

УДК 674.039.26

## ХІМІЧНИЙ СКЛАД ДЕРЕВИННОГО ВОЛОКНИСТОГО ШЛАМУ

Салабай І.І., асист.; Салабай Р.Г., к.т.н., доц.; Нощенко Г.В., к.х.н., доц.  
(Національний лісотехнічний університет України, м. Львів)

*Визначено хімічний склад деревинного волокнистого шламу з відстійних басейнів виробництва волокнистих плит. З'ясовано, що вміст холоцелюлози у шламі приблизно у півтора рази менший; вміст лігніну – у півтора рази більший; вміст смолистих екстрактивних речовин – у кілька разів більший; вміст водорозчинних екстрактивних речовин – майже однаковий; вміст золи – приблизно на порядок більший, порівняно з їхнім середнім вмістом у деревині.*

**Вступ.** Найпоширеніший спосіб модифікування клеїв у виробництві фанери – наповнення клейових композицій [1]. Для наповнення клеїв на основі карбамідоформальдегідних смол найчастіше застосовують деревинне або житнє борошно, однак додавання таких наповнювачів збільшує собівартість матеріалу та й використовуватися вони можуть за іншими цільовими призначеннями – в харчовій промисловості, тваринництві тощо. Доцільніше для модифікування клеїв використовувати відходи виробництв.

З метою зменшення собівартості клейової композиції і, відповідно, готової продукції та вирішення проблеми використання відходів виробництва волокнистих плит мокрим способом проведені дослідження, які підтверджують можливість використання деревинного волокнистого шламу як наповнювача клейових композицій для виготовлення фанери [2, 3].

Волокнистий шлам – це неминучі відходи, які утворюються під час відстоювання обігових вод виробництва волокнистих плит мокрим способом. Процес листоутворення ВП починається в реєстровій частині відливної машини. Потік волокнистої маси, що надходить на сітку, в міру зневоднення перетворюється в шар осілих волокон. Одночасно з утворенням шару на сітці відбувається виведення через його пори води [4]. Після вільного стікання води через сітку на реєстровій частині відливної машини подальше зневоднення волокнистої маси і створення структури волокнистого килиму здійснюється примусово на відсмоктувальній частині відливної машини. Певна частина дрібних волокон проходить крізь сітку разом з водою. Далі волокнистий килим ущільнюється, в процесі чого з нього знову вилучається деяка частина води. Ці води утворюють надлишкові технічні стоки обігових вод, які скеровуються на відстоювання. Накопичена маса (деревинний волокнистий шлам) не знаходить повторного використання і вивозиться на звалище.

У літературних джерелах відсутня достатня інформація про хімічний склад деревинного волокнистого шламу та його властивості. Тому **метою дослідження** було визначити хімічний склад і властивості деревинного волокнистого шламу виробництва волокнистих плит мокрим способом.

**Матеріали та методика.** Під час досліджень використовували сухий подрібнений деревинний волокнистий шлам. Волокнистий шлам відбирали з відстійника, висушували в сушильній камері, подрібнювали в кульовому млині, просіювали на ситоаналізаторі та використовували у вигляді порошку темно-коричневого кольору з розміром частинок менше 0,2 мм.

Перед дослідженням хімічного складу деревинного волокнистого шламу визначали його властивості: вологість і концентрацію йонів Гідрогену (рН).

*Вологість* визначали сушильно-ваговим методом з використанням електронної лабораторної ваги AD 2000 та сушильної шафи SNOOL 67/350. Перед визначенням вологості шламу фарфорові чашки з кришками висушували за температури  $103 \pm 2^\circ\text{C}$  до постійної маси і зважували. У чашки поміщали близько 5 г шламу, закривали кришками і зважували. Далі кришки знімали і разом з чашками поміщали у нагріту сушильну шафу, в якій висушували наважки за температури  $103^\circ\text{C}$  до постійної маси. Після чого чашки, закриті кришками, охолоджували 20 хв в ексікаторі з безводним хлоридом кальцію і зважували. Визначали абсолютну та відносну вологість деревинного волокнистого шламу. За результат випробування приймали середнє арифметичне результатів трьох паралельних визначень.

За *концентрацію йонів Гідрогену (рН)* деревинного волокнистого шламу приймали концентрацію йонів Гідрогену водної суспензії шламу, визначену з допомогою рН-метра лабораторного типу рН-150МА. Наважку волокнистого шламу масою 10 г насипали в конічну колбу місткістю 250 мл і доливали 90 мл дистильованої води. Колбу закривали корком і струшували впродовж 5 хв. Суспензію переливали у склянку і вимірювали реакцію середовища рН-метром.

Під час визначення зольності деревинного волокнистого шламу та вмісту органічних сполук у ньому, спочатку шлам екстрагували органічним розчинником, далі гарячою водою і визначали вміст екстрактивних речовин, після чого визначали його зольність та вміст лігніну і холоцелюлози.

Визначення *вмісту смолистих екстрактивних речовин* здійснювали екстракцією волокнистого шламу сумішшю бензену й 96% етанолу в об'ємному співвідношенні 2 до 1 [5] в апараті Сокслета, який складався з колби ємкістю 250 мл, екстрактора діаметром 50 мм і кулькового зворотного холодильника. З'єднання всіх частин апарата здійснювали за допомогою шліфів. Екстрактор був обладнаний сифонною трубкою висотою 55 мм, а ємкість екстрактора до верхнього рівня сифонної трубки складала близько 100 мл.

Наважку висушеного подрібненого волокнистого шламу близько 2 г (зважену з точністю до 0,0002 г) поміщали в гільзу, згорнуту з фільтрувального паперу, яку клали в ексікатор. Рівень шламу був на 1,5 см нижче верхнього рівня сифону. В колбу для екстракції заливали 200 мл етилового ефіру, далі збирали апарат, у холодильник давали воду і починали нагрівання колби на водяній бані. Екстракція здійснювалася впродовж 8 годин. Далі апарат знімали з водяної бані і від'єднували колбу та насадку Соксклета від холодильника. Екстракт переливали в попередньо висушену і зважену колбу та видаляли розчинник відгонкою. Колбу зі смолою висушували 4-6 годин в сушильній камері за температури  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  до постійної маси. Вміст смолистих речовин розраховували по відношенню до абсолютно сухої наважки з точністю до 0,1%.

Визначення *вмісту водорозчинних екстрактивних речовин*, розчинних у гарячій воді, здійснювали наступним чином [5]: 2 г висушеного подрібненого та зваженого волокнистого шламу кількісно змивали дистильованою водою в конічну колбу ємкістю 200 мл, доливали дистильованої води, доводячи об'єм до 100 мл. До колби приєднували зворотний холодильник і ставили її на киплячу водяну баню. Через 3 години вміст колби переносили на попередньо висушений та зважений пористий скляний фільтр, кількісно змиваючи шлам гарячою водою, висушували фільтр із залишком за температури  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  до постійної маси, охолоджували в ексікаторі та повторно зважували. Кількість речовин, розчинних у гарячій воді, визначали за різницею маси абсолютно сухих вихідних речовин та отриманого сухого залишку і відносили до маси абсолютно сухого шламу. Дані розраховували з точністю до 0,1%.

*Вміст золи* визначався як залишок після прожарювання шламу за температури  $575 \pm 25^\circ\text{C}$  [5]. Наважку 5 г зважували з точністю до 0,0002 г та визначали вологість шламу. Чистий фаянсовий тигель з кришкою прожарювали до постійної маси у муфельній печі за температури  $600^\circ\text{C}$ . Після прожарювання, дещо охолодивши, тигель поміщали в ексікатор. Після охолодження до кімнатної температури тигель зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г. Далі наважку шламу поміщали в тигель. Після чого всю наважку спалювали на сталому полум'ї газового пальника. Потім тигель поміщали в муфельну піч і прожарювали за температури  $600^\circ\text{C}$  три години до повного видалення карбону, про що свідчила відсутність чорних частинок.

Після завершення прожарювання тигель виймали з муфельної печі, закривали кришкою, дещо охолоджували. Далі охолоджували до кімнатної температури в ексікаторі. Зважували з точністю до 0,0002 г і розраховували вміст золи у відсотках до абсолютно сухої маси з точністю до 0,01%. Різниця між паралельними визначеннями не перевищувала 0,01%.

Для визначення *вмісту лігніну* у волокнистому шламі використовувався метод Джайме-Кнолле-Раппа [5]. Цей метод базується на гідролізі

вуглеводневої частини сумішшю сульфатної і фосфатної кислот. Застосування такої суміші скорочує тривалість визначення лігніну.

Попередньо екстрагований волокнистий шлам масою близько 0,5 г поміщали в склянку на 50 мл і заливали 8 мл суміші, яка складалася з 6 об'ємів 75% сульфатної кислоти і 1 об'єму 89% фосфатної кислоти. Вміст склянки інтенсивно перемішували скляною паличкою, щоб не утворилися згустки. Склянку поміщали в термостат (35°C). Через 45 хвилин (з моменту додавання кислоти) суміш змивали 200 мл води в склянку ємкістю 400 мл. Далі суміш кип'ятили впродовж 30 хвилин. Давали осісти осаду впродовж 10 хвилин і в гарячому стані фільтрували через паперовий фільтр. Залишок лігніну і фільтр добре промивали від кислоти гарячою водою, до якої додавали 0,5 г NaCl на 1 л води. Фільтр з залишком висушували за температури  $105 \pm 3^\circ\text{C}$  до постійної маси, зважували і озолювали. При розрахунку вмісту лігніну з результату зважування віднімали масу фільтру і золи (зольність лігніну становила 9,64%). Для отримання точніших результатів враховували втрати в масі фільтра під час промивання, які визначали шляхом холостого досліду (7,78%). Вміст лігніну розраховували у відсотках від необезсмоленого матеріалу. Виконували три паралельних досліди і за результати брали середню арифметичну величину.

*Вміст холоцелюлози* у волокнистому шламi розраховувався як залишок після видалення з нього екстрактивних речовин і лігніну.

**Результати досліджень та їх обговорення.** Волокнистий шлам – відходи з деревини. Отже, вміст органічних сполук у деревинному волокнистому шламi повинен бути близьким до вмісту органічних сполук у деревині. Проте, можна припустити, що в процесі відокремлення розщеплених волокон з волокнистої маси на відливній машині та під час зберігання в басейні, у волокнистому шламi може змінитися співвідношення органічних та мінеральних речовин.

Дослідження властивостей та хімічного складу деревинного волокнистого шламу виконували на кафедрі хімії Національного лісотехнічного університету України за вище наведеними методиками.

*Відносна вологість* волокнистого шламу становила 9,7%, *абсолютна вологість* – 10,7%. *Концентрація йонів Гідрогену (pH)* у водній суспензії волокнистого шламу (10 г шламу на 90 мл дистильованої води) – 4,18.

Отримані результати щодо вмісту сполук у деревинному волокнистому шламi від сухої маси наведені у табл. 1.

Таблиця 1 - Вміст сполук у деревинному волокнистому шламi та деревині

Матеріал	Вміст сполук, % від сухої маси
----------	--------------------------------

	Холоцелюлоза	Лігнін	Смолисті екстрактивні речовини	Водорозчинні екстрактивні речовини	Зола
Деревинний волокнистий шлам	40,5	40,1	9,64	2,1	7,66
Деревина хвойних порід [5, 6]	70-75	28-30	0,9-2,4	0,6-5,1	0,2-1,0
Деревина листяних порід [5, 6]	72-79	20-24	0,3-3,0	0,5-2,2	0,2-0,5

Дослідження показали, що у зразках деревинного волокнистого шламу вміст холоцелюлози приблизно у півтора рази менший, ніж в середньому у деревині. Вміст лігніну, навпаки, виявився більшим у півтора рази за очікуваний. Вміст смолистих екстрактивних речовин виявився більшим у кілька разів, а вміст водорозчинних екстрактивних речовин – майже однаковий, порівняно з середнім вмістом у деревині. Вміст золи виявився приблизно на порядок більшим, ніж вміст золи в деревині.

Значну відмінність у хімічному складі досліджених зразків волокнистого шламу, порівняно з хімічним складом деревини, можна пояснити тим, що під час зберігання у басейнах для відстоювання, частинки шламу могли піддаватися дії мікроорганізмів, що руйнують деревину. Адже відомо, що у вологому середовищі деревину можуть уражувати як мікроорганізми, які руйнують холоцелюлозу, так і мікроорганізми, що руйнують лігнін [7, 8]. На користь цього міркування свідчить дещо підвищена кислотність водної суспензії шламу, яка може бути зумовлена присутністю органічних кислот, що утворилися внаслідок життєдіяльності мікроорганізмів у басейнах для відстоювання.

Збільшення вмісту екстрактивних речовин є наслідком зменшення вмісту холоцелюлози, оскільки дія мікроорганізмів спрямована на перетворення макромолекулярних компонентів деревини в низькомолекулярні, які можуть розчинятися у воді або органічних розчинниках [7, 8].

Висока зольність зразків шламу, ймовірно, обумовлена здатністю деревини адсорбувати розчинені у природній воді мінеральні солі [9] та механічним потраплянням частинок піску, мулу, абразивних матеріалів тощо.

Отримані результати дають змогу припускати, що зміни у хімічному складі деревинного волокнистого шламу, порівняно з хімічним складом деревини, не є перешкодою для використання його як наповнювача до карбамідоформальдегідних смол для виготовлення клейових композицій у виробництві фанери. Більше того, літературні джерела свідчать, що лігнін і формальдегід зв'язуються між собою [10]. Тому варто очікувати, що завдяки високому вмісту лігніну, додавання волокнистого шламу до клейової композиції для виготовлення фанери призведе до зменшення вмісту вільного формальдегіду в клейовій композиції і, відповідно, у готовому матеріалі.



**Висновки.** За результатами досліджень властивостей та хімічного складу деревинного волокнистого шламу з'ясовано, що він має кислу природу, а вміст сполук у ньому відрізняється від хімічного складу деревини. Зокрема, вміст холоцелюлози у шламі приблизно у півтора рази менший; вміст лігніну – у півтора рази більший; вміст смолистих екстрактивних речовин – у кілька разів більший; вміст водорозчинних екстрактивних речовин – майже однаковий; вміст золи – приблизно на порядок більший, порівняно з їхнім середнім вмістом у деревині.

### Список літератури

1. Бехта П.А. Виробництво фанери: підручник / П.А. Бехта – К.: Основа, 2003. – 320 с.
2. Салабай І.І. Властивості клейових композицій з використанням відходів виробництва волокнистих плит / І.І. Салабай // Вісник Харківського національного технічного університету сільського господарства ім. Петра Василенка: збірник наукових праць – Вип. 147. – Харків: Харківський національний технічний університет сільського господарства ім. П. Василенка, 2014. – С. 112-116.
3. Салабай І.І. Модифікування клеїв лігноцелюлозними відходами у виробництві деревинних композитів / І.І. Салабай // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – К.: Національний технічний університет України “Київський політехнічний інститут”, 2014.
4. Бехта П.А. Технологія деревинноволокнистих плит: навчальний посібник / П.А. Бехта, В.К. Онисько. – Львів: ІЗМН, 1997. – 136 с.
5. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким [и др.]; под ред. В.М. Никитина. – М.: Лесн. пром-сть, 1963. – 411 с.
6. Уголев Б.Н. Древесиноведение с основами лесного товароведения: учебник для вузов / Б.Н. Уголев. – 2-е изд., перераб. и дополн. – М.: Лесн. пром-сть, 1986. – 368 с.
7. Pandey K.K. FTIR studies of the changes in wood chemistry following decay by brown-rot and white-rot fungi / K.K. Pandey, A.J. Pitman // International Biodeterioration & Biodegradation, 52 (3). – 2003. – P. 151–160.
8. Tomak E.D. Changes in chemical composition of decayed Scots pine and beech wood / E. D. Tomak // Science and Engineering of Composite Materials, 21 (4). – 2014. – P. 589–595.
9. Pingping Su Metal ion sorption to birch and spruce wood / Pingping Su, Kim Granholm, Andrey Pranovich, Leo Harju, Bjarne Holmbom, Ari Ivaska // BioResources, Vol 7, No 2. – 2012. – P. 2141-2155.

10. Van Der Klashorst G.H. Polymerization of lignin model compounds with formaldehyde in acidic aqueous medium / G. H. Van Der Klashorst, H.F. Strauss // Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, Vol 24, Issue 9. – 1986. – P. 2143–2169.

## **Аннотация**

### **ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ДРЕВЕСНОГО ВОЛОКНИСТОГО ШЛАМА**

**Салабай И.И., Салабай Р.Г., Нощенко Г.В.**

*Определен химический состав древесного волокнистого шлама из бассейнов-отстойников производства волокнистых плит. Установлено, что содержание холоцеллюлозы в шламе примерно в полтора раза меньше; содержание лигнина – в полтора раза больше; содержание смолистых экстрактивных веществ – в несколько раз больше; содержание экстрактивных веществ растворимых в воде – почти одинаково; содержание золы – примерно на порядок больше, по сравнению с их средним содержанием в древесине.*

## **Abstract**

### **CHEMICAL COMPOSITION OF WOOD FIBER SLUDGE**

**I. Salabay, R. Salabay, G. Noshchenko**

*It is found that the holocellulose content in wood fiber sludge is 40.5% (% of dry weight), which is approximately a half times less compared with the average content of cellulose in the wood. On the contrary, the lignin content is 40.1%, almost half times more than in the wood. The content of resinous extractives is 9.64%, which is several times higher than in the wood. The content of the hydrophilic extractives is 2.1%, it is close to the content of the hydrophilic extractives in the wood. Ash content is 7.66%, which is higher by almost an order of magnitude compared with the ash content in the wood. The pH of the aqueous extract of wood fiber sludge is 4.18.*