

УДК 674.815

Н. А. Герман, И. А. Хмызов, Р. Я. Мельникова, Т. В. Соловьева
Белорусский государственный технологический университет

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛЬБУМИНА В КОМПОЗИЦИИ ДРЕВЕСНЫХ ПЕЛЛЕТ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ИХ КАЧЕСТВА

Химическая обработка древесины альбумином в технологии получения пеллет рассмотрена с точки зрения возможных направлений химических превращений при взаимодействии его с реакционно способными компонентами древесины – лигнином и полисахаридами (целлюлозой и гемицеллюлозами). Показано, что при сравнительно высоких параметрах температуры и давления на стадии прессования – основной в технологии получения пеллет, карбонильные, карбоксильные, аминные и амидные функциональные группы альбумина могут вступать в реакции этерификации с участием гидроксильных групп реакционноспособного лигнина, а также в реакции образования новых водородных связей между двумя электроотрицательными атомами, в качестве которых наряду с кислородом выступает и азот.

Использование альбумина в виде клея с варьированием его расхода от 0,1 до 0,5% к а. с. древесине в композиционном составе пеллет из разных пород древесины привело к повышению значений комплекса показателей пеллет, характеризующих их механическую прочность. При этом пеллеты, полученные с введением в их композицию альбумина, отвечают всем требованиям, предъявляемым к материалам топливного назначения.

Ключевые слова: химическая обработка, технология пеллет, альбумин, механическая прочность, эфирные связи, водородные связи.

N. A. Herman, I. A. Hmyzov, R. Ya. Melnikova, T. V. Solov'yeva
Belarusian State Technological University

USE OF ALBUMIN IN THE COMPOSITION OF WOOD PELLETS IN ORDER TO IMPROVE THEIR QUALITY

Chemical treatment of wood albumin in the technology of pellets is considered from the point of view of the possible directions of chemical reactions in the interaction of its reactivity with components of wood – lignin and polysaccharides (cellulose and hemicellulose). It has been shown that at high temperature and pressure parameters for the compression step – primary to obtain pellets technology, carbonyl, carboxyl, amine and amide functional groups of albumin may enter into an esterification reaction involving the hydroxyl groups of the reactive lignin and also a reaction of formation of new hydrogen bonds between two electronegative atoms which, together as oxygen and nitrogen acts.

Using albumin as a glue with its variation rate of from 0.1 to 0.5% to a. d. a wood composite pellets composed of different kinds of wood resulting in improved performance pellets complex values characterizing their mechanical strength. Pellets obtained with the introduction of albumin in their composition, meet all the requirements for the materials of the fuel use.

Key words: chemical treatment of wood, technology of pellet, albumin, mechanical strength, ester bonds, hydrogen bonds.

Введение. В настоящее время древесные пеллеты, являясь экологически чистым, высококалорийным, сравнительно дешевым видом биотоплива, нашли широкое использование не только на внутреннем рынке, но и за рубежом – главным образом в бытовых целях [1]. Это выдвигает дополнительные требования к качеству пеллет, предназначенных на экспорт, которое должно соответствовать уровню европейского стандарта EN 14961-2 «Твердое биотопливо. Технические характеристики и классы топлива. Часть 2. Древесные пеллеты для непромышленного использования» (далее EN 14961-2).

Основной особенностью европейского стандарта EN 14961-2 является требование к меха-

нической прочности – показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения. Этот показатель особенно важен, так как при достижении именно его значений, удовлетворяющих требованиям названного стандарта, обеспечивается высокая формоустойчивость пеллет при их упаковке и транспортировке.

Предварительно проведенные нами исследования по определению механической прочности пеллет по показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе их получения выявили, что его величина для образцов пеллет, полученных из древесины сосны, ольхи, березы и их смешанного породного состава, не соответствует требованиям европейского стандарта

EN 14961-2 (не менее 97,5%) и составляет лишь 95,0–97,0%.

Поэтому с целью получения пеллет с более высокой прочностью был применен прием химической обработки древесины путем дополнительного введения в сырьевую древесную композицию химического реагента, способного повысить реакционную способность ее компонентов, таких как лигнин и полисахариды (целлюлоза и гемицеллюлозы).

Основная часть. В лабораторных условиях кафедры химической переработки древесины получали образцы пеллет из индивидуальных пород древесины – сосны, ольхи и березы, а также для их комбинированного породного состава при массовой доле сосны – 35%, ольхи – 45%, березы – 20%, который является оптимизированным, что было установлено ранее [2].

В качестве химического реагента использовали альбумин – реагент природного происхождения, доступный, сравнительно дешевый и обладающий высокой реакционной способностью по отношению к лигнину и полисахаридам древесины, в том числе и связанным в лигноуглеводный комплекс [3]. Кроме того, альбумин нетоксичен и не изменяет зольности пеллет при их сжигании в силу своей органической природы.

Известно применение альбумина в качестве упрочняющей добавки в технологии древесноволокнистых плит мокрого способа производства, его дозирование в объеме 1% к волокну приводит к повышению прочности плит на 20–30% [4].

Согласно европейскому стандарту EN 14961-2, содержание любых химических добавок в пеллеты не должно превышать 2%. Результаты предварительно проведенных нами исследований по установлению влияния расхода альбумина (в виде клея) на комплекс показателей, характеризующих прочность пеллет, позволили установить, что изменения прочности пеллет в направлении ее повышения происходят при расходе этой добавки начиная уже с 0,1%, и поэтому в проведенных исследованиях диапазон варьирования расхода альбумина в композицию пеллет составил от 0,1 до 0,6% (в расчете к а. с. массам).

У всех полученных образцов пеллет наряду с содержанием древесной пыли при истирании и неразрушившихся пеллет в процессе их получения были определены показатели предела прочности при сжатии и изгибе (которые являются характерными для анализа прочности любых видов композитных материалов). На рис. 1 и 2 представлены результаты влияния расхода альбумина на показатели предела прочности пеллет при сжатии и изгибе соответственно.

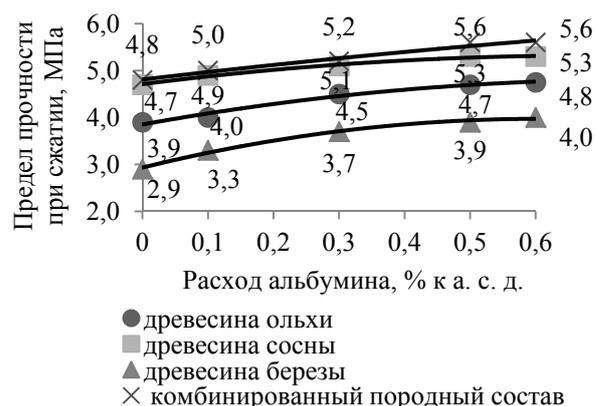


Рис. 1. Влияние расхода альбумина на предел прочности пеллет при сжатии

Из рис. 1 видно, что с увеличением расхода альбумина в названном диапазоне происходит закономерное улучшение значений показателя предела прочности пеллет при сжатии. При этом даже для индивидуальных листовых пород древесины ольхи и березы достигаются значения прочности пеллет, сопоставимые с прочностью полученных из древесины сосны (без химической обработки). Наиболее высокие значения предела прочности пеллет при сжатии достигаются при расходе альбумина 0,5% составляют от 3,9 (для древесины березы) до 5,6 МПа (для комбинированного породного состава, который показал наилучшие результаты).



Рис. 2. Влияние расхода альбумина на предел прочности пеллет при изгибе

Для предела прочности при изгибе наблюдается аналогичный характер положительного влияния альбумина на прочность пеллет различного композиционного состава (рис. 2). При расходе альбумина 0,5% достигаются значения прочности пеллет на изгиб порядка 3,9 МПа для древесины березы, 4,4 МПа для древесины ольхи, 5,1 МПа для древесины сосны и до 5,3 МПа для комбинированного породного состава.

В связи с тем что наиболее высокие значения прочности пеллет по двум широко известным показателям были получены при расходе альбумина 0,5%, данные по определению стандартизованных показателей – содержания древесной пыли при истирании пеллет и содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения из древесины сосны, ольхи, березы и их комбинированного породного состава, представлены именно при таком расходе добавки. Результаты исследований приведены на рис. 3 и 4.

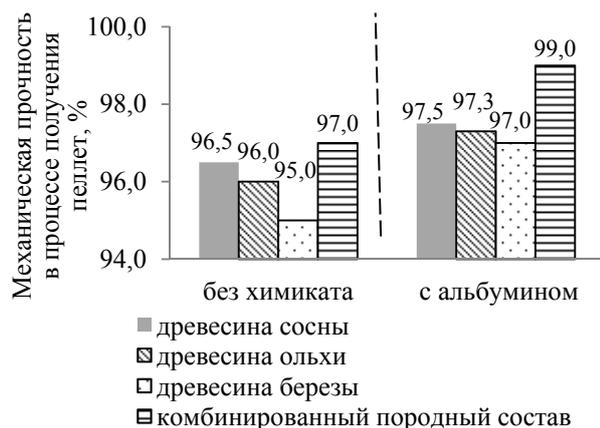


Рис. 3. Влияние альбумина на механическую прочность пеллет по показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения

Из рис. 3 видно, что значения механической прочности пеллет по показателю содержания неразрушившихся пеллет в процессе их получения с добавкой альбумина 0,5% к а. с. д. возросли на величину 1,0% для древесины сосны, на 1,3% для древесины ольхи, на 2,0% для древесины березы и так же на 2,0% для комбинированного породного состава. Таким образом, значения показателей прочности пеллет стали не только соответствовать требованиям европейского стандарта EN 14961-2, но даже превысили их для комбинированного породного состава.

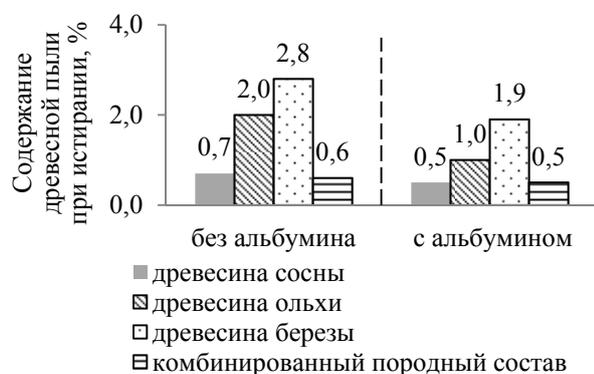


Рис. 4. Влияние альбумина на механическую прочность пеллет по показателю содержания древесной пыли при их истирании

Из данных рис. 4 видно, что введение альбумина в композиции пеллет, полученных как из индивидуальных древесных пород, так и из комбинированного породного состава, как и ожидалось, снижает степень образования пылевидной фракции при их истирании. Такая химическая обработка древесины ольхи привела к снижению образования пыли из пеллет до значения прочности, сопоставимого с полученными из древесины сосны, в то же время пеллеты из древесины березы значительно уступили им в прочности – почти в 2 раза. Однако при наличии древесины березы в комбинированном породном составе пеллет с использованием альбумина было достигнуто самое низкое значение образовавшейся древесной пыли при истирании – 0,5%, которое значительно превзошло требования стандартов отечественного СТБ 2027 и зарубежного EN 14961-2.

По нашему мнению, эффективность упрочняющего действия альбумина при получении пеллет обусловлена, прежде всего, его химической природой и взаимодействием с компонентами лигноуглеводной матрицы в процессе их образования.

Известно [5], что альбумин является высокомолекулярным соединением, состоящим из остатков α -аминокислот, таких как лейцин (изолейцин), цистин, глутаминовая кислота, лизин и др., соединенных друг с другом пептидными связями, которые образуют длинные полипептидные цепи.

В боковые радикалы полипептидной цепи альбумина входят остатки таких аминокислот, как глутаминовая кислота, а также аспарагин, лейцин, изолейцин и др. Они содержат такие функциональные группы, как гидроксильные ($-OH$), карбоксильные ($-COOH$), аминогруппы ($-NH_2$), которые могут вступать в химические реакции с компонентами древесины – лигнином и полисахаридами [6, 7], составляющими ее лигноуглеводную матрицу.

Лигнин также обладает большим числом функциональных групп, среди которых метоксильные, гидроксильные – фенольные и алифатические, карбонильные – альдегидные и кетонные, карбоксильные [6]. Разнообразие типов связей между фенолпропановыми единицами (далее ФПЕ) лигнина, его функциональные группы делают лигнин весьма реакционноспособным. При этом реакционная способность различных положений бензольного кольца и боковой цепи ФПЕ лигнина в значительной степени определяется рН среды, в которой протекают химические реакции [8].

Предварительно проведенные нами исследования показали, что водный раствор альбумина концентрацией 10% имеет слабощелочной характер (рН = 4,7). Поэтому из множества направлений реакций, к которым способен альбумин при взаимодействии с компонентами древесины, известными из источников [9], мы выбрали

наиболее характерную для условий слабокислой среды и повышенной температуры. На рис. 5 показано возможное направление реакций альбумина с лигнином – сшивка, способствующая повышению прочности образующихся пеллет.

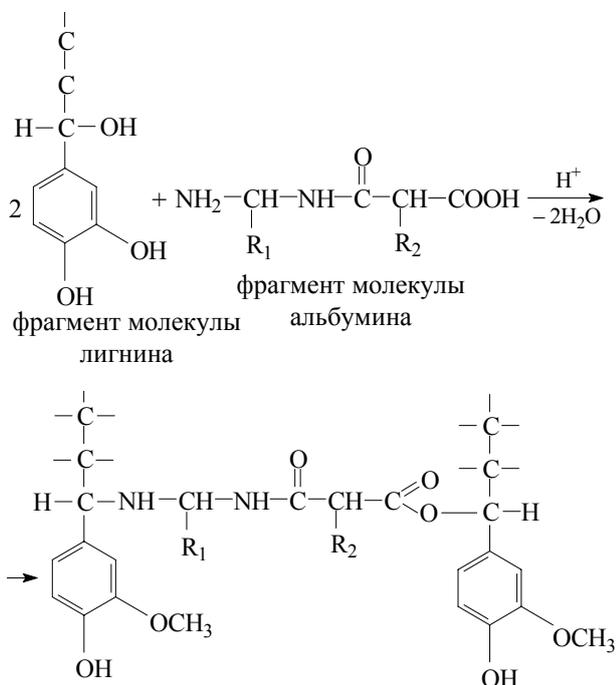


Рис. 5. Схема возможного направления реакции альбумина с лигнином:

R_1, R_2 – остатки α -аминокислот, из которых состоит альбумин

Из рис. 5 видно, что взаимодействие реакционноспособных функциональных групп (карбокисильных, аминогрупп) альбумина может идти по карбонильным и гидроксильным группам пропановых цепей лигнина. В результате дегидратации образуются дополнительные эфирные связи, которые могут упрочнять пеллеты. При этом вероятно протекание и конденсационных процессов, по крайней мере, редкой сшивки с участием 5-го и 6-го положений бензольного кольца лигнина.

Нельзя не отметить и возможность протекания реакций автоконденсации лигнина древесины, характерных для кислой среды, которые направлены первоначально на частичное расщепление лигноуглеводных связей с последующим образованием новых эфирных и даже углерод-углеродных связей с образованием соединений с более высокой молекулярной массой [10].

В результате взаимодействия альбумина с такими полисахаридами древесины, как целлюлоза и гемицеллюлозы, весьма вероятно образование водородных связей между электроотрицательными атомами не только кислорода, но и азота. На рис. 6 представлена схема возможного направления образования водородных

связей между полисахаридами с альбумином на примере целлюлозы.

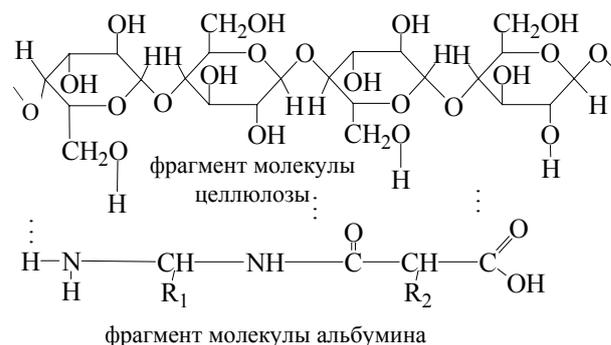


Рис. 6. Схема возможного направления образования водородных связей с альбумином на примере целлюлозы:

R_1, R_2 – остатки α -аминокислот, из которых состоит альбумин

Для обоснования предложенных направлений реакций альбумина с компонентами лигноуглеводной матрицы древесины были дополнительно привлечены результаты ИК-спектроскопического анализа, который отражает структурные изменения, происходящие в образцах пеллет, полученных из древесины сосны, ольхи, березы и их комбинированного породного состава. Увеличение интенсивности ИК-поглощения в области 1610–1660 cm^{-1} с максимумом при 1655 cm^{-1} в образцах пеллет, содержащих альбумин, по сравнению с аналогичными, но без этой добавки, указывает на его связывание в древесном комплексе вследствие наложения деформационных колебаний азотсодержащих группировок; значительное снижение интегральной интенсивности поглощения в области частот 3000–3700 cm^{-1} может быть результатом вступления гидроксильных групп лигнина и полисахаридов во взаимодействия с образованием эфирных и водородных связей.

Подтверждением высказанного мнения о химической природе упрочняющего действия альбумина на пеллеты являются результаты по определению физико-механических показателей качества образцов пеллет, полученных из трех древесных пород и их смеси, обработанных альбумином с расходом 0,5% (таблица).

Из таблицы видно, что снижение содержания древесной пыли при истирании пеллет и повышение содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения свидетельствует о высокой их формоустойчивости как при их получении, так и при упаковке и транспортировке. При этом такие пеллеты отвечают всем требованиям стандартов, относящимся к композитным материалам топливного назначения: влажность – не более 10%; зольность – не более 0,7%, теплотворная способность – не менее 17,5 МДж/кг.

Физико-механические показатели качества образцов пеллет, полученных с использованием альбумина

Наименование показателя	Требования СТБ 2027 (группа 1)	Требования EN 14961-2 (класс А1)	Образцы пеллет, полученные из индивидуальных пород древесины			Оптимизированный породный состав пеллет, состоящий из древесины сосны (35%), березы (23%), ольхи (42%)
			сосны	ольхи	березы	
Влажность, %	не более 10	не более 10	7,9	7,5	6,8	6,3
Зольность, %	не более 0,70	не более 0,70	0,50	0,52	0,54	0,51
Механическая прочность (содержание древесной пыли при истирании пеллет), %	не более 0,8	не более 1,0	0,8	1,0	1,9	0,5
Механическая прочность (содержание неразрушившихся пеллет в процессе получения), %	не нормируется	не менее 97,5	97,5	97,3	97,0	99,0
Низшая теплота сгорания (теплотворная способность), МДж/кг	не менее 17,5	16,0–19,0	17,5	17,5	17,6	17,8

Заключение. Научно обоснована и экспериментально установлена эффективность химической обработки древесины альбумином за счет его высокой реакционной способности, проявляющейся при взаимодействии с функциональными группами основных компонентов древесины в следующих направлениях: реакции этерификации с участием гидроксильных групп лигнина; а также реакции образования новых водородных связей в результате взаимодействия с полисахаридами древесины (целлюлозой и гемицеллюлозами) за счет участия не только электроотрицательных атомов кислорода, но и азота.

При расходе альбумина 0,5% к а. с. древесине в композициях пеллет, полученных из индивидуальных пород древесины и их комбинированного породного состава, значения предела прочности при их сжатии составляют от 3,9 до 5,6 МПа, предела прочности при изгибе – от 3,6 до 5,3 МПа, содержания древесной пыли при истирании – от 0,5 до 1,9%, и содержания неразрушившихся пеллет в процессе получения – от 97,0 до 99,0%. Последние два стандартизированных показателя механической прочности пеллет не только соответствуют требованиям СТБ 2027 и EN 14961-2, но и превышают их.

Литература

1. Боровская М. Е., Кузина М. В. Эффективность производства топливных гранул (пеллет) в Республике Беларусь // Новейшие достижения в области импортозамещения в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 22–23 ноября 2012 г.: в 2 ч. Минск: БГТУ, 2012. Ч. 2. С. 166–170.
2. Сычева Н. А., Хмызов И. А., Соловьева Т. В. Влияние породного состава древесины на показатели качества пеллет // *Материалы, технологии, инструменты*. 2015. Т. 20, № 2. С. 70–74.
3. Шугалей И. В., Гарабаджиу А. В., Целинский И. В. *Химия белка*. СПб.: Проспект Науки, 2011. 254 с.
4. Ребрин С. П., Мерсов Е. Д., Евдокимов В. Г. *Технология древесноволокнистых плит*. М.: Лесная промышленность, 1982. 272 с.
5. *Химия биологически активных природных соединений*: в 2 т. / под ред. Н. А. Преображенского, А. А. Евстигнеевой. М.: Химия, 1970. Т. 1. 456 с.
6. Азаров В. И., Бузов А. В., Оболенская А. В. *Химия древесины и синтетических полимеров*. 2-е изд., испр. СПб.: Лань, 2010. 624 с.
7. *Органическая химия. Реакционная способность основных классов органических соединений* / А. Э. Шербина [и др.]. Минск, БГТУ, 2000. 612 с.
8. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. *Реакционная способность лигнина*. М.: Наука, 1976. 368 с.
9. Резников В. М. *Превращения лигнина в нуклеофильных реакциях*: дис. ... д-ра хим. наук: 05.21.03. Рига, 1971. 406 с.
10. Домбурт Г. Э., Скрипченко М. Н. Процесс образования промежуточных структур при термических превращениях лигнинов. 5. Вклад реакций образования и рекомбинации парамагнитных центров // *Химия древесины*. 1982. № 5. С. 781–788.

References

1. Borovskaya M. E., Kuzina M. V. The efficiency of production of pellets in the Republic of Belarus. *Noveyshie dostizheniya v oblasti importozameshcheniya v khimicheskoy promyshlennosti i proizvodstve stroitel'nykh materialov. Materialy mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii* [The latest achievements in the field of import substitution in the chemical industry and the production of construction materials: Materials of the International scientific and technical conference]. Minsk, 2012, part 2, pp. 166–170 (in Russian).
2. Sycheva N. A., Hmyzov I. A., Solovyova T. V. The impact on the species composition of wood pellets quality indicators. *Materialy, tekhnologii, instrumenty* [Materials, technologies, tools]. Gomel, 2015, vol. 20, no. 2, pp. 70–74 (in Russian).
3. Shugaley I. V., Garabadjiu A. V., Celinski I. V. *Khimiya belka* [Protein chemistry]. St. Petersburg, Prospekt Nauki Publ., 2011. 254 p.
4. Rebrin S. P., Mersov E. D., Evdokimov V. G. *Tekhnologiya drevesnovoloknistykh plit* [Technology fibreboard]. Moscow, Lesnaya promyshlennost' Publ., 1982. 272 p.
5. Preobrazhenskiy N. A., Evstigneeva A. A. *Khimiya biologicheski aktivnykh prirodnykh soedineniy: v 2 t. T. 1* [Chemistry of biologically active natural compounds: vol. 1]. Moscow, Khimiya Publ., 1970. 456 p.
6. Azarov V. I., Burov A. V., Obolenskaja A. V. *Khimiya drevesiny i sinteticheskikh polimerov* [Wood chemistry and synthetic polymers]. St. Petersburg: Lan' Publ., 2010. 624 p.
7. Shcherbina A. E., Matusевич L. G., Sen'ko I. V. [et al.]. *Organicheskaya khimiya. Reaktsionnaya sposobnost' osnovnykh klassov organicheskikh soedineniy* [Organic chemistry. The reactivity of the main classes of organic compounds]. Minsk, BGTU Publ., 2000. 612 p.
8. Shorygina N. N., Reznikov V. M., Elkin V. V. *Reaktsionnaya sposobnost' lignina* [Reactivity of lignin]. Moscow, Nauka Publ., 1976. 368 p.
9. Reznikov V. M. *Prevrashcheniya lignina v nukleofil'nykh reaktsiyakh: dis. ... d-ra khim. nauk* [Transformation of lignin in nucleophilic reactions. Doct. Dis.] Riga, 1971. 406 p.
10. Domburg G. E., Scripchenko M. N. The formation of the intermediate structures during thermal prerotations lignins. 5. Contribution of the reactions rekombinatsii paramagnetic centers. *Khimiya drevesiny* [Chemical wood], 1982, pp. 781–788 (in Russian).

Информация об авторах

Герман Наталия Александровна – младший научный сотрудник кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Хмызов Игорь Анатольевич – кандидат технических наук, доцент кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: 2202320082z@gmail.com

Мельникова Раиса Яковлевна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник, заведующая лабораторией рентгеноструктурного анализа. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь).

Соловьева Тамара Владимировна – доктор технических наук, профессор кафедры химической переработки древесины. Белорусский государственный технологический университет (220006, г. Минск, ул. Свердлова, 13а, Республика Беларусь). E-mail: solovyova@belstu.by

Information about the authors

Herman Natalia Alexandrovna – Junior Researcher, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: natalka_wow@mail.ru

Hmyzov Igor Anatolyevich – PhD (Engineering), Assistant Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: 220230082z@gmail.com

Melnikova Raisa Yakovlevna – PhD (Chemistry), Senior Researcher, Head of Laboratory of X-ray Diffraction. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus).

Solov'yeva Tamara Vladimirovna – DSc (Engineering), Professor, Department of Chemical Processing of Wood. Belarusian State Technological University (13a, Sverdlova str., 220006, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solovyeva@belstu.by

Поступила 10.03.2016