М.В. Стремоухова, А.И. Галимова, Р.В. Кондуктов // Вестник технологического университета, 2016. – Т.19. – №12. – С.158-162.
3. Исаков, Т.Д. Утилизация отработанных деревянных шпал методом пиролиза / Т.Д. Исаков, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, Р.М. Иманаев // Вестник Казанского

технологического университета, 2008. – №5. – С.166-170.

4. Отчик, Д.В. Технология утилизации отработанных деревянных шпал / Д.В. Отчик // Актуальные научные вопросы и современные образовательные технологии: сб. науч. трудов по мат-м междунар. научно-практич. конф-ии. Часть 3, 2013. – С.122-125.

5. Тунцев, Д.В. Ресурсосберегающая технология утилизации отработанных деревянных шпал / Д.В. Тунцев, М.Р. Хайруллина // Деревообрабатывающая промышленность, 2015. – №3. – С.52-54.

6. Пичугин, Е. А. Отработанные деревянные железнодорожные шпалы - источник загрязнения окружающей среды / Е.А. Пичугин, М. В. Черепанов // Экология промышленного производства, 2015. – С.25-27.

7. Сватовская, Л.Б. Новые технологии утилизации отработанных деревянных шпал / Л.Б. Сватовская, Т.С. Титова, Е.В. Русланова // Наука и техника транспорта, 2005. – №3. – С.16-18.

8. Тунцев, Д.В. Совершенствование технологии и оборудования процесса термического разложения древесины в кипящем слое: Дис. ... канд. тех. наук: 05.21.05, 05.21.03 / Тунцев Денис Владимирович; Казан. госуд. технол. ун-т. Казань, 2011. – 193 с.

9. Грачев А.Н., Исследование свойств жидкого продукта быстрого пиролиза отходов деревообработки / А.Н. Грачев, Р.Г. Сафин, М.А. Таймаров, К.Х. Гильфанов, Д.В. Тунцев // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики, 2009. – №11-12. – С.80-83.

10. Тунцев, Д.В. Анализ свойств жидкого продукта термического разложения отработанных деревянных шпал / Д.В. Тунцев, М.Р. Хайруллина, Э.К. Хайруллина // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность : сборник мат-лов трудов XXI Всеросс. научно-технич. конф., 2015. – С.247-250.

11. Тунцев, Д.В. Ресурсосбережение при утилизации отработанных деревянных шпал / Д.В. Тунцев, Р.Г. Сафин, Р.Г. Хисматов, М.Р. Хайруллина, Э.Е. Антипова, И.Ф. Гараева // Вестник Технологического университета, 2015. – Т.18. – №5. – С.248-250.

12. Хисматов, Р.Г. Термическое разложение древесины при кондуктивном подводе тепла : Монография / Р.Г. Хисматов, Р.Г. Сафин, Д.В. Тунцев, И.С. Романчева. – Казань, – 2015. – 111 с.

13. Di Blasi, C. 1993. Analysis of convection and secondary reaction effects within porous solid fuels undergoing pyrolysis. Combustion Science Technology, 90: 315-339.

14. Тунцев, Д.В. Математическое моделирование процесса термического разложения отработанных деревянных шпал / Д.В. Тунцев, Р.Г. Сафин, М.Р. Хайруллина, Э.К. Хайруллина, А.С. Савельев // Вестник Технологического университета, 2015. – Т.18. – №15. – С.152-154.

15. Хисматов, Р.Г. Термическое разложение древесины при кондуктивном подводе тепла: Дис. ... канд. тех. наук: 05.21.05, 05.21.03 / Хисматов Рустам Габдулнурович; Казан. госуд. технол. ун-т. Казань, 2010. – 188 с.

16. Тунцев, Д.В. Исследование процессов термокондуктивного разложения отработанных деревянных шпал / Д.В. Тунцев, М.Р. Хайруллина, А.Р. Садрутдинов, Э.К. Хайруллина, И.С. Романчева // Вестник Технологического университета, 2015. – Т.18. – №20. – С.185-187.

17. Грачев, А.Н. Исследование термического разложения одиночной частицы древесины / А.Н. Грачев // Вестник Казанского технологического университета, 2011. – №20. – С. 116-121.

18. Mettler, MS. Top ten fundamental challenges of biomass pyrolysis for biofuels / DG. Vlachos, PJ. Dauenhauer // Energy Environ Sci 2012; 2012(5): 797-809.

©Тунцев Д.В. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), tunccev_d@mail.ru; Сафин Р.Г. – д-р.техн.наук, профессор кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», safin@kstu.ru; Хайруллина М.Р. – аспирант кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», khayrullina_mila@mail.ru; Байгильдеева Е.И. – канд. техн. наук, доцент кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», bai48@rambler.ru; Тимербаев Н.Ф. – д-р техн. наук, профессор кафедры «Переработка древесных материалов» ФГБОУ ВО «КНИТУ», spekgeu@gmail.com.

УДК 57.083.1

МИКРООРГАНИЗМЫ – БИОДЕСТРУКТОРЫ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ СОЗДАНИЯ НА ИХ ОСНОВЕ НОВЫХ ЭФФЕКТИВНЫХ БИОЛОГИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

А.А. Забокрицкий, Д.Ю. Савиных

В статье рассматривается актуальная экологическая проблема, касающаяся вопросов биологической нейтрализации нитроцеллюлозы. Приведены результаты экспериментальных исследований по выделению группы почвенных аэробных микроорганизмов, обладающих способностью подвергать биохимической деструкции нитроцеллюлозу. Выбраны наиболее активные штаммы, на основе которых создан новый экобиопрепарат.

Ключевые слова: нитроцеллюлоза, микроорганизм–биодеструктор, экологический препарат экологического назначения, степень биологической деградации.

The article deals with the current environmental problem concerning the biological neutralization of nitrocellulose. The results of experimental studies on the allocation of a group of soil aerobic microorganisms with the ability to subject to biochemical destruction of nitrocellulose are presented. The most active strains are selected on the basis of which new biological drug of ecological purpose is created.

Keywords: nitrocellulose, microorganism-biodestructor, biological drug of ecological purpose, degree of biological degradation.

Введение

Известно, что в настоящее время современным требованиям по эффективному решению экологических задач, направленных на оздоровление внешней среды, нейтрализацию и обезвреживание различных экотоксикантов, в наибольшей степени отвечает биологический метод, основанный на микробиологической деградации органических загрязнителей [2, 3, 5, 6, 8, 11].

В то же время анализ отечественной и зарубежной научно-технической литературы показывает, что вопросы биодеструкции и нейтрализации отходов нитроцеллюлозы (НЦ) на предприятиях, которые производят и используют ее в своем технологическом цикле, являются все еще не решенными [1, 9, 10, 14, 16, 17, 18, 20, 21, 23, 24].

Целью данной работы являлось проведение экспериментальных исследований по поиску микроорганизмов, обладающих нитроцеллюлозолитической активностью, и оценке возможности использования их (препаратов на их основе) для решения вышеуказанных экологических задач.

Методы и материалы

В наших исследованиях выделение микроорганизмов – деструкторов нитроцеллюлозы проводили из образцов почвогрунтов промышленной территории

ФГУП «Режевской химический завод», основным производством которого были пороха балистного типа для ствольных артиллерийских систем и ракетных систем залпового огня.

В процессе выделения бактериальных культур и формирования коллекции микроорганизмов-деструкторов, которых можно было бы в перспективе использовать для биодеструкции и нейтрализации НЦ, учитывали следующие обстоятельства: ландшафтно-климатические условия; характер биоценоза, вид и концентрацию техногенных загрязнителей; основные биологические характеристики выделенных бактериальных изолятов; таксономическую принадлежность изолятов; эффективность утилизации НЦ; стабильность биологических свойств, в частности жизнеспособности, деструктивной активности штаммов; безвредность штаммов для сообществ биоценоза, людей и животных; биотехнологические возможности штаммов.

Изучение микробиологического состава полученных проб проводили по стандартным методикам анализа микробиологического состава почвы и воды [1, 8, 13, 19]. Использовали метод накопительных культур, после чего выделяли чистые культуры. Культивирование осуществляли в жидкой солевой синтетической среде (модифицированная среда Раймонда) с

использованием шейкера-инкубатора KS 4000i при 120 об·мин⁻¹ и температуре 29°C.

Первичную индикацию и идентификацию различных морфологических вариантов проводили общепринятыми методами [5, 6, 8, 11, 13, 19]. Исходное и конечное количество нитроцеллюлозы определяли хромато-масс-спектрометрическим методом (атомно-абсорбционный спектрофотометр 6650G и хроматограф Цвет 800). Идентификацию масс-хроматограмм осуществляли с использованием электронной библиотеки масс-спектров «NIST 2005». Количество утилизированной НЦ рассчитывали путем вычитания остаточного ее количества из исходного. Степень деградации определяли по формуле:

$$D = (M_{\text{исх}} - M_{\text{ост}}) \cdot (M_{\text{исх}})^{-1} \cdot 100\%,$$

где D – степень деградации НЦ, в процентах от исходного количества; $M_{\text{исх}}$ – исходное количество НЦ в пробе, в мг; $M_{\text{ост}}$ – остаточное количество НЦ в пробе, в мг.

Результаты

Из объединенных образцов почвогрунтов промышленной территории ФГУП «Режевской химический завод» было выделено 130 изолятов бактерий, принадлежащих, в основном, к нескольким крупным таксонам *Pseudomonas*,

Enterobacteriaceae, *Rhodococcus*, *Acinetobacter*, *Arthrobacter*, *Alcaligenes*.

Биологическая концентрация микроорганизмов в большинстве случаев не превышала 10^2 - 10^4 кл.·г⁻¹. Микробиологический состав почвенных образцов, загрязненных нитроцеллюлозой, свидетельствовал в целом об угнетении жизнедеятельности практически всех таксономических групп почвенных бактерий.

В последующем для проведения дальнейших экспериментальных исследований нами были взяты для изучения представители только 4 таксономических групп бактерий *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, как представляющие наибольший интерес, в плане предполагаемого наличия у них специфических биodeградационных свойств к различным экотоксикантам и, особенно, в отношении нитроцеллюлозы.

В сравнительных испытаниях определяли биodeградационную активность выделенных культур по оценке их способности расти на плотных питательных средах с содержанием нитроцеллюлозы в концентрациях 1, 3, 5, 10 масс.%. Инкубирование проводили при температуре (30±1)°C в течение 48 часов (таблица 1).

Таблица 1 - Интенсивность роста выделенных культур на средах с нитроцеллюлозой

Культуры	Интенсивность роста микроорганизмов при концентрации НЦ в процентах, баллы			
	1	3	5	10
<i>Arthrobacter sp.</i>	++	++	+	-
<i>Acinetobacter sp.</i>	++	++	++	-
<i>Rhodococcus sp. 1</i>	+++	+++	+++	+
<i>Rhodococcus sp. 2</i>	++	++	++	-
<i>Rhodococcus sp. 3</i>	++	++	++	-
<i>Pseudomonas fluorescens 1</i>	++	++	+	-
<i>Pseudomonas fluorescens 2</i>	++	++	+	-
<i>Pseudomonas fluorescens 3</i>	++	++	+	-
<i>Pseudomonas fluorescens 4</i>	+++	+++	+++	++
<i>Pseudomonas fluorescens 5</i>	+++	+++	+++	++

Было установлено, что практически у всех родов микроорганизмов *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus* и *Pseudomonas* наблюдается способность расти и развиваться в присутствии в питательной среде нитроцеллюлозы.

Наивысшую интенсивность размножения показали изоляты *Rhodococcus sp. 1*, *Pseudomonas fluorescens 4* и *Pseudomonas fluorescens 5*, обильный рост которых

наблюдался даже при концентрации НЦ – 5%. Культуры не теряли способности роста и при содержании 10% нитроцеллюлозы.

Важное значение имела оценка биотехнологического потенциала (деструктивной активности) выбранных микроорганизмов и их ассоциаций, а именно, изучение способности расти и накапливать биомассу на простых минеральных средах и разлагать такой специфический экотоксикант

как нитроцеллюлозу.

Исходя из проведенного выше сравнительного анализа изучаемых отдельных монокультур бактерий, а также с целью повышения уровня биодеструктивных свойств, в случае использования их в неоптимальных условиях внешней среды и воздействия различных неблагоприятных факторов (температура, величина pH, недостаточный уровень аэрируемости и др.), нами были предложены ассоциации (поликультуры) штаммов-биодегрантов. Так, в частности, были сконструированы ассоциации из следующих комбинаций микроорганизмов:

Acinetobacter sp. и *Pseudomonas fluorescens* 2;
Pseudomonas fluorescens 4 и *Rhodococcus sp.* 1;
Acinetobacter sp. и *Rhodococcus sp.* 1;
Acinetobacter sp. и *Pseudomonas fluorescens* 2 и
Pseudomonas fluorescens 4 и *Rhodococcus sp.* 1;
Pseudomonas fluorescens 5 и *Rhodococcus sp.* 3.

Удельные соотношения культур бактериальных клеток в каждой ассоциации были одинаковыми, концентрация клеток каждого вида составляла 10^8 - 10^9 кл.·мл⁻¹.

В научной литературе указывается, что качественный и количественный состав ассоциаций привязан к конкретным условиям и является элементом обратной связи с составом сообществ аборигенной микрофлоры конкретных почвенно-климатических зон, данные о которых в принципе можно использовать для конструирования или корректировки состава конкретного биопрепарата. Существенное значение имеют и результаты изучения взаимотолерантности микроорганизмов в искусственно составленных ассоциациях, возможности их совместной ферментации методом периодической культуры. Предполагается также, что объединение отдельных культур микроорганизмов-биодеструкторов в ассоциации может существенно увеличить биологическое разложение различных экотоксикантов [5, 6, 11, 13, 19].

Результаты выполненных исследований приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Сравнительная оценка эффективности биодеградиционной активности ассоциаций микроорганизмов в отношении нитроцеллюлозы

Культуры и ассоциации микроорганизмов	Степень биодеградации НЦ на 21 сутки наблюдения, %			
	Концентрация НЦ, %			
	1	3	5	10
<i>Arthrobacter sp.</i>	5±3,9	5±1,7	4±3,8	-
<i>Acinetobacter sp.</i>	9±3,1	9±2,2	8±3,6	-
<i>Rhodococcus sp. 1</i>	18±3,1	17±1,4	12±3,4	6±3,9
<i>Rhodococcus sp. 2</i>	6±3,8	6±2,2	4±3,4	-
<i>Rhodococcus sp. 3</i>	20±2,9	18±2,3	14±2,4	7±2,8
<i>Pseudomonas fluorescens 1</i>	22±3,3	21±1,5	19±3	7±4,2
<i>Pseudomonas fluorescens 2</i>	31±2,5	30±2,2	22±2,4	9±3,8
<i>Pseudomonas fluorescens 3</i>	20±1,8	19±2,1	17±2,7	7±2,9
<i>Pseudomonas fluorescens 4</i>	38±2,8	37±1,4	27±3,2	10±4,4
<i>Pseudomonas fluorescens 5</i>	37±2,6	36±1,0	27±2,8	9±3,1
<i>Acinetobacter sp.</i> и <i>Pseudomonas fluorescens</i> 2 (№ 1)*	55±2,4	43±1,7	38±2,6	17±3,0
<i>Pseudomonas fluorescens</i> 4 и <i>Rhodococcus sp. 1</i> (№ 2)*	74±1,0	61±1,4	42±2,8	24±3,1
<i>Acinetobacter sp.</i> и <i>Rhodococcus sp. 1</i> (№ 3)*	70±1,2	48±1,8	31±4,3	18±3,9
<i>Acinetobacter sp.</i> и <i>Pseudomonas fluorescens</i> 2 и <i>Pseudomonas fluorescens</i> 4 и <i>Rhodococcus sp. 1</i> . (№ 4)*	72±1,6	59±1,2	39±1,2	20±3,5
<i>Pseudomonas fluorescens</i> 5 и <i>Rhodococcus sp. 3</i> (№ 5)*	75±1,1	63±1,2	40±2,7	22±2,9
Контроль (без ассоциаций микроорганизмов)	0	0	0	0

Примечания: 1. * указаны номера ассоциаций микроорганизмов.

2. Различия достоверны ($p < 0,05$) при сравнении экспериментальных данных с контролем.

3. В контрольных пробах при исходных содержаниях НЦ равным 1, 3, 5 и 10% без внесения экибиопрепарата уровень биодеградации во всех случаях был равен 0.

Анализ экспериментальных данных, представленных в таблице 2, позволяет

говорить о наличии у изучаемых культур и ассоциаций микроорганизмов хорошо

выраженных биодеградиационных свойств и способности разлагать в экспериментальных моделях нитроцеллюлозу. Сравнительные испытания биодеструктивных свойств в отношении НЦ позволили установить, что наибольшая эффективность обнаружена у ассоциаций №№ 2, 4 и 5.

Считаем, что для решения поставленной в настоящей работе задачи (разложения нитроцеллюлозы) наиболее целесообразным является конструирование и создание новых биологических препаратов на основе таких культур как *Pseudomonas fluorescens* 4 и *Rhodococcus sp. 1* (ассоциация № 2), *Acinetobacter sp.*, *Pseudomonas fluorescens* 2, *Pseudomonas fluorescens* 4 и *Rhodococcus sp. 1* (ассоциация № 4), а также *Pseudomonas fluorescens* 5 и *Rhodococcus sp. 3* (ассоциация № 5).

Вышеизложенные факты, установленные по результатам лабораторных исследований, позволяют утверждать о наличии реальных возможностей целенаправленно создавать для целей биодеструкции нитроцеллюлозы эффективные экобиопрепараты на основе предложенных микроорганизмов и их ассоциаций с заданными биотехнологическими свойствами.

Одновременно считаем необходимым отметить, что в научной литературе имеются отдельные сообщения, что у некоторых почвенных микроорганизмов, в том числе и изученных нами родов, фиксируется способность в естественных условиях расщеплять (подвергать биологической деструкции) некоторые нитросоединения [4, 7, 9, 10, 12, 16, 17, 18, 20, 22].

Заключение

Таким образом, изучена группа почвенных аэробных микроорганизмов, родов *Arthrobacter*, *Acinetobacter*, *Rhodococcus*, *Pseudomonas*, *Bacillus*, обладающих ранее не установленными у них биологическими свойствами, а именно, способностью подвергать биохимической деструкции нитроцеллюлозу, используя ее в качестве единственного источника углерода и азота для поддержания своей жизнедеятельности и размножения.

Экспериментальное изучение биодеструктивных (в отношении нитроцеллюлозы) свойств бактериальных культур позволило в сравнительных исследованиях выбрать наиболее активные

штаммы и их ассоциации (№№ 2, 4, 5) и предложить их для практического применения при создании новых биологических препаратов экологического назначения.

Литература

1. Агзамов, Р.З. Биологические методы утилизации отходов производства нитроцеллюлозы / Р.З. Агзамов и др. // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15. – № 20. – С. 172-175.
2. Бельков, В.В. Биоремедиация: принципы, проблемы, подходы / В.В. Бельков // Биотехнология. – 1995. – № 3-4. – С. 20-27.
3. Биотехнология и утилизации твердых отходов / Г.М. Разумкова // Материалы международной научно-практической конференции «I Лужские научные чтения. современное научное знание: теория и практика». – Санкт-Петербург, 2013. – С. 93-97.
4. Демакова, В.А. Утилизации нитрилов и амидов штаммом *Rhodococcus erythropolis* E84 / В.А. Демакова, А.Ю. Максимова, М.В. Кузнецова и др. // Вестник Пермского университета. – 2008. – № 9. – С. 48-52.
5. Елинов, Н.П. Основы биотехнологии / Н.П. Елинов. – СПб.: Издательская фирма «Наука», 1995. – 600 с.
6. Заварзин, Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии / Г.А. Заварзин. – М.: Наука, 2003. – 348 с.
7. Зарипов, С.А. Начальные этапы трансформации 2,4,6-тринитротолуола микроорганизмами / С.А. Зарипов, А.В. Наумов, Е.С. Суворова и др. // Микробиология. – 2004. – Т. 73. – № 4. – С. 472-478.
8. Звягинцев, Д.Г. Методы почвенной микробиологии и биохимии / Д.Г. Звягинцев. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304 с.
9. Ильинская, О.Н. Воздействие микроорганизмов на нитроэфиры целлюлозы / О.Н. Ильинская, И.Б. Лещинская // Биотехнология. – 1988. – Т. 4. – № 4. – С. 495-500.
10. Ильинская, О.Н. Микробная деструкция синтетических нитроэфиров на примере нитроцеллюлозы: дис. ... канд. биол. наук / Ильинская Ольга Николаевна; К., 1987.
11. Кузнецов, А.Е. Прикладная экобиотехнология / А.Е. Кузнецов. – 2-е изд. – М.: Бином, 2012. – 629 с.
12. Линькова, Ю.В. Деструкция аминокислотных веществ анаэробными

микробными сообществами: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.02.03 / Линькова Юлия Валерьевна. – Москва, 2011. – 170 с.

13. Лысак, Л.В. Методы оценки бактериального разнообразия почв и идентификации почвенных бактерий / Лысак Л.В. и др. – М.: МАКС Пресс, 2003. – 120 с.

14. Пат. Российская Федерация 2026830, МПК6 C02F3/34, C02F3/02. Способ биологической очистки сточных вод, содержащих нитроцеллюлозу / Е.П. Исакова, А.Ф. Свиридов, Б.М. Балоян; заявитель и патентообладатель Товарищество с ограниченной ответственностью – Научно-производственное предприятие «Новэкотех» – № 93026852/13; заявл. 27.05.1993; опубл. 20.01.1995. – 1 с.

15. Пат. Российская Федерация. Применение экибиопрепарата «Центрум-MMS» для биологической деструкции и обезвреживания промышленных отходов нитроцеллюлозы на предприятиях химической промышленности / Забокрицкий А.А., Савиных Д.Ю., Тарабара А.В., Юшков Б.Г., Забокрицкий Н.А., Савиных С.Д.; заявитель и патентообладатель Забокрицкий А.Н., Савиных Д.Ю., Забокрицкий А.А. – № 2017144968; заявл. 20.12.17.

16. Петрова, О.Е. Сульфатредуцирующие бактерии в биологической переработке промышленных отходов, содержащих нитроцеллюлозу / О.Е. Петрова, М.Н. Давыдова, Н.Б. Тарасова и др. // Вестник Московского университета. – 2003. – Т. 44. – № 1. – С. 43–45.

17. Петрова, О.Е. Трансформация нитроэфира целлюлозы сульфатредуцирующей бактерией *Desulfovibrio desulfuricans* 1388:

дис. ... канд. техн. наук: 03.00.07 / Петрова Ольга Евгеньевна. – М., 2004. – 114 с.

18. Романова, С.М. Исследование возможности утилизации продуктов производств нитратов целлюлозы активным илом / С.М. Романова, В.И. Трескова, М.В. Шулаев // Вестник Казанского технологического университета – 2011. – № 22. – С. 68–74.

19. Рыбальский, Н.Г. Консорциумы микроорганизмов. Библиографический справочник / Н.Г. Рыбальский, С.П. Лях. – М.: ВНИИПИ, 1990. – 285 с.

20. Семенова, Е.Н. Процессы биотрансформации азота в технологиях очистки сточных вод / Семенова Е.Н. // Вестник Казанского технологического университета. – 2008. – № 1. – С. 42–52.

21. Технический регламент компостирования осадков нейтрализованных сточных вод производства нитроцеллюлозы. – ГосНИИХП, Казань – 1994. – 24 с.

22. Хияс, И.В. Трансформация 2,4,6-тринитротолуола клетками *Yarrowia lipolytica* в присутствии ферригидрита / И.В. Хияс, А.Р. Багманова, Р. Герлах, и др. // Высокие технологии, экономика, промышленность. – 2012. – Т. 1. – С. 252.

23. Freedman D.L. Biotransformation of explosive-grade nitrocellulose under denitrifying and sulfidogenic conditions / D.L. Freedman, J.M. Cashwell, B.J. Kim // Waste Management. – 2002. – Vol. 22. – P. 238–292.

24. Wendt T.M. A Chemical biological treatment process for cellulose nitrate disposal / T.M. Wendt, A. M. Kaplan // J. Pollut. Countr. Fed. – 1976. – Vol. 48, № 1. – P. 660–668.



Навесы



Перила

Кованые решетки



Качели



Люкс Металл

- Широкий ассортимент продукции из металла
- Большой выбор готовых решений
- Создание новых проектов
- Услуги дизайнера
- Гарантия качества
- Короткие сроки исполнения
- Многолетний опыт работы

Лестницы



Ворота



г. Казань, ул. А. Кутуя, д. 163 А

сайт: www.rt-kovka.ru

e-mail: luxmetall@yandex.ru

тел.: (843)240-90-23

8-966-240-90-23

Металлические двери



Заборы



Входные группы



