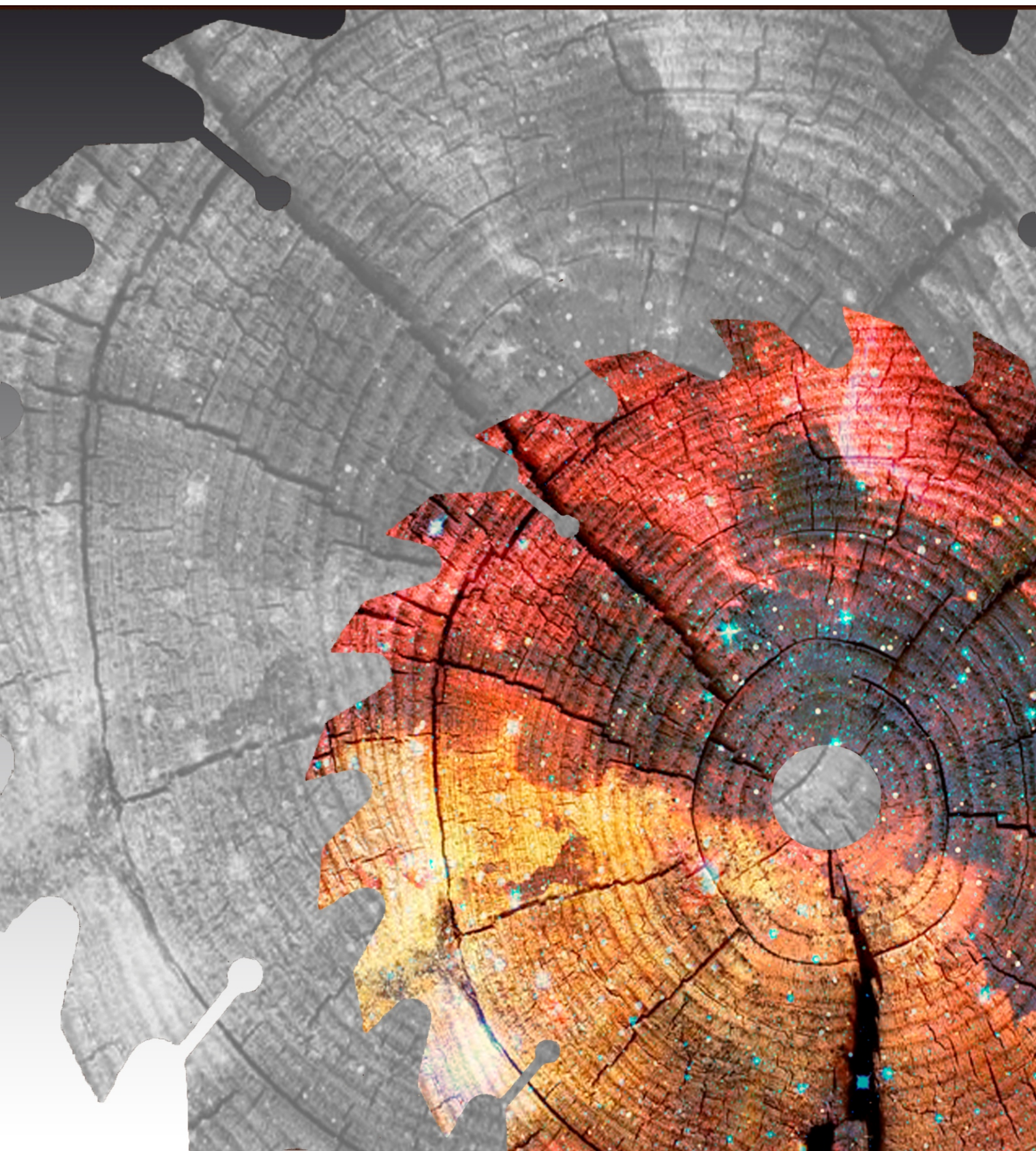


Дерево —

4/2018 обрабатывающая
промышленность

ISSN 0011-9008



Дерево —

ISSN 0011-9008

обрабатывающая 4/2018 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

Csanády V. Multivariate regression of the main physical parameters of scots pine grown on lowland and mountain sites	3
Физико-механические процессы в деревообработке	
Суров В.П., Владимирова Е.Г., Соболев А.В. Новый способ распиловки бревен	8
Галяветдинов Н.Р., Сафин Р.Р., Талипова Г.А., Петров В.И. Исследование физико-механических свойств древесно-наполненных композитов на основе полилактида с целью создания биоразлагаемых упаковок	12
Усов Д.В., Владимирова Е.Г. Исследование предела прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон термически модифицированной древесины дуба (<i>quercus robur</i> L.)	18
Калимуллин А.А., Богданов Р.Р., Назипова Ф.В. Повышение эксплуатационной надежности цементно-стружечных плит при помощи гидрофобизаторов	24
Химическая технология древесины	
Ермоченков М.Г. Определение параметров термического модифицирования древесины для получения заданного цвета	31
Яковлева А.Е., Сабирзянова А.И., Забелкин С.А., Грачев А.Н., Башикиров В.Н., Шульцке Т. Получение пенополиуретана из различных видов пиролизной жидкости и исследование его прочности и химической структуры	39
Просвириков Д.Б., Козлов Р.Р., Тимербаев Н.Ф., Сафин Р.Г. Влияние свойств активированного лигноцеллюлозного материала на прочностные свойства композиционных плит, полученных на его основе	48
Сафин Р.Р., Илалова Г.Ф., Излепова Ю.В., Сафина А.В., Петров В.И. Обзор зарубежных исследований в области переработки отходов однолетних сельскохозяйственных культур	53
Логинова И. В., Харина М.В., Шулаев М.В. Моделирование гидролиза березовых опилок и пшеничной соломы на установке капсульного типа	60
Хасанишин Р.Р., Сафина А.В. Влияние специальных добавок на эксплуатационные свойства изделий из ДПК на основе термомодифицированного древесного наполнителя	64
Ермоченков М.Г. Влияние тепломассообмена на результаты термогравиметрического анализа сушки и термодеструкции древесины	68
Грачев А.Н., Башикиров В.Н., Забелкин С.А., Бикбулатова Г.М., Пушкин С.А., Яковлева А.Е. Исследование процесса быстрого пиролиза торфа и определение свойств получаемых продуктов	75
Просвириков Д.Б., Закиров С.Р., Козлов Р.Р., Сафин Р.Г. Характеристики работы аппарата для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы	84
Забокрицкий А.А., Савиных Д.Ю. Изучение комплекса физико-химических и биотехнологических параметров, обеспечивающих оптимальные условия биологической деструкции нитроцеллюлозы	90
Кашин Е.М., Диденко В.Н. Метод определения скорости и времени выгорания частиц газифицируемого древесного твердого топлива по его гранулометрическому составу	95

Лесоинженерное дело

UDK 630*812

MULTIVARIATE REGRESSION OF THE MAIN PHYSICAL PARAMETERS OF SCOTS PINE GROWN ON LOWLAND AND MOUNTAIN SITES

V. Csanády

The research described in this paper was aimed at finding an appropriate regression model to characterise the relationship between density, earlywood/latewood proportion, and compression strength of Scots pine grown at different sites. The large scale multivariate regression study has been preceded by a small scale study to relate the density of various anatomical regions to compression strength. This study also served to verify the suitability of the applied hyperbolic tangent function. Using this function, the differences of the main anatomical parts can be revealed. The multivariate regression that followed analysed the compression strength as a function of density and earlywood/latewood proportion. The resulting regression coefficients characterize the differences between Scotch pine grown on lowlands and in mountains. Besides providing physically meaningful information concerning the investigated parameters, the regression model adequately fits the experimental data.

Keywords: multivariate regression, Scots pine grown on lowlands and highlands, differences of the main anatomical parts, density, latewood-earlywood proportion, compression strength.

Исследование, описанное в этой статье, было направлено на поиск подходящей регрессионной модели для характеристики соотношения между плотностью, долей ранней древесины / поздней древесины и прочностью на сжатие сосны обыкновенной, выращиваемой на разных участках. Крупномасштабному многовариантному регрессионному исследованию предшествовало небольшое масштабное исследование для сопоставления плотности различных анатомических областей с прочностью на сжатие. Это исследование также служило для проверки пригодности применяемой гиперболической касательной функции. Используя эту функцию, можно выявить различия основных анатомических частей. Последующая многомерная регрессия проанализировала прочность на сжатие как функцию плотности и доли ранней древесины / поздней древесины. Полученные регрессионные коэффициенты характеризуют различия между соснами обыкновенной, выращиваемой на низинах и в горах. Помимо предоставления физически значимой информации об исследуемых параметрах, модель регрессии адекватно соответствует экспериментальным данным.

Ключевые слова: многовариантная регрессия, сосна обыкновенная, произрастающая на низменностях и высокогорьях, различия основных анатомических частей, плотности, доли леди и раннего дерева, прочности на сжатие.

Introduction

Hungary's forest coverage is 19%, 85% of which is deciduous and 15% is coniferous forest [3]. In terms of species, oak is most prominent, constituting 21.9%, followed by a 20.2% of black locust. A combination of various softwoods is the third most frequent species group. A third of these coniferous forests is found in the lowlands, in the Great Plane area, and 98% of these forests consists of Scots and black pine. Because lowland pines grow under very adverse circumstances, it differs in its structure, physical and mechanical properties from those grown at mountain sites. Because of the high available volume of this material, exact information of these differences, as well as the change in their

relationship due to anisotropy, is essential. A mathematical description of the interaction of the investigated properties is also necessary.

Material and methods

First, a small scale experiment was carried out to determine a novel, non-linear relationship between Scots pine's density and compression strength in the various macroscopic segments, in heartwood, sapwood and juvenile wood. This was followed by the main investigation with sample sizes of 200 for both lowland and highland Scots pine, using a non-linear multivariate regression. Density (as a universal material characteristic) earlywood to latewood ratio [6] (as a characteristic feature of annual ring structure)

and compression strength (as the most important strength indicator of wood, were chosen as measurement parameters. Specimen manufacture and measurements were carried out according to the relevant Hungarian standards (MSZ 6786-3:1988 [7] and MSZ 6786-8:1977 [8].) A physically appropriate $\sigma(\rho;K)$ multivariate function was used to describe their relationship. Curve fitting was performed for both the lowland and highland samples. Thus, results may be compared, and the effect of the independent variables on the dependent variable, as well as their dominance, can be analysed.

Results and discussion

Preliminary small scale tests

An appropriate regression model was necessary to assess the relationship between density and compression strength in all three macroscopic segments. This model should match the experimental data as closely as possible, should be asymptotic and have a limit that ensures that it remains within the range of the dependent variable, i.e. compression strength remains within physically reasonable boundaries. The function should possess a characteristic point

whose coordinates define a special average to provide a basis of comparison between the samples. Because of the above requirements, linear regression, used in the present practice [2], is ruled out. Less frequently used polynomial functions, that have no physical interpretation and do not characterise the relationship between the two variables (density and compression strength) well, although may, from a purely statistical point of view, provide good correlation, are also inappropriate. Based on these considerations, a statistically suitable function that also satisfies the above criteria, was necessary. The following model was found appropriate [1]:

$$\sigma = a \cdot th(d(\rho - b)) + c \quad (1)$$

The inflection point of the above function is $P(b;c)$.

Table 1 contains the results (SP: lowland Scots pine) A curve fitting program, developed by the author and described in [1] was used to estimate the parameters

Table 1 - Regression results of the preliminary tests.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>r</i>
SP _{heartwood}	8,793	477,5	36,199	0,0149	0,8056
SP _{sapwood}	12,687	546,6	53,457	0,0247	0,7486
SP _{juvenile}	12,397	494,4	46,283	0,0149	0,7571

The following conclusions resulted from the small scale preliminary tests: the functions do not only describe and follow compression strength as a function of density and fit the experimental data well; they also indicate the differences among the three anatomical regions through their inflection points. These differences, along with juvenile wood's instability justifies the use of heartwood, with the exclusion of juvenile wood, both for the main investigation and for general practice.

The investigation of lowland and mountain Scots pine (large scale tests)

Choosing the appropriate regression function is a tedious and time consuming task, because a physically suitable $(\rho;K) \propto \sigma(\rho;K)$ model is needed to characterise the relationship of the

parameters. The requirements for the function are, as follows:

- 1.) The function should provide a special combination of ρ , K , and σ values for both materials.
- 2.) The function should provide the change in σ for a unit change in ρ (increment rate) for both materials.
- 3.) The function should provide the change in σ for a unit change in K (decrement rate) for both materials.
- 4.) The function should provide the technologically viable lowest and highest value of σ , as well as interval size for both materials.
- 5.) The derivatives of the functions should provide the limit values of ρ ($\rho_{\min}$; $\rho_{\max}$) belonging to the increment rate (technically viable range of ρ).

6.) The derivatives of the functions should provide the limit values of K ($K_{\min}$; $K_{\max}$) belonging to the decrement rate (technically viable range of K).

7.) The coefficient of the function should have physical and technological interpretations as well as appropriate dimensions.

8.) The functions should possess as many coefficients which differ in value for the two wood material types under investigation, as possible.

9.) Good correlation is not in itself sufficient; the model should also satisfy all eight preceding criteria simultaneously.

As shown above, the hyperbolic tangent function, chosen based on being asymptotic and limited, was suitable for describing the relationship between density and compression strength. Based on this, the bivariate $(\rho; K) \alpha \sigma(\rho; K)$ regression function may be constructed from a combination of partial functions. Thus, for the $\rho \alpha \sigma(\rho; K_0)$ relationship a hyperbolic tangent function is, again, appropriate. The $K \alpha \sigma(\rho_0; K)$ partial function should also be limited and asymptotic. Projected data points are too scattered to provide a good basis of determination. Thus, we had to assume an inferior measurement precision for the determination of K . This obviously introduces some instability, as evidenced by several extremely outlying values in the projected data points. In spite of this, the same hyperbolic tangent function proved to be favourable in terms of $K \alpha \sigma(\rho_0; K)$, because of its advantages, as described above. Based on these considerations, the bivariate function to be used in curve fitting was constructed based on two hyperbolic tangent functions, using the appropriate transformations.

The form of the regression function used for curve fitting is, as follows:

$$\sigma = a_1 \operatorname{th}(a_2(\rho - a_3)) - a_4 \operatorname{th}(a_5(K - a_6)) + a_7. \quad (2)$$

Determination of a_2 and a_4 required preliminary cyclic testing, because the STATISTICA program could not provide all seven parameters. Neither did any of the iteration processes offered by the program provide acceptable results. Thus, preliminary establishment of these values between physically

acceptable limits, using multiple trial runs, was necessary.

Using these values, the model assumes the following form:

$$\sigma = a_1 \operatorname{th}(0.00627(\rho - a_3)) - 2.565 \operatorname{th}(a_5(K - a_6)) + a_7. \quad (3)$$

Even before revealing the results, the model can be shown to fulfil the requirements:

1.) The model provides a special average value combination in terms of ρ , K and σ values for both materials:

$$\bar{\rho}^* = a_3; \bar{K}^* = a_6; \bar{\sigma}^* = a_7;$$

2.) The fitted function provides the change in σ for a unit change in ρ (increment rate) at the location marked by the special average value combination, for both materials (based on the partial derivatives):

$$N_m = \hat{\sigma}'_{\rho}(\bar{\rho}^*) = a_1 a_2$$

3.) The fitted function provides the change in σ for a unit change in K (decrement rate) at the location marked by the special average value combination, for both materials (based on the partial derivatives):

$$C_m = \hat{\sigma}'_K(\bar{K}^*) = a_4 a_5$$

4.) The function provides the technologically viable lowest and highest value of σ , as well as interval size for both materials:

$$\sigma_{\min} = a_7 - a_1 - a_4; \sigma_{\max} = a_7 + a_1 + a_4; \sigma_{\text{int}} = 2(a_1 + a_4)$$

5.) The derivatives of the function provide limit values of ρ ($\rho_{\min}$; $\rho_{\max}$) belonging to the increment rate (technically viable range of ρ).

- The following formula can be used to calculate the values belonging to $\frac{N_m}{10}$:

$$10 = ch^2(a_2(\rho - a_3))$$

6.) The derivatives of the functions provide limit values of K ($K_{\min}$; $K_{\max}$) belonging to the decrement rate (technically viable range of K).

- The following formula can be used to calculate the values belonging to $\frac{C_m}{10}$:

$$10 = ch^2(a_5(K - a_6))$$

7.) The coefficients of the function have physical and technological interpretations as well as appropriate dimensions.

8.) The function includes a sufficient number of coefficients which differ in value for the two wood material types under investigation.

9.) In addition to fulfilling the eight criteria, the model shows high correlation to the experimental trends.

The above described model was applied for both lowland and mountain pine material. Table 2 shows the results. Figures 1 and 2 show the surfaces along with the experimental data for lowland and mountain pine, respectively.

Table 2 - Regression parameters of lowland and mountain Scots pine

	a_1	a_3	a_5	a_6	a_7	R
Lowland Scots pine	29.7093	419.4039*	0.65208	3.1328*	34.969*	0.8449
Mountain Scots pine	18.9087	483.9016*	2.24991	17.451*	46.443*	0.8906

Note: Values indicated by asterisks are also the so-called planar point coordinates of the surface $S(\rho; K; \sigma(\rho; K))$. The planar point coordinates of the surface may be determined through the analysis of the Gaussian curvature of the surface points. Planar point computations are not included in this article for brevity.

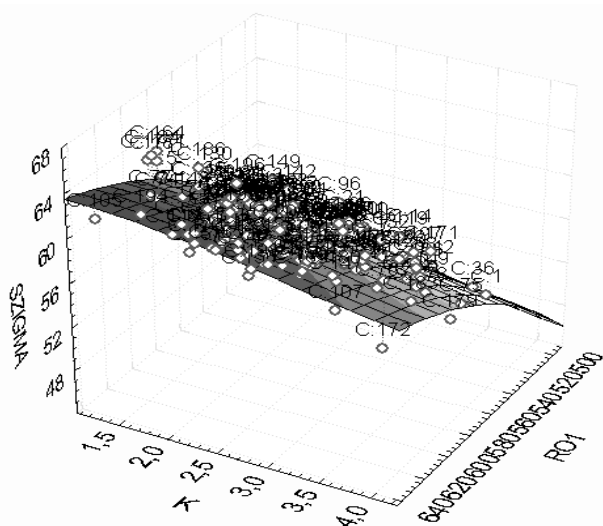


Fig. 1. Surface fit onto lowland Scots pine data

The resulting correlation coefficients ($R_{lowland} = 0.8449$, $R_{mountain} = 0.8906$) are satisfactory, especially since this is surface fit. Based on the analysis of partial correlation coefficients, [4, 5] density is the dominant factor for both materials.

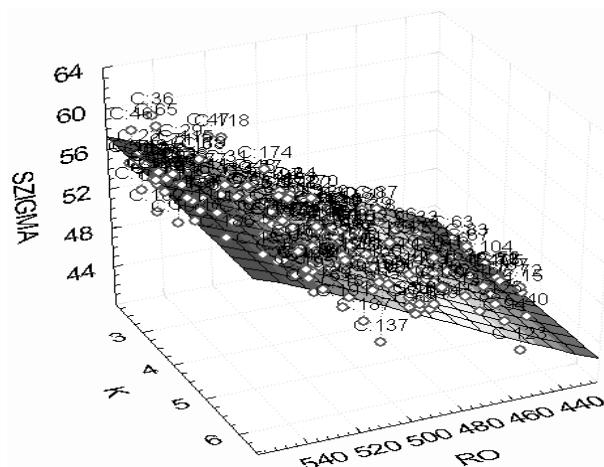


Fig. 2. Surface fit onto mountain Scots pine data

The role of EW/LW ratio is smaller, but still significant and not to be ignored in the lowland material. The differences in the surfaces indicates significant variation between materials grown at different sites. The so-called planar point coordinates that hold physical significance in terms of density and compression strength, also support this conclusion. Mountain pine EW/LW proportion was extraordinarily high, which indicates another significant difference compared to the lowland material. Density and compression strength are different as well; mountain Scots pine naturally performs better. The change in σ for a unit change in ρ (increment rate) at the planar point suggests that mountain Scots pine is better in terms of strength, the changes being smaller. The change in σ for a unit change in K

(decrement rate) at the planar point reveal significant differences between the two materials, but this value is not as momentous. The required intervals and boundary values may be calculated as specified, using to the above described formulae.

Conclusions

According to our results, the complex model used in this paper is preferable to simpler regression models described in the literature. Earlywood to latewood proportion is not to be disregarded when investigating the relationship between compression strength and density. Therefore, a bivariate hyperbolic tangent function should be applied. This function makes the determination of various technologically important intervals possible for density and compression strength, and the planar coordinates of the surface provide novel, non-arithmetic averages of material parameters. In addition, new information is gained about the change rate of the physical parameter at the given point, which may be an important practical parameter from a utilisation point of view.

References

1. CSANÁDY, V.(1993): Számítógépekre konvertált nem hagyományos regressziós eljárások faipari – erdészeti kutatási és műszaki problémákhoz. [Non-traditional regression processes applied to computers for forestry research and technical problems.] Doctorate dissertation, University of Forestry and Wood Sciences, Sopron, Hungary.
2. MOLNÁR, S.(1999): Faanyag-ismerettan. [Wood Science.] Mezőgazdasági Szaktudás Publishers, Budapest, Hungary.
3. ORBAY, L.(1990): A többváltozós regressziószámítások alapja és fagazdasági alkalmazása. [Basics and wood industries applications of multivariate regression.] University of Forestry and Wood Sciences, Sopron, Hungary.
4. PELZ, D. R.(1989): Einführung in die biologische Statistik für Forststudenten. Teil II.Freiburg,
5. SHAO, J.(2003): Matematikai statisztika [Mathematical statistics] Springer
6. WACKERLY,D. – MENDENHALL,W. – SCHEAFFER,R.(2007): Matematikai statisztika alkalmazások [Mathematical statistics with applications] Duxbury Press
7. MSZ 6786-3:1988 Faanyagvizsgálatok. Sűrűség meghatározása. [Testing of wood materials. Determination of density.] Hungarian Standards Institution, 4 pp.
8. MSZ 6786-8:1977 Faanyagvizsgálatok. Faanyagok rostirányú nyomószilárdságának meghatározása. [Wooden materials. Determination of compression strength along the grain.] Hungarian Standards Institution, 4 pp.

Физико-механические процессы в деревообработке

УДК 674.023

НОВЫЙ СПОСОБ РАСПИЛОВКИ БРЕВЕН

В.П. Суров, Е.Г. Владимирова, А.В. Соболев

В статье проводится анализ способов раскря бревна, от которого во многом зависят размеры и качество получаемой продукции, а также, отмечается, что одним из факторов, влияющих на выход, является ориентация пластей продукции относительно годичных слоев древесного материала. Кроме того, приводятся характеристики новых современных способов распиловки древесного сырья в зависимости от ориентации годичных слоев. Рассматриваются случаи распиловки бревна, где пропил пиловочного бревна может быть параллельно оси бревна или параллельно образующей бревна и даются преимущества способа распиловки круглых лесоматериалов параллельно образующей. Показывается, что при наличии современного оборудования можно распиливать круглый лесоматериал и другим способом, получая при этом выход пиломатериалов радиальной распиловки около 50 %.

Ключевые слова: бревно, способ раскря бревна, ориентация годичных слоев, плоть, пиломатериал, пропил, радиальный раскрой

The article analyzes the methods of logs cutting, which depend largely on the size and quality of the products. Also, it is noted that one of the factors that effect on the yield is the orientation of the sawn timber face relative to the annual rings of wood material. In addition, the characteristics of new modern sawing methods of wood raw materials depending on the orientation of the annual rings are presented. The cases of logs sawing where saw logs kerf may be parallel to the axis of the stem or parallel to the log generatrix are given. The advantages of the round timber cutting method parallel to the generatrix are shown. It is noticed that it is possible to saw round timber in another way, in the presence of modern equipment, while obtaining radial sawn timber yield about 50%.

Keywords: log, logs sawing method, the orientation of the annual rings, sawn timber face, timber, kern, radial sawing.

Введение

Поиск рационального способа получения пиломатериалов, заготовок, столярных изделий и другой продукции из круглого лесоматериала – задача, которая стояла и стоит перед исследователями и производственниками, данным работам посвящён целый ряд исследований [1-5]. В практике, по выработке пиломатериалов из бревна, различают разные способы их раскря. Способ раскря бревна во многом зависит от размеров и качества заданной продукции. Одним из факторов, влияющих на выход, является ориентация пластей продукции относительно годичных слоев древесного материала.

Известно [6-8], что для выработки пилопродукции, в которой допускается смешанная ориентация пластей относительно годичных слоев древесины, широко используются развальный 1 (рис.1) и брусowo-развальный способы 2 (рис.1), а для получения продукции радиальной и тангенциальной

ориентации – секторный 3 (рис.1), развальнo-сегментный 4 (рис.1) и брусowo-сегментный способы распиловки бревен 5 (рис.1). Кроме того, при индивидуальной распиловке толстомерных бревен, особенно пораженных ложным ядром или ядровой гнилью [9] применяют круговой способ распиловки 6 (рис.1). Для изготовления пилопродукции из тонкомерного сырья эффективен агрегатный способ раскря на базе фрезерно-брусующих станков 7 (рис.1).

Наиболее традиционные способы распиловки бревен – это 1 и 2 (рис.1), при которых вырабатываются обрезные и необрезные пиломатериалы разной ориентации годичных колец.

При способе 3 (рис.1) сначала круглый лесоматериал распиливается на секторы, количество которых может быть от 4 до 8, в зависимости от диаметра. Затем каждый сектор распиливается на пиломатериалы согласно заданной ориентации годичных колец. Бывает,

что одновременно при распиловке толстомерных бревен на секторы из средней зоны выпиливается какое-то количество необрезных пиломатериалов. Как показывает практика, целесообразно распиливать этим способом бревна диаметром от 32 см и выше.

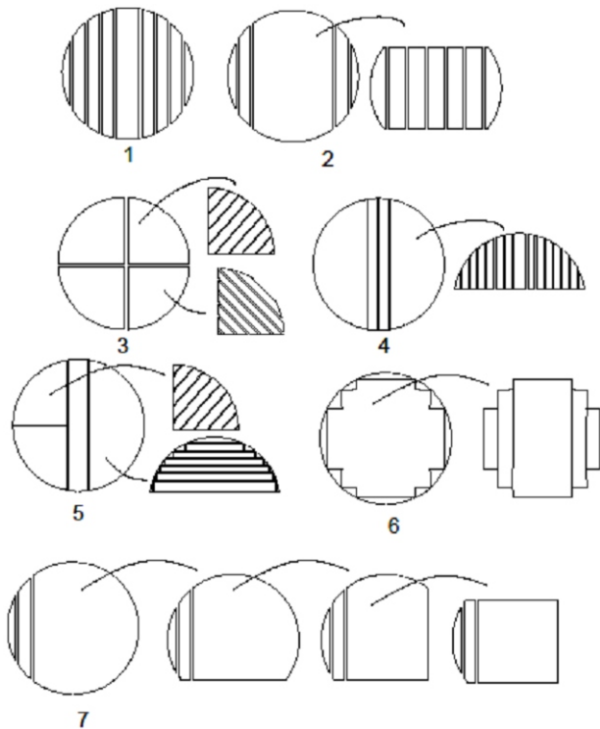


Рис. 1. Способы распиловки бревен

Сегментный, развально-сегментный и брусово-сегментный способы распиловки бревен применяют для круглых лесоматериалов толщиной 26 см и более. Способы 3 и 4 (рис.1) применяют для выработки радиальных пиломатериалов, а способ 5 (рис.1) для тангенциальной и радиальной пилопродукции.

Круговой способ раскря 7 (рис.1) применяется при индивидуальной распиловке и характеризуется тем, что круглый лесоматериал после отпила горбыля и одного или нескольких необрезных пиломатериалов или сегмента поворачивается на 90° для отпиливания следующей группы пиломатериалов или сектора и т.д.. Вырабатывается тангенциальная полурадиальная и радиальная пилопродукция. Этот способ используется при раскря бревен толщиной 32 см и выше.

В настоящее время НПО "Барс" выпускает деревообрабатывающее оборудование для продольной распиловки древесины с угловыми пилами и микропроцессорным управлением.

Как отмечают авторы [10] режим *оптимизации раскря* на заданные сортименты дает большие преимущества и увеличивает выход на 25-30%.

В зависимости от требований к размерам, качеству и ориентации волокон производитель выбирает тот или иной способ распиловки. С развитием науки и техники за последние годы при хорошей организации труда [11, 12] и наличии современного оборудования [13-16] можно получать пилопродукцию высокого качества для использования ее в качестве полуфабриката при изготовлении клееной продукции без дополнительной обработки (например, обрезка обзола или сбеговой зоны для последующего склеивания по кромке).

В последние годы большую популярность получает клееная древесина. Для ее изготовления необходимы полуфабрикаты с определенными требованиями, например, скошенная кромка. Вот несколько способов направленных на получение не просто пилопродукции, а пилопродукции для клееной продукции.

В работе автором [2] предлагается способ (рис.2) получения клееных заготовок радиальной распиловки, при котором раскря бревен производят на секторы, склеивание секторов осуществляется путем совмещения радиальных поверхностей, при этом сердцевинную часть одного сектора совмещают с периферийной частью другого, а их комлевые части с вершинными.

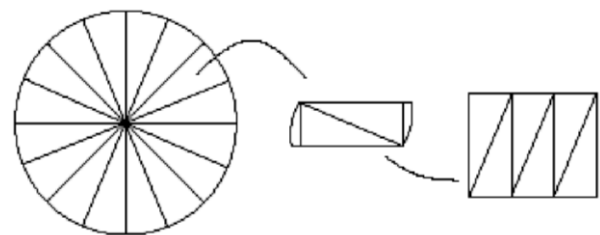


Рис. 2. Секторный способ получения клееных заготовок радиальной распиловки

Другим способом получения клееной пилопродукции [17] является способ, при котором раскря бревен производят с получением заготовок (рис.3) с поперечным сечением в виде правильного шестиугольника 1 и 3 или восьмиугольника 2 и 4, а затем раскраивают с получением пятиугольника и двух треугольников или шестиугольника и четырех треугольников. После разворотов и сопряжений получают клееную пилопродукцию прямоугольного сечения.

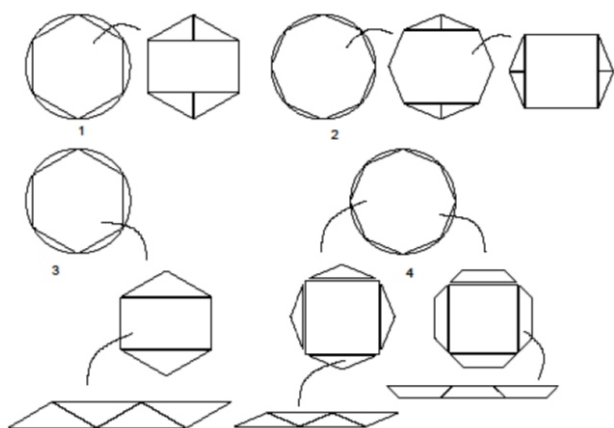


Рис. 3. Способы получения клееной пилопродукции

А вот в работе [18] авторы для получения радиальной продукции распиливают брус по схеме, приведенной на рисунке 4. На первом этапе у бревна формируют четыре обработанные поверхности, длина которых равна толщине будущих досок с учетом величины пропилов и припусков на усушку древесины. Далее из фигурного бруса выпиливается доска, толщина которой равна сердцевине. В результате получается брус с поперечным сечением в виде треугольника. На следующем этапе процесса из него выпиливают сердцевинную доску с одной обрезной кромкой, толщина которой равна толщине сердцевинной доски полученной из фигурного бруса и двух брусьев с поперечным сечением в виде треугольника. Брусья распиливают на обрезные пиломатериалы с поперечным сечением в виде прямоугольной трапеции. У данных досок угол наклона кромки получается одинаковым. Как показывают расчеты, процент выхода радиальных пиломатериалов заданных размеров составляет 33-40% от объема сырья.

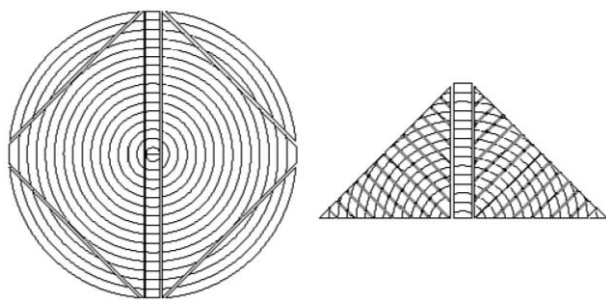


Рис. 4. Схема раскря фигурного бруса на доски

Кроме того, при распиловке бревна, пропил в бревне может быть расположен к оси

пиловочного бревна параллельно или параллельно образующей лесоматериала. Основное преимуществом способа параллельно образующей состоит в том, что здесь получают пиломатериалы практически постоянной ширины по всей длине (т.е. у них нет сбега по ширине, что способствует более эффективному их использованию при получении из них заготовок).

Авторы [14] отмечают и другие преимущества способа распиловки круглых лесоматериалов параллельно образующей:

- величина коэффициента сбега центральных и боковых необрезных пиломатериалов, выпиленных параллельно оси бревна, всегда больше коэффициента сбега исходного бревна и возрастает при удалении пиломатериала от центра вершинного торца бревна, а величина коэффициента сбега необрезных пиломатериалов, выпиленных параллельно образующей бревна, всегда меньше величины коэффициента сбега исходного бревна и уменьшается при удалении пиломатериала от центра вершинного торца бревна;

- из необрезных пиломатериалов, полученных при распиловке круглых лесоматериалов параллельно образующей возможно получение большего объема длинномерных обрезных пиломатериалов;

- необрезные пиломатериалы, выпиленные параллельно образующей бревна, имеют длину, равную длине исходного бревна. Они более однородны по качеству и влажности, а, следовательно, будут меньше коробиться при сушке. У них в меньшей степени перерезаны годовичные слои, что обуславливает их более высокую прочность;

- при распиловке бревна параллельно его образующей уменьшаются площади пропиленных пластей пиломатериалов, объем опилок, износ инструмента и расход электроэнергии.

Методы и материалы

Проанализировав существующие способы распиловки бревен, можно сделать следующие выводы: выбор способа во многом зависит от качества исходного сырья, его размерных характеристик, от породы, влажности, от применяемого оборудования и от требуемых размерно-качественных характеристик пилопродукции, при распиловке бревен получается незначительное количество

радиальных пиломатериалов. Все это позволяет предложить новый способ распиловки круглого лесоматериала. Суть способа заключается в следующем [15].

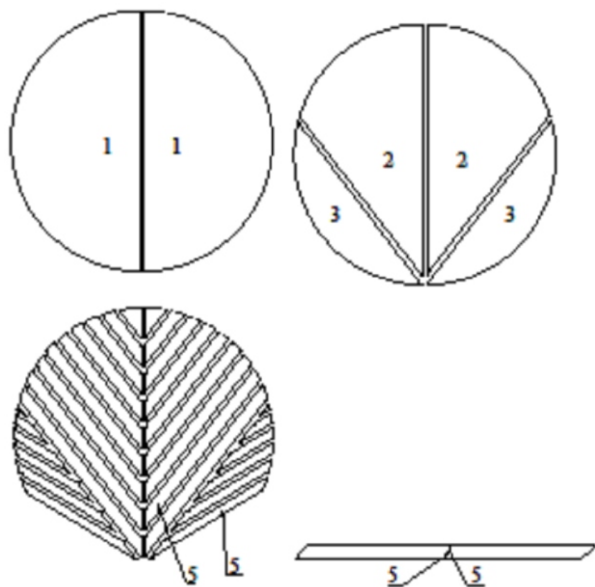


Рис.5. Сегторный способ распиловки бревна

Распиливание бревна (рис.5) осуществляют по диаметру и хорде, а оставшуюся часть бревна 3 по хорде, при этом получение пиломатериалов 5 производят из полученных предварительно частей бревна 2 и 3 последовательной распиловкой по хорде.

Предлагаемый способ распиловки бревна позволяет расширить ассортимент за счет получения радиальных досок с обрезной кромкой, что обеспечивает возможность последующего склеивания досок по обрезной кромке с получением щитового материала.

Кроме того, полученные части бревна не описываются ни одним математическим определением из *геометрии*. Если делить бревно по хорде, то получаемая часть бревна называется *сегментом*. Если деление бревна осуществляется по двум радиусам (или двум диагоналям), то образуемая геометрическая фигура получило название - *сектор*. В литературных источниках описание геометрической фигуры, получаемой делением окружности по диаметру и хорде, и по двум хордам нет, поэтому предлагаемый способ распиловки бревна по диаметру и хорде предлагается назвать **СЕГТОРНЫЙ** (от слов сегмент и сектор).

Способ распиловки бревна осуществляется следующим образом (рис. 5): сначала бревно распиливается вдоль оси бревна по диаметру с получением сегмента 1. Затем полученный сегмент 1 распиливается вдоль оси бревна по хорде с получением части 2 в виде **сегтора** и сегмента 3. После этого оставшаяся часть бревна 3 распиливается по хорде. Полученная часть бревна 2 (**сегтор**) (или части бревна 2 (**сегтор**) и 4 (**сегтор**)) распиливается на пиломатериалы заданных размеров по хорде с получением пиломатериалов 5.

Применение данного способа позволяет получать большее количество пиломатериалов радиального распила, что необходимо для производства, например, оконного бруса. По предварительным расчетам количество радиальных пиломатериалов при данном способе раскря достигает порядка 50%.

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

Литература

1. Владимирова Е.Г., Шалаев В.С. Тенденции исследований качества древесного сырья // В сборнике: Леса России: политика, промышленность, наука, образование / Материалы третьей международной научно-технической конференции. Под редакцией В.М. Гедьо. 2018. С. 267-270.
2. Рыкунин С.Н., Шалаев В.С. Об использовании особенностей сучковатости пиловочного сырья при раскряе пиломатериалов // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. 2013. № 3. С. 118-121.
3. Шалаев В.С., Звягина Г.И., Рыкунин С.Н., Способ получения пиломатериалов из бревен // (Патент) № 1142276 на изобретение. Российская Федерация, МКИ5 В 27 В 1/00, Заявка № 3703930/29-15; Заявл. 1.03.84 / Оpubл. 28.02.85. Бюл. № 8. Зарегистр. 1.09.93.
4. Рыкунин С.Н., Шалаев В.С., Звягина Г.И., Жирнов С.И. и др. Способ выработки заготовок из бревен // (Патент) № 1630881, СССР. МКИ - В 27 В 1/00, Заявка №4623646/15; Заявл. 22.10.88 / Оpubл. 28.02.91. Бюл. №8.
5. Шалаев В.С., Рыкунин С.Н., Звягина Г.И. Способ раскря хлыстов на пилопродукцию // (Патент) № 1645141 на изобретение. Российская Федерация, МКИ5 В

27 В 5/00, Заявка №4498123/15; Заявл. 27.10.88 / Оpubл. 30.04.91. Бюл. № 16. Зарегистр. 1.09.93.

6. Аксенов П.П., Макарова Н.С., Прохоров И.К., Тюкина Ю.П. Технология пиломатериалов изд.Лесная промышленность, 1976г., - 480 с.

7. Рыкунин С.Н., Тюкина Ю.П., Шалаев В.С. Технология лесопильно-деревообрабатывающих производств - М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2005г., - 225 с.

8. Турушев В.Г. Технологические основы автоматизированного производства пиломатериалов М., изд. Лесная пром-сть, 1975 г., - 208 с.

9. Уголев Б.Н. Дреvesиноведение с основами товароведения. Учебник для лесотехнических вузов, Изд. 3-е перераб и доп.: - М.: МГУЛ, 2002. - 340 с.

10. Сайт компании Научно-производственное объединение «БАРС» [Электронный ресурс] // URL: <https://nprobars.ru> (дата обращения 14.11.2018).

11. Суров В.П., Рыкунина И.С. Управление качеством продукции деревообрабатывающих производств – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2009. – 191 с.

12. Фаллер А.Н., Ланда И. Контроль качества и сортировка продукции лесопиления и деревообработки М., изд. Высшая школа, 1976г., - 215 с.

13. Шако О.И. Гибкие технологии для раскрытия среднемерного пиловочного сырья /

Технология и оборудование для переработки древесины // Науч.тр. / Моск. гос. ун-та леса. - 2005. Вып. 326. - С. 37-40.

14. Журнал Деревообрабатывающая промышленность. Современные способы распиловки круглых лесоматериалов [Электронный ресурс] // URL: http://dop1952.ru/statues - statue_id-4. html ISSN0011-9008 (дата обращения 14.11.2018).

15. Суров В.П., Рыкунин С.Н., Пятков В.Е. и др. Способ распиловки бревен. Патент РФ на изобретение №2558221.

16. Lee, S. M., A. L. Abbott, and D. L. Schmoltdt. 2000. Wane detection on rough lumber using surface approximation. Pages 115-126 in D. E. Kline and A. L. Abbott (Eds.) Proceedings of the 4th International Conference on Image Processing and Scanning of Wood, USDA Forest Service, Southern Research Station, Asheville NC.

17. Червинский В. А., Болдырев В. С., Щепкин В. Б., Кожухова И. Г. Способ получения клееных пиломатериалов из бревен (варианты) Патент РФ на изобретение № 2415749

18. Пятков В.Е., Богданов Д.Е. К вопросу выработки радиальной пилопродукции из древесины // Технология и оборудование для переработки древесины / Науч.тр. - Вып. 377. - М.: ФБГОУ ВПО МГУЛ, 2015г., С.70-73.

©Суров В.П. - канд. техн. наук, доцент кафедры «Дреvesиноведение и технологии деревообработки», ФБГОУ ВО «Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана (национальный исследовательский университет), Мытищинский филиал» («МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)»), e-mail: valery.surov@yandex.ru; Владимирова Е.Г. - канд. техн. наук, доцент кафедры «Дреvesиноведение и технологии деревообработки», «МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)», e-mail: egvl@mail.ru; Соболев А.В. - канд. техн. наук, доцент кафедры «Автоматизация технологических процессов, оборудование и безопасность производств», «МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)», e-mail: asobolev@mgul.ac.ru.

УДК 664.141.79

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДРЕВЕСНО-НАПОЛНЕННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЛАКТИДА С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ БИОРАЗЛАГАЕМЫХ УПАКОВОК

Н.Р. Галяветдинов, Р.Р. Сафин, Г.А. Талипова, В.И. Петров

Упаковка - это одна из первостепенных факторов, оказывающих значительное влияние на решение потребителя о покупке товара. Грамотный дизайн упаковки дает возможность выделить продукт среди конкурентов, привлечь внимание целевой аудитории, поднять настроение покупателю,

вызвать доверительное отношение к бренду. В настоящее время упаковочные материалы из различных видов полимеров являются популярным и широко применяемым видом тары, но при этом такие материалы оказывают серьезную нагрузку на экологию. В этой связи актуальной является разработка новых видов биоразлагаемых материалов для упаковочной индустрии. В статье рассмотрена возможность использования для упаковки композиционного материала на основе полилактида (PLA) и наполнителя из измельченных отходов биомассы. Установлено, что PLA упаковка с добавлением 50 % древесного наполнителя обеспечит высокие прочностные характеристики с возможностью создания контейнерной упаковки, а также обеспечит высокую скорость биodeградации использованной упаковки, снижая, тем самым, экологическую нагрузку на окружающую среду. При этом стоимость такого композита будет сравнима со стоимостью синтетических полимеров получаемых из невозобновляемого углеводородного сырья.

Ключевые слова: дизайн, упаковочный материал, биоразлагаемый полимер, полилактид, древесный наполнитель, термомодифицирование.

The packaging is one of the primary factors that have a significant impact on the consumer's decision to purchase goods. Competent packaging design makes it possible to distinguish the product from competitors, to attract the attention of the target audience, to raise the mood of the buyer, to cause a trustful attitude to the brand. Currently, packaging materials from various types of polymers are a popular and widely used type of packaging, but at the same time such materials have a serious burden on the environment. In this regard, the development of new types of biodegradable materials for the packaging industry is relevant. The article discusses the possibility of using for packing a composite material based on polylactide (PLA) and filler from crushed biomass waste. It was established that PLA packaging with the addition of 50% wood filler will provide high strength characteristics with the ability to create container packaging, as well as provide a high rate of biodegradation of the used packaging, thereby reducing the environmental burden on the environment. At the same time, the cost of such a composite will be comparable to the cost of synthetic polymers obtained from non-renewable hydrocarbon raw materials.

Keywords: design, packaging material, biodegradable polymer, polylactide, wood filler, thermal modification.

Введение

Дизайн упаковки - это один из мощнейших маркетинговых инструментов продвижения товара. Это своего рода канал коммуникации между производителем и его целевой аудиторией. Чем привлекательнее оформлен товар, тем большим спросом он будет пользоваться. Хитрый ход способен значительно увеличить процент продаж. Общеизвестно, что красивая, яркая, бросающаяся в глаза тара способствует тому, что ее будут покупать как обдуманно, так и спонтанно. Каждый мельчайший элемент должен быть проработан и продуман. Важно создать ее таким, чтобы он работал на бренд, его успешность.

При этом в условиях постоянного развития промышленности упаковочная индустрия должна уделять особое внимание целостности взаимосвязей между выпускаемыми продуктами и окружающей средой. Проблема экологии в настоящее время приобрела глобальный характер. В том числе, серьезную озабоченность вызывает быстрый и практически неуправляемый рост потребления синтетических неразлагаемых пластмасс во многих отраслях промышленности, приводящий к резкому увеличению отходов. Основной

частью таких отходов являются различные упаковочные материалы.

Одним из вариантов решения проблем утилизации полимерных отходов упаковочной промышленности является использование биodeградируемых материалов. В настоящее время в мире производится огромное количество биоразлагаемых материалов, которые также могут использоваться упаковочной промышленностью: на основе сополимеров полигидроксibuтирата и полигидроксивалерата – материал Biopol (Великобритания, фирма ICI); гидроксикарбоновой кислоты и ее лактида - Novon (США, фирма Wamer-Lampert&Co.); на основе ацетата целлюлозы с различными добавками и пластификаторами – (Франция, Biocell); на основе полиамида-6 (6,6) с добавками природного происхождения и синтетических биоразлагаемых олигомеров – (Италия, Mater-Bi). Также в США широко распространены биоразлагаемые в аэробных условиях упаковки TONE на основе капролактама. Однако всех их объединяет дороговизна по сравнению с материалами на основе углеводородного сырья [1]. В этой связи в последние годы повысился интерес к

полилактиду - полимеру из возобновляемого сырья, стоимость которого на рынке в среднем всего лишь в два раза превышает стоимость полиэтилена. При этом данная стоимость может быть снижена путем создания композиционного материала: смешением полилактида с древесным наполнителем, например, древесной мукой.

Биоразлагаемый полимер – полилактид термопластичен, прозрачен, также, из него можно изготавливать одноразовую посуду, разные виды пищевых упаковок и пленок (рис. 1). Переработка полилактида производится любыми способами, подходящими и для других термопластичных синтетических полимеров [2]. Кроме всего перечисленного, полимерные материалы дают возможность для того, чтобы разнообразить дизайн упаковки: такая упаковка может быть как непрозрачной или прозрачной, так и раскрашенной, а также оформленной с металлическими или деревянными вставками, с напылением и т.п.

Внедрение в производство биоразлагаемого полимера открывает новые возможности в производстве биоразлагаемых упаковок [3]. Оно позволит снизить экологическую нагрузку, при этом PLA не будет уступать в своих физико-механических характеристиках и возможностях применения синтетическим неразлагаемым полимерам. Их свойства не ограничивают возможности их использования и соответствуют жестким экологическим стандартам ведущих стран мира.



Рис. 1. Тара для пищевых продуктов, созданная на основе полилактида

На этапе разработки упаковки из полилактида осуществляется выбор PLA (конкретной марки и других характеристик), определение формы, габаритных размеров,

цветового решения будущей упаковки, разработка текста и изображений, конструкции.

К процессу проектирования упаковки относят разработку чертежа развертки упаковки, разработку графического дизайна упаковки, верстку графического дизайна упаковки и изготовление опытного образца. Основным средством автоматизации разработки чертежа развертки упаковки являются САПР – системы автоматизированного проектирования.

Так как комплексные испытания подтверждают, что функциональные свойства и пригодность к термоформованию у данных материалов сравнимы с аналогичными свойствами других полимеров, получаемых на основе нефте- и газопродуктов, то можно отметить, что технологии, применяемые в производстве упаковочных материалов на основе PLA будут аналогичны [4]. Кроме всего, у PLA имеется преимущество того, что температура плавления данного материала немного ниже, чем рекомендованная температура плавления полиэтилена или других его аналогов. Следовательно, это дает снижение затрат на производство единицы продукции [5].

Однако необходимо отметить, что стоимость производства полилактида на сегодняшний день остается высокой, что является тормозящим фактором развития упаковочной биопродукции. Именно поэтому, для снижения стоимости биополимеров были предприняты усилия по смешению PLA с термомодифицированной древесной мукой, выступающей в роли наполнителя в композите. При этом низкая температура плавления полимера позволяет применять в производстве упаковок наполнители в виде древесных отходов, поскольку при низких температурах производства композита не происходит деструкции древесных волокон в самом композите. Кроме того, добавка термически модифицированной древесной муки позволяет получить композиты с заданной цветовой палитрой и необходимыми физико-механическими и эстетическими свойствами, зависящими от температуры термической обработки самого древесного наполнителя [6]. Это позволит производить упаковочную продукцию, ярко выделяющуюся насыщенностью цветового решения, и расширить сферу применения данных композитов на рынке.

Необходимо отметить, что упаковочные материалы должны не только иметь

привлекательный внешний вид, но и в полной мере выполнять требования информационной функции, т.е. должны уметь отражать индивидуальные особенности товара, предоставлять необходимую информацию о нем, а также удовлетворять целому ряду физико-механических характеристик, таких как прочность, формоустойчивость и т.п.

Методы исследования

Для исследования свойств биокomпозитов были изготовлены образцы композита из полилактида с различным содержанием как

Таблица 1 - Состав образцов композита

Образец №	PLA, %	Древесный наполнитель, %	Общее содержание, %
1	100	0	100
2	70	30	100
3	50	50	100
4	50	50 (термически обработанный при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$)	100

Для исследования процессов биоразложения полимолочной кислоты были проведены исследования, в ходе которых образцы полученного композита помещались грунт на глубину не более 30 см. По истечении определенного количества времени образцы извлекались, и производились замеры образцов и их визуальный осмотр.

Для определения физико-механических свойств композитов был использован прибор ZFG-2000, для определения предела прочности – разрывная машина РМГ-МГ4.

Результаты и анализ

На рисунках 2 и 3 показаны прочностные свойства чистого полилактида, а также необработанных и термически обработанных древесных наполнителей с различным содержанием волокна по массе. Следует отметить, что термическая обработка наполнителя производилась кондуктивным способом при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Из гистограммам видно, что предел прочности при растяжении композитов постепенно уменьшается с увеличением массового содержания наполнителя. Причем предел прочности у композиционных материалов с термически обработанным наполнителем оказался выше,

термически обработанного при $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, так и необработанного древесного наполнителя (таблица 1).

Первоначально были получены заготовки для образцов методом смешивания компонентов при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$. Далее эти заготовки были помещены в пресс-форму при температуре $180\text{ }^{\circ}\text{C}$, после которой были получены образцы композитов для дальнейших исследований их свойств

чем у композитов с немодифицированной древесной мукой.

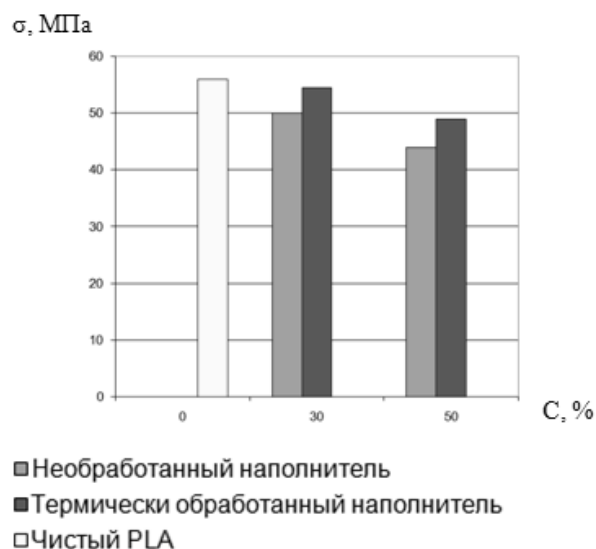


Рис. 2. Предел прочности композита на разрыв от содержания наполнителя

Касаемо модуля упругости, можно заметить, что данный показатель при растяжении древесно-наполненных биоразлагаемых композиционных материалов содержанием волокон были выше, чем у чистого PLA (рис. 3). Также ниже оказались

результаты у композита с термически модифицированным наполнителем по сравнению с композитом из необработанного наполнителя.

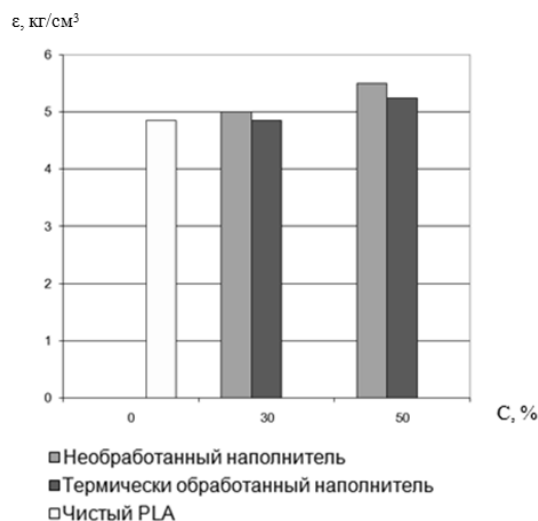


Рис. 3. Зависимость модуля упругости от содержания древесного наполнителя в композите

В ходе исследований выявлено, что деструкция полимолочной кислоты (ПМК) в компосте происходит по двухступенчатой стадии. На начальных фазах деструкции цепи высокомолекулярной полимолочной кислоты гидролизуются до олигомеров с более низкой молекулярной массой. Эта реакция зависит от

температуры и влажности, кроме того может ускоряться кислотами или основаниями. Фрагментация (дробление) композита раньше происходит на образцах композита, в которых максимально содержание древесного наполнителя. Поэтому любой фактор, увеличивающий склонность матрицы полимолочной кислоты к гидролизу, в конечном счете, контролирует деструктивные свойства ПМК. В отличие от потери массы или фрагментации, которые по сути отражают структурные изменения в испытуемом образце, выделение CO_2 является индикатором конечного биоразложения, то есть процесса минерализации испытуемых образцов [7].

На рисунке 4 представлены экспериментальные кривые, показывающие приблизительное время деструкции полилактида и композитов на его основе. Экспериментальные результаты наглядно показывают, что способность к биоразложению ПМК компонента в композите из чистого полилактида без добавления древесного наполнителя существенно ниже. Наглядное отражение поведения ПМК в образцах композита с древесным наполнителем, показывающий несколько более высокую скорость биодеструкции, также можно увидеть на рисунке 4.

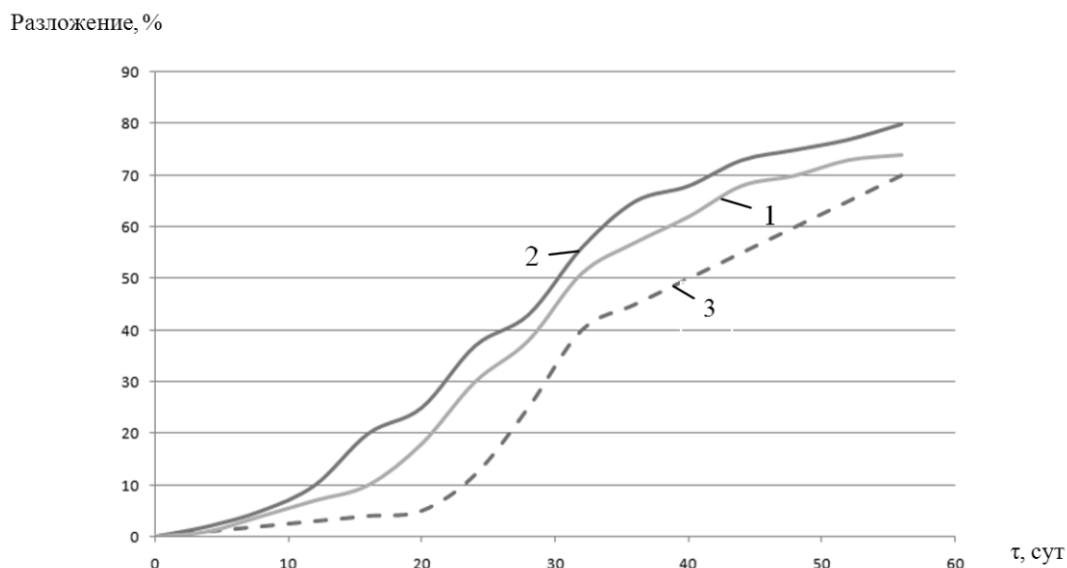


Рис. 4. Деструкция композитов в зависимости от вида древесного наполнителя: 1 – 50/50; 2 – 50/50 (терм); 3 – чистый PLA

Следует при этом отметить, что введение наполнителей в матрицу PLA приводит к небольшому снижению молекулярной массы самой матрицы. Известно, что PLA с

относительно низкой молекулярной массой может иметь более высокую скорость ферментативной деструкции, например, из-за высокой концентрации доступных концевых

групп цепи. Однако в этих случаях скорость изменения молекулярной массы чистой PLA и PLA в различных композитах почти одна и та же. Таким образом, можно сказать, что исходная молекулярная масса вовсе не является главным фактором, влияющим на способность композитов к деградации [7]. Другим фактором, влияющим на способность к деградации PLA в композитах, является различная степень диспергирования слоев наполнителя в матрице полимера, которая зависит от качества самого наполнителя. Поэтому является возможным регулирование способности PLA к деградации с помощью правильного выбора количества и качества добавляемого древесного наполнителя.

Кроме физико-механических характеристик были изучены свойства поверхности композита и влияние на качество оттиска печати на поверхности упаковочного материала. В отличие от обычной бумаги — традиционного упаковочного материала гораздо большее влияние на процесс и качество печати оказывают физико-механические и поверхностные свойства полимерных плёнок. Особенно, когда это касается прохождения плёнки по лентопротяжному устройству полиграфического оборудования. Однако результаты проведенных испытаний показали значительное улучшение оттиска печати на поверхности композитов с наполнителем по сравнению с чистым PLA, что позволяет сделать вывод об актуальности использования древесного наполнителя в составе биоразлагаемого упаковочного материала.

Заключение

По результатам анализа взаимосвязи объемов продаж товара и дизайна упаковки можно отметить, что по итогам социологических исследований примерно 70-75% покупателей окончательный выбор о совершении покупки какого-либо продукта делают непосредственно перед витриной.

Из этого можно сделать вывод, что только четверть целевой аудитории предпочитает определенные бренды, остальные потребители пребывают в «свободном поиске». Во многом выбор людей определяет визуальная привлекательность товара. Это значит, что при сочетании яркой внешности с достаточно высоким качеством продукции есть большая вероятность, что клиент не раз вернется в магазин за понравившимся товаром.

В данной статье был проведен комплексный анализ, позволяющий сделать оптимальный выбор количественного состава для изготовления упаковки из биodeградируемого полимера — полилактида, для снижения себестоимости которого была создана композиция с термомодифицированным древесным наполнителем.

В ходе работы проведены экспериментальные исследования, по итогам которых были получены физико-механические характеристики древесно-наполненных композитов, указывающие на возможность их применения в производстве дешевых биоразлагаемых упаковок. Установлено, что PLA упаковка с добавлением 50% древесного наполнителя обеспечит высокие прочностные характеристики с возможностью создания контейнерной упаковки, а также обеспечит высокую скорость биodeградации использованной упаковки, снижая, тем самым, экологическую нагрузку на окружающую среду. При этом стоимость такого композита будет сравнима со стоимостью синтетических полимеров, получаемых из невозобновляемого углеводородного сырья.

Литература

1. W. L. Murphy, D. N. Kohn, D. H. Mooney, Growth of continuous bonelike mineral within porous poly (lactide-co-glycolide) scaffolds in vitro.- J Biomed Mater Res, 2000, v. 50(1), p. 186-94.
2. T. Qiang, D. Yu, Y. Wang, H. Gao, Polylactide - Based Wood Plastic Composites Modified with linear low Density Polyethylene, 2013, Volume 52, p. 149-156.
3. Y. Li, H. Shimizu, Toughening of polylactide by melt blending with a biodegradable poly(ether)urethane elastomer, 2007, Volume 7, p. 921-928.
4. C. E. Holy, S. M. Dang, J. E. Davies, M. S. Shoichet, In vitro degradation of a novel poly(lactide-co-glycolide) 75/25 foam.- J. Biomaterials; 1999, v. 20(13), p. 1177-85.
5. N. R. Galyavetdinov, R. R. Safin, A. E. Voronin, Analysis of physic-mechanical properties of composites based on polylactide and thermally modified wood fibers, 2016, Volume 870, p. 202-206.
6. Биоразлагаемые полимеры как перспективное направление в производстве древесно-наполненных композитов /

Галяветдинов Н.Р. Деревообрабатывающая промышленность. 2015. № 4. С. 49-52.

7. Экспериментальное исследование композиционных материалов на основе PLA / Галяветдинов Н.Р., Мухтарова А.Р., Шамсутдинова А.И. В сборнике: Инновации,

качество и сервис в технике и технологиях Сборник научных трудов VIII Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор А.А. Горохов. 2018. С. 106-109.

© **Галяветдинов Н.Р.** - канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»); **Сафин Р.Р.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ»; **Талипова Г.А.** – аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ»; **Петров В.И.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Оборудования химических заводов», ФГБОУ ВО «КНИТУ»

УДК 674.04

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕДЕЛА ПРОЧНОСТИ КЛЕЕВОГО СОЕДИНЕНИЯ ПРИ СКАЛЫВАНИИ ВДОЛЬ ВОЛОКОН ТЕРМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ДРЕВЕСИНЫ ДУБА (*QUERCUS ROBUR L.*)

Д.В. Усов, Е.Г. Владимирова

*В настоящее время для улучшения свойств древесины широко используется термическая обработка. Одним из способов обработки является термическое модифицирование. Термическое модифицирование - это высокотемпературный процесс обработки древесины без доступа кислорода. В результате в древесине происходят структурные изменения, которые приводят к изменению свойств. Одним из таких свойств является снижение водопоглощения, что может повлиять на склеивание ТМД клеями, для отверждения которых необходимо присутствие воды. В статье приведены результаты исследования предела прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон термически модифицированной древесины дуба (*Quercus robur L.*). Рассмотрены три вида клея: Kleiberit 303. 0, Titebond II Premium и PUR 501. Отдельное внимание уделено отбору и изготовлению образцов. Приведены результаты испытаний. Даны рекомендации.*

Ключевые слова: термически модифицированная древесина, дуб, склеивание, предел прочности при скалывании.

*Currently, heat treatment is widely used to improve the properties of wood. One of the processing methods is thermal modification. Thermal modification is a high-temperature wood processing process without oxygen access. As a result, structural changes occur in the wood, which lead to changes in properties. One of these properties is the reduction of water absorption, which can affect bonding TMD adhesives, curing which requires the presence of water. The article presents the results of the study of the tensile strength of the adhesive compound when chipping along the fibers of thermally modified oak wood (*Quercus robur L.*). There are three types of glue: Kleiberit 303. 0, Titebond II Premium and PUR 501. Special attention is paid to the selection and manufacture of samples. The test results are given. Recommendations are made.*

Key words: thermally modified wood, gluing, shear strength.

Введение

Древесина - это природный композиционный материал. Она обладает множеством положительных характеристик, что позволяет использовать ее во многих отраслях. Но, несмотря на это, древесина имеет относительно

малый срок службы. В связи с этим разрабатываются множество способов и технологий защиты древесины. Одной из таких технологий является термическое модифицирование. Термическое модифицирование - это высокотемпературный процесс обработки древесины без доступа кислорода. В

результате термической обработки происходит изменение состава и структуры, что сопровождается изменением свойств древесины.

Изучению физико-механических свойств термически модифицированной древесины посвящены работы Владимировой Е.Г., Ермоченкова М.Г, Беляковой Е.А., Микрюковой Е.В., Королева А.С. и др. [5,6,11,12,13]. В работах [7, 8] отдельное внимание уделено изучению физико-механических свойств ТМД дуба. Склеивание термически модифицированной древесины дуба рассмотрено в работе Шарапова Е.С. [9], однако работ в этой области недостаточно. Использование термически модифицированной древесины позволяет представить продукцию в совершенно новом свете. Древесина, прошедшая модифицирование, приобретает очень необычный вид и становится больше похожей на дорогие, редкие породы. Кроме того, термически модифицированная древесина не требует какой-либо антисептической пропитки, покраски, морения и другого тонирования.

Не маловажно, что перестраивать предприятие под производство и обработку новых материалов нет нужды, достаточно установить одну или две модифицирующие камеры, в зависимости от объемов производства.

Большое количество вопросов может возникнуть со способами склеивания древесины такого рода, какие клеи использовать и насколько процесс склеивания отличен от классического.

Некоторые опыты по склеиванию термически модифицированной древесины сосны проводились Finnish Thermo Wood Association (FTWA). Опытным путем было доказано, что способность материала к склеиванию зависит от класса термообработки, а также, что предел прочности при испытании клеевого соединения на сдвиг понижается при повышении температур термообработки. Это было вызвано изменениями прочностных характеристик материала. Также это объясняет высокий процент разрушений по древесине (90–100%), а не по клеевому шву.

По данным FTWA, некоторые клеящие поливинилацетатные составы, могут вызвать осложнения, например, существенно увеличить время сушки, поскольку вода должна быть полностью абсорбирована древесиной, т. е.

отвердевание, схватывание клея зависит от способности древесины к водопоглощению.

Необходимо учитывать, что реакция отверждения, схватывания поливинилацетата предусматривает присутствие воды. Вода может поглощаться либо из древесины, либо из окружающего воздуха. Требуемый объем влаги зависит от клея, но, если и древесина, и воздух сухие, существует риск плохого склеивания [2].

Целью данной работы было исследование предела прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон термически модифицированной древесины дуба (*Quercus robur L.*) при склеивании несколькими видами клеев.

Методы и материалы

Образцы для проведения опытов были предоставлены фирмой ООО «Пространство Леса», расположенной по адресу Московская область, Солнечногорский район, деревня Носово, которая занимается производством и продажей термически модифицированной древесины и изделий из неё. Доски для образцов были взяты после предварительной сушки в конвективной камере Katres. Объём загрузки конвективной камеры составляет 150 м³. Сушка продолжалась в течении 800 часов при температуре 30-80°C. В дальнейшем часть досок была подвергнута термической модификации. Для этого образцы были перегружены в конвективную камеру цилиндрического типа СПКТ-30, изготовленную фирмой «Вакуум Плюс» (г. Москва), объёмом загрузки 20 м³. Температуру в камере довели до отметки 220°C, затем в течении 24 часов пиломатериалы проходили термическую обработку при этой температуре, далее камеру выключили и начался процесс остывания. Весь процесс термического модифицирования занял 8 дней.

После термического модифицирования пиломатериалы были выдержаны в помещении при температуре 20-24°C и относительной влажности воздуха 60-40% 7 суток. Далее пиломатериалы были раскроены на заготовки 60x20 мм, длиной 500 мм для последующего склеивания по толщине.

Для участия в эксперименте были выбраны три вида клея (табл.№1). Процесс склеивания заготовок для образцов был произведен в производственном цехе фирмы ООО «Пространство Леса» на гидравлическом прессе фирмы «ORMA». Перед склеиванием заготовки

были очищены от пыли и их температура выровнена до температуры окружающей среды. Клей наносился валиком на одну из поверхностей, время открытой выдержки и прессования для каждого клея было определено

согласно инструкции производителя. Давление прессования составляло от 0,7 до 1 МПа, в зависимости от рекомендаций производителей клеев.

Таблица 1 – Характеристика используемых клеев

Вид	Основа	Плотность, г/см ³	Цвет	Расход, г/м ²	Вязкость, мПа/с	Время прессования, мин	Время открытой выдержки, мин
Kleiberit 303.0	ПВА-дисперсия	1,1	белый	150-200	13	15-20	6-10
Titebond II Premium	полиафатическая	1,09	медово-кремовый	180	40	30-120	5
PUR 501	изоцианат	1,13	желтовато-коричневый	100-200	8	60	20-25

После склеивания и выдержки в течение 2 суток полученные бруски сечением 60х40 мм были обработаны на фрезерном станке с целью устранения наплывов клея и формирования габаритных размеров будущих образцов.

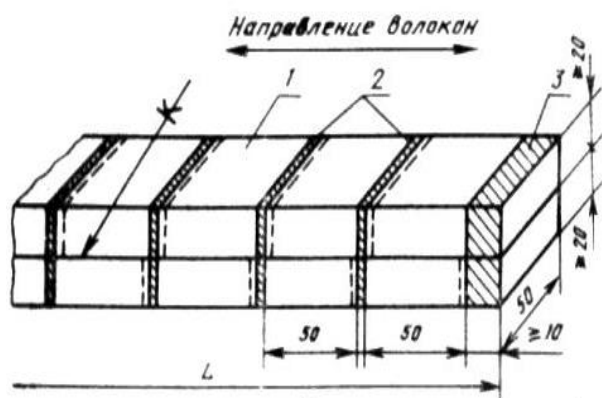


Рис. 1. Схема изготовления образцов: 1 - заготовка для образца; 2-пропил; 3-припуск на обработку

Заготовки для образцов склеивались специально в виде бруска (рис. 1). Длина заготовки была 500 мм. Из брусков были изготовлены образцы установленных формы и размеров (рис. 2), которые являются основными и применяются для проведения всех видов испытаний клеев и клеевых соединений древесины.

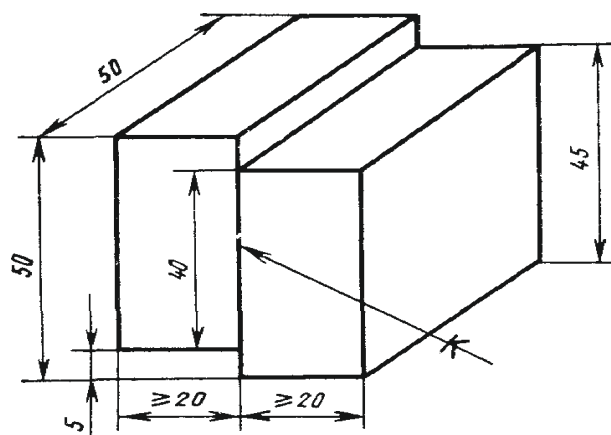


Рис. 2. Образец

Изготовление образцов из брусков и формирование уступа было выполнено на фирме ООО «Мунзана Трейдинг Рус» (г. Москва).

Расчет минимального количества образцов проводился по ГОСТ 16483.0-89 [1] при доверительной вероятности 0,95 и относительной точности определения равной 5%. Данные по расчету минимального количества образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Расчёт необходимого числа опытов

Вид испытаний	Коэффициент вариации по ГОСТ 16483.0-89[1]	Доверительная вероятность	Квантиль распределения Стьюдента	Относительная точность определения выборочного среднего	Число опытов расчетное/принятое
	V,(%)	g	t_g	P_g	$n_{\min}$
Определение предела прочности при скалывании вдоль волокон	20	0,95	1,755	5	49

Испытания на разрушение клеевого шва проходили в соответствии с ГОСТ 15613.1-84 [4]. Образцы устанавливались в приспособление для испытаний. Приспособление с установленным в нем образцом помещали на опорную платформу испытательной машины таким образом, чтобы ось пуансона приспособления совпадала с осью нагружающего устройства испытательной машины.

Образец нагружали непрерывно при скорости перемещения нагружающей головки испытательной машины $(0,60 \pm 0,15)$ мм/мин.

Прочность клеевых соединений, согласно требованиям, ГОСТ 20850-84 [3], должна быть не менее 6,0 МПа, при среднем показателе не ниже 8,0 МПа. Испытания продолжали до полного разрушения образца. За результат испытаний принимали среднее арифметическое предела прочности всех образцов, склеенных

одним видом клея. Также фиксировался характер разрушения.

Результаты

Усредненные данные по разрушающей нагрузке и виду разрушения приведены в табл. 3. Необходимо отметить, что данные получены путем испытания в приспособлении без подвижной планки и могут быть завышены за счет влияния сил трения примерно на 15% [14].

Проведённые испытания показали, что предел прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон немного выше у образцов, склеенных клеем Kleiberit 303.0 и составляет 13,4 МПа. Другие же два клея Titebond II Premium и PUR 501 показали примерно одинаковые результаты 12,62 и 12,77 МПа соответственно (рис.3).

Таблица 3 - Опытные данные (средние значения)

Вид клея	Разрушающая нагрузка Р, Н	Предел прочности, МПа	Влажность древесины,	Разрушение по древесине,
	(кгс)	(кгс/см ²)	%	%
Kleiberit 303,0	26788	13,4	5	72
Titebond	25249	12,62	5	75,5
PUR 501	25547	12,77	5	67,5

Несмотря на это в процессе испытаний наблюдались различные виды разрушений образцов. Образцы разрушались как полностью

по древесине (рис. 4, а), так и по клеевому шву (рис. 4, б), так же присутствовали смешанные виды разрушений (рис. 4, в).

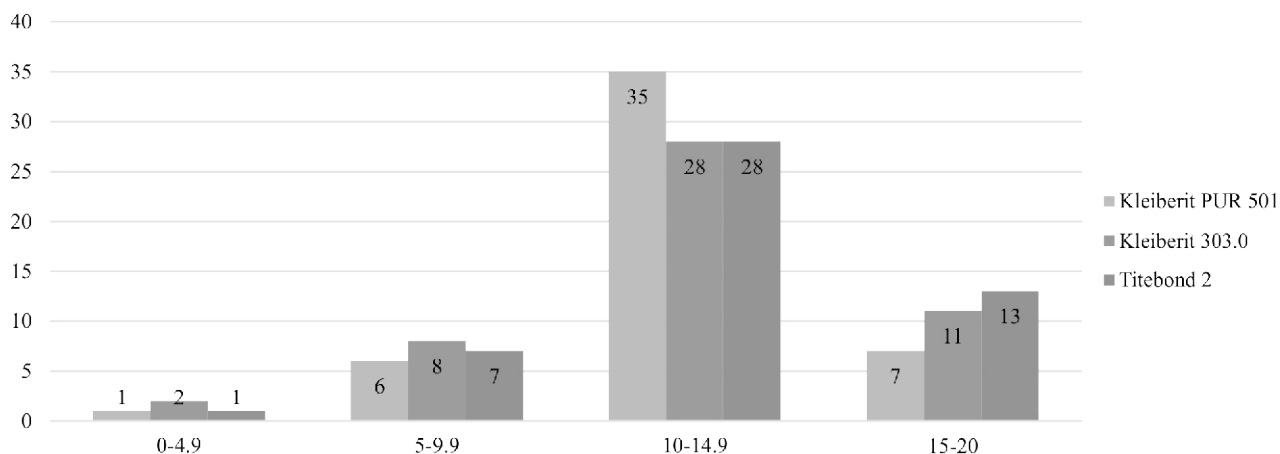


Рис. 3. Предел прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон, МПа

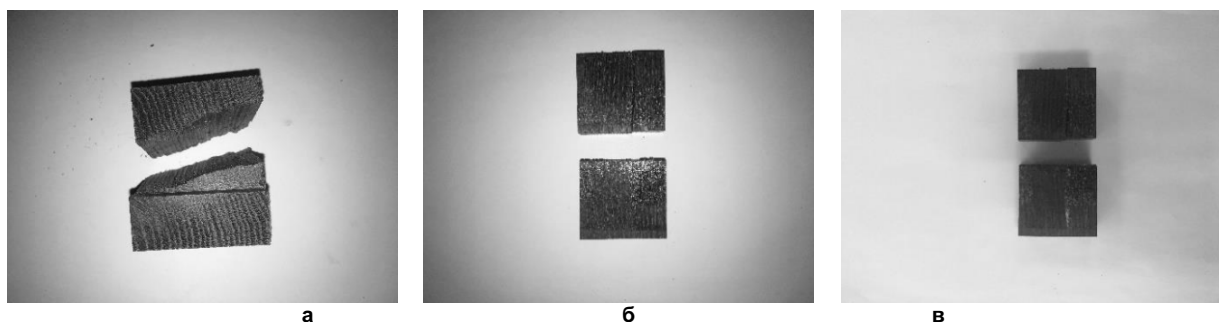


Рис. 4. Экспериментальные образцы с различными видами разрушений

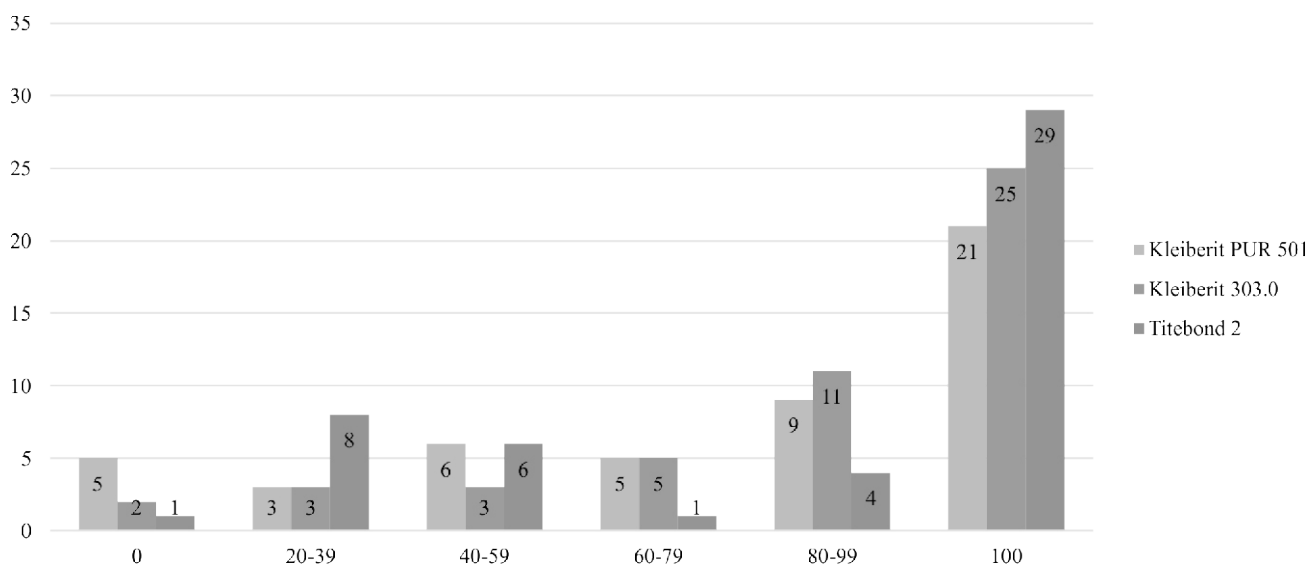


Рис. 5. Разрушение по древесине, %

Так, например, наибольшее количество разрушений по древесине было зафиксировано у образцов, склеенных клеем Titebond II Premium. Это говорит о том, что клей обладает высокими адгезионными свойствами и его можно рекомендовать для склеивания ТМД

дуба. У клея Клейберит 303.0 D3 и полиуретанового клея PUR 501 D4 были зафиксированы результаты незначительно отличающиеся, что говорит о возможности их использования при склеивании ТМД дуба в

зависимости от функциональных назначений того или иного изделия.

Заключение

В целом все три вида клея показали результаты, превышающие значения прочности клеевых соединений, согласно требованиям, ГОСТ 20850-84 [3] и при соблюдении рекомендаций по технологии склеивания от производителя, могут быть использованы для работы с термически модифицированной древесиной дуба.

Так же необходимо отметить, что при работе с клеями марок Клейберит 303.0 и Titebond II Premium после склеивания, для очистки инструмента от излишков клея, достаточно обработать его водой. А инструмент, который принимал непосредственное участие в работе с клеем на основе полиуретана, необходимо очищать специальным очистителем, рекомендованным производителем, что приводит к дополнительным экономическим расходам.

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

Литература

- ГОСТ 16483.0-89. Древесина. Общие требования к физико-механическим испытаниям. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1989. – 7с.
- Anonymous, 2003. ThermoWood Handbook. [Электронный ресурс] / Сайт Finnish Thermowood Association. Helsinki, Finland – 66 с. Режим доступа: <http://www.thermowood.fi/>.
- ГОСТ 20850-84. Конструкции деревянные клееные. Общие технические условия. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1984. – 6с.
- ГОСТ 15613.1-84. Древесина клееная массивная. Методы определения прочности клеевого соединения при скалывании вдоль волокон. - М.: Госстандарт России: Изд-во стандартов, 1984. – 8с.
- Владимирова, Е.Г. Изучение коробления термически модифицированной древесины после сушки / Е.Г. Владимирова // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник № 6 (55). – М.: 2007, С. 133-137.
- Ермоченков, М. Г. Прогнозирование свойств термически модифицированной древесины /М.Г. Ермоченков // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник №4 (73). – М.: 2010, С. 111–115.
- Белякова, Е.А. Исследование химического состава и макростроения термомодифицированной древесины дуба / Е.А. Белякова, Т.А. Бодылевская, К.А. Бодылевский, Э.Э. Багаутдинов // Вестник казанского технического университета. – 2014. – Т. 17 №24. – С.74-77.
- Микрюкова, Е.В. Экспериментальные исследования физико-механических свойств термомодифицированной древесины дуба / Е.В. Микрюкова, Н.А. Яналова // Деревообрабатывающая промышленность. – 2012. №3. – С.66-67.
- Шарапов, Е.С. Экспериментальные исследования прочности клеевого соединения и водопоглощения термически модифицированной древесины дуба (*Quercus robur*) / Е.С. Шарапов, Н.В. Попова, А.С.Королев // Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса: материалы международной научно-технической конференции. Посвященной 50-летию кафедры механической технологии древесины ФГБОУ ВПО КГТУ. – Кострома: Изд-во КГТУ, 2012. С.52-54
- Уголев, Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения: учебник для лесотехнических вузов. – 5-е изд. – М.: ГОУ ВПО МГУЛ, 2007. – 351 с.
- Todoro, L., Rita, A., Moretti, N., Cuccui, I., Pellerano, A., 2015: Assessment of thermotreated bonded wood performance: Comparisons among Norway spruce, Common ash, and Turkey oak // Bioresources 10(1): 772-781pp.
- Balkis F, Salim H, Paridah T., 2013: Properties of some thermally modified wood species // Materials and Design, 348-355 pp.
- Sikora A., Kačnk F., Gaff M., Vondrov V., Bubenkov T., Kubovsk I., 2018: Impact of thermal modification on color and chemical changes of spruce and oak wood // Journal of Wood Science // March 2018 1-11 pp.

исследовательский университет), Мытищинский филиал» (МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал)), e-mail: usov.d.v@mail.ru; **Владимирова Е.Г.** - канд.техн.наук, доцент кафедры «Древесиноведение и технологии деревообработки», МГТУ им. Н.Э. Баумана (Мытищинский филиал), e-mail: egvl@mail.ru.

УДК 674.816

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННОЙ НАДЕЖНОСТИ ЦЕМЕНТНО-СТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ ПРИ ПОМОЩИ ГИДРОФОБИЗАТОРОВ

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

Изучено влияние кремнийорганических водорастворимых и водонерастворимых соединений и выбор оптимальных гидрофобизаторов для модификации цементно-стружечных плит. Проведены экспериментальные исследования на определение нормальной густоты, сроков схватывания и исследования кинетики тепловыделения при гидратации цементного теста.

Ключевые слова: цементно-стружечные плиты, модификация, добавки, гидрофобизатор, цементное тесто, гидратация.

The effect of organosilicon water-soluble and water-insoluble compounds and the choice of optimal hydrophobic agents for the modification of cement-particle boards have been studied. Experimental studies have been carried out to determine the normal density, the timing of setting and the study of the kinetics of heat release during the hydration of the cement paste.

Keywords: cement-particle boards, modification, additives, hydrophobizer, cement dough, hydration.

Введение

В настоящее время актуальным является получение высокопрочных материалов на основе цементных композиций. Наибольшее влияние на физико-механические показатели ЦСП оказывают следующие факторы: качество и количество применяемой древесины, ее породный состав (в особенности содержание экстрактивных водорастворимых сахаров), фракционный состав, плотность, пористость, деформативность, количество и качество минерального вяжущего цемента, химические добавки и их расход.

Цементно-стружечные плиты (ЦСП) изготавливают по ГОСТ 26816-86 путем прессования древесных частиц с цементным вяжущим и химическими добавками. За основу используемого сырья принимают портландцемент, тонкомерную древесину, кусковые отходы (щепу, опилки), различные химические добавки.

Древесина должна быть без гнили, коры и выдержанна при благоприятной температуре на складе хранения в течении 90 дней. Эксперименты показали, что влияние породы на прочность цементно-стружечных плит при различных способах механических испытаний непостоянно. Прочность плит из сосны выше, нежели древесины березы или осины.

Древесный наполнитель, как и многие другие органические целлюлозные наполнители, наряду с присущими им ценными свойствами, такие как: малая средняя плотность, хорошая смачиваемость, легкость обработки, но также имеются и отрицательные качества, из-за которых затруднительно получить материал высокой прочности из высокопрочных компонентов, то есть цементного камня и древесины.

Существует способ гидрофобизации цементного теста с целью повышения эксплуатационной надежности.

Гидрофобизирующие добавки — это вещества, придающие стенкам пор и капилляров в бетоне гидрофобные (водоотталкивающие) свойства.

Гидрофобизация – процесс, происходящий на молекулярном уровне и создающий совершенно новые возможности. Без существенных затрат предотвращаются процессы разрушения, а также загрязнение, высолы и т. п. Уменьшается расход лакокрасочных и пропиточных материалов, многократно уменьшается разрушительное воздействие кислот, повышается подвижность и пластичность бетона, раствора, штукатурной смеси, огнезащитные и антисептирующие составы становятся атмосферостойкими, а краски, лаки, клеи на водной основе

приобретают водоотталкивающие свойства [1,2].

Широко известно, что применение гидрофобизирующих добавок является технологически одним из наиболее простых способов модифицирования материалов на основе цемента. Выбор гидрофобизирующих добавок в технологии бетонов основывается на их эффективности в зависимости от вида заполнителей цементных композиций и цемента [3,4]. При использовании современных гидрофобизаторов заметно снижается водоцементное отношение, что приводит к увеличению прочностных характеристик [5].

При введении современных гидрофобизаторов в растворы и бетоны, наносимые на крышу поверх уплотнителя, существенно понижаются требования к мягкой кровле. Таким образом, гидрофобизация позволяет снизить трудоемкость, упростить и ускорить работы.

Гидрофобизирующие добавки способствуют модифицированию продуктов гидратации цемента. Исследованиями установлено, что использование комплексных органоминеральных добавок КОМД-С приводит к увеличению количества гелеобразных волокнистых и тонкоигловчатых гидросиликатов кальция среди гидратных продуктов, в результате чего дисперсность структуры цементного камня повышается, и она становится более однородной. Новообразования в цементном камне, получающиеся в процессе структурообразования при введении органоминеральной добавки, по своей природе не отличаются от гидратных образований, возникающих при добавлении соли ННХК, однако, за счет увеличения адсорбционно-связанной воды, в бетонах с добавкой КОМД-С наблюдается повышение средней плотности и прочности.

Содержание добавок в бетонах и растворах не должно превышать указанных величин, так как их использование в большем количестве, чем рекомендуется, может вызвать уменьшение плотности, прочности и водостойкости. Плохое и недостаточное перемешивание бетонных смесей с гидрофобизирующими добавками также может привести к снижению водоотталкивающих свойств бетона.

Первые гидрофобизаторы появились в строительстве около 40 лет назад. Это кремнийорганические жидкости типа ГКЖ-94 (полигидросилоксановая жидкость), ГКЖ-10

(этилсиликонат натрия), ГКЖ-11 (метилсиликонат натрия). Недостатки: ГКЖ-10, ГКЖ-11 – низкие эффективность и пожаробезопасность, ГКЖ-94 – необходимость использования органических растворителей или необходимость приготовления эмульсий с ограниченным сроком действия. Эти жидкости уже исчезли со строительного рынка, теперь применяются составы нового поколения отечественного и импортного производства.

Среди модификаторов структурирующего действия значительный интерес для применения в технологии бетона представляют кремнийорганические соединения гидрофобно-пластифицирующего действия, позволяющие регулировать свойства бетона, в первую очередь его долговечность.

Существуют множество бетонов, модифицированных различными гидрофобизирующими добавками, например, такими, как:

1. Полигидросилоксан. Применяется при строительстве крупных зданий и сооружений в районах Крайнего Севера, Сибири, Дальнего Востока. На Дальнем Востоке на Зейской ГЭС было построено больше сотни тысяч кубометров морозостойкого бетона с модификатором гидрофобного действия ГКЖ-94.

2. Гидрофобизация щелочными метил-силикатами. Щелочные метилсиликаты, как и жидкое стекло, реагирует похожим образом на углекислый газ. После этого образуется полиметилкремневая кислота, которая приводит к гидрофобизации. Недостаток данного способа заключается в том, что со временем появляются вредные вещества [6-8].

3. "Силоксил" (ТУ 2229-001-23067343-95). Отечественная гидрофобизирующая кремний-органическая жидкость на водной основе, бесцветная или слабоокрашенная, без запаха. Не содержит органических растворителей, нетоксична, пожаробезопасна. Не изменяет паро- и воздухопроницаемости материалов.

4. "Аквасил" (ТУ 6-02-1-824-97). Новое поколение отечественных водных кремнийорганических гидрофобизаторов. Отличается повышенной эффективностью, пожаро- и взрывобезопасностью, сниженной щелочностью, особой экономичностью и технологичностью. Экологичен, т. к. изготавливается на основе силикона и соды в водном растворе. Имеет большой срок службы: при качественной обработке эффект

гидрофобизации сохраняется более 10 лет. "Аквасил" может применяться от кровли до фундамента для всех материалов, способных впитывать воду:

- для устранения и профилактики капиллярного подсоса и водопроницаемости фундаментов и цоколя;
- для объемной гидрофобизации материалов и конструкций;
- для выполнения водостойких стяжек без прокладочных материалов (снижает стоимость работ на 20-30%);
- для защиты стыков сооружений от атмосферных осадков;
- для экономии цемента и повышения качества бетонов и растворов.

Применение "Аквасила" обеспечивает снижение водопоглощения бетона в 10 –14 раз. Для бетонов и растворов отношение песок/цемент можно увеличить с 3:1 до 4:1, снизить марку цемента, повысить прочность бетона на 30%, повысить водоупорность, морозостойкость, технологичность бетона.

5. "Гидрощит-супер". Готовый гидрофобизирующий, пластифицирующий, антисептический состав. Имеет повышенную стойкость во влажных климатических условиях, широкий спектр применения. При замораживании не теряет своих свойств. Не содержит растворителей, нетоксичен, экологически безопасен, пожаробезопасен.

6. ГСК-1 и ГСК-2 (ТУ 6405-9501.001-93). Универсальные пропитки, придающие строительным материалам водоотталкивающие, огнезащитные и антисептические свойства. Используются для долговременной защиты бетона, кирпича, древесины, гипса, газобетона, известняка, штукатурок и др. Эффективно защищают материалы как от проникновения влаги, так и от развития микрофлоры и грибов; действуют как эффективный антисептик для древесины; улучшают теплозащитные и прочностные свойства материалов, не нарушая воздухообмен; укрепляют материал и предохраняют его от коррозии. Применяются при новом строительстве и ремонте, по новым и старым материалам, при внутренних и наружных работах.

ГСК-1 – пропитка на водной основе, применяется с учетом типовых требований к защите материала. Выпускается в двух модификациях морозостойкости (для температур от -10 до +40 град. С и от -20 до +40 град. С) как бесцветные и цветные пропитки.

Нетоксична, не содержит органических растворителей, без запаха, не выделяет вредные испарения, пожаробезопасна, имеет гигиенический сертификат.

ГСК-2 – универсальная пропитка на бензине-растворителе. По сравнению с ГСК-1, применяется в более ответственных случаях, в особо суровых условиях (при температурах от -40 до +40 град. С). ГСК-2 глубже проникает в материал и является лучшим антисептиком для древесины, имеет более широкий спектр применения (например, для тканей), служит в качестве высокоэффективного средства отсечки грунтовых вод в элементах строительных конструкций. При нанесении токсичен, пожароопасен, испаряет растворитель. После испарения при эксплуатации безопасен.

7. "Таффсил" (Tuffseal) (Heidelberger Zement, Германия). Гидрофобизирующий водоотталкивающий состав для обработки фасадов, штукатурки, полов, кафеля, кирпича, черепицы, бетона и т. п. при внутренних и наружных работах. Укрепляет поверхность, повышая ее прочность и стойкость к химическому воздействию без изменения цвета и структуры.

8. Ceresit CO-81 (Германия). Силикатный раствор для создания гидрофобного эффекта внутри стены путем инъектирования в шпury, а также для использования в качестве гидрофобизирующей грунтовки для защиты от капиллярной влаги при нанесении гидроизоляции на сухие и влажные основания. Имеет большую глубину пропитки, способен закупоривать трещины до 0,5 мм, маловязкий, экологически безопасный.

9. Epasitlp 237 (EPASIT GmbH Spezialbaustoffe, Германия). Готовый бесцветный гидрофобизирующий силиконовый раствор, используется также в качестве грунтовки под дисперсионную краску и штукатурку на полимерных смолах. Применяется по бетону и кладке, минеральным штукатуркам, известковой, цементной и силикатной краскам при фасадных работах. Содержит растворители. Надежно защищает от влаги (в том числе, при ливнях), хорошо паропроницаем, устойчив к щелочам. Сокращает капиллярное водопоглощение в 10–12 раз.

10. "Деюмикал" (IndexS.p.A, Италия). Бесцветная готовая пропитка на растворителе. Оказывает противосолевое, saniрующее действие для кирпичной кладки, бетонов и

штукатурок при внутренних и наружных работах. Применима для частично заглубленных конструкций. Противостоит миграции солей, развитию плесени, грибов, микроорганизмов.

11. "Идрокот" (Idrocoat) (Index S.p.A, Италия). Готовый гидрофобизирующий состав. Рекомендуются для всех абсорбирующих минеральных оснований: бетона, асбоцемента, штукатурки, цементных растворов, кладки, ячеистого бетона и т. п.; для всех конструкций, подверженных замерзанию и воздействию солей (кроме гипсовых, мраморных и других плотных видов камня). Не образует пленки, паропроницаем, бесцветен, прозрачен, не создает глянец, имеет высокую проникающую способность в поры минерального основания, взаимодействует с силикатами. Окрашивается красками на синтетических связующих.

12. "Хидросил" (Index S.p.A, Италия). Готовый гидрофобизирующий изоляционный защитный состав для вертикальных и горизонтальных поверхностей (полов, террас, фасадов, бетона, покрытий из камня и керамики). Представляет собой бесцветный невязкий раствор водонепроницаемых смол в органических растворителях. Не образует поверхностной пленки, а создает скрытую водопрепятствующую в порах материала, не меняющую вид и паропроницаемость покрытия [9].

Повышение морозостойкости, водонепроницаемости и стойкости к агрессивному воздействию внешней среды можно добиться путем введения гидрофобизирующих добавок [10]. Особый интерес представляют кремнийорганические водорастворимые и водонерастворимые соединения. При этом необходимо учитывать замедление гидратации цементного камня при высоких дозировках гидрофобизатора из-за образующейся гидрофобной пленки на поверхности реагирующих частиц и препятствующей гидратации в начальный период [11].

Поэтому, целью работы является изучение влияния современных добавок гидрофобизаторов на физико-технические свойства цементного теста. Для изучения данных особенно необходимо решить следующие задачи:

- исследовать влияние гидрофобизаторов на нормальную густоту и сроков схватывания цементного теста;

- исследовать влияние гидрофобизаторов на процессы гидратации цемента методами термостной калориметрии, определение 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:

- модификатор кремнийорганический «ФЭС-50» (фенилэтоксисилоксан 113-63) – прозрачная жидкость (50 % раствор) коричневого цвета без механических примесей, кинематическая вязкость при температуре $(20 \pm 2)^\circ C$ – 25 – 150 мм²/с, производится ОАО «Химпром» г. Новочебоксарск согласно ТУ 2257-441-05763441-2005;

- модификатор кремнийорганический «ГКЖ 11К»

- жидкость от бесцветного до темно-коричневого цвета, производится ОАО «Химпром» г. Новочебоксарск согласно ТУ 2229-512-05763441-2007.

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

Из полученных данных (табл. 1) видно, что введение гидрофобизаторов оказывает незначительное влияние на изменение нормальной густоты цементного теста. При введении добавки ФЭС-50 нормальная густота цементного теста не меняется, а при введении ГКЖ 11К снижается на 1-1,8%, что объясняется воздухововлекающим эффектом.

Таблица 1. Влияние гидрофобизирующих 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	—	—	29,0	170	290
2	ФЭС-50	0,05	29,0	300	500
3		0,15	29,0	380	590
4		0,2	29,0	460	750
5	ГКЖ 11К	0,05	28,0	410	660
6		0,15	27,6	550	870
7		0,2	27,2	650	920

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

Начало схватывания с добавкой ФЭС-50 увеличивается на 130-290 мин., конец схватывания увеличивается на 210-460 мин., по сравнению с контрольным составом.

Сроки схватывания при введении добавки ГКЖ 11К также увеличиваются, начало схватывания на 240-480 мин., конец схватывания на 370-630 мин., по сравнению с контрольным составом.

Таким образом, выполненные исследования показали, что по интенсивности увеличения сроков схватывания цементного теста исследуемые гидрофобизирующие добавки располагаются в следующей возрастающей последовательности: ФЭС-50, ГКЖ 11К.

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

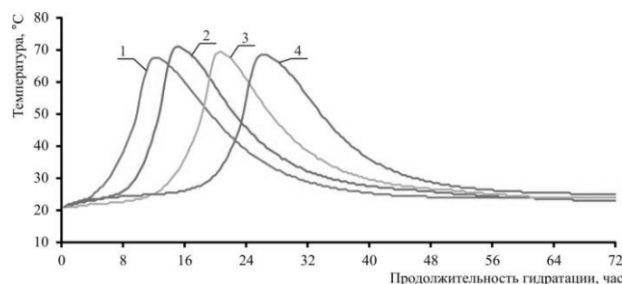


Рис. 1. Тепловыделение при гидратации портландцемента с добавлением гидрофобизирующей добавки ФЭС-50 в дозировке: 1 – 0%; 2 – 0,1 %; 3 – 0,15 %; 4 – 0,2 %.

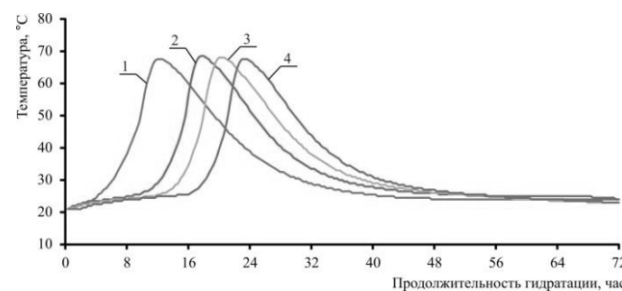


Рис. 2. Тепловыделение при гидратации портландцемента с добавлением гидрофобизирующей добавки ГКЖ 11К в дозировке: 1 – 0%; 2 – 0,1 %; 3 – 0,15 %; 4 – 0,2 %.

Из данных на рисунках 1 и 2 видно, что все добавки гидрофобизаторы замедляют гидратацию портландцемента. Длительность индукционного периода в присутствии добавок дольше на 4-12 часов по сравнению с составом без добавок. Достижение максимума температуры с добавками наступает для добавки ФЭС-50 на 4-16 часов, а для ГКЖ 11К на 6-14 часов позднее контрольного состава. Наибольшая величина температурного максимума наблюдается в присутствии добавки ФЭС-50 и составляет 71°C, это на 3,5 °C выше по сравнению с контрольным составом, что свидетельствует о увеличении степени гидратации вяжущего.

По данным, представленным на рисунке 3, видно, что введение добавки ФЭС-50 приводит к снижению величины контракции (на $0,25-0,77 \cdot 10^3$ г/см³), в первые 3 часа гидратации цементного теста, что свидетельствует о замедлении процесса гидратации данного вида цемента при естественном твердении. В дальнейшем величина контракции цементного теста с добавкой ФЭС-50 также ниже (на $2,63-3,64 \cdot 10^3$ г/см³ в первые 8 часов гидратации), чем в составе без добавок.

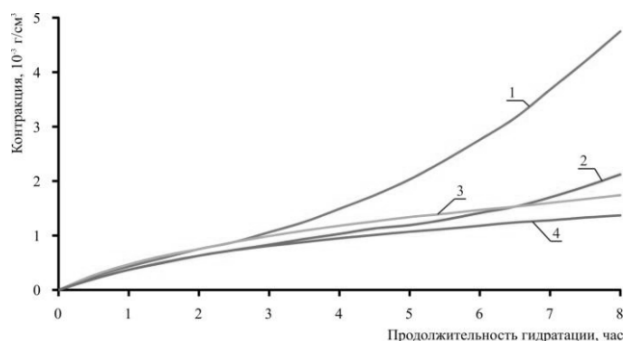


Рис. 3. Контракция цементного теста на портландцементе с добавлением гидрофобизирующей добавки ФЭС-50 в дозировке: 1 – 0%; 2 – 0,1 %; 3 – 0,15 %; 4 – 0,2 %.

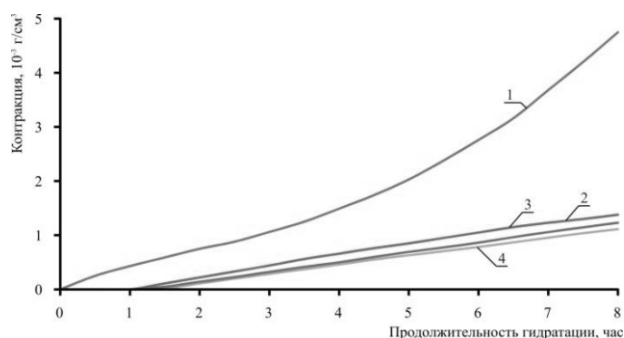


Рис. 4. Контракция цементного теста на портландцементе с добавлением гидрофобизирующей добавки ГКЖ 11К в дозировке: 1 – 0%; 2 – 0,1 %; 3 – 0,15 %; 4 – 0,2 %.

Величина контракции цементного теста с добавкой ГКЖ 11К в первые 3 часа гидратации цементного теста ниже (на $0,62-0,77 \cdot 10^3$ г/см³), чем в составе без добавки, а в дальнейшем ниже (на $3,37-3,64 \cdot 10^3$ г/см³ в первые 8 часов гидратации), чем в составе без добавок. Среди исследуемых добавок выделяется добавка ФЭС-50, которая в меньшей степени снижает величину контракции через 8 часов гидратации (на $2,63 \cdot 10^3$ г/см³), по сравнению с контрольным составом. Так величина контракции при гидратации цементного теста с добавкой ФЭС-50 в дозировке 0,1% от массы цемента в первые 8 часов гидратации выше в 1,53 раза по сравнению с добавкой ГКЖ 11К, в аналогичной дозировке. В высоких дозировках (0,2% от массы цемента) величина контракции при гидратации цементного теста с добавкой ФЭС-50 также выше (в 1,23 раза) по сравнению с добавкой ГКЖ 11К.

На основании описанных выше исследований нами был проведен поиск аналогов по данной теме, которые указаны в таблице 2.

Таблица 2 - Составы сырьевой смеси для цементно-стружечных плит

№ состава	Состав сырьевой смеси, масс. %						
	ПЦ *	Щепа ф.5-10 мм	СП*	ГФ*	Вода	Хлорид кальция	Шамотная глина
1	40	34,78	0,2	0,02	25	-	-
2	40	40	0,3	0,05	19,65	-	-
3	45	30	0,4	0,06	24,54	-	-
4	42	36,66	0,3	0,04	21	-	-
П **	45	20,7	-	-	27,6	2,24	4,46

* ПЦ – портландцемент, СП – суперпластификатор на поликарбоксилатэфирном основании, ГФ – гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость на основе силикатов натрия.

** П – прототип.

Таблица 3 - Свойства цементно-стружечных плит

№ состава	Водопоглощение за 24ч, %, не более	Разбухание по толщине, %	Предел прочности при растяжении перпендикулярно пласти, МПа	Предел прочности при изгибе, МПа
1	11	1,42	0,46	16,80
2	9	1,34	0,48	17,60
3	8	1,21	0,51	18,10
4	8	1,17	0,54	19,80
П	15	1,73	0,40	14,90

Разработан патент на изобретение, в котором подобран оптимальный состав для производства цементно-стружечных плит, позволяющий улучшить эксплуатационные характеристики плит ЦСП по сравнению с разработанными ранее аналогами (табл. 3).

Выводы

Исследования влияния гидрофобизаторов на основе кремнийорганических соединений на нормальную густоту и сроки схватывания показали, что в меньшей степени на увеличение сроков схватывания цементного теста оказывает влияние добавка ФЭС-50 в дозировке 0,1-0,15%.

Также добавка ФЭС-50 в меньшей степени замедляет гидратацию цемента, что подтверждается результатами определения контракции цементного теста. Результаты исследования гидратации цементного теста

показывают, что величина температурного максимума в составах с исследуемыми добавками близка к контрольному составу, за исключением добавки ФЭС-50 в дозировке 0,1% от массы цемента.

Модификация ЦСП с целью повышения эксплуатационных характеристик возможна путем объемной гидрофобизации. Оптимальным решением является применение гидрофобизирующей жидкости ФЭС-50 в дозировке 0,1-0,15% от массы цемента.

Литература

1. Ушаков В.В. Перспективы и эффективность применения цементобетона в дорожном строительстве // Наука и техника в дорожной отрасли. – 2002. - №4. - С. 5-7.
2. Морозов Н.М., Красиникова Н.М., Боровских И.В. Факторы, влияющие на разрушение бетона дорожных плит // Инженерно-строительный журнал. 2015. № 7 (59). С. 30-38.
3. Шилова М.В. Кремнийорганические гидрофобизаторы – эффективная защита строительных материалов и конструкций // Строительные материалы журнал. 2003. № 12. С. 40-41.
4. Розенкова И.В., Румянцев А.В. Гидрофобизаторы «Неогард» для строительных материалов и конструкций // Строительные материалы журнал. 2009. № 6. С. 20-21.
5. Богданов Р.Р., Мустафин А.А., Шебанова С.Н. Влияние гидрофобизирующих добавок на свойства цементных композиций // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18. № 21. С. 64-66.
6. Батраков В.Г. Модификаторы бетона: новые возможности и перспективы. Строительные материалы. 10-2006. С 4-7.
7. 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.
8. Химическая агрессивность заполнителя растительного происхождения по отношению к цементу. Полищук А. И., Рубинская А. В. (ЛфСибГТУ, г. Лесосибирск, РФ).
9. Вавржин В.Ф. Влияние химических добавок на процессы гидратации и твердения цемента. Шестой международный конгресс по химии цемента. М., Стройиздат, 1976, т.2, кн. 2, С. 6-9.
10. Ибрагимов Р.А., Богданов Р.Р., Мустафин А.А. Влияние кремнийорганических соединений на физико-механические свойства мелкозернистого бетона. Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 22. С.97-99.
11. Лесков С.В., Годулян Л.В., Авдеева Л.К. Качественные показатели бетона и инновационные способы увеличения его долговечности. Инновационные технологии производства и хранения материальных ценностей для государственных нужд. 2016. № 6. С. 145-153.

© **Калимуллин А.А.** – магистрант, кафедра «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: fluwow@yandex.ru; **Богданов Р.Р.** – ассистент кафедры технологии строительного производства, ФГБОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет», e-mail: bogdanov.r.r@yandex.ru; **Назипова Ф.В.** – аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ»

Химическая технология древесины

УДК 674.047

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАРАМЕТРОВ ТЕРМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАДАННОГО ЦВЕТА

М.Г. Ермоченков

Термическая обработка широко применяется для изменения механических, физико-химических, теплофизических, биологических и других свойств древесины. К таким технологическим процессам относятся сушка и термическое модифицирование. Термомодифицирование - это нагрев древесины без доступа кислорода, сопровождающийся ее термической деструкцией. Термически модифицированная древесина может использоваться в качестве конструкционных и отделочных материалов. Это ставит задачу определения ее теплофизических, физико-химических, биологических и декоративных свойств, а также их изменение при термической обработке. Стоит задача определения оптимальных параметров технологических процессов для получения термомодифицированной древесины с заданными свойствами, в том числе цветовыми параметрами. В статье приведены результаты экспериментально-расчетных исследований цветовых характеристик древесины березы, их изменение в процессе термического модифицирования.

Термодеструкция является сложным многостадийным физико-химическим процессом. Термическое разложение материала вызывает изменение его состава, структуры, что сопровождается изменением его свойств. Древесину можно рассматривать как многокомпонентный композиционный материал, состоящий из гемицеллюлозы, целлюлозы, лигнина и др. компонентов. Каждый из компонентов разлагается в своем диапазоне температур, что обуславливает многостадийность процесса термической деструкции. Степень термической деструкции материала определяется кинетикой протекания каждой стадии и степенью ее завершенности. Кинетика термического разложения древесины может быть определена по результатам термогравиметрических экспериментов. В статье предложена модель определения цветовых характеристик древесины как функции степени завершенности отдельных стадий термической деструкции. Для идентификации использована модель разложения цвета на GRB составляющие. На основе полученных соотношений предложена модель, позволяющая определить степень модифицирования древесины по ее цвету. Приведена математическая модель для расчета оптимальных параметров технологического процесса термомодифицирования для получения материала заданного цвета. В качестве примера приведены результаты исследования по цветовым параметрам степени термической деструкции древесины березы промышленного производства. Получены оптимальные технологические режимы для производства древесины данного цвета. Решения получены для изотермических и неизотермических режимов.

Ключевые слова: термическое модифицирование древесины, цветовые параметры, кинетика термической деструкции, термогравиметрические исследования, технологические режимы.

Heat treatment is widely used to change the mechanical, physico-chemical, thermal, biological and other properties of wood. These technological processes include drying and thermal modification. Thermomodification is the heating of wood without oxygen, accompanied by its thermal destruction. Thermally modified wood can be used as structural and finishing materials. This sets the task of determining its thermophysical, physico-chemical, biological and decorative properties, as well as their change during heat treatment. The task is to determine the optimal parameters of technological processes for the production of thermomodified wood with specified properties, including color parameters. The article presents the results of experimental and calculated studies of the color characteristics of birch wood, their change in the process of thermal modification.

Thermal destruction is a complex multi-stage physical and chemical process. Thermal decomposition of the material causes a change in its composition, structure, which is accompanied by a change in its properties. Wood can be considered as a multicomponent composite material consisting of hemicellulose, cellulose, lignin and other components. Each of the components decomposes in its temperature range, which causes the multistage thermal destruction process. The degree of thermal destruction of the material is determined by

the kinetics of each stage and the degree of its completion. The kinetics of thermal decomposition of wood can be determined by the results of thermogravimetric experiments. The article proposes a model for determining the color characteristics of wood as a function of the degree of completion of the individual stages of thermal destruction. To identify the used model of decomposition of the color components at the GRB. On the basis of the received ratios the model allowing to define degree of modification of wood on its color is offered. The mathematical model for calculation of optimum parameters of technological process of thermomodification for reception of material of the set color is resulted. As an example, the results of the study on the color parameters of the degree of thermal destruction of birch wood of industrial production are given. The optimal technological conditions for the production of wood of this color are obtained. Solutions are obtained for isothermal and non-isothermal regimes.

Keyword: thermal modification of wood, color parameters, kinetics of thermal destruction, thermogravimetric studies, technological regimes.

Введение

Одним из параметров, определяющих декоративные свойства термически модифицированной древесины, является ее цвет. Термическое модифицирование древесины представляет собой ее термообработку без доступа окислителя. Нагрев приводит к термической деструкции и, как следствие, к изменению состава и структуры материала. Древесину можно рассматривать как природный композиционный материал, состоящий из гемицеллюлоз, целлюлозы, лигнина, свободной и связанной влаги. При термической деструкции происходит разрушение физико-химических связей компонентов с образованием новых компонентов, в том числе и газообразных, что приводит к изменению массы материала. Физико-химические связи компонентов материала имеют различные энергетические характеристики, поэтому их разрушение происходит в разных диапазонах температур. Таким образом, процесс термической деструкции древесины является многостадийным. Стадии можно рассматривать, как параллельные независимые химические реакции.

В общем случае скорость протекания химической реакции можно описать уравнением Аррениуса:

$$\frac{d\omega}{d\tau} = \omega \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (1)$$

где A – частотный фактор, [с⁻¹]; E – энергия активации, [Дж/моль]; R – универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль·К)]; T – температура, [К]; ω – безразмерная масса.

Скорость многостадийного процесса может быть описана, как сумма скоростей отдельных стадий:

$$\frac{d\omega_j}{d\tau} = \sum_{j=1}^n \omega_j A_j \exp\left(-\frac{E_j}{RT}\right), \quad (2)$$

где j – номер стадии; n – число стадий.

Кинетические параметры A_j , E_j и ω_j могут быть определены по результатам термогравиметрических исследований. Относительные массы отдельных стадий процесса, а также их частотные факторы и энергии активации рассчитываются методом, предложенным профессором Шведовым Б.А. Исходя из информации о кинетике протекания стадий многостадийного процесса, можно установить функциональную связь свойств термодревесины, в том числе цветовых характеристик, со степенью термической деструкции. Экспериментальные исследования проводятся с использованием метода непереломного разложения материала.

Для определения кинетических параметров многостадийного процесса были проведены термогравиметрические исследования процесса термической деструкции древесины березы в гелии. В результате обработки экспериментальных данных было выделено 5 стадий процесса и рассчитаны их кинетические параметры. Результаты экспериментально-расчетных исследований приведены в таблице 1. На рисунке 1 приведены графики изменения относительных масс стадий термической деструкции в гелии древесины березы.

Методы и материалы

Описание цветовых характеристик термически модифицированной древесины использовалась RGB модель идентификации цвета. Данная модель была выбран, исходя из удобства обработки информации в цифровом виде и параметров экспериментальной установки. Для определения RGB параметров цвета образцов можно произвести их цифровое

фотографирование с источником рассеянного света типа искусственный небосвод с

дальнейшим определением соответствующих параметров цвета в редакторе Photoshop.

Таблица 1 - Результаты термогравиметрических исследований термической деструкции древесины березы

Номер стадии	Температура начала стадии, $T_{нач}, K$	Температура максимума скорости стадии, T_{max}, K	Температура конца стадии, $T_{кон}, K$	Относительная начальная масса стадии, ω_0	Энергия активации, $E/R, K$	Частотный фактор, A, c^{-1}
1	447	515	548	0,026	12530	$2,569 \cdot 10^8$
2	502	564	591	0,119	25006	$6,637 \cdot 10^{17}$
3	539	613	650	0,571	18310	$1,227 \cdot 10^{11}$
4	521	682	774	0,134	8069	314
5	646	521	-	0,151	12850	$1,383 \cdot 10^4$

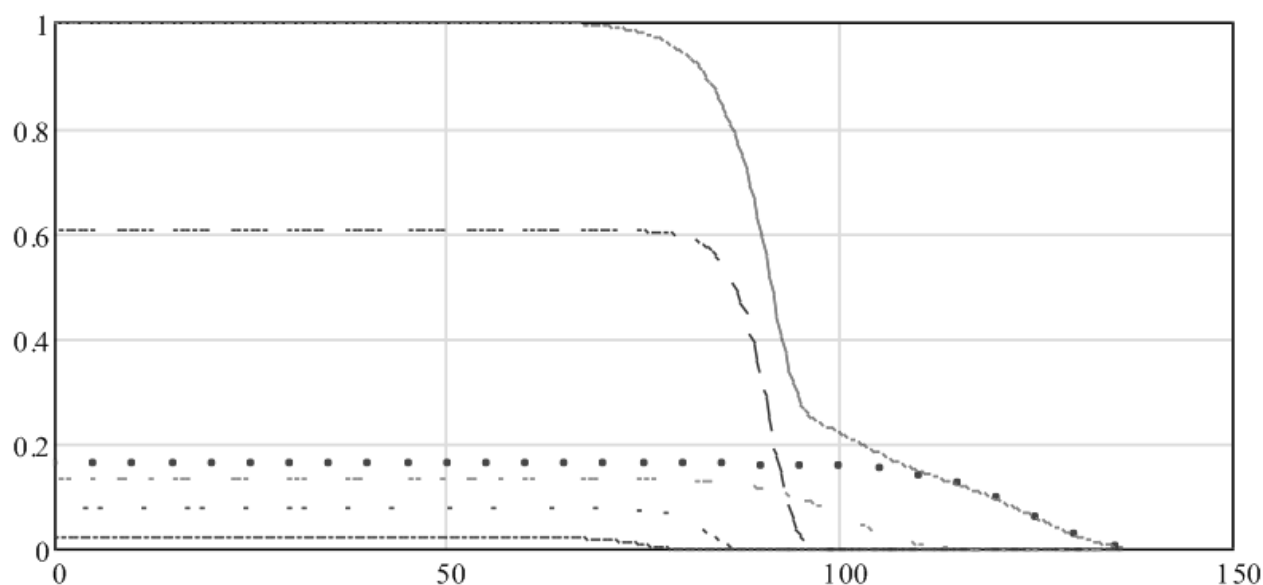


Рис. 1. Изменение относительной массы древесины березы при нагреве в гелии:
— - суммарная относительная масса образца, ——— - относительная масса 1-й стадии, - относительная масса 2-й стадии, - - - - относительная масса 3-й стадии, -·-·-· - относительная масса 4-й стадии, ● ● ● ● ● - относительная масса 5-й стадии

Для проверки адекватности данного метода идентификации цветовых характеристик было проведено сравнение RGB параметров цвета, определенных изложенным методом, и с помощью портативного спектроденситометра Spectrodensitometer 500 Series фирмы X-Rite.

Образцы древесины сосны подвергались термическому модифицированию в среде инертного газа гелия. Режимы термической обработки выбирались таким образом, чтобы обеспечить последовательное завершение

отдельных стадий процесса термической деструкции, начиная с первой. Результаты сравнительных испытаний приведены в таблице 2. Совпадение результатов можно считать удовлетворительным.

В общем случае цветовые параметры RGB зависят от степени термической деструкции материала и могут быть представлены, как функции текущих относительных масс отдельных стадий ω_i процесса термической деструкции:

Таблица 2 - Результаты определения RGB параметров цвета древесины после термообработки

Номер образца	Относительная масса образца после термообработки	Результаты измерения спектроденситометром			Результаты обработки цифровых фотографий в редакторе Photoshop		
		<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>	<i>R</i>	<i>G</i>	<i>B</i>
сосна							
1	1,000	222	194	142	225	203	164
2	0,999	215	178	128	210	174	122
3	0,998	164	119	72	154	111	59
4	0,993	137	91	45	125	82	48
5	0,961	-	-	-	119	76	44
6	0,906	91	55	24	93	60	43

$$R(\omega) = a_R + \sum_{i=1}^n b_{R,i} \cdot \omega_i + \sum_{i=1}^n c_{R,i} \cdot \omega_i^2 + \sum_{i=1}^n d_{R,i} \cdot \omega_i^3 + \dots \quad (3)$$

$$G(\omega) = a_G + \sum_{i=1}^n b_{G,i} \cdot \omega_i + \sum_{i=1}^n c_{G,i} \cdot \omega_i^2 + \sum_{i=1}^n d_{G,i} \cdot \omega_i^3 + \dots \quad (4)$$

$$B(\omega) = a_B + \sum_{i=1}^n b_{B,i} \cdot \omega_i + \sum_{i=1}^n c_{B,i} \cdot \omega_i^2 + \sum_{i=1}^n d_{B,i} \cdot \omega_i^3 + \dots \quad (5)$$

Для определения функций (3)-(5) в явном виде были проведены экспериментальные исследования изменения цвета древесины березы при термическом модифицировании. Исследования проводились с непределённым разложением образцов.

Суть метода непределённого разложения заключается в экспериментальном исследовании характеристик материала поэтапно, после завершения в нем определенной стадии структурных превращений. Для этого материал подвергается термическому воздействию в условиях, которые позволяют полностью завершить процессы термической деструкции на определенных стадиях. Реализация этих условий предполагает поэтапное решение прямой кинетической задачи. Для этого необходимо знать:

- число стадий термической деструкции;
- максимальные степени превращения на каждой стадии;
- постадийные кинетические параметры;
- температурные интервалы превращений на каждой стадии.

В случае раздельного протекания или слабо перекрывающихся температурных интервалов протекания смежных стадий процесса

термической деструкции для определения режимов отжига необходимо определить температуру максимума скорости протекания процесса на данной стадии и время изотермической выдержки при этой температуре для полного завершения структурных изменений материала на данной стадии. После этого исследуются необходимые параметры. Затем производится отжиг следующей стадии и так далее до полной деструкции материала.

В случае термической деструкции материала, когда интервалы протекания смежных стадий сильно перекрываются, температура изотермической выдержки должна задаваться на 5-10 градусов ниже температуры начала следующей стадии. При этом время выдержки существенно возрастает.

Нагрев материала проводился в гелиевой среде. Режимы теплового воздействия выбирались, исходя из результатов термогравиметрических исследований, таким образом, чтобы закончились первая стадия, затем первая и вторая стадии и так далее. Результаты исследований приведены на рисунках 2, 3 и 4.

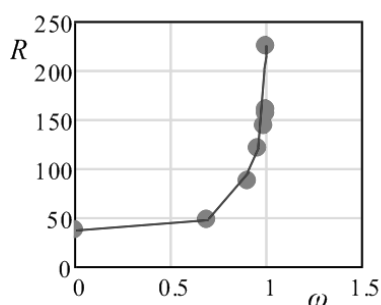


Рис. 2. График зависимости параметра идентификации цвета R от относительной массы образца березы

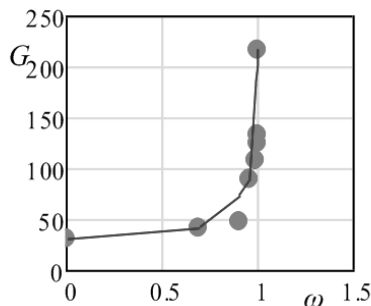


Рис. 3. График зависимости параметра идентификации цвета G от относительной массы образца березы

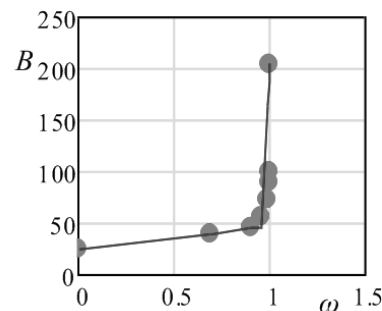


Рис. 4. График зависимости параметра идентификации цвета B от относительной массы образца березы

Таблица 3 - Результаты исследования RGB параметров цвета древесины методом неспределённого разложения

Номер образца	Относительная масса образца после термообработки	Относительная масса стадии при термическом разложении					Результаты обработки цифровых фотографий в редакторе Photoshop		
		w_1	w_2	w_3	w_4	w_5	R	G	B
1	1,000	0,026	0,119	0,571	0,134	0,151	226	217	205
2	0,999	0,024	0,119	0,571	0,134	0,151	160	133	100
3	0,998	0,023	0,119	0,571	0,134	0,151	157	126	89
4	0,993	0,019	0,119	0,571	0,133	0,151	143	108	72
5	0,961	0	0,11	0,568	0,132	0,151	121	90	61
6	0,906	0	0,07	0,555	0,130	0,151	57	48	45

После подстановки экспериментальных значений в выражение (3), получаем систему уравнений. Решая полученную систему, определяем коэффициенты, a_R , $b_{R,i}$, $c_{R,i}$ для аппроксимации параметра R . Аналогичным

образом могут быть определены коэффициенты для аппроксимации параметров G и B . В результате были получены уравнения, описывающие зависимости параметров R , G и B от относительных масс первых трех стадий термической деструкции древесины сосны:

$$R(\omega) = 226 - 3692(\omega_{0,1} - \omega_1) - 1018(\omega_{0,2} - \omega_2) + 1018(\omega_{0,2} - \omega_2)^2 - 24(\omega_{0,3} - \omega_3), \quad (6)$$

$$G(\omega) = 217 - 4366(\omega_{0,1} - \omega_1) - 1572(\omega_{0,2} - \omega_2) + 9137(\omega_{0,2} - \omega_2)^2 - 24(\omega_{0,3} - \omega_3), \quad (7)$$

$$B(\omega) = 205 - 5597(\omega_{0,1} - \omega_1) - 394(\omega_{0,2} - \omega_2) + 2240(\omega_{0,2} - \omega_2)^2 - 33,8(\omega_{0,3} - \omega_3). \quad (8)$$

Уравнения (6) - (8) позволяют рассчитывать RGB параметры цвета древесины сосны после термического модифицирования. Входящие в

уравнения относительные массы стадий ω_i определяются из решения прямой кинетической задачи:

$$\omega_i(T, \tau) = \omega_{0,i} \cdot \exp \left[-A_i \int_{\tau_k}^0 \exp \left(-\frac{E_i}{R \cdot T} \right) d\tau \right], \quad (9)$$

где $\omega_{0,i}$ – начальная безразмерная масса.

Для решения этой задачи должны быть заданы кинетические параметры каждой стадии

термической деструкции древесины: A_i – частотный фактор; E_i – энергия активации; ω_i – безразмерная масса, функция изменения температуры материала T и время воздействия τ .

Полученную систему уравнений (6)-(8) можно использовать для решения обратной задачи – определения режимов технологического воздействия на древесину для получения материала с заданными цветовыми характеристиками.

Пусть имеется термически модифицированная древесина, технологические режимы получения которой неизвестны. Стоит задача определения параметров теплового воздействия для получения материала с близкими цветовыми характеристиками. RGB параметры цвета имеющегося образца могут быть определены приведенными выше методами – с помощью спектроденситометра

или с использованием цифрового фотографирования в стандартных условиях освещения.

Подставляя полученные значения параметров R , G и B в систему (6)-(8) и решая ее относительно текущих относительных масс 1, 2 и 3-й стадий, можно получить соответствующие значения ω_1 , ω_2 и ω_3 .

Однако аналитические и итерационные методы решения системы приводят к значительным отклонениям результатов, что связано с экспериментальными погрешностями в определении параметров цвета при получении системы уравнений (6)-(8).

Удовлетворительное решение данной системы можно получить с использованием методов многомерной оптимизации. В качестве целевой функции выбирается выражение:

$$S = \sqrt{\frac{(R_s - R(\omega_1, \omega_2, \omega_3))^2 + (G - G(\omega_1, \omega_2, \omega_3))^2 + (B - B(\omega_1, \omega_2, \omega_3))^2}{6}} \quad (10)$$

Определяется минимум целевой S . Задачу можно решить методом покоординатного спуска. В результате будут определены значения относительных масс 1, 2 и 3-й стадий.

Если технологический процесс является изотермическим, на задачу накладываются ограничения или по времени воздействия (задается время) или по температуре (задается температура). В этом случае уравнение (9) можно решить относительно T , тогда температура воздействия, при заданном времени, определяется из соотношения:

$$T = - \frac{E_i}{R \cdot \ln \left(\frac{\ln \left(\frac{\omega_{0,i}}{\omega_i(T, \tau)} \right)}{A_i \cdot \tau} \right)} \quad (11)$$

Если решить уравнение (9) относительно τ , время воздействия при заданной температуре определяется из соотношения:

$$\tau = \frac{\ln \left(\frac{\omega_{0,i}}{\omega_i(T, \tau)} \right) \cdot \exp \left(\frac{E_i}{R \cdot T} \right)}{A_i} \quad (12)$$

Результаты

В качестве примера исследовалась термически модифицированная древесина березы производства ЗАО «ЭГАПТ». Тепловое воздействие производилось в три этапа: нагрев до температуры 175 °С с темпом 7 градусов в час. Суммарное время нагрева и выдержки 70 часов. Третий этап – охлаждение.

Параметры цвета образца составили: $R=123$, $G=87$, $B=57$.

После решения системы (6)-(8) были получены значения текущих относительных масс стадий $\omega_{s,1}=0,000338$, $\omega_{s,2}=0,108$, $\omega_{s,3}=0,571$.

В случае изотермического воздействия на древесину существует два варианта выбора параметров технологического процесса:

- задается температура воздействия и рассчитывается время воздействия, уравнение (12);

- задается время воздействия и рассчитывается температура, уравнение (11).

Результаты расчетов различных вариантов параметров модифицирования приведены в таблице 4.

Таблица 4 - Параметры модифицирования древесины для получения заданного цвета

Задаваемый параметр	Расчетный параметр	Относительные массы стадий после термообработки			RGB параметры цвета древесины после термообработки		
		ω_1	ω_2	ω_3	R	G	B
T=175 C	$\tau=71,1$ ч	0	0,108	0,55	118	87	54
T=180 C	$\tau=38,4$ ч						
T=185 C	$\tau=21,0$ ч						
$\tau=100$ ч	T=172 C						
$\tau=50$ ч	T=178 C						
$\tau=10$ ч	T=191 C						

Реальные процессы термического модифицирования не являются изотермическими. Они включают в себя этапы:

- нагрева с постоянным темпом до заданной температуры;
- изотермической выдержки;
- охлаждения с постоянным темпом.

Термогравиметрические исследования кинетики термической деструкции древесины, позволили сделать допущение, что на этапе охлаждения скорость процессов существенно снижается, и они не влияют на изменение цвета материала.

При определении параметров технологического процесса возможны два варианта:

- задается темп нагрева и максимальная температура, определяется время процесса;
- задается темп нагрева и время процесса, определяется максимальная температура.

В первом случае длительность процесса определяется их временем нагрева и временем выдержки при максимальной температуре. Задав начальную температуру и темп нагрева несложно рассчитать время этапа. Далее по уравнению (9) определяются относительные массы стадий в конце нагрева. Эти относительные массы принимаются за начальные для этапа выдержки древесины при заданной температуре. Время этапа определяется из соотношения (12).

Во втором случае задается темп нагрева ΔT и время воздействия τ_k . Максимальная температура нагрева (температура выдержки) T_{max} может быть определена методами оптимизации, исходя из следующих соотношений:

$$\omega_i(T, \tau) = \omega_{0,i} \cdot \exp \left[-A_i \int_{\tau_k}^0 \exp \left(-\frac{E_i}{R \cdot T(\tau)} \right) d\tau \right], \quad (13)$$

На этапе нагрева при

$$\tau < \frac{T_{max} - T_0}{\Delta T}, \quad (14)$$

$$T(\tau) = T_0 + \Delta T \cdot \tau. \quad (15)$$

На этапе выдержки при

$$\tau < \frac{T_{max} - T_0}{\Delta T}, \quad (16)$$

$$T(\tau) = T_{max}. \quad (17)$$

T_{max} является параметром оптимизации. Целевая функция имеет вид уравнения (10).

Определяется минимум функции S .

Результаты расчетов по рассматриваемому примеру приведены в таблице 5. Задавались темп нагрева $\Delta T=7$ К/час и максимальная температура

Таблица 5 – Результаты расчетов времени процесса по заданной максимальной температуре

Максимальная температура, C	Время прогрева, ч	Время выдержки, ч	Суммарное время процесса, ч
175	22,1	70,05	92,2
180	22,9	37,3	60,2
185	23,6	19,9	43,5
190	24,3	10,5	34,8

В таблице 6 приведены результаты расчета по второму варианту. Задавались темп нагрева

$\Delta T = 7$ К/час и суммарное время теплового воздействия (без учета этапа охлаждения).

Таблица 6 – Результаты расчетов максимальной температуры прогрева по заданному времени процесса

Суммарное время процесса, ч	Время прогрева, ч	Время выдержки, ч	Максимальная температура, С
$\tau = 30$	27,8	2,2	$T = 194$
50	23	27	181
70	22,3	47,7	176
90	22	70	174

Анализируя данные, приведенные в таблицах 4 - 6 можно сделать вывод, что рассчитанные параметры технологического процесса хорошо коррелируются с температурой и временем прогрева образца.

Таким образом, предложенная модель (6)-(17) позволяет рассчитывать оптимальные значения параметров процесса термического модифицирования древесины, позволяющие получить материал с заданным цветом. Модель позволяет определить степень термической деструкции древесины по ее цвету. Очевидно, что данный подход позволяет определять параметры термомодифицирования древесины для получения материала с другими заданными свойствами.

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

Литература

1. Ермоченков, М. Г. Прогнозирование свойств термически модифицированной древесины /М.Г. Ермоченков // Вестник МГУЛ - Лесной вестник. - М.: МГУЛ, 2010. № 4 (73). - С. 111-115. (10)
2. Жигунов, С.В. Тепломассообмен и кинетика термодеструкции при высокотемпературном нагреве композиционных материалов: дис... канд. техн. наук 05.14.05. /С.В. Жигунов. – М.: МГУЛ, 1990. -184 с. (6)
3. Кислицын, А.Н. Пиролиз древесины: химизм, кинетика, продукты, новые процессы. - М.: Лесная пром-сть, 1990. - 312 с. (8)
4. Кувик, Т. Е. Кинетика термической деструкции древесины в приложении к прогнозированию свойств термо-

модифицированной древесины/ Т.Е. Кувик // Четвертая Международная научно-практическая конференция «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ». - М.: МГАУ, 2011. Т. 2. - С. 144-148. (9)

5. Шведов, Б. А. Энерго- и массообмен в материалах тепловой защиты многоразовых ракетно-космических систем: дисс. ... докт. техн. наук / Б.А. Шведов. - М.: МЛТИ, 1990. - 542 с. (2)

6. Bekhta P, Niemz P (2003): Effect of high temperature on the changes in colour, dimensional stability and mechanical properties of spruce wood. *Holzforsch*, 57, (5), s. 539-546.

7. Calonego WF, Durgante Severe ET, Furtado EL (2010) Decay resistance of thermally-modified Eucalyptus grandis wood at 140°C, 160°C, 180°C, 200°C and 220°C. *Bioresour Technol* 101:9391-9394

8. Esteves B, Pereira H (2009) Wood modification by heat treatment: a review. *Bioresources* 4(1):370-404.

9. Slopicka, Katarzyna; Bartocci, Pietro; Fantozzi, Francesco. Thermogravimetric analysis and kinetic study of poplar wood pyrolysis / 3rd International Conference on Applied Energy (ICAE) Perugia, ITALY, 2011. - APPLIED ENERGY, 2012. - Vol. 97. - Is. - Pp. 491-497.

10. Grieco, Enrico; Baldi, Giancarlo. Analysis and modelling of wood pyrolysis / CHEMICAL ENGINEERING SCIENCE, 2011. - Vol. 66. - Is. 4. - Pp. 650-660

УДК 542.06

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНА ИЗ РАЗЛИЧНЫХ ВИДОВ ПИРОЛИЗНОЙ ЖИДКОСТИ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО ПРОЧНОСТИ И ХИМИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

А.Е. Яковлева, А.И. Сабирзянова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, Т. Шульцке

В статье описаны результаты исследования по получению жесткого пенополиуретана по собственному экспериментально полученному рецепту с добавлением в качестве гидроксилсодержащего компонента пиролизной жидкости из различных видов растительного сырья, а именно из соломы, древесины бука и березы. Был определен характер влияния различных видов и содержания пиролизной жидкости на предел прочности при сжатии полиуретановой пены, который показал, что эти образцы имеют сопоставимую со стандартным образцом прочность при содержании пиролизной жидкости от 40%. С помощью инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье была определена химическая структура образцов, анализ которой позволил сделать вывод, что использование в качестве полиольного компонента пиролизной жидкости увеличивает количество функциональных групп в ППУ.

Ключевые слова: пенополиуретан, пиролизная жидкость, прочность на сжатие, ИК-спектроскопия.

The paper describes the results of a study on the preparation of rigid polyurethane foam from our own experimentally obtained prescription with the addition of pyrolysis liquid as a hydroxyl-containing component from various types of plant raw materials, namely straw, beech and birch. The nature of the influence of different types and contents of pyrolysis liquid on the compressive strength of polyurethane foam was determined, which showed that these samples have comparable strengths with a standard sample with a pyrolysis liquid content of 40%. Using the Fourier transform infrared spectroscopy, the chemical structure of the samples was determined, the analysis of which allowed us to conclude that the use of pyrolysis liquid as a polyol component increases the number of functional groups in the polyurethane foam.

Key words: polyurethane foam, pyrolysis liquid, compressive strength, IR spectrometry.

Введение

Пенополиуретан является одним из важнейших полимерных материалов ввиду своих универсальных свойств. Он широко используется в различных отраслях. Жесткий пенополиуретан применяют практически во всех областях строительной индустрии. В основном это тепло- и гидроизоляция зданий, трубопроводов, холодильных камер.

Для получения ППУ стандартным методом необходимо два компонента - полиол и изоцианат, которые являются продуктами нефтехимической промышленности. В эпоху роста цен на нефть, глобального потепления и других экологических проблем, в последнее время привлекает большой интерес получение полиолов (гидроксилсодержащего компонента) из возобновляемого сырья.

Лигноцеллюлозная биомасса и солома являются одними из основных возобновляемых ресурсов и широко используются в производстве такого химического вещества, как био-полиол [1]. Одним из наиболее перспективных методов переработки растительной биомассы является технология

быстрого пиролиза, так как она позволяет непосредственно перерабатывать биомассу в твердые, жидкие и газообразные продукты с наибольшим выходом жидкой фазы [2]. Кроме того, сырьем для термохимических процессов получения жидкого продукта является низкокачественная древесина и отходы деревообработки, утилизация которых представляет отдельную проблему [3].

Методы и материалы

В качестве стандартного образца пенополиуретана была выбрана коммерческая двухкомпонентная пенополиуретановая система basuplast Faserverbundtechnik GmbH (г. Ремшайд, Германия). Компонент Б системы (PMDI) использовался для получения всех образцов ППУ данного исследования. Компонент А состоял из полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой 400 (ПЭГ-400), поставляемого Alpha Aesar / Thermo Fisher (Kandel) GmbH (г. Карлсруэ, Германия) и пиролизной жидкости из различных видов биомассы. Эти соединения были использованы для замены коммерческого компонента А. В

качестве катализаторов были использованы октоат олова (SnOct), поставляемый Sigma Aldrich Chemie GmbH (г. Штайнхайм, Германия) и более активный третичный амин - 2,2,2-диазобисциклооктан (DABCO) из Merck Schuchardt OHG, (комунна Хоэнбрунн, Германия). Силиконовое поверхностно-активное вещество 2938 компании Dow Corning (г. Висбаден, Германия) было использовано в качестве пенорегулятора.

Для получения полиольного компонента заранее определенные количества каждого вещества в виде пиролизной жидкости, высушенной совместно с ПЭГ (в качестве полиола), со-катализаторов (октоат олова и 2,2,2-диазобисциклооктан), воды в качестве вспенивающего агента и поверхностно-активного вещества тщательно перемешивались в емкости до образования однородной массы.

Для данного исследования использовалась пиролизная жидкость, полученная из следующих видов сырья:

- солома
- древесина березы (Россия) (береза, произрастающая в России)
- древесина бука
- древесина березы (Германия) (береза, произрастающая в Германии)

Пиролизная жидкость была получена методом быстрого пиролиза при температуре 450-550 °С в абляционном режиме с использованием установок ООО «ЭнергоЛесПром» [4] и UMSICHT [5,13].

Целью сушки пиролизной жидкости (п.ж.) в ротационном испарителе являлось испарение излишней влаги, чтобы предотвратить реакцию воды с изоцианатными группами, так как это может привести к образованию избыточного газа и, как следствие, к образованию не прочного полимера. Однако испарение влаги пиролизной жидкости без вакуума приводит к тому, что жидкость начинает твердеть при атмосферных условиях и превращается в тяжелую смолу, которая растворяется в ПЭГе только частично. Это делало очень затруднительным процесс получения полиольного компонента, где очень важно тщательное растворение всех составляющих и получение однородной смеси. Смешивание пиролизной жидкости с ПЭГ и дальнейшая сушка данной смеси в ротационном испарителе помогло решить данную проблему: избежать затвердевания остатка и при этом удалить излишнюю влагу, что позволило получить

полиольный компонент. Для этого каждый вид пиролизной жидкости был высушен в ротационном испарителе совместно с ПЭГ в соотношении 100:35 соответственно при температуре 120°C для удаления излишней влаги. Эксперимент продолжался до прекращения выделения дистиллята, после чего смесь остужалась и использовалась в дальнейшем для получения полиольного компонента пенополиуретана.

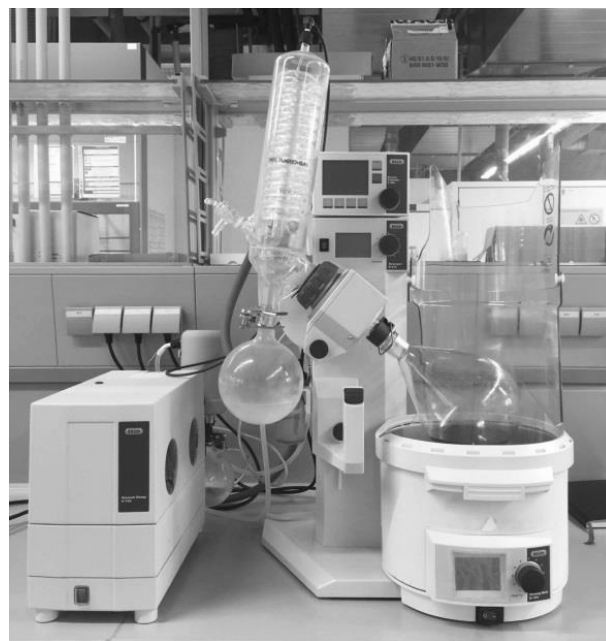


Рис. 1. Сушка пиролизной жидкости с ПЭГ в ротационном испарителе

Анализ дистиллятов проводился на хромато-масс спектрометре GCMS-QP2010 Ultra фирмы «Shimadzu» на колонке HP-5 MS(0.25 μ m, 30 м.) со следующими параметрами: газ-носитель – гелий “А”, температура инжектора 300°C, скорость потока через колонку 2.5 мл/мин, режим с делением потока (200), температурная программа термостата – градиентное повышение температуры с 60 до 180°C с шагом 10°C/мин, затем выдерживание в течение 10 минут, затем повышение температуры с 180 до 230°C с шагом 10°C/мин, затем выдерживание в течение 15 минут, диапазон сканируемых масс: 35 - 600 m/z.

Образцы пенополиуретанов были получены по методике, включающей перемешивание полиольного компонента А с изоцианатным компонентом Б. Для получения полиольного компонента заранее определенные количества каждого вещества в виде пиролизной жидкости,

высушенной совместно с ПЭГ (в качестве полиола), со-катализаторов (октоат олова и 2,2,2-диазобисциклооктан), воды в качестве вспенивающего агента и поверхностно-активного вещества тщательно перемешивались в емкости до образования однородной массы. Затем в эту смесь добавляли расчетное количество изоцианата и перемешивали мешалкой при 700 оборотах в минуту до начала экзотермической реакции. Взаимодействие компонентов приводит к быстрой реакции, наблюдаются вспенивание и отверждение композиции с образованием жёсткой пены. Полученные образцы отстаивались в течение 7 дней при комнатной температуре. В данной статье представлены результаты исследования получения пенополиуретановых пен, содержащих 20,40,60% пиролизной из жидкости различного сырья в составе полиольного компонента.

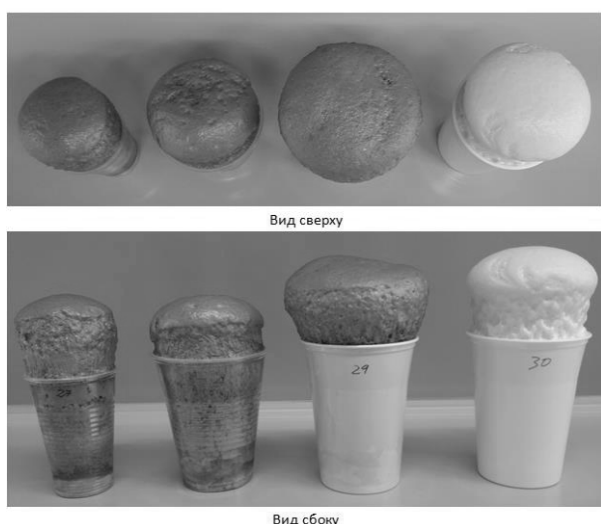


Рис. 2. ППУ с содержанием 40% пиролизной жидкости из соломы в емкостях объемом (слева направо): 200, 300, 400 мл и коммерческий образец в емкости объемом 400 мл (последний справа)

Образцы пенополиуретана были испытаны на прочность при сжатии по методу DIN EN 826, который заключался в подготовке образцов для испытания в форме квадрата со сторонами 50×50 мм. Толщина образцов, предназначенных для испытания, соответствовала толщине изделия, из которого вырезаны эти образцы. Затем они были перемещены в испытательную машину, обеспечивающую создание сжимающей силы и деформации сжатия, снабженной двумя жесткими полированными квадратными параллельно расположенными

опорными плитами. Одна из плит испытательной машины неподвижная, вторая – подвижная. Так к образцу перпендикулярно к его лицевым граням прикладывается при заданной скорости сжимающая сила и вычисляется максимальное напряжение сжатия, которое выдерживает образец.

Если значение максимального напряжения сжатия достигается при относительной деформации образца менее 10%, то это напряжение сжатия определяют, как предел прочности при сжатии, при этом регистрируют соответствующую относительную деформацию испытуемого образца. Если при достижении относительной деформации образца, равной 10%, не произошло разрушение образца, то вычисляют прочность на сжатие при 10 %-ной относительной деформации [6]. Измерение прочности каждого значения содержания пиролизной жидкости проводилось не менее, чем на 3 образцах.

С помощью Инфракрасного Фурье-спектрометра «ИнфралЮМ ФТ-08», оборудованного ослабленной полной отражательной способностью (ATR), был получен ИК анализ образцов с разрешением 4 см⁻¹ от 400 до 4000 см⁻¹. Для количественного анализа использовались соотношения пиковой интенсивности.

Результаты

Сушка пиролизной жидкости

Анализ дистиллятов, образовавшихся при сушке пиролизной жидкости из различных видов древесины и соломы совместно с ПЭГ, показал, что они содержат очень значительные уровни фурфурола, которые, по-видимому, удаляется водой в виде азеотропа. Дистилляты, полученные при сушке пиролизной жидкости из бука и березы из Германии совместно с ПЭГ, также содержат большое количество уксусной кислоты.

Прочность на сжатие образцов ППУ

Проведенные испытания образцов ППУ из различных видов пиролизной жидкости с различным ее содержанием в составе полиольного компонента показали, что при 2%-ной относительной деформации с увеличением содержания пиролизной жидкости у всех образцов наблюдается увеличение прочности (рис.3). Единственное примечание есть у образца из соломы: в промежутке от 20 до 33%

содержания п.ж. у него наблюдается снижение прочности. После 48% можно увидеть резкое увеличение его прочности, значительно превышающее прочность стандартного образца (значение при 0%).

Образцы, полученные из пиролизной жидкости древесины бука и березы (Германия)

имеют меньшие значения прочности, чем стандартный образец. У образца из древесины березы (Россия) после 56% содержания пиролизной жидкости наблюдается большая прочность по сравнению со стандартным образцом.

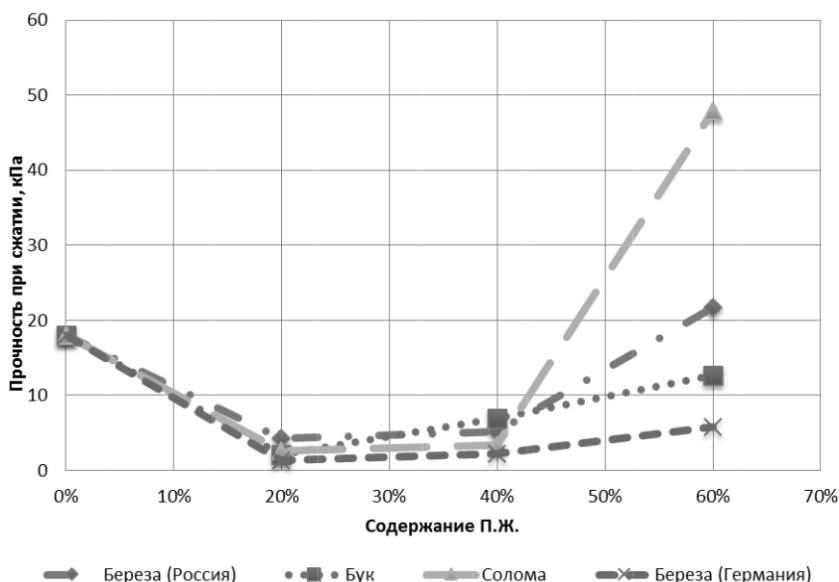


Рис. 3. Прочность на сжатие при 2%-ной относительной деформации

При 10%-ной относительной деформации все образцы, содержащие 20% пиролизной жидкости, обладают значительно меньшим значением прочности, чем стандартный образец. Увеличение содержания жидких продуктов пиролиза после данного значения ведет к увеличению прочности образцов, за исключением образца из бука, который снижает свою прочность начиная с 45% содержания п.ж.

(рис. 4). Образец из жидких продуктов пиролиза березы (Россия) достигает стандартных значений прочности при содержании 40% пиролизной жидкости с дальнейшим увеличением прочности на сжатие. Значения прочности образцов из пиролизной жидкости березы (Германия) и соломы при 60% повышаются, достигая стандартных значений.

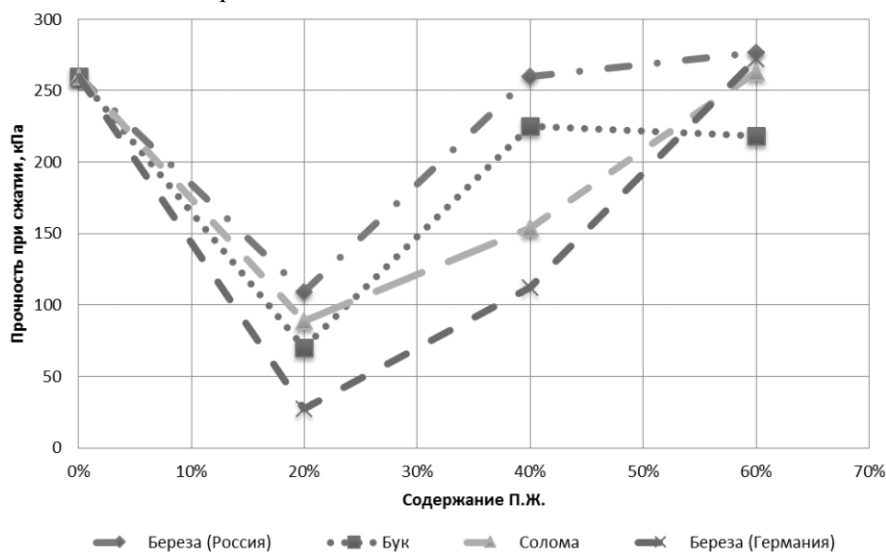


Рис. 4. Прочность на сжатие при 10%-ной относительной деформации

Из рисунка 5 видно, что при 15%-ной относительной деформации все образцы с увеличением содержания пиролизной жидкости увеличивают прочность, кроме образца, полученного из бионефти бука, у которого при содержании 45-50% жидких продуктов пиролиза наблюдается дальнейшее снижение прочности. Образец из пиролизной жидкости березы (Россия) достигает стандартных

значений при 35% ее содержания. Далее с увеличением содержания пиролизной жидкости прочность образца повышается, значительно превышая значения стандартного образца. Образцы из жидких продуктов пиролиза соломы и березы (Германия) достигают стандартных значений прочности при содержании 50-55% пиролизной жидкости с дальнейшим увеличением прочности.

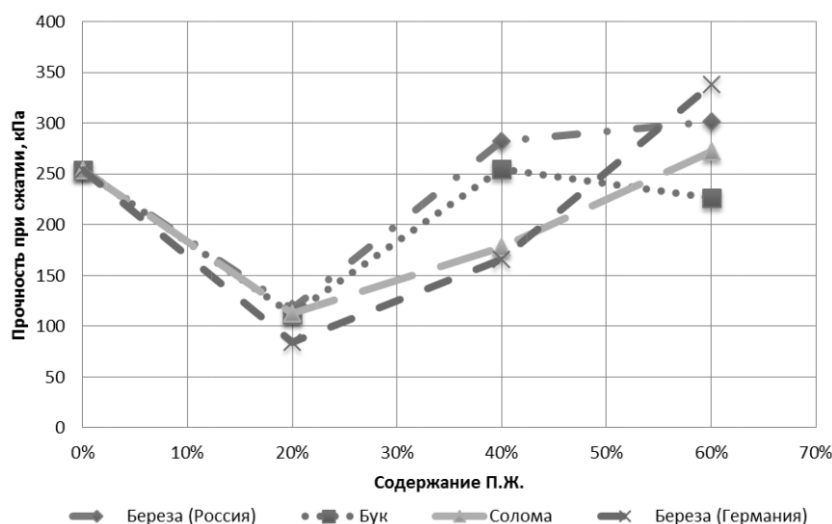


Рис. 5. Прочность на сжатие при 15%-ной относительной деформации

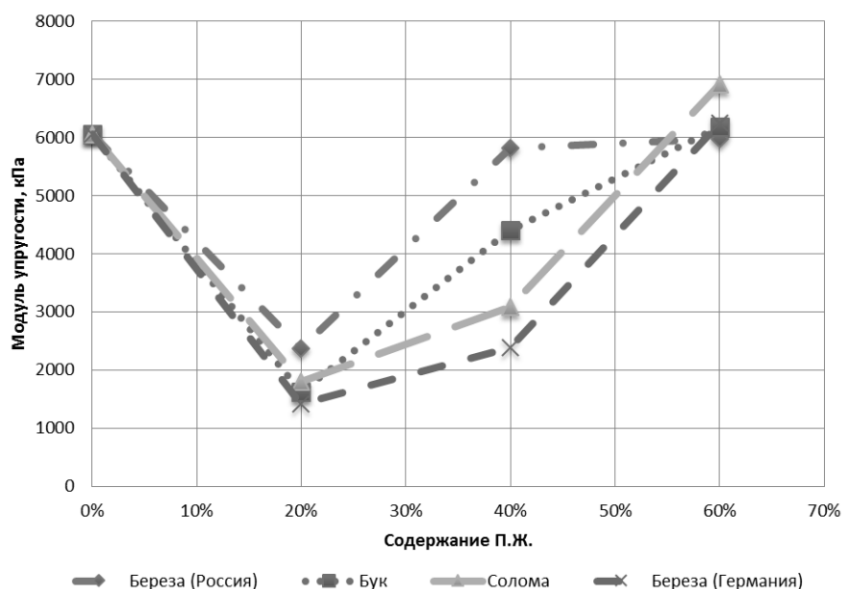


Рис. 6. Зависимость модуля упругости от содержания пиролизной жидкости

На рисунке 6 представлен график зависимости модуля упругости от содержания пиролизной жидкости, по которому видно, что с увеличением содержания пиролизной жидкости увеличивается значение модуля упругости. При содержании 20 % пиролизной

жидкости значения модуля упругости образцов пенополиуретанов, полученных при использовании этих жидких продуктов, намного меньше стандартного значения. Образец из пиролизной жидкости березы (Россия) достигает стандартных значений модуля

упругости при 43% ее содержания в полиольном компоненте, но далее не увеличивается. У образца из соломы наблюдается достижение значения прочности стандартного образца при 55% содержания п.ж. с дальнейшим ее увеличением. Тенденция к увеличению прочности также наблюдается у образцов из бука и березы (Германия) после 60% содержания жидких продуктов пиролиза.

ИК анализ

На рисунке 7 представлены ИК спектры пяти образцов пенополиуретана. Стандартный образец 1 из полиэфирного полиола, и четыре образца, гидроксилсодержащий компонент которых содержит 40% пиролизной жидкости: образец 2 из древесины березы (Германия),

образец 3 из древесины березы (Россия), образец 4 из древесины бука, образец 5 из соломы.

Как можно наблюдать на рисунке, пики всех пяти образцов находятся приблизительно в одних и тех же диапазонах и отличаются в основном лишь интенсивностью. Наименьшей интенсивностью обладает стандартный образец на всем диапазоне волновых чисел. Интенсивность образцов, полученных из пиролизной жидкости практически одинакова и значительно выше него. Это говорит о том, что образцы, содержащие в своем составе жидкие продукты пиролиза, обладают большим количеством функциональных групп, чем стандартный образец.



Рис. 7. ИК спектры образцов с содержанием 40% пиролизной жидкости

Во всех пяти ИК спектрах наблюдаются полосы поглощения при 1017 см^{-1} , характерные первичным спиртам [7] и 1308 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям связей C-H в алкенах [7]. Интенсивность образцов из п.ж. одинакова и выше стандартного.

Выраженные пики всех пяти образцов в интервале волновых чисел 1400-1596 говорят о наличии в образцах деформационных колебаний связей C-H в алкенах (1413 см^{-1}), алканов (1456 см^{-1}), колебаний C=C ароматического кольца (1508 см^{-1}), первичных и вторичных аминов (1597 см^{-1}). Наличие ароматических и сложноэфирных групп способствует возникновению между

макромолекулами достаточно сильных физических связей [8]. Если сравнивать пики у образцов из пиролизной жидкости, можно отметить, что интенсивность пика образцов практически одинакова, но ИК линия образца из соломы выше других.

Все пять образцов содержат альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты – об этом говорит пик с волновым числом 1700 см^{-1} . Область частот $1650 - 1700\text{ см}^{-1}$ относится к валентным колебаниям C=O групп (в том числе и мочевинных), которые участвуют в образовании различного типа водородных связей (ВС) [9].

Все образцы из жидких продуктов пиролиза имеют полосы поглощения в области 1066 см^{-1} ,

характерный колебаниям первичных и вторичных спиртов и фенолов, и в области 1219 см^{-1} , отвечающей колебаниям азидов [7].

Наличие колебаний в интервале волновых чисел $1075 - 1374\text{ см}^{-1}$ в стандартном образце говорят о содержании в образце ППУ первичных и вторичных спиртов (1075 см^{-1}), фенолов (1228 см^{-1}) и связей СН в алканах (1374 см^{-1}) [7].

В области 2275 см^{-1} , соответствующая колебаниям изоцианатов, и солям аминов [10] наименьшей интенсивностью обладает образец из полиэфирного полиола, а образцы, полученные из пиролизной жидкости имеют одинаковую интенсивность.

Наблюдаются полосы поглощения при 2902 см^{-1} и при 2976 см^{-1} у стандартного образца, характерные для колебаний связей СН в метиленовых группах. О наличии метиленовых групп в образцах из пиролизной жидкости говорят колебания в области $2869-2924\text{ см}^{-1}$ [11].

Выражен пик 3307 см^{-1} , соответствующий внутри- и межмолекулярным Н- связям в димерах и полимерах у всех образцов [12]. Отметим, что интенсивность стандартного образца меньше, чем у образцов, содержащих жидкие продукты пиролиза в составе полиольного компонента.

У всех пяти образцов имеется период с $3649\text{ см}^{-1} - 3747\text{ см}^{-1}$, определяющий колебания свободных групп ОН [12].

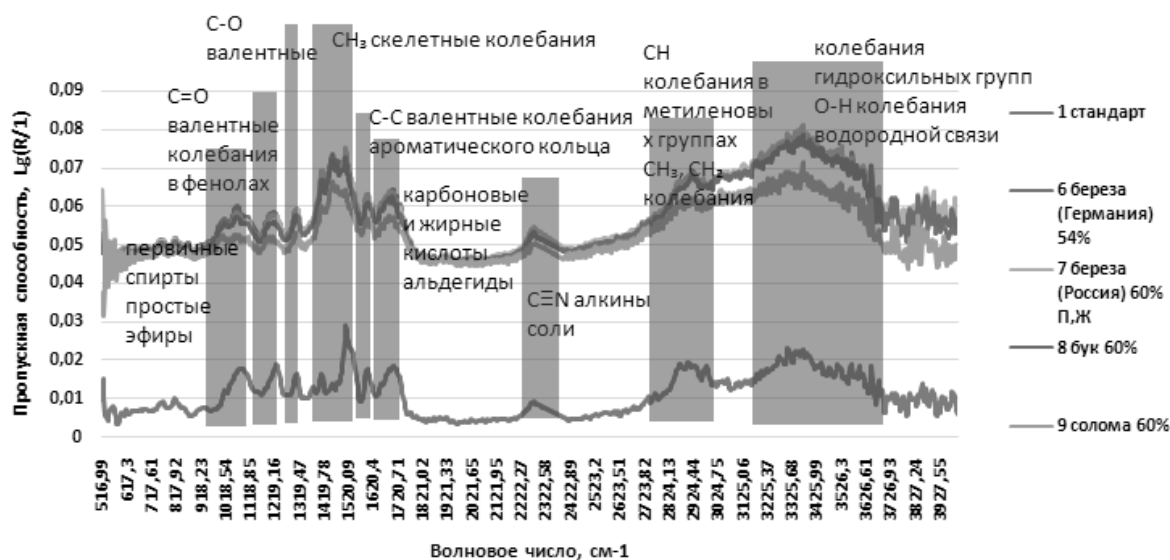


Рис. 8. ИК спектры образцов с содержанием 60% пиролизной жидкости

На рисунке 8 представлены ИК спектры тех же пяти образцов, но с содержанием 60% пиролизной жидкости. Следует отметить, что на обоих рисунках представлены ИК спектры с одинаковыми областями колебаний, отличающиеся интенсивностью. Так при 60 % содержании жидких продуктов пиролиза наибольшую интенсивность имеет образец 7 из древесины березы (Россия), а наименьшей интенсивностью обладает образец 9 из соломы.

Так интенсивность ИК спектра образца из древесины березы (Россия) возрастает с увеличением содержания пиролизной жидкости в полиольном компоненте. У образца из древесины бука с увеличением содержания пиролизной жидкости также наблюдается увеличение содержания функциональных

групп. Интенсивность ИК спектров образцов из соломы и древесины березы (Германия) снижается по мере увеличения содержания пиролизной жидкости в полиольном компоненте. Одинаковые области колебаний стандартного образца и образцов, полученных из жидких продуктов пиролиза говорит о том, что ППУ из пиролизной жидкости имеет такую же химическую структуру, что и образец из полиэфирного полиола. Однако содержание функциональных групп у образцов из бионефти больше, чем у стандартного образца.

Заключение

При 2%-ой относительной деформации, прочность образцов, содержащих жидкие продукты пиролиза бука и березы (Германия)

меньше стандартных значений. Образцы, полученные при использовании пиролизной жидкости из соломы, достигают стандартных значений прочности и далее у них наблюдается тенденция к увеличению прочности при содержании 48% п.ж., березы (Россия) – при 56%. При этом у всех образцов с увеличением содержания жидких продуктов пиролиза, увеличивается прочность на сжатие.

При 10%-ной относительной деформации увеличение прочности с увеличением содержания пиролизной жидкости наблюдается у образцов ППУ, полученных из п.ж. соломы и березы (Германия). Причем в среднем показатели прочности первого выше, чем у второго. У образца из п.ж. древесины бука прочность увеличивается при увеличении содержания жидких продуктов в полиольном компоненте от 20 до 45%, после чего наблюдается постепенное ее снижение. У образца из п.ж. березы (Россия) прочность выше, чем у всех остальных образцов, полученных при использовании пиролизной

жидкости. Наблюдается увеличение прочности с увеличением жидкости пиролиза, которое достигает стандартных значений прочности 260 кПа при 40% и далее возрастает до 47% , после чего сохраняет свои значения прочности 275 кПа до 60% содержания жидких продуктов пиролиза.

При 15%-ной относительной деформации прочность образцов ППУ, содержащих в составе пиролизную жидкость из соломы, древесины березы (Россия) и березы (Германия) с увеличением ее содержания прочность также увеличивается. Примечателен образец Береза (Россия), у которого наблюдается увеличение прочности с увеличением жидкости пиролиза, которое достигает значений прочности стандартного образца уже при 35% и далее возрастает до 47% , после чего сохраняет свои значения прочности 300 кПа до 60% содержания жидких продуктов пиролиза. Пиролизная жидкость из древесины бука снижает прочность пенополиуретана после 45% ее содержания в нем.

Таблица 1 - Сравнение образцов ППУ, содержащих пиролизную жидкость, по прочности на сжатие

Вид сырья пиролизной жидкости	Содержание пиролизной жидкости, при которых значение прочности на сжатие пенополиуретана достигает значений стандартного образца, %		
	При 2%-ой отн.деформации	При 10%-ой отн.деформации	При 15%-ой отн.деформации
Береза (Россия)	56	40	35
Бук	не достигает	не достигает	39
Солома	48	60	55
Береза (Германия)	не достигает	58	51

Модуль упругости образцов с увеличением содержания пиролизной жидкости возрастает, но его значения меньше, чем у стандартного образца. Значения модуля упругости ППУ, полученных из пиролизной жидкости, достигают значений стандартного образца при 45% (береза (Россия), 55% (солома), 60% (бук и береза (Германия)).

В целом, можно заключить, что с увеличением содержания пиролизной жидкости увеличивается прочность на сжатие ППУ. Использование пиролизной жидкости в количестве 40% и выше в составе полиольного компонента увеличивает прочность пенополиуретана по сравнению со стандартным (коммерческим) образцом. В данном исследовании лучшим сырьем для получения ППУ можно назвать пиролизную жидкость из

древесины березы (Россия), которая показала самые высокие значения прочности на сжатие по сравнению с остальными тремя образцами и достигала стандартных значений прочности при 35% содержания пиролизной жидкости с дальнейшим увеличением прочности при увеличении содержания жидкости пиролиза.

ИК анализ образцов, содержащих 40% и 60% пиролизной жидкости различных видов в полиольном компоненте показал, что пенополиуретаны из пиролизной жидкости содержат такие функциональные группы как алкены, первичные спирты, алканы, первичные и вторичные амины, ароматические кольца, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты, вторичные спирты, фенолы, изоцианаты, метиленовые группы и водородные связи, ОН группы.

В целом, образцы, содержащие в своем составе пиролизную жидкость, имеют такую же химическую структуру, что и образец из полиэфирного полиола, причем содержание функциональных групп у образцов из бионефти больше, чем у стандартного образца.

Данные результаты исследования подтверждают целесообразность использования возобновляемого сырья в виде жидких продуктов пиролиза растительной биомассы для получения пенополиуретанов.

Литература

1. Янович, И.В. Пенополиуретаны на основе природных растительных масел/ И.В. Янович, Е.Р. Ахранович, Л.А. Марковская, Г.В. Дударенко, Ю.А. Будащ, Ю.В. Савельев// Полимерный журнал. - 2012. - Т.34, № 5. - С. 444-450.
2. Файзрахманова, Г.М. Использование древесной пиролизной жидкости для получения химических продуктов/ Г. М. Файзрахманова, С. А. Забелкин, А. Н. Грачев, В. Н. Башкиров// Вестник Казанского технологического университета. – 2012. – Т. 15 № 15. – С. 101-103.
3. Грачев, А.Н. Термохимическая переработка лигноцеллюлозного сырья в биотопливо и химические продукты/ А.Н. Грачев, А.А. Макаров, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т.16 №21. - С. 109-111.
4. <https://energolesprom.ru/>
5. <https://www.umsicht.fraunhofer.de/>
6. ГОСТ EN 826-2011. Изделия теплоизоляционные, применяемые в строительстве. Методы определения характеристик сжатия.
7. Тарасевич, Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений: справочные

материалы/ М.: МГУ им. М.В. Ломоносова. - 2012. – С.55.

8. Дворецкий, С.И. Исследование фракционного состава биотоплив, полученных биоконверсией возобновляемого растительного сырья/ С.И. Дворецкий, С.А. Нагорнов, С.В. Романцова, И.А. Рязанцева, В.П. Таров// Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. – 2009. - №6(20). – С. 83-94.
9. Ксенофонов, М.А. Межфазные взаимодействия пенополиуретановых систем с неорганическими наполнителями. / М.А. Ксенофонов, Л.Е. Островская, Е.Ю. Бобкова, В.С. Васильева, Т.Г. Павлюкевич// Полимерные материалы и технологии. - 2016. - Т.2 №2. – С. 49-53.
10. Балакин, В.М. Фосфорсодержащие антипирены для древесины на основе продуктов аминолита пенополиуретанов./ В.М. Балакин, А.А. Галлямов, Ф.Ш. Гарифуллин, К.Д. Абдуллина// Известия ЮФУ. Технические науки. – 2013. – С.98-105.
11. Базарнова, Н.Г. Методы исследования древесины и ее производных. Учебное пособие/ Н.Г. Базарнова, Е.В. Карпова, И.Б. Катраков, В.И. Маркин, И.В. Микушина// Изд-во Алтайского Гос. Ун-та.- 2012. – С.160.
12. Свиридова, О.А. Исследование хемосорбционных процессов с участием ППУ методом ИК спектроскопии/ О.А. Свиридова, С.Г. Дмитриенко, В.М. Сенявин, С.А. Бадакова// Вестн. Московского ун-та. - 2002. - Т.43 №3. – С.150-154.
13. Schulzke T, Conrad S, Westermeyer J. Fractionation of flash pyrolysis condensates by staged condensation. Biomass Bioenergy, - 2016. - №95, P. 287-95.

© **Яковлева А.Е.** – ассистент, кафедра «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: elp2014@mail.ru; **Сабирзянова А.И.** – магистрант, кафедра «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: almi.sabirzyanova@yandex.ru; **Забелкин С.А.** - канд. техн. наук, доцент кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», R&D директор ООО «ЭнергоЛесПром», e-mail: szabelkin@gmail.com; **Грачев А.Н.** – д-р. техн. наук, профессор, профессор кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», генеральный директор ООО «ЭнергоЛесПром», e-mail: energolesprom@gmail.com; **Башкиров В.Н.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: vlad_bashkirov@mail.ru; **Тим Шульцке** - старший научный сотрудник отдела «Биоресурсы и биотопливо», Институт охраны окружающей среды, безопасности и энергетики Фраунгофера UMSICHT, e-mail: tim.schulzke@umsicht.fraunhofer.de.

УДК 66.046

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ АКТИВИРОВАННОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА НА ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПЛИТ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Д.Б. Просвирников, Р.Р. Козлов, Н.Ф. Тимербаев, Р.Г. Сафин

В статье приведены результаты использования активированного лигноцеллюлозного материала, полученного методом паровзрывной обработки, в качестве основы для получения композиционных прессованных плит без связующего. Рассмотрено влияние режимов паровзрывной обработки на физико-химические свойства волокнистого полуфабриката и прочностные свойства получаемых плитных материалов.

Ключевые слова: древесина, активированная лигноцеллюлозная масса, композиционные плиты

The article presents the results of using activated lignocellulosic material obtained by the method of vapor-blasting treatment as the basis for obtaining composite pressed plates without a binder. The influence of steam blasting treatment on the physico-chemical properties of the fibrous semi-finished product and the strength properties of the resulting plate materials is considered.

Keywords: wood, activated lignocellulosic pulp, composite plates

Введение

Истощение невозобновляемых природных ресурсов, экологические ограничения и экономические соображения являются основными движущими факторами ежегодного использования возобновляемых ресурсов, таких как биомасса, для промышленного применения [1]. Использование древесных отходов для производства древесноволокнистых плит без использования связующих являются важным вкладом для решения этих проблем [2, 3]. Кроме того, увеличение стоимости топлива и нехватка нефтяных ресурсов приводят к поиску заменителей вторичных продуктов переработки нефти, например, смол, обычно используемых для производства древесноволокнистых плит. Синтетические смолы, обычно используемые при производстве древесноволокнистых плит, несут отрицательные побочные эффекты, такие как выбросы вредных летучих органических веществ, например формальдегида, или проблемы, связанные с переработкой и утилизацией отходов [4, 5]. Получение древесно-волокнистых плит без синтетических связующих позволяет решить эти проблемы за счет использования лигнина вместо смолы в качестве связующего, получая таким образом полностью биоразлагаемые плиты, в которых отсутствует формальдегид [6].

В данной работе представлены результаты моделирования свойств активированного лигноцеллюлозного материала и древесноволокнистых прессованных материалов, полученных на его основе.

Методика исследований

Волокнистую активированную лигноцеллюлозную массу получали методом паровзрывной обработки [7, 8, 9], осуществляемой в цилиндрическом реакторе из нержавеющей стали номинальным объемом 5 л, при давлении насыщенного водяного пара 0,98-3,34 МПа, температуре 120- 240 °С и в течение 5 мин (рис. 1, а). Реактор для паровзрывной обработки был разработан сотрудниками КНИТУ. Реактор сообщается с выдувным резервуаром через пневматический клапан, куда материал выгружается после термообработки. Пар подают в нижнюю часть реактора. После выдержки сырья давление в реакторе резко сбрасывали путем открытия специального сбросного клапана, имеющего возможность регулировать время декомпрессии системы, в результате чего происходило резкое вскипание влаги внутри сырья, и частицы превращались в волокнистый материал. Собранный активированный паровзрывной обработкой материал в выдувном резервуаре промывался водой и сушился при температуре 102±3°С.

В качестве исходного сырья использовалась древесина осины, измельченная до размеров частиц 10х10х5 мм, с начальным влажностью 60 %. Химический состав древесины осины до и после паровзрывной обработки определялся по стандартным методикам [10]: содержание экстрактивных веществ – в аппарате Сокслета, содержание лигнина – сернокислым методом, содержание гемицеллюлоз – по РВ с применением метода

Макэна-Шоорля, содержание альфа-целлюлозы – хлоритным методом. Все реактивы использовали квалификации ч.д.а.

Величина удельной поверхности полученного взорванного материала определялась по методу Брюнера – Эммета – Теллера. Измерения проводились на анализаторе удельной поверхности по методу низкотемпературной адсорбции азота NOVA 1200e (рис. 1, б). Образцы исследуемого материала предварительно очищались путем продувки в динамической газовой атмосфере.

Среднюю длину волокна активированной лигноцеллюлозной массы, а также средний размер частиц полученных образцов МКЦ определяли микроскопическим методом путем замеров длин частиц на микрофотографиях и построения статистического распределения по размерам частиц (рис. 1, в).

Прессование полученной активированной массы производили на компактном лабораторном прессе (рис. 1, г) с рабочей зоной 300×300 мм при давлении 8 МПа и температуре 200 °С. Давление регулировалось с помощью гидравлического блока управления давлением, температура с помощью термодатчиков. Для получения образцов использовалась стальная форма с рабочей площадью 50×150 мм и соответствующим поршнем. Подготовленный материал помещали в предварительно нагретые формы для прессования и располагали под поршнем. Тестовые образцы изготавливали толщиной 8 мм из активированной массы, полученной при температурах 180-230 °С.

Механические испытания образцов проводили на испытательном стенде ИС-1 (рис. 1, д). Построение графических зависимостей проводили в программах Excel и STATISTICA.

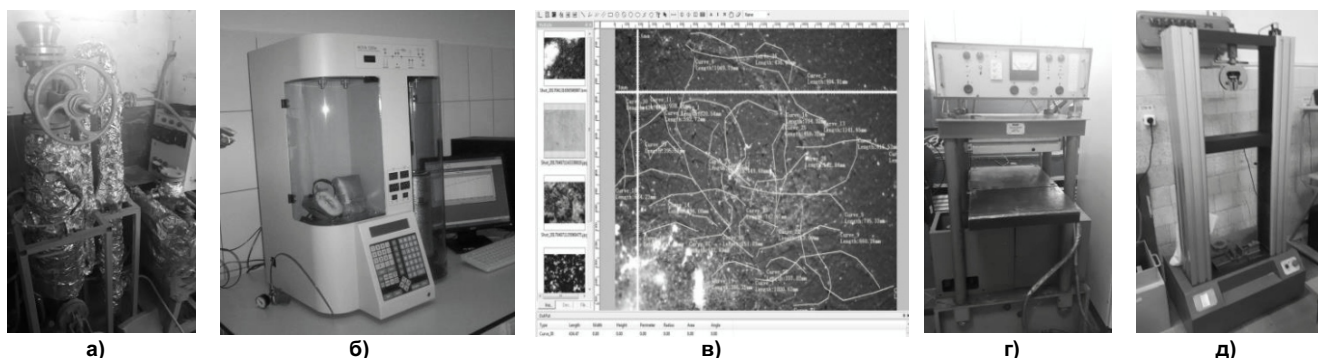


Рис. 1. Используемое оборудование: а) цилиндрический реактор паровзрывной обработки; б) анализатор удельной поверхности; в) компактный лабораторный пресс; г) испытательный стенд ИС-1

Исследование химического состава активированной лигноцеллюлозной массы

Анализ химического состава активированной лигноцеллюлозной массы, полученной из осины при разных температурах паровзрывной обработки, показал тенденцию снижения количества остаточных гемицеллюлоз при повышении температуры обработки (рис. 2). Это объясняется тем, что гемицеллюлозы лиственных пород преимущественно состоят из легкогидролизуемых полисахаридов (пентозанов), которые значительно легче подвергаются водному гидролизу в отличие от трудногидролизуемых гексозанов. Содержание целлюлозы ввиду трудной гидролизваемости ее структуры практически не изменяется при увеличении температуры обработки. Содержание остаточного лигнина снижается в диапазоне температур 120 - 160 °С и с

дальнейшим увеличением температуры остается практически неизменным и даже немного увеличивается, причем, как указывается в [10], лигнин после высокотемпературной активации водяным паром отличается от исходного лигнина.

Такое поведение лигнина объясняется тем, что при паровом гидролизе лигноуглеводного комплекса происходят различные реакции лигнина – деструкция на низкомолекулярные фрагменты, конденсация этих фрагментов как между собой, так и с продуктами распада полисахаридов гемицеллюлоз, которыми являются моно- и олигосахара, фурфурол. Содержание экстрактивных веществ, как видно, практически не изменяется, поскольку эти вещества из древесины выделяются преимущественно органическими растворителями при длительной прогонке экстрагента.

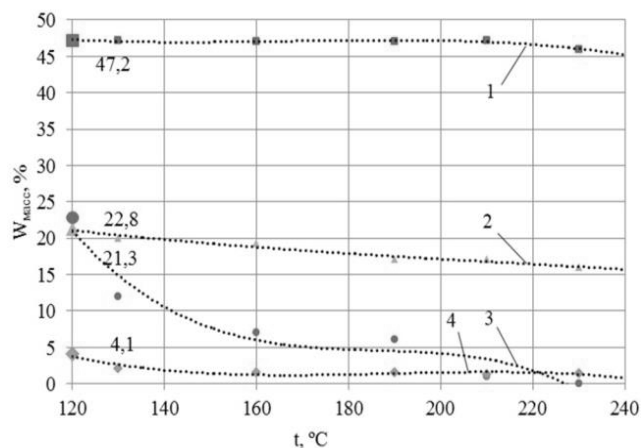


Рис. 2. Зависимость компонентного состава твердых продуктов древесины осины после паровзрывной обработки от температуры, в % от а.с.д: 1 – α-целлюлоза, 2 – лигнин, 3 – гемицеллюлозы, 4 – экстрактивные вещества

Вышеприведенные результаты экспериментальных исследований дают основание утверждать, что при высокотемпературной паровзрывной обработке высоковлажного древесного сырья происходят реакции деструкции лигноуглеводного комплекса, приводящие к изменению химического состава сырья и образованию новых веществ в виде водорастворимых жидких фракций.

Исследование морфологических характеристик активированной лигноцеллюлозной массы

Для сравнения исходной частицы и частицы после паровзрывной обработки представлены фотографии на рис. 3.

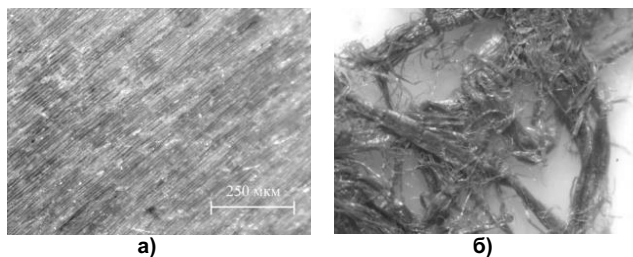


Рис. 3. Частица древесины до (а) и после (б) паровзрывной обработки

Были проведены экспериментальные исследования по определению средней длины волокна и образующейся удельной поверхности активированного лигноцеллюлозного материала. Данные представлены на рис. 4 и 5.

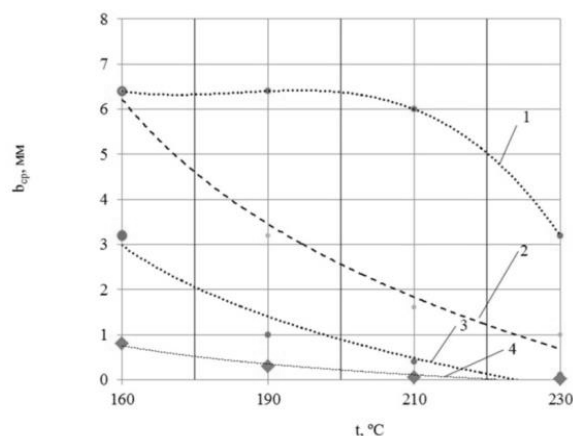


Рис. 4. Влияние температуры обработки и времени декомпрессии на конечную среднюю длину волокна: 1 – 1,4 сек; 2 – 1 сек; 3 – 0,6 сек; 4 – 0,2 сек

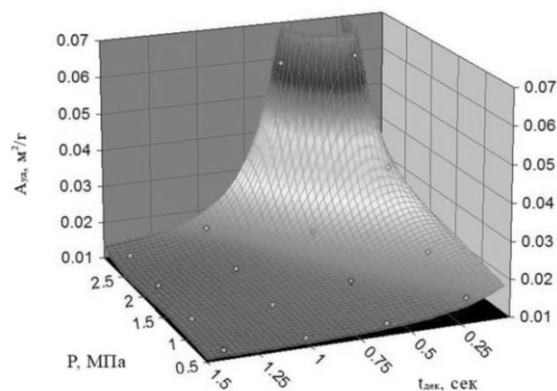


Рис. 5. Влияние величины перепада давления и времени декомпрессии на удельную поверхность активированного лигноцеллюлозного материала

По графикам на рисунках 4 и 5 можно судить о влиянии температуры обработки на среднюю длину волокна получаемой частицы и среднюю удельную поверхность активированного материала. Скорость декомпрессии, то есть условие образования перепада давления (растягивающей силы) играет также важную роль в образовании новой удельной поверхности.

Как видно из рисунков, с уменьшением времени декомпрессии конечный размер частицы после разрыва стремительно уменьшается, и, следовательно, увеличивается удельная поверхность материала. Это объясняется тем, что, увеличивая скорость открытия клапана, увеличивается количество центров парообразования внутри частицы и, следовательно, актов силового возмущения на ослабленные поперечные связи внутри материала. Перепад давления обеспечивает высвобождение накопившейся потенциальной энергии перегретой жидкости, следовательно, характеризует силу разрыва.

Поскольку после паровзрывной обработки удельная поверхность материала значительно увеличивается, а также изменяется химический состав волокон, характеризующийся главным образом образованием новых форм лигнина, представляет интерес получения на базе такого материала композитных плитных прессованных материалов.

Исследование прочностных свойств композитных плитных материалов на основе активированной лигноцеллюлозной массы

Результаты, полученные при измерении плотности и предела прочности образцов древесно-волоконистых плит на основе активированной лигноцеллюлозной массы, представлены на рисунке 6, а, б.

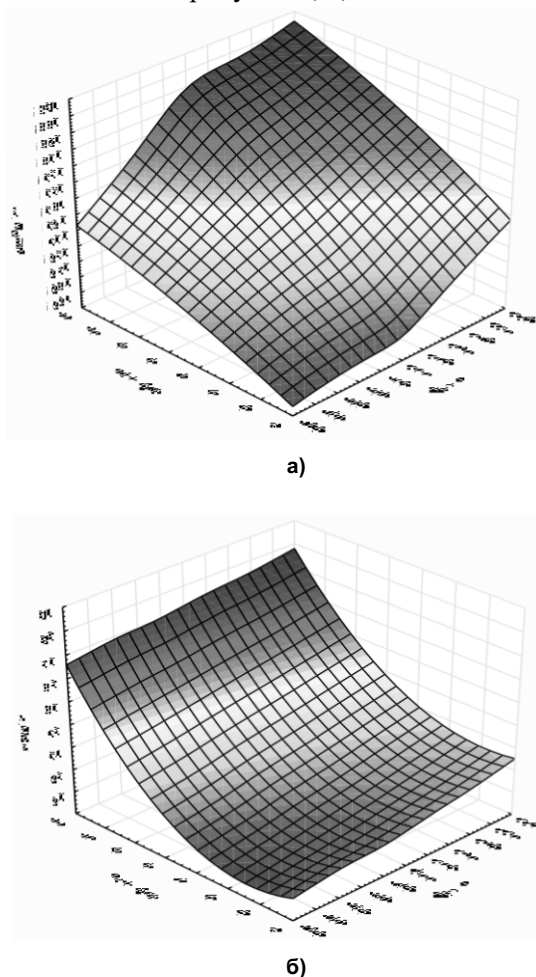


Рис. 6 Зависимость плотности (а) и предела прочности (б) образцов древесно-волоконистых плит на основе активированной лигноцеллюлозной массы от давления и температуры

Как видно из рисунка 6, плотность получаемых плит при одном и том же давлении прессования 8 МПа и температуре прессования 200°C, при увеличении как температуры, так и продолжительности паровзрывной обработки

существенно увеличивается с 1237 кг/м до 1425 кг/м³. Увеличение температуры паровзрывной обработки с 180 до 220°C способствует увеличению новой удельной поверхности, образующейся при разволокнении частиц.

То есть, более высокая температура способствует перегреву влаги при термообработке древесных частиц, и, соответственно, накоплению энергии перегретой жидкости. При резкой разгерметизации реактора, влага мгновенно вскипает, пар между волокон расширяется, отделяя их друг от друга. Таким образом, более развитая удельная поверхность активированного материала при дальнейшем прессовании такого материала способствует более тесному контакту волокон друг с другом, и, как следствие, увеличению плотности. Также этому способствует и разрыхленная структура самих волокон после паровзрывной обработки.

Увеличение предела прочности образцов при изгибе с 19 до 45 МПа также зависит от режимов паровзрывной обработки. Повышение прочностных свойств, по-видимому, объясняется не только размерами получаемых частиц волокон. Химические преобразования, как показали результаты исследования состава активированной древесины осины, представлены значительным снижением содержания гемицеллюлоз, снижением содержания лигнина и незначительным изменением содержания целлюлозы. Поскольку при паровом гидролизе происходит частичная деструкция лигноуглеводного комплекса, очевидно, что образуются новые продукты, представленные в основном олигосахаридами (продуктами распада гемицеллюлоз) и деструктивной части лигнина. Эти вещества при термопрессовании активированного волокна в плиты играют значительную роль в качестве связующего компонента. При термическом воздействии на деструктивные формы лигнина, происходит пластификация и вероятно отверждение последнего, что обеспечивает повышение прочностных свойств.

Заключение

Суть метода статистического моделирования многофакторного процесса заключается в последовательной идентификации закономерности для каждого отдельного фактора на общую выходную величину, ранжирование закономерностей по коэффициенту корреляции и суммирование зависимостей в общую модель. Поскольку

полученная детерминированная модель характеризуется волновой составляющей, это говорит о том, что такая модель наиболее полно описывает многофакторный физический процесс, что нельзя говорить о полиномиальных моделях, адекватно работающих лишь в ограниченных диапазонах факторов. Это относится к экспериментальным данным, полученным при активации древесины паровзрывной обработкой. Сама же паровзрывная обработка, как показали исследования, способствует увеличению удельной поверхности частиц древесины и изменению химического состава получаемых волокон, что в свою очередь, при получении прессованных плитных материалов играет существенную роль в повышении плотности образцов и их прочностных свойств.

Результаты, представленные в работе, получены при поддержке Стипендии Президента Российской Федерации (СП-4422.2018.1).

Литература

1. Sadrtidinov A. R. et al. Mathematical modeling for the development of equipment for thermochemical processing of wood waste in to dimethyl ether //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 142. – №. 1. – С. 012094.
2. Салдаев В. А., Мазаров И. Ю., Просвирников Д. Б. Исследование влияния влажности древесных частиц на формирование древесно-полимерной композиции //Закономерности и тенденции развития науки в современном обществе. – 2016. – С. 49-52.
3. Stepanov V. V., Saldaev V. A., Tsvetkov V. E. Composite Material for Railroad Tie //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2017. – Т. 265. – С. 587-591.
4. Сафин Р. Г. и др. Композиционные материалы на основе древесных частиц и полимеров //Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18. – №. 19.
5. Салдаев В. А. и др. Аппаратурное оформление процесса получения плитного древесно-наполненного теплоизоляционного материала на основе пенополиуретана //Вестник Югорского государственного университета. – 2015. – №. S2 (37).
6. Saldaev V. A. et al. Equipment for the production of wood-polymeric thermal insulation materials //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 142. – №. 1. – С. 012097.
7. Prosvirnikov D. B., Safin R. G., Zakirov S. R. Microcrystalline Cellulose Based on Cellulose Containing Raw Material Modified by Steam Explosion Treatment //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2018. – Т. 284. – С. 773-778.
8. Tuncce D. V., Prosvirnikov D. B., Kozlov R. R. Physical and Chemical Properties of Activated Lignocellulose and its Areas of Application //Solid State Phenomena. – Trans Tech Publications, 2018. – Т. 284. – С. 779-784..
9. Prosvirnikov D. B. et al. Mathematical modelling of the steam explosion treatment process for pre-impregnated lignocellulosic material //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 124. – №. 1. – С. 012087.
10. Prosvirnikov D. B. et al. Modeling of Delignification Process of Activated Wood and Equipment for its Implementation //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – Т. 221. – №. 1. – С. 012009.

© **Д.Б. Просвирников** – канд. техн. наук, доцент, с.н.с. кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Р.Р. Козлов** – аспирант, ассистент кафедры «Архитектуры и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: zsr03011987@gmail.com; **Н.Ф. Тимербаев** – д-р тех. наук, профессор, заведующий кафедры «Возобновляемые источники энергии», ФГБОУ ВПО «Казанский государственный энергетический университет», cpekgeu@gmail.com; **Р.Г. Сафин** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ»

УДК 631.43

ОБЗОР ЗАРУБЕЖНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ В ОБЛАСТИ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ ОДНОЛЕТНИХ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Р.Р. Сафин, Г.Ф. Илалова, Ю.В. Иглепова, А.В. Сафина, В.И. Петров

Ежегодно в России от производства зерновых, масличных и других культур остается огромное количество растительных отходов, основная масса которых негативно сказывается на земельных и водных ресурсах. В данной статье представлен анализ современных методов использования остатков сельскохозяйственных культур и описаны технологии получения из них новых видов продукции: органических удобрений, биотоплива, кормов для сельскохозяйственных животных, адсорбентов. Целью работы является поиск эффективной схемы комплексной переработки возобновляемых растительных отходов сельского хозяйства.

Ключевые слова: растительные отходы, удобрение, биочар, комбинированный корм, пеллеты, адсорбция.

Annually, a lot of plant waste remains from the production of grain, oilseeds and other crops in Russia, which negatively affects land and water resources. This article presents an analysis of modern methods of using crops residues and describes technologies for producing new types of products from such as: organic fertilizers, biofuels, feed for farm animals and adsorbents. The article aims to search for an effective scheme for the integrated processing of renewable plant agricultural waste.

Keywords: vegetable waste, fertilizers, biochar, combined feed, pellets, adsorption.

Введение

Растительные отходы сельского хозяйства - это остатки растительности при извлечении необходимой части сельскохозяйственной культуры после сбора урожая и его промышленной переработки. Выделяют две группы таких отходов: сельскохозяйственного производства и перерабатывающей промышленности.

К первой группе относятся отходы, которые остаются после сбора урожая сельскохозяйственных культур – солома злаковых культур, стебли подсолнуха, кукурузы и прочее. Так, при производстве одной тонны зерна образуется от 1,5 т (ячмень) до 2,4 т (кукуруза) соломы. В результате общее количество отходов в виде соломы в масштабах страны носит колоссальный характер. Только в южных регионах России: Краснодарском крае, Ростовской области ежегодно образуется до 3 млн. тонн не востребованной соломы. При этом, зачастую, отходы после уборки урожая однолетних сельскохозяйственных культур утилизируют методом складирования в отвалы, что приводит к загрязнению окружающей среды. Сжигание соломы на полях также вызывает множество негативных явлений.

Ко второй группе относятся остатки перерабатывающей промышленности - шелуха, кожура и прочее. Ярким примером объемов образующихся подобных отходов является производство подсолнечного масла методом

«горячего» прессования, при котором в отходы идет лузга, составляющая 11-16% от массы сырья. В зависимости от мощности маслоэкстракционного или маслопрессового завода в день может образовываться до нескольких десятков тонн лузги, которая частично используется в качестве комбикорма, но в основном вывозится на отвалы. При этом проблемами являются низкий насыпной вес лузги, способность её к возгоранию и тлению, что создаёт неприятный запах и серьезно влияет на экологическую обстановку.

В этой связи во всем мире идут активные поиски методов эффективного использования отходов однолетних сельскохозяйственных культур. Растительная биомасса, которая постоянно возобновляется в процессе фотосинтеза и превышает суммарную добычу угля, нефти и газа, может являться перспективным сырьем для производства ряда полезных веществ и материалов. В то же время для создания эффективных технологий переработки растительного сырья необходимы полные и достоверные сведения о физико-механических и сорбционных характеристиках, а также о химическом составе веществ, входящих в состав растения, которые зачастую отсутствуют. Поэтому целью данной работы является анализ способов возможного использования отходов однолетних сельскохозяйственных культур, изучение их

свойств и перспектив дальнейшего развития данной сферы переработки.

Анализ экспериментальных исследований в области переработки отходов сельскохозяйственных культур

Одним из наиболее распространенных и важных применений растительных отходов является получение *органических удобрений*. При их внесении усиливается общая биологическая и ферментативная активность почв, они обогащаются аминокислотами, витаминами и другими физиологически активными веществами, благотворно влияющими на развитие растений. Например, химический состав соломы, довольно широко изменяющийся в зависимости от почвенных и погодных условий, в среднем содержит 0,5% азота, 0,25% фосфора (P_2O_5), 0,8% калия (K_2O) и 35-40% углерода в форме различных органических соединений. В соломе находятся некоторое количество серы, кальция, магния и различные микроэлементы (бор, медь, марганец, молибден, цинк, кобальт и др.). При средних урожаях зерновых (20-30 ц/га) в почву с соломой возвращается 10-15 кг азота, 5-8 кг фосфора (P_2O_5), 18-24 кг калия (K_2O), а также соответствующее количество микроэлементов.

Эффективность удобрения соломой заметно возрастает при дополнительном внесении азота. Сравнительная оценка удобрения соломой с компенсацией азота и удобрения навозом показывает их близкую эффективность. Важно при этом, чтобы между вносимыми соломой и азотом достигалось соотношение C:N равное 20:1 [1].

Применение соломы для удобрения улучшает физико-химические свойства почвы, уменьшает потери азота, повышает доступность фосфатов и биологическую активность почвы, в результате чего улучшаются условия питания растений. Однако следует отметить, что положительное действие соломы на плодородие почвы и урожай сельскохозяйственных культур возможно лишь при наличии необходимых условий для ее разложения [2].

Развитием данного направления использования отходов в последние годы явились исследования в области получения *биочара*. Биочаром (от английского *biochar* - "биоуголь") называют пористый высокоуглеродистый продукт, производство и хозяйственное предназначение которого связано с внесением в почву для

долговременного секвестирования углерода биомассы при одновременной способности данного продукта улучшать показатели почвенного плодородия [3].

В последние годы в литературе неуклонно растет количество исследований по различным типам биочара, используемым в качестве почвенных поправок и удобрений, дополнительных материалов для компостирования и анаэробного сбраживания, добавок для восстановления загрязненных почв, сорбентов для удаления различных органических и неорганических загрязнителей и т.д. [4-8]. Самые последние приложения включают использование биочара в качестве потенциального растительного субстрата для гидропоники [9].

В настоящее время в качестве исходного продукта для производства биочара рекомендуется использовать отходы лесной промышленности и сельского хозяйства. Основной способ получения биочара – пиролиз биомассы – высокотемпературная термическая переработка без доступа кислорода. Технология создания продукта является экологически чистой, поскольку протекает без использования химических веществ, а продукты разложения биомассы, выделяющиеся в процессе пиролиза, улавливаются и могут использоваться как биотопливо.

Наиболее важными характеристиками биочара являются химический состав, пористость, площадь поверхности, pH, а также поверхностные функциональные группы. Эти свойства могут быть задавать путем регулирования режимных параметров процесса пиролиза (температурой, продолжительностью нагрева и прокалывания) [10-12], а также путем изменения свойств субстратов для производства биочара (физически или химически). В зависимости от свойств субстратов увеличение температуры пиролиза может привести к увеличению площади поверхности [13] и содержания углерода [14] в полученных биочарах.

Как отмечалось выше, термическая конверсия биомассы через пиролиз позволяет производить продукты, которые могут использоваться не только в качестве почвенных поправок и удобрений, но и для более широкого спектра приложений [15-23], в частности, в качестве биотоплива. При этом наибольший интерес исследователей в этом вопросе в последние годы прикован к процессам

торрефикации, представляющим собой, так называемый, мягкий пиролиз, который проводится в температурном диапазоне около 250°C в отсутствие кислорода. Термическая деградация биомассы при данных температурах происходит в основном за счет разложения гемицеллюлоз, разлагающихся в диапазоне температур 130-260 °C. Содержание в торрефикате целлюлозы и лигнина, термический распад которых происходит в диапазонах соответственно 240-350 °C и 280-500 °C, практически не изменяется [24].

Основной целью торрефикации является увеличение содержания углерода в биомассе посредством реакций дегидратации и декарбоксилирования. Кроме того, биомасса, подвергнутая торрефикации, имеет большую порозность и более высокую площадь поверхности [25,26].

Помимо термической конверсии биомассы однолетников в торрефицированное биотопливо в Европе из отходов сельскохозяйственных культур уже давно производят топливные брикеты и пеллеты для непосредственного использования этого экологически чистого топлива с высокой теплоотдачей как в небольших котельных, так и в крупных ТЭС. Кроме того, идут постоянные разработки комбинированных топлив. Так, совместное сжигание биомассы и каменного топлива стало довольно распространенной практикой в польской энергетической системе, и многие существующие котлы были модернизированы для этих целей, поэтому исследования польских ученых в этой области носят достаточно широкий характер. В частности, в работе Witkowski и соавторов [27] исследуется влияние совместного сжигания гранул из лузги подсолнечника и бурого каменного угля на количество отложений на поверхностях нагрева котла и, соответственно, изменение значения теплового КПД.

Широкий спектр исследований, направленных на совместное сжигание пеллетированной лузги подсолнечника с углем, не случаен, поскольку лузга по сравнению с многими другими видами биомассы имеет достаточно высокую теплотворную способность и устойчивость к биодegradации, что является следствием высокого содержания лигнина [28]. С другой стороны, некоторые свойства шелухи подсолнечника вызывают технические проблемы, в частности, это касается большого содержания калия, который считается основным

ингредиентом, вызывающим образование шлаков и загрязнений в котлоагрегатах [29 – 30].

При производстве подсолнечного масла лузга образуется в процессе обрушивания и является лишь одной из нескольких видов возникающих растительных отходов. Во время операции извлечения масла путем экстрагирования в процессе производства также образуется шрот, а, если масло получают методом прессования, образуется жмых. Эти отходы подсолнечника благодаря высокому содержанию белка и витаминов считаются одними из самых ценных и относительно дешевых **кормов** для сельскохозяйственных животных.

Подсолнечные шроты используются как в чистом виде или с лузгой (содержание которой может достигать 16%), так и в качестве полезной высокопротеиновой добавки при изготовлении комбикорма для свиней, КРС, птицы, рыбы и т.д. Так, применение отходов подсолнечника при откорме свиней позволяет эффективно повысить продуктивность животных и заодно сократить расход питательных веществ.

В **жмыхе подсолнечника** после отжима масла жира остается больше, чем в шроте и может достигать 7%. По качеству протеинов жмых заметно превосходит зерна злаковых культур. Благодаря высокой энергетической и питательной ценности подсолнечного жмыха введение его в рацион сельскохозяйственных животных благоприятно сказывается на их развитии и продуктивности. В качестве ценной высокобелковой добавки к комбикорму, другим концентрированным кормам или в чистом виде жмых подсолнечника можно использовать в ежедневном рационе любых видов животных [31].

Определенный интерес как источник грубого корма представляет мякина (полова) — это растительная масса, получаемая при обмолоте зерновых культур или очистке зерна на токах. В работе Walker, H.G. [32] представлены результаты исследований использования в качестве добавки к кормам пропаренной половы. Автором установлено, что после запаривания кормовые свойства льняной половы значительно повышаются, она становится мягкой и охотно поедается крупным рогатым скотом (до 4 кг в сутки). Кроме того, при запаривании убиваются зародыши таких вредных микроорганизмов, как фитофлаксины,

которые при большом содержании в полове могут размножаться в рубце жвачных животных [32].

В другом исследовании паровая обработка была использована для разделения рисовой соломы на гемицеллюлозу, целлюлозу, лигнин и сахара. Обработка осуществлялась при давлении пара 15 бар в течение 5 минут при уровне влажности, изменяющемся от 30 до 70%. Подобное воздействие позволило повысить потребление рисовой соломы на 38% по сравнению с необработанной [33].

Для улучшения усвояемости и доступности питательных веществ из соломы кроме обработки паром и вымачивания используют и механические методы воздействия: измельчение, шлифование, гранулирование и т.д.

Не менее распространенным способом использования растительных отходов является их применение в качестве наполнителя в *композиционных материалах* [34], где пальму лидерства как и во многих других сферах имеют отходы в виде подсолнечной лузги и соломы. Однако в данном случае это объясняется не столько их свойствами, сколько их количеством, образующимся на планете.

Композиционные материалы из подобных отходов в основном используются в строительной индустрии в виде плитных или блочных изделий. Способ производства в общем виде включает обработку растительных частиц связующим, формовку и прессование. При этом в качестве связующего могут выступать минеральные вещества с получением изделий по типу арболита или гипсостружечных плит, различные смолы – с получением изделий аналогичных ДСтП, а также термопластичные полимеры – с получением изделий схожих с ДПК.

Интересные исследования были проведены филиппинскими учеными с получением в лабораторных условиях плит МДФ из кокосовой шелухи, являющейся побочным продуктом кокосовой промышленности. В качестве связующего были использованы танины, извлеченные из коры местных древесных пород. Измельченная кокосовая шелуха смешивалась со связующим в ротационном барабанном смесителе, оснащенном распылительным соплом. Затем материал формовали вручную с использованием рамки размером 400 × 600 мм, заботясь о равномерном распределении волокна и

сердцевины. График прессования горячего пресса включал быстрое сжатие до 200% толщины пакета с последующим сжатием в течение 40 с до заданной толщины с последующей выдержкой в течение 6–8 мин. Затем на 30 сек давление медленно снимали примерно до 115% толщины пакета, чтобы высвободить пар и газ (этап дегазации), а затем быстро возвращали на заданную толщину [35].

Постоянно возрастающий интерес к расширению сфер применения сельскохозяйственных отходов привел к появлению множества способов улова загрязняющих веществ продуктами на основе растительного сырья: начиная от использования однолетников, в частности, шелухи гречихи для концентрации масляных и нефтяных пятен, заканчивая адсорбцией тяжелых металлов активированным углем [36–39]. При этом признанная высокая эффективность активированного угля в качестве адсорбента тяжелых ионов металла из концентрированных и разбавленных стоков [40, 41] ограничивается высокой стоимостью и его потерями во время регенерации [42]. По этой причине использование дешевых сельскохозяйственных отходов в качестве сорбента для выделения и удаления металлов из сточных вод является актуальным направлением исследований. Так, в качестве поглотителя и адсорбента тяжелых металлов в работах [43–48, 49] были рассмотрены рапсовая мука, яблочные отходы, жом сахарного тростника, опилки и солома, чья натуральная обменная емкость и общая сорбционная характеристика вытекает из составляющих её полимеров: целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина, пектина и белка. В частности, содержащиеся в пшеничной соломе целлюлоза в количестве 39,0% и гемицеллюлозы – 38,7% [49] являются природными биополимерами с ионообменными свойствами, что делает пшеничную солому потенциально хорошим биосорбентом для очистки сточных вод, содержащих ионы тяжелых металлов.

Doan и др. [50] изучали удаление путем биосорбции в неподвижном слое пшеничной соломы Zn (II) и Ni (II). Было установлено, что скорость удаления и коэффициент массопередачи пропорциональны поверхностной скорости жидкости, что согласуется с теорией для массопереноса в уплотненном слое твердых частиц в режиме ламинарного течения. Было исследовано

влияние pH раствора, температуры и размера частиц на биосорбцию Zn (II) и Ni (II): биосорбция увеличивалась при изменении pH раствора от 4,0 до 7,0; изменение температуры от 25 до 30° было нечувствительным, в то время как 25%-ное увеличение процентного удаления ионов металла наблюдалось при изменении температуры жидкости от 30 до 35° C; изменение размер частиц биосорбента в исследуемом диапазоне (0,5, 1,0, 1,5 и 2,0 дюйма) не оказывает систематического влияния на биосорбцию Zn (II) и Ni (II).

К преимуществам использования сельскохозяйственных остатков для очистки сточных вод относят низкую стоимость и простату применения. Однако, в чистом виде растительные отходы обладают низкой адсорбционной способностью и высокой биологической и химической потребностью в кислороде (БПК и ХПК). В результате выделения растворимых органических соединений, содержащихся в сельскохозяйственных отложениях возрастание ХПК и БПК могут привести к истощению растворенного кислорода в воде [47, 48], поэтому сельскохозяйственные отходы должны быть модифицированы или обработаны перед применением для обеззараживания тяжелых металлов, поэтому поиск новых и усовершенствование существующих методов предварительной обработки растительного сырья для получения адсорбентов является актуальным и перспективным направлением исследований.

В работе [48] изучена дезактивация растворов синтетических ацетатов, хлоридов, нитратов и сульфатов, содержащих 10, 100, 1000, 10000 и 50 000 частей на миллион меди с использованием химически обработанной коры различных европейских пород деревьев. Авторами установлено, что удаление металлов из растворов зависит от pH и начальной концентрации. Средняя удерживающая способность обработанной коры составляет около 43 мг меди на 1 г сухой модифицированной коры. При этом возможна регенерация коры для повторного использования в качестве ионообменника. Сжигание коры, загруженной медью, привело к образованию золы, содержащей около 77% оксидов меди, в то время как пиролиз того же образца приводил к образованию золы, содержащей 10% металлической меди и около 85% углерода.

В работе А. Kumar и др. [51] были использованы для удаления тяжелых металлов из синтетических и реальных промышленных отходов использовали солому, обработанную щелочью, а также нерастворимый соломенный ксантогенат. Оба материала показали значительную эффективность удаления Cr (> 80%). Механизм удаления соответствует модели адсорбции Ленгмюра. В подробных спектроскопических и титриметрических исследованиях показано, что ксантогенные группы взаимодействуют с Cr^{3+} посредством односторонней моносурфовой координации. Результаты также показывают, что Cr^{3+} , вероятно, удаляется с помощью механизма адсорбционного обмена, включающего как алкоксидную, так и ксантогенную группы.

В другом исследовании авторы [52] для адсорбционного удаления Cr (VI) использовали карбонизированные пшеничную и ячменную соломы. Карбонизацию осуществляли в печи со скоростью нагрева 5 °C/мин до температуры карбонизации 600, 700, 800, 900 и 1000 °C с выдержкой при заданной температуре в течение 1 часа без последующей активации. По результатам авторов представленный достаточно простой метод карбонизации при температуре 800 °C позволил получить высококачественный пористый уголь, который был эффективен в отношении удаления ионов Cr (VI) из раствора. Авторы пришли к заключению, что в качестве альтернативы обычным адсорбентам для адсорбции Cr (VI) можно использовать отработанную солому, прошедшую пиролиз.

Заключение

Результаты представленных исследований свидетельствуют о повышенном интересе к вопросам эффективной переработки отходов однолетних сельскохозяйственных культур.

Солома и пожнивные остатки – это не бросовая продукция полеводства, а необходимая и важная часть урожая, которая должна полностью использоваться.

Проведенный анализ современных методов использования остатков сельскохозяйственных культур указал на существующие пути получения из них новых видов продукции: органических удобрений, биотоплива, кормов для сельскохозяйственных животных, адсорбентов, что является отправной точкой для дальнейших исследований по поиску

эффективной схемы комплексной переработки возобновляемых растительных отходов сельского хозяйства.

В частности, в качестве перспективных направлений исследования следует отметить получение комплексных удобрений на основе биочара, а также разработку методов предварительной обработки растительного сырья для получения адсорбентов и новых видов композиционных материалов.

Литература

1. S.H. Lee, J.W. Yang, Removal of copper in aqueous solution by apple wastes, *Sep. Sci. Technol.* 32 (1997) 1371–1387.
2. Лабынцев А.В., Сивашов В.Ю. и др. Нормативы и методика применения побочной продукции сельскохозяйственных культур для обеспечения бездефицитного баланса органического вещества в почвах на землях сельскохозяйственного назначения: докт. с.-х. наук, канд. с.-х. наук / А. В. Лабынцев, В.Ю. Сивашев и др.; Министерство сельского хозяйства Ростовской области. – 2010 г.
3. Verheijen et al., 2009. Production of Synthetic Fibres / A.A. Vaidya New Delhi, 1988.
4. H.P. Schmidt, *Ithaka Journal* 1, 286–289 (2012).
5. Y.M. Awad, S-E. Leec, M.B.M. Ahmenda, N.T. Vud, M. Farooqe, I.S. Kimd, H.S. Kimf, M. Vithanageg, A.R.A. Usmanh, M. Al-Wabelh, E. Meersi, E.E. Kwonj, Y.S.Oka, *J. CleanProd.* (in press).
6. A. Ghattar, X. Zhu, B. Chen, *Environ. Pollut.* (in press) (2017).
7. D.D. Douds Jr., J. Lee, J. Uknalis, A.A. Boateng, C. Ziegler-Ulsh, *Compost Sci. Util.* 22, 253–262 (2014).
8. O. Das, A.K. Sarmah, D. Bhattacharyya, *Sci. Total Environ.* 512–513, 326–336 (2015).
9. C.T.N. Cao, C. Farrell, P.E. Kristiansen, J.P. Rayner, *Ecol. Eng.* 71, 368–374 (2014).
10. J. Królczyk, A. Latawiec, M. Kuboń, *Pol. J. Environ. Stud.* 23, 3, 663–672 (2014).
11. M. Kacprzak, E. Neczaj, K. Fijałkowski, A. Grobelak, A. Grosser, M. Worwąg, A. Rorat, H. Brattebo, Å. Almås, B.R. Singh, *Environ. Res.* 156, 39–46 (2017).
12. K. Jindo, H. Mizumoto, Y. Sawada, M.A. Sanchez-Monedero, T. Sonoki, *Biogeosciences* 11, 6613–6621 (2014).
13. M. Chen, P. Xu, G. Zeng, C. Yang, D. Huang, J. Zhang, *Biotechnol. Adv.* 33, 745–755 (2015).
14. S. Głuszek, L. Sas-Paszt, B. Sumorok, R. Kozera, *Pol. J. Microbiol.* 66, 2, 151–161 (2017).
15. A. Szymonik, J. Lach., K. Malińska, *Ecol. Chem. Eng. S.* 24, 1, 65–85 (2017).
16. A. Colantoni, N. Evic, R. Lord, S. Retschitzegger, A.R. Proto, F. Gallucci, D. Monarca, *Renew. Sust.Eng. Rev.* 64, 187–194 (2016).
17. B. Jabłońska, A. Kityk, M. Busch, P. Huber, *J. Environ. Manage.* 190, 80–90 (2017).
18. W. Czekala, J. Dach, R. Dong, D. Janczak, K. Malińska, K. Jóźwiakowski, A. Smurzyńska, M. Cieślik, *Biosyst. Eng.* 160, 25–29 (2017).
19. D. Kufka, M. Bucha, *GórnictwoOdkrywkowe* 57, 1, 5–10 (2017).
20. A. Sorgonà, L. Longo, A.R. Proto, P. Cavalletti, M. Cecchini, L. Salvati, F. Gallucci, A. Colantoni, *Procedia Soc. Behav. Sci.* 223, 871–878 (2016).
21. M. Kałużyński, S. Jabłoński, J. Kaczmarczyk, Ł. Świątek, K. Pstrowka, M. Łukaszewicz, *J. EnergyInst.* (in press) (2017).
22. J. Lehmann, *Front. Ecol. Environ.* 5, 7, 381–387 (2007).
23. Z. Bis, *CzystaEnergia* 3, 38–42 (2015).
24. Tumuluru, JS, Sokhansanj, S., Wright, CT и Boardman, RD 2010. Биомасса обжарка обзор процесса и движущимся слоем обжарка развитие модели системы. Технический отчет INL / EXT-10-19569.
25. W. Chen, J. Peng, X.T. Bi A state-of-the-art review of biomass torrefaction, densification and applications *Renew Sustain Energy Rev*, 44 (2015), pp. 847-866.
26. Q. Bach, Ø. Skreiberg Upgrading biomass fuels via wet torrefaction: a review and comparison with dry torrefaction *Renew Sustain Energy Rev*, 54 (2016), pp. 665-677.
27. Witkowski, K. Grądział, S. Influence of Biomass Cocombustion on Heating Surfaces Thermal Efficiency. Volume 27, Issue 5, 1 October 2018, Pages 427-432.
28. H. Raclavska, D. Juchelkova, V. Roubicek, D. Matysek. Energy utilisation of biowaste sunflower-seed hulls for co-firing with coal, 92 (2011), pp. 13-20.
29. S. Tokarski, K. Głód, M. Ściążko, J. Zuwała. Comparative assessment of the energy effects of biomass combustion and co-firing in selected technologies, 92 (2015), pp. 24-32.
30. S. Kalisz, S. Ciukaj, M. Tymoszek, H. Kubiczek. Fouling and its mitigation in PC

boilers co-firing forestry and agricultural biomass, 36 (2015), pp. 763-770.

31. Bezothodnajapererabotkapodsolnechnogohrota / A. G. Koshchaev, G. A. Plutakhin, G.V Fisenko, A. I. Petrenko // Hranenieipererabotkaselhozsyra. – 2008. – № 3. – S. 66–68.

32. Walker, H.G. 1984. Physical treatment. In: Straws and other fibrous by-products as feed (F. Suidstol and E. Owen, eds.). Elsevier, Amsterdam, pp 79-105.

33. Liu, J.-X., Orskov, E.R. and Chen, X.B. 1999. Optimization of steam treatment as a method for upgrading rice straw as feed. Anim. FeedSci. Technol., 76345-357.

34. B. Raton, Paper and Composites from Agro-Based Resources, Lewis Publishers, CRC Press, 1997, pp. 403–425.

35. Hoong, Y. B., Paridah, M. T., Lof, Y. F., Jalaluddin, H. and Chuah, L. A. 2011. A new source of natural adhesives: *Acacia mangium* bark extracts co-polymerized with phenol-formaldehyde (PF) for bonding Mempisang (*Annonaceae* spp.) veneers. *International Journal of Adhesion and Adhesives*.

36. B.M. Braukmann, Industrial solution amenable to biosorption, in: B. Volusky (Ed.), Biosorption, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990.

37. L. Zhang, L. Zhao, Y. Yu, C. Chen, Removal of lead from aqueous solution by non-living *Rhizopusnigricans*, Water Res. 32 (1998) 1437–1444.

38. J.W. Patterson, Industrial Wastewater Treatment Technology, second ed., Butterworth, Stoneham, MA, 1985.

39. J.L. Gardea-Torresdey, K.J. Tiemann, V. Armendariz, L. BessOberto, R.R. Chianelli, J. Rios, J.G. Parsons, G. Gamez, Characterization of chromium (VI) binding and reduction to chromium (III) by the agricultural byproduct of Avenamonida(oat) biomass, J. Hazard. Mater. 80 (2000) 175–188.

40. M. Hosea, B. Greene, R. McPherson, M. Henzl, M.D. Alexander, D.W. Darnall, Accumulation of elemental gold on alga *Chlorella vulgaris*, Inorg. Chim.Acta 123 (1986) 161–165.

41. T. Horikoshi, A. Nakajima, T. Sakaguchi, Studies on the accumulation of heavy metal elements in biological systems, XIX: accumulation

of uranium by microorganisms, Appl. Microbiol. Biotechnol. 12 (1981) 90–96.

42. D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur, Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions – A review, Bioresour. Technol. 99 (2008) 6017–6027.

43. S. Al-Asheh, Z. Duvnjak, Adsorption of copper by canola meal, J. Hazard. Mater. 4 (1996) 83–93.

44. S.H. Lee, J.W. Yang, Removal of copper in aqueous solution by apple wastes, Sep. Sci. Technol. 32 (1997) 1371–1387.

45. V.K. Gupta, D. Mohan, S. Sharma, Removal of lead from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste material, Sep. Sci. Technol. 33 (1998) 1331–1343.

46. B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S.S. Shukla, K.L. Dorris, The removal of heavy metals from aqueous solutions by sawdust adsorptions removal of lead and comparison of its adsorption with copper, J. Hazard. Mater. B84 (2001) 83–94.

47. A. Nakajima, T. Sakaguchi, Recovery and removal of uranium by using plant wastes, Biomass 21 (1990) 55–63.

48. I. Gaballah, D. Goy, E. Allain, G. Kilbertus, J. Thauront, Recovery of copper through decontamination of synthetic solutions using modified barks, Metall. Mater. Trans. B 28 (1997) 13–23.

49. F. Xu, C.F. Liu, Z.C. Geng, J.X. Sun, R.C. Sun, B.H. He, L. Lin, S.B. Wu, J. Je, Characterization of graded organosolv hemicelluloses from wheat straw, Polym.Degrad. Stab. 91 (2006) 1880–1886.

50. H.D. Doan, A. Lohi, V.B.H. Dang, T. Dang-Vu, Removal of Zn²⁺ and Ni²⁺ by adsorption in a fixed bed of wheat straw, Process Saf. Environ. 86 (2008) 259–267. 236 Chapter | 7.2 Modification of Cereal Straws as Natural Sorbents for Removing Metal Ions from Industrial Waste Water.

51. A. Kumar, N.N. Rao, S.N. Kaul, Alkali-treated straw and insoluble straw xanthate as low cost adsorbents for heavy metal removal preparation, characterization and application, Bioresour. Technol. 71 (2000) 133–142.

52. R. Chand, T. Watari, K. Inoue, T. Torikai, M. Yada, Evaluation of wheat straw and barley straw carbon for Cr(VI) adsorption, Sep. Purif. Technol. 65 (2009) 331–336.

(ФГБОУ ВО «КНИТУ»); **Илалова Г.Ф.** – магистрант, кафедра «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ»; **Иглепова Ю.В.** – магистрант, кафедра «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ»; **Сафина А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Экономики», ФГБОУ ВО «КНИТУ»; **Петров В.И.** – д-р техн. наук, профессор кафедры «Оборудования химических заводов», ФГБОУ ВО «КНИТУ»

УДК 663.1, УДК 004.9, УДК 579.64

МОДЕЛИРОВАНИЕ ГИДРОЛИЗА БЕРЕЗОВЫХ ОПИЛОК И ПШЕНИЧНОЙ СОЛОМЫ НА УСТАНОВКЕ КАПСУЛЬНОГО ТИПА

И. В. Логинова, М.В. Харина, М.В. Шулаев

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование процесса кислотного гидролиза пшеничной соломы и березового опила в термостатируемых металлических капсулах. Определен моносакхаридный состав гидролизатов растительного сырья, полученных при различной продолжительности процесса и температурах. На основе полученных данных выполнено математическое моделирование содержания ксилозы в гидролизатах. Кинетическая модель предсказывает увеличение выхода моносакхаридов и уменьшение оптимального времени протекания процесса с ростом температуры. Влияние температурного фактора в большей степени проявляется при гидролизе пшеничной соломы.

Ключевые слова: березовые опилки; пшеничная солома; кислотный гидролиз; серная кислота; математическое моделирование; кинетические параметры

An experimental and theoretical study of the acid hydrolysis of wheat straw and birch sawdust in thermostatically controlled metal capsules was carried out. The monosaccharide composition of the hydrolysates of plant raw materials obtained at different process durations and temperatures was determined. Based on the obtained data, mathematical modeling of the xylose content in hydrolyzates was performed. The kinetic model predicts an increase in the yield of monosaccharide and a decrease in the optimal time of the process with increasing temperature. The effect of the temperature factor is more in evidence during the hydrolysis of wheat straw.

Key words: birch sawdust; wheat straw; acid hydrolysis; sulfuric acid; mathematical modeling; kinetic parameters

Введение

Сбор и переработка зерновых культур и древесины влечет за собой образование отходов, зачастую в довольно больших объемах. На данный момент большое внимание уделяют переработке этих отходов в пищевые, кормовые и технические продукты: этиловый спирт, глюкозу, кормовые дрожжи, фурфурол и т.д. [1].

Углеводные фракции лигноцеллюлозной биомассы могут быть деполимеризованы в простые сахара, которые используют в качестве основного источника углерода для микробиологических синтезов. Одним из направлений биоконверсии древесных отходов и соломы злаковых культур является гидролиз гемицеллюлоз разбавленными минеральными кислотами.

Таблица 1 – Химический состав растительного сырья (% а.с.в.)

Наименование компонента	Пшеничная солома	Береза
Целлюлоза	30,0-38,2	35,4-43,9
Лигнин	15,0-25,1	19,1-25,8
Пентозаны	23,6-24,8	22,1
Гексозаны	38,8	40,3
ЛГПС	20,0-25,9	26,5
- глюкоза	1,1-10,0	1,9
- галактоза	0,8	1,3
- манноза	0,5	1,2
- ксилоза	13,3-28,7	20,7
- арабиноза	1,6-11,3	0,9
ТГПС	37,4	39,4
- глюкоза	35,0	39,3
- ксилоза	3,1	3,5
- манноза	-	1,0
Зола	1,4-10,2	0,1

Во время предобработки кислотами такие параметры, как температура,

продолжительность процесса и состав биомассы играют решающую роль в получении оптимального количества восстановленных сахаров и минимального количества ингибиторов. Стойкость биомассы при переработке напрямую связана со свойствами конкретного сырья и относительным содержанием целлюлозы, гемицеллюлозы и лигнина.

Состав может значительно варьировать в зависимости от типа клеточной стенки и условий произрастания биомассы [1-3].

Необходимо исследовать условия кислотного гидролиза и пути повышения выхода легкоусвояемых углеводов для разных типов лигноцеллюлозного сырья.

Материалы и методы

В работе проведено экспериментальное и теоретическое исследование кинетики выхода моносахаридов в процессе гидролиза березовых опилок (ОАО «Зеленодольский лесозавод») и пшеничной соломы (РТ, Лаишевский р-н). Исследование проводили с использованием в качестве катализатора 1% масс. H_2SO_4 , при гидромодуле 1:8 и температурах 180°C и 190°C. Продолжительность гидролиза составляла 0-40 минут.

Растительное сырье подвергалось измельчению, фракционированию с помощью набора сит до размера частиц 1-3 мм и просушиванию при постоянной температуре, после чего его хранили в герметичных пластиковых емкостях.

Гидролиз проводили на лабораторной установке [4] с периодической загрузкой сырья в термостатируемые металлические капсулы объемом 30 мл. Масса навески сырья составляла 2, 5 г. Регулирование температуры осуществляли измерителем-регулятором ТРМ 210.

Для получения кинетических данных было проведено четыре серии экспериментов с варьируемыми сырьем и температурой реакции. Отбор проб на анализ проводили через 5, 10, 15, 20, 30 и 40 минут.

Содержание моносахаридов (арабинозы, галактозы, глюкозы, ксилозы и рамнозы) в кислотных гидролизатах определяли методом ВЭЖХ на хроматографе серии LC-20 Prominence (Shimadzu, Япония). Колонка для анализа углеводов Zorbax Carbohydrate Analysis (Agilent Technologies), размеры колонки 4,6 x 250 мм. Погрешность реализации

экспериментов при хроматографировании не превышала 10 % относительных.

На основе полученных данных проведено математическое моделирование содержания моносахарида в гидролизате в зависимости от температуры и продолжительности реакции.

Результаты

Наличие в соломе и древесине двух типов полисахаридов — гексозанов и пентозанов — обуславливает выход различных сахаров. В процессе гидролиза гексозанов образуются гексозные сахара — глюкоза, галактоза, рамноза, а пентозанов — ксилоза, арабиноза.

На рисунке 1 представлен моносахаридный состав гидролизатов, полученных при температуре 190°C на 10-й минуте обработки. На начальной стадии процесса основной вклад вносят пентозы, преимущественно ксилоза. Содержание ксилозы варьировало от 0,211 до 1,31% масс. На 30-й минуте реакции наибольшая доля в составе гидролизатов принадлежит преимущественно глюкозе – до 0,56% масс.

На рисунке 2 показано изменение суммарного содержания (% масс.) анализируемых моносахаридов в жидких продуктах гидролиза пшеничной соломы (ПС) и березовых опилок (БО) в зависимости от продолжительности процесса.

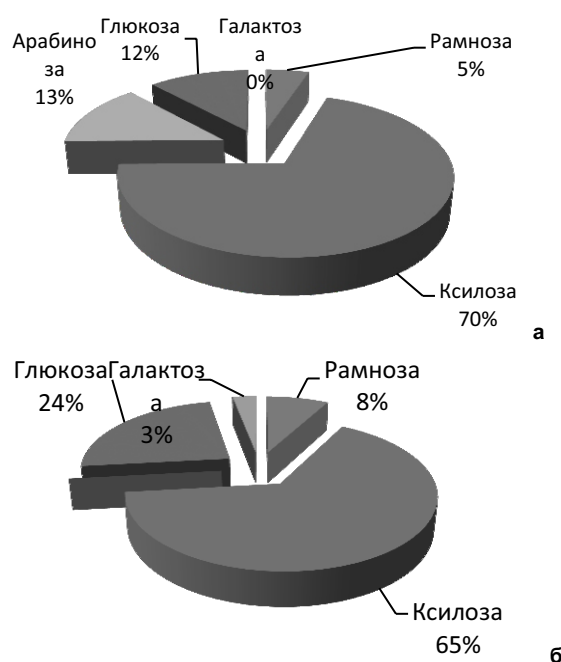


Рис. 1. Моносахаридный состав гидролизатов пшеничной соломы (а) и березовых опилок (б), полученных при 190°C на 10-й минуте обработки

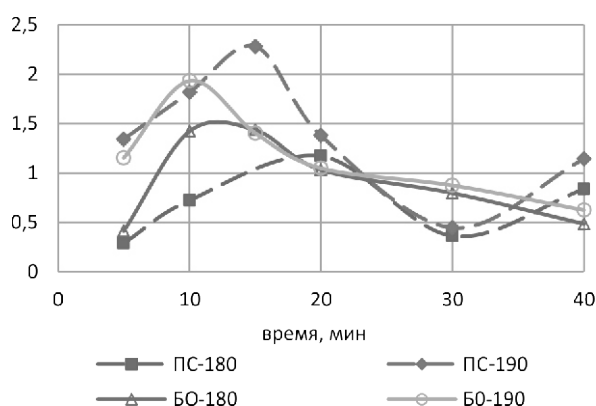


Рис. 2. Суммарная массовая доля (% масс.) анализируемых моносахаридов

Как следует из полученных данных, при низкой концентрации кислоты оптимальные условия выхода моносахаридов очень чувствительны к увеличению температуры и сокращению времени предобработки: при 180°C и 190°C для ПШ оно составляет 20 и 15 минут соответственно, а для БО – 15 и 10 минут. Содержание пентоз (ксилозы и арабинозы) в следующих по времени пробах гидролизатов снижено в среднем в 2 раза, что свидетельствует о протекании быстрой реакции распада сахаров.

Для описания механизма гидролиза легкогидролизуемых фракций полисахаридов (ЛГПШ) используют различные упрощенные формально-кинетические модели. Во многих работах [5-9] процесс выхода моносахаридов описывается схемой:



где P , M , R – полисахарид, моносахарид продукты его деструкции соответственно; k_1 – константа скорости гидролиза полисахарида; k_2 – константа скорости деструкции моносахарида.

Константу скорости гидролиза следует понимать, как некоторую усредненную по времени эффективную величину, характеризующую многоступенчатый гидролиз полисахаридов, входящих в состав растительного сырья.

В соответствие с принятым механизмом выход i -того вида моносахарида может быть описан следующей системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dP_i}{dt} = -k_{i1}P_i \\ \frac{dM_i}{dt} = k_{i1}P_i - k_{i2}M_i \end{cases}$$

с начальными условиями:

$$P_i(0) = P_{i0}, M_i(0) = 0$$

Формулы для расчета концентраций полисахаридов и моносахаридов:

$$P_i = P_{i0}e^{-k_{i1}t}$$

$$M_i = \mu_i \frac{k_{i1}P_{i0}}{k_{i2} - k_{i1}} (e^{-k_{i1}t} - e^{-k_{i2}t})$$

где μ_i – стехиометрический коэффициент пересчета соответствующего полисахарида в моносахарид.

Идентификация констант скоростей реакции проводилась путем решения задачи многомерной оптимизации с целевой функцией:

$$\sum_{n=1}^{\alpha} \sum_{m=1}^{\beta} (C_{inn}^o - C_{inn}(k_{i1}, k_{i2}))^2 \rightarrow \min$$

где C_{inn}^o , C_{inn} – экспериментальные и расчетные значения концентрации i -того моносахарида; n – индекс по отобранным пробам; m – индекс по температурам; α и β – массив экспериментальных данных.

Кинетические параметры гидролиза ксилана растительного сырья приведены в таблице 2. Выбор ксилана, как объекта исследования, обуславливается тем, что в обоих видах биомассы он является доминирующим пентозаном. Начальные концентрации ксилана в пшеничной соломе и березовых опилках 0,1499 и 0,1882(мг/мл), соответственно.

Таблица 2 – Параметры кинетики гидролиза ксилана

T, °C	Пшеничная солома		R^2	Березовый опил		R^2
	$k_1 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹		$k_1 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	$k_2 \cdot 10^{-3}$ мин ⁻¹	
180	0,7204	0,4640	0,91	0,0914	0,0707	0,81
190	2,1481	0,8139	0,89	0,1708	0,1264	0,95
Энергия активации, КДж/моль						
	190,52	98,01		109,06	101,43	
Предэкспоненциальный множитель, мин ⁻¹						
	6,718 E+11	9,29 E+10		3,44 E+11	3,51 E+10	

С помощью полученных данных можно проанализировать влияние температуры процесса на эффективность гидролиза полисахарида. Согласно уравнению Аррениуса при варьировании температуры:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{Ea}{RT^2}.$$

Исследование кинетики показывает, что для обоих видов биомассы константы скорости и энергии активации реакции образования ксилозы выше, чем для реакции её деструкции, причем отношение k_{i1}/k_{i2} при 190°C больше. Высокая температура процесса, таким образом, способствует ускорению гидролиза ксилана в большей степени по сравнению с разложением ксилозы. Выход этого моносахарида, следовательно, будет увеличиваться вместе с температурой реакции. В рамках проведенного исследования влияние температурного фактора в большей степени проявляется при гидролизе пшеничной соломы.

На рисунке 3 приведены экспериментальные (точки) и расчетные (линии) зависимости концентрации ксилозы (мг/мл) в гидролизатах растительного сырья, полученных в присутствии 1% масс. H_2SO_4 при различной продолжительности гидролиза на установке капсульного типа.

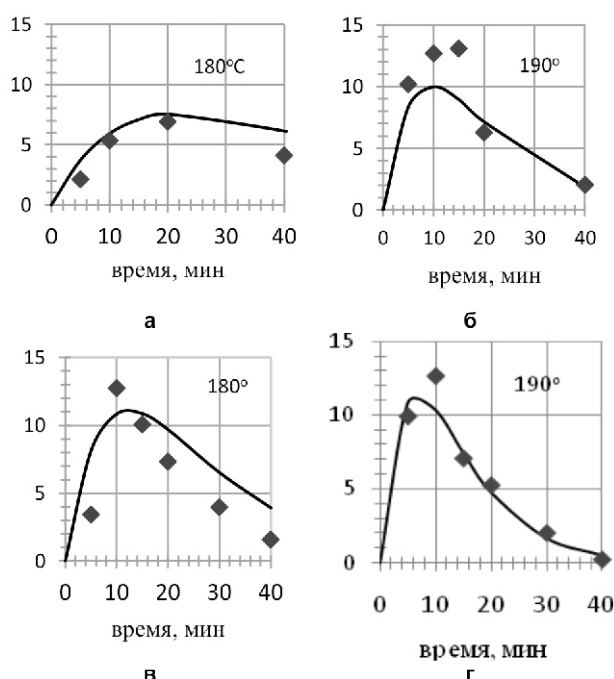


Рис. 3. Концентрация ксилозы в гидролизатах пшеничной соломы (а, б) и березовых опилок (в, г)

С ростом температуры кинетическая модель правильно предсказывает увеличение выхода моносахарида и уменьшение оптимального времени протекания процесса гидролиза.

Исследование кинетики гидролиза растительного сырья представляет практический интерес, так как полученные данные позволяют выбрать оптимальные режимы проведения процесса, прогнозировать параметры гидролиза, способствующие более высокому выходу и качеству целевого продукта.

Заключение

Проведено экспериментальное и теоретическое исследование процесса кислотного гидролиза пшеничной соломы и березового опила в термостатируемых металлических капсулах. Методом ВЭЖХ определен моносахаридный состав гидролизатов растительного сырья, полученных при различной продолжительности процесса. В результате проведенного исследования определено оптимальное время гидролиза при температурах 180 °C и 190 °C для пшеничной соломы (20 и 15 мин.) и березовых опилок (15 и 10 мин.).

На основе полученных данных выполнено математическое моделирование содержания ксилозы в гидролизатах. Для обоих видов биомассы константы скорости и энергии активации реакции образования ксилозы выше, чем при её деструкции. Кинетическая модель предсказывает увеличение выхода моносахарида и уменьшение оптимального времени протекания процесса с ростом температуры. Влияние температурного фактора в большей степени проявляется при гидролизе пшеничной соломы.

Литература

1. Сушкова, В.И. Безотходная конверсия растительного сырья в биологически активные вещества / В.И. Сушкова, Г.И. Воробьёва. – Киров, 2007. – 204 с.
2. Холькин Ю. И. Технология гидролизных производств / Ю. И. Холькин. – М.: Лесная промышленность, 1989. – 490 с.
3. Новый справочник химика и технолога. Сырье и продукты промышленности органических и неорганических веществ. Ч.II. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2007.

4. Мухачев, С.Г. Питательная среда для генерации биомассы сахаромикетов /С.Г. Мухачев, Р.Т. Валеева, Р.М. Нуртдинов //Производство спирта и ликероводочных изделий. – 2011. – №3. – С.20-23.

5. Ranganathan, D.G., MacDonald, D.G. & Bakhshi, N.N. 1985. Kinetic studies of wheat straw hydrolysis using sulphuric acid. Can. J. Chem. Eng. 63, 840–844.

6. Gonzalez, G., Lopez-Santin, J., Caminal, G. & Sola, C. 1986. Dilute Acid Hydrolysis of Wheat Straw Hemicellulose at Moderate Temperature: A Simplified Kinetic Model. Biotechnology and Bioengineering 28, 288–293.

7. Lenihan, P., Orozco, A., O'Neill, E., Ahmad, M., Rooney, D., Mangwandi, C. &

Walker, G. 2010. Dilute acid hydrolysis of lignocellulosic biomass. Chemical Engineering Journal 156, 395–403.

8. Emelyanov, I. Loginova, M. Kharina, L. Kleshchevnikov and M. Shulaev. Identification of kinetics parameters of wheat straw and sugar beet pulp hydrolysis with sulphurous acid. Agronomy Research 14(5), 1573–1582, 2016.

9. Клещевников, Л.И. Идентификация параметров гидролиза березового опила сернистой кислотой / Л.И. Клещевников, И.В.Логина, М.В.Харина, В.М.Емельянов // Вестник Казанского технологического университета, 2015, Т.18, №19, с.262 –265.

© **И.В. Логина** – канд. хим. наук, доцент кафедры химической кибернетики, ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: irinalog10@yandex.ru; **М.В. Харина** – канд.техн.наук, доцент кафедры химической кибернетики, ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: somariya@mail.ru; **М. В. Шулаев** - д-р техн. наук, профессор кафедры химической кибернетики, ФГБОУ ВО «КНИТУ»

УДК 678.5.067

ВЛИЯНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ ДОБАВОК НА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДПК НА ОСНОВЕ ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАННОГО ДРЕВЕСНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ

Р.Р. Хасаншин, А.В. Сафина

В статье рассмотрены вопросы влияния специальных добавок на эксплуатационные свойства древесно-полимерных композитов на основе термомодифицированного древесного сырья. Установлено, что технологическая смазка Structol TPW-104 увеличивает смачиваемость древесины, повышая адгезионные свойства древесного наполнителя. Данный эффект важен в производстве ДПК на основе термообработанной древесины. По результатам проведенных опытно-промышленных испытаний получен наиболее оптимальный состав композита, который удовлетворяет эксплуатационным и экономическим показателям эффективности производства.

Ключевые слова: *древесно-полимерный композит, древесина, полимер, термомодифицирование, прочность, водопоглощение*

The article deals with the influence of special additives on the performance properties of wood-polymer composites based on thermomodified wood raw materials. It is established that the grease Structol TPW-104 increases the wettability of the wood, enhancing the adhesion properties of wood filler. This effect is important in the production of WPC based on heat-treated wood. According to the results of pilot tests, the most optimal composition of WPC was obtained, which satisfies the operational and economic indicators of production efficiency.

Keywords: *wood-polymer composite, wood, polymer, thermomodification, strength, water absorption*

Введение

Древесно-полимерный композит (ДПК) – это разработка относительно новая, но отлично зарекомендовавшая себя в разнообразных областях строительства, производства товаров народного потребления и транспорта. Следует отметить, что данная отрасль успешно развивается на стыке интересов производства пластмасс, деревообработки и индустрии утилизации промышленных и сельскохозяйственных отходов [1-7].

Основными компонентами при производстве ДПК являются: измельченное древесное сырье, связующее, комплекс добавок и красители [1, 8]. Для повышения производительности процесса экструзии применяют технологические смазки (процессинговые добавки) [3, 9, 10].

Вводимые технологические смазки в древесно-полимерную композицию при производстве образцов ДПКМ положительно влияют на производительность экструзионного оборудования и снижают его износ. Основная мощность привода при экструзии расходуется на усилие сил трения, которые образуются в процессе продвижения древесно-полимерной смеси внутри аппарата. Смазочный состав в смеси позволяет снизить усилие и повысить процесс переработки композиционного материала [1, 8]. Однако остается неясным, каким образом смазочные составы могут повлиять на физико-механические свойства изделий из ДПК, где в качестве наполнителя используется термически обработанная древесина. В этой связи исследования, направленные на выявление рациональных доз применения смазочных составов, носят актуальный характер [5].

Методы и материалы

Для анализа влияния специальных добавок на эксплуатационные свойства изделий из древесно-полимерной композиции на основе термомодифицированного древесного наполнителя на предприятии ООО «МультиПласт» была выпущена опытная партия террасных досок (рис. 1).

Для изготовления древесно-полимерной композиции были использованы полиэтилен марки ПЭ 2НТ 76-17 и древесная мука марки 180 в трех видах – необработанная и термомодифицированная до степени термической обработки 0,5 и 0,7 [11, 12]. Степень термической обработки (Q'_{TM}) определялась по выражению:

$$Q'_{\text{TM}} = \frac{\rho_n - \rho_i}{\rho_n - \rho_k}$$

где ρ_n – начальная плотность образца, кг/м³; ρ_i – текущая плотность образца, кг/м³; ρ_k – конечная постоянная плотность образца, достигнутая при температуре термомодифицирования 533К кг/м³. Выбор максимальной температуры обработки, равный 533 К, объясняется тем, что данная температура для древесины является пограничной между эндотермическим процессом и началом экзотермической реакции, поэтому температуру 533 К можно считать максимальной для процессов термомодифицирования древесины [13-20].



Рис. 1. Внешний вид террасных досок из ДПК на основе термомодифицированного древесного наполнителя

В качестве специальных добавок были использованы смазочные вещества (лубриканты) – Baerolub и Structol [1]. Концентрация смазочных веществ в композиции задавалась согласно рекомендациям в литературе и составляла 2 и 5% [2]. Дозирование компонентов осуществлялось автоматически, поскольку опытная партия была изготовлена на основной производственной линии данного предприятия, включающей автоматические дозаторы всех компонентов.

Полученные изделия подвергались исследованию на следующие эксплуатационные характеристики: прочность на статический изгиб, и водопоглощение.

Прочностные исследования осуществлялись на универсальной испытательной машине марки ИР 5082-50.

Испытания на прочность при изгибе образцов ДПК проводились согласно ГОСТ 9625-87.

Для работы универсальной машины в режиме определения прочности образцов на изгиб использовано специальное приспособление, на которое устанавливается испытуемый образец. Испытания на статический изгиб проводились при помощи программно-технического комплекса, который приводит в движение универсальную испытательную машину и обрабатывает полученную информацию. Изгибающее усилие направлено посередине длины образца. Образец нагружают равномерно с постоянной скоростью. Время нагружения образцов до разрушения было в пределах 1-2 минуты. На рис. 2 представлен процесс проведения испытания на прочность образцов ДПК при изгибе.

Водопоглощение определялось путем выдержки образцов в кипящей воде в течение 3 ч.

Результаты

Результаты влияния смазывающих веществ на эксплуатационные свойства образцов террасной доски из ДПК представлены в таблице 1.

Из анализа таблицы 1 видно, что с повышением степени термической обработки древесного наполнителя наблюдается снижение прочности изделия в среднем на 6-10%, а также снижение показателя водопоглощения композиционного материала, что, в свою очередь, отражается на морозостойкости готового изделия.

Таблица 1 - Влияние смазывающих веществ на эксплуатационные свойства террасной доски из ДПК

Концентрация древесного наполнителя, %	Степень термической обработки	Контрольный образец (без использования лубрикантов)		Лубриканты							
				BAEROLUB				STRUCTOL			
				2%		5%		2%		5%	
		Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %	Прочность на изгиб, МПа	Водопоглощение, %
50	0	38,2	14,4	32,1	15,7	26,7	17,7	34,0	15,2	29,8	16,9
	0,5	35,6	6,7	29,7	7,6	22,3	10,2	32,1	7,4	24,6	7,9
	0,7	33,8	5,5	28,9	6,2	20,8	9,1	31,5	6,1	24,0	5,8
60	0	36,4	14,8	28,0	16,7	20,7	18,5	30,2	16,2	23,7	15,9
	0,5	34,7	7,2	26,1	8,3	19,1	11,1	28,9	7,2	20,1	9,0
	0,7	33,1	5,1	24,8	6,5	17,8	8,3	28,7	6,5	18,7	8,1
70	0	30,8	18,5	20,9	20,2	15,1	23,1	22,8	20,6	16,9	21,3
	0,5	29,9	11,3	20,3	12,1	14,8	16,4	21,7	11,4	15,4	12,2
	0,7	29,4	9,8	20,2	11,1	14,3	12,6	21,5	11,3	15,3	11,8

Как видно из приведенных данных, добавленные в композицию смазочные вещества снижают прочность готового композита. Значительное понижение прочности древесно-полимерного материала происходит при использовании смазочного агента Baerolub. Так, максимальное снижение прочности ДПК – 55% наблюдается при введении лубриканта Baerolub концентрацией 5%, применительно к Structol максимальное уменьшение составляет – 47%. Смазка Structol TPW-104 увеличивает смачиваемость древесины, повышая

адгезионные свойства древесного наполнителя. Данный эффект важен в производстве ДПК, особенно, где в качестве наполнителя используется термомодифицированная древесина, для которой свойственна невысокая смачиваемость полимерными связующими. В этой связи в качестве смазочного материала может быть рекомендована добавка марки Structol TPW-104 на основе полиолефинов, концентрацией в ДПК – 2%.

По результатам проведенных опытно-промышленных испытаний, получен и

предложен состав ДПК, который удовлетворяет требуемым эксплуатационным характеристикам продукции и экономическим показателям эффективности производства. Соотношение компонентов ДПК в зависимости от вида древесного наполнителя представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Состав ДПК на основе термически обработанного древесного наполнителя

Основное сырье	Количество, %
Древесный наполнитель со степенью термической обработки 0,7	60
Связующий материал (полиэтилен марки ПЭ2НТ 76-17), %	38
Смазочный материал Structol TPW-104, %	2

Для повышения качества продукции в рекомендованный состав ДПК может быть дополнительно введен совместитель (компабилизатор) ЭТАЛИТЕН® LLDPE-g-МАН в количестве 1,5 %, представляющий собой привитой сополимер на основе линейного полиэтилена низкой плотности (LLDPE) с привитыми функциональными ангидридными и карбоксильными группами и способствующий увеличению наполнения свыше 60 %. В этом случае количество наполнителя может быть доведено до 70%.

Заключение

В последние годы постепенно набирает обороты использование в ДПК в качестве наполнителя термомодифицированной измельченной древесины, способствующей повышению эксплуатационных характеристик композита. При этом дозировки различных добавок в композицию рекомендованы их производителями в основном применительно к обычному наполнителю. Поэтому актуальными в настоящий момент являются исследования, направленные на выявление рациональных доз применения различных добавок в композицию на основе термомодифицированного древесного наполнителя.

В данной работе были рассмотрены вопросы влияния смазывающих составов Vaerolub и Structol на прочность при статическом изгибе и водопоглощение ДПК. Установлено, что введение в композицию смазочных веществ снижает прочность готового

композита и повышает водопоглощение. Однако вводимые в древесно-полимерную композицию технологические смазки положительно влияют на производительность экструзионного оборудования и снижают его износ, поэтому было рекомендовано использование добавки марки Structol TPW-104 на основе полиолефинов, концентрацией в ДПК – 2%, что минимальным образом сказывается на снижении эксплуатационных характеристик. В результате проведенных опытно-промышленных испытаний был получен оптимальный состав композита.

Литература

1. Клесов А.А. Древесно-полимерные композиты. – СПб.: Научные основы и технологии, 2010. – 736 с.
2. Соломатов В.И. Развитие полиструктурной теории композиционных строительных материалов // Изв. вузов. Сер. Строительство и архитектура. 1985. № 8. С. 58-64.
3. Касперович, О.М. Разработка технологии производства высоконаполненных древесно-полимерных композитов / О.М. Касперович, В.В. Яценко // Труды БГТУ. Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2012. – № 4. – С. 142-144
4. Купчинов Б.И., Белый В.А. Древесно-полимерные конструкционные материалы и изделия.- Минск: Наука и техника, 1980,- 279 с
5. Hosseinaei O, Wang S, Enayati AA, Rials TG (2012a) Effects of hemicelluloses extraction on properties of wood flour and wood-plastic composites. Compos Part A Appl S 43: 686-694.
6. Разумов Е.Ю. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Аминов Л.И. Экспериментальное исследование физического эффекта обработки древесных отходов ВЧ-плазмой // Деревообрабатывающая промышленность. 2009. № 1. С. 24-25.
7. Сафин Р.Р., Разумов Е.Ю., Воронин А.Е., Зиатдинов А.Р., Сабиров А.Т. Установка для переработки отходов древесных производств // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2009. № 5 (19). С. 82-87.
8. Волынский В.Н. Технология древесных плит и композитных материалов: Учебное-справочное пособие. – СПб.: Изд-во «Лань», 2010. – 336 с.
9. Lubi, C. Mary. Particleboard from cashew nut shell liquid / C. Mary Lubi, E.T. Thachil //

Polymer-Plastics Technology and Engineering. – 2007. – № 46. – P. 393-400.

10. Takatani M, Kato O, Kitayama T, Okamoto T, Tanahashi M (2000b) Effect of adding steam-exploded wood flour to thermoplastic polymer/wood composite. J Wood Sci 46: 210-214.

11. Хасаншин Р.Р. Предварительная термическая обработка древесного наполнителя в производстве ДПКМ // Вестник Казанского технологического университета. – 2012. Т.15. № 7. С. 62-63.

12. Safin R.R. Study of the physical and energy properties of fuel granules based on a thermomodified wood raw material / R.R. Safin, R.R. Khasanshin, A.L. Timerbaeva, A.V. Safina // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. July 2015, volume 88, issue 4, P. 958-961.

13. Сафин Р.Р. Исследование термомодифицирования древесины в среде топочных газов / Р.Р. Сафин, Е.Ю. Разумов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2012. - № 1. С. 15-18.

14. Сафин Р.Р. Исследование термомодифицирования древесины сосны в условиях вакуумно-кондуктивных аппаратов / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Д.А. Ахметова // Дизайн и производство мебели. – 2008. - № 2. С. 36-39.

15. Сафин Р.Р. Усовершенствование технологии термомодифицирования древесины ВIKOS-TMT/ Сафин Р.Р., Белякова Е.А. //

Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 13. С. 134-136.

16. Сафин Р.Р., Сафин Р.Г., Оладышкина Н.А., Разумов Е.Ю., Хасаншин Р.Р., Кайнов П.А., Кузьмин И.А., Мазохин М.А., Шайхутдинова А.Р., Ахтямова Т.Н., Воронин А.Е. Способ сушки и термической обработки древесины // патент на изобретение RUS 2425305 04.03.2010

17. Разумов Е.Ю., Белякова Е.А., Сафин Р.Р. Математическая модель процесса термомодифицирования древесины труднопропитываемых пород в жидкости // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 16. С. 233-239.

18. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Разумов Е.Ю., Сафин Р.Г., Данилова Р.В., Кайнов П.А., Оладышкина Н.А., Белякова Е.А. Способ термической обработки древесины // патент на изобретение RUS 2453425 18.01.2011

19. Белякова Е.А., Сафин Р.Р., Бодылевская Т.А. Разработка методики классификации термомодифицированной древесины с помощью цветовой гаммы // Деревообрабатывающая промышленность. 2013. № 1. С. 30-34.

20. Хасаншин Р.Р., Лашков В.А., Сафин Р.Р., Валиев Ф.Г. Термическая обработка древесного наполнителя в производстве композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 20. С. 150-154.

© **Хасаншин Р.Р.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: rusl2881@mail.ru; **Сафина А.В.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Экономики» ФГБОУ ВО «КНИТУ»

УДК 674.047

ВЛИЯНИЕ ТЕПЛОМАССОБМЕНА НА РЕЗУЛЬТАТЫ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СУШКИ И ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ ДРЕВЕСИНЫ

М.Г. Ермоченков

Термическая обработка широко применяется для изменения механических, физико-химических, теплофизических, биологических и других свойств древесины. К таким видам термического воздействия относятся сушка и термическое модифицирование. Для определения оптимальных режимов сушки и минимизации энергетических затрат необходимо разработать математические модели процессов, протекающих в древесине при тепловом воздействии. При математическом описании теплообмена при тепловом воздействии имеет место задача описания внутренних источников теплоты и массы. Для изучения процессов, протекающих в древесине при нагреве, широко используются методы термического анализа, одним из которых является термогравиметрический анализ. При проведении экспериментальных исследований, связанных с

нагревом образцов, в них могут возникать не стационарные температурные поля. Процессы, протекающие в древесине при нагреве, приводят к изменению их структуры и массы. Происходит разрушение отдельных связей в древесном веществе с выделением газофазных продуктов, которые затем удаляются из материала. Это приводит к тому, что в образце возникают нестационарные поля плотностей и концентраций. Таким образом, возникают потоки теплоты и массы, которые могут оказывать существенное влияние на результаты экспериментальных исследований. Для оценки влияния тепломассообмена на результаты термогравиметрического анализа была проведена оценка значений второго и третьего чисел Дамкелера. Установлена оптимальная толщина образцов при экспериментальных исследованиях процессов сушки и термической деструкции, для минимизации воздействия тепломассообмена на результаты термогравиметрического анализа. Кинетические параметры сушки древесины необходимо определять в осушенном воздухе, однако реальные процессы сушки протекают во влажной среде. Проведены исследования зависимости кинетических параметров сушки древесины от относительной влажности среды. Сделано допущение, что только энергия активации зависит от влажности сушильного агента. Получены эмпирические зависимости E от относительной влажности среды для первой, второй и третьей стадий. Приведены постадийные кинетические параметры сушки древесины. Результаты исследований представлены в виде графиков и сведены в таблицы.

Ключевые слова: древесина, термический анализ, термогравиметрические исследования, сушка, термическая деструкция.

Heat treatment is widely used to change the mechanical, physico-chemical, thermal, biological and other properties of wood. These types of thermal effects include drying and thermal modification. To determine the optimal drying conditions and minimize energy costs, it is necessary to develop mathematical models of processes occurring in wood under thermal influence. In the mathematical description of heat and mass transfer in heat exposure is the problem of describing the internal sources of heat and mass. To study the processes occurring in the wood during heating, widely used methods of thermal analysis, one of which is thermogravimetric analysis. When conducting experimental studies related to heating samples, they may not occur stationary temperature fields. The processes occurring in the wood during heating, lead to a change in their structure and mass. There is a destruction of individual bonds in the wood substance with the release of gas-phase products, which are then removed from the material. This leads to the fact that unsteady density and concentration fields appear in the sample. Thus, there are flows of heat and mass, which can have a significant impact on the results of experimental studies. To assess the impact of heat and mass transfer on the results of the thermogravimetric analysis was carried out to estimate the values of the second and third numbers Damkaer. The optimal thickness of the samples in experimental studies of drying and thermal destruction processes to minimize the impact of heat and mass transfer on the results of thermogravimetric analysis. The kinetic parameters of wood drying must be determined in the dehumidified air, but the real drying processes take place in a humid environment. The study of the dependence of the kinetic parameters of wood drying on the relative humidity of the environment. It is assumed that only the activation energy depends on the humidity of the drying agent. The empirical dependences of E on the relative humidity of the medium for the first, second and third stages are obtained. The article presents the stage-by-stage kinetic parameters of wood drying. The research results are presented in the form of graphs and tabulated.

Key words: wood, thermal analysis, thermogravimetric studies, drying, thermal destruction.

Введение

В настоящее время во многих областях науки и техники нашли широкое применение термические методы исследований. Под термическим анализом подразумевается совокупность методов, в которых исследуется какой-либо физический параметр в зависимости от температуры, при этом данный параметр регистрируется, как динамическая функция температуры. Использование методов термического анализа дает возможность получать, как количественную, так и качественную информацию о строении, составе и свойствах древесины, о физических и химических процессах, протекающих в ней при термическом воздействии.

Одним из основных методов термического анализа является термогравиметрия. Суть метода состоит в регистрации веса исследуемого образца в зависимости от температуры и времени при нагревании или охлаждении в заданной среде. При проведении термогравиметрического анализа нагрев исследуемого вещества, как правило, осуществляется в вертикально расположенной керамической печи, температура которой изменяется по линейному временному закону. Измерение массы осуществляется с помощью аналитических весов с автоматической записью результатов измерения. Температура исследуемого вещества принимается равной температуре печи или определяется с помощью

термопары, на которой располагается тигель с исследуемым образцом. Такой подход к определению температуры может приводить к существенным погрешностям. Это обусловлено тем, что при проведении динамического нагрева в исследуемом веществе возникает перепад температур, вызванный процессами тепловыделения (поглощения) и теплопередачи. Кроме того, при определении массы могут возникать погрешности, связанные с накоплением в порах образца газофазных продуктов термического разложения исследуемого вещества.

Это объясняется тем, что при проведении экспериментальных исследований нестационарные тепловые воздействия приводят к возникновению в образце исследуемого вещества нестационарных процессов теплообмена, а в случае термической деструкции с образованием газо-жидкофазных продуктов и к нестационарным процессам переноса массы. Такими процессами являются: различные формы переноса тепла (теплопроводность, излучение, конвективный перенос, диффузионная теплопроводность); действие внутренних источников (стоков) тепла; диффузия исходных веществ и продуктов термического разложения, как внутри, так и на поверхности исследуемого образца; фазовые и структурные превращения; химические реакции с выделением активных газо-жидкофазных продуктов, способных к дальнейшим физико-химическим превращениям, и их истечение через поры исследуемого материала. Эти процессы приводят к возникновению по толщине образца нестационарного по координате и времени перепада температур, величина которого может достигать десятков градусов; резкому изменению условий теплового воздействия, отличающегося в разы от заданного, к накоплению в его порах газофазных продуктов разложения. Не учет данных обстоятельств может приводить не только к существенным количественным погрешностям, но и к качественно неверным результатам термогравиметрического анализа.

Процессы тепломассообмена вызывают изменение состава, структуры, свойств исследуемого вещества, они взаимосвязаны и имеют сложную, существенно нелинейную, зависимость. Характер и интенсивность их протекания, а, следовательно, и степень влияния на результаты термического анализа

определяются конкретными условиями проведения исследований.

В любом методе измерения существует много факторов, влияющих на характер, воспроизводимость и точность результатов эксперимента. Возникающие при этом погрешности можно разделить на случайные и систематические.

Основными факторами, влияющими на процессы тепломассообмена в образце исследуемого вещества при проведении термогравиметрического анализа являются:

- способ нагрева образца;
- скорость нагрева печи;
- размеры (масса) образца;
- состав образца и его теплофизические характеристики;
- форма образца;
- размеры частиц и плотность их упаковки в образце;
- состав атмосферы в печи экспериментальной камеры.

Традиционные методы расчета кинетических параметров (энергии активации, частотного фактора и порядка реакции) по данным термогравиметрического анализа (ТГА) изложены в [1, 2]. Расчет параметров по термогравиметрической кривой основан на кинетическом уравнении:

$$-\frac{d\omega}{d\tau} = k \cdot \omega_0, \quad (1)$$

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

где A - частотный фактор, [с⁻¹]; E - энергия активации, [Дж/моль]; R - универсальная газовая постоянная, [Дж/(моль·К)]; T - температура, [К]; ω - безразмерная масса.

Для высокомолекулярных соединений и их смесей характерны сложные механизмы процессов термической деструкции, которые, однако, можно представить в виде соответствующих элементарных процессов [1, 2]. Исследование таких процессов чаще всего осуществляется ТГ-методом.

Методы и материалы

Для исследования влияния тепломассообмена на результаты ТГА процесса сушки древесины эксперименты проводились с использованием образцов различной геометрической формы, размеров и массы [3, 4].

На рисунке 1 приведены результаты термогравиметрических исследований процесса удаления связанной влаги из древесины. Исследования проводились на однотипных образцах в виде пластин шпона размерами (100x100x3) мм. Приведенные графики показывают, что в данном случае повторяемость экспериментов нельзя считать удовлетворительной. Таким образом, использование образцов данного вида недопустимо.

Погрешности возникают под действием большого числа случайных факторов, учесть которые, в данном случае, практически невозможно. К таким факторам относятся количество трещин и дефектов в образцах, различные значения теплофизических параметров, разная проницаемость и т.д. Возникающие погрешности связаны с влиянием тепломассообмена на результаты экспериментальных исследований. Стоит задача уменьшения этого влияния.

Физико-химические процессы, протекающие в древесине при термическом воздействии, являются многостадийными. В зависимости условий проведения экспериментальных исследований процессы могут протекать в кинетической или диффузионной области. Если скорость процесса определяется скоростью физико-химических процессов, то они протекают в кинетической области и тепломассообмен не оказывает существенного влияния на результаты. Если скорость процесса определяется интенсивностью подвода или отвода теплоты и массы, то процесс протекает в диффузионной области и тепломассообмен оказывает существенное влияние на результаты исследований. Таким образом, необходимо определить оптимальные параметры образцов и режимов экспериментальных исследований, обеспечивающие протекание исследуемых процессов в кинетической области.

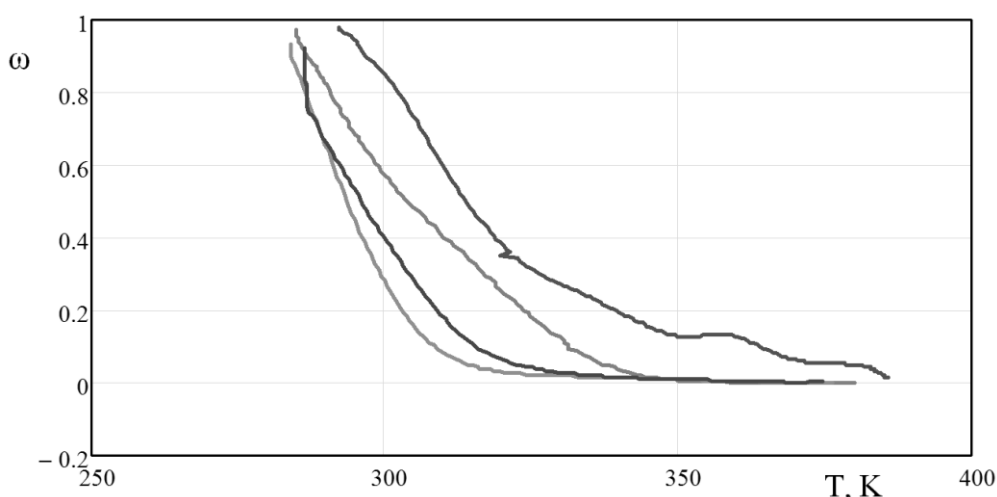


Рис. 1. Сравнение результатов различных термогравиметрических экспериментов по сушке древесины, с использованием образцов в виде пластин шпона

Оценка влияния тепломассообмена на результаты термогравиметрических исследований может быть проведена с помощью числа Дамкелера. В общем случае можно записать:

$$Da = \frac{\Delta\tau_d}{\Delta\tau_k}, \quad (3)$$

где $\Delta\tau_d$ - характерное гидродинамическое время, $\Delta\tau_k$ - характерное время протекания физико-химического процесса.

В случае если число Дамкелера $Da \rightarrow 0$, процесс протекает в кинетической области и влияние тепломассообмена на результаты

экспериментальных исследований можно не учитывать. В случае если $Da \rightarrow \infty$, процесс протекает в диффузионной области, при этом перенос теплоты и массы к образцу и внутри него существенно влияют на результаты термогравиметрических экспериментов.

В частном случае число Дамкелера можно записать в виде:

$$Da_2 = \frac{k \cdot C_0 \cdot L^2}{D}, \quad (4)$$

где k - константа скорости химической реакции, c^{-1} ; C_0 - начальная концентрация компонента;

L - характерный размер, м; D - коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$.

Физико-химические процессы, протекающие в древесине при термическом воздействии, сопровождаются значительными тепловыми эффектами. Эти источники теплоты могут оказывать влияние на температуру образца и, как следствие, на скорость процессов. Оценить влияние внутренних источников на результаты термогравиметрических экспериментов можно с помощью следующей формы числа Дамкелера:

$$Da_3 = \frac{k \cdot C_0 \cdot L \cdot (-\Delta H)}{c_p \cdot T \cdot v}, \quad (5)$$

где ΔH - тепловой эффект химической реакции, Дж/кг; c_p - изобарная теплоемкость, Дж/(кг·К); T - температура, К; v - скорость движения газовой смеси внутри материала.

С учетом температурных диапазонов, в которых протекают процессы, были проведены оценки второго и третьего чисел Дамкелера. Константа скорости химической реакции может

быть оценена по результатам термогравиметрического эксперимента. Рассматривая процесс как одностадийный, были получены кинетические параметры процессов сушки и термической деструкции. Из уравнений (4) и (5) следует, что одним из параметров, влияющих на тепломассообмен в образце, является его толщина. Чем меньше толщина, тем меньше значение числа Дамкелера.

Рассматривались образцы с толщиной 0,003 м и 0,00005 м. Результаты расчетов для процессов сушки и термической деструкции приведены в таблице 1.

Как видно из данных, приведенных в таблице 1, снижение толщины экспериментального образца до 0,0005 м значительно уменьшает влияние тепломассообмена на результаты термогравиметрических исследований процесса сушки. Результаты ТГА термической деструкции в меньшей степени зависят от этого параметра. Тепловые эффекты не вносят значительных погрешностей на получаемые экспериментальные данные.

Таблица 1. Значение чисел Дамкелера

Вид процесса	Частотный фактор, $A, \text{с}^{-1}$	Энергия активации, $\frac{E}{R}, \text{К}$	Толщина образца	Второе число Дамкелера	Третье число Дамкелера
Сушка	$4 \cdot 10^6$	6500	$3 \cdot 10^{-3}$	0,1	$2,6 \cdot 10^{-3}$
			$5 \cdot 10^{-5}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Термическая деструкция	$8 \cdot 10^4$	10000	$3 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-6}$
			$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-8}$

Результаты

Для уменьшения влияния тепломассообмена на результаты термогравиметрических исследований сушки необходимо использовать образцы с небольшой толщиной, развитой поверхностью тепломассообмена и не затрудняющие отвод газофазных продуктов от поверхности. Таким условиям отвечают образцы в виде стружки древесины, полученной строганием поперек

волокон. Стружка загружается в сетчатый тигель без уплотнения.

Были изготовлены соответствующие образцы и проведены термогравиметрические исследования сушки древесины при одинаковых экспериментальных условиях. Полученные термогравиметрические кривые приведены на рисунке 2. Повторяемость результатов экспериментальных исследований можно считать удовлетворительной.

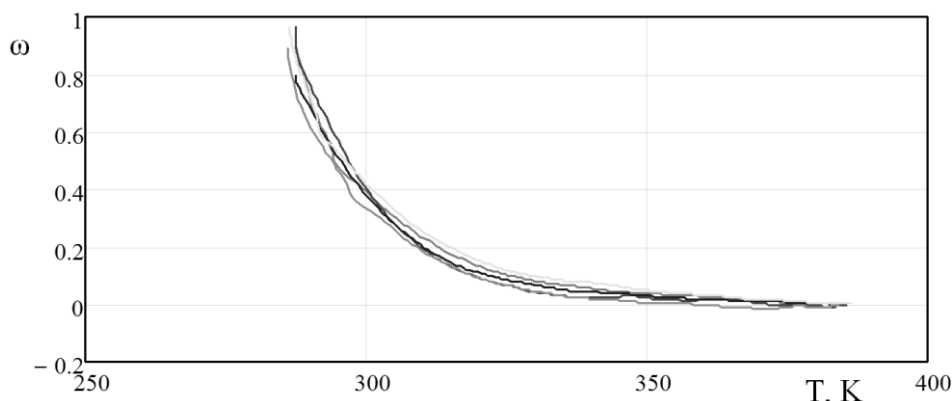


Рис. 2. Сравнение результатов различных термогравиметрических экспериментов по сушке древесины, с использованием образцов в виде стружки древесины

Еще одним параметром, существенно влияющим на массообмен при сушке древесины, является влажность среды. Для уменьшения этого влияния на результаты термогравиметрических исследований необходимо проводить эксперименты в сухом воздухе. Однако реальные процессы сушки протекают во влажной среде. Для перенесения результатов исследований, полученных в осушенном воздухе, на реальные условия необходимо получить в явном виде зависимости скорости сушки от влажности среды (влажности газовой смеси в порах древесины) [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11].

Были проведены экспериментальные исследования зависимости кинетических

параметров сушки древесины от влажности воздуха ϕ . Полученные результаты позволили сделать допущение, что только энергия активации является функцией ϕ . В этом случае скорость многостадийного процесса можно описать уравнением:

$$-\frac{d\omega}{d\tau} = \sum_{\gamma} A_{\gamma} \omega_{\gamma} \exp\left(-\frac{E(\phi)_{\gamma}}{R \cdot T}\right), \quad (6)$$

где γ - номер стадии.

В таблице 2 приведены кинетические параметры удаления связанной влаги из древесины в сухом воздухе.

Таблица 2. Результаты исследования кинетики прямой и обратной реакций

Порода древесины	Номер стадии	Начальная безразмерная масса стадии, ω_0	Энергия активации, $E/R, K$	Частотный фактор, A, c^{-1}
Береза	1	0,411	$2,815 \cdot 10^4$	$6,293 \cdot 10^{38}$
	2	0,219	$2,709 \cdot 10^4$	$2,337 \cdot 10^{36}$
	3	0,309	$7,918 \cdot 10^3$	$1,75 \cdot 10^8$
	4	0,064	$1,737 \cdot 10^4$	$6,418 \cdot 10^{19}$

Были проведены исследования зависимости энергии активации от влажности воздуха. Результаты приведены на рисунках 3-5.

На основе экспериментальных данных получены эмпирические зависимости от относительной влажности воздуха для первой, второй и третьей стадий соответственно:

$$E_1(\phi) = 107,6 \cdot \exp(3,46 \cdot \phi) + 34000, \quad (7)$$

$$E_2(\phi) = -2,8233218 \cdot 10^8 \times \exp(-2,2384272 \cdot 10^{-5} \cdot \phi) + 2,823634 \cdot 10^8 \quad (8)$$

$$E_3(\phi) = 219 \cdot \exp(8,01 \cdot \phi) + 15236. \quad (9)$$

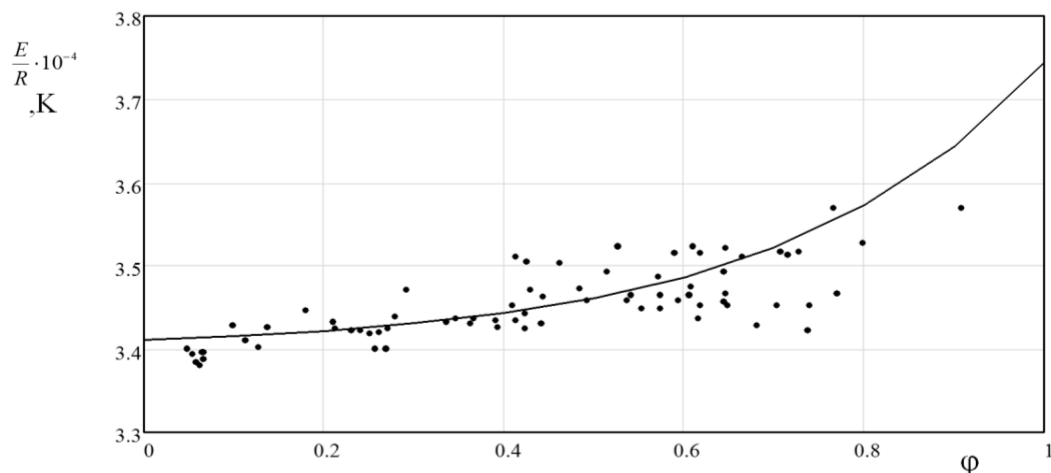


Рис. 3. Результаты экспериментального исследования зависимости энергии активации 1-й стадии от относительной влажности воздуха

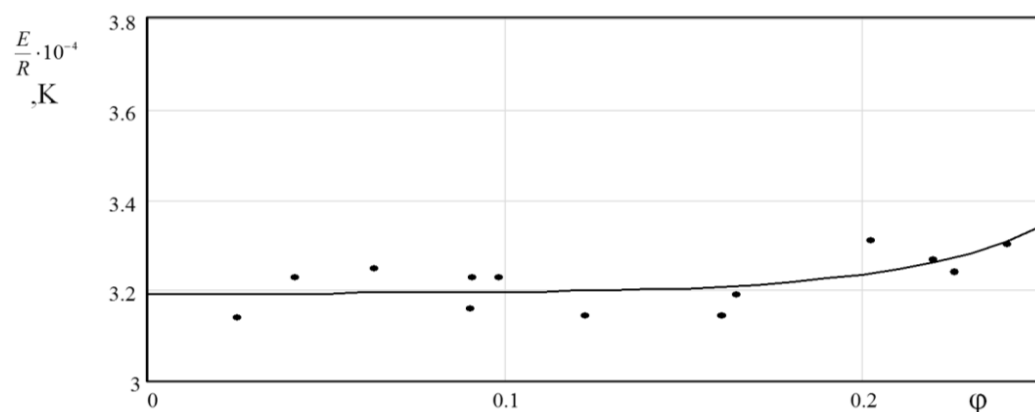


Рис. 4. Результаты экспериментального исследования зависимости энергии активации 2-й стадии от относительной влажности воздуха

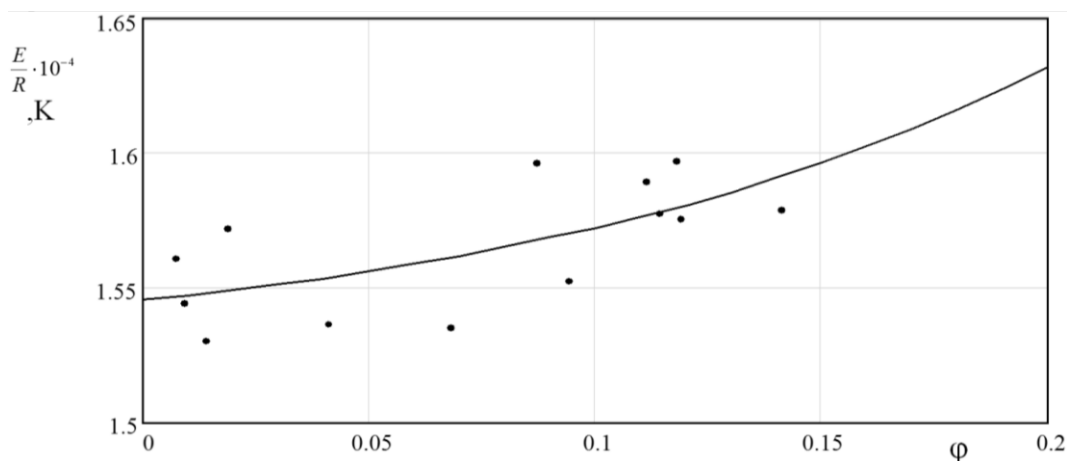


Рис. 5. Результаты экспериментального исследования зависимости энергии активации 3-й стадии от относительной влажности воздуха

Выводы

Таким образом, можно сделать следующие выводы: при термогравиметрических исследованиях термической деструкции древесины в вакууме

теплообмен не оказывает существенного влияния на результаты. Нет жестких ограничений на форму и размеры образцов в интервале толщин от 0,003 м до 0,00005 м. Режимы экспериментальных исследований должны выбираться из условия минимизации

влияния тепломассообмена на результаты, что соответствует минимальному, практически возможному темпу нагрева. При этом описание процесса, как многостадийного, исключает влияние величины темпа нагрева на получаемые кинетические параметры.

При ТГА процесса сушки можно использовать образцы в виде стружки древесины, полученной строганием поперек волокон. Стружка засыпается в тигель без уплотнения. При использовании постадийных кинетических параметров для расчета реальных процессов сушки необходимо учитывать зависимость энергии активации от относительной влажности среды.

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

Литература

1. Корыхов, С.А. Теоретическое и экспериментальное обоснование метода обработки результатов термического анализа с учетом тепломассообмена: дисс. ...канд. техн. наук / С.А. Корыхов. - М.: МЛТИ, 1991. - 174с.
2. Шведов, Б. А. Энерго- и массообмен в материалах тепловой защиты многоразовых ракетно-космических систем: дисс. ... докт. техн. наук / Б.А. Шведов. - М.: МЛТИ, 1990. - - 542 с.
3. Ермоченков, М.Г. Влияние относительной влажности воздуха в порах древесины на энергию активации парообразования при интенсивном нагреве / М.Г. Ермоченков, Ю.П. Семенов, А.Г. Евстигнеев, Т.Е. Кувик // Технология и оборудование для переработки древесины: научные труды. - М.: МГУЛ, 2008. - Вып. 342. - С. 9-13.
4. Ермоченков, М.Г. Термо-гравиметрические исследования кинетики термической сушки древесины: научные труды / М.Г. Ермоченков, А.Г. Евстигнеев, Т.Е. Кувик - М.: МГУЛ, 2007. - Вып. 335. - С. 36-46.
5. Серговский, П.С. Гидротермическая обработка и консервирование древесины / П.С. Серговский, А.И. Расев // Учебник для вузов. - М.: Лесн. пром-ть, 1987. 4-е изд. перераб. и доп. - 360 с.
6. Чудинов, Б. С. Вода в древесине. - Новосибирск: Наука, 1984. - 267 с.
7. Peters, B; Bruch, C Drying and pyrolysis of wood particles: experiments and simulation JOURNAL OF ANALYTICAL AND APPLIED PYROLYSIS, 2003. - Vol. 70. - Is. 2. - Pp. 233-250. Номер статьи: PII S0165-2370(02)00134-1.
8. Dincer, I. Moisture loss from wood products during drying - Part I: Moisture diffusivities and moisture transfer coefficients / ENERGY SOURCES, 1998. - Vol. 20. - SI. 1. - Pp. 67-75.
9. Pang, S; Haslett, AN. The application of mathematical models to the commercial high-temperature drying of softwood lumber / DRYING TECHNOLOGY, 1995. - Vol. 13. SI. 8-9. - Pp. 1635-1674.
10. Fyhr, C; Rasmuson, A . Mathematical model of steam drying of wood chips and other hygroscopic porous media. AICHE JOURNAL, 1996. - Vol. 42. - Is. 9. - Pp. 2491-2502.
11. Collignan, A; Nadeau, JP; Puiggali, JR. Description and analysis of timber drying kinetics / DRYING TECHNOLOGY, 1993. - Vol. 11. - Is. 3. - Pp. 489-506.

© Ермоченков М.Г. – ведущий инженер кафедры «Проектирование объектов лесного комплекса», ФГБОУ ВО «Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана» (национальный исследовательский университет), Мытищинский филиал, e-mail: ermochenkov@mgul.ac.ru.

УДК 665.7.032.53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА ТОРФА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛУЧАЕМЫХ ПРОДУКТОВ

А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, С.А. Забелкин, Г.М. Бикбулатова, С.А. Пушкин, А.Е. Яковлева

В статье описываются результаты исследования процесса термического разложения образцов торфа. Были исследованы свойства исходного торфа: влажность, зольность, содержание летучих и нелетучего углерода. Также был проведён термический анализ торфа. Далее были проведены исследования процессов быстрого и медленного пиролиза торфа с получением продуктов. Были

исследованы состав и основные свойства полученных продуктов. Результаты показали, что пиролиз является эффективным методом переработки торфа с получением товарных продуктов.

Ключевые слова: быстрый пиролиз, торф, углистый остаток, торфяной кокс, пиролизная жидкость.

The article describes the results of the study of the process of thermal decomposition of peat samples. The properties of the original peat were investigated: moisture, ash, volatile and fixed carbon content. A thermal analysis of peat was also carried out. Further, studies were carried out on the processes of fast and slow pyrolysis of peat to produce products. The composition and basic properties of the products obtained were investigated. The results showed that pyrolysis is an effective method for processing peat to produce marketable products.

Keywords: fast pyrolysis, peat, char residue, peat coke, pyrolysis liquid

Введение

Торф является горючим полезным ископаемым, которое формируется при отмирании и частичном разложении растительных организмов в среде с избыточной влажностью и ограниченным поступлением кислорода воздуха [1]. Торф можно классифицировать как возобновляемое природное сырьё, так как исходным материалом для его образования являются болотные растения [2].

В предыдущие годы был разработан ряд направлений комплексного использования торфа [3]. Однако в последнее время добыча торфа в России находится на низком уровне (1,4 млн. т за 2011 г [4]), хотя торф может являться сырьём для получения топлива и химических продуктов.

Одним из многообещающих методов переработки торфа является термолиз. При термолизе торфа он претерпевает ряд химических превращений, причём степень и глубина превращений напрямую зависит от конечной температуры термолиза. Эти превращения приводят к образованию химических соединений, отсутствующих в исходном торфе. Это приводит к тому, что полученные продукты торфа становятся весьма ценным химическим сырьём [5].

В советское время появился ряд новых способов переработки торфа: механохимическая, электроимпульсная, радиационная [6, 7].

При пиролизе торфа одним из основных продуктов является углистый остаток (торфяной кокс). Углистый остаток – вещество, состоящее из конденсированных ароматических структур с высоким содержанием углерода [8–10], и оно может применяться в различных отраслях в качестве восстановителя или топлива. Также данный углеродный материал

может быть потенциально использован в качестве углеродных наполнителей в композиционных и строительных материалах и сорбентов (активных углей). Также в результате пиролиза торфа образуются жидкие и газообразные продукты.

Методы и материалы

Исследование физических свойств торфа

В ходе исследований использовались образцы верхового торфа из Тверской области. Верховой торф обладает наименьшей зольностью, что позволяет рассматривать его в качестве сырья для активных углей и наполнителей. Внешний вид образца верхового торфа представлен на рисунке 1.

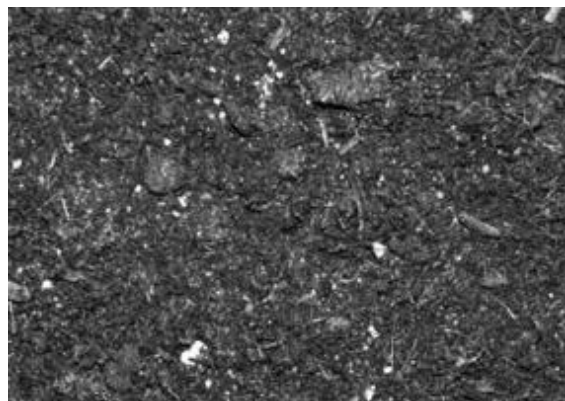


Рис. 1. Внешний вид торфа

Первоначально были определены влажность, зольность, содержание летучих и нелетучего углерода. Определение данных параметров проводилось согласно ГОСТ 11305-2013 [11].

Для осуществления испытаний по термической переработке торфа образцы предварительно высушивались до постоянной массы при температуре 105°C и затем помещались в эксикатор.

Термический анализ торфа

Исследования методом термического анализа проводились с использованием синхронного термоанализатора STA 449 F1 Jupiter. Данный прибор предназначен для проведения синхронного термического анализа, при котором одновременно измеряются изменения массы (ТГ) и калориметрические эффекты (ДСК) в образце. Исследования проводились при скорости нагрева 10 К/мин в среде аргона.

Исследование процесса медленного пиролиза торфа

Для получения продуктов медленного пиролиза торфа была использована лабораторная установка, состоящая из муфельной печи, металлической реторты с отводной трубкой, а также системы сбора

жидких продуктов [9]. Исследования проходили следующим образом. Навеска торфа массой приблизительно 50 г помещалась в металлическую реторту, которая затем герметично закрывалась. Реторта далее располагалась в муфельной печи, нагретой до температуры 500°C. Данный режим позволял проводить нагрев сырья со средней скоростью около 10°C/мин. В результате термического разложения образовывалась парогазовая смесь, которая поступала на разделение в конденсатор для сбора жидких продуктов.. После завершения выделения газов реторта охлаждалась, углистый остаток извлекался, и измерялся его выход. Выход жидкого продукта замерялся по массе конденсата. Выход газообразных продуктов определялся по остатку.

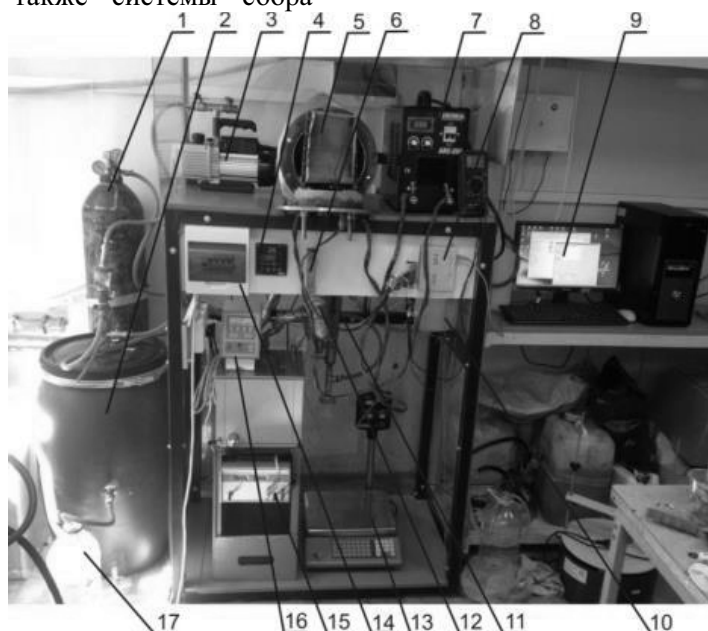


Рис. 2. Общий вид экспериментального стенда для исследования термического разложения материалов

Исследование процесса быстрого пиролиза торфа

Для экспериментального исследования процесса быстрого пиролиза торфа использовался стенд на базе сетчатого реактора, внешний вид которой представлен на рисунке 2 [12].

Описание пилотной установки быстрого пиролиза УБП-50

Испытания термической переработки торфа методом быстрого пиролиза проводились на пилотной установке УБП-50. Установка УБП-50 практически реализует технологию быстрого

пиролиза. Данный процесс представляет собой термохимическое разложение органических веществ, протекающее в условиях отсутствия кислорода при сравнительно невысоких температурах и высокой скорости её подъёма. На установке УБП-50 данный процесс проводится при механической активации. В результате этой переработки образуются три вида продуктов: жидкие (биотопливо), твёрдые (углистый остаток) и газообразные (пиролизный газ) [13]. Данные продукты могут являться сырьём для получения тепла и электричества. Причём эти виды энергии могут быть получены непосредственно на месте переработки

материалов. Данное обстоятельство позволяет осуществлять автономную работу установки. Этому также способствуют относительно небольшая производительность и размеры. Наиболее перспективным продуктом установки является пиролизная жидкость, которая может использоваться как топливо для котельных, котлов, турбин, сырья для химической промышленности, в дорожном строительстве и т.д.

Конструкция установки защищена патентом РФ на полезную модель № 74386 «Установка для пиролиза органосодержащего сырья», а режимы, реализуемые в данной установке, патентом РФ на изобретение № 2395559 «Способ термической переработки органосодержащего сырья». Общий вид установки для термохимической переработки биомассы в жидкое топливо УБП-50 представлен на рисунке 3.



Рис. 3. Общий вид установки для термохимической переработки биомассы в жидкое топливо УБП-50

На рисунке 4 представлена принципиальная схема работы установки УБП-50. Установка УБП-50 обладает блочной конструкцией и включает в себя блоки загрузки сырья, пиролиза сырья, нагрева сырья, отвода, конденсации и разделения парогазовой смеси, отвода неконденсирующихся газов.

Основные технические характеристики УБП-50 приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Технические характеристики УБП-50

Наименование характеристики	Значение	Ед. измерения
Производительность установки		кг/час (т/год)
* по исходному сырью	50 (432)	
* по бионефти	32,5 (280,8)	
* по углю-сырцу	7,5 (64,8)	
Максимальный размер частиц исходного сырья	50	мм
Исходная абсолютная влажность сырья, не более	60	%
Потребляемая электрическая мощность	5	кВт

продолжение таблицы 1

Напряжение	380	В
Максимальная температура в камере пиролиза	600	°C
Масса установки	3000	кг
Габаритные размеры (длина x ширина x высота)	4200x2950x3000	мм

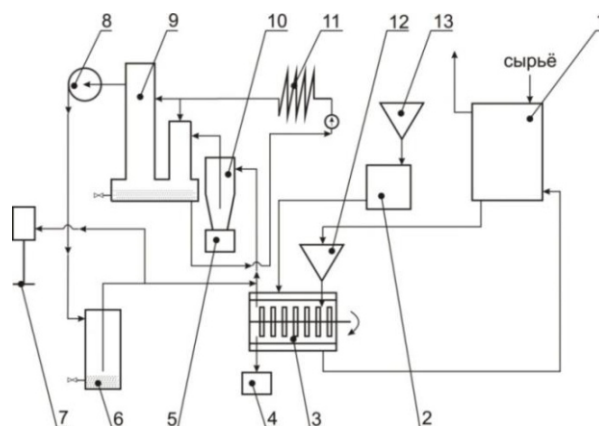


Рис. 4. Принципиальная схема установки для термохимической переработки биомассы в жидкое топливо

Исследование свойств продуктов пиролиза торфа

Были проведены исследования содержания нелетучего углерода, влаги (ГОСТ Р 52911-2013 [14]), золы (ГОСТ 11022-95 [15]) и летучих веществ (ГОСТ Р 55660-2013 [16]) в твёрдых продуктах пиролиза. Также с помощью калориметра ИКА серии 5000 была определена теплота сгорания твёрдых продуктов пиролиза торфа.

Для определения химического состава жидких продуктов пиролиза торфа был использован метод газовой хромато-масс-спектрометрии. Исследование проводилось на хроматомасс-спектрометре Turbo Mass Gold. Использовалась колонка Elite-5MS. Анализ проводился следующим образом. Образец жидкости помещался в хроматомасс-спектрометр. В качестве газа-носителя использовался гелий, температура анализа – 120°C.

В ходе проведения исследований были определены следующие физические свойства жидкого продукта быстрого пиролиза торфа: кинематическая вязкость, зольность, массовые доли механических примесей, воды, серы, коксуюемость, содержание сероводорода, низшая теплота сгорания, плотность.

Определение динамической вязкости производилось на ротационном вискозиметре Fungilab Alpha L. Данный вискозиметр предназначен для определения динамической вязкости жидкостей в диапазоне 20 – 2000000

сПз. Исследования проводились при различных температурах от 40 до 80°C.

Определение зольности жидкости проводилось в соответствии с ГОСТ 1461-75 [17], содержания механических примесей – с ГОСТ 6370-83 [18]. Содержание воды определялось с использованием автоматического титратора Карла-Фишера. Массовая доля серы – с помощью элементного анализа жидкости. Низшая теплота сгорания – путём пересчёта значения высшей теплоты сгорания, полученной на калориметре ИКА серии 5000. Плотность определялась с использованием пикнометра.

Результаты и обсуждения

Результаты исследования физических свойств торфа

После обработки данных по исследованию свойств исходного торфа были получены результаты, представленные в таблице 2.

Таблица 2 - Свойства исходного торфа

Характеристика	Показатель
Влажность, % (абс.)	17,73
Зольность, %	6,52
Содержание нелетучего углерода, %	22,93
Содержание летучих веществ, %	52,82

Результаты исследования торфа методом термического анализа представлены на рисунке 5.

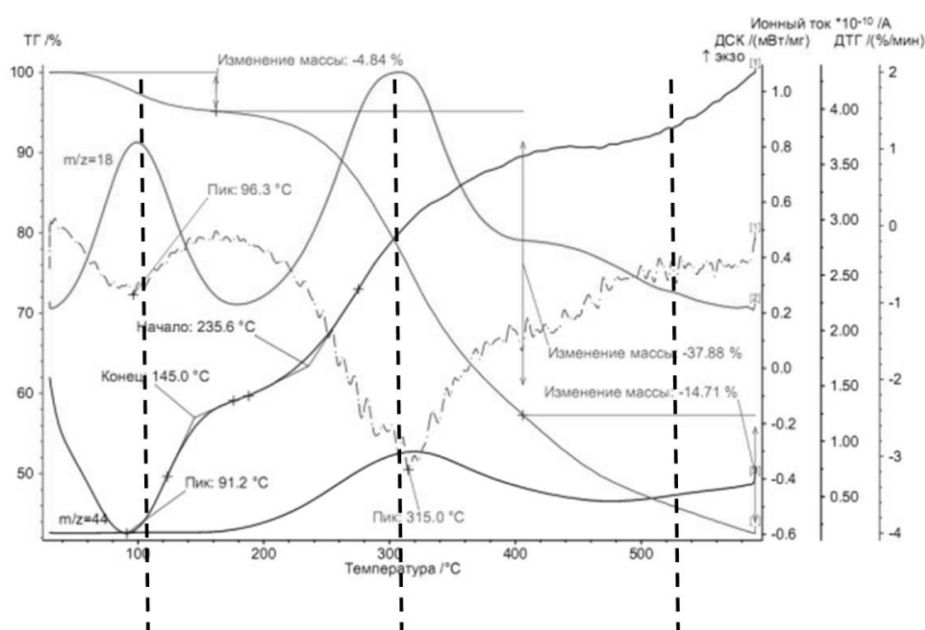


Рис. 5. Результаты термического анализа торфа

Как видно из рисунка 5, процесс термического разложения торфа происходит в три стадии (отделены пунктирными линиями): 1 – стадия сушки (до 150°C), 2 – стадия выхода летучих веществ (150-300°C), 3 – стадия прокаливания углистого остатка (300-500°C). При температуре выше 500 °C существенного изменения массы не наблюдается и кривая скорости изменения массы принимает вид прямой. Нагрев образцов осуществлялся до температуры 590°C. Результаты термического анализа торфа представлены в таблице 3.

Материальный баланс процессов

Материальный баланс процесса термической переработки торфа в режимах быстрого и медленного пиролиза, а также на пилотной установке представлен на рисунке 6.

Таблица 3 - Параметры термического анализа торфа.

Параметр	Значение
Остаток, %	42,58
Максимальная скорость потери массы, %/мин	3,17
Соответствующая температура, °C	315
Максимальное поглощение теплоты, мВт/мг	0,60
Соответствующая температура, °C	91

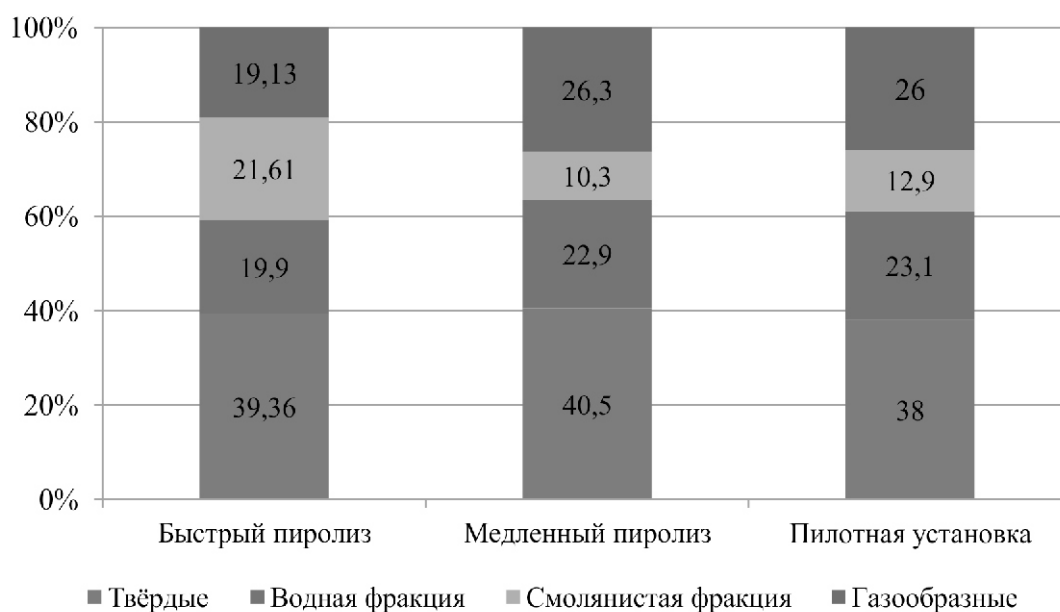


Рис. 6. Материальный баланс процесса термической переработки торфа

Жидкие продукты быстрого пиролиза торфа

В результате проведения исследований процесса быстрого пиролиза торфа на пилотной установке УБП-50 были получены образцы жидких и твёрдых продуктов. Жидкие продукты на установке УБП-50 собираются в двух аппаратах – в приёмной ванне и в смолоосадителе. В приёмной ванне собираются более лёгкие продукты и основная часть воды. В смолоосадителе собираются более тяжёлые органические продукты.

В ванне при отстаивании образуются смолянистый и водный слои. Измерение влажности водного слоя показало значение 95%.

Таблица 4. Массовое соотношение фракций верхнего слоя.

Слой	Массовое содержание, %
Всплывные масла	28,5
Воск	13,6
Водная фракция	57,9

При центрифугировании верхнего слоя происходит его разделение на три чётких слоя (сверху вниз): жидкие углеводороды (всплывные масла), твёрдые углеводороды (воск), водная фракция. Всплывные масла представляют собой свободно текущую жидкость от светло-вишнёвого до тёмно-коричневого цвета, темнеющую на воздухе. Эти продукты обладают высокой теплотой сгорания

– 42,3 МДж/кг. Воск после центрифугирования образует средний слой, непроницаемый для жидких слоёв. Водная фракция, видимо, состоит в основном из воды. В таблице 4 представлен массовый состав верхнего слоя.

На рисунке 7 представлены изображения фракций жидких продуктов быстрого пиролиза торфа, полученные с помощью цифрового микроскопа Levenhuk D870T при увеличении в 1000 раз.

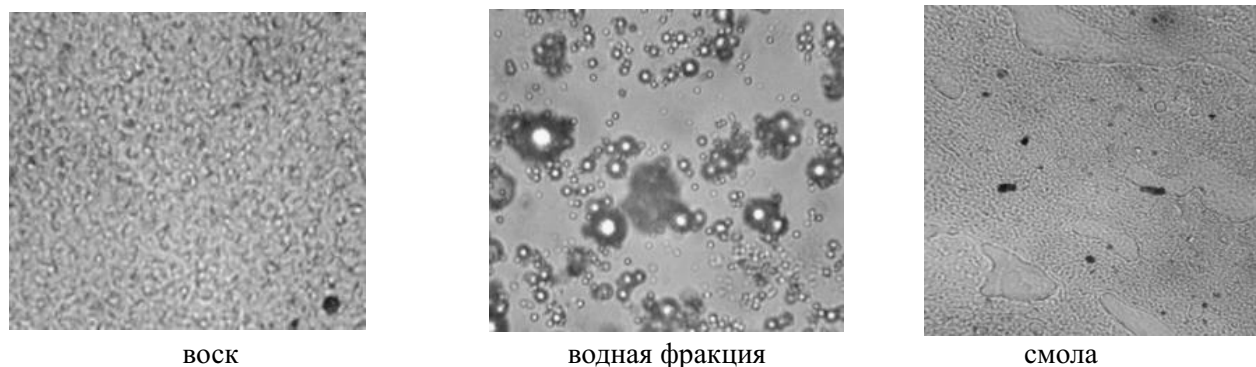


Рис. 7. Фракции жидких продуктов быстрого пиролиза торфа

Жидкие продукты, собранные в смолоосадителе, представляют собой двухкомпонентную систему чёрного цвета в виде жидкости и сгустков более тяжёлых продуктов. При нагреве данных продуктов происходит растворение сгустков и образуется

однородная жидкость. Для получения пробы для анализа ГХМС продукт нагревался, и образец однородной жидкости растворялся в ацетоне. Влажность пробы из смолоосадителя составила 49,5%.

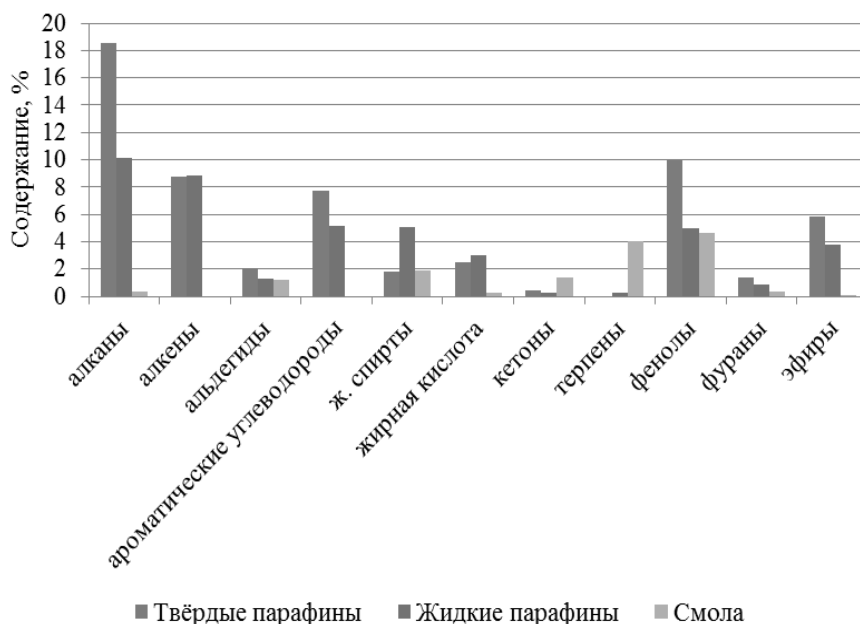


Рис. 8. Результаты исследования фракций жидких продуктов быстрого пиролиза торфа методом ГХМС

Для определения качественного химического состава жидких продуктов пиролиза торфа был использован метод газовой хроматомасс-спектрометрии. Результаты исследования фракций жидких продуктов быстрого пиролиза торфа методом ГХМС

представлены на рисунке 8. Из них видно, что воск содержит большое количество эфиров жирных спиртов и кислот (воски), алканов, фенолов, всплывные масла состоят из алканов, алкенов, спиртов, а фракция смола из смолоосадителя в основном состоит из

продуктов разложения целлюлозы, в частности ангидросахаров, которые отсутствуют в других фракциях, и, по-видимому, более тяжёлых смолистых остатков, не идентифицированных методом ГХМС.

В ходе проведения исследований были определены следующие физические свойства жидкого продукта быстрого пиролиза торфа: кинематическая вязкость, зольность, массовые доли механических примесей, воды, серы, коксуемость, содержание сероводорода, низшая теплота сгорания, плотность.

Таблица 5 - Вязкость жидких продуктов быстрого пиролиза торфа

Температура, °C	Динамическая вязкость, мПа*с	Кинематическая вязкость, мм ² /с
40	84,2	94,6
50	43,5	48,9
60	28,6	32,1
70	17,3	19,4
80	10,9	12,3
80	10,3	11,6
100	3,7	4,2

В результате была получена эмпирическая зависимость динамической вязкости от температуры. Результаты исследования представлены в таблице 5.

Результаты исследования свойств жидкости представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Свойства жидких продуктов быстрого пиролиза торфа

Показатель	ПЖ торф
1. Кинематическая вязкость: при 50°C	48,9
при 80°C	11,9
при 100°C	4,17
2. Зольность, %	0,11
3. Механические примеси, %	4,5
4. Массовая доля воды, %	1,59
5. Массовая доля серы, %	0±0,5
6. Коксуемость, %	8,71
7. Содержание сероводорода, ppm	0
8. Низшая теплота сгорания, кДж/кг	34160
9. Плотность, кг/м ³	889,8

Таким образом, в результате быстрого пиролиза торфа образуется три вида жидких

продуктов (не считая воду): всплывные масла (жидкие парафины), воск (твёрдые парафины) и смола из смолоосадителя. На основе полученных данных можно предположить, что смола может смешиваться с мазутом, а всплывные масла – с более лёгким печным топливом. Воск, по всей видимости, может применяться как отдельный продукт.

Уголь быстрого пиролиза торфа

Были проведены исследования содержания нелетучего углерода, влаги, золы и летучих веществ в твёрдых продуктах медленного пиролиза. Также с помощью калориметра ИКА серии 5000 была определена теплота сгорания твёрдых продуктов медленного пиролиза торфа. Результаты представлены в таблице 7.

Таблица 7 - Содержание летучих веществ и нелетучего углерода в твёрдых продуктах медленного пиролиза торфа

Параметр	Значение
Влажность	1,54%
Содержание летучих веществ	14,03%
Содержание нелетучего углерода	71,28%
Зольность	13,14%
Теплота сгорания	28,8 МДж/кг

Твёрдыми продуктами быстрого пиролиза торфа на установке УБП-50 является мелкодисперсный уголь. Образцы угля были отобраны из реактора и из циклона. Уголь из реактора представляет собой мелкодисперсный порошок с частицами приблизительно одинакового размера. Уголь из циклона, по всей видимости, сорбировал в себя часть компонентов парогазовой смеси и содержал комки в виде окатышей, которые при перемешивании увеличиваются за счёт агломерации частиц угля. У угля из циклона был определён выход после прокаливании.

Исследования проводились путём нагревания образца в тигле с закрытой притёртой крышкой со скоростью 20°C/мин. до температуры 520°C и выдержки 20 мин. при данной температуре. Выход остатка составил 56%. После прокалки были определены основные свойства остатка: зольность 5%, содержание углерода 68%, содержание летучих веществ 27%.

Результаты исследования свойств угля из реактора представлены в таблице 8.

Таблица 8 - Свойства угля быстрого пиролиза торфа

Свойство	Уголь пилотной установки	Уголь лабораторной установки
Теплота сгорания	27,9 МДж/кг	28,8 МДж/кг
Содержание углерода	66%	71,28%
Зольность	7,5%	7,5 %
Содержание летучих веществ	26%	19,9%

Более высокое содержание летучих веществ в угле, полученном на пилотной установке, можно объяснить тем, что уголь сорбировал часть парогазовой смеси при непрерывной выгрузке из реактора. Аналогичный уровень зольности говорит о том, что уплотнение и коксование сырья происходит в идентичных режимах.

Заключение

В ходе проведённых работ исследован процесс термического разложения торфа. Были исследованы процессы быстрого и медленного пиролиза торфа. Также образцы торфа были переработаны на пилотной установке быстрого пиролиза УБП-50.

В результате быстрого пиролиза торфа образуется три вида жидких продуктов (не считая воду): всплывные масла (жидкие парафины), воск (твёрдые парафины) и смола из смолоосадителя. На основе полученных данных можно предположить, что смола может смешиваться с мазутом, а всплывные масла – с более лёгким печным топливом. Воск, по всей видимости, может применяться как отдельный продукт.

Сравнение свойств полученных образцов угля показал, что на пилотной установке был получен уголь с более высоким содержанием летучих веществ. Это можно объяснить тем, что уголь сорбировал часть парогазовой смеси при непрерывной выгрузке из реактора. Аналогичный уровень зольности говорит о том, что уплотнение и коксование сырья происходит в идентичных режимах.

Литература

1. Горфин, О.С. Машины и оборудование по переработке торфа: учебник / О. С. Горфин. – Москва: Недра, 1990. – 318 с.
2. Марков, В.И. Торф – возобновляемый ресурс у нас под ногами / В.И. Марков, Н.И. Волкова // Экология и промышленность России. – 2014. – №1. – С. 58-60.

3. Станцо, В. Превращения торфа // Химия и Жизнь. – 1982. – №7. – С. 10-15.

4. Мисников, О.С. Физико-химические основы торфяного производства: учебное пособие / О.С. Мисников, О.В. Пухова, Е.Ю. Черткова. – Тверь: Тверской государственный технический университет, 2015. – 168 с.

5. Маслов, С.Г. Торф как растительное сырьё и направления его химической переработки / С.Г. Маслов, Л.И. Инишева // Химия растительного сырья. – 1998. – №4. – С. 5-7.

6. Горячкин, В. Г. Основы технологии торфяного производства: учебное пособие / В. Г. Горячкин. – М.; Л.: Госэнергоиздат, 1953. – 199 с.;

7. Новые процессы и продукты переработки торфа / Академия наук Белорусской ССР, Институт торфа; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск: Наука и техника, 1982. – 215 с.

8. Макаров, А.А. Исследование топливных свойств твёрдых продуктов термического разложения древесины в диапазоне температур 200-300°C / А.А. Макаров, С.А. Пушкин, А.Н. Грачев, С.А. Забелкин, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №18. – С. 133-134.

9. Забелкин, С.А. Исследование процесса термохимической переработки торфа и свойств продуктов, полученных при разных температурах пиролиза / С.А. Забелкин, А.А. Макаров, И.Г. Земсков, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров // Вестник Казанского технологического университета. – 2013. – Т. 16, №21. – С. 115-118.

10. Гильфанов, М.Ф. Исследование свойств древесного угля основных лесобразующих 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.

11. ГОСТ 11305-2013 Торф и продукты его переработки. Методы определения

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

13. Забелкин, С.А. Переработка древесины в жидкое топливо и его энергетическое

использование. Дисс. ... канд. техн. наук. – Казань: Казанский национальный исследовательский технологический университет. – 2011. – 232 с.

14. ГОСТ Р 52911-2013 Топливо твердое минеральное. Определение общей влаги

15. ГОСТ 11022-95 Топливо твёрдое минеральное. Методы определения зольности

16. ГОСТ Р 55660-2013 Топливо твердое минеральное. Определение выхода летучих веществ.

17. ГОСТ 1461-75. Нефть и нефтепродукты. Метод определения зольности

18. ГОСТ 6370-83. Нефть, нефтепродукты и присадки. Метод определения механических примесей.

© **Грачев А.Н.** – д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), генеральный директор ООО «ЭнергоЛесПром», e-mail: energolesprom@gmail.com, **Башкиров В.Н.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: vlad_bashkirov@mail.ru, **Забелкин С.А.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», R&D директор ООО «ЭнергоЛесПром», e-mail: szabelkin@gmail.com, **Бикбулатова Г.М.** – канд. техн. наук, доцент кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: gm.bikbulatova@yandex.ru, **Пушкин С.А.** – магистрант кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: sergea_pushkin90@mail.ru, **Яковлева А.Е.** – ассистент кафедры «Химическая технология древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: elp2014@mail.ru

УДК 66.046

ХАРАКТЕРИСТИКИ РАБОТЫ АППАРАТА ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОЙ ПАРОВЗРЫВНОЙ ОБРАБОТКИ ДРЕВЕСНОЙ БИОМАССЫ

Д.Б. Просвириков, С.Р. Закиров, Р.Р. Козлов, Р.Г. Сафин

В данной статье представлена конструкция и характеристики аппарата для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы, в котором непрерывность достигается за счет поочередной работы сбросных гидравлических клапанов. Представленные данные о циклической динамике давления в аппарате позволяют оценить пиковые нагрузки на элементы аппарата во времени.

Ключевые слова: паровзрывная обработка, аппаратура, древесная биомасса, динамика давления

This article presents the design and characteristics of the apparatus for continuous steam explosive processing of woody biomass, in which continuity is achieved due to the alternate operation of waste hydraulic valves. The presented data on the cyclical pressure dynamics in the apparatus make it possible to estimate the peak loads on the elements of the apparatus in time.

Keywords: steam blasting, instrumentation, woody biomass, pressure dynamics

Введение

В настоящее время в различных отраслях промышленности широко применяются процессы для получения готового продукта за счет резкого изменения давления среды, в которой находится исходный материал [1-6]. Измельчаемым материалом может служить как твердое сырье, так и жидкие среды. Эти технологические процессы сопровождаются испарением влаги, измельчением и охлаждением обрабатываемого сырья. Они

используются для самых различных целей: дробления, пылеприготовления и сушки.

Особенностью измельчения древесины сбросом давления является то, что ее необходимо предварительно увлажнить и подвергнуть паровому гидролизу, чтобы обеспечить отделение волокон друг от друга. Причем, чем выше температура пара, тем лучше эффект [7]. Такой процесс легко можно провести в периодических условиях, например, как при сульфатной варке целлюлозы. Однако, производительность при этом весьма низкая,

что не позволяет использовать данный процесс при больших объемах переработки древесного сырья.

Техника и технология процесса паровзрывной обработки древесной биомассы

Процесс взрывного измельчения древесины известен с давних времен. Так, взрывной метод или метод сброса давления впервые был предложен М.С. Блекманом в 1887 г. для расщепления волокнистых материалов. Затем целый ряд исследователей применяли сброс давления с различными целями: А.П. Андерсон - для получения «взорванных» зерен кукурузы, пшеницы, риса, различных круп и отделения шелухи от зерен кукурузы; Д.Н. Банкрофт - для расщепления слюды; У. Мэсон - для расщепления деревянных стружек; Б. Дмитриев, Д. Тимрот, З. Геллер, А. Ковалев - для измельчения топлива и лесоматериалов. Однако процесс измельчения древесины сбросом давления изучался, в основном, экспериментально, а в прикладном направлении полученные результаты использовались преимущественно за рубежом. Основоположником «взрывного» получения древесно - волокнистой массы считается У. Мэсон (США), который впервые в 30-х годах осуществил так называемый процесс Месонита (патент US 1,824,221 – 1931 год), в котором использовался метод сброса давления, приводящий к разволокнению щепы. Из парового котла пар под давлением 2,8 -3,2 МПа поступал в сосуд с щепой. В сосуде происходило пропитывание щепы паром. Открытием небольшого вентиля производился сброс давления, при котором щепы превращалась в бесформенную волокнистую массу. Опыты, проведенные У. Мэсоном, показали, что продолжительность пребывания щепы под давлением пара при увеличении давления могла быть сокращена [8].

Позднее, в начале 80-х годов, возобновился интерес исследователей научных учреждений США, а также лабораторий и фирм различных стран мира к процессу высокотемпературного гидролиза древесины, и на основании данных, полученных У. Мэсоном и другими исследователями в этой области, за рубежом были разработаны различные установки для получения древесного волокна.

Технологически паровзрывная обработка может быть реализована двумя способами: как периодический процесс, и как непрерывный. При реализации периодического процесса, как в лабораторных, так и в производственных условиях технологическая схема одинакова: генератор пара – реактор – циклон с устройством получения конденсата (летучих продуктов). Такую схему используют фирмы «Masonite» (США) «Iotech» (Канада), «Forintek» (Канада), «Xerox» (Швеция) [9, 10]. В реактор загружается щепа, и подается пар из паронакопителя через запорные клапана (рис.1). Происходит выдержка сырья в реакторе в течение определенного времени, после чего производится выгрузка древесной массы в циклон-приемник, в котором также происходит конденсация образующегося при сбросе давления водяного пара. Не сконденсировавшийся пар уходит в атмосферу.

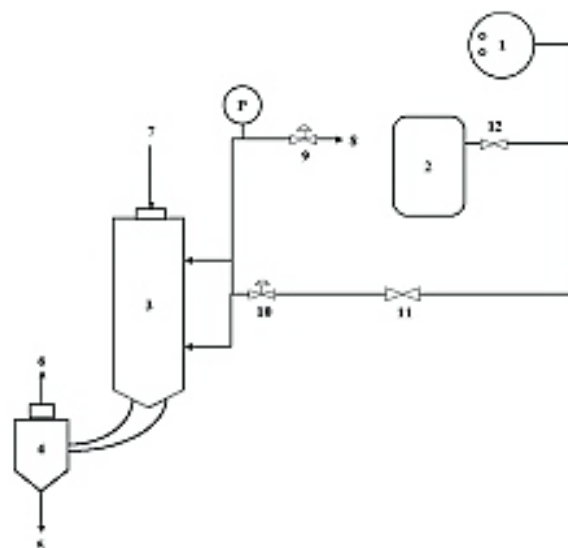


Рис. 1. Принципиальная схема установки взрывного автогидролиза древесной биомассы фирмы «Iotech»: 1 – бойлер; 2 – паронакопитель; 3 – реактор; 4 – циклон-приемник; 5 – выгрузка продукта; 6 – выход конденсата; 7 – подача древесной щепы или стружки; 8 – выход пара; 9, 10, 11, 12 – запорные клапана

Осуществляя процесс по схеме «Suropulper» (рис. 2), в отличие от «Iotech», «Forintek», «Masonite» - процессов, основанных на паровзрывной обработке сырого материала при высоком давлении пара и температуре 230-250°C, возможно применять температуры до 200°C, а система при этом находится под давлением неконденсирующихся газов (CO₂ или N₂) в пределах 3,45-13,8 МПа [8, 11].

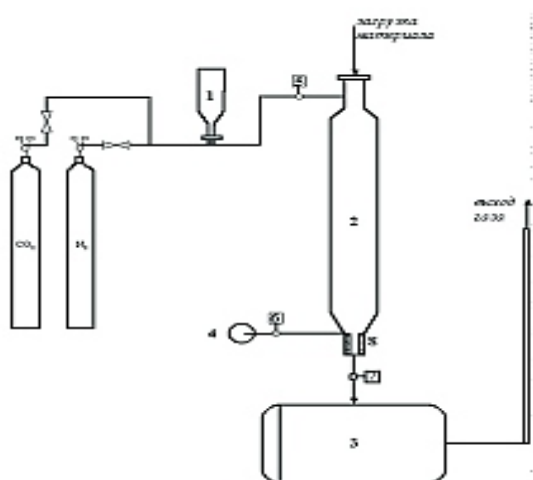


Рис. 2. Принципиальная схема установки взрывного автогидролиза древесной биомассы фирмы «Suroripulper»: 1 – резервуар для газа; 2 – реактор; 3 – приемник; 4 – ввод пара; 5, 6, 7 – запорные клапана; 8 – разделительное сопло

Кроме того, при «выстреле» древесную массу дополнительно разволокняют, пропуская через сопло специальной конструкции.

Из литературных данных известна установка непрерывного действия для получения древесно - волокнистой массы, разработанная фирмой «Stake Technology Ltd.» [12, 13] (рис. 3), состоящая из загрузочного устройства, входного шнека, реактора, парогенератора, выходного шнека, центрального шнека, клапана для сброса давления, сборника продукта. В горизонтальный шнековый реактор непрерывно подаются обрабатываемое сырье и пар, создаются пробки из самого материала, а затем осуществляется дискретный «выстрел».

Особенностью данного процесса является применение более низких температур и давлений, что позволяет использовать полученную обработанную древесину в качестве корма для сельскохозяйственных животных.

Для обеспечения непрерывности процесса в конструкции установки предусмотрены шнековые винты загрузки и разгрузки, а также центральный шнек, перемещающий обрабатываемую древесную массу в самом реакторе. Наличие таких конструктивных особенностей приводит к образованию пробок из обрабатываемого материала, которые обеспечивают герметичность системы и равномерную подачу сырья.

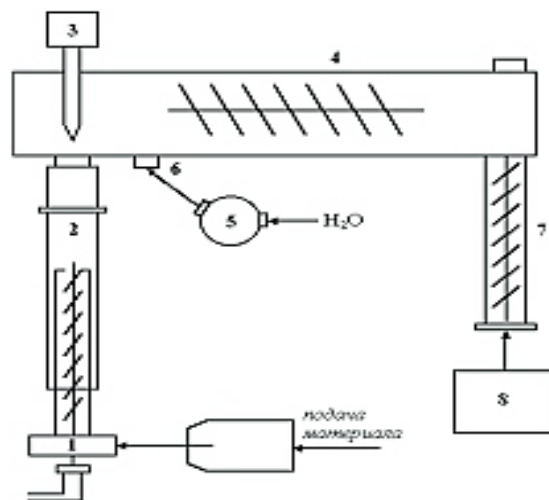


Рис. 3. Принципиальная схема установки взрывного автогидролиза древесной биомассы фирмы «Stake»: 1 – питание инжектора; 2 – осевой инжектор; 3 – конусное приспособление; 4 – реактор; 5 – бойлер; 6 – подача пара; 7 – шнековый выталкиватель; 8 – сборник получаемого продукта

Также из литературных данных [14-16] известна технологическая схема полупромышленного масштаба для непрерывного высокотемпературного гидролиза с совмещенной установкой конденсации парогазовой смеси, представленная на рисунке 4.

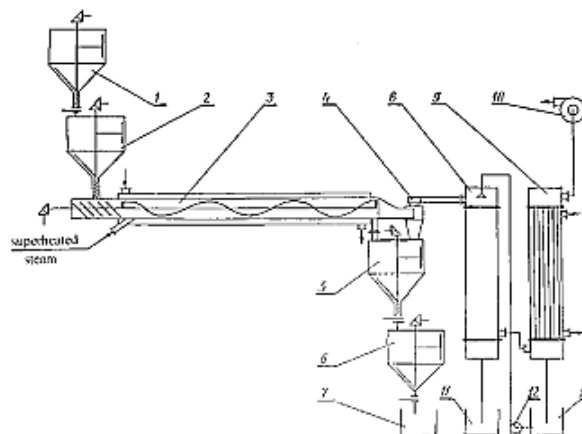


Рис. 4. Технологическая схема полупромышленного масштаба для непрерывного высокотемпературного гидролиза: 1 – верхний узел предварительной загрузки; 2 – бункер погрузки; 3 – реактор высокотемпературного гидролиза; 4 – циклон; 5 – узел предварительной выгрузки; 6 – бункер выгрузки; 7 – приемный резервуар; 8 – скруббер; 9 – конденсатор; 10 – вентилятор; 11 – сборник конденсата; 12 – насос

Технической сложностью является организация непрерывного процесса паровзрывной обработки, так как необходимы

постоянные перепады давления для осуществления эффекта сброса. Также задача усложняется непрерывной загрузкой сырья, так как давление в реакторе всегда должно быть постоянным.

Аппарат для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы.

Учитывая сложность явлений тепло- и массопереноса, с одновременным протеканием химических реакций, проходящих при паровзрывной обработке лигноцеллюлозного материала, сотрудниками КНИТУ был разработан вертикальный аппарат для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы (рис. 5).

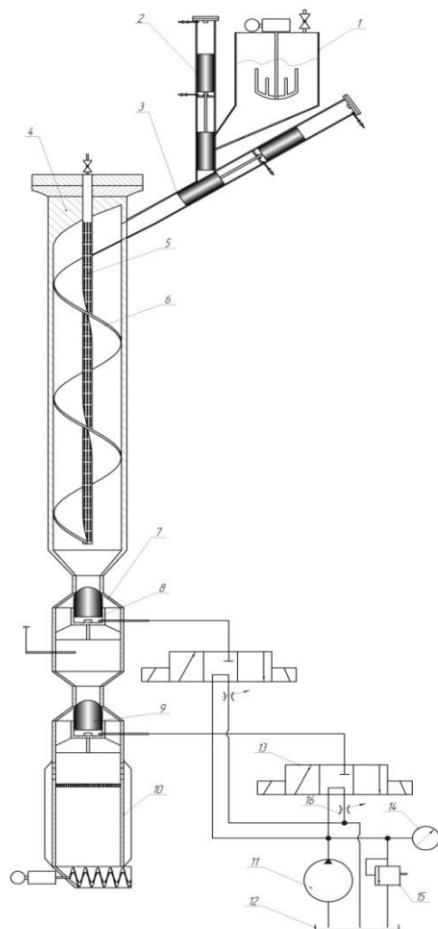


Рис. 5. Аппарат для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы

Реактор для парового предгидролиза древесного сырья расположен вертикально. Внутри него установлен направляющий винтовой канал. Вдоль оси реактора расположена система подачи и отвода пара,

выполненная в виде коаксиальной перфорированной трубы. Таким образом, двигаясь в вертикальном реакторе вниз, сырьё равномерно пропитывается паром и подвергается паровому гидролизу на протяжении всего времени нахождения в реакторе, в результате чего гемицеллюлозы древесного сырья растворяются и остается обработанное лигноцеллюлозное сырьё, которое накапливается в нижней части реактора. Нижняя часть реактора соединена с буферной емкостью верхним гидравлическим клапаном (рис. 6). Давление в буферной емкости поддерживается внешней подачей пара.

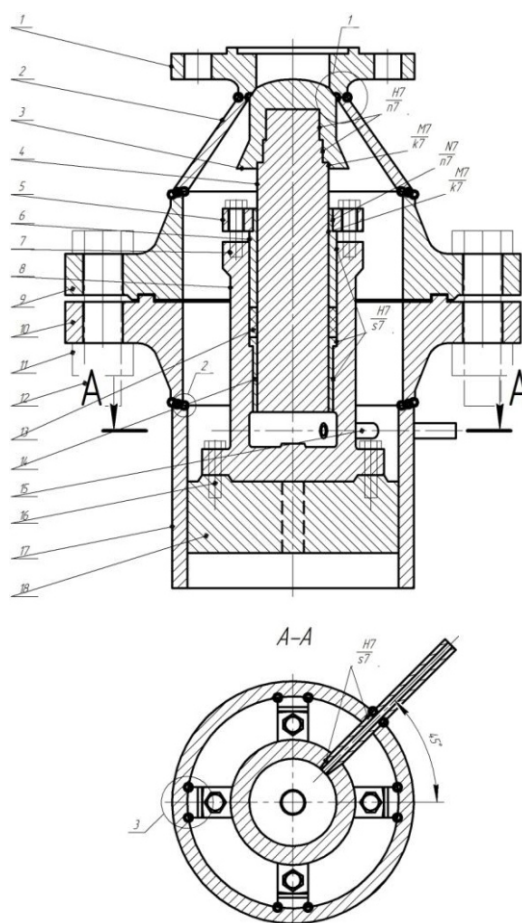


Рис. 6. Гидравлический клапан: 1 – фланец, 2 – коническая обечайка, 3 – запорный элемент, 4 – поршень, 5 – фланец, 6 – втулка, 7 – болт, 8 – корпус поршня, 9,10 – фланец, 11 – гайка, 12 – болт, 13 – прокладка, 14 – втулка, 15 – трубка, 16 – болт, 17 – корпус клапана, 18 – стойка

Когда сырьё, скопившееся в нижней части реактора, под весом поступающих сверху порций сырья уплотняется, открывается верхний гидравлический клапан и сырьё попадает в буферную емкость. Давление в

буферной емкости выравнивается с давлением в реакторе, происходит проталкивание сырья (рис. 7, позиция 2). Далее верхний клапан закрывается, тем самым обеспечивая герметизацию емкости при проведении паровзрывной обработки, давление в реакторе немного поднимается.

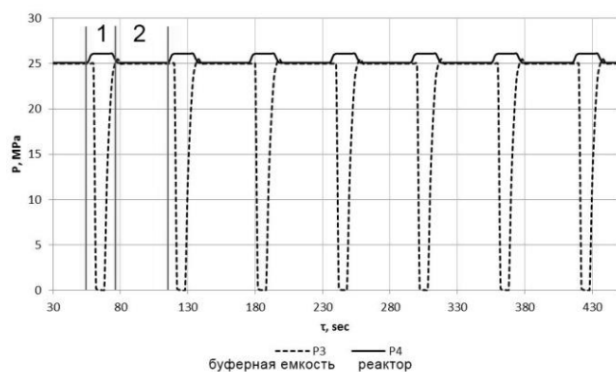


Рис. 7. Циклическая динамика давления в аппарате

В нижней части буферной емкости расположен нижний гидравлический клапан, предназначенный для выгрузки обработанного сырья в приемный резервуар лигноцеллюлозного волокна. При резком открытии нижнего клапана происходит мгновенный сброс давления в буферной емкости (рис. 7, позиция 1). Перегретая жидкость в предварительно пропитанном лигноцеллюлозном сырье резко вскипает во всем объеме частицы, что приводит к разделению последней на волокна. После паровзрывной обработки нижний клапан закрывается, в емкость подается внешнее давление пара при закрытом верхнем клапане. Это делается для того, чтобы избежать перепада давления между реактором и буферной емкостью при последующем открытии верхнего клапана. Далее цикл повторяется.

Динамика давления в аппарате для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы с системой плунжерных гидрозатворов

Работа гидравлических клапанов обеспечивается гидроприводом (рис. 5), состоящим из объемного шестеренчатого насоса 11, бака 12, распределителя 13, манометра 14, предохранительного клапана 15, дросселя 16. Поскольку клапаны работают переменным, распределители работают асинхронно. На рис. 4 показан цикл изменения

давления в плунжерных полостях гидравлических клапанов и изменения давления в реакторе и буферной емкости в одном временном интервале.

Как видно из рисунка 8 цикл делится на 6 временных отрезков. Отрезок 1 характеризует период стационарного давления в системе, когда давление в буферной емкости и реакторе одинаково. Стационарность обеспечивается подпором нижнего клапана (кривая P2) — давление в плунжерной полости максимальное (следует заметить, что оно выше, чем рабочее давление среды в реакторе). При этом верхний клапан открыт и сырье проталкивается из реактора в буферную емкость. По истечении данного периода нагнетается давление в плунжерную полость верхнего клапана и он закрывается, как видно по кривой P1 (временной отрезок 2).

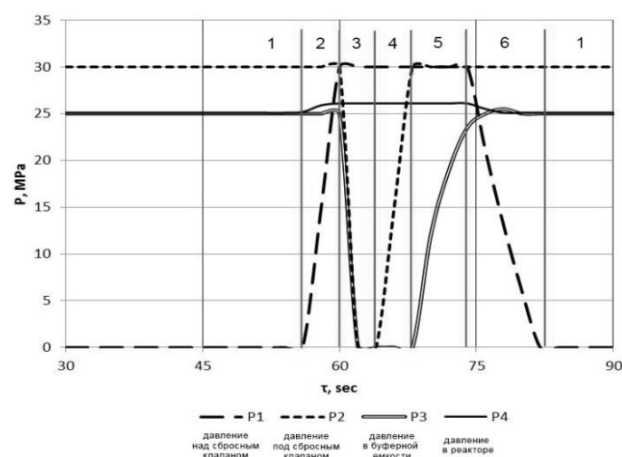


Рис. 8. Динамика давления в аппарате для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы с системой плунжерных гидрозатворов

При этом давление в буферной емкости не изменяется, нижний клапан находится в прежнем положении, а давление в реакторе незначительно увеличивается, что объясняется увеличением герметичности реактора и изменением рабочего объема паровой среды. Как только верхний клапан закрылся (поднятие давления до максимума), давление жидкой среды в плунжерной полости нижнего клапана резко сбрасывается (отрезок 3) за счет срабатывания распределителя 13 в сторону слива. Запорный элемент клапана оказывается под действием внешнего избыточного давления паровой среды в буферной емкости, которая выталкивает его в положение открытия, и материал под действием перепада давления

резко выбрасывается в приемный резервуар. Давление в буферной емкости мгновенно падает, буферная емкость опустошается. Нижний клапан закрывается (кривая P2, участок 4), давление в буферной емкости не изменяется. После закрытия нижнего клапана подается внешнее давление пара в буферную емкость (отрезок 5). При выравнивании давления в буферной емкости и реакторе медленно открывается верхний клапан (снижение давления в поршневой полости, кривая P1), и цикл повторяется.

Заключение

Представленный динамический режим работы аппарата для непрерывной паровзрывной обработки древесной биомассы позволяет оценить пиковые нагрузки на элементы во времени. Сопоставление данных по давлению в разных частях аппарата позволяет контролировать процесс и оптимизировать его. Также следует учесть колебательный характер кривых P3 и P4 на участке 1, обусловленный непрерывной поршневой загрузкой порций сырья в верхнюю часть реактора. Несмотря на соблюдение условия герметичности реактора при непрерывной загрузке в реальной системе перепады давления имеют место быть.

Результаты, представленные в работе, получены при поддержке Стипендии Президента Российской Федерации (СП-4422.2018.1).

Литература

1. Gusev, V. G., and A. A. Fomin. "Multidimensional Model of Surface Waviness Treated by Shaping Cutter." *Procedia Engineering* 206 (2017): 286-292.
2. Timerbaev N.F. et al "Application of software solutions for modeling and analysis of parameters of belt drive in engineering". *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* 87.8 (2017): 082047. DOI:10.1088/1755-1315/87/8/082047
3. Sadrtidinov A.R. et al 2016 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 124, 012092. DOI:10.1088/1757-899X/124/1/012092
4. Lashkov V.A. et al 2016 *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 124, 012111. DOI:10.1088/1757-899X/124/1/012111
5. Timerbaev N.F., Ziatdinova D.F., Safin R.G. and Sadrtidinov A.R. "Gas purification system modeling in fatty acids removing from soapstock". *Proceedings of 2017 International Conference on Industrial Engineering, Applications and Manufacturing, ICIEAM 2017*, art. no. 8076418. DOI:10.1109/ICIEAM.2017.8076418
6. Popov, I.A., Shchelchikov, A.V., Gortyshev, Y.F. et al. *High Temp* 55.4 (2017): 524. DOI:10.1134/S0018151X17030208
7. Timerbaev N.F., Sadrtidinov A.R. and Safin R.G. Software systems application for shafts strength analysis in mechanical engineering. *Procedia Engineering* 206 (2017): 1376–1381. DOI:10.1016/j.proeng.2017.10.648
8. Popov, I. A., et al. "Cooling systems for electronic devices based on the ribbed heat pipe." *Russian Aeronautics (Iz VUZ)* 58.3 (2015): 309-314.
9. Safin, R., Barcik, S., Tuntsev, D., Safin R., & Hismatov, R. A mathematical model of thermal decomposition of wood in conditions of fluidized bed. *Acta Facultatis Xylogologiae Zvolen res Publica Slovaca*, 58.2 (2016): 141-148. DOI: 10.17423/afx.2016.58.2.15
10. Prosvirnikov D.B. et al "Modeling of delignification process of activated wood and equipment for its implementation". *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 221.1 (2017): 012009. DOI:10.1088/1755-1315/221/1/012009
11. Anisimova, I.V., Gortyshev, Y.F. & Ignat'ev, V.N. *Russ. Aeronaut.* 59 (2016): 414. DOI:10.3103/S1068799816030193
12. R.G. Safin et al., "Technology of Wood Waste Processing to Obtain Construction Material", *Solid State Phenomena*, 265 (2017), 245-249. DOI:10.4028/www.scientific.net/SSP.265.245
13. Tuntsev D.V., et al. "The mathematical model of fast pyrolysis of wood waste". *Proceedings of 2015 International Conference on Mechanical Engineering, Automation and Control Systems, MEACS 2015*. art. no. 7414929. DOI:10.1109/MEACS.2015.
14. Sychevskii, V.A. Drying of colloidal capillary-porous materials. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 85 (2015): 740-749.
15. Yang, L., Rong, H. & He, Y. *J. of Mater. Eng. and Perform.* 23.2 (2014): 429-438. DOI:10.1007/s11665-013-0783-9
16. Gujjala, L. K., Bandyopadhyay, T. K., & Banerjee, R. 2016 Kinetic modelling of laccase mediated delignification of *Lantana camara*. *Bioresource technology*, 212: 47-54.

© **Просвириков Д.Б.** – канд. техн. наук, доцент, с.н.с. кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (ФГБОУ ВО «КНИТУ»), e-mail: prosvirnikov_dmi@mail.ru; **Закиров С.Р.** – аспирант, ассистент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ», e-mail: zsr03011987@gmail.com; **Козлов Р.Р.** – аспирант, ассистент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «КНИТУ», **Сафин Р.Г.** – д-р техн. наук, профессор, заведующий кафедрой «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «КНИТУ»

УДК 57.083.1

ИЗУЧЕНИЕ КОМПЛЕКСА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ, ОБЕСПЕЧИВАЮЩИХ ОПТИМАЛЬНЫЕ УСЛОВИЯ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ НИТРОЦЕЛЛЮЛОЗЫ

А.А. Забокрицкий, Д.Ю. Савиных

В статье рассматривается актуальная и нерешенная до настоящего времени экологическая проблема нейтрализации промышленных отходов нитроцеллюлозы. Представлены результаты экспериментальных исследований по изучению комплекса физико-химических и биотехнологических параметров, обеспечивающих наиболее оптимальные условия для реализации биодеструктивных свойств используемого эколобиопрепарата. Обоснованы конкретные значения исследуемых параметров, позволяющие достигать высокого уровня биологической деструкции нитроцеллюлозы.

Ключевые слова: биологический препарат экологического назначения, биодеструкция, нитроцеллюлоза, степень биологической дегградации, биотехнологические параметры.

The article deals with the current and unresolved environmental problem of neutralization of industrial waste nitrocellulose. The results of experimental studies of the complex physio-chemical and biotechnological parameters, that provide the best conditions for the realization of biodegradable properties of the used biological drug of ecological purpose, are presented. The specific values of the studied parameters allowing to achieve a high level of biological destruction of nitrocellulose are substantiated.

Keywords: biological drug of ecological purpose, biological destruction, nitrocellulose, degree of biological degradation, biotechnological parameters.

Введение

Выполненный нами ранее комплекс экспериментальных исследований позволил подтвердить принципиальную возможность утилизации нитроцеллюлозы биологическим методом. Были установлены виды микроорганизмов, обладающие доказанной нитроцеллюлозолитической активностью [1, 2].

В последующем на основе двух видов микроорганизмов *Pseudomonas fluorescens* (ВКМ В-6847) и *Rhodococcus erythropolis* (ВКМ Ас-1769) был разработан и предложен для обезвреживания широкого круга промышленных экотоксикантов органической природы биологический препарат экологического назначения «Центрум-MMS», обладающий также высокой биодеструктивной

активностью в отношении нитроцеллюлозы [7, 8].

В лабораторных условиях с использованием данного препарата была осуществлена экспериментальная оценка влияния конкретных физико-химических и биотехнологических факторов на особенности и интенсивность протекания биологических процессов разложения и нейтрализации нитроцеллюлозы (НЦ).

Был установлен перечень лимитирующих факторов, влияющих на эффективность разложения нитроцеллюлозы: концентрация водородных ионов, температура, временной фактор, степень аэрируемости, количество вносимого эколобиопрепарата и стимулирующих добавок [4, 7, 10, 11].

Методы и материалы

Все экспериментальные исследования проводили в лабораторных условиях на шейкер-инкубаторе KS 4000i в колбах с солевой синтетической средой (модифицированная среда Раймонда) при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ с использованием экспериментальных моделей, содержащих 3% нитроцеллюлозы и биологический препарат «Центрум-MMS» с концентрацией клеток 10^9 кл.·мл⁻¹. Величины pH, КОЕ определяли общепринятыми методами. Концентрацию растворенного кислорода оценивали с использованием переносного анализатора «АНКАТ-7655-05». 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.

Ниже приводим результаты выполненных экспериментальных исследований.

Результаты

Определение оптимального значения показателя pH

Целью данного этапа экспериментальных исследований было определение диапазона концентрации ионов водорода, при которых эффективно применение экибиопрепарата «Центрум-MMS» и наблюдаются наиболее высокие степени биодegradации нитроцеллюлозы.

Результаты исследования представлены на рисунке 1.



Рис. 1. Интенсивность биодegradации нитроцеллюлозы в зависимости от концентрации водородных ионов

Полученные данные свидетельствуют о том, что биодegradационные процессы нейтрализации нитроцеллюлозы наиболее активно протекают при значениях pH близких к нейтральным, тогда как при закислении или защелачивании среды происходит их существенное снижение.

Установлено, что при концентрации водородных ионов от 1 до $5,0 \cdot 10^7$ и выше $8,0 \cdot 10^7$ процессы биодegradации практически ингибируются.

Рассчитанный максимальный подъем биодegradационной активности зафиксирован при значениях pH, находящихся в интервале 6,2-7,8. Этот диапазон данного показателя можно считать оптимальным.

Изучение влияния температуры на скорость биодegradации нитроцеллюлозы

В литературе встречаются противоречивые данные о зависимости биодegradационной активности микроорганизмов от температуры. С одной стороны, имеются сведения о том, что оптимальной для биодegradации является температура около 20°C . В то же время есть указания о том, что с увеличением температуры до $25-35^\circ\text{C}$ биодegradационная активность микроорганизмов значительно возрастает [3, 4, 5, 6, 9, 10].

В настоящих исследованиях экспериментальные системы инкубировали при температурах 5, 10, 15, 20, 25, 30 и 35°C в течение 21 суток.

На различные сроки наблюдения определяли остаточное содержание нитроцеллюлозы в пробах. Зависимость количества утилизированной НЦ (степень

деградации) от температуры инкубирования проб показана на рисунке 2.

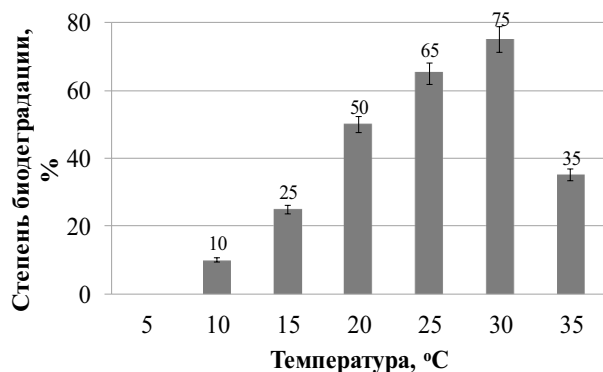


Рис. 2. Влияние температуры на эффективность биодegradации нитроцеллюлозы

Анализ данных показывает, что при изменении температурного фактора от 5 до 30 °C происходит монотонное увеличение уровня биодegradации НЦ, максимум которого можно наблюдать при температурах от 25 до 30 °C, что соответствует величине биодegradационной активности, равной 70-75% от исходного уровня.

Укажем, что применение экибиопрепарата при температурах ниже 10 °C и выше 30 °C нецелесообразно по причине его сравнительно более низкой эффективности при указанных температурных режимах.

Таким образом, можно утверждать, что проведение биоремедиационных работ по нейтрализации нитроцеллюлозного загрязнения в природных условиях целесообразно проводить исключительно в теплое время года (май – сентябрь) желательно при температурах окружающей среды в диапазоне 20-30 °C.

Обоснование удельной концентрации биологического препарата

Важным биотехнологическим параметром является обоснование необходимого количества экибиопрепарата.

В экспериментальных исследованиях было установлено, что оптимальный уровень биодegradации нитроцеллюлозы наблюдается при количестве вносимого экибиопрепарата равном 5% (рис. 3).

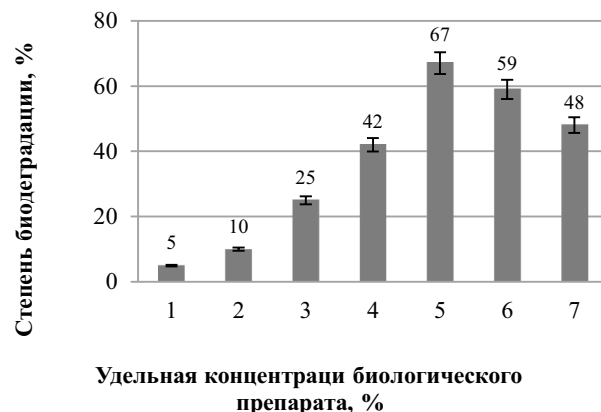


Рис. 3. Расчет оптимальной концентрации экибиопрепарата

Зависимость эффективности утилизации нитроцеллюлозы от продолжительности воздействия препарата-биодеструктора и кратности его применения

Следующим значимым биотехнологическим фактором является длительность протекания процесса биодegradации (рис. 4).

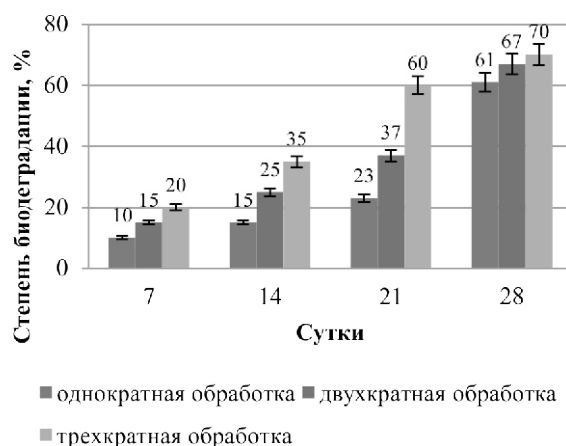


Рис. 4. Влияние продолжительности воздействия препарата-биодеструктора и кратности его применения на эффективность биодegradации нитроцеллюлозы

Как видно из приведенных данных в реакционной среде процессы биодegradации нитроцеллюлозы протекают достаточно интенсивно и достигают своего максимума на 28 суток. Оптимальное количество повторных обработок (т.е. кратности добавления экибиопрепарата) было равно трем, однако по количественным показателям уровень биодegradации двух и трехкратных обработок значимо не различался.

Уровень аэрируемости и скорость биологического разложения нитроцеллюлозы

Учитывая значимость кислорода, как одного из важнейших для накопления биомассы микроорганизмов-биодеструкторов и в целом основополагающего фактора, от которого зависит скорость протекания метаболических процессов, изучение данного показателя имело важное значение.

В экспериментальных исследованиях было установлено, что, как и следовало ожидать, с возрастанием интенсивности аэрации закономерно повышается уровень биодegradации нитроцеллюлозы, который достигал своего максимума при значении 15 мг·дм⁻³ растворенного кислорода в реакционной среде и далее не снижался, оставаясь на достигнутом уровне – 20 мг·дм⁻³ (рис. 5).

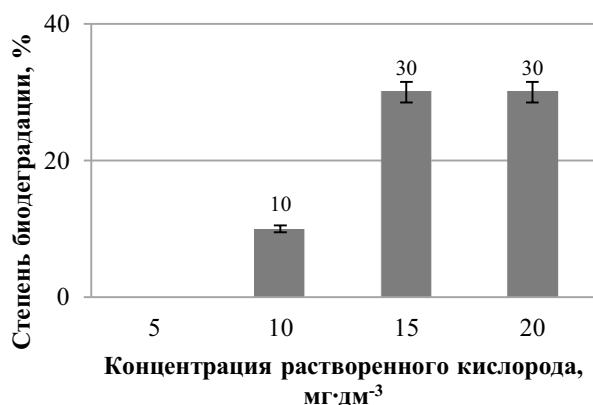


Рис. 5. Влияние интенсивности аэрации на эффективность биодegradации нитроцеллюлозы

Влияние стимуляторов на ускорение процесса биодеструкции нитроцеллюлозы

Экспериментально установлено, что для эффективной утилизации при применении эколобиопрепаратов, разработанных на основе микроорганизмов, представляющих собой различные виды аэробных бактерий, способных расти и размножаться на солевых средах, соотношение в реакционной среде основных элементов питания С:N:P:K должно ориентировочно составлять 1:0,1-0,2:0,025-0,013:0,013-0,006.

Для создания оптимальных по сочетанию элементов питания условий, главным образом, необходимо было внести в очищаемую среду источники фосфора и калия. Учитывая, что общее содержание азота в НЦ в реакционной

среде составляет 12-14%, при его использовании клетками микроорганизмов недостатка в азоте быть не должно.

В качестве эффективных доступных и недорогих стимуляторов были выбраны такие минеральные удобрения как суперфосфат (ГОСТ 5956-78) и калий хлористый (ГОСТ 4568-95).

Расчетная масса суперфосфата на 1 л среды составляла 5,26 г, а хлористого калия 2,33 г.

Результаты исследований по изучению эффективности влияния выбранных минеральных удобрений на процессы биодеструкции нитроцеллюлозы представлены на рисунке 6.

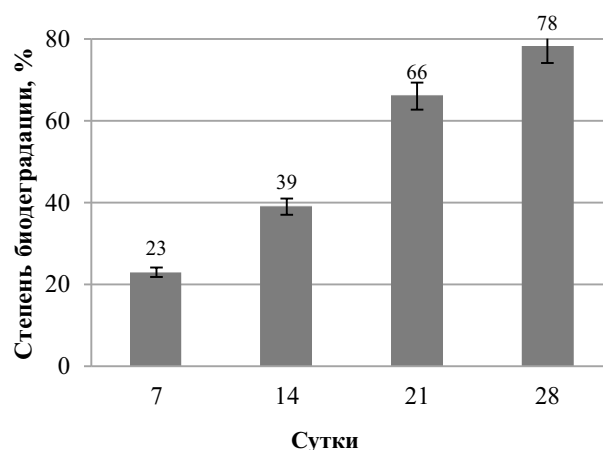


Рис. 6. Изучение влияния биостимуляторов на эффективность биодegradации

Как видно, биологические стимуляторы роста способны оказывать значимое влияние и интенсифицировать процессы биодegradации нитроцеллюлозы в среднем на 10-15%.

Таким образом, оптимальные величины биотехнологических параметров, обоснованные по результатам экспериментальных исследований составляют:

- концентрация водородных ионов 6,2-7,8 ед. рН;
- температура окружающей среды 25-30 °С;
- удельная концентрация биологического препарата 10⁸ кл·см⁻³;
- продолжительность воздействия препарата 21-28 сут;
- кратность применения препарата 2-3 раза;
- уровень аэрируемости 15-20 мг·дм⁻³;
- количество вносимых биостимуляторов:
- суперфосфат гранулированный 5,0 г·дм⁻³;
- калий хлористый 2,5 г·дм⁻³.

Заключение

Таким образом, было изучено влияние различных физико-химических и технологических факторов на эффективность нейтрализации нитроцеллюлозы биологическим способом. Установлено, что основными лимитирующими факторами, определяющими эффективность биодеструкции нитроцеллюлозы, являются: концентрация водородных ионов, температура окружающей среды, удельная концентрация биологического препарата, продолжительность воздействия препарата и кратность его применения, уровень аэрируемости, количество вносимых биостимуляторов.

Полученные результаты экспериментальных исследований позволили обосновать количественные характеристики каждого из вышеприведенных параметров и предложить конкретные рекомендации по разработке на их основе Проекта и Технологического регламента обезвреживания и рекультивации прудков-накопителей промышленных отходов бывшего Режевского химического завода.

Литература

1. Забокрицкий, А.А. Обзор современных методов нейтрализации и разложения нитроцеллюлозы / А.А. Забокрицкий, Д.Ю. Савиных. М.: Деревообрабатывающая промышленность, 2018. – № 3. – С. 50-56.
2. Забокрицкий, А.А. Микроорганизмы – биодеструкторы нитроцеллюлозы и перспективы создания на их основе новых эффективных биологических препаратов экологического назначения / А.А. Забокрицкий, Д.Ю. Савиных. М.: Деревообрабатывающая промышленность, 2018. – № 3. – С. 67-71.
3. Заварзин, Г.А. Лекции по природоведческой микробиологии / Г.А. Заварзин. – М.: Наука, 2003. – 348 с.
4. Звягинцев, Д.Г. Почва и микроорганизмы / Д.Г. Звягинцев. – М.: Изд-во МГУ, 1987. – 256 с. 172.
5. Кузнецов, А.Е. Прикладная экобиотехнология / А.Е.Кузнецов. – 2-е изд. – М.: Бином, 2012. – 629 с.
6. Методы почвенной микробиологии и биохимии: учеб. пособие / Под ред. Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 304с.
7. Пат. Российская Федерация 2668811. Применение экобиопрепарата «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. опубл. 02.10.18.– 20 с.
8. Пат. Российская Федерация 2428471, МПК C12N 1/26, B09C 1/10, C02F 3/34, C12R 1/39, C12R 1/01. Экобиопрепарат «Центрум-MMS» для очистки от нефти и нефтепродуктов / Забокрицкий А.Н., Минягин М.С., Забокрицкий Н.А., Забокрицкий А.А.; заявитель и патентообладатель Забокрицкий А.Н. – № 2010118670/10; заявл. 11.05.10; опубл. 10.09.11. – 11 с.
9. Перт, С.Дж. Основы культивирования микроорганизмов и клеток: пер. с англ. / Под ред. Н.Л. Работновой. – М.: Мир, 1978. – 331 с.
- 10.Поруцкий, Г.В. Биохимическая очистка сточных вод органических производств / Г.В. Поруцкий. – М.: Химия, 1975. – 256 с.
11. Экологическая роль микробных метаболитов: сб. статей / Под ред. Д.Г. Звягинцева. – М.: Изд-во МГУ, 1986. – 240 с.

УДК 662.765.1

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТИ И ВРЕМЕНИ ВЫГОРАНИЯ ЧАСТИЦ ГАЗИФИЦИРУЕМОГО ДРЕВЕСНОГО ТВЕРДОГО ТОПЛИВА ПО ЕГО ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Е.М. Кашин, В.Н. Диденко

В статье излагается разработанный авторами метод определения скорости и времени выгорания углерода в слое твердого топлива при его газификации в зависимости от размеров кусков.

Ключевые слова: скорость выгорания углерода, время выгорания частицы топлива, поверхность кусков топлива.

The article describes the determination method of carbon burnout speed by particle size and the determination method of carbon burnout time by particle size. Carbon burning is carried out in a layer of solid fuel.

Keywords: speed of carbon burnout, burnout time of fuel particle, surface of fuel particle.

Введение

Одним из перспективных направлений современной альтернативной энергетики является использование древесных и твердых сельскохозяйственных отходов в качестве исходного сырья для выработки генераторного газа. Состав получаемого генераторного газа зависит от схемы газификации и вида применяемого топлива. Вид топлива определяет содержание в нем углерода, водорода и кислорода, которые находятся для различных топлив в разных соотношениях между собой и, соответственно, по-разному формируют химический состав производимого газа [1, 2].

При термическом воздействии на топливо в нем протекают два вида физико-химических процессов [3]:

1) процессы, протекающие внутри зерна топлива, в результате которых происходит выделение газообразных первичных продуктов

2) процессы, протекающие в межкусковом пространстве с первичными продуктами, в результате которых образуются вторичные продукты. К ним относятся как гомогенные реакции между компонентами газа, так гетерогенные, протекающие в плоскости соприкосновения двух фаз - твердой и газообразной [4, 5].

Вторичные процессы обусловлены неустойчивым характером первичных продуктов в момент образования и активностью поверхности твердой фазы [3]. Интенсивность превращения первичных продуктов во вторичные в межкусковом пространстве определяется в значительной степени высотой слоя и размером частиц топлива. Поэтому гранулометрический состав топлива оказывает

большое влияние на процесс газификации. По мере уменьшения исходного размера куска топлива при сохранении высоты слоя растет его суммарная реакционная поверхность (обратно пропорциональна размеру куска), чем она больше, тем интенсивнее и быстрее протекают физические процессы теплообмена и диффузии, а вместе с ними и процесс газообразования [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10].

Гранулометрический состав топлив разнообразен, а вместе с ним различна и реакционная поверхность в слое, которая зависит в первую очередь от вида топлива, способа его подготовки к газификации и способа укладки [4, 5]. При увеличении высоты слоя топлива увеличивается время контакта газообразных продуктов с реакционной поверхностью кусков топлива и возрастает роль гетерогенных реакций [3].

Развитие реакционной поверхности топлива путем измельчения частиц топлива и увеличения слоя топлива имеет важнейшее значение в процессах интенсификации горения и газификации твердых топлив и приводит к интенсификации газогенераторного процесса. Измельченное топливо, с одной стороны повышает коэффициент полезного действия, но с другой стороны его использование ограничено ростом аэродинамического сопротивления слоя, вызывающем трудности равномерного подвода воздуха и забора газообразных продуктов газификации, а также большой унос мелких частиц вместе с газом, прогары в слое.

Вопрос влияния гранулометрического состава топлива на процесс горения и газификации изучен слабо и поэтому пользуется особым вниманием исследователей. Таким

образом разработка метода расчета скорости процессов горения и газификации твердого топлива в зависимости от его гранулометрического состава в настоящее время является актуальной задачей.

Методы и материалы

В данной работе использован подход В.В. Померанцева [11, 12], по которому скорость и время процесса газификации определяется по реакционной поверхности кусков твердого органического топлива при упрощающих допущениях:

1. Определяющим процессом выгорания твердого органического топлива в слое является выгорание (газификация) углерода топлива [11, 12]. Летучие вещества не оказывают влияния на процесс выгорания углерода, так как их горение осуществляется вне слоя.

2. Температура в зоне горения и газификации превышает температуру плавления золы большинства видов твердого органического топлива. Зола расплавляется и уносится с поверхности кусков в жидком каплеобразном виде, практически не препятствуя горению [11, 12].

3. Горение в слое твердого органического топлива протекает в диффузионной области [11, 12].

4. Процесс газификации топлива проходит в двух основных зонах - окислительной и восстановительной.

5. Топливо имеет полифракционный состав, т.е. состоит из частиц различного начального размера, который меняется в пределах от δ_{01} (начальный размер наиболее крупной частицы) до нуля.

6. Неправильная геометрическая форма кусков топлива заменяется сферической.

7. Диаметр частиц топлива в восстановительной зоне принимается равным диаметру частиц в окислительной зоне в виду малости толщины зон.

Результаты

Первоочередной задачей для определения скорости и времени процессов горения и газификации в зависимости от гранулометрического состава является вычисление площади поверхности кусков топлива. Площадь поверхности частиц в элементе слоя dh [11, 12]:

$$dF = \frac{6(1-m_0)I_1}{x\delta_{01}} dh \quad (1)$$

$$I_1 = -n\delta_{01} \left[\frac{x^2}{2} + x + \ln(1-x) \right] \quad (2)$$

где m_0 – начальная порозность слоя топлива;

$x = \frac{\delta_1}{\delta_{01}}$ – относительный текущий размер

частицы наиболее крупной фракции;

δ_{01} – начальный размер частицы в слое;

δ_1 – размер выгоревшей частицы (текущий размер);

h – высота слоя;

$n\delta_{01} \rightarrow 1$ – равномерное распределение частиц по размеру; $n\delta_{01} > 1$ – неравномерное распределение частиц по размеру; $n\delta_{01} \rightarrow \infty$ – монофракционный состав; для данного расчета принимается численное значение равно $n\delta_{01} = 1,2$.

Интегрирование уравнения (1) в интервале от 0 до h при $I_1 \neq I_1(h)$ дает выражение:

$$F = \frac{6(1-m_0)I_1}{x\delta_{01}} h, \text{ м} \quad (3)$$

Мольная скорость выгорания углерода в процессе газификации определяется скоростью выгорания углерода в двух параллельных процессах – окисления и восстановления:

$$G_C = G_1 + G_2, \text{ моль/с} \quad (4)$$

G_C, G_1, G_2 – соответственно общая скорость выгорания, скорость выгорания в окислительной зоне, скорость выгорания в восстановительной зоне;

Выгорание углерода в окислительной зоне идет по основной реакции $C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ со скоростью, определяемой зависимостью [11, 12]:

$$dG_1 = -0,21\alpha_D P_T (2\alpha_{CЛ} - 1 + I) \frac{dF}{\alpha_{CЛ} R T_1} \quad (5)$$

$$I = n\delta_{01} \left\{ x + 1 - x \left[\frac{x^2}{2} + 2x + 3\ln(1-x) \right] \right\} \quad (6)$$

где α_D – коэффициент массоотдачи (диффузионного обмена), м/с ;

P_T – давление в топке, МПа ;

R – универсальная газовая постоянная,

$8,31 \frac{\text{кДж}}{\text{кмоль} \cdot \text{К}}$;

$\alpha_{CЛ}$ – коэффициент избытка воздуха в окислительной зоне;

T_1 – температура в окислительной зоне, К .

Интегрирование уравнения (5) в интервале от F до 0 при условии $I \neq I(F)$ дает выражение:

$$G_1 = 0,21 \alpha_D P_T (2 \alpha_{CЛ} - 1 + I) \frac{F}{\alpha_{CЛ} R T_1}, \frac{\text{моль}}{c} \quad (7)$$

Выгорание углерода в восстановительной зоне идет по основной реакции $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ со скоростью, определяемой зависимостью [11, 12]:

$$dG_2 = - \frac{\alpha_D P_{2\Delta} N}{R T_2 (1 - N)} dF \quad (8)$$

где $p_{2\Delta}$ – парциальное давление углекислоты CO_2 в пределах восстановительной зоны [11, 12]:

$$p_{2\Delta} = \frac{0,21 P_T (2 \alpha_{CЛ} - 1 + I)}{\alpha_{CЛ}} \quad (9)$$

$$N = \frac{K}{\alpha_D} \quad (10)$$

N, K – диффузионно-химический критерий подобия и константа скорости реакции $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$;

T_2 – температура в восстановительной зоне, K .

Интегрирование уравнения (8) в интервале от F до 0 при условии $I \neq I(F)$ дает выражение:

$$G_2 = \frac{\alpha_D P_{2\Delta} N}{R T_2 (1 - N)} F, \frac{\text{моль}}{c} \quad (11)$$

Коэффициент массоотдачи α_D (диффузионного обмена) выражается через диффузионный критерий Нуссельта [11, 12, 13, 14, 15]:

$$\alpha_D = \frac{Nu_D D_1}{d} \quad (12)$$

где d – определяющий размер тела (частицы), m

D_1 – коэффициент диффузии газовой смеси, окружающей тело, при давлении P и температуре T , m^2/c .

Формула Сезерленда в модификации Н.Д. Косова [11, 12]:

$$D_1 = D_{01} \frac{P_0}{P} \left[\frac{(C_1 + T_0)(C_2 + T_0) \dots (C_n + T_0)}{(C_1 + T)(C_2 + T) \dots (C_n + T)} \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (13)$$

где $C_1, C_2, \dots, C_n$ – коэффициенты Сезерленда для составляющих смеси, K [11, 12].

D_{01} – коэффициент диффузии газовой смеси, окружающей тело, при давлении $P_0 = 10^5 \text{ Па}$ и температуре $T_0 = 273 \text{ К}$, m^2/c .

$$D_{01} = \frac{1 - x_1}{\frac{x_2}{D_{012}} + \frac{x_3}{D_{013}} + \frac{x_4}{D_{014}} + \dots + \frac{x_n}{D_{01n}}}, \frac{m^2}{c} \quad (14)$$

$x_1, x_2, \dots, x_n$ – молярные доли компонентов в смеси, в долях единицы.

$D_{012}, D_{013}, D_{014}, \dots, D_{01n}$ – коэффициенты диффузии компонента 1 в смеси с компонентом 2, в смеси с компонентом 3, в смеси с компонентом n при давлении P_0 и температуре T_0 (коэффициенты взаимной диффузии), m^2/c [11, 12].

На основании работ [11, 12, 16, 17, 18] принято:

$$Nu_D = Nu = 0,106 Re, Re < 200 \quad (15)$$

$$Nu_D = Nu = 0,61 Re^{0,67}, Re > 200 \quad (16)$$

где Re – число Рейнольдса;

$$Re = \frac{\omega_{CM} d}{\nu_{CM}} \quad (17)$$

ω – скорость движения газовой смеси, отнесенная к полному сечению слоя, m/c (для газогенераторов с ручным золоудалением $\omega = 1 \text{ м/с}$ [17])

ν_{CM} – коэффициент кинематической вязкости смеси газов, при давлении P и температуре T , m^2/c

Коэффициент кинематической вязкости газовой многокомпонентой смеси [19]:

$$\frac{1}{\nu_{CM}} = \frac{x_1}{\nu_1} + \frac{x_2}{\nu_2} + \frac{x_3}{\nu_3} + \dots + \frac{x_n}{\nu_n} \quad (18)$$

$\nu_1, \nu_2, \nu_3, \dots, \nu_n$ – коэффициенты кинематической вязкости компонентов в газовой смеси при давлении P и температуре T , m^2/c .

По формуле Сезерленда [11, 12] коэффициент кинематической вязкости i -го газа при заданном давлении P и температуре T :

$$\nu_i = \nu_{0i} \frac{P_0}{P} \frac{C_i + T_0}{C_i + T} \left(\frac{T}{T_0} \right)^{\frac{5}{2}} \quad (19)$$

где ν_{oi} - коэффициенты кинематической вязкости компонентов в газовой смеси при давлении P_0 и температуре T_0 , $\text{м}^2/\text{с}$ [20].

На рисунках 1 и 2 представлены результаты расчетов скорости выгорания углерода при газификации слоя топлива постоянной высоты в зависимости от размера его частиц.

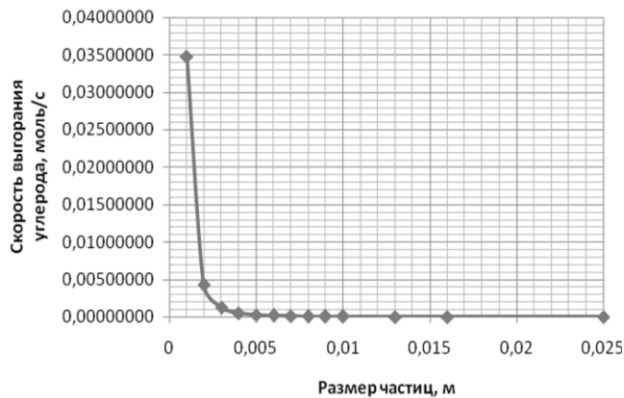


Рис. 1. Скорость выгорания углерода при газификации слоя топлива постоянной высоты в зависимости от размера его частиц (мелкие частицы). Топливо: Ель; влажность $W = 25,5\%$; температура в окислительной зоне - 1500 K ; температура в восстановительной зоне - 1275 K ; $m_0 = 0,4$; $n\delta_{01} = 1,2$; $\omega = 0,6\text{ м/с}$; $x = 0,0014$; $h = 0,4\text{ м}$

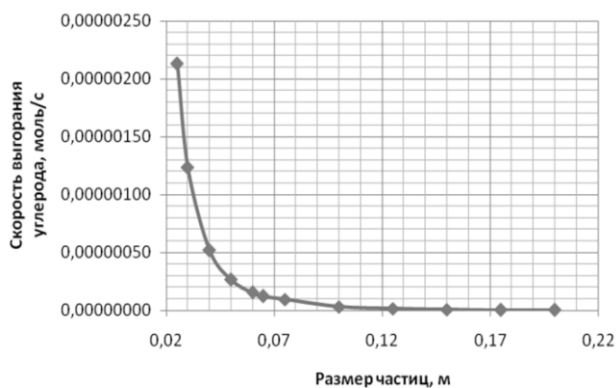


Рис. 2. Скорость выгорания углерода при газификации слоя топлива постоянной высоты в зависимости от размера его частиц (крупные частицы). Топливо: Ель; влажность $W = 25,5\%$; температура в окислительной зоне - 1500 K ; температура в восстановительной зоне - 1275 K ; $m_0 = 0,4$; $n\delta_{01} = 1,2$; $\omega = 0,6\text{ м/с}$; $x = 0,0014$; $h = 0,4\text{ м}$

На рис.3 представлены результаты расчетов скорости выгорания углерода при газификации топлива с постоянным размером частиц в зависимости от высоты слоя.

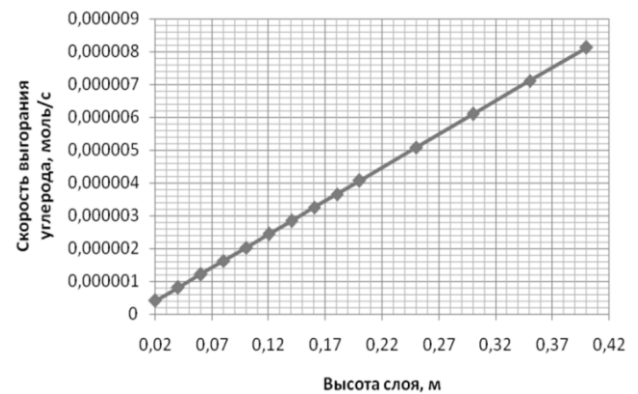


Рис. 3. Скорость выгорания углерода при газификации слоя топлива с частицами постоянного размера в зависимости от высоты слоя. Топливо: Ель; влажность $W = 25,5\%$; температура в окислительной зоне - 1500 K ; температура в восстановительной зоне - 1275 K ; $m_0 = 0,4$; $n\delta_{01} = 1,2$; $\omega = 0,6\text{ м/с}$; $x = 0,0014$; $\delta_0 = 0,016\text{ м}$

В ряде справочных изданий [7, 8, 21] для оценки скорости выгорания углерода при газификации топлива в зависимости только от размера частиц твердого топлива (без учета высоты слоя частиц и соответственно поверхности слоя всех частиц) применяется удельная поверхностная скорость выгорания углерода, отнесенная к единице поверхности частиц топлива (удельная скорость выгорания):

$$G_C^I = G_1^I + G_2^I, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (20)$$

где

$$G_1^I = \frac{G_1}{F} = \frac{0,21\alpha_D P_T (2\alpha_{\text{СЛП}} - 1 + I)}{\alpha_{\text{СЛП}} R T_1}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (21)$$

$$G_2^I = \frac{G_2}{F} = \frac{\alpha_D P_{2\Delta} N}{R T_2 (1 - N)}, \frac{\text{моль}}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} \quad (22)$$

Результаты расчетов удельной скорости выгорания углерода при газификации слоя топлива в зависимости от размера частиц представлены на рис. 4. Следует отметить, что излом кривой линии в диапазоне $\delta_1 = 0,06 \div 0,07\text{ м}$ объясняется сменой критериального уравнения числа Нуссельта Nu при превышении числом Рейнольдса Re значения 200.

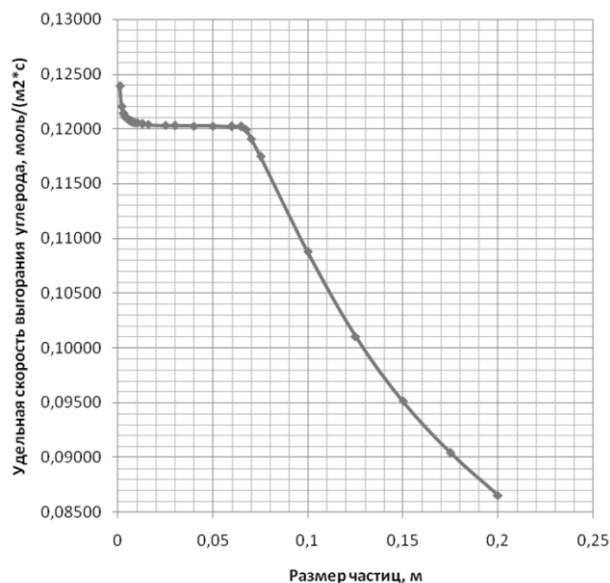


Рис. 4. Удельная скорость выгорания углерода при газификации слоя топлива в зависимости от размера частиц. Топливо: Ель; влажность $W = 25,5\%$; температура в окислительной зоне и восстановительной зоне - 1223 K ; $m_0 = 0,4$; $n\delta_{01} = 1,2$; $\omega = 0,6\text{ м/с}$; $x = 0,0014$; $h = 0,4\text{ м}$

Время выгорания частицы топлива, содержащей углерод, определяется через скорость выгорания углерода:

$$t = \frac{C_q}{G_C}, \text{ с} \quad (23)$$

$$C_q = \frac{m_C^P}{\mu_C}, \text{ кг} \quad (24)$$

$$m_C^P = \frac{m_q C^P}{100}, \text{ кг} \quad (25)$$

$$m_q = \rho \frac{\pi d^3}{6}, \text{ кг} \quad (26)$$

где C_q – количество молей углерода в одной частице; μ_C – молекулярная масса углерода, кг/кмоль ; m_C^P – масса углерода, содержащегося в частице топлива диаметром d ; C^P – процентное содержание углерода в рабочей массе топлива; m_q – масса одной частицы топлива диаметром d ; ρ – плотность частицы, кг/м^3 .

Результаты расчетов времени выгорания частиц разного диаметра представлены на рис.5

На основании расчетных данных на рис.5 представлены результаты расчетного определения времени выгорания частиц древесного твердого топлива в зависимости от

их размера. На рис.6 представлены результаты расчетов времени выгорания частиц угля в сравнении с опытными данными Хитрина и Кричигиной (Начальный диаметр частиц угля $\delta_0 = 1,6\text{ см}$, температуре 1223 K и скорости движения потока газа $\omega = 0,6\text{ м/с}$) [22]. Получено хорошее качественное и удовлетворительное согласование расчетных и опытных значений времени выгорания частиц топлива.

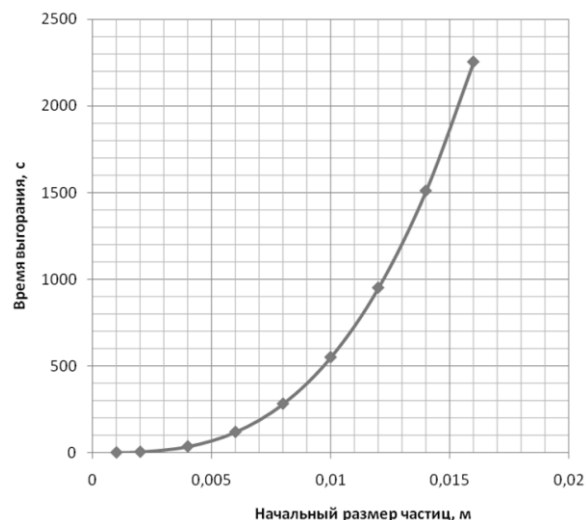


Рис. 5. Время выгорания частиц древесного твердого топлива в зависимости от их размера. Топливо: Ель; влажность $W = 25,5\%$; температура в окислительной зоне и восстановительной зоне - 1223 K ; $m_0 = 0,4$; $n\delta_{01} = 1,2$; $\omega = 0,6\text{ м/с}$; $x = 0,0014$; $h = 25\text{ д}$

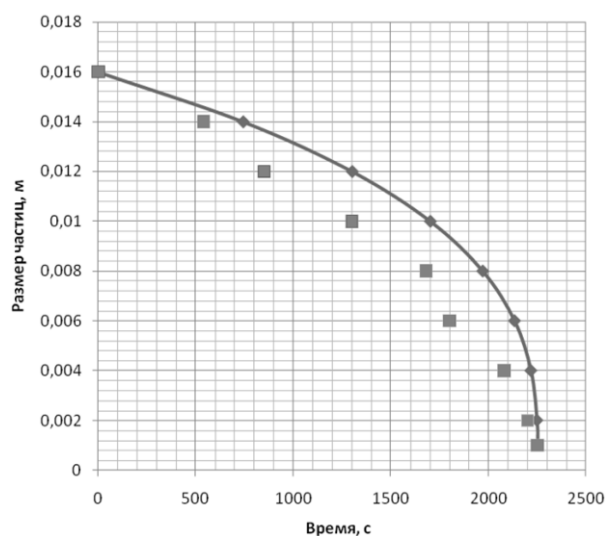


Рис. 6. Изменение по времени размера частицы угля с начальным размером $0,016\text{ м}$ в процессе выгорания (точки - опытные данные [22], кривая - расчетные значения)

Заключение

Таким образом выбор размера кусков топлива должен определяется физическими свойствами топлива, конструкцией генератора,

а именно высотой активной зоны, диаметром топливника, а также способом и скоростью подвода воздуха.

Разработан метод определения скорости и времени выгорания частиц газифицируемого древесного твердого топлива по его гранулометрическому составу. В основе метода положен подход В.В.Померанцева, по которому скорость и время выгорания кусков топлива определяется по площади поверхности частиц топлива полифракционного слоя топлива. Полагается, что процесс газификации твердого топлива происходит в зонах окисления и восстановления.

Сравнение результатов расчетов по разработанному методу с имеющимися опытными данными по слоевому сжиганию угля показывают их хорошее качественное и вполне удовлетворительное согласование.

Получено, что скорость выгорания частиц в слое топлива постоянной высоты существенно зависит от их размера и прогрессивно возрастает по мере уменьшения их размера. Скорость выгорания углерода при газификации слоя топлива с частицами постоянного размера почти линейно возрастает с увеличением высоты слоя. Время выгорания частиц топлива в слое постоянной толщины прогрессивно возрастает при увеличении размера частиц топлива.

Полученные результаты имеют важное практическое значение, поскольку необходимы при проектировании и эксплуатации газогенераторов различных схем газификации.

Литература

1. Кашин Е.М., Диденко В.Н. Балансово-концентрационный метод определения состава и выхода древесного генераторного газа. Балансовая часть // Деревообрабатывающая промышленность. 2018. №1. – 91 с.
2. Кашин Е.М., Диденко В.Н. Балансово-концентрационный метод определения состава и выхода древесного генераторного газа. Концентрационная часть // Деревообрабатывающая промышленность. 2018. №2. – 74 с.
3. Федосеев С.Д., Чернышев А.Б. Полукоксование и газификация твердого топлива. М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной горно-топливной литературы, 1960. – 327 с.
4. Коллеров Л.К. Газомоторные установки. М., Л.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1951. – 240 с.
5. Коллеров Л.К. Газификационные характеристики растительных отходов под редакцией В.В. Никифорова. М., Л.: Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, 1950. – 67 с.
6. Канторов М.В., Газогенераторы и газогенераторные станции в металлургической промышленности. Свердловск: Государственное научно-техническое издательство литературы по черной и цветной металлургии. Свердловское отделение, 1958. – 486 с.
7. Канторович Б.В., Введение в теорию горения и газификации твердого топлива. М.: Государственное издательство литературы по черной и цветной металлургии, 1960. – 355 с.
8. Канторович Б.В., Основы теории горения и газификации твердого топлива. – М.: Издательство академии наук СССР, 1958. – 600 с.
9. Кутев И.Г. Судовые газогенераторные установки. Л.: Издательство «Водный транспорт», 1939. – 256 с.
10. Лямин В.А. Газификация древесины. М.: Лесная Промышленность, 1967. – 263 с.
11. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б. Основы практической теории горения: Учебное пособие О-75 для вузов. Под ред. В.В. Померанцева, 2 изд. Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1986. – 312 с.
12. Померанцев В.В., Арефьев К.М., Ахмедов Д.Б. Основы практической теории горения. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. Под ред. В.В. Померанцева. Л.: ЭНЕРГИЯ, 1973. – 264 с.
13. Померанцев В.В. Сборник задач по теории горения. Под редакцией В.В. Померанцева. Л.: Энергоатомиздат. Ленинградское отделение, 1983. – 152 с.
14. Лавров Н.В. Физико-химические основы горения и газификации топлива. М.: Государственное научно-техническое издательство по черной и цветной металлургии, 1957. – 289 с.
15. Кумсков В.Т., Покалюк А.И. Топливо и процессы горения. М.: Всесоюзное издательско-полиграфическое объединение министерства путей сообщения, 1963. – 192 с.
16. Тимофеев В.Н. Теплообмен в слое // Известия ВТИ, 1949, №2, с.14-18.
17. Гинзбург Д.Б. Газификация низкосортного топлива. М.: Государственное

издательство литературы по строительным материалам, 1950. – 173 с.

18. Горбис З.Р., Календерьян В.А. Теплообменники с проточно-дисперсными теплоносителями. М.: Энергия, 1975. – 296 с.

19. Голубев И.Ф. Вязкость газов и газовых смесей (справочное руководство). М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1959. – 173 с.

20. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М.: Издательство «Наука», 1972. – 720 с.

21. Хзмалян Д.М., Каган Я. А. Теория горения и топочные устройства. Под редакцией д.т.н. Д.М.Хзмаляна. М.: «Энергия», 1976. – 487 с.

22. Предводителей А.С., Хитрин Л.Н., Цуханова О.А. Горение углерода. Опыт построения физико-химических основ процесса. М., Л.: Издательство академии наук СССР, 1949. – 409 с.

© **Кашин Е.М.** – аспирант, ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический Университет им. М.Т. Калашникова», e-mail: KawuH@yandex.ru; **Диденко В.Н.** – д-р техн. наук, профессор, ФГБОУ ВО «Ижевский государственный технический Университет им. М.Т. Калашникова», e-mail: tguug@istu.ru

Уважаемые авторы журнала!!!

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

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

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

Рабочие языки журнала — русский и английский.

Макет журнала **двухколоночный**.

Параметры страницы:

- верх — 3 см;
- низ — 2,5 см;
- левое поле — 1,8 см;
- правое поле — 1,8 см;
- расстояние между колонками — 1,25 см.

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

Размер рисунков:

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

Название рисунков: шрифт «Arial» кеглем 8 полужирный, выравнивание по ширине (**Рис. 1. Название рисунка**)

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

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

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



КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

КАФЕДРА

«АРХИТЕКТУРА И ДИЗАЙН ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДРЕВЕСИНЫ»

Кафедра «Архитектура и дизайн изделий из древесины» создана в 2008 г., ведет прием и обучение по трем направлениям:

35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств



Помимо изучения основ лесоинженерного дела студенты проходят основные принципы деревянного строительства, озеленения и ландшафтного проектирования, что позволяет выпускникам найти работу и в смежных областях индустрии, поскольку в своей работе они смогут сочетать приемы дизайна ландшафта и садово-парковой архитектуры с современными тенденциями деревянного домостроения.

29.03.04 Технология художественной обработки материалов



В рамках данного направления подготовки выпускники кафедры наряду с техническим образованием получают и художественное: студенты осваивают навыки обработки древесины, металла, пластика, стекла и т.д.; на практических занятиях совершенствуют свои способности в рисовании и живописи; обучаются современным средствам компьютерной графики и технического дизайна. Выпускники могут работать в области не только дизайна среды, но и других специализаций дизайна.

08.03.01 Строительство



Основой профиля «Производство и применение строительных материалов, изделий и конструкций» является комплекс дисциплин, обеспечивающих подготовку студентов в области производства строительных материалов. Наши выпускники получают квалификацию бакалавр-инженер, которая позволяет работать на предприятиях и фирмах по производству строительных материалов, в научно-исследовательских и проектных организациях, в исследовательских центрах, лабораториях строительного профиля.

Подготовка ведется опытными специалистами высокой квалификации – докторами и кандидатами наук, имеющими опыт производственной деятельности. Лаборатории кафедры оснащены современным оборудованием. Студенты всех курсов привлекаются к научной и изобретательской деятельности, что обеспечивает поступление выпускников кафедры в аспирантуру и гарантирует успешную защиту кандидатской диссертации.

Заведующий кафедрой: профессор, д.т.н. Сафин Р.Р.

Адрес: 420015, Казань, ул. Карла Маркса, д.68, Корпус "А"

Тел. +7 (843) 231-89-42, преподавательская (А-015), archiwood@kstu.ru.

Режим работы: Пн. – Пт. с 8:00 до 17:00

