

УДК 678.652.41.21:665.947.4

**Е.В. Дубоделова, В.Э. Рассолько, И.М. Грошев, Ю.В. Дойлин,
К.И. Тарутько, В.В. Ревин**

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь
ОАО «Витебскдрев»
Витебск, Беларусь
Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва
Саранск, Россия

ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ БИОКЛЕЕВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЛИСТОВЫХ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. В работе представлены результаты совместных научно-исследовательских работ по применению биоклеев (ферментированных и окисленных крахмалов, ржаной и пшеничной муки; поверхностно-активных биоотвердителей на основе гидролизного лигнина, биотрансформированных отходов медицинской и пищевой промышленности в составе формальдегидных связующих для получения листовых древесных материалов.

**E.V. Dubodelova, V.E. Rassolko, I.M. Groshev, Yu.V. Doylin,
K.I. Tarutko, V.V. Revin**

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus
JSC «Vitebskdrev»
Vitebsk, Belarus
Mordovia State University named after N.P. Ogarev
Saransk, Russia

EXPERIENCE OF USING BIO-ADHESIVES TO PRODUCE ENVIRONMENTALLY FRIENDLY WOOD SHEET MATERIALS

Abstract. The paper presents the results of joint research projects on the use of bioadhesives (fermented and oxidized starches, rye and wheat flour; surface-active biohardeners based on hydrolytic lignin, biotransformed waste from the medical and food industries in the composition of formaldehyde binders for the production of sheet wood materials.

Интенсивный рост строительства в мире требует широкого ассортимента ряда строительных материалов, обладающих сравнительно низкой стоимостью и высокой экологической безопасностью [1]. Широкое распространение получают листовые древесные материалы, например фанера, древесноволокнистые и древесностружечные плиты и др.

К ним предъявляются повышенные требования к прочности и способности противостоять переменным климатическим условиям. В связи с этим были разработаны синтетические клея на основе фенола, карбамида, формальдегида. В настоящее время они являются основой производства листовых древесных материалов различного назначения. Основным недостатком продукции на основе фенолформальдегидных и карбамидформальдегидных смол – выделение в воздух токсичных веществ (фенол, формальдегид, аммиак и др.). Они оказывают отрицательное воздействие на человека, а само производство – на окружающую среду. Повышенные санитарно-гигиенические требования к производству и готовым изделиям требует создания новых высокорекреационных малотоксичных смол на основе фенола, формальдегида и карбамида, эффективных акцепторов формальдегида. Следует отметить, что клея органического происхождения, изготовленные из материалов животного или растительного происхождения (костный, мездровый, рыбный, казеиновый, крахмальный (декстриновый), желатиновый, на основе смол и воска и пр.) широко применялись и ограничено применяются сегодня для изготовления клееных изделий из древесины, мебели [2]. Преимущества – доступность, экологичность, гигиеничность, технологичность и др. Недостатки – низкая водостойкость, отсутствие массового производства. В производстве ДВП мокрого способа производства до недавнего времени использовался альбумин (белковый клей на основе крови животных). В 80-е – 90-е годы прошлого века широко рекламировались технологии использования в производстве ДСтП, фенольных смол, в клеевой композиции для фанеры гидролизного лигнина. К сожалению, работы в этом направлении успеха ни авторам, ни производству не принесли. Рациональное зерно в этом имелось, но, на наш взгляд, была слабая научная проработка вопроса.

В целях повышения экологической безопасности листовых древесных материалов и технологических процессов проведены научно-исследовательские работы по использованию высокомолекулярных соединений природного происхождения – ферментированного и окисленного крахмала, ржаной и пшеничной муки, поверхностно-активных биоотвердителей на основе гидролизного лигнина и биоклеев на основе отходов медицинской и пищевой промышленности.

Особенностью решения использования крахмальных соединений заключается в их ферментной обработке в целях обеспечения ими технологических свойств в качестве акцептора формальдегида. При этом получение акцептора может быть реализовано производителем древесных плит на территории своего предприятия, поскольку не требует значительных капитальных затрат и стоимость ферментных препаратов в

структуре себестоимости акцептора незначительна. Нами были апробированы также следующие высокомолекулярные органические соединения природного происхождения: картофельный крахмал (ГОСТ 7999), ржаная и пшеничная мука (ГОСТ 7045, ГОСТ 9353). Мука содержит в своем составе не только крахмал, но и белковые соединения, обладающие высокой клеящей способностью. Результаты опытно-промышленных испытаний древесностружечных плит, проведенные в условиях работы ОАО «Ивацевичдрев» и ОАО «Витебскдрев» показали, что замена 8...14 % карбамидоформальдегидной смолы на клейстер с расходом 2,4 % (к смоле) обеспечивает соответствие показателей качества и безопасности плит требованиям действующих ТНПА. При этом наблюдалось снижение токсичности на 9...35 % при улучшении физико-механических показателей древесностружечных плит: предел прочности при разрыве перпендикулярно пласти плиты возрос до 17 %, предел прочности при изгибе – до 14 %. При проведении отделки экспериментальных плит не только не наблюдалось затруднений в ведении технологического процесса, но и улучшался показатель удельного сопротивления при нормальном отрыве покрытия. Достигнуто снижение расхода карбамидоформальдегидных смол на величину до 14 %. Клеевые композиции защищены патентами РБ (Патент № 1034 РБ, Патент № 11771РБ).

ООО «СинерджиКом» разработало линейку лигниновых компонентов S-Drill™ CL в целях применения в композиции связующих при изготовлении листовых древесных материалов. Лигниновые реагенты получены при глубокой переработке отвалов гидролизного лигнина, скопившихся при функционировании гидролизного завода в г. Речица (Республика Беларусь). Лигнин, как известно, является аморфным биополимером, выполняющим роль связующего и армирующего компонента в природной древесине, а в процессе его деполимеризации образуется значительное количество активных групп, характеризующихся высокой склонностью к поликонденсации. Эти свойства лигнина были использованы для связывания свободного формальдегида, образующегося в воздухе рабочей зоны, а также повышения эффективности связующих на основе карбамидоформальдегидных смол. Лигниновый реагент S-Drill™ BND 20 вводили в период реализации экологических мероприятий в процессе осмоления древесного волокна в количестве 1% к а.с. карбамидоформальдегидной смоле с исключением из рецептуры отвердителя (сульфата аммония). Наблюдалось повышение физико-механических показателей МДФ в сравнении с контрольным образцом в целом на 33% и снижение токсичности изготавливаемой продукции на 11%. Разбухание по толщине за 24 часа снизилось на 13,7%; прочность на поперечное растяжение

увеличилась на 20%, прочность на изгиб - на 7,7%, модуль эластичности при изгибе возрос на 93%. Установлено снижение уровня содержания формальдегида в рабочей зоне на 27 %. В связи с уменьшением времени желатинизации был сокращен цикл прессования на 20 с; разработаны новые режимы прессования для однопролетного пресса периодического действия с увеличением производительности линии на (4,0-6,5) %.

Модифицированные продукты гидролизного лигнина кислого и щелочного характера (поликарбоксилатные лигнины линейки S-Drill™ BND) применялись в процессе синтеза карбамидоформальдегидных смол для создания условий по образованию повышенного количества метилольных групп и разветвленной структуры образуемых олигомеров. Установлено, что массовая доля свободного формальдегида в модифицированной смоле после синтеза за период 24 ч снижается с меньшей интенсивностью по сравнению с контрольным образцом КФС на 70,0 и 57,6 % соответственно. При этом время желатинизации при 100 °С увеличивается на 31,4 % для контрольного образца КФС, а для экспериментального – на 2,6 %. Образцы древесностружечных плит, полученные с использованием модифицированной поликарбоксилатным лигнином карбамидоформальдегидной смолы, соответствовали требованиям ГОСТ 10632 для марки Р1. Для образцов плит на экспериментальных смолах наблюдалось возрастание предела прочности при растяжении перпендикулярно к пласти в среднем на 43%. Результаты исследований прошли комплексную промышленную апробацию на ОАО «Речицадрев».

В композиции клеевых составов на основе карбамидоформальдегидной смолы для фанеры общего назначения использовались порошкообразные продукты валоризации гидролизного лигнина нейтрального и инертного характера линейки S-Drill™ в целях повышения предела прочности при скалывании по клеевому слою и снижения эмиссии свободного формальдегида. В экспериментальных рецептурах технические лигносульфонаты заменяли на лигниновый продукт линейки S-Drill™ BND 02 с рН=7 в количестве 0,5 и 2,5 %. Так же мел и каолин заменяли на инертный высокодисперсный лигнин линейки S-Drill SB в количестве 1 и 2 %. Применение поликарбоксилатных лигнинов позволило повысить показатель предела прочности при скалывании по клеевому слою для всех экспериментальных образцов на величину от 55 до 59 % в сравнении с образцами, полученными по контрольным рецептурам в диапазоне дозировок от 0,5 до 2,5 %. При этом выделение формальдегида снижалось на 7,7 % при минимальной дозировке и на 18 % при максимальной.

Технологию изготовления древесных плит без токсичных связующих разработана Мордовским государственным университетом им.

Н.П. Огарёва (г. Саранск) на основе биотехнологических разработок путем микробного воздействия на древесные отходы. Ксилотрофные грибы, при росте на растительном субстрате синтезируют окислительные и гидролитические ферменты, которые участвуют в разложении целлюлозы, гемицеллюлоз и лигнина. Биотрансформация полимеров древесины под воздействием гриба и его метаболитов приводит к образованию активных центров и реакционноспособных групп в молекулах биополимеров. При горячем прессовании возникают химические связи между молекулами древесных частиц с образованием общей полимерной структуры. УФ- и ИК-спектры подтверждают, что биообработка создает условия для полимеризации. Образцы биоклея в виде геля концентраций 28 и 10 %, жидкости концентраций 46 и 10 % использовались для изготовления ДВП мокрого способа производства в условиях цеха ДВП ОАО «Витебскдрев». Фенольная смола в древесную массу не добавлялась. При расходе биоклея в количестве 0,5-1,0 % к а.с.м. волокна получены плиты с физико-механическими показателями сравнимыми с контрольными плитами. В сточных водах снизилось до нормативных содержание формальдегида и фенола. Проведены исследования по замене традиционных связующих на биологические адгезивы, содержащие декстран, леван, гидрофобизаторы в производстве ДСтП. Декстран, леван и другие микробные полисахариды получают микробиологическим путем из вторичного сырья пищевых производств: меласса, молочная сыворотка, послеспиртовая барда. Совместное использование лигносульфата с леваном повышает влагостойкость биокомпозиционных материалов с сохранением прочности.

Таким образом, анализ свидетельствует о высоком внимании к проблеме использования биоклеев в производстве листовых древесных материалов. Кроме научно-исследовательских работ имеются практические результаты их применения. С учетом ужесточения экологических и санитарно-гигиенических требований, перехода промышленности на «зеленую» (циркулярную) экономику использование биоклеев является перспективным направлением развития производства древесных листовых материалов.

Список использованных источников

1. О Национальном плане действий по развитию «зеленой» экономики в Республике Беларусь на 2021–2025 годы. Постановление Совета Министров Республики Беларусь 10 декабря 2021 г. № 710. Зарегистрировано в Национальном реестре правовых актов Республики Беларусь 14 декабря 2021 г. N 5/49733.

2. Памятка по клеям: Персональные записи в журнале Ярмарки Мастеров. <https://www.livemaster.by/topic/12208-памуатка-по-клеям>

УДК 667.622.1+546.723

Л.С. Ещенко, Р.А. Воронцов

Белорусский государственный технологический университет
Минск, Беларусь

ПРОДУКТЫ И ПРОЦЕССЫ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

Аннотация. В данной работе предлагаются способы комплексной переработки железного купороса с получением технических материалов с комплексом заданных свойств. Охарактеризованы ключевые стадии, лежащие в основе получения пигментов-наполнителей, оксидов железа как пигментных материалов и сульфата калия в виде водорастворимого минерального удобрения.

L.S. Eshchenko, R.A. Vorontsov

Belarusian State Technological University
Minsk, Belarus

PRODUCTS AND PROCESSES OF COMPLEX PROCESSING OF GREEN VITRIOL

Abstract. This paper proposes methods for the complex processing of ferrous sulfate to produce technical materials with a set of specified properties. The key stages underlying the production of pigment fillers, iron oxides as pigment materials, and potassium sulfate as a water-soluble mineral fertilizer are characterized.

Введение. В настоящее время в Республике Беларусь существует возможность реализации комплексной переработки местного сырья – технического железного купороса. Железный купорос является побочным продуктом таких предприятий как ОАО «Белорусский металлургический завод» и ОАО «Речицкий метизный завод». Это значит, что металлургические предприятия могут повысить эффективность производства за счет вовлечения в него дополнительной переработки имеющегося побочного сырья с получением достаточно актуальных на сегодняшний день продуктов. Такими продуктами могут быть железосодержащие соединения, в частности оксиды железа (II, III) и растворимые сульфатсодержащие