

Дерево

ISSN 0011-9008

3/2017

обрабатывающая
промышленность

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ





Навесы



Терила

Кованые решетки



Люкс Металл

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

Лестницы



Качели



Ворота



г. Казань, ул. А. Кутуя, д. 163 А

сайт: www.rt-kovka.ru

e-mail: luxmetall@yandex.ru

тел.: (843)240-90-23

8-966-240-90-23

Металлические двери



Заборы



Входные группы



Дерево

ISSN 0011-9008

обработка промышленность

3/2017

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ, ЭКОНОМИЧЕСКИЙ И ПРОИЗВОДСТВЕННЫЙ ЖУРНАЛ

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 ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»



Зам. главного редактора – **Разумов Евгений Юрьевич**, д.т.н., профессор. ФГБОУ ВПО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Сафин Рушан Гареевич, д.т.н., профессор. ФГБОУ ВПО «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 ВПО «Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова»

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

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

Рыкунин Станислав Николаевич, д.т.н., профессор. ФГБОУ ВПО «Поволжский государственный технологический университет»

Семенов Юрий Павлович, д.т.н., профессор. ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет леса»

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

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

Черных Михаил Михайлович, д.т.н., профессор, академик (действительный член) Академии технической эстетики и дизайна. Декан факультета «Реклама и дизайн» ФГБОУ ВПО «Ижевский государственный технический университет им. Калашникова»



Štefan Barčík, Prof. ing., Ph.D. – Заместитель главного редактора, ответственный за международную ред. коллегию.
Vice-dean for Science, Research and Ph.D study
Department of Machinery Control and Automation
Faculty of Environmental and Manufacturing
Technology Technical University in Zvolen, Slovak Republic

Etele Csanady, Prof., Dr.
University of West Hungary

Nencho Deliiski, Prof., DSc.
University of Forestry, Bulgaria

Ladislav Dzurenda, Dr. prof.
Technical University, Slovakia

Vlado Goglia, Sc.D., Dr.h.c., prof.
Department of Process Techniques Faculty of Forestry, University of Zagreb, Croatia

Ruzica Beljo Lucic, Prof.
Faculty of Forestry, University of Zagreb, Croatia

Alfred Teischinger, Prof., Dr.
University of Natural Resources and Life Sciences (BOKU), Austria

Директор журнала
Хасанин Руслан Ромелевич
тел.: 8-927-404-31-85
e-mail: journal_woodworking@mail.ru

Директор по рекламе
Жданов Сергей Николаевич
моб. тел.: 8-987-717-89-98
e-mail: 458424@mail.ru

«Деревообрабатывающая
промышленность», 2017

Свидетельство о регистрации
СМИ в Роскомпечати № 014990

Сдано в набор 23.10.2017.
Подписано в печать 26.10.2017.

Формат бумаги 60x88/8
Усл. печ. л. 8
Тираж 720 экз. Заказ № 5070
Цена свободная
Адрес редакции:
117303, Москва, ул. Малая
Юшуньская, д. 1, корп. 1,
Тел.: 8 904 763 52 89

www.dop1952.ru
e-mail:
journal_woodworking@mail.ru

Подписка:
journal_woodworking@mail.ru

Отпечатано в
ООО «Вертола»

СОДЕРЖАНИЕ

ОБРАЗОВАНИЕ

Петрозаводский государственный университет

3

НАУЧНЫЕ ПУБЛИКАЦИИ

Физико-механические процессы в деревообработке

Разумов Е.Ю., Сафин Р.Р., Шамсутдинова А.И.

Современные российские исследования и разработки в области термомодифицирования пиломатериалов 5

Хасанишина Р.Т., Мухаметзянов Ш.Р., Даутов Р.Р.

Разработка системы улова дымовых газов в процессе термомодифицирования древесины 12

Губернаторов В.В., Сугралиев А.К., Хайрутдинова А.Р., Сайфутдинов Д.М.

Исследование процесса биологического разрушения термодревесины, модифицированной в глицерине 15

Ugrymov S.A., Razumov E.Y.

Theoretical bases of formation glue connections on the base of furan oligomers 19

Тимербаева А.Л., Илалова Г.Ф., Мухтарова А.Р., Сафин Р.Р.

Повышение эксплуатационных и эстетических характеристик изделий из древесно-полимерных композитов 26

Зиатдинов Р.Р., Тимербаева А.Л., Сафин Р.Р.

Влияние технических параметров тарельчатого реактора на производительность термической обработки измельченной древесины 31

Саттарова З.Г., Валеев К.В., Хайрутдинова А.Р., Сайфутдинов Д.М.

Комплексная переработка отходов древесины лиственницы 36

Химическая технология древесины

Просвириков Д.Б., Ахметшин И.Р., Закиров С.Р., Гильфанов К.Х., Хузеев М.В., Герасимов М.К.

Исследование процесса получения микрокристаллической целлюлозы из активированного лигноцеллюлозного материала 41

Губернаторов В.В., Шамсиев Р.Р., Шарычев О.С.

Термообработка древесной муки в условиях плотного слоя 47

Галяветдинов Н.Р., Илалова Г.Ф., Мухтарова А.Р.

Полилактид как перспективный биоразлагаемый полимер для древесно-полимерных композитов 51

Образование

ПЕТРОЗАВОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ



Университет основан в 1940 г. как Карело-Финский государственный университет на основе Карельского государственного педагогического института.

Период Великой Отечественной войны занимает особое место в жизни университета. Уже в первые дни войны студенты, преподаватели, рабочие и служащие университета единодушно заявляли о своей готовности отдать все силы для победы над врагом. В 1941-1944 гг. находился в эвакуации в Сыктывкаре. Преподаватели и студенты университета боролись с врагом не только с оружием в руках. Сотни студентов строили летом и осенью 1941 г. оборонительные сооружения под Пряжей и

Петрозаводском. Учебная и научная работа в университете сочеталась с насыщенной общественно-политической деятельностью его сотрудников. Это была непосредственная материальная помощь фронту в виде пожертвований и денежных взносов. Кроме того, преподаватели и студенты участвовали в погрузке и выгрузке дров, в сплаве и выкатке древесины, в уборке урожая, работали на промышленных предприятиях, шефствовали над госпиталями, оказывали помощь семьям фронтовиков, являлись донорами. Ощущалась острая нехватка самого необходимого: оборудования, учебников и научной литературы, бумаги. Студенты стойко переносили бытовые лишения, недоедание. В условиях войны срок обучения был сокращен на год, продолжительность учебных занятий доведена до 7 - 8 часов в день. Вводился ряд новых дисциплин в соответствии с требованиями войны. Отменялись зимние каникулы и вступительные экзамены.

Тяжелое время Великой Отечественной войны университет пережил достойно, не прекратил свою деятельность, а наоборот — направил все силы для достижения победы. Его студенты, преподаватели и сотрудники сражались и трудились и на передовой и в тылу. К сожалению, не все из них смогли дожить до счастливого дня Победы. Но, несмотря ни на что, в период с 1942 по 1945 годы университет смогли окончить 65 выпускников из них один географ, три геолога, шесть математиков, биологов — 21, историков и филологов — 34.

В 1956 г. приобрёл современное название. В прошлом носил имя Отто Куусинена.

В числе его выпускников — академики, министры, деятели науки и культуры с мировой известностью, руководители предприятий и работники разных отраслей промышленности Северо-Западного и Северного экономических районов России.

Студенты ПетрГУ ведут активную научно-исследовательскую работу и ежегодно представляют Республику Карелия на конференциях, выставках, олимпиадах, чемпионатах. Университет уделяет большое внимание культурно-эстетическому воспитанию молодежи. С целью развития у студентов культурного кругозора, формирования творческого отношения к любому виду профессиональной деятельности и приобщения к общечеловеческим ценностям теоретические занятия дополняются практическим участием студентов в работе творческих коллективов.

ПетрГУ стабильно входит в число 20-25 лучших классических университетов страны, занимает 2 место по критерию «Интернационализация» и 3-е место, среди вузов по содействию трудоустройству студентов и выпускников, а также входит в 100 лучших университетов в «зеленом» рейтинге вузов мира.

Институт лесных, горных и строительных наук

В институте лесных, горных и строительных наук Петрозаводского государственного университета готовят высококвалифицированных специалистов для важных отраслей народного хозяйства — предприятий лесного и строительного комплекса, машиностроения, автомобильного транспорта, автомобильных дорог, горных инженеров, геологов и геофизиков.

В состав института лесных, горных и строительных наук входят следующие кафедры: транспортных и технологических машин и оборудования; технологии и организации лесного комплекса; лесного хозяйства и ландшафтной архитектуры; промышленного транспорта; архитектуры, строительных конструкций и геотехники; организации строительного производства; общетехнических дисциплин.

Кафедра технологии и организации лесного комплекса

На кафедре ведется подготовка кадров по направлениям прикладного и академического бакалавриата:

- 35.03.01 Лесное дело (профиль «Лесное хозяйство»);
- 35.03.02 Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств (профиль «Лесоинженерное дело»);
- 35.03.10 Ландшафтная архитектура (профиль «Садово-парковое и ландшафтное строительство»).

Обучение нацелено на то, чтобы выпускники были способны выполнять производственную, технологическую, организационно–управленческую и проектно–конструкторскую деятельность. По названным направлениям кафедра технологии и организации лесного комплекса работает в тесном взаимодействии с кафедрами транспортных и технологических машин и оборудования, технологии и организации строительства, лесохозяйственными предприятиями, целлюлозно-бумажными и деревообрабатывающими производствами, отделом охраны окружающей среды и эколого-просветительской деятельности при администрации г. Петрозаводска, ботаническими садами России и др.

В Институте леса Карельского научного центра РАН создан филиал кафедры с целью сближения учебного и научного процесса, расширения круга дисциплин и совершенствования подготовки кадров в интересах развития лесохозяйственного производства. В Карельском региональном институте управления, экономики и права ПетрГУ (КРИУЭП) открыто заочное отделение по подготовке высококвалифицированных кадров по направлениям бакалавриата 35.03.01 Лесное дело и 35.03.10 Ландшафтная архитектура.

В рамках действующей аспирантуры по направлению 35.06.02 Лесное хозяйство. Лесные культуры, селекция и семеноводство (06.03.01) кафедра готовит кадры высшей квалификации.

Кафедра готовит студентов к реальной жизни, а полученные знания позволяют успешно найти себе работу не только в лесной отрасли. Выпускники кафедры успешно работают в лесной, целлюлозно–бумажной и деревообрабатывающей промышленности, на машиностроительных предприятиях, в проектных и научно–исследовательских учреждениях, менеджерами технического профиля на различных предприятиях и организациях. Многие выпускники – успешные руководители лесохозяйственных, лесозаготовительных, транспортных и коммерческих структур, работают на государственной службе.

Студенты принимают активное участие в конференциях и форумах, где выступают с докладами по актуальным для лесной отрасли темам: лесное хозяйство, оптимизация процессов лесозаготовок, машиностроение, экология, озеленение, ландшафтное проектирование.

Важной особенностью работы специалистов кафедры является подготовка специальной литературы в сфере лесной терминологии, организации лесопромышленных производств, техники и технологии, лесного машиностроения, экономики, истории лесного комплекса, математического моделирования и оптимизации, комплексного использования лесных ресурсов, лесного хозяйства, ландшафтной архитектуры и др.

Лучшие студенты и аспиранты кафедры имеют возможность отечественных и зарубежных стажировок, участия в международных конференциях, поступления в аспирантуру ПетрГУ, прохождения в процессе обучения практик на лучших карельских предприятиях.

Физико-механические процессы в деревообработке

УДК 721.05

СОВРЕМЕННЫЕ РОССИЙСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ И РАЗРАБОТКИ В ОБЛАСТИ ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАНИЯ ПИЛОМАТЕРИАЛОВ

Е.Ю. Разумов, Р.Р. Сафин, А.И. Шамсутдинова

В статье представлен обзор разработок казанской научной школы в области термомодифицирования массивной древесины. Представлены результаты опытно-промышленной апробации разработанных технологий термической обработки пиломатериалов: в среде водяного пара, топочных газов, а также вакуумно-кондуктивным методом.

Ключевые слова: термомодифицирование, пиломатериал, древесина.

The article presents an overview of developments of the Kazan scientific school in the field of thermal modification of massive wood. The results of pilot-industrial approbation of the developed technologies for the thermal processing of sawn timber are presented: in the environment of water vapor, flue gases, and also by vacuum-conductive method.

Key words: thermomodification, lumber, timber.

Введение

В России, располагающей почти четвертью мировых запасов древесины, лесная отрасль занимает неоправданно скромное место в экономике страны. Огромный лесосырьевой потенциал используется неэффективно. Закрепить свое положение на рынке, а также постоянно расширять его долю деревообрабатывающему предприятию позволит высокое качество продукции, ее низкая себестоимость, эффективная маркетинговая и финансовая деятельность.

Необходимо развитие таких производств, которые бы не требовали больших вложений, просто и быстро создавались, быстро окупались, создавали бы конкурентоспособный товар и имели бы устойчивый рынок сбыта. В этой связи перспективным направлением инновационного развития деревообрабатывающего предприятия может стать производство термомодифицированной древесины, к которой в последние годы обращен взгляд многих исследователей и производителей, что объясняется ее уникальными свойствами. При этом основным сдерживающим фактором в развитии данного направления деревообработки является высокая себестоимость процесса. В связи с чем основные исследования в данной области зарубежных ученых направлены на снижение энергетических затрат и повышение качества термомодифицированной древесины.

Не меньший интерес к данной проблеме проявляют и российские исследователи. Так, в Казанском национальном исследовательском технологическом университете за последние 10 лет были проведены полномасштабные исследования физических, механических свойств и химических изменений, происходящих в древесине в процессе её термической обработки.

Технологии и оборудование

Результатом исследований, проведенных в КНИТУ, стали разработанные технологии и оборудование термомодифицирования в среде топочных газов и вакуумно-кондуктивным методом, а также усовершенствование технологий термического модифицирования древесины в жидкостях и в среде водяного пара.

На основе результатов экспериментальных исследований и математического моделирования процесса контактного метода термомодифицирования древесины была разработана пилотная пресс-вакуумная установка (рис. 1) объемом загрузки 2 м³. Новизна используемого способа термообработки пиломатериалов в данной пилотной установке подтверждена патентом РФ № 2425305 «Способ сушки и термической обработки древесины».

Оригинальной частью технологии обработки древесины в данной установке

является подвод тепловой энергии, осуществляемый контактным способом от перфорированных металлических пластин, а загружаемая древесина может иметь высокую начальную влажность, после загрузки которой в вакуумную камеру начинается стадия сушки, состоящая из чередующихся стадий нагрева древесины при атмосферном давлении и вакуумирования до достижения влажности древесины диапазона 15-18% с последующей досушкой при постоянном подводе тепловой

энергии. После досушки осуществляется нагрев древесины до 473 – 513 К по логарифмическому закону (31) при постепенно повышающемся в камере давлении до атмосферного значения за счет выделяющихся из древесины продуктов разложения. После достижения заданной температуры термического модифицирования производится выдержка и последующее понижение температуры до 373 К путем охлаждения образовавшийся в камере среды внутренним теплообменником.

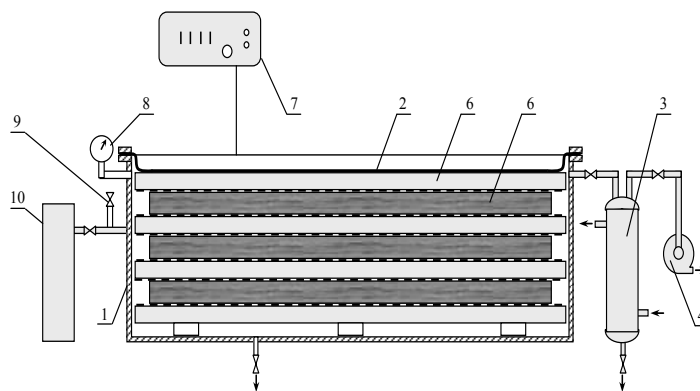


Рис. 1. Общий вид и схема пилотной пресс-вакуумной установки сушки и термомодифицирования пиломатериалов: 1 – герметичная камера; 2 – крышка; 3 – кожухо-трубчатый конденсатор; 4 – вакуумный насос; 5 – пиломатериал; 6 – нагревательные плиты; 7 – модуль управления и регистрации данных; 8 – манометр; 9 – напускной клапан; 10 – парогенератор

В результате опытно-промышленных испытаний по термомодифицированию пиломатериалов в пилотной пресс-вакуумной установке была получена цветовая гамма термодревесины толщиной 25 мм в зависимости от температуры и продолжительности обработки. Компьютерная обработка полученной текстуры термодревесины позволила определить цветовой код по системе кодировки цвета RGB. Получены уравнения интенсивности красного R, зеленого G и синего B цветов в текстуре термодревесины сосны в диапазоне температур 433 – 533 К.

$$R = \frac{204.1187 - 9.797\tau - 1.58t + 0.1386\tau^2 + 0.0031t^2 + 0.0378\tau \cdot t}{1 - 0.056\tau - 0.0081t + 0.00067\tau^2 + 1.66 \cdot 10^{-5}t^2 + 0.00025\tau \cdot t};$$

$$G = \frac{157.33 - 8.449\tau - 1.245t + 0.132\tau^2 + 0.002556t^2 + 0.032\tau \cdot t}{1 - 0.052\tau - 0.00846t + 0.000485\tau^2 + 1.88 \cdot 10^{-5}t^2 + 0.00023\tau \cdot t};$$

$$B = -1217.088 + 44.48\tau + 22.112t - 0.3375\tau^2 - 0.118t^2 - 0.571\tau \cdot t + 0.12\tau^3 + 0.0002t + 0.00164\tau \cdot t^2 - 0.00375\tau^2 \cdot t$$

На рис. 2 представлена принципиальная схема промышленной установки

термомодифицирования древесины в гидрофобных жидкостях, которая защищена патентом РФ № 2453426 «Способ морения древесины и устройство для его реализации».

Технологический процесс складывается из стадий нагрева до температуры 473 – 513 К, выдержки древесины при данных температурах в герметичной камере, заполненной маслом с температурой вспышки выше 533 К, охлаждения путем слива масла, вакуумирования древесины, пропаривания ее водяным паром и повторного вакуумирования в течение 2-3 часов. Снижение энергозатрат на проведение процесса охлаждения обеспечивается отсутствием необходимости дополнительного подвода энергии на получение водяного пара: водяной пар получают вследствие охлаждения агента обработки (масла).

В результате проведенных опытно-промышленных испытаний были получены диаграммы (рис. 3) продолжительности стадии термообработки в зависимости от требуемой степени термомодифицирования для древесины дуба.

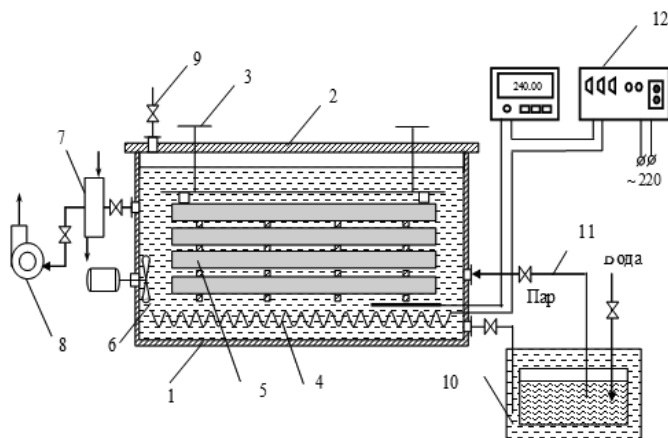


Рис. 2. Схема промышленной установки термомодифицирования древесины в гидрофобных жидкостях: 1 – герметичная камера; 2 – крышка; 3 – прижимная перегородка; 4 – нагреватель; 5 – пиломатериал; 6 – лопастная мешалка; 7 – конденсатор; 8 – вакуумный насос; 9 – напускной клапан; 10 – емкость для хранения гидрофобной жидкости; 11 – паропровод; 12 – модуль управления и регистрации данных

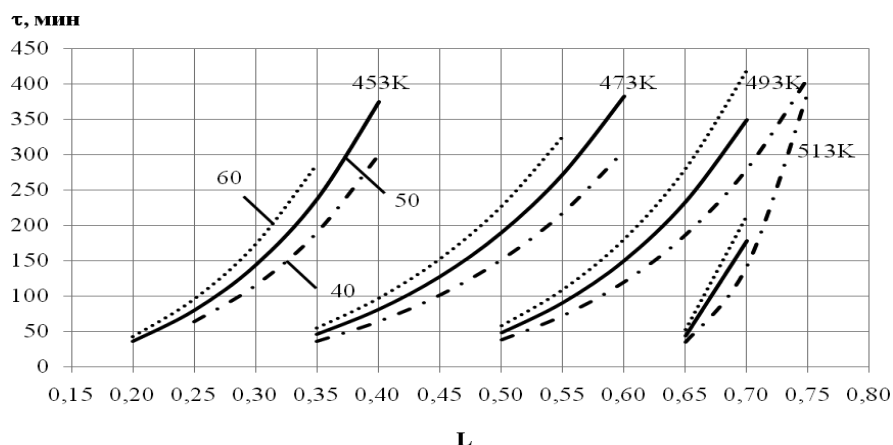


Рис. 3. Продолжительность стадии термообработки от степени термомодифицирования древесины дуба

Разработанная пилотная установка по термическому модифицированию древесины в среде топочных газов рис. 4 с объемом загрузки 1,5 м³. Новизна используемого способа по

термическому модифицированию древесины в данной пилотной установке подтверждена патентом РФ № 2422266 «Способ термообработки древесины».

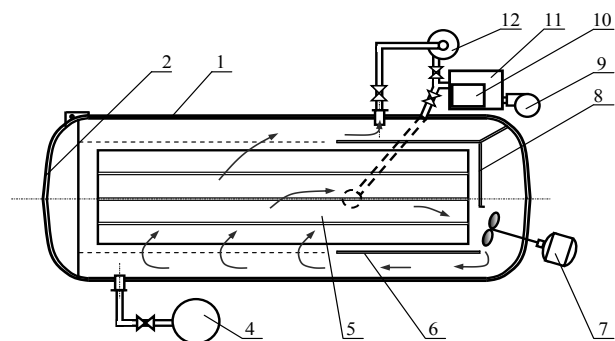


Рис. 4. Общий вид и схема пилотной установки по термомодифицированию древесины в среде топочных газов: 1 – обечайка; 2 – крышка; 4 – бак с водой; 5 – пиломатериал; 6, 8 – экраны; 7 – вентилятор; 9 – нагнетающий вентилятор; 10 – теплообменник; 11 – топка; 12 – выхлопная труба

Обработка материала начинается с постепенного прогрева пиломатериала до 453 – 513 К в топочных газах, образующихся в

результате газификации отходов деревообработки и последующего сжигания синтез-газа с коэффициентом избытка воздуха

близким к 1 и охлажденных в теплообменнике до температуры 453 – 513 К, причем излишняя тепловая энергия, отведенная при охлаждении топочных газов, направляется для предварительной сушки древесины. Стадия постепенного нагрева древесины до температуры 433 – 443 К осуществляется путем подачи в камеру дымовых газов, высокой концентрации, и их непрерывной многократной циркуляцией в камере, а по достижении 433 – 443 К происходит подача дымовых газов из топки в теплообменник и дальнейший нагрев до 453 – 513 К осуществляется за счет теплопередачи между парогазовой смесью, циркулирующей в камере, и дымовыми газами, подаваемыми в теплообменник; после достижения средой заданной температуры происходит выдержка древесины при этой температуре обработки, далее осуществляется охлаждение древесины путем пропаривания.

В результате опытно-промышленных апробаций пилотной установки была выявлена целесообразность широкого промышленного использования способа термомодифицирования древесины в среде топочных газов. В связи с чем, была разработана промышленная камера термической обработки, объемом загрузки 15 м³ (рис. 5). Новизна технических и технологических решений, заложенных при проектировании промышленной камеры подтверждена патентом РФ № 2437043 «Способ

и устройство сушки и термической обработки древесины».

Особенностью установки является то, что дымовые газы через первый газоход подаются в камеру, снабженную внутренним аэродинамическим контуром, обеспечивающим многократную циркуляцию находящейся в камере паровоздушной смеси через уложенную в штабель древесину. При этом внутренний аэродинамический контур снабжен теплообменником и центробежным вентилятором, имеющим сдвоенный кожух-улитку для создания двух потоков парогазовой смеси. Меньший поток выбрасывается в атмосферу, предотвращая повышение давления в камере за счет поступления дымовых газов из топки, больший поток направляется для последующего разбавления с дымовыми газами и дальнейшей циркуляции через уложенную в штабель древесину. Также оба выхода кожуха-улитки снабжены эжекторами; теплообменник внутреннего аэродинамического контура сообщается с топкой через второй газоход таким образом, что в начале процесса дымовые газы подаются во внутренний аэродинамический контур через первый газоход, а по достижении в камере 433 – 443 К дымовые газы из топки через второй газоход подаются в теплообменник для нагрева парогазовой смеси, находящейся в камере, путем теплопередачи.

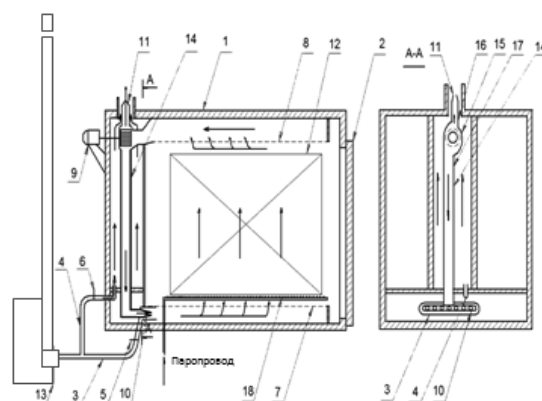


Рис. 5. Общий вид и схема промышленной камеры термомодифицирования древесины в среде топочных газов:
 1 – теплоизолированная металлическая камера; 2 – створки; 3, 4 – газоходы; 5, 6 – шибберные заслонки; 7 – фальш-пол;
 8 – фальш-потолок; 9 – центробежный вентилятор; 10, 11 – эжектирующие устройства; 12 – пиломатериал; 13 – топка;
 14 – газоход; 15 – специальный кожух-улитка; 16, 17 – выходные патрубки; 18 – форсунки водопровода

На основе результатов экспериментальных исследований и математического моделирования было предложено усовершенствование технологии термомодифицирования древесины в среде перегретого пара, позволяющее улучшить конечное качество материала ввиду отсутствия

характерного для термодревесины запаха, что достигается путем многократного пропаривания и вакуумирования термодерева на стадии охлаждения.

Для реализации изучаемой технологии на основе аналитического и патентного исследования была разработана и создана

установка для реализации вакуумно-конвективной сушки и термомодифицирования пиломатериалов в среде перегретого пара объемом загрузки 10,2 м³ пиломатериалов, принципиальная схема и внешний вид которой представлены на рис. 6. Новизна используемого



способа по термическому модифицированию древесины в среде перегретого пара в данной установке подтверждена патентом РФ № 2453425 «Способ термической обработки древесины».

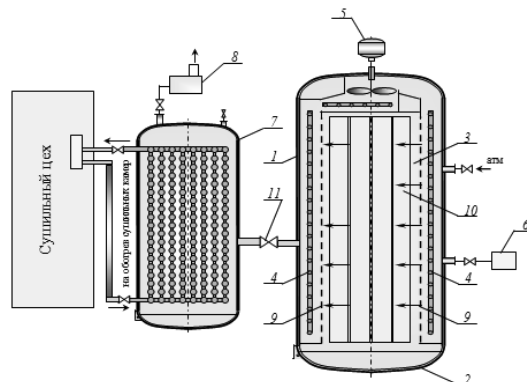


Рис. 6. Общий вид и схема промышленной установки по термомодифицированию древесины в среде перегретого пара: 1 – обечайка; 2 – крышка; 3 – камера термообработки; 4 – ТЭН; 5 – вентилятор; 6 – парогенератор; 7 – конденсатор; 8 – вакуумный насос; 9 – перфорированные сетки; 10 – пиломатериал; 11 – напускной клапан

Согласно известной методике исследования выделяющихся летучих веществ из материала, были изучены образцы термомодифицированной сосны после проведения нескольких циклов «пропаривание – вакуумирование». Результаты испытаний представлены на рис. 7. Приведенные данные позволяют сделать вывод о том, что количество находящихся в термодревесине летучих веществ уменьшается с

каждым новым циклом «пропаривание – вакуумирование», что доказывает целесообразность проведения данной процедуры с целью избавления от характерного для термодревесины запаха. Причем рациональное количество циклов для пиломатериалов толщиной до 50 мм составляет 3-4 цикла.

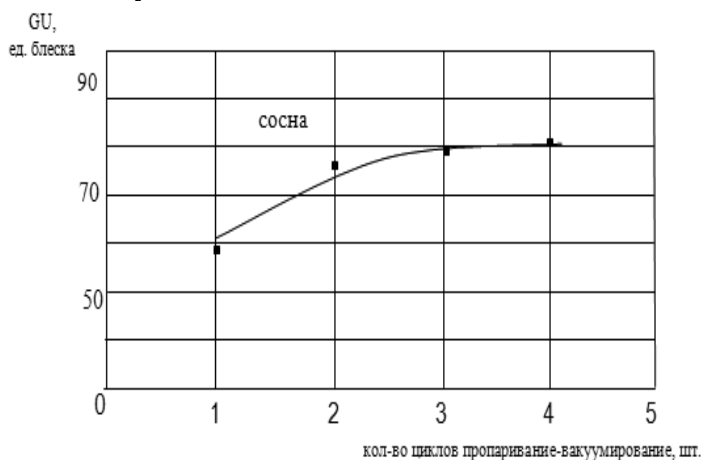


Рис. 7. Исследование количества летучих веществ в образцах термомодифицированной сосны в зависимости от количества циклов «пропаривание – вакуумирование»

С целью реализации способа термомодифицирования древесины в среде насыщенного водяного пара была разработана технология термомодифицирования высоковлажных оцилиндрованных бревен в среде насыщенного водяного пара с одновременной подсушкой. Обработке подвергалась свежесрубленная древесина со средним влагосодержанием более 60%.

Технологический процесс складывался из следующих основных этапов: повышение температуры в аппарате до 453 К путем подачи насыщенного пара из парогенератора, выдержка древесины при высокой температуре и давлении насыщенного пара в течение 2-5 часов с целью термомодифицирования материала на глубину до 50 мм, вакуумирование для подсушки обработанной древесины.

Недостатком данной технологии считается высокое давление в аппарате до 10 атм., что в промышленных условиях значительно повышает металлоемкость оборудования и, как следствие, себестоимость процесса. В связи с этим предлагается конструкция аппарата для термомодифицирования и досушки оцилиндрованных бревен высокой влажности, в которой каждое бревно помещается в отдельную емкость небольшого диаметра, что позволяет значительно уменьшить толщину обечайки.

С целью апробации возможности использования предложенной конструкции аппарата для термомодифицирования и сушки

бревна в среде насыщенного пара был создан пилотный элемент установки в виде камеры для единичного бревна (рис. 8), испытания которой были проведены в условиях малого предприятия по производству домов из оцилиндрованного бруса.

По полученным результатам пилотных испытаний предложенного метода термомодифицирования бревна в среде насыщенного пара была построена диаграмма изменения глубины термомодифицирования оцилиндрованного бревна при температуре выдержки 453 К (рис. 9).

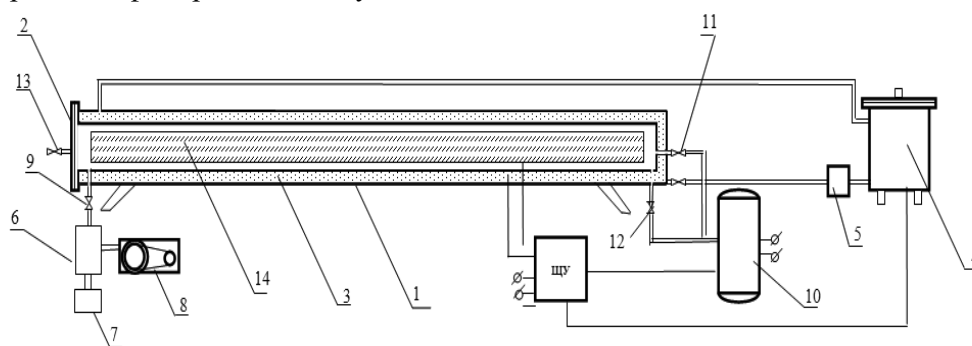


Рис. 8. Общий вид и схема пилотного элемента установки для термомодифицирования оцилиндрованного бревна в среде насыщенного водяного пара: 1 – обечайка; 2 – крышка; 3 – жидкостная рубашка; 4 – нагреватель; 5 – жидкостной насос; 6 – конденсатор; 7 – сборник конденсата; 8 – вакуумный насос; 9 – клапан; 10 – парогенератор; 11, 12, 13 – клапаны; 14 – материал

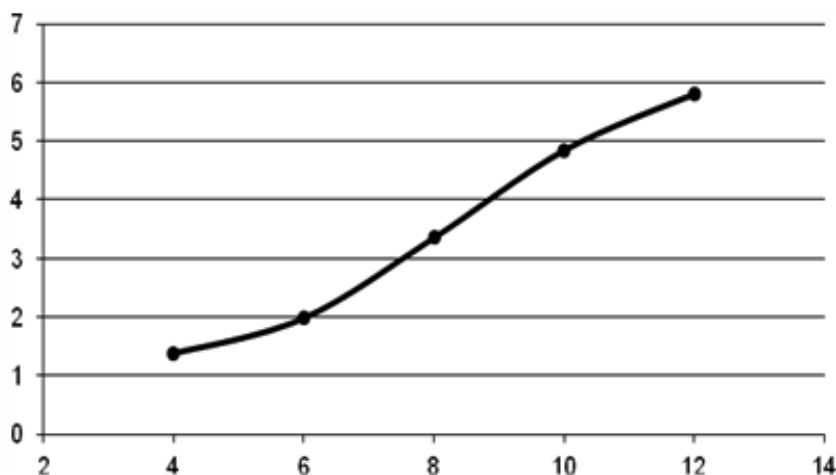


Рис. 9. Глубина термомодифицирования оцилиндрованного бревна при температуре выдержки 453 К

Таким образом, разработанные технологии термомодифицирование пиломатериалов прошли опытно-промышленную апробацию и показали экономическую эффективность предложенных решений.

Заключение

Результаты проведенных исследований использованы при проектировании и разработке промышленных установок, внедренных на

предприятиях ООО «Сириус» (г. Йошкар-Ола), ООО «Промекс» (г. Минск), ООО «Русская мебель» (г. Кимры), ООО «ОКБ «Прогресс» (г. Волжск), ООО «НПП «ТермоДревПром» (г. Казань), ЗАО «Ласкрафт» (г. Казань), ООО «НТЦ РТО» (г. Казань), ООО «Термотехнологии» (г. Казань). По результатам исследований казанской научной школой по данной тематике за эти годы были защищены 4 кандидатские и 1 докторская диссертации.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД – 5596.2016.8).

Литература

1. Патент № 2404238 Российская Федерация, МПК C11B9/02. Способ комплексной переработки древесной зелени / Р.Р. Сафин, Е.Ю. Разумов, А.Е. Воронин [и др.]; патентообладатель НТЦ РПО. - № 2009113356/13; заявл. 09.04.2009; опубл. 20.11.2010. – 6 с.: ил.
2. Патент № 2413044 Российская Федерация, МПК D21B1/00, D21B1/12. Реактор для непрерывного автогидролиза древесины / Р.Р. Сафин, Е.Ю. Разумов, Д.Ф. Зиятдинова [и др.]; патентообладатель НТЦ РПО. - № 2009146594/12; заявл. 15.12.2009; опубл. 27.02.2011. – 6 с.: ил.
3. Патент № 2386912 Российская Федерация, МПК F26B3/04, F26B5/04. Способ сушки и пропитки древесины / Р.Р. Сафин, Е.Ю. Разумов, Р.Г. Сафин [и др.]; патентообладатель НТЦ РПО. - № 2009113412/06; заявл. 09.04.2009; опубл. 20.04.2010. – 8 с.: ил.
4. Патент № 2400671 Российская Федерация, МПК F23G5/027, F23G5/14, F23J15/00. Установка для термической переработки твердых отходов / Е.Ю. Разумов, Р.Г. Сафин, Н.Ф. Тимербаев [и др.]; патентообладатель ГОУ ВПО КГТУ. - № 2009113401/03; заявл. 09.04.2009; опубл. 27.09.2010. – 8 с.: ил.
5. Патент № 2422266 Российская Федерация, МПК B27K5/00. Способ термообработки древесины / Е.Ю. Разумов, Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин [и др.]; патентообладатель НТЦ РПО. - № 2009146406/21; заявл. 14.12.2009; опубл. 27.06.2011. – 6 с.: ил.
6. Патент № 2422268 Российская Федерация, МПК B27N3/28. Установка для получения экструзионных древесно-стружечных плит / Е.Ю. Разумов, Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин [и др.]; патентообладатель НТЦ РПО. - № 2010108189/21; заявл. 04.03.2010; опубл. 04.03.2010. – 8 с.: ил.
7. Патент № 2425305 Российская Федерация, МПК B27N3/28. Способ сушки и термической обработки древесины / Е.Ю. Разумов, Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин [и др.]; патентообладатель НТЦ РПО. - № 2010108198/06; заявл. 04.03.2010; опубл. 27.07.2011. – 10 с.: ил.
8. Патент № 2425306 Российская Федерация, МПК F26B9/06, F26B5/04. Установка для сушки древесины / Е.Ю. Разумов, Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин [и др.]; патентообладатель НТЦ РПО. - № 2009143195/06; заявл. 23.11.2009; опубл. 27.07.2011. – 6 с.: ил.
9. Патент № 2437043 Российская Федерация, МПК F26B3/04, F26B9/06. Способ и устройство сушки и термической обработки древесины / Е.Ю. Разумов, Р.Г. Сафин, Р.Р. Сафин [и др.]; патентообладатель «НПП «ТермоДревПром». - № 2010113181/06; заявл. 05.04.2010; опубл. 20.12.2011. – 7 с.: ил.
10. Патент № 2453425 Российская Федерация, МПК B27K3/02. Способ термической обработки древесины / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Е.Ю. Разумов [и др.]; патентообладатель ГОУ ВПО «КГТУ». - № 20111011723/13; заявл. 18.01.2011; опубл. 20.06.2012. – 7 с.
11. Патент № 2453426 Российская Федерация, МПК B27K5/04. Способ морения древесины и устройство для его реализации / Р.Р. Сафин, Р.Р. Хасаншин, Е.Ю. Разумов [и др.]; патентообладатель ГОУ ВПО КГТУ. - № 2010154564/13; заявл. 30.12.2010; опубл. 20.06.2012. – 8 с.: ил.
12. Патент № 2453768 Российская Федерация, МПК F23G5/027. Газогенератор для газификации влажного топлива / Р.Р. Сафин, Д.Ф. Зиятдинова, Е.Ю. Разумов [и др.]; патентообладатель НТЦ АЭ. - № 2010154606/06; заявл. 30.12.2010; опубл. 20.06.2012. – 6 с.: ил.
13. Патент № 2464162 Российская Федерация, МПК B27N3/18, C08L97/02. Способ изготовления древесно-наполненного композиционного материала / Р.Р. Сафин, Д.Ф. Зиятдинова, Е.Ю. Разумов [и др.]; патентообладатель ФГБОУ ВПО «КНИТУ». - № 2011105476/13; заявл. 14.02.2011; опубл. 20.10.2012. – 5 с.: ил.

«Казанский национальный исследовательский технологический университет», evgeny.gazumov2011@yandex.ru;
Р.Р. Сафин – д.т.н., профессор, заведующий кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», cfaby@mail.ru;
А. И Шамсутдинова . – магистрант кафедры «Архитектура и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

УДК 674.04

РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ УЛОВА ДЫМОВЫХ ГАЗОВ В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОМОДИФИЦИРОВАНИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Р.Т. Хасаншина, Ш.Р. Мухаметзянов, Р.Р. Даутов

В статье представлены результаты экспериментальных исследований биологической стойкости древесины сосны и березы при их термическом модифицировании в различных средах: в вакууме с подводом тепловой энергии контактным способом и путем термической обработки в глицерине. С целью удаления летучих веществ в процессе термомодифицирования, а тем самым, предотвращения запаха жженого дерева в готовой продукции была принята на разработку система по улову отходящих дымовых газов.

Ключевые слова: термомодифицирование древесины, летучие вещества, система улова дымовых газов

The article presents the results of experimental studies of the biological resistance of pine and birch wood with their thermal modification in various media: in a vacuum with the supply of thermal energy by a contact method and by heat treatment in glycerine. With the aim of removal of volatile substances in the process of thermotreatment thereby preventing the smell of burnt wood in the finished product was adopted to develop the system to catch the waste flue gases.

Keywords: thermotreatment of wood, volatile substances, the system of catch of flue gases.

Введение

Технологии обработки древесины при высоких температурах были известны много веков назад. Египтяне изгибали древесину в горячей воде, придавая деревянным изделиям нужную форму, а скандинавские викинги использовали тепловую обработку при создании важнейших деталей своих кораблей.

Также известно, что сушка древесины при высокой температуре увеличивает её формостабильность и уменьшает гигроскопичность. Термическая модификация – это обработка древесины с изменением её природных свойств без применения химических веществ, что является отличительной чертой технологии. В процессе обработки тепло проходит через весь объем обрабатываемого изделия, при пропитке же эффекта полной обработки достичь намного сложнее [1, 2]. Существуют различные способы термической модификации древесины: в среде насыщенного пара, воздуха, азота, при помощи воды и масел. Свойства, которые материал приобретает в

результате термообработки, зависят от времени, температуры, среды обработки, породы, влажности и размеров партии обрабатываемой древесины. При этом надо учитывать множество нюансов. Обработка изменяет цвет древесины: она темнеет. В случае несоблюдения режимов и параметров обработки древесина может потрескаться. Чем больше потеря массы в процессе обработки, тем выше влагостойкость, но ниже прочностные характеристики материала. Долговечность в меньшей степени присуща древесине хвойных пород, в большей – лиственных, что обусловлено высоким содержанием ацетиловых групп, поэтому в процессе термообработки из нее выделяется большое количество уксусной кислоты. При соблюдении режимов сушки получается стойкий, прочный материал, который хорошо – тоже сушка, только высокотемпературная [2-5].

Стоимость термообработки значительно ниже, чем химической модификации, но выше, чем традиционной пропитки биоцидами. Выбор сырья для термической модификации огромен:

подойдет любая древесина, которую можно сушить в камере. Место и страна произрастания в данном случае не имеют значения.

Термомодифицированная древесина, сохраняя экологичность и тепло натурального дерева, приобретает в процессе термической обработки высокие эксплуатационные свойства, значительно расширяющие области и сферы ее применения по сравнению с обычной строительной и поделочной древесиной. Стойкость к механическим повреждениям и воздействию атмосферных осадков, постоянство геометрических размеров, а экологичность позволяют считать термомодифицированную древесину одним из лучших строительных и отделочных материалов.

Суть термической обработки состоит в нагревании древесины до температуры 150-240°C, при которых возможно самовозгорание древесины. Однако горения не происходит, поскольку процесс проводится в среде с высоким содержанием водяного пара и с низким содержанием окислителя (кислорода) [4, 6].

Термическая обработка древесины приводит также к многочисленным реакциям, протекающим на разных этапах этого процесса без потери ею главных составляющих (целлюлозы и лигнина). Но в результате длительного гидротермического воздействия гемицеллюлоза разлагается на реактивные молекулы меньшего размера, что, однако, не снижает прочность древесины. Напротив, разрыв цепочки гемицеллюлозы улучшает устойчивость древесины к сжатию и уменьшает внутренние напряжения.

Подобным образом лигнин преобразуется в реактивные молекулы другого типа. Это способствует изменению клеточной структуры древесины. Структура целлюлозы при этом сохраняется неизменной. В процессе термообработки происходит разложение древесного сахара и снижение содержания влаги в древесине, что, в свою очередь, обеспечивает повышение устойчивости древесины к гниению. В обычных условиях именно древесный сахар является питательной средой для микроорганизмов. Взаимодействие реагентов и образование термореактивных (отверждаемых) смол, обволакивающих волнистую структуру целлюлозы, ведет к образованию жесткой структуры материала [5-7].

Кроме того, очень важно, что полимеры, составляющие стенки древесных клеток, при

высокой температуре расплавляются, отчего стенки сосудов частично свариваются, и древесина теряет присущую ей пористость почти полностью исключает в дальнейшем проникновение в нее атмосферной влаги.

Во время высокотемпературной обработки часть воды, находящейся в древесине, выпаривается. В условиях инертной (практически бескислородной) атмосферы из древесины выделяются монооксид и диоксид углерода, происходит изменение ее цвета, структуры и состава [1-4].

Методы и материалы

Выделяющиеся летучие вещества в виде дыма в большой концентрации, зачастую негативно влияют как на экологическую ситуацию в рабочей зоне камеры термомодифицирования, так и придают древесине характерный резкий запах жженого дерева.

В связи с этим, с целью удаления летучих веществ в процессе термомодифицирования, и тем самым, предотвращения запаха жженого дерева в готовой продукции была принята на разработку система по улову отходящих дымовых газов.

Система состоит из нескольких этапов очистки. На первом этапе газы проходят через насадочный абсорбер. В качестве насадок применяются кольца Рашига разного диаметра, чем достигается оптимальное сочетание поглощения газа жидкостью с проходимостью ее через колонну. Далее газы попадают в нижнюю камеру охладительной установки заполненной водой, где газы барботируются и охлаждаются. Затем газы низкой концентрации выбрасываются в атмосферу.

Рабочей жидкостью служит вода. В циркуляционный цикл входят такие узлы как абсорбер 1, камера сушки древесины 4 и нагрев в верхней камере 3 охладительной установки. Вода с рабочей температурой 40 °C подается в колонну с насадками 1, где нагревается благодаря высокой температуре поступающих газов. Вода нагретая до 60 °C далее служит для нагрева камеры сушки древесины 4. Температура рабочей жидкости после выхода из камеры сушки становится ниже рабочей температуры абсорбера, с этой целью ее нагревают в одной из камер охлаждающей установки и заново подаются в абсорбер.

Система охлаждения 5 состоит из двух камер наполненных водой, которая работает по принципу холодильника. Элементы холодильника встроены так, что в верхней камере происходит нагрев, а в нижней 2

охлаждение. В верхней камере происходит нагрев рабочей жидкости до необходимых температур. В нижнюю камеру попадают газы прошедшие через абсорбер, где охлаждаются и дополнительно очищаются методом барботирования в воде.

Такое ведение процесса позволяет улучшить экологическую ситуацию в помещении, где находится камера, предотвратить запах жженого дерева в конечном продукте, а также рационально использовать тепловую энергию отходящих газов из термокамеры.

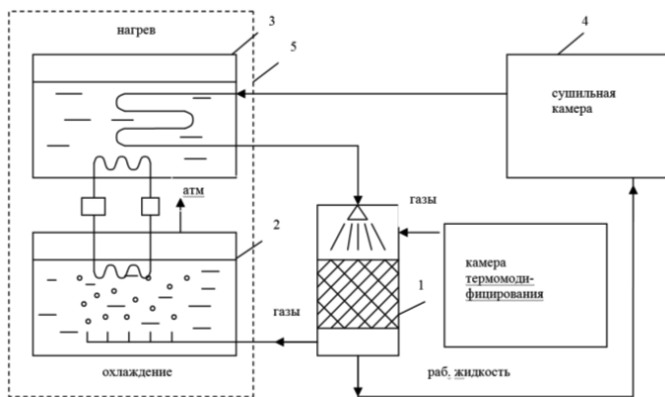


Рис. 1. Схема систему по улову отходящих газов:
1 - насадочный абсорбер, 2 - нижняя камера, 3 - верхняя камера, 4 - сушилка, 5 - охладительная установка

Результаты

Для определения требуемых технических и технологических параметров предложенной конструкции системы улова летучих веществ были проведены исследования по термомодификации разных пород древесины с целью выявления изменения потока летучих веществ по времени в зависимости от их породы и температуры обработки. Использовались такие породы древесины, как сосна, береза, дуб.

Для каждой породы было изготовлено три образца толщиной 10 мм. Каждый образец проходил термическую обработку в течении семи часов. Было выбрано три средних температурных режима при которых проходит процесс термомодифицирования древесины: минимальный – 453К, средний – 483К и максимальный – 513К. Замер массы образца проводили каждый час.

Обработка данных позволяет определить изменение потока летучих веществ во времени (рис. 2), которое необходимо при проведении математического моделирования процессов термомодифицирования древесины и конденсации получаемых продуктов.

Полученные данные показывают интенсивное и скачкообразное выделение

летучих веществ в начальном этапе процесса термомодифицирования для всех исследованных пород древесины независимо от температуры нагрева. Анализируя графики следует отметить различную степень интенсивности выделения летучих веществ как в пиковой зоне, так и на протяжении всей продолжительности процесса, что свидетельствует о зависимости температуры нагрева на поток летучих веществ в процессе термомодифицирования.

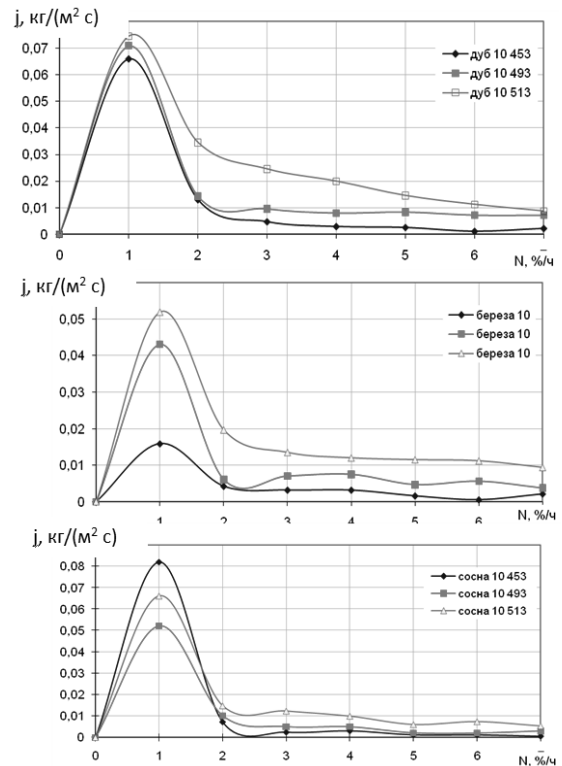


Рис. 2. Изменение потока летучих веществ при термомодифицировании дубового, березового и соснового пиломатериала толщиной 10 мм

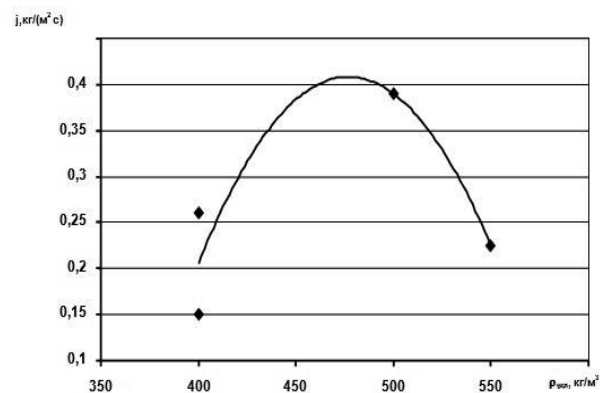


Рис. 3. Распределение результатов экспериментальных исследований плотности потока летучих в зависимости от условной плотности термомодифицируемой древесины

При этом влияния плотности древесины на интенсивность потока массы в ходе проведения экспериментов в процессе конвективного термомодифицирования выявлено не было

(рис. 3). Изменение потока массы для различных пород древесины может объясняться несколько различным их химическим составом.

Литература

1. Marcos M. González-Peña, Michael D. C. Hale The Relationship between Mechanical Performance and Chemical Changes in Thermally Modified Wood // The Third European Conference on Wood Modification, Cardiff, UK, 2007. – 169-172.
2. Hill CAS (2006): Wood modification - chemical, thermal and other processes. John Wiley & Sons Ltd, Chichester UK, 239 s.
3. Сафин Р.Р., Ахметова Д.А., Хасаншин Р.Р. Исследование термомодифицирования древесины сосны в условиях вакуумно-кондуктивных аппаратов // «Дизайн и производство мебели», 2008. № 2, С.36 – 39.
4. Сафин Р.Р. Разработка новой технологии получения термодревесины / Р.Р.Сафин, Е.А. Белякова, Е.Ю. Разумов // Вестник Казанского государственного

технологического университета. Казань. – 2011. – № 1,– С. 157-162.

5. Кайнов, П.А. Разработка новой технологии получения термически модифицированной древесины / П.А. Кайнов, Е.Ю. Разумов, Р.Р. Хасаншин // Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка: Труды Международ. науч.-техн. конф. / СПбГЛТУ . – Санкт-Петербург, 2011. – С. 217-220.

6. Кайнов, П.А. Исследование явлений тепломассопереноса внутри древесины в процессе термомодифицирования / П.А. Кайнов, Р.Р. Хасаншин, Р.Р. Сафин, А.Р. Зиятдинова // ММТТ-25: Сборник трудов XXV Международ. науч. конф. – Волгоград. – 2012. – С. 49-50.

7. Safin, R., Barcik, Š., Shaikhutdinova, A., Kaynov, P., Razumov, E. Development of the energy-saving technology of thermal modification of wood in saturated steam // Acta Facultatis Xylogologiae, 2015, 157-162.

© **Р.Т. Хасаншина** – аспирант кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»; **Ш.Р. Мухаметзянов** – к.т.н., доцент кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», joker775.87@mail.ru; **Р.Р. Даутов** – магистр кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

УДК 674.028.9

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОЛОГИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ТЕРМОДРЕВЕСИНЫ, МОДИФИЦИРОВАННОЙ В ГЛИЦЕРИНЕ

В.В. Губернаторов, А.К. Сугралиев, А.Р. Хайрутдинова, Д.М. Сайфутдинов

В статье исследован процесс биологического разрушения термообработанной древесины в грунте, модифицированной глицерином. Рассмотрен процесс влагопоглощения материала.

Ключевые слова: древесина, термическая обработка, биологическая стойкость, глицерин, влагостойкость.

The article studied the process of biodegradation of samples from birch and pine in soil treated with glycerol. Process characterized by a rate of water absorption.

Keywords: wood, thermal processing, biological stability, glycerin.

Введение

Начиная с древних времен человечество отдаст предпочтение древесине, несмотря на разнообразие альтернативных материалов, предлагаемых современным рынком. Древесина традиционно является одним из важнейших строительных материалов, чему способствуют ее прекрасные декоративные свойства, широкое

распространение, легкость добычи и обработки, а также высокие показатели прочности при малом объемном весе.

Однако древесина является гигроскопичной, что при эксплуатации приводит к ее формоизменяемости, и самое главное, биопоражениям.

Степень биостойкости зависит от химического состава строительного материала,

влажности и условий эксплуатации. Так, изделия из древесины в воздушно-сухом состоянии при эксплуатации в холодном или умеренном климате насекомыми и микроорганизмами не разрушаются.

Недостаточная биостойкость древесины вызывается тем, что их составные части служат источниками питания микроорганизмов, обладающих способностью образовывать гидролитические ферменты (целлюлозу, ксиланазу), расщепляющие основные компоненты строительных материалов растительного происхождения (целлюлозу, лигнин, гемицеллюлозы).

Наиболее опасными разрушителями древесины в зданиях и сооружениях, находящихся в умеренном климатическом поясе, являются домовые грибы, домовые точильщики, черный и рыжий домовые усахи и некоторые виды термитов. На строительных деталях из органических материалов могут развиваться также грибы синевы, плесени и биржевые грибы. Их появление сигнализирует о наличии дефектов в устройстве или в эксплуатации здания и о возможности поражения его в дальнейшем домовыми грибами.

В странах с жарким климатом строительные материалы разрушаются главным образом термитами, а в морской воде древоточцами.

Делая вывод, можно сказать, что тема повышения биостойкости древесины является актуальной. При этом в последнее время для повышения данного показателя исследователями предлагается термическая обработка древесины.

Методы и материалы

В связи с этим были проведены исследования биостойкости термодревесины, подвергнутой различным методам обработки.

Для проведения экспериментов использовались образцы сосны и березы, термически обработанные при температурах 180°C, 200°C, 220°C, 240°C контактным методом и в глицерине. В эксперименте участвовали также образцы натуральной древесины

В процессе исследований образцы заглублялись в грунт на глубину не более 10 см на 30 суток (рис. 1).

Далее оценивалась скорость влагопоглощения, выдержанных в грунте образцов, поскольку степень разрушения структуры древесины грибами прямо пропорциональна скорости влагопоглощения.

Процессы разрушения древесины и накопления влаги в структуре неразрывно связаны друг с другом. Накопление влаги в верхних слоях древесины приводит к развитию процессов гниения, вызванных дереворазрушающими грибами и другими вредоносными микроорганизмами. Чем дольше древесина подвергается влиянию данного фактора, тем глубже происходит разрушение структуры. Следовательно, чем больше влаги может впитать древесина, тем глубже будут проходить деструктивные процессы, и тем больше будет потеря массы образца с течением времени. Поэтому можно считать, что данный метод применим для оценки биостойкости древесины.



Рис. 1. Образцы, помещаемые в грунт

Поскольку время пребывания образцов в грунте не превышало 30 дней и влияние дереворазрушающих грибов за данный срок не могло оказать оценимый вред, измерение потери массы было нецелесообразным.

Результаты

Анализ результатов данного эксперимента показал, что для сосны (рис. 2) наилучшие показатели биостойкости были установлены для натурального образца древесины, а наихудшие у образцов сосны, обработанной в глицерине при температуре 240°C., таким образом, термообработка негативно сказалась на скорости влагопоглощения. Выдерживание древесины при высоких температурах приводит к освобождению пор, что создает дополнительную поверхность, приводя к повышению скорости накопления влаги в структуре породы, следовательно, и развитию дереворазрушающих грибов.

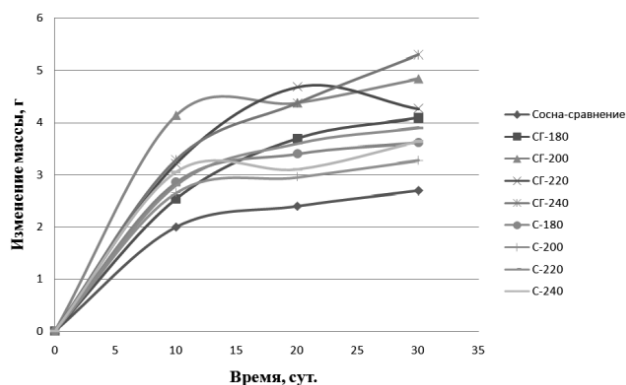


Рис. 2. Скорость влагопоглощения сосны

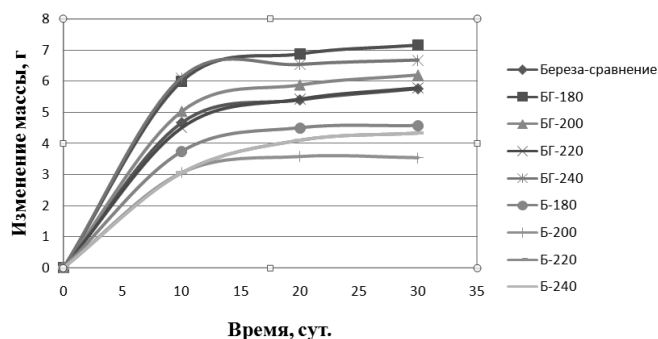


Рис. 3. Скорость влагопоглощения березы

Эксперименты по березе (рис. 3) показали не однозначные результаты; самая низкая скорость накопления влаги наблюдалась для образцов, обработанных контактным методом. Образцы, обработанные в глицерине, показали наихудшие результаты, что может свидетельствовать о большей степени изменения структуры образцов при обработке данным методом. Однако для более точного объяснения данного факта необходимо спектрометрическое исследование изменения структуры образцов.

Заключение

Оценка степени влагопоглощения показала эффективность модификации сосны контактным методом, наилучшие результаты зафиксированы для образца, обработанного при температуре 180 °C. Скорость влагопоглощения на начальных этапах (в течение 30 дней) для термомодифицированных образцов была значительно хуже, что свидетельствует о том, что обработанные образцы менее подвержены дереворазрушающим процессам и с течением времени меньше задерживают влагу в структуре.

Обозначения

Береза-сравнение	—	образец	не
обработанной древесины березы			
Сосна-сравнение	—	образец	не
обработанной древесины сосны			

Б-180 — образец термообработанной древесины березы контактным способом при температуре обработки 180 °C.

БГ-180 — образец термообработанной в глицерине древесины березы при температуре обработки 180 °C.

Б-200 — образец термообработанной древесины березы контактным способом при температуре обработки 200 °C.

БГ-200 — образец термообработанной в глицерине древесины березы при температуре обработки 200 °C.

Б-220 — образец термообработанной древесины березы контактным способом при температуре обработки 220 °C.

БГ-220 — образец термообработанной в глицерине древесины березы при температуре обработки 220 °C.

Б-240 — образец термообработанной древесины березы контактным способом при температуре обработки 240 °C.

БГ-240 — образец термообработанной в глицерине древесины березы при температуре обработки 240 °C.

С-180 — образец термообработанной древесины сосны контактным способом при температуре обработки 180 °C.

СГ-180 — образец термообработанной в глицерине древесины сосны при температуре обработки 180 °C.

С-200 — образец термообработанной древесины сосны контактным способом при температуре обработки 200 °C.

СГ-200 — образец термообработанной в глицерине древесины сосны при температуре обработки 200 °C.

С-220 — образец термообработанной древесины сосны контактным способом при температуре обработки 220 °C.

СГ-220 — образец термообработанной в глицерине древесины сосны при температуре обработки 220 °C.

С-240 — образец термообработанной древесины сосны контактным способом при температуре обработки 240 °C.

СГ-240 — образец термообработанной в глицерине древесины сосны при температуре обработки 240 °C.

Литература

1. Хасаншин Р.Р. Исследование изменения химического состава древесины, подвергнутой термомодификации, с помощью ИК-спектрометра / Р.Р. Хасаншин, Е.Ю. Разумов, Р.Р. Сафин. // Вестник КГТУ. – 2010, №9.
2. Сафин Р.Р. Энергосберегающая установка для сушки и термической обработки

древесины / Р.Р. Сафин, Е.Ю. Разумов, Н.А.Оладышкина // Вестник Казан. техн. ун-та. – 2010. - №9. – С.542-546.

топочных газов / Сафин Р.Р, Разумов Е.Ю // Деревообрабатывающая промышленность. 2012. №1, С. 15-19.

3. Сафин Р.Р. Исследование термомодифицирования древесины в среде

© **В.В. Губернаторов** – ассистент кафедры «Архитектуры и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Valera_gub@mail.ru; **А.К. Сугралиев** – магистрант кафедры «Архитектуры и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»; **А.Р. Хайрутдинова** – магистрант кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»; **Д.М. Сайфутдинов** – магистрант кафедры «Переработки древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Уважаемые авторы журнала!!!

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

Основной текст формируется в две колонки. Рабочие языки журнала — русский и английский.

Параметры страницы: верх – 3 см; низ – 2,5 см; левое поле – 1,8 см; правое поле – 1,8 см.

Основной размер шрифта статьи – 11, через 1 интервал (ключевые слова, аннотации оформляются кеглем 10, курсив). Абзац – 0,75 см.

Размер рисунков: ширина – не более 17,5 см; высота – не более 12 см. Название рисунков: шрифт «Arial» кеглем 8 полужирный, выравнивание по ширине (Рис. 1. Название рисунка.).

Размер таблицы не должен превышать 17,5×12 см. Название таблиц: шрифт «Arial» кеглем 8 полужирный, выравнивание по ширине (Табл. №. Название таблицы.).

Формулы, представленные в статье, должны по размеру помещаться в одну полосу, т.е. иметь размер не более, чем 5×8 см (шрифт – «Times New Roman»).

При оформлении представляемых к публикации материалов **необходимы следующие документы:**

– УДК;

– экспертное заключение о возможности опубликования в открытой печати;

– сведения об авторах: фамилия, имя, отчество, ученая степень, ученое звание, должность, полное название учреждения, организации, предприятия; e-mail; телефон для связи (на русском и английском языках);

– аннотации и ключевые слова (на английском и русском языках).

THEORETICAL BASES OF FORMATION GLUE CONNECTIONS ON THE BASE OF FURAN OLIGOMERS

S.A. Ugrymov, E.Y. Razumov

The article presents theoretical information about the formation of adhesive connections on the base of furan oligomer in structure of wood-based materials are presented. It is revealed that monomer FA cures through reactions of polymerization and polycondensation. Mechanism of interaction furan oligomer with components of wood at formation of wood-based materials is proposed.

Keywords: polymerization, superficial tension, polycondensation, furan oligomer.

В статье представлена теоретическая информация о формировании адгезионных связей на основе фуранового олигомера в структуре древесных материалов. Выявлено, что мономер ФА отверждается реакциями полимеризации и поликонденсации. Предложен механизм взаимодействия фуранового олигомера с компонентами древесины при образовании древесных материалов.

Ключевые слова: полимеризации, поверхностное натяжение, поликонденсация, фурановый олигомер.

Currently in production of wood-based panels are widely used urea-formaldehyde and phenol-formaldehyde oligomers. Physic-mechanical properties obtained on the base of boards do not always satisfy the requirements of consumers construction and furniture industry, both in strength and water resistance. One of the possible ways of improving the operational properties of boards is use as a binder of alternative water-resistant adhesives, for example, oligomers of furan series. From the group of furan oligomers most simple from the point of view of synthesis and further use furfuralacetone monomer FA, obtained by polycondensation of furfural and acetone in an alkaline environment [1]. In the monomer FA no volatile toxic components, and the risk of intoxication by furfural and its derivatives unlikely due to the low volatility of these products at room temperature [2]. Maximum allowable concentration used in the synthesis of compounds (furfural and acetone) is much higher, lower their hazard class compared with phenol and formaldehyde [3,4], so glued wood products made with the use of furan resins, beats by physico-mechanical and environmental parameters are similar, made with phenol-and FH resins [5].

There is currently no accurate information about the mechanism curing of monomer FA, although it is known that it is capable of forming curing a wide spatial grid, giving laminated wood materials high strength properties and resistance [6].

The exact chemical structure of the cured monomer FA is still not defined, despite attempts by well-known Soviet, Russian and foreign scientists. The proposed mechanism of structure formation monomer FA stated in the works of Russian and foreign authors [7-9].

Research D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia showed that the

monomer FA in the presence of an acidic catalyst cures in three stages, with two main monomer component FA (mono - and departurelocation) do not interact in the process of curing, and are structured independently of each other [10]. Therefore should be considered separately curing process mono and departurelocation.

At the first stage of curing monophosphorylation goes in a resinous state, it remains soluble in acetone, dioxane and other organic solvents [6]. The reaction rate formation of oligomer depends on the amount of catalyst and temperature. Monophosphorylation in this stage is low molecular. The transition from the glassy state to viscous flow occurs in a small temperature interval. The field of viscoelasticity not detected. In this stage, the molecular weight of the oligomer does not exceed 1200-1350 [6].

The formation of the oligomer in an acidic medium is ethylene double bonds and a carbonyl group, i.e., the flow at the same time the polymerization and polycondensation reaction take place. The structure obtained in the course of these reactions [6] is presented in Fig. 1. In the reaction at 4 molecules of monophosphorylation allocated one molecule of water [6,10].

Formation of oligomers from monophosphorylation in the presence of an alkaline catalyst should be noted. The elementary composition of oligomer shows that the seal goes with the removal of water. The amount of released water is determined using Dean-stark. Formation of oligomer in an alkaline environment is emitting about 0.5 mol of water per 1 mol of monomer.

This, apparently, is due to the fact that condensation of molecules monophosphorylation react the carbonyl and methyl groups between them [7]. The reaction process represented in Fig. 2.

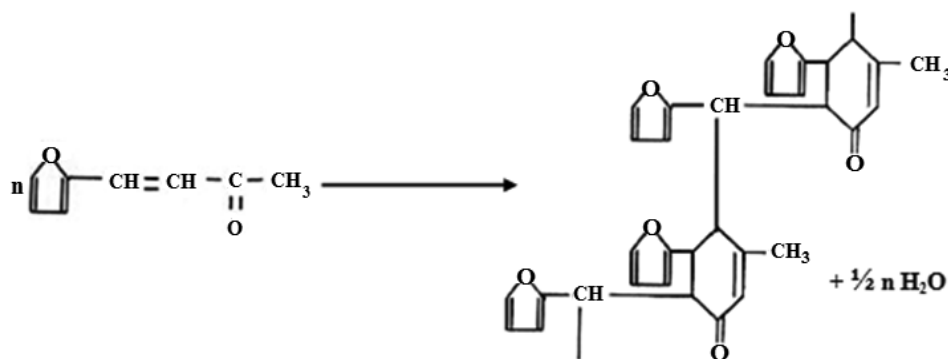


Fig. 1. Reaction of simultaneous polymerization and polycondensation of monophosphorylation in an acidic environment

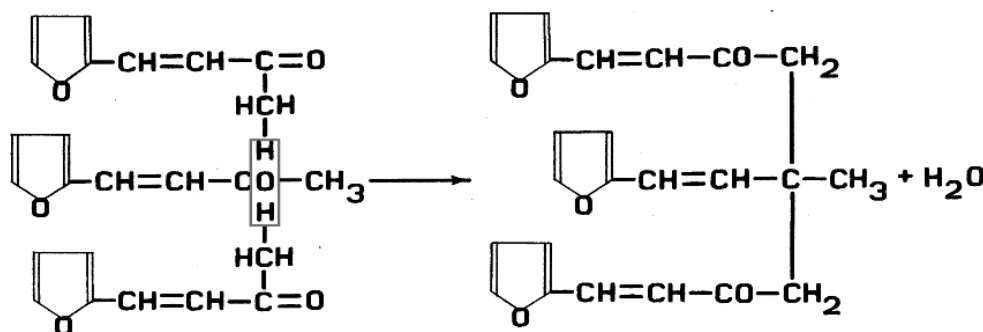


Fig. 2. Curing reaction of monophosphorylation in alkaline medium

They are very fragile, melting, soluble in organic solvents. Molecular weight oligomers does not exceed 1200-1300 [8].

The second stage curing is characterized by the fact that oligomer is not dissolved, but swells in organic solvents [6]. The insolubility and high elasticity suggests that at this stage in the oligomer is formed rare spatial structure. This increases the molecular weight of the oligomer.

In some sources [8] suggested that during curing of monophosphorylation on the second and possibly the third stage is observed ionic polymerization.

In the third stage of curing oligomer is infusible and insoluble condition, characteristic spatial polymers. To a temperature of 300 °C

samples is practically not deformed. With increasing temperature up to 350°C there is a noticeable degradation of the samples [10]. From a chemical point of view, this process is not entirely defined. Many researchers agree that there is a change in the structure of the furan ring, but the chemical mechanism of this process is very diverse. It has been suggested that this process gives hardened polymers high physical-mechanical characteristics. Some believe that there is a gap furan ring, which results in an aliphatic chain [8], others that there is a gap of double bonds in the furan ring, but the ring is maintained [11]. Reaction scheme for the polymerization of the double bonds furan ring represented in Fig. 3.

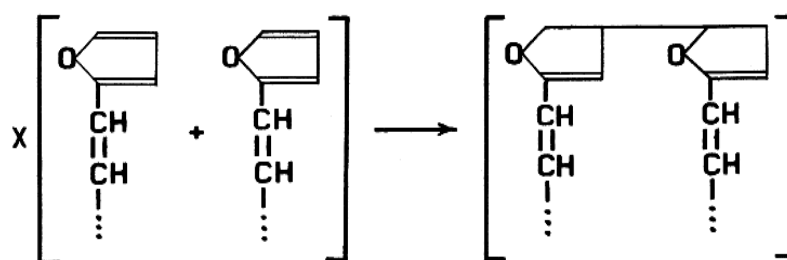


Fig. 3. Reaction scheme of polymerization for the double bonds of furan rings

This mechanism of reaction inherent in obtaining furan oligomers by polycondensation of

furfuryl alcohol in an acidic environment and the simultaneous polymerization of the products of

polycondensation. Reaction proceeds with evolution of a large amount of heat, sometimes with a bang. The resulting oligomers are characterized by high resistance to acids and alkalis.

In [12] definitely state that the high chemical resistance to acids and alkalis, as well as the heat

resistance of the cured monomer FA are achieved thanks to the discovery of double bonds in the furan ring.

In our opinion, the most likely mechanism of structuring on the third stage is polymerization for the double bonds of furan rings. Reaction scheme is shown in Fig. 4.

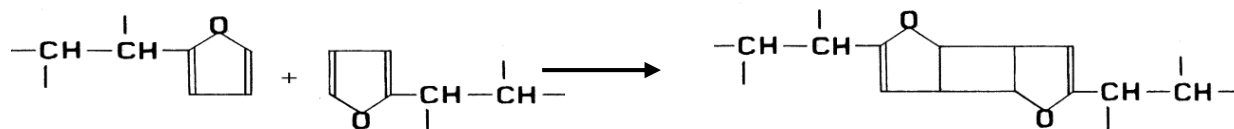


Fig. 4. Reaction scheme for the polymerization of monophosphorylation at the third stage

Feature the second component of the monomer FA – departurelocation - multifunctional, that is, the presence of double bonds, rolling a hydrogen atom in the furan ring and the carbonyl group, which complicates the study of the process of structuring. Multifunctional creates the conditions for the occurrence of various chemical processes and the formation of a complex mixture of products already at the stage synthesis of oligomer [13]. Departurelocation, unlike monophosphorylation, polymerized at high temperature (above 180°C) without the introduction of catalysts, but not fully cured. In the presence of ionic catalysts departurelocation cures as monophosphorylation, and the curing process also comes in three stages [10].

At the first stage of curing departurelocation soluble in organic solvents. The bromine number of

the oligomer at this stage is reduced from 315 to 210. This is due to the fact that part of double bonds participated in the reaction seal departurelocation.

Oxynoe the number of oligomer in this stage is 163. This suggests that the oligomer remains a large number of carbonyl groups. The molecular weight of the oligomer in the first stage does not exceed 1350 [10].

On the mechanism oligomerization of departurelocation there are conflicting information. In [7,10] it is shown that during curing of departurelocation runs only the polymerization reaction due to the exhaustion of the aliphatic unsaturated bonds of the chain. The scheme of the reaction is shown in Fig. 5.

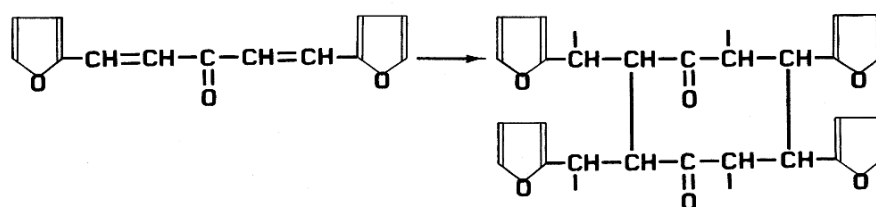


Fig. 5. Reaction scheme for the polymerization of departurelocation

In [8] suggested that when heated in an acidic environment as a result of protonization oxygen atom of the carbonyl group breaking the conjugation and disclosure acidogenic cycles according to the scheme given in Fig. 6. At the same time processes the ionic polymerization of the double bonds of the conjugated system with the formation of gulosity (net) polymer, are presented in Fig. 7.

The cross-linked polymer as increasing the thickness of the grid increases the hardness, brittleness, resistance.

The authors of [14] suggest the flow during curing of departurelocation as the polymerization reaction due to the double bonds in the aliphatic chain, and the polycondensation reaction. In this paper we present a quantitative estimate of the allocation of water during heat treatment departurelocation. The authors associate this process with the flow of intermolecular interaction of aliphatic carbonyl-containing groups.

There is a considerable number of works devoted to the study influence of catalysts for the oligomerization of furfuryladenine [6].

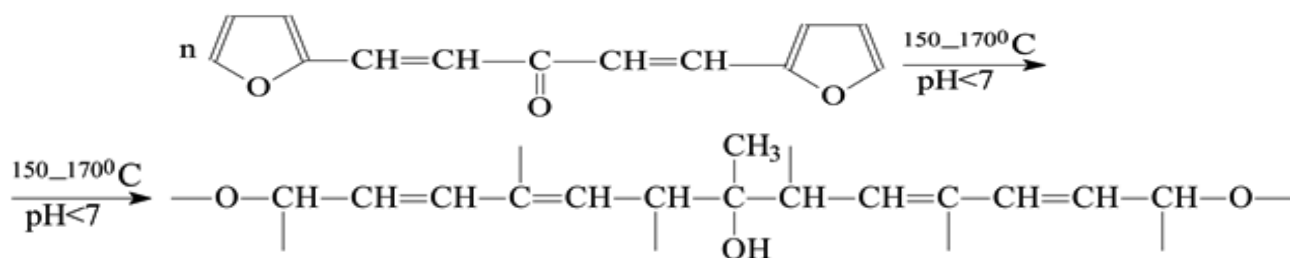


Fig. 6. Reaction disclosure furan cycles when structuring departure relocation

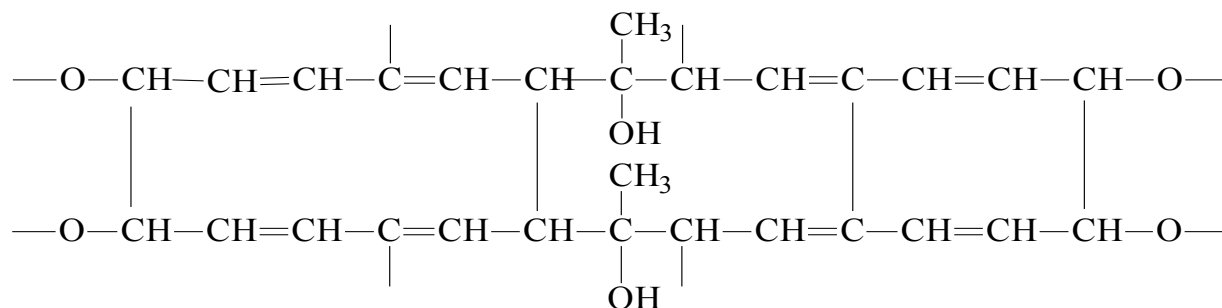


Fig. 7. Scheme cured departure relocation

The study of the process of structuring departure relocation using the methods of NMR, IR spectroscopy and thin-layer chromatography allowed us to assess the transformation of the reactive groups in the structure of the monomer [16]. The result was Mechanism of oligomer formation, according to which departure relocation able on one hand to polymerization at the double bonds of aliphatic chains, as in the polymerization of methyl vinyl ketone are - "head to head" (I) or "head to tail" (II), because in this case, the hydroxyl group may appear on stage enolizatsii (Ia) and (IIa) was proposed as a result. In future, due to the removal of water can be formed chromanone (IIb) and furan cycles (Ib).

On the other hand, departure relocation capable of rearrangements on the Diels - alder reaction by intermolecular (III) and intramolecular (IV, IVa) mechanisms with further rearrangement, removal of water molecules and the formation of six-cycle (IIIa).

These reactions are competing and largely depend on the process conditions (Fig. 8).

Process of thermal oligomerization of departure relocation at 180°C is mainly polymerization in nature [16]. It goes for double bonds of aliphatic chain. Lowering the temperature of the oligomerization up to 120 °C, and the presence of an ionic catalyst promotes the flow of the process according to the mechanism of the Diels - alder reaction. The oligomers were allocated

in four fractions with different melting point, solubility, content of functional groups. In oligomer synthesized by thermal at 180°C, significant quantities (up to 75 %) wisely nobody fraction, and in the oligomers obtained in the presence of an ionic catalyst in 160°C, the fraction of particles is reduced to 24 %. Thermal synthesis at 120 °C wisely nobody fraction is not formed. When heat-treated powder and wisely nobody fractions of the speed of gelation differ significantly [16]. The reaction mechanism of the Diels-alder reaction in the used temperature range is unlikely. It is known that this reaction usually proceeds at room temperature or when heated to 100 - 120 °C.

In the second stage of structuring departure relocation little swells significantly less elastic and slightly deformed. The maximum deformation of the sample on the base of departure relocation 3 times less deformation of oligomer-based monophosphorylation [6]. Chemically at this stage continues and completes the process of polymerization for the double bonds of aliphatic groups with increasing molecular weight of macromolecules.

The third stage of the curing departure relocation characterized by nalukettu and insolubility of the product curing and high fragility. Chemically at this stage is the polymerization of double bonds furan ring. The principle of the polymerization reaction of departure relocation in the third stage shown in Fig. 9.

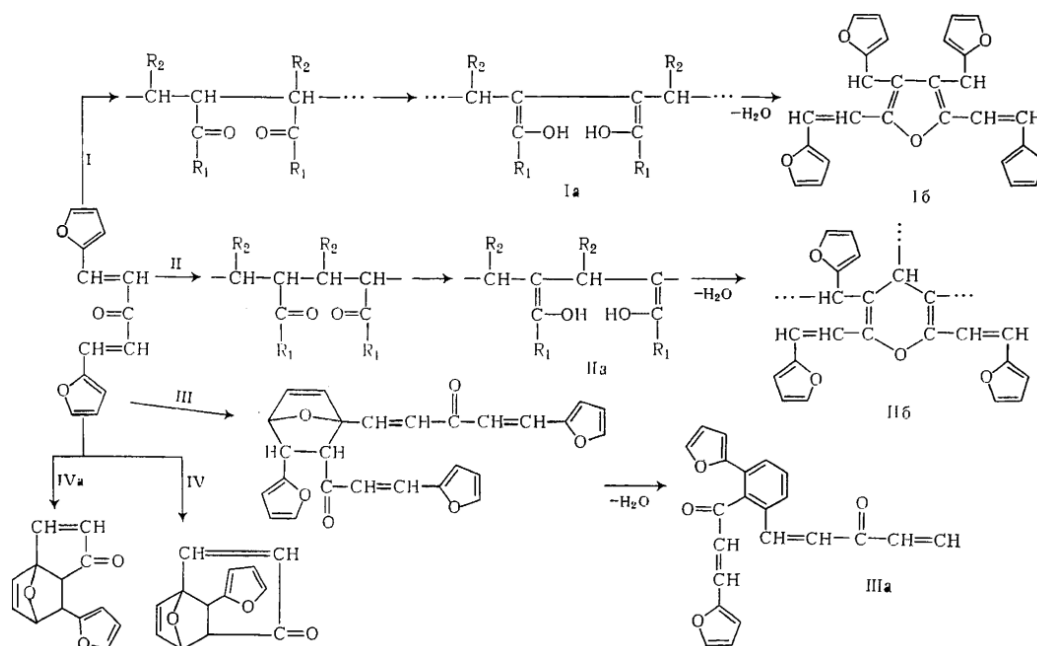


Fig. 8. Chemical reactions structuring departure location

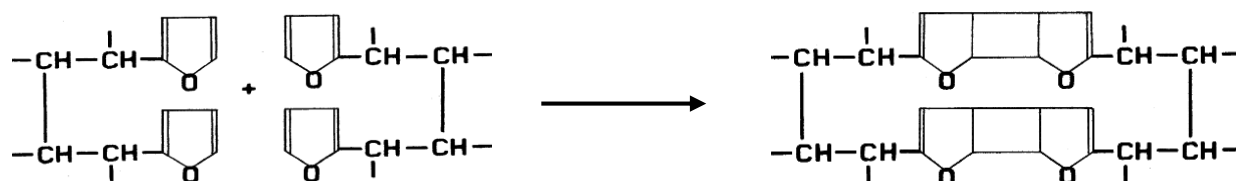


Fig. 9. Reaction scheme for the polymerization of departure location at the third stage

It is known that the physic-mechanical properties of laminated wood materials produced on the base of furfuralacetone monomer FA, much higher than the traditional synthetic binding [17,18]. It is therefore of interest to investigate the process of chemical interaction between the macromolecules of cellulose and components of monomer FA.

Wood - product of vegetable origin, representing a complex, both in anatomical and chemical relationship that 99% consists of organic substances. The main organic matter wood is cellulose (40...50 %).

In between cellulose macromolecules there are two types of interactions: forces Van der Waals forces and hydrogen bonds. The strength of the Van der Waals unlike valence forces attributed to long-range. The hydrogen bond (H-bond) is a bond that occurs between two electronegative atoms through hydrogen atom. Hydrogen atom covalently associated with electronegative atom bears a relatively high partial positive charge. This pretensiously a hydrogen atom $H\delta^+$ electrostatically attracted electronegative atom of another molecule with the formation of hydrogen

bonds $X\delta^- - H\delta^+ \cdots Y\delta^-$. A large number of hydroxyl groups in the cellulose results in a high total energy of the hydrogen bonds. Hydrogen bonds between HE-groups are formed by the convergence of their oxygen atoms at a distance of 0.25...of 0.28 nm. The energy of H-bonds in cellulose is about 28 kJ/mol. Hydroxyl groups of cellulose to form intramolecular hydrogen bonds and intermolecular (Fig. 10) [19,20].

Intramolecular H-bonds are formed within the same chain between adjacent glucopyranose units. These links give the rigidity of the cellulose chains. Intermolecular H-bonds are formed between the chains and are related to the forces of intermolecular interaction [19]. During sorption of water vapor or immersion of the wood in water, water molecules oriented or fixed between the macromolecules of cellulose or form on the surface of the capillaries of monomolecular layers. Absorbed water breaks the intermolecular and intramolecular H-bonds in cellulose and forms with their hydroxyl groups of new hydrogen bonds. As a result of this process is swelling and water absorption of wood and particleboard.

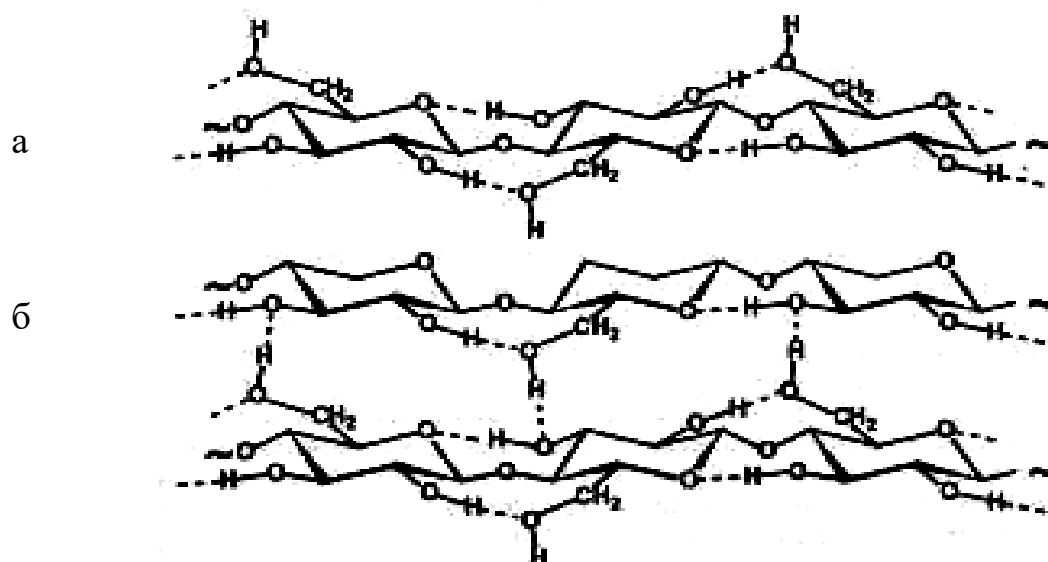


Fig. 10. Intramolecular and intermolecular (b) hydrogen communication in cellulose

A binder used in the production of plates improves their resistance by blocking the free hydroxyl groups of cellulose.

The energy of a hydrogen bond depends on the electronegativity of atoms, which are located in the range: $F > O > N$, $Cl > S$, C . For the formation of hydrogen bonds electronegative atoms must converge at a certain distance ($\sim 0,25$ – $0,30$...nm) [20].

The formation of hydrogen bonds, in our opinion, occurs between the heterocyclic oxygen

and hydrogen unrelated hydroxyl groups of cellulose.

Heterocyclic oxygen monophosphorylation has a high electronegativity due to the presence of four unpaired electrons and shift of the π -electron density multiples of two adjacent C-C bonds. Therefore, there occurs a partial negative charge and the hydrogen unrelated hydroxyl group of cellulose partial positive charge. Thus, the conditions for the formation of hydrogen bonds. The process diagram is presented in Fig. 11.

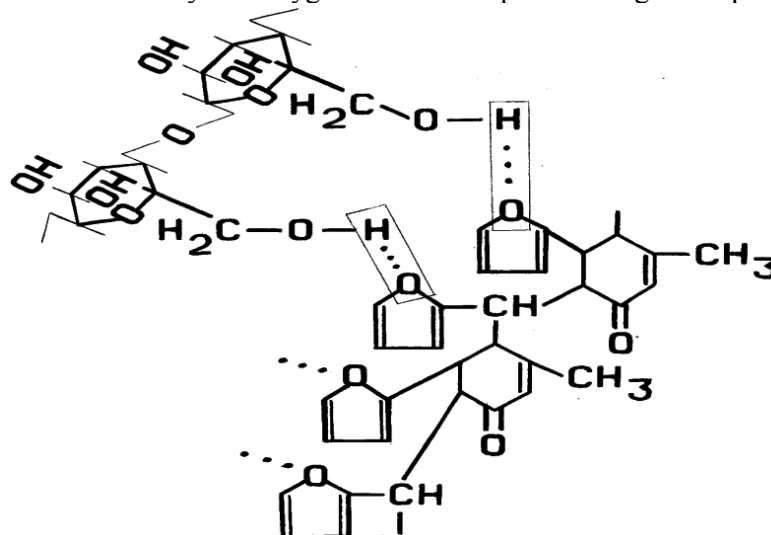


Fig. 11. Scheme formation of hydrogen bonds between the cellulose molecule and monophosphorylation

Conclusions

1. Analyzed the known hypothesis of chemical curing process of furfuralacetone monomer FA. It is revealed that the two main components of the monomer FA (mono - and departurelocation) curing independently without

interacting with each other. Monophosphorylation cures by polymerization and polycondensation, departurelocation - only due to the polymerization reaction.

2. Chemical process of interaction between wood particles with furfuralacetone monomer FA

due to the formation of hydrogen bonds between the components of wood and a binder explaining the improvement of physic-mechanical properties of wood-particle boards based on them is proposed.

Bibliography

1. Vorobiev V. A. Polymer technology [Text] / V. A. Vorobiev, R.A. Andrianov. - M. : Higher school, 1971. – 360 p.
2. Encyclopedia on safety and health at work [Text] : trans. from English. / Ed. by A.P. Biryukov [and others]. - M. : Profitat, 1985. – V. 3. - 328 p.
3. Harmful substances in industry : a guide for chemists, engineers and physicians [Text] / Ed. by N.V. Lazarev, E.N. Levina. - 7th ed., revised and enlarged extra - L. : Chemistry, 1976. – V. 2. – 623 p.
4. GN. 2.1.6.1338-03. Maximum permissible concentration (MPC) of pollutants in the atmospheric air of populated areas. [Electronic resource]. - Mode of access : <http://www.ohranatruda.ru>.
5. Ugryumov S.A. Development of technological modes of obtaining plywood on the base of furan resin [Text] : diss. ... cand. tec. sci / S.A. Ugryumov. - M : MSFU, 1998. – 178 p.
6. Kamensky I.V. Polymers based on the products of condensation of furfural with acetone. Curing furfurylated and departurelocation in the presence of acidic catalysts [Text] / I.V. Kamensky, N.V. Ungurean, B.M. Kovarskay, C. I. Etinski // Plastic mass. - 1960. No. 12. - P. 9-13.
7. Kamensky I.V. Polymers based on the products of condensation of furfural with acetone. Getting furfurylated and departurelocation and resins in the presence of an alkaline catalyst [Text] / I.V. Kamensky, N.V. Ungurean // Plastic mass. - 1960. No. 8. - P. 17-19.
8. Muravitsky T.P. Theoretical justification of the processes structuring resins based furfuralacetone monomer [Text] / T.P. Muravitsky, A.G. Ivlev, A.A. Gurusova // Bulletin of KSTU. - 2010. No. 1. - P. 98-100.
9. Dunlop A.P. The Furans / A.P. Dunlop, F.N. Peters. – New York : Reinhold publishing corporation, 1953. – 785 p.
10. Elchin I.M. Plastation (On monomer FA) [Text] / I.M. Elchin. - Kyiv : Publishing house "Builder", 1967. - 128 p.
11. Furan phenol-formaldehyde resin. [Electronic resource]. - Mode of access : <http://www.xumuk.ru/vvp/2/823.html>.
12. Nikolaev A.F. Technology of plastics [Text] / A.F. Nikolaev. - Leningrad : Chemistry, 1977. – 368 p.
13. Makina L.B. Influence fractional composition of oligomer departurelocation on the process of structuring [Text] / L.B. Makina, V.V. Korshak, L.K. Solovieva, I.A. Gribova, A.P. Krasnov, P.V. Petrovski, L.I. Komarova, E.L. Kabanova // High-molecular compounds. - 1981. – V. A23. No. 9. - P. 2046-2051.
14. Popova G.I. Chemical reactions structuring departurelocation [Text] / G.I. Popova, M.S. Surova // Materials of the 3rd all-Union conference on "Chemistry and technology of furan compounds". - Riga : Zinatne, 1978. - P. 97-99.
15. Korshak V.V. Study chemical transformations of furfuryladenine in the process of heat treatment [Text] / V.V. Korshak, G.M. Zeitlin, V.A. Khomutov, H.P. Gonzalez, A.A. Atrashkevich // High-Molecular compounds. - 1979. – V. A11. No. 1. - P. 54-59.
16. Korshak V.V. Study of the process of thermal oligomerization of departurelocation [Text] / V.V. Korshak, L.K. Solovieva, I.A. Gribova, L.B. Makina, A.P. Krasnov, P.V. Petrovski, L.I. Komarova, V.V. Kulakov, E.L. Kabanova // High-Molecular compounds. - 1980. – V. A22. No. 11. - P. 2491-2498.
17. Ugryumov S.A. Furan resin in production of laminated wood materials [Text] : monograph / S.A. Ugryumov. – Kostroma : KSTU, 2012. – 142 P.
18. Ugryumov S.A. Organizational and technical support of the production of composite materials based on wood fillers and fires flax: monograph / S.A. Ugryumov. – Kostroma : KSTU, 2008. – 147 P.
19. Azarov V.I. Chemistry of wood and synthetic polymers [Text] / V.I. Azarov, A.V. Burov, A.V. Obolenskaya. – 2-nd ed., corr. - SPb. : Publishing house "LAN", 2010. - 624 p. : ill.
20. Kononov G.N. Chemistry of wood and its main components [Text] / G.N. Kononov. – 2-nd ed., corr. and augm. – M. : MSFU, 2002. – 259 p.

УДК 620.22

ПОВЫШЕНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И ЭСТЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗДЕЛИЙ ИЗ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

А. Л. Тимербаева, Г.Ф. Илалова, А.Р. Мухтарова, Р.Р. Сафин

Целью разработки данной технологии является повышение эксплуатационных и эстетических характеристик изделий из древесно-полимерных композиций, а также улучшенные конечные качества материала, а именно, отсутствие характерного для термодревесины запаха и образования трещин на поверхности материала. Материал, полученный по данной технологии, может использоваться в деревянном домостроении.

Ключевые слова: *термомодифицированная древесина, термодревесина, древесно-полимерные композиты.*

The purpose of developing this technology is to increase the operational and aesthetic characteristics of products made from wood-polymer compositions, as well as improved final qualities of the material, namely, the absence of a characteristic smell of thermo-wood and the formation of cracks on the surface of the material. The material obtained by this technology can be used in wooden house construction.

Key words: *thermomodified wood, thermal wood, wood-plastic composites.*

Введение

Древесина имеет широкий спектр использования в строительстве, мебельной отрасли, в бумажной и транспортной промышленности и других отраслях. Одним из самых главных свойств древесины является его естественная долговечность в различных экстерьерных и сложных интерьерных экспозициях, прежде всего это касается стойкости древесины к биологическим вредителям.

Повышение эффективности использования древесины в последние годы приобретает постоянно растущую актуальность как в России, так и за рубежом. Наблюдается постоянное расширение сфер применения лесной продукции: начиная от появления новых композиционных материалов и заканчивая разработкой новых технологий получения химических продуктов на основе древесины. Широкое использование измельченной древесины в производстве композиционных материалов объясняется многими причинами: возобновляемостью, относительной дешевизной, легкостью обработки, хорошей смачиваемостью и т.д. [2,5]. Применение древесины при производстве химических товаров объясняется разнообразием химических веществ входящих в её состав. Однако, несмотря на большое количество положительных качеств, древесина не лишена и определенных недостатков, которые могут вызвать сокращение срока службы изделия из древесно-наполненного композита или усложнить выход качественных или

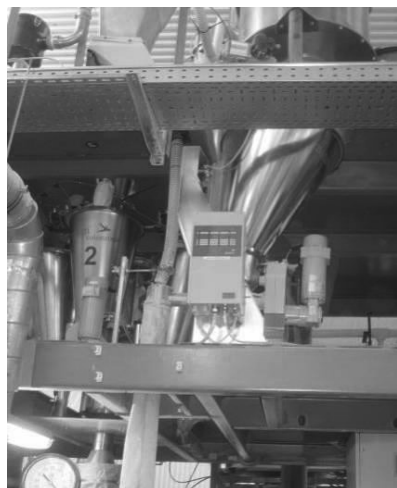
количественных показателей получаемых химических продуктов [1]. В связи с этим в процессе производства соответствующего изделия древесное сырье проходит различные методы обработки и модификации, к наиболее исследованным из которых можно отнести такие традиционные технологические операции как механическая обработка, сушка, гидротермическая обработка, а также различные методы химического воздействия. В то же время в последние годы активно развиваются новые методы физико-химического воздействия на древесное сырье, основанные на модификации древесной структуры, среди которых наибольший интерес исследователей прикован к процессам термической обработки древесины, происходящим в безвоздушной среде при температурах 180 - 300 °С. Термическая обработка вызывает изменение физических свойств и химического состава древесного сырья, что впоследствии способствует повышению эксплуатационных характеристик композиционных материалов и эффективности производства химических продуктов из термомодифицированной измельченной древесины [6].

Технологии и оборудование

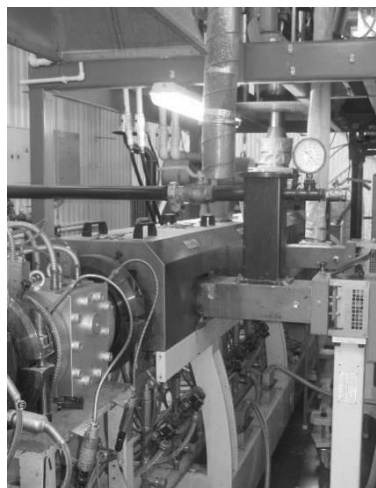
Для анализа влияния предварительного термомодифицирования древесного наполнителя при производстве композитов была проведена серия опытов по созданию и испытанию образцов древесно-полимерных материалов (ДПКМ).

Создание опытных образцов ДПКМ, а также исследование основных эксплуатационных свойств изделия, проводилось на предприятии

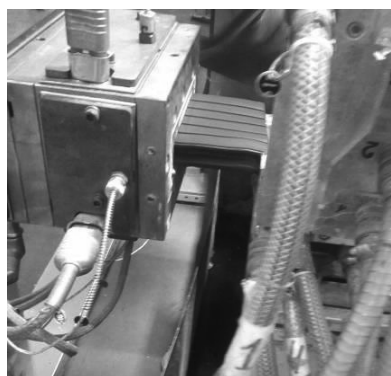
ООО «МультиПласт». На рис. 1 представлены основные этапы изготовления композиционного полимерного материала из модифицированного древесного сырья.



а



б



в



г



д



е

Рис. 1. Получение древесно-полимерного композиционного материала: а – дозирование и смешивание компонентов ДПКМ; б – экструдирование; в – выход полуфабриката из фильеры экструдера; г – охлаждение; д – обрезка; е – выход готового изделия

Вначале процесса происходит дозирование компонентов – подготавливаются связующее и добавки (рис. 1 а). Для изготовления древесно-полимерных композитов использовался в

качестве связующего полиэтилен низкого давления. В качестве добавок применялись: антиоксидант марки IRGANOX 1010 (защищает от термоокислительной деструкции) и

лубрикант BAEROLUB (повышает текучесть древесно-полимерного расплава в экструдере). Далее осуществляется процесс смешивания наполнителя (термомодифицированная и необработанная древесная мука) с полимером и добавками. Соотношение компонентов (древесная мука / полиэтилен низкого давления +целевые добавки) составляло 60/40.

Полученный полуфабрикат из смесителя попадает в экструдер, где осуществляется формирование изделия (рис. 1 б, в). После экструдера древесно-полимерный материал охлаждается способом опрыскивания водой, обрезается по длине и при необходимости шлифуется (рис. 1 г-е).

Результаты

С целью определения влияния процесса термомодифицирования древесного наполнителя на эксплуатационные свойства древесно-полимерных композиционных материалов были проведены исследования полученных образцов на прочность и водопоглощение.

Исследование водопоглощения образцов ДПКМ проводили после выдержки в дистиллированной воде в течение 50 часов. Результаты проведенных исследований представлены на рис. 2.

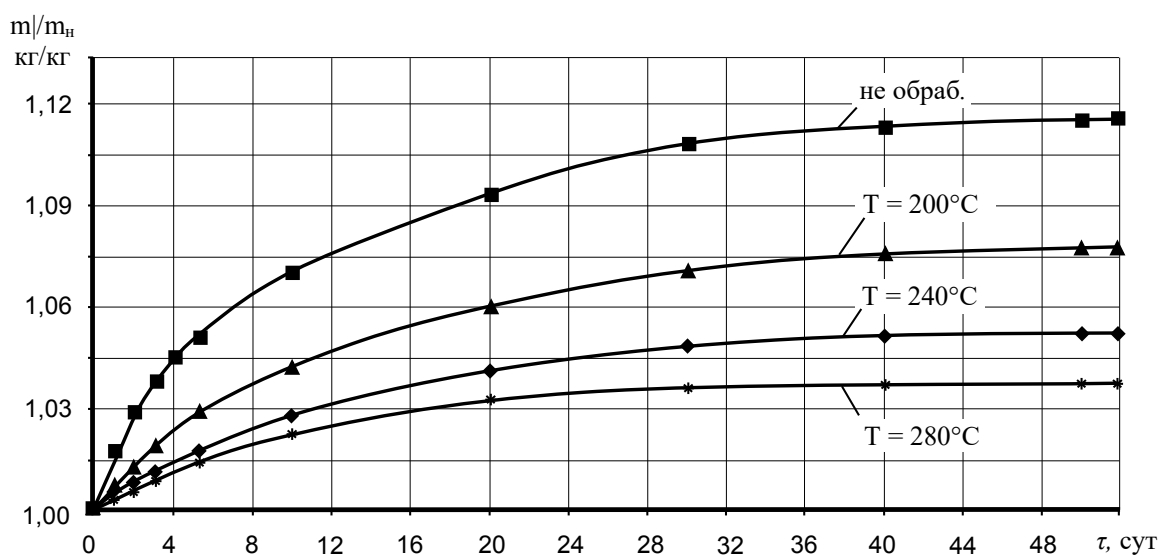


Рис. 2. Кинетика относительной массы образцов ДПКМ при выдержке в дистиллированной воде

Из графиков видно (рис. 2), что с ростом температуры обработки древесного наполнителя значительно снижается водопоглощение образцов древесно-полимерных плит, что согласуется с аналогичными исследованиями других композиционных материалов, наполненных термически модифицированным древесным наполнителем, представленными в литературе.

Таким образом, следует подчеркнуть, что термомодифицирование древесного сырья в производстве древесно-полимерных плит позволяет повысить их водостойкость[7].

В результате проведенных исследований на предприятии ООО «МультиПласт» была выпущена опытная партия террасной доски из

полимерной композиции с термообработанным древесным наполнителем в количестве 250 п.м. Свойства террасной доски опытно-промышленной партии в сравнении с требованиями технических условий к готовому изделию 1 класса по НИЦ «ДПК» представлены в табл. 1.

В результате проведенных исследований в сравнении с требованиями готовой продукции качество композита значительно повысилось по физическим и механическим характеристикам. Особенно повысилась водостойкость изделия в 3-3,5 раза. Известно, что низкая водостойкость материала пагубно влияет на внешний вид террасных досок при их эксплуатации во влажных условиях.

Таблица 1 - Свойства террасной доски опытно-промышленной партии

№	Наименование показателя	Требования к готовой продукции 1 класса по НИЦ «ДПК»	Значение показателя для ТМ террасной доски опытно-промышленной партии ($T_{обр} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$)
1.	Плотность, кг/м ³ (EN ISO 1183-1)	1100-1400	1200
2.	Водопоглощение после выдержки в дистиллированной воде 50 ч., % (EN 1087-1)	4,0	1,08
3.	Разбухание по толщине после выдержки в дистиллированной воде 50 ч., % отн. (EN 1087-1)	0,4	0,05
4.	Твердость при вдавливании шарика, Н/мм ² (ГОСТ 4670-91)	190-250	197
5.	Предел прочности при растяжении, МПа (ГОСТ 11262-80)	10-16	18
6.	Предел прочности при статическом изгибе, МПа (ГОСТ 4648-2014)	40	46

Кроме того, установлено, что изменение цвета древесного сырья в процессе термомодифицирования (с повышением температуры обработки материала) положительно сказывается на внешнем виде

конечного изделия (коричневых, темно-коричневых, бардовых), снижая необходимое количество красящих агентов (красителей) и не проявляясь на поверхности доски в результате шлифования (рис. 3) [3].



Рис. 3. Шлифованная террасная доска из термомодифицированного (а) и не обработанного (б) древесного наполнителя

Проведенный технико-экономический анализ подтвердил эффективность внедрения термического метода модифицирования в промышленность, поскольку наблюдается повышение стоимости продукции при существенном повышении эксплуатационных характеристик [4].

Заключение

Таким образом, исследуемый метод термической обработки измельченной древесины в реакторах тарельчатого типа может быть эффективно использован при производстве композиционных материалов с целью повышения их влаго- и водостойкости.

Так же, благодаря полному отсутствию питательных веществ для биологических организмов термодревесина не подвержена разрушающим воздействиям вредных насекомых и грибов.



Рис. 4. Террасная доска в качестве напольного покрытия



Рис. 5. Террасная доска в качестве облицовки зданий

В результате данных изменений становится возможным беспрепятственное применение изделий из древесно-полимерных композитов, как для напольного покрытия (рис. 4), так и для наружной облицовки зданий (рис. 5), а также в производственных помещениях с высокой температурой и экстремальной влажностью.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – докторов наук (МД – 5596.2016.8).

Литература

1. Волынский, В.Н. Технология древесных плит и композитных материалов: учебно-справочное пособие / В.Н. Волынский. – СПб.: Издательство «Лань», 2010. – 336 с.
2. Зиятдинов, Р.Р. Технология производства влагостойкой фанеры из термомодифицированного шпона: дисс. ...канд. техн. наук / Р.Р. Зиятдинов. – Казань, КНИТУ, 2013. – 186 с. 3.
3. Мельникова, Л.В. Технология композиционных материалов из древесины: учебник для студентов спец. «Технология деревообработки». 2-е изд., испр. и доп. – М.: МГУЛ, 2004. – 234 с.
4. Разумов, Е.Ю. Разработка технологий и оборудования термического модифицирования пиломатериалов: дисс. ...докт. техн. наук / Е.Ю. Разумов. – Казань, КНИТУ, 2013. – 426 с.
5. Салимгареева, Р.В. Технология термического модифицирования древесного наполнителя в производстве композиционных материалов: дисс. ...канд. техн. наук. – Казань, КНИТУ, 2013. – 155 с.
6. Сафин Р.Р., Фатхулова Р.И., 2014. Современные технологические решения в области термомодифицирования древесины. *Деревоперерабатывающая промышленность*, 2.
7. Сафин Р.Р., Шайхутдинова А.Р. Вакуумно-конвективное термомодифицирование древесины в перегретом паре. *Вестник Казанского технологического университета*. Казань. – 2011. – №.6. – С. 93 - 98.

© А.Л. Тимербаева – асс. кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Г.Ф. Илалова – магистрант кафедры «Архитектура и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», А.Р. Мухтарова – магистрант кафедры «Архитектура и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Р.Р. Сафин – д.т.н., профессор, заведующий кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», cfaby@mail.ru.

УДК 674.04

ВЛИЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ТАРЕЛЬЧАТОГО РЕАКТОРА НА ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТЬ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ИЗМЕЛЬЧЕННОЙ ДРЕВЕСИНЫ

Р.Р. Зиатдинов, А.Л. Тимербаева, Р.Р. Сафин

Проведен анализ существующих аппаратов, осуществляющих термическую обработку измельченной древесины. Предложена технология термообработки измельченной древесины в аппаратах тарельчатого типа. Представлены результаты моделирования с целью определения взаимосвязи основных конструктивных и технологических параметров тарельчатого аппарата.

Ключевые слова: реактор, тарельчатый реактор, измельченная древесина, термическая обработка.

The analysis of the existing apparatuses performing heat treatment of crushed wood is carried out. The technology of heat treatment of crushed wood in apparatuses of tray type is offered. The results of modeling with the purpose of determination of interrelation of the basic constructive and technological parameters of the disk device are presented.

Keywords: reactor, poppet reactor, chopped wood, heat treatment.

Введение

В настоящее время нашли применение достаточно разнообразные по конструктивному и технологическому исполнению реакторы. Разработаны и созданы установки как с прямым подводом тепловой энергии к обрабатываемому материалу (конвективный нагрев инертными газами, насыщенным или перегретым паром, нагрев микроволновым излучением), так и с непрямым нагревом, при котором тепло передается через стенки аппарата. При этом более предпочтительным является создание прямого нагрева способствующего наиболее интенсивной и равномерной обработке сыпучего материала.

По конструктивному исполнению реакторы подразделяют на шахтный, шнековый, ленточный и тарельчатый типы (рис. 1 - 3).

Одними из наиболее распространенных типов установок в настоящее время являются шнековые реакторы [1]. Данные установки производятся как с прямым, так и с непрямым нагревом. Удобство создания данных типов аппаратов объясняется возможностью разделения рабочего пространства реактора на зоны с различной температурой, а также возможностью увеличения длины рабочей зоны в случае выявления недостатков конструкции в процессе эксплуатации путем создания аппарата с несколькими последовательно расположенными реакторами шнекового типа (рис. 1).

К основным недостаткам данного типа реакторов относят: низкую интенсивность теплообмена вследствие недостаточного

перемешивания слоя сыпучего материала, влекущую за собой высокие энергозатраты и неоднородность свойств конечного продукта, что особенно ярко выражено в установках с непрямым нагревом; невозможность обработки сырья с низкой насыпной плотностью и характерным размером частиц более 10 мм.



Рис. 1. Схема каскадного шнекового реактора Энергетического исследовательского центра Нидерландов (Energy Research Centre of the Netherlands) [2]

В работе Салимгаревой Р.В. [3] исследуется возможность использования хорошо зарекомендовавших себя в процессах сушки сыпучих материалов барабанных аппаратов применительно к процессу термомодифицирования измельченной древесины. Автором разработана математическая модель процесса, проведены экспериментальные исследования и пилотные промышленные испытания. Для исследований была использована классическая схема с вращающимся барабаном с приваренными внутренними ребрами, осуществляющими перемешивание материала (рис. 2). Установлена эффективность применения данной

конструкции для термической обработки древесного наполнителя в крупнотоннажном производстве древесно-полимерных композиционных материалов.

Наиболее технологически эффективными считаются реактор тарельчатого типа, в которых обрабатываемый сыпучий материал подается на верхнюю тарелку аппарата с последующим механическим перемещением через пересыпные отверстия на нижележащие тарелки. При этом подвод тепла к материалу может осуществляться конвективным, контактным и конвективно-контактным способами (рис. 3). В случае с конвективным теплоподводом реализуется поперечная схема циркуляции теплоносителя.

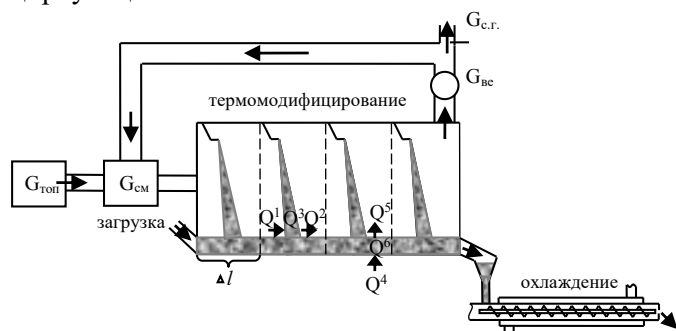


Рис. 2. Схема барабанного реактора на топочных газах [76]

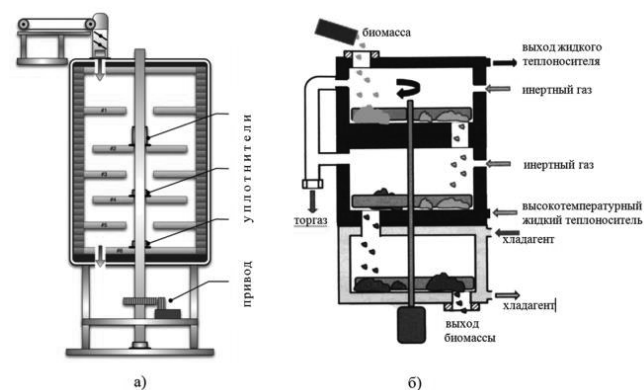


Рис. 3. Схемы тарельчатых реакторов: а – с непрямым нагревом, б – с комбинацией прямого и непрямого нагрева

Преимуществами данного типа реакторов являются достаточно высокая равномерность обработки сырья вследствие эффективного перемешивания в процессе его движения, возможность оптимизации процесса путем регулирования температуры и длительности пребывания обрабатываемого сырья на тарелках, что позволяет использовать один аппарат для разных видов сырья. Кроме того, исследователи отмечают легкость масштабирования тарельчатых реакторов и возможность увеличения их диаметров до 7-9 м

[4]. К недостаткам подобного типа устройств относят наличие подвижных элементов – вращающегося вала с мешалками, работающего при повышенных температурах. Однако, следует отметить, что ввиду менее плотного слоя движущегося материала нагрузка на вал значительно меньше, чем в случае эксплуатации шнекового реактора.

Проведенный анализ литературы по технологическим особенностям различных конструкций реакторов характеризует, что наиболее эффективными типами, обеспечивающими лучшее качество обработки измельченной древесины, являются реакторы тарельчатого типа.

Результаты

При разработке физической картины процесса термической обработки измельченной древесины [5] в тарельчатом реакторе было указано, что площади пересыпных отверстий всех тарелок реактора должны быть равными. При этом для определения продолжительности пребывания частицы на одной тарелке необходимо нахождение длины её пути $\ell_{\text{движ}}$, оказывающей влияние на габариты реактора. Отсюда, была найдена зависимость длины движения частицы по тарелке $\ell_{\text{движ}}$ от радиуса центрального пересыпного отверстия R'_c нечетных тарелок и $\Delta R'_6$ (при условии равенства их площадей).

Примерному диапазону длины пути частицы от 1 до 4 м при размерах бокового пересыпного зазора четных тарелок от 30 до 50 мм соответствует радиус центрального пересыпного отверстия нечетных тарелок в пределах от 400 до 500 мм, что вполне согласуется с общими представлениями о конструктивных решениях тарельчатых аппаратов. Отсюда была определена зависимость внутреннего радиуса реактора от радиуса центрального пересыпного отверстия нечетных тарелок. Для указанных размеров центрального пересыпного отверстия характерны внутренние диаметры реактора в диапазоне примерно от 3 до 8 м, что также согласуется с данными о тарельчатых реакторах, представленными в литературе [6], где по производственному опыту предложены диаметры реакторов до 9-10 м.

Время движения частицы по тарелке зависит от средней радиальной составляющей мгновенной скорости. В связи с этим было проведено моделирование с целью определения

зависимости величины средней радиальной составляющей мгновенной скорости от различных технических характеристик оборудования. В частности представлены зависимости данного параметра от угла поворота α лопаток относительно радиуса тарелки при различных угловых скоростях мешалки и радиусах пересыпных отверстий.

Изменение угла установки лопатки на мешалке при радиусе центрального пересыпного отверстия 300 мм не существенно влияет на время движения материала. Наиболее заметное изменение наблюдается при радиусе центрального пересыпного отверстия – 500 мм. Здесь при установке лопатки на мешалке под углом 45° достигаются наиболее высокие показатели данной скорости частицы на тарелке. Таким образом, в производственных реакторах большого диаметра время пребывания частицы на тарелке может регулироваться в частности и углом поворота лопаток, поэтому дальнейшие расчеты будут проводиться для лопаток, установленных под углом 30 и 45° .

Анализ результатов математического моделирования по изменению средней радиальной составляющей мгновенной скорости частицы по тарелке в зависимости от угловой скорости вращения мешалки показывает, что при скорости вращения мешалки до $0,15$ об/с изменение угла лопатки практически не оказывает влияния на среднюю скорость движения частицы по тарелке в направлении пересыпного отверстия.

На рис. 4 показаны кривые, характеризующие зависимость времени нахождения частицы в движении по одной тарелке от угловой скорости вращения мешалки. Как видно из графиков, увеличение скорости вращения мешалки существенно снижает время нахождения частицы на тарелке.

Для определения времени, нахождения частицы в покое между лопатками было проведено моделирование при различных количествах мешалок на тарелке и лопаток на одной мешалке с разной угловой скоростью вращения последнего, результаты которого приведены на рис. 5-9.

Графический анализ изменения времени нахождения частицы в покое между лопатками в зависимости от угловой скорости вращения мешалки характеризует, что с увеличением оборотов перемешивающего устройства

снижается время нахождения материала в неподвижном состоянии.

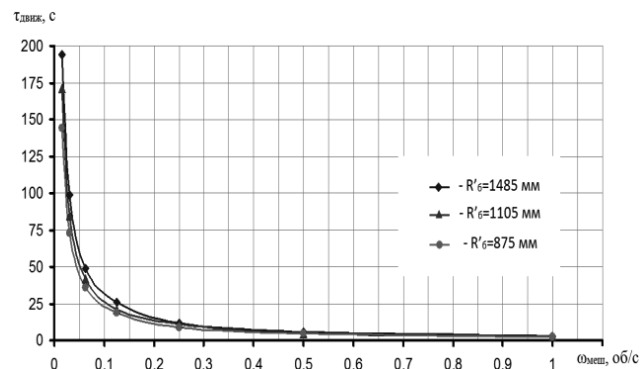


Рис. 4. Изменение времени движения частицы по одной тарелке в зависимости от угловой скорости вращения мешалки

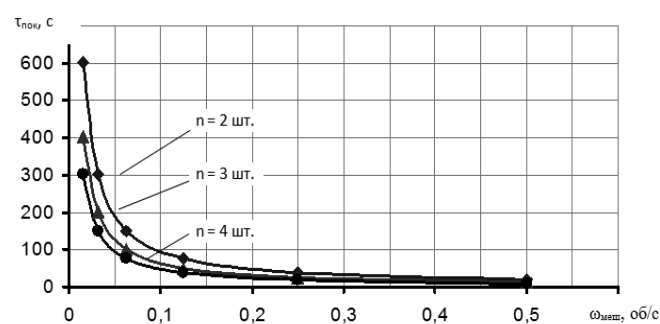


Рис. 5. Изменение времени, нахождения частицы в покое между лопатками в зависимости от угловой скорости вращения мешалки

Количество лопаток на одной мешалке напрямую влияет на время нахождения частицы в покое. С увеличением количества лопаток на перемешивающем устройстве повышается длительность нахождения частиц материала в покое. Кроме того, резкое повышение времени нахождения материала в неподвижном состоянии наблюдается при скорости вращения мешалки менее $0,015625$ об/с.

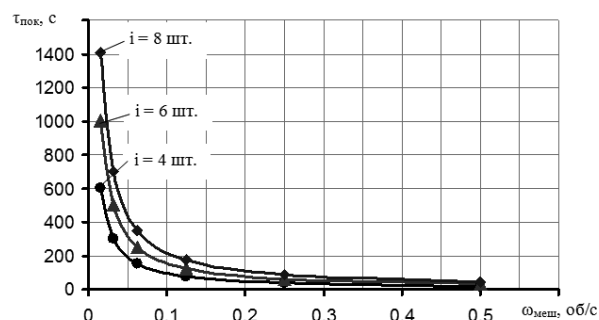


Рис. 6. Изменение времени, нахождения частицы в покое между лопатками в зависимости от угловой скорости вращения мешалки

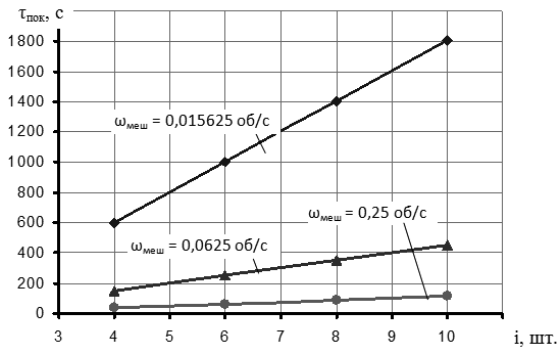


Рис. 7. Зависимость времени нахождения частицы в покое от количества лопаток на одной мешалке

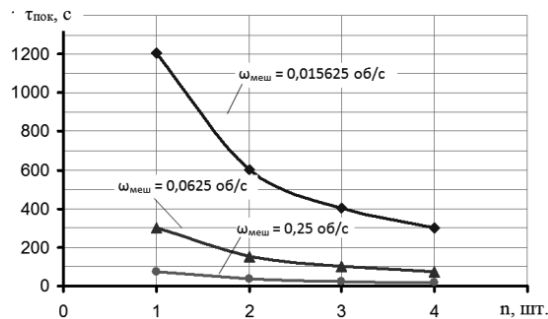


Рис. 8. Зависимость времени нахождения частицы в покое от количества мешалок на тарелке при $i = 4$ шт

На рис. 10 показаны кривые, характеризующие зависимость полного времени пребывания частицы на одной тарелке от угловой скорости вращения мешалки.

Как видно из графиков, размеры тарелки оказывают не существенное влияние на продолжительность пребывания материала на тарелке. Основными факторами, влияющими на продолжительность прохождения аппарата материалом являются скорость вращения мешалки, количество мешалок и количество лопаток на мешалке, т.е. нахождение частицы в покое оказывает большее влияние на общую продолжительность пребывания материала на тарелке, нежели время нахождения частицы в движении.

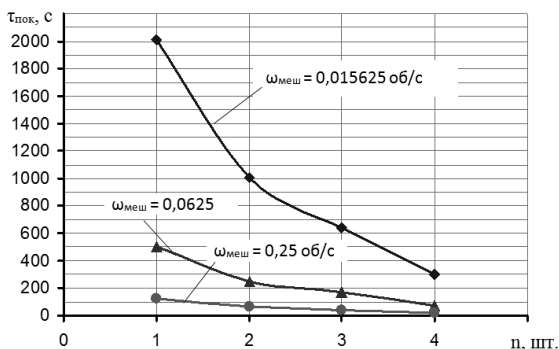


Рис. 9. Зависимость времени нахождения частицы в покое от количества мешалок на тарелке при $i = 6$ шт

В ходе математического моделирования были проведены расчеты по определению минимально необходимого размера бокового зазора, обеспечивающего беспрепятственное пересыпание обрабатываемого сырья на нижележащую тарелку. На величину бокового зазора влияют размеры частиц и высота слоя обрабатываемого материала на тарелке, скорость вращения мешалки и радиус самой тарелки. При этом следует отметить, что для пересыпания древесных частиц диаметрами до 15 мм с высотой слоя 50 мм при максимальных скоростях вращения мешалки (до 0,13 об/с) и достаточно больших диаметрах тарелок (до 8,5 м) минимально допустимый боковой зазор составляет менее 40 мм. Таким образом, ранее принятые для расчета величины зазора в интервале от 30 до 50 мм полностью удовлетворяют необходимым условиям.

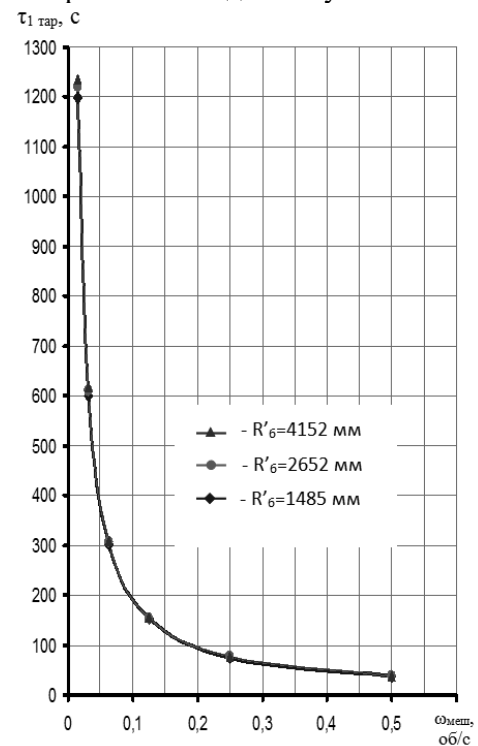


Рис. 10. Зависимость полного времени нахождения частицы на одной тарелке от угловой скорости вращения мешалки: а) $\Delta R'_6 = 30$ мм, $\alpha' = 30^\circ$; б) $\Delta R'_6 = 50$ мм, $\alpha' = 45^\circ$.

Результаты исследования математического моделирования по определению расстояния между тарелками в зависимости от образуемой высоты слоя обрабатываемого материала в процессе термомодифицирования показывают, что с увеличением толщины прослойки пересыпающихся древесных частиц в аппарате расстояние между тарелками повышается. Таким образом, на этапе проектирования

реактора минимальное расстояние между тарелками должно приниматься с учетом повышающегося высоты слоя сыпучего материала на тарелках.

Следующим этапом процесса моделирования реактора торрефикации древесных частиц [7, 8] является нахождение количества тарелок в аппарате необходимое для термического модифицирования всего измельченного материала. Расчеты производились по результатам проведенных экспериментальных исследований изменения средних плотностей термомодифицированного измельченного древесного сырья [9]. При этом количество тарелок в реакторе выбиралось от требуемой степени обработки материала.

Используя кинетические кривые изменения плотности измельченного древесного сырья в процессе термомодифицирования определили полное время термомодифицирования от степени обработки материала, результаты которых представлены на рис. 11.

Зная необходимое полное время термомодифицирования древесной стружки в зависимости от выбранной степени обработки и угловой скорости вращения мешалки, определим общее количество тарелок в реакторе.

С повышением скорости вращения мешалки происходит увеличение количества тарелок, на которых происходит термообработка измельченной древесины. Например, для термомодифицирования древесного сырья до степени 0,5 при скорости движения мешалки 0,0625 об/с и температуры среды 240 °С требуется около 4 тарелок.

В процессе моделирования температуру хладагента (вода) на входе в рубашку охлаждения принимали за 20°С, а на выходе – 40°С. При этом, термообработанный материал охлаждался до температуры 120°С.

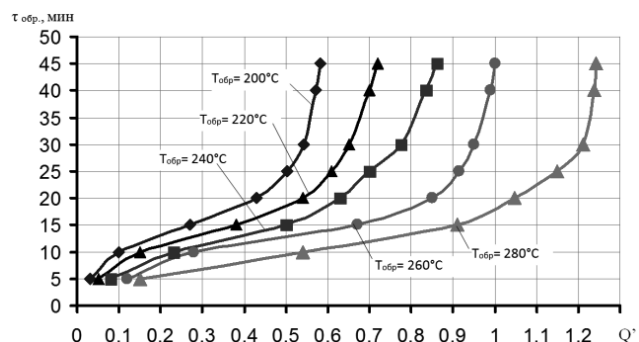


Рис. 11. Степень термомодифицирования сосновых стружек при различных температурах обработки

Результаты моделирования изменения температуры материала на стадии охлаждения измельченной древесины после термомодифицирования по длине шнекового устройства показывают, что для снижения температуры обработанного материала до 120°С длина охлаждаемого аппарата должна приниматься не менее 1,5-2 метра.

Скорость движения охлаждаемой измельченной древесины в шнековом питателе оказывает существенное влияние на размеры устройства. Так, при движении материала, термообработанного при температуре 240 °С, со скоростью 0,01 м/с для ее охлаждения до 120 °С требуется длина питателя около 1,5 м, а при скорости движения материала 0,05 м/с – уже 6,5 метров.

Заключение

В результате моделирования были выявлены основные параметры оборудования, влияющие на качество термической обработки измельченной древесины, анализ которых позволил предложить новую конструкцию реактора. Предложенная конструкция аппарата позволяет реализовать технологический процесс производства торрефицированных топливных гранул путем предварительной термической обработки древесного сырья с последующим его гранулированием, что существенно повышает энергоэффективность торрефицированного древесного топлива.

Данная работа выполнялась при поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых – док-торов наук (МД – 5596.2016.8).

Литература

1. Torrefaction Reactors; Worason Junsatien, Nitipong Soponpongpiat, Sivapong Phetsong; <http://journal.msu.ac.th/wp-content/uploads/2013/05/12-Torrefaction-Reactors.pdf>.
2. Forest Products Laboratory, Wood Handbook: Wood as an Engineering Material. Forest Products Society, Madison, Wisconsin. – 1999. – pp. 231.
3. Салимгараева Р.В. Технология термического модифицирования древесного наполнителя в производстве композиционных материалов: дисс. ...канд. техн. наук. – Казань, КНИТУ, 2013. – 155 с.

4. Tumuluru J.S., Sokhansanj S. Review on Biomass Torrefaction Process and Product properties and Design of Moving Bed Torrefaction System Model Development, presented at the 2011 ASABE Annual International Meeting Sponsored by ASABE, Gault House Louisville, Kentucky. – 2011. – P. 758-771.

5. Тимербаева А.Л. Химизм процесса торрефикации древесного топлива / А.Л. Тимербаева, Р.Р. Сафин, Л.В. Ахунова, Р.Р. Зиятдинов // Вестник Казанского технологического университета. Казань. – 2015. – Т. 18. №. 14. – С. 148-151.

6. Кузьмин, С.Н. Гранулирование подстильно-пометной массы птицефабрик как основа устойчивого развития аграрно-промышленного сектора Тамбовской области / С.Н. Кузьмин, Д.В. Климов, М.Ю. Милованов // Наука и образование для устойчивого развития экономики, природы и общества. Т.4. — Тамбов: 2013. — С.115–118.

7. Тимербаева А.Л. Торрефицирование твердых видов биотоплива из древесины и лузги подсолнечника / А.Л. Тимербаева, Р.Р. Сафин, А.Х. Шаяхметова, Р.Р. Зиятдинов // Вестник Казанского технологического университета. Казань. – 2015. – Т. 18. №. 8. – С. 138-141.

8 Сафин, Р.Р. Исследование физических и энергетических свойств топливных гранул на основе термомодифицированного древесного сырья / Р.Р. Сафин, А.Л. Тимербаева, Р.Р. Хасаншин, А.В. Сафина // Инженерно-физический журнал. – 2015. – Т. 18. №. 4. – С. 925-928.

9. 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, 2015. Volume 88. Issue 4. P. 958-961.

© Р.Р. Сафин – д.т.н., профессор, зав. кафедры «Архитектура и дизайн изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», cfaby@mail.ru;

Р.Р. Зиятдинов – к.т.н., доцент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет; А.Л. Тимербаева– асс. кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет.

УДК 691.115:661.123:674.8

КОМПЛЕКСНАЯ ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ДРЕВЕСИНЫ ЛИСТВЕННИЦЫ

З.Г. Саттарова, К.В. Валеев, А.Р. Хайрутдинова, Д.М. Сайфутдинов

В древесине лиственницы содержится множество полезных веществ (к примеру, флавоноиды, арабиногалактан, эфирные масла, фитонциды), которые широко применяются в различных отраслях промышленности. Эти компоненты экстрагируют и разделяют на фракции. После экстрагирования остается древесно-целлюлозная масса, которую можно использовать для получения древесно-полимерной плиты (ДПП) путем смешения ее с синтетическим каучуком с последующим прессованием. В статье рассмотрена комплексная переработка древесины лиственницы: извлечение биологически активных веществ, находящихся в древесине с последующим получением древесно-полимерной плиты из рафинированной древесно-целлюлозной массы.

Ключевые слова: древесно-полимерная плита, древесные отходы, лиственница, влагопоглощение, водопоглощение, экстракция.

Wood of a larch contains a set of useful substances (flavonoids, arabinogalactan, essential oils, phytoncides and so on) which are widely applied in the medical purposes. These components extract and separate into fractions. After extraction there is a wood and cellulose weight which can be used for receiving the wood and polymeric plate (WPP) by their mixing with synthetic rubber with the subsequent pressing. In article complex processing of wood of a larch is considered: extraction of biologically active agents which are in larch wood, receiving a wood and polymeric plate from the refined wood and cellulose weigh.

Keywords: wood and polymeric plate, wood waste, larch, moisture absorption, water absorption, extraction.

Введение

На сегодняшний день использование биологически активных веществ в виде натуральных ингредиентов разнообразных композиций является актуальной темой во всем мире в медицинской, фармацевтической, пищевой, аграрной промышленности. Одним из источников биологически активных веществ является глубокая переработка древесных отходов лиственницы. Особый интерес исследователя к древесине лиственницы обуславливается ее огромными запасами на территории нашей страны, специфичностью ее химико-физических свойств и компонентным составом. Повышенный интерес вызывает биомасса лиственницы, в которой содержатся особенные экстракционные вещества с обширным спектром положительных качеств. Но в то же время применение древесины лиственницы на уровне промышленных масштабов трудноосуществимо, так как существуют строгие стандарты по производственным отходам. В частности, в целлюлозно-бумажной промышленности является допустимым использование ресурсов, содержащих не более 10% лесоматериалов лиственничной породы, поскольку в больших объемах она способна ухудшить технико-экономические показатели.

В процессе изготовления пиломатериала порядка 40% лесоматериала (кора, опилки, горбыль) отправляется в отвал или утилизируется путем сжигания. Узконаправленность существующих производственных комплексов служит причиной появления многотонных отходов древесины лиственницы. В результате чего можно выделить актуальность разработки инновационных методов переработки данной породы древесины, а так же решения вопроса улучшения экологичности и повышения эффективности производства.

В настоящее время существует несколько способов извлечения полезных компонентов из древесины. Наиболее универсальным, эффективным и экономически выгодным является применение процесса экстракции.

После экстрагирования остается большое количество древесных отходов. Одним из наиболее перспективных направлений переработки образующихся отходов является получение древесно-полимерных плит и блоков,

которые могут использоваться в строительстве для утепления и шумоизоляции.

Технологии и оборудование

Результаты исследований по количественному химическому составу древесины лиственницы весьма разнятся в показаниях. Обуславливается данный факт возрастом древесины, местом обитания, а также видом лиственницы, вследствие чего меняется состав экстракционных веществ. Древесина лиственницы характеризуется высоким содержанием водорастворимых веществ и небольшим, по сравнению с другими хвойными, содержанием веществ, извлекаемых органическими растворителями. Древесина лиственницы имеет качественный состав, существенно отличающийся от других хвойных пород древесины.

Существует несколько составов растворителей, используемых при экстракции компонентов из лиственницы: спирто-бензольная смесь, смесь органических растворителей (табл. 1).

Таблица 1 - Схема использования растворителей для извлечения экстрактивных веществ из древесины лиственницы

Наименование растворителя	АГ*	Флавоноиды	Смоляные кислоты	Жирные кислоты
Вода холодная	+			
Вода горячая	+	+		
Спирт		+	+	+
Ацетон		+	+	+
Этилацетат		+	+	+
Бензол			+	+
Гексан				+

АГ* - арабиногалактан

На кафедре ПДМ КНИТУ был разработан способ комплексной переработки отходов древесины лиственницы путем экстракции и получения древесно-полимерной плиты из рафинированной лиственницы (рис.1). Суть метода заключается в выделении флавоноидов, природных смолистых веществ и полисахаридов из измельченной древесины лиственницы путем экстракции многокомпонентным органическим растворителем. Для проведения технологического процесса используется щепа

лиственницы, измельченная в дисмембраторе (4). Щепу измельчают до размера фракции 1 мм. Процесс экстрагирования проводят в реакторе при атмосферном давлении. В реактор добавляют 96 мас.% раствор этилового спирта, туда же заливают 100% раствор n-гексана.

Соотношение масс подаваемой смеси:

$$M_{\text{изм.листв.}} : M_{C_2H_5OH} : M_{n\text{-гексана}} = 1 : 4 : 1.$$

Процесс перемешивания происходит на протяжении 24 часов при температуре 40°C. После завершения процесса перемешивания, экстракт отфильтровывают и отправляют на сепарацию. Из оставшейся пульпы механическим путем отжимают экстракт.

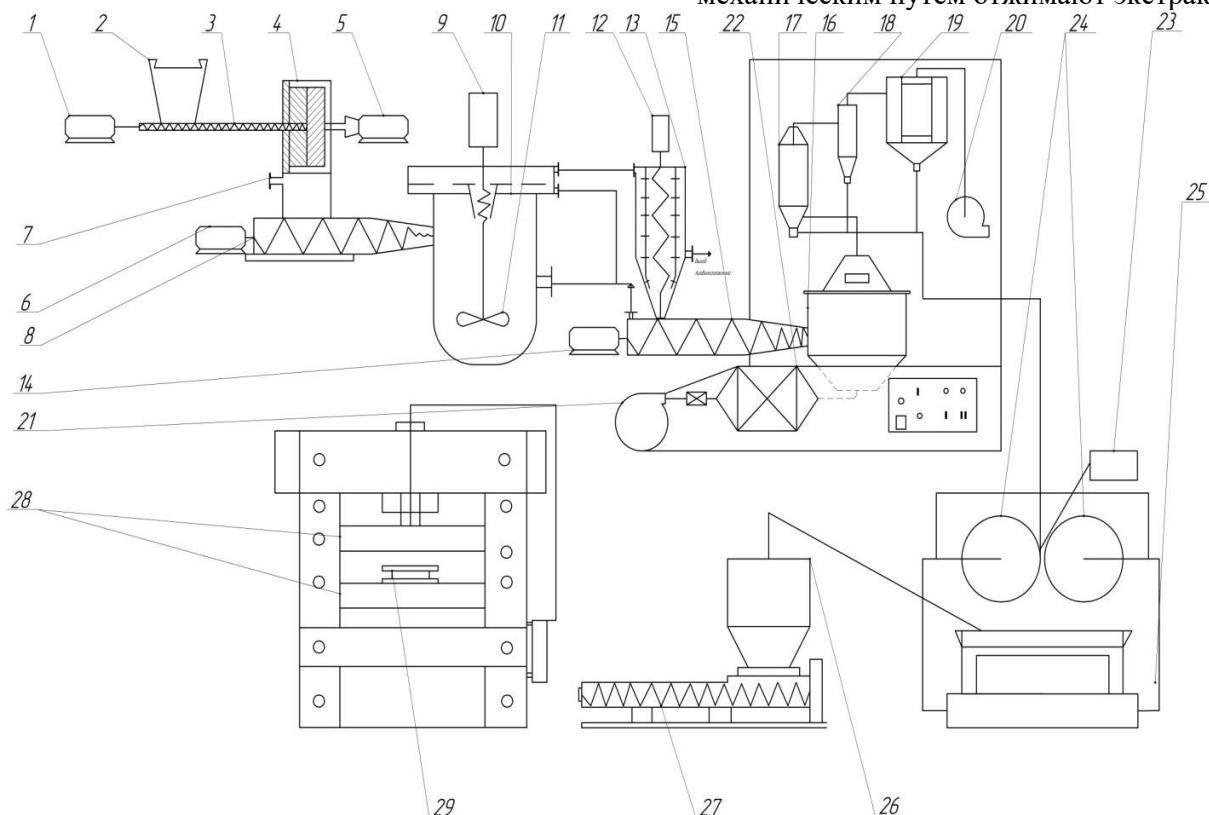


Рис.1. Схема комплексной переработки отходов древесины лиственницы

1, 5, 6, 9, 12, 14- электродвигатель; 2 -бункер загрузки; 3-шнековый транспортер передающий щепу; 4-дисмембратор; 7-штуцер для подвода этилового спирта; 8-шнековый транспортер передающий измельченную лиственницу; 10-реактор; 11-мешалка для перемешивания древесных частиц; 13-сепаратор; 15- шнековый транспортер передающий рафинированную лиственницу; 16-камера сушки; 17-инерционный сепаратор; 18-циклон; 19-рукавный фильтр; 20, 21-вентилятор; 22-калорифер; 23-бункер с пластификатором; 24-вальцы; 25-вальцовочный станок; 26- бункер для композиционного материала; 27-шнековый транспортер передающий полученный композит; 28-подогревающие плиты; 29-прессформа.

Отжатый раствор и изначально полученную жидкость из камеры, где происходило перемешивание, отправляют на абсорбцию с несмешивающимися растворителями (диэтиловый эфир, n-гексан). Из полученного n-гексанового раствора выделяют смолистые вещества, из спиртоэфирного раствора выделяют флавоноиды и отправляют на доочистку. После отделения растворителя, древесно-целлюлозную массу заливают водой и проводят экстрагирование при температуре 90°C для получения водного раствора арабиногалактана, который далее направляют через фильтры в сборник. К водному раствору арабиногалактана

добавляют спирт при соотношении водного раствора и спирта 5:1 соответственно, получая водноспиртовой раствор. Арабиногалактан не растворяется в спирте и выпадает в осадок. Раствор постепенно выпаривают до осадочного слоя. Осадочный слой направляют в сушильную камеру, для полного выпаривания жидкостей и отделения порошка арабиногалактана (влажность порошка арабиногалактана должна быть не более 5%). Оставшуюся после экстрагирования древесную массу высушивают в камере нагрева (16) при температуре 120°C. Высушенную древесноволокнистую массу смешивают с синтетическим каучуком.

Смешение с полиэтиленом производят на специальном вальцовочном смесителе (25) для особо вязких материалов на протяжении 1 часа при температуре 130-200°C (рис.2).



Рис. 2. Образцы, полученные на вальцах

Полученный после вальцевания композит передают через шнековый транспортер (27) в специально подготовленную пресс-форму (29), спрессовывают между двумя нагревательными плитами (28). Процесс прессования происходит на протяжении 1,5 часов при температуре 120°C.

Микропроцессорная система управления позволяет поддерживать в заданных пределах рабочее давление, температуру плит, время прессования и количество подпрессовок.

Древесно-полимерная плита (ДПП) представляет собой древесно-композиционный материал из экстрагированных опилок лиственницы и связующего компонента - синтетического каучука, которые компонируются под действием высокой температуры и давления (рис.3).

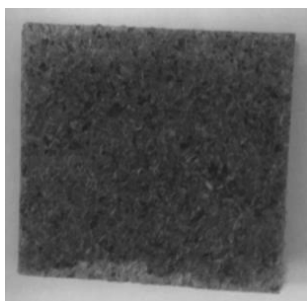


Рис. 3. Спрессованная древесно-полимерная плита

Благодаря хорошей адгезии, получаемые плиты обладают высокой плотностью и однородной структурой.

Результаты

Для проведения серии экспериментов по определению водопоглощения были изготовлены образцы ДПП, которые состоят из

70% экстрагированных опилок лиственницы и 30% синтетического каучука.

В качестве сравнения были взяты образцы древесноволокнистой плиты (ДВП) и древесностружечной плиты (ДСтП). Опыт проводился следующим образом. Образцы ДПП, ДВП, ДСтП полностью погружались в воду и выдерживались в течении 10 часов. Каждый час проводились измерения по определению изменения массы плит. Первоначальная масса каждой плиты равнялась 50 грамм, с каждым часом масса образцов увеличивалась. Был построен график кинетических кривых изменения влажности (рис.4).

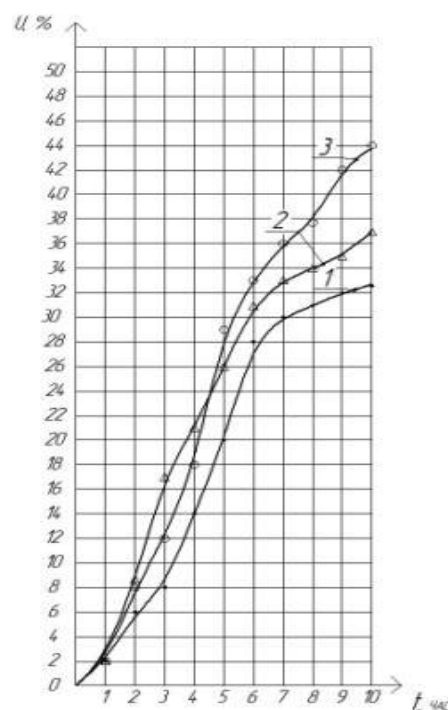


Рис. 4. Кинетические кривые водопоглощения: 1-образец ДПП; 2-образец ДСтП; 3-образец ДВП.

Как видно из графика, образец ДПП обладает меньшим водопоглощением по сравнению с образцами ДСтП и ДВП, соответственно на 4% и 12%.

Была проведена серия экспериментов по определению влагопоглощения ДПП. Для качественного сравнения также были выбраны образцы ДВП и ДСтП. Все образцы выдерживались во влажной среде в течении 10 часов. Каждый час проводились взвешивания для определения изменения их масс. Результаты отражены на рис. 5. Анализ графика показывает, что образец ДПП обладает меньшим влагопоглощением по сравнению с образцами ДВП и ДСтП.

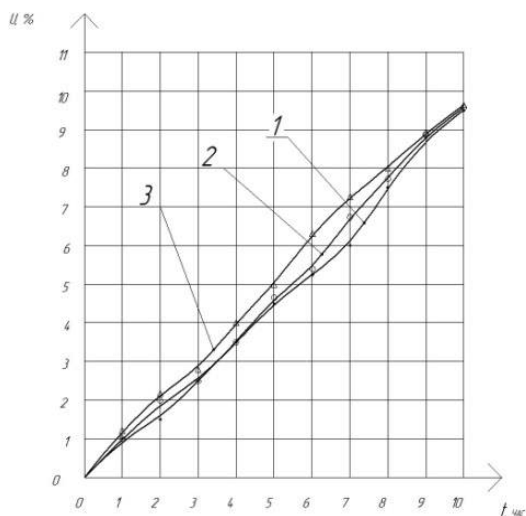


Рис. 5. Кинетические кривые влагопоглощения : 1-образец ДПП; 2-образец ДСтП; 3-образец ДВП.

Заключение

Исследования показали, что полученная древесно-полимерная плита не подвержена деформации (не коробится, не разбухает), обладает повышенной влагостойкостью по сравнению с ДВП и ДСтП. Может использоваться в среде с повышенной влажностью.

Таким образом, предлагаемый способ позволяет создать наиболее эффективную технологию комплексной переработки древесины лиственницы, основанную на экстрагировании биологически активных веществ, содержащихся в ней, и получении древесно-полимерной плиты с повышенными эксплуатационными характеристиками.

Литература

1. Сафин, Р.Г. Композиционные материалы на основе древесных частиц и полимеров / И.М. Галиев, В.А. Салдаев, З.Г. Саттарова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18 №19. – С. 184-187. (из Перечня рецензируемых журналов, №254).
2. Сафин, Р.Г. Современное направление переработки лесных ресурсов (научная статья) / И.Г. Хабибулин, Р.Р. Зиятдинов, Т.О. Степанова // Вестник Казанского технологического

университета. – 2015. – Т. 18 №21. – С. 90-93. (из Перечня рецензируемых журналов, №254).

3. Сафин, Р.Г. Современные строительные композиционные материалы на основе древесных отходов / Р.Г. Сафин, В.В. Степанов, Э.Р. Хайруллина, А.А. Гайнуллина, Т.О. Степанова, З.Г. Саттарова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17 №20. Т 17. – С. 39-41. (из Перечня рецензируемых журналов, №254).

4. Хайруллина, Э.Р. Усовершенствование технологии получения древесных плитных материалов на основе минеральных вяжущих веществ [Текст] / Э.Р. Хайруллина // Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы и перспективы развития лесопромышленного комплекса», г. Кострома, 2013. – С. 69-70.

5. Хайруллина, Э.Р. Технологическая линия переработки древесных отходов с получением конструкционного материала [Текст] / Э.Р. Хайруллина // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. – 2014. - №3 ч. 4 (8-4). – С. 256-259.

6. Сафин, Р.Г. Экстрагирование биологически активных веществ из коры осины / Р.Г. Сафин, Д.Ф. Зиятдинова, Г.Р. Арсланова // Лесной вестник. – 2017. Т. 21. № 21. С. 65-69.

7. Разумов, Е.Ю. Древесная зелень: рациональное использование / Е.Ю. Разумов, А.Е. Воронин, Ф.В. Назипов, П.А. Кайнов // Деревообрабатывающая промышленность. – 2015. Т. 1. № 2. С. 8-12.

8. Сафина, А.В. Экстрагирование флавоноидов из коры и листьев ивы / А.В. Сафина, Г.Р. Арсланова, Н.Ф. Тимербаев, Д.Ф. Зиятдинова // Деревообрабатывающая промышленность. – 2016. Т. 8. № 4. С. 46-49.

9. ZHU, K., CAO, S., CHEN, K. 2012. Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering. Extraction of Chinese for wood oil and refinement of pyroligneous oil, 2012. s. 282-286.

Химическая технология древесины

УДК 66.046

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ИЗ АКТИВИРОВАННОГО ЛИГНОЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА

Д.Б. Просвирников, И.Р. Ахметшин, С.Р. Закиров, К.Х. Гильфанов, М.В. Хузеев, М.К. Герасимов

На сегодняшний день большой интерес представляют способы получения порошковых целлюлоз, в частности микрокристаллической целлюлозы (МКЦ), из различных растительных видов сырья, применяя при этом новые высокоэффективные методы выделения целлюлозы. Одним из таких методов является получение МКЦ из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой. Материал, полученный таким методом из древесины, обладает высокой реакционной способностью, низким содержанием остаточного лигнина, высокой удельной поверхностью, что позволяет успешно и эффективно подвергать его ускоренной делигнификации или гидролитической деструкции. Это свойство лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой, положено в основу данного исследования, в котором приводятся результаты экспериментальной оценки компонентного и дисперсионного анализа МКЦ, полученной из данного материала.

Ключевые слова: древесина, целлюлоза, микрокристаллическая целлюлоза, делигнификация, гидролиз.

To date, of great interest are methods for producing powdered celluloses, in particular microcrystalline cellulose (MCC), from various plant raw materials, while applying new highly efficient methods for the isolation of cellulose. One of these methods is the production of MCC from lignocellulosic material activated by steam and blast treatment. The material obtained by this method from wood has a high reactivity, low content of residual lignin, a high specific surface, which allows it to successfully and efficiently subject it to accelerated delignification or hydrolytic degradation. This property of the lignocellulosic material, activated by steam and blasting, is the basis of this study, which provides the results of an experimental evaluation of the component and dispersion analysis of MCC obtained from this material.

Keywords: wood, cellulose, microcrystalline cellulose, delignification, hydrolysis.

Введение

Микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ) является мелкодисперсным продуктом гидролитической деструкции целлюлозы, наиболее полно высвобожденной из клеточной стенки сосудистых растений. Сложность процессов производства МКЦ, когда в качестве исходного сырья используется древесное сырьё, заключается в том, что такое сырьё помимо самой целлюлозы содержит значительное количество инородных соединений [1]. К ним относится лигнин, гемицеллюлозы, различные экстрактивные вещества и незначительный процент минеральных веществ. Для производства МКЦ из растительного целлюлозосодержащего сырья в первую очередь необходимо выделить саму целлюлозу [5]. Дальнейшие операции представляют собой гидролиз выделенной целлюлозы, который приводит к разрушению гликозидных связей в аморфных участках цепей, в результате чего образуется кристаллический остаток. Таким образом, процесс производства порошковой

целлюлозы из исходного растительного сырья состоит из двух разных по своей сути стадий воздействия на органический материал, причем от стадии выделения целлюлозы существенно зависят свойства конечного продукта [2,4,6].

Физико-химическая картина процесса

Получение МКЦ из лигноцеллюлозного материала, активированного паровзрывной обработкой, протекает в несколько стадий (рис. 1). Первой стадией является паровзрывная обработка древесного сырья с получением волокнистого активированного лигноцеллюлозного материала (АЛМ) и образованием моно- и олигосахаридов группы С5 (МСХ С5) [3]. Лигноцеллюлозная масса после паровзрывной обработки содержит от 10 до 40 % побочных продуктов от исходного сырья в зависимости от условий обработки [11]. Из общего количества продуктов небольшая часть (приблизительно 5-7 % от общей массы) сосредоточена в капиллярах клеточных стенок. 15-20 %

продуктов от общей массы заключена в каналах и полостях волокон.

75-80 % от общей массы, т.е. оставшиеся продукты деструкции, составляет свободный раствор продуктов в воде, окружающий отдельные волокна или пучки волокон [12].

Материал после паровзрывной обработки обладает еще большей пористостью вследствие

удаления из него легкогидролизуемых полисахаридов, а также высокоразвитой удельной поверхностью, образованной в результате разволокнения за счет сброса давления [7]. Процесс делигнификации (вторая стадия) активированной древесины значительно упрощается по сравнению с делигнификацией древесной щепы [8].

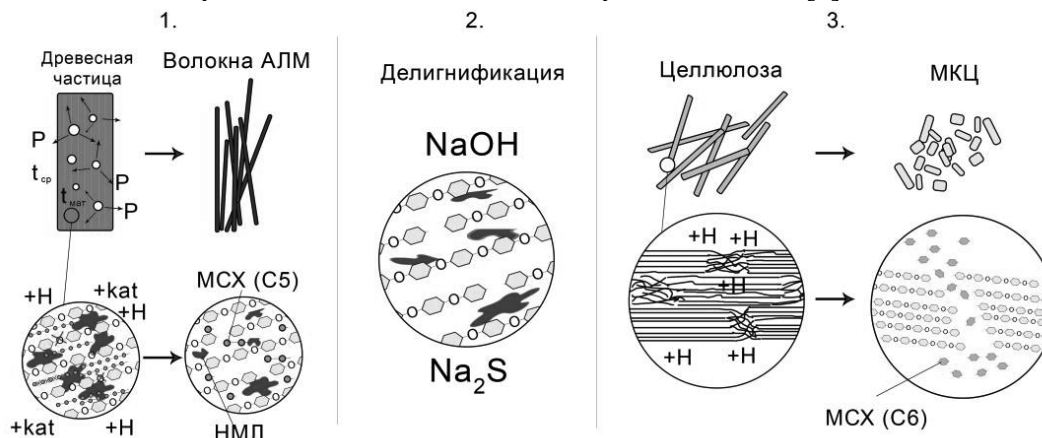


Рис. 1. Физико-химическая картина получения МКЦ из АЛМ

Общий механизм процесса делигнификации активированной древесины и последовательность отдельных стадий, из которых складывается превращение лигноцеллюлозного материала в целлюлозу выглядят следующим образом [13]:

1) проникновение делигнифицирующих агентов в клеточную стенку активированного материала, т.е. диффузия реагентов;

2) адсорбция активных реагентов в мицеллах на высокой реакционной поверхности активированного материала, сопровождаемая набуханием клеточных стенок;

3) стадия химических реакций в твердой фазе: взаимодействие структур фенолпропановых единиц лигнина с реагентом, сопровождаемые конкурирующей реакцией конденсации;

4) заключительная стадия химических реакций: частичная деструкция продуктов делигнификации; неполная деполимеризация и гидролиз гемицеллюлоз и целлюлозы;

5) дальнейшая конденсация или деполимеризация продуктов делигнификации.

Далее освобожденная от лигнина целлюлоза подвергается кислотному гидролизу (третья стадия гидролитической деструкции целлюлозы, полученной из АЛМ с образованием моно- и олигосахаридов группы С6 (МКХ С6)) [9]. В присутствии кислотных катализаторов происходит быстрое образование промежуточного комплекса между

глюкозидным кислородом и протоном, приводящее к медленному, определяющему скорость реакции расщеплению гликозидной связи. Первоначально гидролизующему действию подвергаются глюкозидные связи участков макромолекул, находящихся в аморфных областях. Связи между звеньями макромолекул, находящихся на поверхности кристаллитов, хотя и доступны действию водных растворов кислот, практически очень устойчивы.

После быстрого удаления аморфной фракции гидролизующая среда начинает воздействовать на кристаллические области, причем скорость потери веса на этой стадии приблизительно в 100 раз меньше. Продукты гидролиза целлюлозы после завершения начальной стадии этого процесса приобретают форму стержнеобразных частиц, длина которых зависит от природы исходной целлюлозы и составляет примерно 400 А при ширине 100 А [15].

Методика проведения экспериментов

Образцы АЛМ получали на установке, представленной на рис. № 2. Установка состоит из реактора 3 с теплоносителем, находящемся в рубашке 4, и сбросного клапана 12. Частицы отсортированных по породе древесных отходов хвойных (преимущественно сосна) пород, измельченных до среднего размера 5*5*0,5 мм, с влажностью до 130% подвергали паровзрывной обработке в диапазоне 180-

240 °С, продолжительность обработки – 5 минут.

Промытая от примесей АЛМ подвергалась сульфатной варке при мягких режимах в этой же установке. Параметры делигнификации: $t = 165-175^{\circ}\text{C}$, $\tau = 45$ мин, расход реагента 25 г NaOH/ л щелока, 50 г Na_2S /л щелока с добавлением 2%- H_2O_2 . Освобожденная от лигнина целлюлоза подвергалась анализу, а также сравнивалась по свойствам с образцами сульфатной целлюлозы ОАО «МЦБК», а также образцами хлопковой целлюлозы (рис. 3).

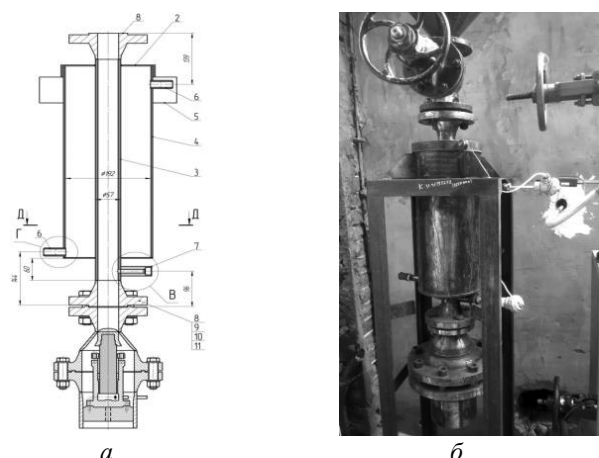


Рис. 2. Установка для получения АЛМ и делигнификации: а – сборочный чертеж, б – внешний вид

Анализ целлюлоз перед получением МКЦ проводился по стандартным методикам [10] с целью определения содержания основных



а - Сульфатная целлюлоза



б - Хлопковая целлюлоза



в - Целлюлоза из АЛМ

Рис. 3. Образцы для сравнительного анализа



а - МКЦ из сульфатной целлюлозы



б - МКЦ из хлопковой целлюлозы



в - МКЦ из целлюлозы, выделенной из АЛМ

Рис. 4. Образцы МКЦ

Результаты и обсуждения

Сравнительный анализ содержания α -целлюлозы в конечном продукте (рис. 5) – технической целлюлозе – показал, что выход

компонентов в образцах (α -целлюлозы, остаточного лигнина, экстрактивных веществ, пентозанов).

Степень полимеризации целлюлоз оценивали по вязкости их растворов с применением раствора кадоксена, содержащий $(5,5 \pm 0,5)\%$ кадмия и $(28,0 \pm 0,2)\%$ этилендиамина.

Оценку дисперсных свойств целлюлоз и МКЦ из них определяли микроскопическим методом путем замеров длин частиц на микрофотографиях. По гистограммам распределения был оценен фракционный состав порошков МКЦ.

Гидролиз всех образцов целлюлозы проводили при одинаковых условиях – $t=90-110^{\circ}\text{C}$, продолжительность – до 2 часов, в присутствии 10% H_2SO_4 , гидромодуль (ГМ) – 10 на установке для гидролиза, размещенной в вытяжном шкафу. Полученную МКЦ фильтровали, промывали, сушили до постоянного веса при температуре 103°C , после чего истирали до мелкодисперсного состояния. Образцы МКЦ (рис. 4) из сульфатной целлюлозы и целлюлозы из АЛМ подвергали дисперсному анализу.

Величина удельной поверхности полученных образцов МКЦ определялась на анализаторе удельной поверхности по методу низкотемпературной адсорбции азота NOVA 1200e.

целлюлозы из АЛМ стабильно увеличивается до 93 % по мере достижения температуры паровзрывной обработки 220°C , однако после чего несколько снижается. На графике для сравнения также представлены содержания α -

целлюлозы в хлопковой (98 %) и сульфатной целлюлозе (89 %) (не подвергались паровзрывной обработке). Максимальный выход целлюлозы (93 %) при температуре паровзрывной обработки 220-230 °С объясняется минимальным при данной температуре выходом лигнина (0,92 %) (рис. 6). Снижение содержания целлюлозы в конечном продукте при температуре паровзрывной обработки выше 220°С происходит с одновременным увеличением при данных температурах количества лигнина (до 5,6 %), которое, как объяснялось ранее, обусловлено присутствием конденсированного лигнина.

Анализ сравнительного количественного содержания остаточных пентозанов в целлюлозе (рис. 7) показал, что у целлюлозы, выделенной из АЛМ, содержание пентозанов меньше, чем у сульфатной целлюлозы, причем с увеличением температуры паровзрывной обработки остаточное содержание пентозанов в целлюлозе снижается с 8,5 до 0,2 %.

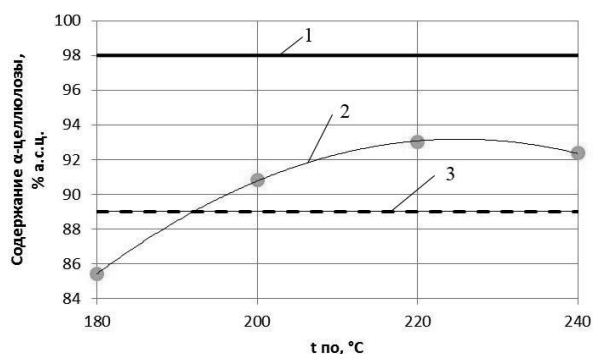


Рис. 5. Содержание α-целлюлозы в образцах технической целлюлозы, в % абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.): 1 – хлопковая целлюлоза, 2 – целлюлоза из АЛМ, 3 – сульфатная целлюлоза

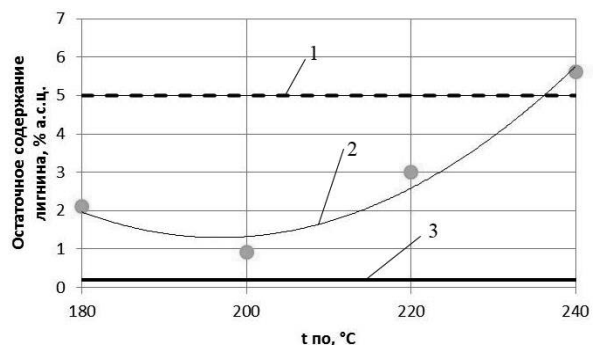


Рис. 6. Содержание остаточного лигнина в образцах технической целлюлозы, в % абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.): 1 – сульфатная целлюлоза, 2 – целлюлоза из АЛМ, 3 – хлопковая целлюлоза

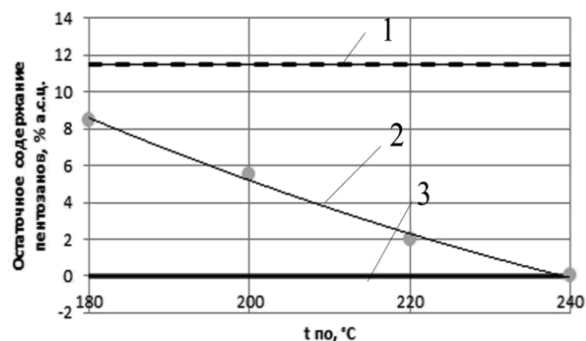


Рис. 7. Остаточное содержание пентозанов, в % абсолютно сухой целлюлозы (а.с.ц.): 1 – сульфатная целлюлоза, 2 – целлюлоза из АЛМ, 3 – хлопковая целлюлоза

Сравнительный анализ кинетики гидролиза целлюлозы из АЛМ, хлопковой и сульфатной целлюлозы (рис. 8) показал, что переход аморфной части целлюлозы в растворимую фракцию в присутствии 10%-H₂SO₄ у целлюлозы из АЛМ происходит значительно быстрее, чем у сульфатной целлюлозы, за счет доступности реагенту большего количества легкогидролизуемых связей, которое определяет отсутствие (минимальное содержание) гемицеллюлоз и лигнина в клеточной стенке после делигнификации АЛМ.

По полученным данным кинетики гидролиза целлюлозы из АЛМ рассчитаны константы скорости реакций гидролиза для температуры 90, 100, 110 °С (рис. 9). Как видно, при гидролизе целлюлозы из АЛМ константа скорости в среднем в 4,8 раза выше, чем при гидролизе сульфатной целлюлозы.

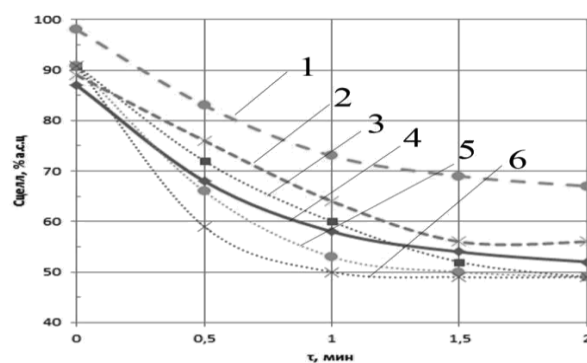


Рис. 8. Кинетика гидролиза целлюлоз (изменение содержания целлюлозы, в % от а.с.ц.): 1 – хлопковая целлюлоза, 2 – сульфатная целлюлоза, 3 – гидролиз целлюлозы из АЛМ при t=90°С, 4 – модельная кривая гидролиза целлюлозы из АЛМ при t=100°С, 5 - гидролиз целлюлозы из АЛМ при t=110°С, 6 – гидролиз целлюлозы из АЛМ при t=110°С

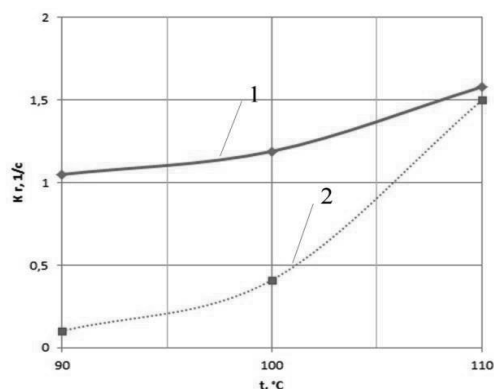


Рис. 9. Изменение константы скорости гидролиза целлюлозы в 10 % H_2SO_4 в зависимости от температуры: 1 – целлюлоза из АЛМ ($t_{\text{по}} = 220^\circ\text{C}$), 2 – сульфатная целлюлоза

Проведенные исследования степени полимеризации целлюлоз и МКЦ из них (рис. 10) методом пересчета характеристической вязкости показали, что средняя «предельная» степень полимеризации МКЦ (кривые 4, 5, 6) наименьшая (290-180) у порошков МКЦ на основе целлюлозы из АЛМ, полученной при температуре паровзрывной обработки 210–240 $^\circ\text{C}$, что объясняется более высокой скоростью деструкции целлюлозы из АЛМ и низким содержанием остаточного лигнина и пентозанов.

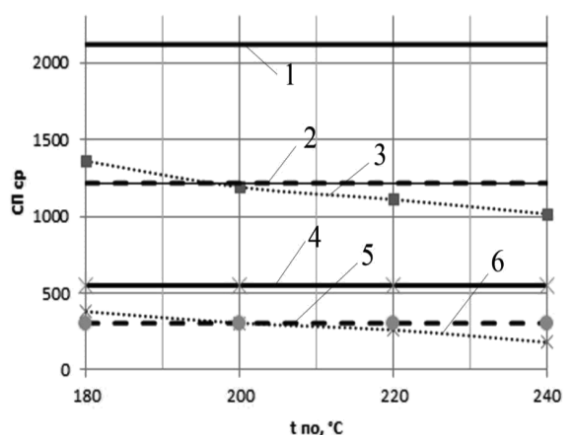


Рис. 10. Средняя степень полимеризации: 1 – хлопковая целлюлоза, 2 – сульфатная целлюлоза, 3 – целлюлоза из АЛМ, 4 – МКЦ из хлопковой целлюлозы, 5 – МКЦ из сульфатной целлюлозы, 6 – МКЦ из целлюлозы из АЛМ (при температуре паровзрывной обработки 220 $^\circ\text{C}$)

Анализ удельной поверхности МКЦ (рис. 11), полученной на основе целлюлозы из АЛМ показал, что увеличение температуры паровзрывной активации способствует увеличению удельной поверхности МКЦ, и при 215 $^\circ\text{C}$ достигает значения удельной поверхности, соответствующей МКЦ из сульфатной целлюлозы, а после 220 $^\circ\text{C}$ значение удельной поверхности изменяется незначительно, что связано с

агломератообразованием более мелких кристаллических частиц.

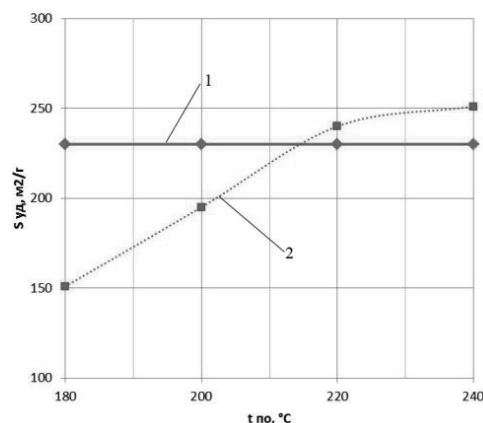


Рис. 11. Удельная поверхность МКЦ: 1 – из сульфатной целлюлозы, 2 – на основе целлюлозы из АЛМ

Таким образом, оптимальной температурой паровзрывной обработки для промышленного получения МКЦ из АЛМ является 200–220 $^\circ\text{C}$, что обеспечивает наибольший выход кристаллической части целлюлозы и максимальную дисперсность порошкового продукта.

Заключение

Проведенные экспериментальные исследования показали, что активация древесины методом паровзрывной обработки способствует ускорению процесса гидролиза целлюлозы из АЛМ в 1,1–1,3 раза при равных условиях по сравнению с гидролизом сульфатной целлюлозы, причем чем выше температура паровзрывной активации, тем быстрее происходит гидролиз целлюлозы из АЛМ.

Снижение степени полимеризации для целлюлозы из АЛМ при ее гидролизе составляет 4,8 раза. Степень полимеризации целлюлозы из АЛМ ниже, чем у сульфатной целлюлозы на 16,5 % в волокнистом виде и на 40,8 % в порошковом. Размеры частиц и удельная поверхность целлюлозы из АЛМ практически одинаковы по сравнению с сульфатной целлюлозой, особенно при температуре паровзрывной обработки 200–220 $^\circ\text{C}$. Оптимальной температурой паровзрывной обработки для получения МКЦ из АЛМ является диапазон 200–220 $^\circ\text{C}$.

Полученные экспериментальные данные дают подтверждение возможности использования активированной лигноцеллюлозной массы, полученной при паровзрывной обработке древесины, в качестве сырья для получения МКЦ.

Представленные результаты получены в рамках выполнения государственного задания «Инициативные научные проекты» по теме № 13.5443.2017/БЧ «Модификация физико-химических свойств древесной биомассы, влияющих на эксплуатационные характеристики создаваемых материалов», а также при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках реализации проекта «Разработка технологии и опытной установки для переработки растительной биомассы в полнорационный комбикорм для крупного рогатого скота» (гос. контракт 1274ГС1/22705 от 31.05.2016).

Литература

1. Ахметшин, И.Р. Получение фильтрующего материала на основе порошковой целлюлозы / И.Р. Ахметшин, Д.Б. Просвирников // Материалы конференции «Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика». – 2014. – Т. 2. – №. 3-2. – С. 411-414.
2. Ахметшин, И.Р. Способы получения порошковой целлюлозы и использованием паровзрывного метода / И.Р. Ахметшин, Д.Б. Просвирников, Д.Ш. Гайнуллина // Материалы международной научно-практической конференции «Актуальные направления научных исследований 21 века: теория и практика». – Воронеж, 2014 г. – Т. 2, № 5-4 (10-4). – С. 252-256.
3. Просвирников, Д.Б. Математическое моделирование процесса паровзрывной обработки лигноцеллюлозного материала / И.Р. Ахметшин, Д.Б. Просвирников, Д.Ш. Гайнуллина // Материалы конференции «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе». – 2015. – С. 87-89.
4. Ахметшин, И.Р. Использование отходов деревообработки в производстве порошковой целлюлозы / И.Р. Ахметшин, Д.Б. Просвирников, Д.Ш. Гайнуллина, Т.Д. Просвирникова // Материалы конференции «Проблемы рекультивации отходов быта, промышленного и сельскохозяйственного производства». – 2015. – С. 292-294.
5. Просвирников, Д.Б. Способы получения и области применения порошковой целлюлозы / Д.Б. Просвирников, И.Р. Ахметшин, Д.Ш. Гайнуллина, Т.Д. Просвирникова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. Т. 17. – № 17. – С. 109-112.
6. Просвирников, Д.Б. Разработка аппаратного оформления технологии непрерывного получения порошковой целлюлозы / Д.Б. Просвирников, И.Р. Ахметшин, Д.Ш. Гайнуллина, Т.Д. Просвирникова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. Т. 18. – № 11. – С. 156-159.
7. Prosvirnikov, D.B. Mechanization of continuous production of powdered cellulose technology / D.B. Prosvirnikov, R.G. Safin, I.R. Akhmetshin, M.A. Taimarov, N.F. Timerbaev // IOP conference series: Materials science and engineering. – 2017, vol.221 (1). – art. 012097.
8. Просвирников, Д.Б. Исследование механизма паровзрывного диспергирования лигноцеллюлозного материала / Д.Б. Просвирников, Р.А. Халитов, В.А. Лашков // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т.17. – №1. – С.241-243.
9. Гайнуллина, Д.Ш. Исследование процесса делигнификации древесины, предварительно активированной паровзрывной обработкой / Д.Ш. Гайнуллина, Р.Г. Сафин, Д.Б. Просвирников, Д.Б. Просвирникова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т.18. – №22. – С. 103-106.
10. Трофимова, Н.Н. Исследование процесса инверсии продуктов гидролиза целлюлозы / Н.Н. Трофимова, Ю.А. Малков, О.Б. Бичевина, И.З. Курец, В.А. Бабкин // Химия растительного сырья.- 2003.- №4.- С. 11–15.
11. Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы: учебное пособие для вузов / Оболенская А.В., Ельницкая З. П., Леонович А. А. —М.: «Экология», 1991.—320 с.
12. Prosvirnikov D. B. et al. Multifactorial modelling of high-temperature treatment of timber in the saturated water steam medium //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2016. – Т. 124. – №. 1. – С. 012088.
13. 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.
14. Prosvirnikov D. B. et al. Modeling of Delignification Process of Activated Wood and Equipment for its Implementation //Materials

Science and Engineering Conference Series. – 2017. – Т. 221. – №. 1. – С. 012009.

© **Д.Б. Просвирников** – к.т.н., доцент, с.н.с. кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», prosvirnikov_dmi@mail.ru;

И.Р. Ахметшин – аспирант, м.н.с. кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», iakhmetshin@gmail.com; **С.Р. Закиров** – аспирант, ассистент кафедры «Переработка древесных материалов», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», zsr03011987@gmail.com; **К.Х. Гильфанов** – д.т.н., проф., профессор кафедры «Автоматизация технологических процессов и производств», ФГБОУ ВО «Казанский государственный энергетический университет», gilfanov@kgeu.ru; **М.В. Хузеев** – д.т.н., проф., профессор кафедры «Химии и технологии высокомолекулярных соединений», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», **М.К. Герасимов** – д.т.н., проф., профессор кафедры «Оборудования пищевых производств», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

УДК 674.04.

ТЕРМООБРАБОТКА ДРЕВЕСНОЙ МУКИ В УСЛОВИЯХ ПЛОТНОГО СЛОЯ

В.В. Губернаторов, Р.Р. Шамсиев, О.С. Шарычев

В данной статье рассматривается способ термической обработки древесной муки в условиях плотного слоя при поддержании одного диапазона температур в течение определенного времени. Эксперимент проводился с целью подбора оптимальных условий и режимов для термомодификации древесной муки и определения энергозатрат на осуществление процесса. Итогом данного эксперимента является определение характеристик водопоглощения и усушки террасной доски, которую изготовили с применением термомодифицированной древесной муки.

Ключевые слова: древесная мука, термическая обработка, температурный режим.

This article describes a method for the thermal treatment of wood flour in dense bed conditions while maintaining a single temperature range for a certain time. The experiment was carried out with the purpose of selection of optimum conditions and modes for thermomodification of wood flour and determination of power inputs for process realization. The result of this experiment is to determine the characteristics of water absorption and shrinkage of the terrace board, which was made using thermo-modified wood flour.

Keyword: wood flour, heat treatment, temperature regime.

Введение

Процесс термической обработки древесного сырья в последние годы вызывает интерес у исследователей, так как данная тематика имеет огромный спектр развития и хорошую перспективу для более углубленного изучения и использования в будущем. Благодаря своей простоте и дешевизне исполнения, термическую обработку постепенно внедряют на многие деревообрабатывающие предприятия. Так же данный вид обработки целесообразен с экологической точки зрения, ведь при термической обработке не используются химические вещества, что является огромным плюсом как для производителей, так и для покупателей данной продукции [1-3]. При всех вышеописанных положительных качествах

древесина получает хорошие эксплуатационные и технические характеристики, имея при этом очень достойный внешний вид.

Единственным минусом термической обработки является увеличение стоимости готовой продукции, которая становится значительно выше. Такой подъем цен обуславливается тем, что производящим предприятиям приходится добавлять технологические линии термообработки, а это, в свою очередь, влияет на финансовые и временные затраты, которые и определяют конечную стоимость выпускаемой продукции.

Материалы и методы

Для исследования данного процесса в качестве сырья использовалась мелкофракционная древесная мука [4,5]. Перед

началом эксперимента она подвергалась предварительному взвешиванию на контрольных весах и загружалась в специально изготовленный контейнер. Контейнер собирался из железных пластин толщиной 3мм и имел секционное строение, сверху его накрывали крышкой для полной герметизации сырья [6-7]. Благодаря такой конструкции осуществляется равномерный нагрев всех внутренних пластин и, следовательно, самой древесной муки (рис. 1).



Рис.1 Контейнер с древесной мукой

Процесс термообработки осуществлялся в герметичной термокамере, которая имела полный контакт с поверхностью загружаемого контейнера, наполненного сырьем (рис. 2). Данный контакт осуществлялся при помощи нагревательных ТЭН, которые имели верхнее и нижнее расположение [8].

Для определения энергозатрат в цепь электрического питания термокамеры был установлен электрический счетчик типа «Меркурий 201».

Результаты

Древесную муку загружали в контейнер, имеющий семь секций, в каждую секцию помещалось примерно по 1,2 кг древесной муки, что в совокупности составляло более 8 кг обрабатываемого материала. Перед началом эксперимента термокамеру было необходимо прогреть до нужной температуры. Чтобы сохранить эффект герметизации контейнер с сырьем загружался сразу.

Температура термообработки варьировалась в диапазоне от 220 до 260 °С, поддержание данной температуры было необходимо осуществлять в течении 2,5 часов [9]. Для точного определения прогрева контейнера в камере были установлены 3

термопары, которые указывали температуру вначале, середине и конце контейнера с материалом (рис. 3). Показания с термопар снимались каждые 30 мин и записывались в журнал эксперимента, на основании этих данных был создан график зависимости нагрева материала (рис. 4).

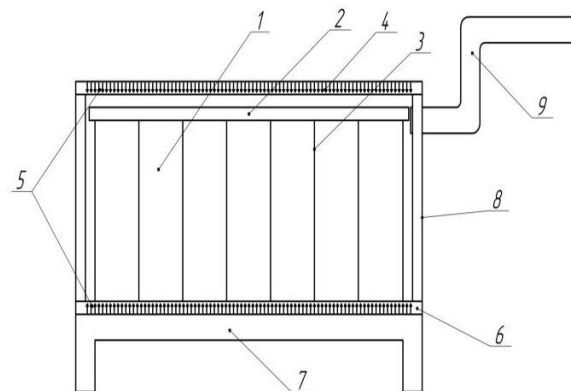


Рис.2 Герметичная термокамера с контейнером: 1 – контейнер с сырьем; 2 – крышка контейнера; 3 – поперечная пластина контейнера; 4 – верхний нагревательный ТЭН; 5 – нагревательные элементы; 6 – нижний нагревательный ТЭН; 7 – ножки с поперечной перекладиной; 8 – стенки термокамеры; 9 – отвод летучих газов

По данным графика показаний термопар видно в какой из секций контейнера происходит достаточный нагрев а в какой недостаточный. Исходя из полученных данных можно определить оптимальный режим термообработки древесной муки в условиях плотного слоя.

По истечении необходимого времени обработки термокамера подвергается остыванию в течение 12 часов в герметичных условиях дабы предотвратить процесс возгорания при разгерметизации термокамеры [10].



Рис.3 Контейнер с термопарами

По окончании эксперимента было проведено повторное взвешивание материала, оно показало, что термомодифицированная древесная мука легче немодифицированной на

1,7 кг. В результате проведения термической обработки одной партии древесной муки энергозатраты на обеспечение работы установки составили 12кВт.

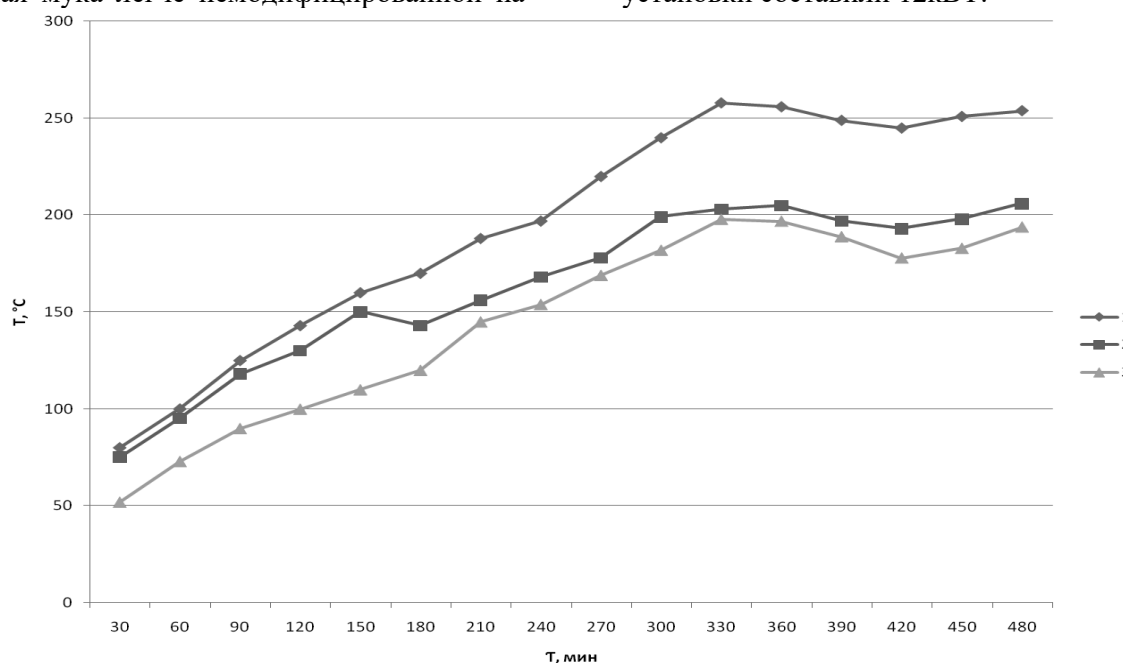


Рис.4 График зависимости нагрева материала в термокамере по трем точкам

По окончании эксперимента мука отправилась в цех по производству террасной доски. Для дальнейшего изучения свойств были взяты два одинаковых по габаритным размерам отрезка террасной доски (рис. 5). Отличие между ними заключалось в массе и цвете, так как одна была термомодифицированной [11].

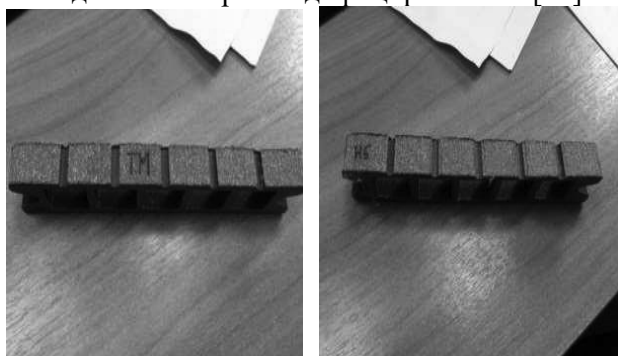


Рис. 5. Термомодифицированный и немодифицированный отрезок террасной доски

Оба образца подверглись предварительному взвешиванию. Масса образца с термообработанной мукой составляла 24,96 грамм, а необработанного 30,60 грамма.

Так как древесина хорошо впитывает влагу и подвержена гниению, было принято решение провести эксперимент на водопоглощение.

Образцы были погружены в водную среду на 72 часа [12]. По окончании данного периода времени образцы снова подвергались взвешиванию. Образец с термообработанной

древесиной на повторном взвешивании показал результат в 26,34 грамма, а с необработанной 33,6, что на 1,62 грамма больше, чем у образца с термообработанной древесиной. Габаритные размеры термообработанной доски остались неизменными, а необработанная увеличилась на 0,7мм.

После завершения эксперимента на водопоглощение образцы на 12 часов подверглись вакуумной сушке для полного удаления влаги [13]. По истечению заданного периода времени были проведены замеры образцов. В результате масса образца с необработанной древесной мукой составила 32,9 грамма, а с термообработанной 24,8 грамм.

Контрольные замеры показали, что габаритные размеры образцов с термообработанной древесиной остались неизменными а с необработанной уменьшились примерно на 0,05 мм в обоих направлениях [16].

Заключение

Исходя из полученных данных проведенного эксперимента видно, что изделие получаемое из термомодифицированной муки получилось легче немодифицированного и имеет более темный окрас. Следуя данным эксперимента по водопоглощению, можно сделать вывод, что термообработанная

террасная доска имеет меньшее влагопоглощение, чем необработанная.

Проведенные эксперименты показали, что использование предварительной термической обработки перед производством ДПК положительно влияет на его технические характеристики. Благодаря полученным данным можно рассматривать возможность внедрения термомодификации в промышленность, поэтому дальнейшие исследования данной тематики являются актуальными.

Литература

1. Сафин Р.Р., Белякова Е.А., Разумов Е.Ю. Разработка новой технологии получения термодревесины // Вестник Казанского технологического университета. 2011. № 1. С. 157-162.
2. Шайхутдинова А.Р., Сафин Р.Р. Сравнительный анализ технологий термомодифицирования с позиции повышения биостойкости древесины // Деревообрабатывающая промышленность. 2017. № 1. С. 43-48.
3. Тимербаева А.Л., Сафин Р.Р. Обзор технических решений для осуществления процесса термической обработки измельченной древесины // Деревообрабатывающая промышленность. 2017. № 1. С. 57-63.
4. Тимербаева А.Л., Сафин Р.Р. Обзор технических решений для осуществления процесса термической обработки измельченной древесины // Деревообрабатывающая промышленность. 2017. № 1. С. 57-63.
5. Сафин Р.Р., Назипова Ф.В. Усовершенствование процесса делигнификации измельченной древесины при создании композиционных материалов // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т. 19. № 8. С. 58-61.
6. Хасаншин Р.Р., Сафин Р.Р., Ахметов А.И. Высокотемпературная обработка шпона в разреженной среде для создания водостойкой строительной фанеры // Актуальные проблемы лесного комплекса. 2016. № 45. С. 50-52.
7. Сафин Р.Р., Семёнов Ю.П. Сушка и термовлажностная обработка древесных материалов // Деревообрабатывающая промышленность. 2014. № 1. С. 28-34.
8. Сафин Р.Р., Фатхуллова Р.И. Современные технологические решения в области термомодифицирования древесины // Деревообрабатывающая промышленность. 2014. № 2. С. 32-35.
9. Safin R.R., Khasanshin R.R., Shaikhutdinova A.R., Safina A.V. Research of heating rate while thermo modification of wood // World Applied Sciences Journal. 2014. Т. 30. № 11. С. 1618-1621.
10. Сафин Р.Р., Разумов Е.Ю., Оладышкина Н.А. Энергосберегающая установка для сушки и термической обработки древесины // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 9. С. 542-546.
11. Хасаншин Р.Р., Хасаншина Р.Т. Математическое описание процесса термомодифицирования древесного сырья при производстве композиционных материалов // В сборнике: Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова. 2015. С. 93-95.
12. Хасаншин Р.Р., Зиятдинов Р.Р., Хазиева Д.Р., Кузнецов К.Р. Влияние температуры обработки на водостойкость термофанеры // Деревообрабатывающая промышленность. 2013. № 4. С. 28-30.
13. Мазуркин П.М., Сафин Р.Р., Мухаметзянов Ш.Р., Губернаторов В.В. Факторный анализ процесса осциллирующей вакуумно-кондуктивной сушки пиломатериалов // Вестник Казанского технологического университета. 2017. Т. 20. № 7. С. 80-83.
14. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Сафин Р.Г. Математическая модель конвективной сушки коллоидных капиллярно-пористых материалов при давлении ниже атмосферного // Вестник Казанского технологического университета. 2005. № 1. С. 266.
15. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Разумов Е.Ю. Вакуумно-конвективная сушка пиломатериалов // монография / Р. Р. Сафин, Р. Р. Хасаншин, Е. Ю. Разумов; Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева. Казань, 2009. rational use of waste of timber industries Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM. Albena. Bulgaria. 2015. P. 53-58.
16. Сафин Р.Р., Хасаншин Р.Р., Галяветдинов Н.Р., Валиев Ф.Г. // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология, 12, 104-106, (2008).

© **В. В. Губернаторов** – магистрант кафедры «Архитектура и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Valera_gub@mail.ru;
Р. Р. Шамсиев – магистрант кафедры «Архитектура и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Ranel.shamsiev@gmail.com;
О.С. Шарычев – магистрант кафедры «Архитектура и дизайна изделий из древесины», ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

УДК 678; 67.08

ПОЛИЛАКТИД КАК ПЕРСПЕКТИВНЫЙ БИОРАЗЛАГАЕМЫЙ ПОЛИМЕР ДЛЯ ДРЕВЕСНО-ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ

Н.Р. Галяветдинов, Г.Ф. Илалова, А.Р. Мухтарова

В статье рассмотрены полигидроксиканоаты как одни из видов биоразлагаемых полимеров используемых в современной химической и медицинской промышленности.

Ключевые слова: полимеры, растительное сырье, биоразложение.

The paper considers polyhydroxyalkanoates as one of the types of biodegradable polymers used in the modern chemical and medical industry.

Keywords: Polymers, plant raw materials, biodegradation.

Введение

На сегодняшний день трудно представить область жизнедеятельности человека, где не используются полимерные материалы. Объемы производства полимеров из нефтехимического сырья неуклонно растут, что связано с высокими темпами их потребления. Между тем, основная проблема использования синтетических полимеров – их химическая устойчивость, позволяющая долгое время выдерживать воздействие физико-химических (солнечное излучение, тепло, влажность, кислород воздуха) и биологических (микроорганизмы) природных факторов в течение многих десятилетий без заметного разрушения.

Полимеры и их остатки долгое время сохраняются в окружающей среде, нанося значительный экологический вред. В России объем полимерных отходов составляет около 750 тыс. т в год, при этом лишь 3–10 % из них используется вторично. Кроме того, постепенное снижение запасов нефти и газа ведет к постепенному росту их себестоимости. В связи с этим особую актуальность приобретает разработка современных полимерных материалов с применением возобновляемого сырья [1].

Биоразлагаемые полимеры

Биоразлагаемые (биodeградируемые) полимеры – это класс высокомолекулярных соединений, содержащих в своем составе

продукты жизнедеятельности биологических организмов (целлюлоза, белок, крахмал, нуклеиновая кислота, природная смола и т. д.), способные при соответствующих условиях разлагаться на нейтральные для окружающей среды вещества. Биоразлагаемые полимеры при выдержке в биологически активной среде претерпевают значительные изменения в молекулярной массе и механических свойствах или дают питательные вещества, обеспечивающие рост микроорганизмов. В таких средах идут процессы гидролиза и фотохимического разрушения биополимеров. В конечном итоге биополимеры разлагаются на компоненты, участвующие в природном цикле – воду, углекислый газ, биомассу и др. [2]. Основным достоинством биополимеров является их способность к биологическому разложению в течение весьма непродолжительного времени, в отличие от традиционных аналогов, полученных из нефтехимического сырья. В России производство биоразлагаемых полимеров пока находится в начальной стадии и, по оценкам ряда экспертов, подавляющее число производителей используют зарубежные разработки. Исследованиями в этой области занимается большое число научно-исследовательских лабораторий в Москве, Пушкине, Красноярске, Уфе и других городах. Проводятся испытания отдельных образцов материалов на основе биополимеров, имеющих большое значение для медицины в качестве

имплантов и химических контейнеров для направленной доставки лекарственных препаратов. Однако для получения товаров народного потребления, прежде всего упаковочных материалов, биоразлагаемые полимеры в России пока используются недостаточно широко. Это связано с низкой популярностью идеи использования биополимеров как у производителей, так и у потребителей различных упаковок, недостаточным вниманием со стороны законодательных властей, а также значительной их дороговизной. Между тем, проблема захоронения и переработки твердых бытовых отходов, значительную часть которых составляют полимеры, уже достаточно остро стоит во всем мире, в том числе в России. Поэтому в ближайшее время ожидается существенный рост производства биополимерных материалов для самых различных нужд [3-4].

Не вызывает сомнений, что в ближайшие годы производство полимеров, получаемых из возобновляемых ресурсов, и их ассортимент будут расширяться, а цена и характеристики – приближаться к уровню традиционных полимерных материалов.

Полилактид и их свойства

Наиболее распространенным по применимости биоразлагаемым полимером является полилактид. Главным образом полилактид применяют в медицине. В частности, биосовместимые и биоразлагаемые материалы широко используются в современной медицине в качестве имплантатов, шовных материалов, в пластической хирургии и регенеративной медицине для восстановления дефектов костной и хрящевой ткани. Практическое применение биосовместимых полимерных материалов позволяет получать детали меньшего веса, лучшей совместимости с тканями организма и помогает избежать повторного хирургического вмешательства для извлечения имплантата. Кроме того, биоразлагаемые материалы применяют в упаковке, для того чтобы решить проблему биологических отходов [5-7].

Полилактид может быть использован для производства бытовых изделий, таких как обивка, одноразовая одежда, зонты, подгузники и т.д. Так, волокна полилактида, полученные из расплава, используются в производстве нетканых материалов. Литьем под давлением производят столовые приборы, чашки, тарелки,

блюдца. При этом, как и большинство термопластичных полимеров полилактид может быть переработан в волокно или пленку. Кроме того, из-за своей способности к биоразложению этот полимер может быть использован для изготовления разлагающихся упаковок, мешков, пищевых пленок и одноразовой посуды.

До последнего десятилетия, ПЛА был ограничен медицинским применением, таким как производство имплантатов, каркасных тканей, шовных материалов, из-за его высокой стоимости, малой доступности и ограниченной молекулярной массы.

В последнее время существуют новые технологии, обеспечивающие экономичное производство высокомолекулярного полилактида, расширяющие границы его использования. Так как ПЛА биоразлагаемый и получен из экологически чистых материалов он рассматривается как перспективный материал, способный решить общественно острую проблему утилизации отходов. Его низкая токсичность, наряду с хорошими экологическими характеристиками, сделало ПЛА идеальным материалом для упаковки продуктов и других потребительских товаров.

Перспективы развития биоразлагаемых полимеров

Ассортимент и число компаний производителей изделий из ПЛА постоянно растут. Тем более, ПЛА может перерабатываться на существующем оборудовании, предназначенном для традиционных полимеров. Из ПЛА изготавливают пленку, в том числе ориентированную и усадочную, бутылки для разлива жидкостей, контейнеры для пищевых продуктов, одноразовую посуду. В Европе, где ПЛА используется в наиболее широких масштабах, пищевую упаковку из него выпускают такие компании, как Huhtamaki, PRC Group и др.

Основные недостатки ПЛА – низкая теплостойкость, малая стойкость к окислительной деструкции. Поэтому тара из ПЛА используется для упаковки сухих и некоторых замороженных продуктов, а также жидкостей с небольшим сроком хранения. Высокий коэффициент диффузии CO₂ не позволяет использовать бутылки из ПЛА для розлива газированных напитков и ограничивает области их использования розливом молока, фруктовых соков, воды, растительного масла.

Экспериментальная часть

С целью исследования физико-механических характеристик PLA композита и композита из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), были проведены сравнительные испытания по определению модуля упругости от температуры (рис. 1) и относительной деформации от температуры (рис. 2).

Анализ полученных результатов показал, что модуль упругости и деформативные свойства PLA находятся ниже, чем у ПЭВП. Об этом свидетельствует характер процесса плавления и кристаллизации полимеров: пики температур плавления ПЭВП и PLA расположены отдельно, не перекрываются и не образуют переходной зоны.

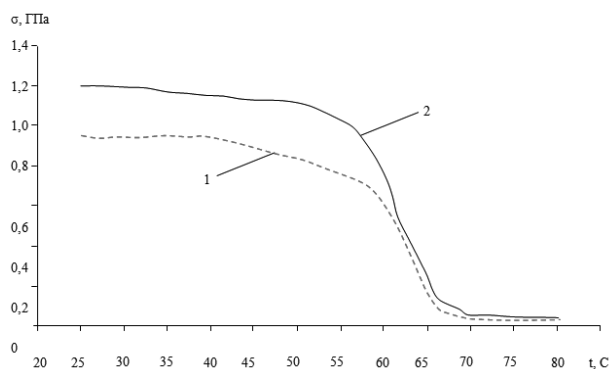


Рис. 1. Зависимость модуля упругости композиционных материалов ПМК и ПЭВП от температуры: 1-чистый PLA; 2- ПЭВП

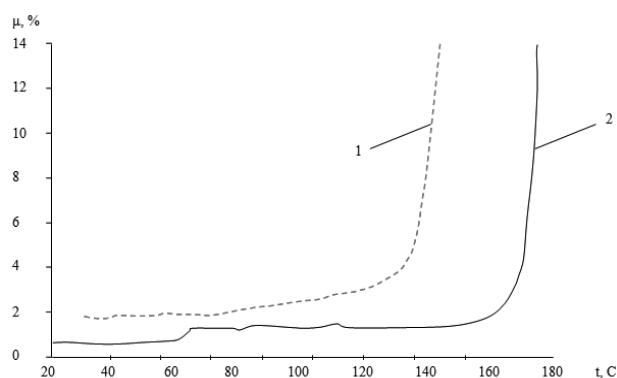


Рис. 2. Относительная деформация для композиционных материалов ПМК и ПЭВП при нагрузке 1 кг: 1-чистый PLA; 2- ПЭВП

В итоге можно утверждать, что ухудшение деформационно-прочностных характеристик

материалов связано, прежде всего, с существенным отличием физических свойств полимолочной кислоты от полиэтилена из-за разных химических строений двух полимеров, различных реологических характеристик их расплавов, разной температурой плавления исходных компонентов.

Литература

1. Safin, R.G., Galyavetdinov, N. R., Khasanshin, R.R., Razumov, E.Y., Safin, R.G., The usage of wood wastes in the manufacture of composite materials, Journal of Improving the energy efficiency of solid wood fuel, 15th international multidisciplinary scientific geoconference Surveying Geology and Mining Ecology Management SCEM, Sofia, pp 779 – 785, 2015.
2. Каца, В., Милавски, Д.В., Наполнители для полимерных композиционных материалов, Справочное пособие, Москва, Химия, pp 534 – 670, 1981.
3. Avérous L., Fringant C., Martin O., Coextrusion of biodegradable starch-based materials. In: Biopolymer Science: Food and Non-Food Applications, Paris, pp. 207–212, 1999.
4. Хасаншина, Р.Т. Исследование физических свойств композиционных материалов на основе биополимеров. Р.Т. Хасаншина, Л.В. Ахунова, Р.Р. Сафин – Современные материалы, техника и технология. Материалы 5-й Международной научно-практической конференции. Ответственный редактор Горохов А.А.. Курск, 2015. С. 132-135.
5. Фомин В.А., Гузев В. В. // Пластические массы.– 2001.– №2.– С.42.
6. Butylina, S. Comparison of water absorption and mechanical properties of wood-plastic composites made from polypropylene and polylactic acid/ S. Butylina, O. Martikka, T. Kärki – Wood Material Science & Engineering, 2010. 5:3-4, С. 220-228
7. Qiang, T. Polylactide-Based Wood Plastic Composites Modified with Linear Low Density Polyethylene/ T. Qiang, D. Yu, Y. Wang, H Gao. – Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2013. 52:2, 149-156.



Оптовые поставки гидрооборудования

www.gidrosila.ru

ООО "ГидроСила"

Тел: +7 (495) 787-01-89

Моб: +7 (926) 354-53-82

E-mail: gidrosila3@mail.ru



Запчасти для манипуляторов:

**Loglift, Foresteri,
Kesla, Jonsered,**

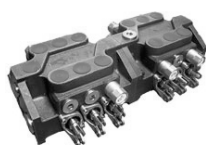
Hiab, Epsilon,

СФ-65, ПЛ-70,

ПЛ-97, ЛВ-185, МУГ-70 и др.

Запчасти для форвардеров, харвестеров:

John Deere, Valmet, Ponsse



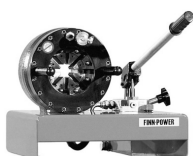
**Распределители
Гидронасосы**



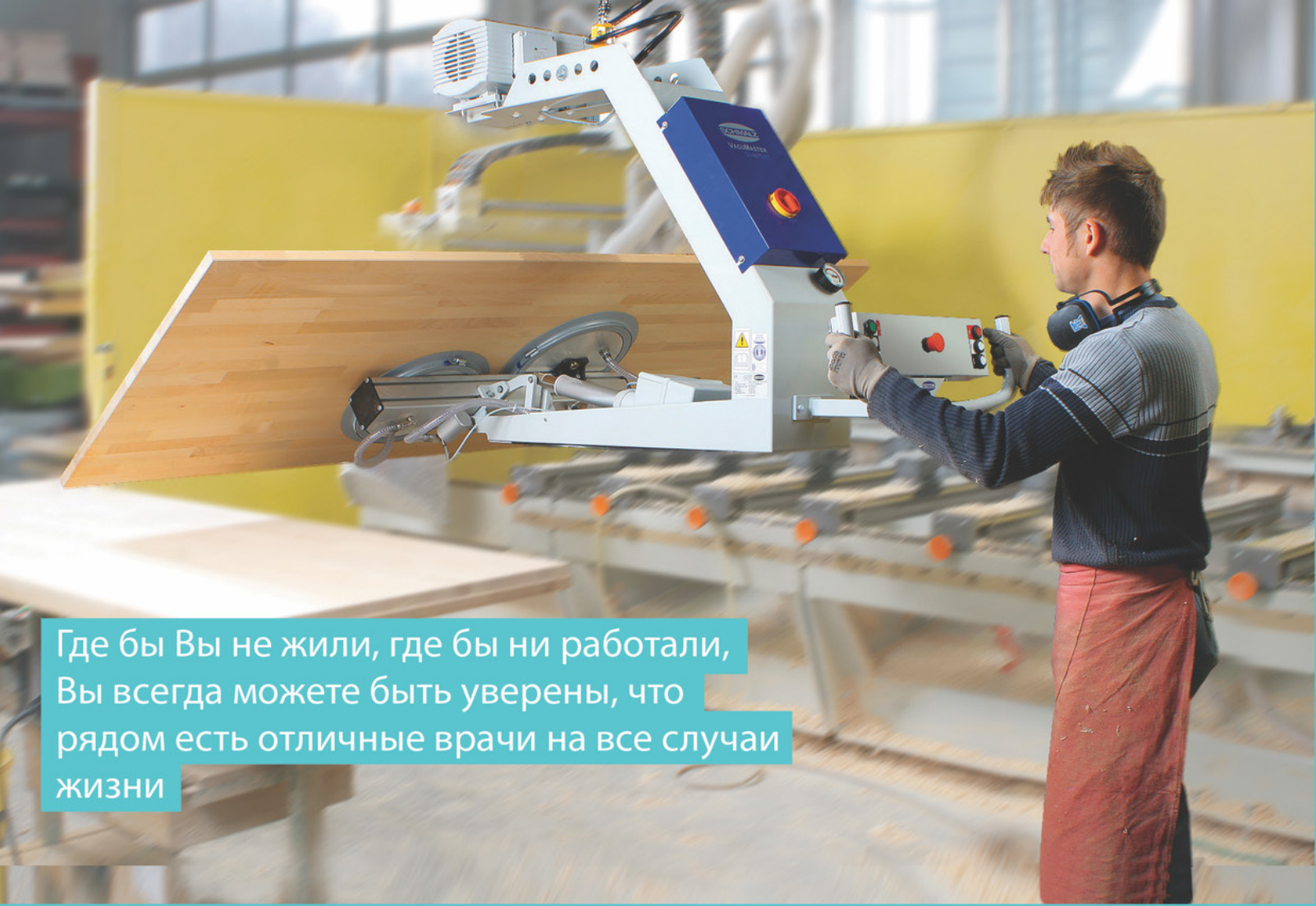
**Грейферы
Ротаторы**



**Фильтры
Гидроцилиндры**



**Обжимное
оборудование
РВД и фитинги**



Где бы Вы не жили, где бы ни работали,
Вы всегда можете быть уверены, что
рядом есть отличные врачи на все случаи
жизни

Здоров.іі

Поиск врачей и клиник по всей России

<http://zdorov.li>



Производство лесопильного
оборудования



(8443) 41-05-41
WWW.GRIZLY.RU

Лесопильные
линии

Угловые станки
"Гризли"

Брусующие
станки

Многопильные
станки

Кромкообрезные
станки

Горбыльные
станки

Торцовочные
станки

Заточные
станки

Околостаночное
оборудование