

## Extraction of Valuable Metals During Industrial Wastes Processing by Biotechnological Methods (Review)

*Blayda I.A.*

*Odessa National University*

The analysis of status and the prospects of industrial wastes processing by biotechnological methods application for valuable metals extraction is conducted. The advantages of the methods over traditional chemical ones are displayed. The results of thiobacteriums application for germanium and concomitant non-ferrous metals extraction from coal ashes and lead and zinc production wastes are introduced.

**Key words:** leaching, germanium, strains, thiobacteria.

Received June 18, 2010

УДК 674.093.26

## Огнестойкие прессованные строительные плиты из растительного сырья

**Грабовский О.В.<sup>1</sup>, Барбаш В.А.<sup>2</sup>, Шабанов М.В.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> УкрНИИ «Ресурс», Киев

<sup>2</sup> Национальный технический университет Украины «КПИ», Киев

Разработана технология изготовления прессованных материалов из древесной стружки, отходов переработки льна и пшеничной соломы на основе карбамидоформальдегидной смолы с добавлением отечественных алюминий- и фосфатодержащих препаратов. Технология позволяет повысить огнестойкость, снизить эмиссию формальдегида до 10 мг/100 г материала, температуру прессования на 45–55 °C, отказаться от импортного отвердителя.

**Ключевые слова:** огнестойкая прессованная строительная плита, древесная стружка, отходы льна, отходы пшеничной соломы.

Розроблено технологію виготовлення пресованих матеріалів із деревинної стружки, відходів переробки льону та пшеничної соломи на основі карбомідоформальдегідної смоли з додаванням вітчизняних алюміній- та фосфатмістких препаратів. Технологія дозволяє підвищити вогнестійкість, знизити емісію формальдегіду до 10 мг/100 г матеріалу, температуру пресування на 45–55 °C, відмовитися від імпортного затверджувача.

**Ключові слова:** вогнестійка пресована будівельна плита, деревинна стружка, відходи льону, відходи пшеничної соломи.

Одним из наиболее используемых в быту природных материалов является древесина, древесностружечные (ДСП) и древесноволокнистые прессованные материалы (ДВП) и изделия из них. Однако древесина и прессованные материалы, изготовленные из нее, являются горючими. Кроме того, ДСП и ДВП производятся в Украине на основе карбамидоформальдегидной смолы, которая не только пожароопасна, но и выделяет в процессе эксплуатации изделий из ДСП токсичное вещество — формальдегид, эмиссия которого по европейским нормативам для мебели и декоративных плит не

должна превышать 10 мг/100 г материала [1]. Фактический уровень эмиссии формальдегида из прессованных изделий, производимых в Украине, находится в пределах 12–20 мг/100 г материала, что практически закрывает путь отечественным производителям мебели из ДСП на европейский рынок. Зарубежные производители прессованных материалов в качестве связующего используют карбамидомеламиновую смолу, поэтому эмиссия формальдегида в их изделиях не значительна и обусловлена лишь наличием этого вещества в стружке хвойных деревьев, из которой прессуются строительные и декоративные

плиты. В Украине карбамидомеламиновые смолы не производятся, а их импорт экономически невыгоден.

Целью данной статьи является ознакомление с результатами научно-исследовательской работы по созданию отечественного связующего, которое бы обеспечило огнестойкость прессованным материалам и снизило бы эмиссию формальдегида из них до норм европейских стандартов.

Основные принципы огнезащиты древесных материалов известны издавна. Исследователи отмечали, что антипиренными свойствами обладают реагенты, которые под влиянием нагрева плавятся и выделяют негорючие газы. Позже, с усовершенствованием методов исследований огнезащищенной древесины, было установлено, что химическая защита древесины тем эффективнее, чем большее количество антипирина она впитывает. Однако, это приводит к повышению веса материала, а в отдельных случаях к увеличению его хрупкости, гигроскопичности, что затрудняет склеивание и отделку изделий [2].

С перечисленными выше трудностями сталкиваются и исследователи, создающие антипиренные композиции для огнезащиты ДСП и ДВП, особенно строительного или специального назначения. Прессованные плиты специального назначения предназначены для судо- и вагоностроения и, согласно требованиям европейских стандартов, их огнезащита является обязательной.

Сложность придания огнезащитных свойств прессованным плитам заключается в их структуре и составе. Для большинства видов ДСП основным горючим компонентом является древесный или какой-либо другой растительный волокнистый материал, массовая доля которого в плитах составляет около 80 %. Связующее, как правило, вносится в формируемый пакет плиты в пределах 11–12 % его массы. Около 8 % массы плиты составляет влага волокнистого материала и вода, добавляемая к смоле для коррекции ее вязкости [3].

Таким образом, основная задача при создании трудногорючих строительных прессованных плит состоит в изыскании эффективного антипиренного комплекса, введение которого в формовочную массу в ограниченных объемах дало бы требуемый антипиренный эффект с умеренным дымообразованием, необходимым классом эмиссии формальдегида и не привело бы к ухудшению физико-механических показателей материала.

Кроме изыскания эффективной антипиренной композиции, не менее важен способ придания огнестойкости таким материалам. Эти способы сводятся к следующим вариантам, каж-

кий из которых имеет свои преимущества и недостатки [4]: 1) горячая напрессовка антипиренов на поверхность плиты; 2) обработка древесных частиц антипиреном перед их осмолением; 3) введение антипиренов в массу древесных частиц одновременно с их осмолением; 4) введение антипиренов в состав клеевой композиции для прессования; 5) пропитка готовых плит растворами антипиренов.

Как показали исследования, наиболее перспективным является метод введения антипирина в состав клеевой композиции, которая во время подготовки формовочного пакета равномерно распределяется по всему его объему и тем самым придает огнезащитные свойства всему материалу независимо от природы волокнистого сырья, используемого в качестве наполнителя.

Таким образом, одним из направлений исследований стал поиск веществ, обладающих антипиренными свойствами и легко образующих с карбамидоформальдегидной смолой клеевую композицию. Такими веществами оказались алюминий- и фосфатсодержащие препараты «ЧК-5» [5] и «Эндотерм ХТ 170205» [6]. Указанные препараты разработаны и выпускаются в Украине, легко смешиваются с полимерной смолой в любых соотношениях, образуя композицию с хорошими клеевыми качествами, легко регулируемой вязкостью при соответствующем разбавлении водой. В ходе исследований было установлено, что для отверждения такой клеевой композиции отпадает необходимость в применении отвердителя, в качестве которого на предприятиях используется импортный хлорид аммония.

Другим направлением исследований было определение возможности использования отходов льнопереработки и соломы злаковых культур для изготовления прессованных материалов строительного и декоративного назначения.

В лабораторных условиях из древесной стружки, костры льна и пшеничной соломы были изготовлены образцы плит с использованием в качестве связующего разработанной клеевой композиции [7], в состав которой входили карбамидоформальдегидная смола КФМТ-15 (50 % (мас.)), препараты «ЧК-5» и «Эндотерм ХТ 170205» (по 25 % (мас.)). По разработанной авторами методике способом двухстадийного холодно-горячего прессования были запрессованы образцы плит толщиной 16 и 19 мм. Параллельно из того же растительного сырья по стандартной технологии были запрессованы такие же образцы плит с применением в качестве связующего смолы КФМТ-15 с использованием отвердителя — хлорида аммония. Из всех изготовленных плит были взяты образцы для физи-

## Результаты испытаний плит толщиной 16 (I) и 19 мм (II), отпрессованных из растительного сырья

№ № п/п	Показатель	Нормативные показа- тели для ДСП [1, 8, 9]	Плиты из древесной стружки		Плиты из отходов переработки льна		Плиты из пшенич- ной соломы	
			I	II	I	II	I	II
1	Разбухание по толщине, %, не более	15,0	11,5 14,1	12,9 14,5	13,0 14,4	14,1 14,9	15,0 15,1	15,8 16,5
2	Предел прочности при изгибе, МПа, не менее	16,0	17,8 16,0	16,8 15,9	17,1 16,7	16,4 15,5	16,0 15,0	15,4 14,0
3	Удельное сопротивление выдер- гиванию шурупов, Н/мм, не менее	45,0	51,0 49,0	49,0 48,0	47,0 46,0	45,0 45,0	45,0 44,0	42,0 40,0
4	Класс эмиссии формальдегида, мг/100 г плиты	E-1 – до 10, E-2 – 10–30, E-3 – 30–60	9,8 15,0	9,9 17,0	9,2 12,3	9,1 13,0	9,7 14,6	9,5 15,0
5	Устойчивость к воздействию ог- ня, % потери массы	трудновоспламеняемые — до 25 %, трудного- горючие — до 9 %	6,2 58,0	6,9 67,3	7,5 64,0	8,7 73,5	9,7 88,0	16,6 92,0

*Примечание.* В числителе — для плит, изготовленных на разработанной клеевой композиции, в знаменателе — на карбамидоформальдегидной смоле.

ко-механических и огневых испытаний, которые проведены в соответствии с действующими нормативными документами [1, 8, 9]. Результаты испытаний приведены в таблице.

Анализ полученных результатов свидетельствует о том, что у экспериментальных образцов толщиной 16 и 19 мм, изготовленных на основе разработанной клеевой композиции, показатели по огнезащите значительно превышают такие же показатели для образцов, изготовленных по существующей стандартной технологии. Потеря массы при огневых испытаниях для экспериментальных образцов из древесной стружки составляет до 7 %, а для аналогичных образцов, изготовленных по стандартной технологии, этот показатель превышает 60 %. Потеря массы для экспериментальных образцов из костры льна и пшеничной соломы находится в пределах 7,5–16,6 %, а для стандартных образцов — от 64,0 до 92 %. У экспериментальных образцов значительно ниже и показатель эмиссии формальдегида. Так, у экспериментальных образцов из древесной стружки в зависимости от толщины плиты эмиссия формальдегида на 35–42 %, из костры льна на 26–30 %, из пшеничной соломы на 33–37 % ниже, чем у образцов, изготовленных по существующей технологии, и находится в пределах до 10 мг/100 г материала, что соответствует классу эмиссии Е-1. Механические характеристики экспериментальных образцов плит также выше, чем у стандартных.

Предел прочности на изгиб у экспериментальных образцов из древесной стружки на 6–11 %, из костры льна и пшеничной соломы на 2–6 и 6–9 % соответственно выше, чем у образцов, изготовленных на основе карбамидоформальдегидной смолы, отверженной хлоридом аммония. Удельное сопротивление выдергиванию шурупов у экспериментальных об-

разцов также на 2–4 % выше, чем у образцов, изготовленных по стандартной технологии, хотя этот показатель у обоих видов образцов из пшеничной соломы на 7–12 % ниже нормативного значения. Это объясняется меньшей плотностью образцов плит толщиной 19 мм, чем образцов толщиной 16 мм (при одинаковом усилии прессования). Кроме того, существенную роль играет характер поверхности прессуемого материала. Глянцевая поверхность соломы ухудшает ее смачиваемость связующим и при прессовании является причиной снижения адгезии между компонентами плиты. Этим же можно объяснить и более высокую степень разбухания образцов плит из пшеничной соломы, которая для обеих толщин выше нормативного показателя на 5 и 9 %. Для экспериментальных образцов древесных и льняных плит показатель разбухания по толщине на 5–22 % ниже, чем для стандартных плит.

## Выводы

Применение разработанной антиприренной клеевой композиции на основе карбамидоформальдегидной смолы с добавкой алюминий- и фосфатсодержащих препаратов «ЧК-5» и «Эндотерм ХТ 170205» в производстве прессованных плит позволяет: 1) обеспечить огнезащищенность прессованным плитам на уровне I группы горючести и отнести их к классу трудногорючих; 2) снизить эмиссию формальдегида до 10 мг/100 г плиты, что соответствует классу эмиссии Е-1; 3) отказаться от использования импортного отвердителя (хлорида аммония); 4) снизить температуру прессования плит на 45–50 °C; 5) расширить сырьевую базу производства прессованных материалов строительного и декоративного назначения.

**Список литературы**

1. ГОСТ 10632-89. Плиты древесностружечные. Технические условия. — Введ. 01.01.90.
2. Леонович А.А. Огнезащита древесины и древесных материалов : Учеб. пособие. — СПб. : ЛТА, 1994. — 148 с.
3. Леонович А.А. Теория и практика изготовления огнезащищенных древесных плит. — Л. : Изд-во Ленингр. ун-та, 1978. — 176 с.
4. Шварцман Г.М., Щедро Д.А. Производство древесно-стружечных плит. — М. : Лесн. пром-сть, 1987. — 320 с.
5. ТУ У600205104.075-98. Реагент для очистки воды «ЧК-5». — Введ. 01.01.99.
6. ТУ У24.3-13481691-009-2004. Огнезащитный препарат «Эндотерм ХТ170205». — Введ. 01.01.05.
7. Пат. 37326 Укр., МКИ8 В 27 Н 3/00. Клеевая композиция / В.А.Барбаш, О.В.Грабовский, М.В. Шабанов. — Опубл. 25.11.08, Бюл. № 22.
8. ДСТУ EN120:2006. Плити деревинні. Екстрактний метод визначення вмісту формальдегіду (перфораторний метод).
9. ГОСТ 30219-95. Древесина огнезащищенная. Общие технические требования. Методы испытаний. Транспортирование и хранение. — Введ. 01.01.96.

Поступила в редакцию 13.03.09

## **Fire-Resistant Pressed Building Plates of Plant Raw Materials**

***Grabovskiy O.V.<sup>1</sup>, Barbash V.A.<sup>2</sup>, Shabanov M.V.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> Ukrainian Research Institute «Resource», Kiev

<sup>2</sup> National Technical University of Ukraine «KPI», Kiev

The technology of pressed materials from wood chips, flax and wheat straw processing wastes on carbamide formaldehyde resin basis and additives of domestic aluminium- and phosphate-containing substances is developed. The technology application increases fire-resistance, formaldehyde emission up to 10 mg /100 g of material, reduce on 45–55 °C the pressing temperature and reject imported materials.

**Key words:** fire-resistant pressed building plate, wood chippings, flax wastes, wheat straw wastes.

Received March 13, 2009

УДК 617.081: 541.183

## **Получение сорбентов экологического назначения из шелухи гречихи**

***Купчик Л.А.<sup>1</sup>, Денисович В.А.<sup>1</sup>, Николайчук А.А.<sup>2</sup>***

<sup>1</sup> Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

<sup>2</sup> Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Приведены методики получения сорбентов экологического назначения из гречишной шелухи. Оценена их эффективность по сорбции ионов токсических тяжелых металлов, ионов аммония, тестовых органических красителей и мочевой кислоты.

**Ключевые слова:** шелуха гречихи, сорбция, ионы тяжелых металлов, ионы аммония.

Приведено методики одержания сорбентів екологічного призначення з лушпиння гречки. Оцінено їх ефективність за сорбцією іонів токсичних важких металів, іонів амонію, тестових органічних барвників та сечової кислоти.

**Ключові слова:** лушпиння гречки, сорбція, іони важких металів, іони амонію.

Актуальной задачей экономического развития является создание технологий переработки растительных отходов с целью получения новых материалов широкого практического назначения [1–3]. Потребности нашей страны в сорбционных материалах могут быть удовлетворены

посредством использования возобновляемых вторичных ресурсов: отходов пищевой и перерабатывающей промышленности, в частности, гречишной шелухи, имеющихся в Украине в достаточном для промышленного использования количестве (ежегодно 60 тыс. т).