

УДК 674.1.02.022:676.15.021

Н. А. Громова, Г. И. Царев, Г. Н. Цветкова
(Ленинградская лесотехническая академия)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК ПРИ ПРОПАРКЕ ЩЕПЫ НА СВОЙСТВА МАССЫ

Существующие технологии получения древесноволокнистых плит имеют ряд недостатков. В мокром способе при пропарке и размоле происходит выделение летучих веществ и накопление водорастворимых. Летучие вещества в зависимости от способа отделения волокна попадают либо в атмосферу и загрязняют ее, либо в оборотную воду и насыщают ее дополнительным количеством водорастворимых. Накопление в оборотной воде водорастворимых снижает производительность предприятий и требует повышенных затрат на очистку сточных вод, и, кроме того, при проклейке древесной массы создаются условия, препятствующие полному осаждению вводимых гидрофобизаторов или связующего.

Исследование веществ, летучих с паром при пропарке древесины, представляет не только теоретический, но и практический интерес. Летучие с паром продукты гидролиза древесины имеют кислый характер. Попадая вместе с паром в древесноволокнистую массу, они повышают кислотность среды, что затрудняет контроль необходимой для проклейки рН массы. Кроме того, с паром удаляются и некоторые ароматические гидроксилсодержащие соединения. Эти соединения, в основном, более токсичны, чем нелетучие.

В конденсате веществ, летучих с паром, обнаружены не только свободные, но также и связанные органические кислоты, количество которых значительно больше, чем свободных, а также фенол, фурфурол (табл.1).

Оценкой степени использования сырья в производстве ДВП служат показатели расхода древесины, которые зависят от потерь древесины на каждом из этапов технологического процесса.

Таблица 1

Состав летучих с паром в зависимости от режима пропарки (по отношению к исходной древесине) при t 180°C

Наименование показателей	Береза			Сосна	
	время пропарки, мин				
	4	6	8	6	8
Свободные летучие органические кислоты, %	0,27	0,28	0,31	0,04	0,08
Связанные летучие органические кислоты, %	0,56	0,62	0,81	0,18	0,24
Фурфурол, %	0,18	0,18	0,25	-	0,20
Фенолы, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

Потери массы древесины в зависимости от режима пропарки составляют от 4 до 15% (табл.2). Применение некоторых химических добавок на стадии пропарки древесины, например: ингибиторов радикальных процессов, восстановителей, буферов, а также систем на основе указанных веществ, позволяет направленно проводить гидротермическую обработку древесины, получать древесноволокнистую массу с заданными свойствами, снизив при этом потери древесины и выбросы вредных продуктов разложения древесины в окружающую среду (табл.3).

Был промоделирован процесс пропарки на отдельных компонентах древесины: α -целлюлозе и диоксан-лигнине. Конденсат летучих с паром проэкстрагировали серным эфиром; эфирорастворимые анализировались методами газожидкостной хроматографии масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии.

Предварительные анализы показали, что эфирорастворимые летучих с паром при пропарке α -целлюлозы содержат не менее 30 продуктов разложения, эфирорастворимые летучих с паром, полученных при пропарке диоксан-лигнина, содержат не менее 40 компонентов.

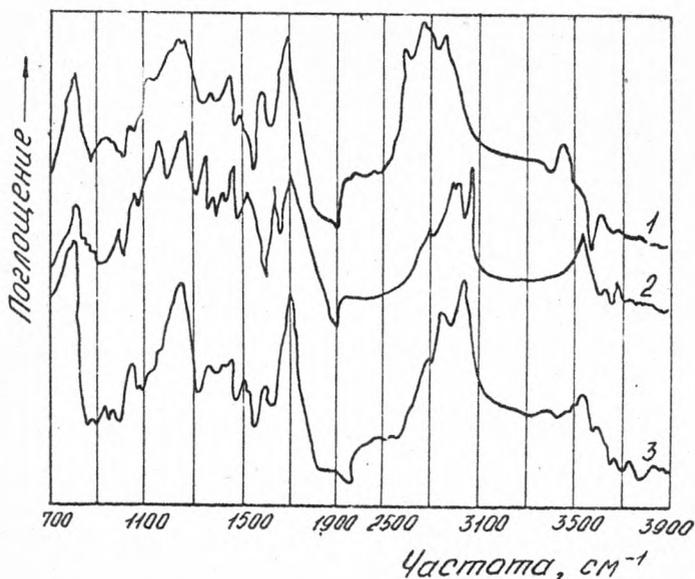
Таблица 2

Зависимость потери массы древесины от режима пропарки

Продолжительность пропарки при t 180°C, мин	Потери массы щепы, %	Водорастворимые волокна, %	Сухой остаток летучих с паром, %
Б е р е з а			
2	4,12	6,54	1,02
4	6,23	7,45	2,89
6	9,51	8,07	3,21
8	14,93	15,59	4,93
С о с н а			
2	4,17	6,81	0,74
4	8,63	7,35	1,08
6	10,24	8,55	2,11
8	14,63	9,40	3,34

Общий вид ИК-спектров (рисунок) этих же эфирных экстрактов указывает на то, что они состоят из мономерных единиц. Анализируя данные ИК-спектроскопии, можно предположить, что в состав эфирорастворимых, полученных при пропарке α -целлюлозы, входят карбоновые кислоты, алифатические спирты, ацетаты и формиаты углеводов, альдегиды. Эфирорастворимые летучих с паром, полученных при пропарке диоксан-лигнина, содержат в основном ароматические структуры - ароматические спирты, кислоты, фенолы, низшие алифатические эфиры, альдегиды.

Данные масс-спектрометрии показывают большую дисперсность молекулярных масс летучих эфирорастворимых продуктов



ИК-спектры эфирорастворимых веществ конденсата летучих с паром, полученных при пропарке:

1 - α -целлюлозы, 2 - диоксан-лигнина, 3 - сосновой щепы

гидротермического разложения α -целлюлозы, диоксан-лигнина и древесины. Так, при разложении α -целлюлозы летят продукты с молекулярной массой от 48 до 150, лигнин дает летучие продукты разложения с молекулярной массой 50...604, древесина - 25...430.

При обработке щепы перед пропаркой гидрохиноном и боргидридом натрия потери массы древесины сосны снижаются на 18,8 и 14,5% соответственно. Количество сухого остатка веществ, летучих с паром, уменьшается по отношению ко всем потерям на 5,53% при использовании гидрохинона и на 1,76% - при употреблении боргидрида натрия. Применение борной кислоты увеличивает потерю массы древесины по сравнению с контрольными,

Таблица 3

Влияние химических добавок на снижение потерь массы
древесины

Добавки	Потери массы, %	Относитель- ное измене- ние массы, %	Сухой ос- таток кон- денсата летучих, %	Относитель- ное измене- ние массы за счет ле- тучих, %	Водо- раст- вори- мость, %
С о с н а					
Без добавок	5,67	-	1,1	-	7,35
Гидрохинон	4,6	- 18,8	0,9	- $\frac{18,18^*}{3,53}$	7,92
Боргидрид	4,85	- 14,5	1,0	- $\frac{9,09}{1,76}$	5,21
Борная кис- лота	6,5	+ 16,4	1,27	+ $\frac{15,4}{2,9}$	5,90
Б е р е з а					
Без добавок	6,2	-	2,9	-	-
Гидрохинон	5,86	- 5,48	2,6	- $\frac{10,34^*}{4,83}$	-
Боргидрид	5,91	- 4,67	2,68	- $\frac{7,59}{3,55}$	-
Борная кис- лота	6,99	+ 12,74	3,2	+ $\frac{10,34}{4,83}$	-

* Добавки вводились в количестве 0,5% от веса абсолютно су-
хой древесины.

В числителе дано снижение количества сухого остатка кон-
денсата летучих по отношению к сухому остатку конденсата
летучих без добавок, в знаменателе - по отношению к поте-
рям массы без добавок

Электронный архив УГЛТУ

так как с увеличением кислотности среды углубляются гидролитические процессы. При обработке березовой щепы гидрохиноном и боргидридом натрия потери массы древесины снижаются в среднем на 5% (см. табл.3). Модификация гидрохиноном и боргидридом натрия вызывает снижение содержания в конденсате летучих с паром органических кислот, фурфурола, фенола (табл.4).

Таблица 4

Влияние добавок на химический состав веществ летучих с паром при пропарке сосновой щепы

Наименование показателей	Без добавок	Гидрохинон	Боргидрид натрия	Борная кислота
pH конденсата летучих	3,90	4,1	4,0	3,70
Свободные органические кислоты, %	0,035	0,03	0,03	0,06
Связанные органические кислоты, %	0,10	0,09	0,10	0,18
Общее количество органических кислот, %	0,135	0,12	0,13	0,24
Относительное изменение количества органических кислот, %	-	- 11,1	- 3,7	+ 77
Фурфурол, %	0,25	0,19	0,20	0,26
Относительное изменение количества фурфурола, %	-	- 24,0	-20,0	+ 4,0
Фенол, %	0,60	0,52	0,49	0,54
Относительное снижение количества фенола, %	-	13,3	18,3	10,0

Учитывая направленность действия вводимых добавок, трудно отдать предпочтение какому-либо направлению деструкции древесины при пропарке в принятых условиях. Можно предполо-

Электронный архив УГЛТУ

жить, что применение веществ, обладающих набором указанных свойств, позволит снизить потери древесины при пропарке.

Применение отходов пиролиза древесины, способных уменьшить потери сырья, **предпочтительнее** (табл. 5, 6), так как будет способствовать комплексному использованию древесины.

Таблица 5

Влияние побочных продуктов смежных производств
на потери массы древесины при пропарке

Добавки	Потери массы, %	Относительное снижение потерь массы, %
Добавки вводились в автоклав		
Без добавок	8,52	-
Отходы производства ЦБП	5,60	34,2
Отходы пиролиза древесины	5,50	34,8
Обработка щепы перед пропаркой		
Без добавок	6,20	-
Отходы пиролиза древесины	3,39	45,3

Примечание. Добавки вводились в количестве не более 1,5%.

Электронный архив УГЛТУ

Таблица 6

Выход водорастворимых веществ в зависимости от породы древесины и продолжительности пропарки

Древесина	Условия проведения пропарки		Условия проведения экстракции	
	t , °C	τ , мин	$t = 60^{\circ}\text{C}$, $\tau = 1 \text{ ч}$	$t = 100^{\circ}\text{C}$, $\tau = 3 \text{ ч}$
Береза	160	2	2,15	2,05
		4	2,34	2,25
		6	2,54	2,39
	180	2	2,44	2,70
		4	3,12	3,59
		6	3,77	4,11
Сосна	180	2	2,28	1,74
		4	2,91	2,71
		6	2,53	2,57