

сходственных точках модели и аппарата, и, как было показано выше, при сохранении одновременно гидродинамического и диффузионного подобия выполнить его невозможно. Необходимо ограничиться, прежде всего, соблюдением химического и диффузионного подобия в модели геометрически подобной промышленному гидролизаппарату.

Таким образом, применение теории подобия к химико-технологическому процессу получения фурфурола из растительного сырья прямым методом носит ограниченный характер, а полное эмпирическое моделирование его на установках различного масштаба невозможно.

Тем не менее, резюмируя вышеизложенное, лабораторную модель, в которой несложно создать стабильные в пространстве и во времени кинетические, диффузионные и тепловые условия протекания процесса получения фурфурола из растительного сырья, следует рассматривать как один из элементарных объемов промышленного аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Аэров М. Э., Тодес О. М. Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем.—Л.: Химия, 1968.—512 с.
 [2]. Денбиг К. Г. Теория химических реакторов.—М.: Химия, 1968.—192 с.
 [3]. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии.—М.: Химия, 1971.—784 с. [4]. Корольков И. И. Метод расчета выхода фурфурола при фурфуrolьных варках растительного сырья // Гидролизн. и лесохим. пром-сть.—1985.—№ 1.—С. 6—8. [5]. Моделирование промышленных режимов получения фурфурола на лабораторной установке / Е. Ф. Морозов, В. И. Соболев, Р. А. Ренто и др. // Химия и химическая технология.—Минск.—1974.—Вып. 7.—С. 122—125.
 [6]. Морозов Е. Ф. Производство фурфурола.—М.: Лесн. пром-сть, 1979.—200 с.
 [7]. Общие основы химической технологии / С. Брегшнайдер, В. Кавецкий, Я. Лейко и др.—Л.: Химия, 1977.—504 с. [8]. Соболев В. И., Морозов Е. Ф. Теплообмен в процессе получения фурфурола из березовых опилок при атмосферном давлении.—Минск, 1981.—10 с.—Деп. в ВНИИПИЭИлеспром 13.07.81, № 717д. [9]. Соболев В. И., Морозов Е. Ф., Ручко А. Е. Исследование гидродинамики стационарного слоя растительного сырья // Химия и химическая технология.—Минск.—1975.—Вып. 8.—С. 70—75.

Поступила 30 ноября 1987 г.

УДК 674.815-41 : 628.512

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДРЕВЕСИНЫ НА ВЫДЕЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ИЗ ДРЕВЕСНОСТРУЖЕЧНЫХ ПЛИТ

А. А. ЭЛЬБЕРТ, О. В. ДОРОХОВА, А. М. СИНГУРИНДИ,
Л. И. КРЮКОВА

Ленинградская лесотехническая академия

Актуальная проблема улучшения свойств древесностружечных плит (ДСП) — снижение их токсичности, обусловленной выделением формальдегида (CH_2O) [4]. Основной источник последнего — карбами-доформальдегидное связующее. Однако показано [10, 11], что на выделение формальдегида из ДСП, кроме связующего, оказывает влияние и породный состав древесины, в частности, содержание кислотных групп и экстрактивных веществ. Представляет интерес оценить количество формальдегида, выделяющегося из древесины различных пород, как фон при определении токсичности ДСП.

В данном случае исследования проводили на свежесрубленной древесине березы, осины и сосны, а также на березовых «карандашах», представляющих собой отходы фанерного производства и применяемых в производстве ДСП. Количество формальдегида, выделяющееся из древесных частиц, оценивали по методу WKI [11].

Древесные частицы (30...35 г) помещали над дистиллированной водой (35 мл) в плотно закрытые бутылки, которые выдерживали в термостате при температуре 60 °С в течение 4 ч. Затем определяли содержание формальдегида, выделившегося из проб в воду йодометрическим методом, а также колориметрическим по интенсивности окрашенного раствора продукта реакции формальдегида с ацетилацетоном [9]. Данные о выделении формальдегида из древесных частиц приведены в табл. 1.

Таблица 1

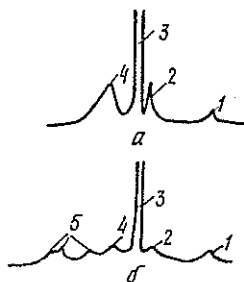
Порода	Содержание CH_2O , мг/100 г абс. сухой древесины, найденное методом		Содержание гемцеллю- лоз, %
	йодо- метри- ческим	колори- метри- ческим	
Береза	7,9	0,50	25...27*
Березовый карандаш			
Осына	3,4	0,47	18
Сосна	5,9	0,46	20...21*
	4,6	0,47	18...20*

* Данные взяты из работы [3].

Как видно из табл. 1, количество формальдегида, найденное йодометрическим методом, в среднем на порядок выше полученного при использовании колориметрического метода. В связи с этим был проведен ГЖХ-анализ водного раствора, полученного при испытании древесины березы.

ГЖХ-анализ осуществляли на приборе ЛХМ-8МД с использованием ионизационно-пламенного детектора и катарометра. Твердый носитель — полихром-1, в качестве жидкой фазы применяли твин-60, содержащий 2 % азелаановой кислоты в количестве 5 % от массы неподвижной фазы [2]. Колонка стальная длиной 1 м, диаметром 3 мм, температура термостата 100 °С, газ-носитель — аргон. Скорость газа-носителя 30 мл/мин. Отнесение пика к формальдегиду и метилового спирту проводили сравнением с хроматограммой метилового спирта и формалина (см. рис.).

Хроматограмма формалина (а) и водного раствора (б), полученного после испытания по методу WKI древесины березы: 1 — ввод пробы; 2 — метанол; 3 — вода; 4 — формальдегид; 5 — неидентифицированные компоненты



Хроматограмма водного раствора, полученного при испытании древесины березы, содержит дополнительные неидентифицированные компоненты, которые, вероятно, и взаимодействуют с йодом. Ацетилацетон, как известно, — более избирательный реагент на формальдегид, чем йод.

Количество формальдегида, определяемое по методу WKI, как показали исследования, незначительно отличается от значений, полученных перфораторным методом [6, 7]. Последний предусматривает йодометрическое определение свободного формальдегида, и при испытании древесных частиц его содержание составляет 6...8 мг/100 г абс. сухой древесины [7], что соответствует представленным в табл. 1 данным.

В литературе [1] в качестве источника формальдегида, выделяющегося из древесины, рассматривают как полисахариды, так и лигнин.

Однако из компонентов древесины наименьшей гидротермической стабильностью обладают гемицеллюлозы, распад которых, в зависимости от условий, сопровождается образованием некоторых летучих продуктов разложения [5]. Результаты, полученные йодометрическим методом, хорошо согласуются с содержанием гемицеллюлоз в различных породах древесины. Березовый карандаш выделяет меньше летучих продуктов, чем свежесрубленная древесина, что, вероятно, связано со снижением содержания гемицеллюлоз в результате ее предварительной гидротермической обработки.

Как видно из данных табл. 1, количество формальдегида, полученного колориметрическим методом, практически не зависит от породы древесины. На основании этого можно предположить, что в данных условиях испытания основным источником формальдегида может быть неустойчивый к гидротермической обработке гемилигнин, представляющий собой низкомолекулярную фракцию лигнина (6 % от массы древесины) [12].

В литературе [8] сообщаются результаты определения формальдегида, выделяющегося при прессовании неосмоленных частиц. Показано, что влияние породного состава наблюдается лишь при температурах прессования выше 220 °С и низкой влажности.

Представляло интерес определить количество формальдегида, выделяющегося из древесных частиц после прессования их в условиях, приближенных к изготовлению ДСП (температура прессования $T_{\text{прес}} = 160$ °С, продолжительность прессования $\tau_{\text{прес}} = 5$ мин, давление прессования $p_{\text{прес}} = 3,5$ МПа).

Данные о выделении формальдегида из древесных частиц после прессования представлены в табл. 2.

Таблица 2

Порода	Условия обработки		Содержание CH_2O , мг/100 г а. с. древесины, найденное методом	
	Температура, °С	Влажность, %	йодометрическим	колориметрическим
Береза	160	5	8,1	0,7
Березовый карандаш	160	5	3,7	0,6
Осина	160	5	5,3	0,6
Сосна	160	5	5,1	0,6
Береза	160	15	7,9	0,6
>	200	5	8,7	0,5
>	200	15	8,4	0,8

Как видно из табл. 2, для всех пород древесины выделение формальдегида не увеличивается.

Повышение температуры прессования и дополнительное увлажнение измельченной древесины березы до влажности ковра перед прессованием ДСП (12...15 %) также не приводят к значительному изменению выделения летучих продуктов из древесины. Для ДСП, изготовленных с использованием карбамидоформальдегидной смолы марки КФ-МТ (в количестве 12 % от массы древесины), содержание формальдегида, определенное обоими методами, практически совпадает и составляет для йодометрического и колориметрического методов соответственно 38,1 и 39,7 мг/100 г плиты. При определении формальдегида, выделяемого из неосмоленной древесины, йодометрический метод дает завышенные результаты.

Следовательно, количество формальдегида, выделяемое древесиной, незначительно по сравнению с ДСП и практически не зависит от породы древесины.

Наряду с деструкцией связующего и древесины, выделение формальдегида из готовых ДСП может быть обусловлено наличием свободного формальдегида, образующегося при отверждении карбамидоформальдегидной смолы и поглощенного древесиной. Но до сих пор нет ясного представления о механизме поглощения формальдегида древесиной и количественной оценки этого явления.

Для изучения процесса поглощения свободного формальдегида древесные частицы березы обрабатывали формалином различной концентрации. При этом количество вносимого формальдегида находилось в пределах выделяемого из связующего при отверждении (0,5...3 % от массы абс. сухой смолы). Влажность древесины во всех случаях составляла 12 %. Затем формовали ковер и подвергали его прессованию при температуре 160 °С в течение 5 мин. Через сутки определяли количество формальдегида, выделяемого древесиной.

Таблица 3

Количество вносимого CH_2O , мг/100 г абс. сухой древесины	Содержание CH_2O , мг/100 г абс. сухой древесины, найденное методом	
	йодометрическим	колориметрическим

Через 1 ч после прессования

110		16		9
-----	--	----	--	---

Через 1 сут после прессования

55		6		7
110		9		7
220		12		13
330		21		21

Через 1 неделю после прессования

110		7		6
-----	--	---	--	---

ду значениями, полученными обоими методами, что и для исходной древесины.

Можно предположить, что с течением времени, при общей тенденции к снижению выделения формальдегида, происходит взаимодействие его с древесиной, изменяющее характер продуктов деструкции последней. Это отражается в уменьшении выделения летучих, определяемых по реакции с йодом.

На возможность взаимодействия древесины с формальдегидом указано в ряде работ. Так, например, отмечено [12], что древесина набухает значительно больше в водном растворе формальдегида, чем в воде.

Таким образом, поглощение формальдегида древесиной имеет сложный характер, и вклад этого процесса в выделение формальдегида из ДСП более значителен по сравнению с деструкцией древесины.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Домбург Г. Э., Сергеева В. Н. Термический анализ древесины и ее компонентов в условиях подавления и инициирования процесса термораспада // Химия древесины.— 1969.— № 4.— С. 117. [2]. Паронян Р. В., Саркисян В. К. Определение формальдегида методом газожидкостной хроматографии в смеси первичных альдегидов, спиртов и кислот // Журн. аналит. химии.— 1974.— Т. 29, вып. 3. [3]. Химия древесины / Под ред. М. А. Иванова.— М.: Лесн. пром-сть, 1962.— 400 с. [4]. Эльберт А. А. Химическая технология древесностружечных плит.— М.: Лесн. пром-сть, 1984.— 223 с. [5]. Gollis C., Mozolová L., Suty L. Degradacne,

В табл. 3 представлены данные о выделении формальдегида из древесных частиц березы после поглощения его в условиях прессования ДСП.

Из табл. 3 видно, что поглощение формальдегида древесными частицами возрастает пропорционально увеличению количества вносимого формальдегида.

Значения, полученные при использовании йодометрического и колориметрического методов, в данном случае практически не совпадают.

Однако при определении количества формальдегида, выделяемого сразу же после охлаждения пакета (через 1 ч после прессования), наблюдались те же расхождения между значениями, полученными обоими методами, что и для исходной древесины.

produkty lignina scharidov v bukovom predhydrolysate // Výsk. pr. odboru pap. a celul.— 1977.— 22.— 25—31. [6]. European Federation of Associations of Particleboard Manufacturers (FESYP), Formaldehyde Bestimmung bei Spanplatten, FESYP, Giessen, 1975. [7]. Kellner M. Meranie uvolneného formaldehydu z vrstvených materiálů // Drevo.— 1980.— Ročník 35, n. 6.— S. 163—166. [8]. Marutzky R., Mehlhorn L., May H.-A. / Holz als Roh und Werkstoff.— 1980.— N 9.— S. 329—335. [9]. Meyer B. Urea-Formaldehyde Resins. Addison-Wesley, Reading, Mass, 1979. [10]. Riehl G. Zur Herstellung von Spanplatten mit Formaldehydarmen // Holztechnologie.— 1985.— 26, N 4.— S. 206—209. [11]. Roffael E. Formaldehydabgabe von Spanplatten und anderen Werkstoffen, DRW, Stuttgart, 1982. [12]. Stamm A. S. Wood and Cellulose Science.— Ronald Press Company.— New-York, 1967.

Поступила 17 декабря 1987 г.

УДК 674.817-41

ПОВЫШЕНИЕ КАЧЕСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ ЛЕГКИМ ГИДРОЛИЗОМ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТОЙ МАССЫ

Т. В. СУХАЯ

Белорусский технологический институт

Процесс превращения древесины в древесноволокнистые плиты (ДВП) характеризуется комплексным термомеханическим воздействием на ее вещество на отдельных технологических стадиях: при размоле щепы с предварительным пропариванием, горячем прессовании плит и термообработке их в камере. В мокром способе получения плит активно участвует вода. Параметры процессов вызывают глубокие структурные и химические превращения основных компонентов древесины, обеспечивающие получение прочного и водостойкого материала. Сущность этих превращений на протяжении ряда лет изучали в Ленинградской лесотехнической академии [6, 8, 9, 12, 16], ВНИПОбумпром [3], зарубежные исследователи [17, 18], в Белорусском технологическом институте [13—15].

Анализ литературных сведений и проведенные нами исследования позволяют высказать определенное мнение об основных направлениях превращений лигнина и углеводов при получении ДВП мокрым способом. В этом процессе первоочередное значение, вероятнее всего, имеет расщепление лигноуглеводных связей древесинного вещества, сопровождающееся образованием новых функциональных групп, способных участвовать в реакции сшивки. Лигнин претерпевает внутри- и межмолекулярную деструкцию за счет реакций гидролиза, окисления и низкотемпературного пиролиза с образованием также новых активных групп. При этом образуются олигомерные и низкомолекулярные продукты, выполняющие функцию клея горячего отверждения. Конденсация лигнина в условиях получения ДВП протекает через стадию элиминирования с образованием углерод-углеродных и эфирных связей.

Гемицеллюлозы при получении ДВП мокрым способом подвержены главным образом гидролизу. Для проявления их клеящих свойств необходимо, чтобы процесс гидролиза протекал до олигомерных фрагментов и чтобы создавались условия для полимеризации продуктов их деструкции.

Наблюдаются высокая лабильность превращений лигнина и гемицеллюлоз и конкурентный характер деструктивных и полимеризационно-поликонденсационных реакций.

На основании вышеизложенного, логично заключить, что для получения высококачественных ДВП требуется вести технологический процесс в условиях, обеспечивающих первоначально повышение реакционной способности лигнина и гемицеллюлоз, а затем — их поликон-