

ПОРИСТЫЕ ПЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРЫ

Д.В. Ширяев, В.С. Гурова, М.М. Чемерис, Н.П. Мусько

Изучено влияние условий модифицирования коры древесины сосны методом взрывного автогидролиза и условий прессования на физико-механические показатели плитных материалов.

Ключевые слова: взрывной автогидролиз, кора, пористые плитные материалы.

ВВЕДЕНИЕ

До 50% всей перерабатываемой древесины в России составляют отходы, значительная часть которых представлена древесной корой. Ежегодно в отвалах на предприятиях лесопромышленного комплекса скапливаются десятки миллионов тонн коры, что создает серьезную опасность для окружающей среды. Кора хвойных и лиственных пород деревьев по своему химическому составу схожа с древесиной и представляет собой ценный источник растительного сырья. Основными направлениями ее переработки являются энергетическое использование, производство дубителей и удобрений. В настоящее время ведутся разработки по изучению возможности использования древесных отходов в производстве плитных материалов без добавления синтетических смол в качестве связующих веществ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Целью данной работы является изучение процесса изготовления пористых плитных материалов из коры сосны, модифицированной методом взрывного автогидролиза.

В качестве исходного материала использовали кору сосны. Методом изготовления плитных материалов был выбран метод горячего прессования предварительно модифицированного растительного сырья без использования синтетических связующих веществ. Модификацию проводили методом взрывного автогидролиза. В результате такой обработки, происходит изменение химического состава растительной биомассы. Образующиеся продукты гидролиза основных компонентов растительной биомассы (редуцирующие вещества и структурные единицы лигнина) обладают высокой химической активностью и способны образовывать соединения схожие с продуктами конденсации фенола и формальдегида. То есть вести себя как связующие вещества [1].

Плитные материалы изготавливались при изменяющихся времени и давлении прессования. Готовые плитные материалы подвергали анализу на остаточное содержание редуцирующих веществ. Так как об участии редуцирующих веществ в химическом взаимодействии в процессе прессования может свидетельствовать их содержание в композиционном материале.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния давления прессования на свойства плитного материала (таблица 1) показало, что снижение давления существенно уменьшает плотность образца и повышает пористость. Количество редуцирующих веществ, участвующих в реакции при этом снижается. Так как в таких материалах снижена поверхность соприкосновения между компонентами пресс-массы и, соответственно, возможность протекания химического взаимодействия с образованием швов.

Исследования показали (таблица 2), что увеличение времени прессования приводит к росту редуцирующих веществ, участвующих в реакции. При этом очевидно могут улучшаться прочностные свойства плитных материалов [2] при практически не изменяющейся плотности.

Модификация проводилась при различных температурах и продолжительности обработки сырья паром. Длительность и температура паровой стадии определяют глубину гидролитического воздействия на компоненты.

Увеличение продолжительности и температуры взрывного автогидролиза приводит к незначительному повышению плотности образца. При этом значительно возрастает процент связывания редуцирующих веществ, образующихся в результате взрывного автогидролиза (таблицы 3, 4).

Кора в отходах деревообработки содержится, как правило, не в чистом виде, а в смеси с другими составляющими, например, с древесиной.

ПОРИСТЫЕ ПЛИТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ КОРЫ

Таблица 1

Влияние давления прессования на свойства плит и содержание редуцирующих веществ, участвующих в образовании связующих веществ

| Давление прессования, МПа | Толщина образца, мм | Плотность образца, г/см ³ | Пористость, % | Количество редуцирующих веществ, участвующих в реакции, % |
|---------------------------|---------------------|--------------------------------------|---------------|---|
| 13,33 | 5,88 | 1,16 | 7,35 | 57,4 |
| 6,67 | 12,93 | 0,61 | 49,26 | 49,9 |
| 2,67 | 19,86 | 0,32 | 75,82 | 45,2 |
| 1,33 | 30,37 | 0,22 | - | 20,7 |

*Условия модификации: температура – 180 °С, время – 10 минут; условия прессования: температура – 140 °С, время – 15 минут.

Таблица 2

Влияние времени прессования на плотность плит и содержание редуцирующих веществ, участвующих в образовании связующих веществ

| Время прессования, мин | Толщина образца, мм | Плотность образца, г/см ³ | Количество редуцирующих веществ, участвующих в реакции, % |
|------------------------|---------------------|--------------------------------------|---|
| 10 | 20,40 | - | 18,5 |
| 15 | 19,86 | 0,32 | 45,2 |
| 20 | 20,14 | 0,34 | 53,0 |
| 30 | 20,31 | 0,35 | 55,2 |

*Условия модификации: температура – 180 °С, время – 10 минут; условия прессования: температура – 140 °С, давление – 2,67 МПа

Таблица 3

Влияние температуры взрывного автогидролиза на плотность плит и содержание редуцирующих веществ, участвующих в образовании связующих веществ

| Температура взрывного автогидролиза, °С | Толщина образца, мм | Плотность образца, г/см ³ | Количество редуцирующих веществ, участвующих в реакции, % |
|---|---------------------|--------------------------------------|---|
| 160 | - | - | 13,6 |
| 180 | 19,86 | 0,32 | 45,2 |
| 200 | 19,91 | 0,34 | 54,6 |

*Условия модификации: время – 10 минут; условия прессования: время – 15 минут, температура – 140 °С, давление – 2,67 МПа

Таблица 4

Влияние продолжительности взрывного автогидролиза на плотность плит и содержание редуцирующих веществ, участвующих в образовании связующих веществ

| Время взрывного автогидролиза, мин | Толщина образца, мм | Плотность образца, г/см ³ | Количество редуцирующих веществ, участвующих в реакции, % |
|------------------------------------|---------------------|--------------------------------------|---|
| 10 | 19,86 | 0,32 | 45,2 |
| 20 | 19,93 | 0,33 | 49,0 |
| 30 | 20,10 | 0,33 | 50,3 |

*Условия модификации: температура – 180 °С; условия прессования: время – 15 минут, температура – 140 °С, давление – 2,67 МПа

Таблица 5

Влияние состава пресс-массы на пористость плитных материалов

| Состав пресс-массы, % | | Толщина образца, мм | Пористость, % |
|-----------------------|--------------|---------------------|---------------|
| Кора сосны | Опилки сосны | | |
| 100 | 0 | 19,97 | 74,68 |
| 90 | 10 | 20,18 | 73,95 |
| 75 | 25 | 20,23 | 73,02 |
| 50 | 50 | 19,96 | 72,25 |

*Условия модификации: температура – 200 °С, время – 10 минут; условия прессования: температура – 140 °С, давление – 2,67 МПа.

Результаты исследования влияния состава исходного сырья на свойства плитных материалов представлены в таблице 5.

Плитные материалы, изготовленные из смеси коры и опилок имеют пористость аналогичную плитным материалам на основе коры.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что кора сосны, модифицированная методом взрывного автогидролиза может использоваться для изготовления пористых плитных материалов.

2. Изучение влияния давления и времени прессования на пористость плитных материалов показало, что определяющим параметром является давление прессования.

3. Изучение влияния условий модификации коры показало, что увеличение времени и температуры взрывного автогидролиза увеличивает количество редуцирующих веществ, участвующих в реакции, не отражаясь на пористости.

4. Показана возможность изготовления пористых плитных материалов из смеси коры и опилок.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ширяев Д.В., Мусько Н.П., Беушева О.С., Гурова В.С., Чемерис М.М. // Ползуновский вестник. 2010, № 3. - С. 221-222.

2. Беушева О.С. Ресурсосберегающая технология переработки отходов древесины лиственницы. / Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Барнаул 2006.

РАСТВОРЕНИЕ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ IN VITRO В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ «СЕРЕБРЯНЫЙ КЛЮЧ» БЕХТЕМИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Верещагин А.Л., Беляева Л.А., Лебедев Е.В., Бычин Н.В.

В статье изучен процесс растворения почечных камней в дистиллированной воде и в природной минеральной воде «Серебряный ключ», характеризующейся повышенным содержанием кремневой кислоты и ионов серебра. Представлены данные по изменению геометрических и прочностных характеристик камней, морфологии их поверхности, и механизма их растворения.

Ключевые слова: минеральная вода, серебро, кремневая кислота, почечные камни, растворение.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время мочекаменная болезнь (МКБ) это одно из наиболее распространенных урологических заболеваний и встречается не менее чем у 1-3 % населения, причем наиболее часто в возрасте 20-50 лет. Больные составляют 30-40 % всего контингента урологических стационаров. Камни чаще локализуются в правой почке.

Процесс образования камней в почках объясняется, во-первых, генетической предрасположенностью отдельной группы больных. Другим важным условием формирования МКБ можно считать геохимическую причину - это эндемичность нефролитиаза, зависящую от качества местных питьевых вод.

В зависимости от химического состава камней различают:

Кальциевые камни. Это наиболее частый вид камней в почках (75% - 80%).

Оксалатные - образуются из кальциевых солей щавелевой кислоты. Камни плотные, черно-серого цвета, с шиповатой поверхностью. Они легко ранят слизистую оболочку, в результате чего кровяной пигмент окрашивает их в темно-коричневый или черный цвет.

Фосфатные - содержат кальциевые соли фосфорной кислоты. Поверхность их гладкая или слегка шероховатая, форма разнообразная, консистенция мягкая. Они белого или светло-серого цвета, образуются в щелочной моче, быстро растут, легко дробятся.

Уратные - состоят из солей мочевой кислоты. Камни желто-кирпичного цвета, с гладкой поверхностью, твердой консистенции.

Карбонатные - образуются из кальциевых солей угольной кислоты. Они белого цвета, с гладкой поверхностью, мягкие, различные по форме.

РАСТВОРЕНИЕ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ IN VITRO В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ «СЕРЕБРЯНЫЙ КЛЮЧ» БЕХТЕМИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Цистиновые - состоят из сернистого соединения аминокислоты цистина. Они желто-вато-белого цвета, округлой формы, мягкой консистенции, с гладкой поверхностью.

В 50% случаях образуются смешанные по составу камни.

Камни в почке могут быть одиночными и множественными. Величина их самая разнообразная - от 0,1 до 10-15 см и более, масса от долей грамма до 2,5 кг и более. Нередко камень заполняет чашечно-лоханочную систему как слепок с утолщениями на концах отростков, находящихся в чашечках. Такие камни называют коралловидными [2,3].

Способами избавления от МКБ являются: консервативное лечение, лечение медицинскими аппаратами, лечение с помощью слабоминерализованных минеральных вод лечебных курортов и т.д.

Очень важным свойством минеральных вод для помощи урологическим больным является комбинационное и процентное соотношение растворенных в них микроэлементов. Слабоминерализованные воды останавливают процесс камнеобразования.

Так, маломинерализованная лечебно-столовая минеральная вода «Серебряный ключ» вызывает мочегонный и противовоспалительный эффект, который основывается на уникальном природном сочетании микродоз серебра и кремниевой кислоты, наличия кальция, магния, железа и гидрокарбонатов. Такое сочетание макро- и микрокомпонентов характерно только для Бехтемирского месторождения минеральных вод в Сибирском регионе.

Для проведения испытаний было взято четыре образца почечных камней идентичного состава, различных по размеру. Образцам были присвоены номера 1; 2; 3; 4.

Образцы под номерами 1, 3 были помещены в дистиллированную воду, образцы под номерами 2, 4 помещены в природную минеральную серебросодержащую воду «Серебряный ключ» и выдерживались при температуре $37,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ в термостате ТС-80М2.

Анализ растворенных веществ был произведен на атомно-эмиссионном спектрометре индуктивно-связанной плазмой iCAP 6000 Series, нормализованным по эталонам дистиллированная вода (для образца 3) и минеральная вода «Серебряный ключ» (для образца 4).

Электронно-микроскопическое исследование образцов проводилось на сканирующем электронном микроскопе JSM-840 (Jeol. Япония) с рентгеновским микроанализатором фирмы Link модели 860 Series 2.

Механические свойства образцов определялись на термомеханическом анализаторе Shimadzu TMA-60 с максимальной нагрузкой 300 г и скоростью нагружения 10 г в минуту в атмосфере воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

После выдержки в растворах в течение первых 7 суток раствор приобрел желтую окраску и помутнел. Данные анализа представлены в таблице 1.

Из представленных данных следует, что вода «Серебряный ключ» растворяет 3093,1 мг катионов, в то время как дистиллированная вода – 1853,4 мг за счет перехода в раствор катионов кальция и магния и анионов кремния.

Вследствие этого произошло уменьшение массы образцов и их геометрических размеров, и изменились прочностные свойства камней (таблица 2).

Динамика процесса растворения образцов представлена на рисунках 1-4.

Как следует из рисунков 1-4, максимальные изменения свойств образцов происходят на 10-15 сутки экспозиции.

Рассчитанные значения средняя скорость растворения образцов камней представлены в таблице 3.

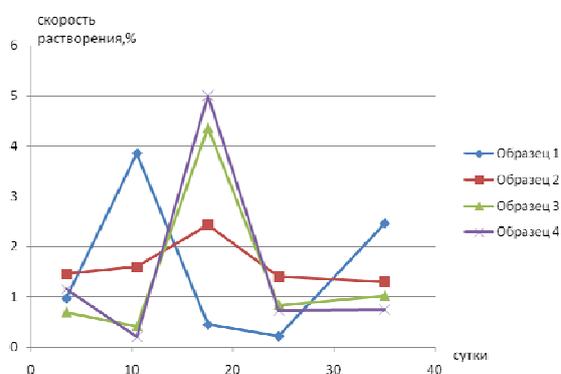


Рисунок 1. Динамика удельной скорости растворения.

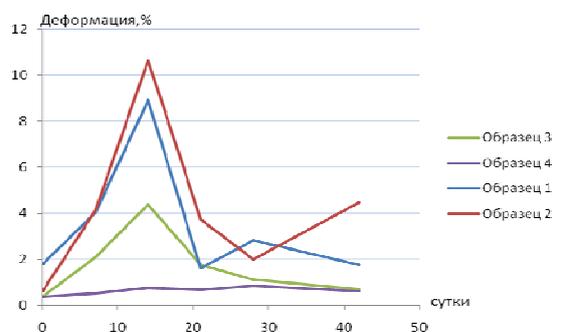


Рисунок 2. Динамика деформации.

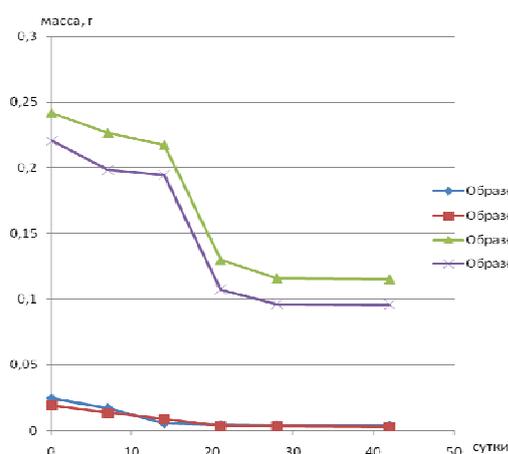


Рисунок 3. Динамика потери массы.

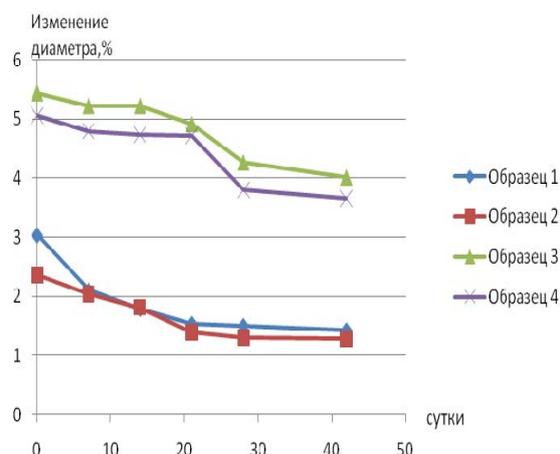


Рисунок 4. Изменение диаметра образца.

Таблица 1

Элементный состав раствора образцов 3 и 4.

| Образец | Содержание элементов в растворе, мг/дм ³ | | | | | | | | |
|---------|---|-------|-----|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| | Ba | Ca | Fe | K | Mg | Na | P | Si | Sr |
| 3 | 9,3 | 287,9 | 7,1 | 426,0 | 38,5 | 488,4 | 578,9 | 16,8 | 0,5 |
| 4 | 13,6 | 793,3 | 2,2 | 490,5 | 816,9 | 468,7 | 336,0 | 152,4 | 19,5 |

Таблица 2

Термомеханический анализ образцов почечных камней

| Время выдержки, сут. | Исходное | 7 | 14 | 21 | 28 | 42 |
|----------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | масса, г | 0,022 | 0,017 | 0,006 | 0,005 | 0,004 |
| | диаметр, мм | 3,04 | 2,11 | 1,80 | 1,54 | 1,43 |
| | деформация, % | 1,79 | 4,04 | 8,89 | 1,62 | 2,81 |
| 2 | масса, г | 0,019 | 0,013 | 0,009 | 0,004 | 0,003 |
| | диаметр, мм | 2,36 | 2,04 | 1,81 | 1,40 | 1,30 |
| | деформация, % | 0,61 | 4,10 | 10,64 | 3,72 | 2,01 |
| 3 | масса, г | 0,242 | 0,227 | 0,218 | 0,129 | 0,116 |
| | диаметр, мм | 5,44 | 5,22 | 5,22 | 4,91 | 4,27 |
| | деформация, % | 0,39 | 2,09 | 4,39 | 1,76 | 1,11 |
| 4 | масса, г | 0,221 | 0,198 | 0,195 | 0,107 | 0,096 |
| | диаметр, мм | 5,07 | 4,80 | 4,74 | 4,72 | 3,80 |
| | деформация, % | 0,39 | 0,53 | 0,76 | 0,69 | 0,84 |

Таблица 3

Средняя скорость растворения образцов.

| Номер образца | Скорость растворения, мг/сут. |
|---------------|-------------------------------|
| 1 | 0,6 |
| 2 | 0,6 |
| 3 | 4,5 |
| 4 | 4,5 |

Можно отметить, что скорости растворения в минеральной воде «Серебряный ключ» и в дистиллированной воде совпадают, но в условиях человеческого организма, дистиллированная вода не доходит в неизменном виде до почек, вследствие обогащения соединениями в желудочно-кишечном тракте.

После выдержки в течение 42 суток образцы 1 и 2 распались на чешуйки (образец 4 – через 49 суток, образец №3 (дистиллированная вода) – не распался и после выдержки в течение 100 суток). Электронномикроскопическое исследование показало наличие у всех образцов двух фаз, морфология которых представлена на рисунках 5,6 и 7.

Элементный состав фаз, полученный методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, представлен в таблице 4.

С учетом приведенных данных можно сделать вывод, что связующее преимущественно состоит из фосфата кальция.

РАСТВОРЕНИЕ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ IN VITRO В МИНЕРАЛЬНОЙ ВОДЕ «СЕРЕБРЯНЫЙ КЛЮЧ» БЕХТЕМИРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

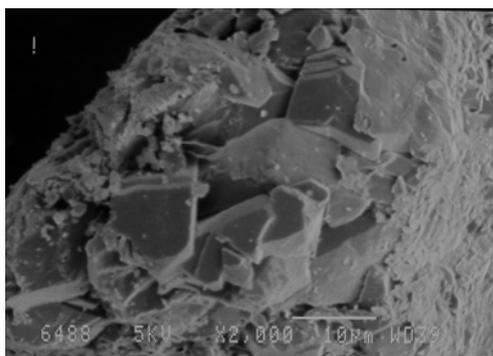


Рисунок 5. Кристаллические области и области связи исходного образца.

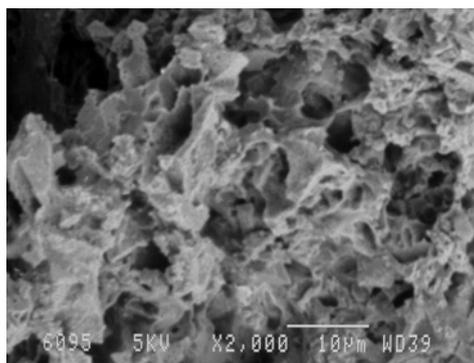


Рисунок 7. Микроструктура связующего распавшегося образца 2.

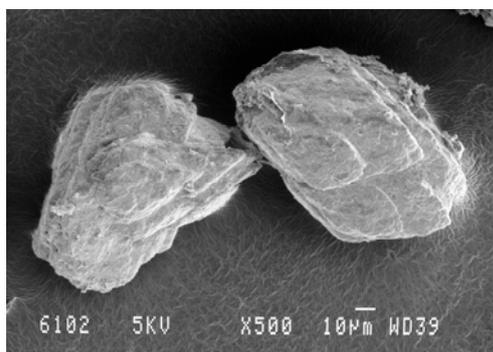


Рисунок 6. Кристаллические области распавшегося образца 2.

Данный метод определяет элементы Периодической системы, начиная с кремния. Интенсивность сигнала элементов кристаллической фазы дает возможность говорить о том, что в кристаллической фазе данных элементов минимальное количество. С учетом этого, можно предположить, что кристаллическая фаза состоит из оксалата магния.

Таблица 4

Элементный состав фаз почечных камней

| Фаза | Элемент | Интенсивность сигнала, ед. | Доля элемента, % |
|-----------------|---------|----------------------------|------------------|
| Кристаллическая | Si | 0 | 0 |
| | P | 2469 | 48.61 |
| | Ca | 2585 | 46.96 |
| | Fe | 226 | 4.43 |
| Связующее | P | 20819 | 23.95 |
| | Ca | 65790 | 75.69 |
| | Fe | 312 | 0.36 |

Анализируя представленные данные можно предположить, что в процессе выдержки растворяется фаза с фосфатами и силикатами кальция и магния, формируя пористую структуру. Оксалатная фаза растворяется гораздо медленнее вследствие малопористой структуры, несмотря на то, что произведение растворимости оксалата магния равно $8,6 \cdot 10^{-5}$, а фосфата кальция – $2,0 \cdot 10^{-29}$. Вследствие этого образуются области с пониженной механической прочностью, что приводит в конечном итоге к разрушению почечного камня.

Следует отметить также, что максимумы изменений массы, диаметра и деформации на диаграммах (рисунок 1-4) проходят при-

мерно через 14 – 21 сутки воздействия, что коррелирует с минимальным сроком лечения больных ПКБ в санатории «Рассветы над Бией» [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Новиков И.О. / Камни мочеточников. // Л., 1974.-111с.
2. Пытель Ю.А., Борисов В.В., Симонов В.А. / Физиология человека. Мочевые пути.- М.: Высшая школа, 1986.-270с.
3. Тиктинский О.Л., Александров В.П. Мочекаменная болезнь.// СПб.: Питер; 2000.
4. Лебедев Е.В. Реабилитация урологических больных на курортах Алтайского края. Новосибирск: Наука, 2008.