

На правах рукописи



Валеева Айгуль Раисовна

**ПРИМЕНЕНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ БЫСТРОГО ПИРОЛИЗА
ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА
ФЕНОЛОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ**

05.21.03 - Технология и оборудование химической переработки биомассы
дерева; химия древесины

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань – 2022

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет».

Научный руководитель: доктор технических наук, доцент,
Грачев Андрей Николаевич

Официальные оппоненты: **Лукаш Александр Андреевич**, доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Брянский государственный инженерно-технологический университет», профессор кафедры технологии деревообработки;

Артёмов Артём Вячеславович, кандидат технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский государственный лесотехнический университет», доцент кафедры технологий целлюлозно-бумажных производств и переработки полимеров;

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Северный (Арктический) федеральный университет имени М. В. Ломоносова».

Защита диссертации состоится «13» мая 2022 года в 13 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д 212.080.14, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах с подписями, заверенными печатью, просим направлять по адресу: 420015, г. Казань, К. Маркса, д. 68, зал заседаний Ученого совета А-330, Ученый совет.

В отзыве указываются фамилия, имя, отчество, почтовый адрес, телефон и адрес электронной почты (при наличии), наименование организации и должность лица с указанием структурного подразделения, представившего отзыв (п.28 положения о присуждении ученых степеней), специальность по защите диссертации.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=382748>

Автореферат разослан « ____ » _____ 2022 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Дмитрий Богданович
Просвириков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Лесоперерабатывающая промышленность является одной из важнейших отраслей в России, имеющей высокие перспективы роста. В связи с этим, в стране сформирована новая стратегия развития лесного комплекса Российской Федерации до 2030 года. Одной из проблем, требующих поиска новых решений, является низкая степень использования отходов древесины. Решением данной проблемы могут стать технологии термохимической переработки древесных отходов, в частности технология термического разложения - быстрый абляциянный пиролиз. Продуктами данной переработки является уголь, газ и жидкость. Пиролизная жидкость (ПЖ) имеет сложный многокомпонентный состав и может служить источником ценных химических веществ, в частности фенольных соединений.

Для повышения эффективности использования лесных ресурсов требуется уделить внимание совершенствованию производств древесных композиционных материалов, таких как фанера, древесно-стружечные плиты и другие. При производстве фанеры с высокими эксплуатационными свойствами используются фенолоформальдегидные смолы (ФФС). Несмотря на токсичность и активные исследования в области создания безопасных аналогов, эффективной замены фенолу и формальдегиду не найдено и смолы на их основе продолжают широко использоваться в качестве связующего. Кроме того, высокая стоимость синтетического фенола значительно сказывается на себестоимости продукции, что снижает ее конкурентные преимущества, а согласно данным аналитических центров к 2030 г. прогнозируется повышения спроса на березовую фанеру в мире.

В связи с этим, вовлечение древесных отходов с одной стороны, и возможность замены ими синтетического фенола с другой, являются чрезвычайно актуальными задачами. Однако для решения данных задач имеющихся данных недостаточно, необходимы дополнительные более глубокие исследования.

Степень разработанности темы. Исследованием вопросов использования отходов деревообрабатывающего производства в качестве сырья для синтетических смол занимались такие ученые как, Уваров И.П., Доронин Ю.Г., Кондратьев В.П., Потникова Г.П., Выродов В. А., Goheen D. W., Yoshikawa T., Elliott D.C., Xu C., Ferdosian F. Работы направлены на изучение возможности использования лигнина различного происхождения в качестве компонента ФФС.

Работы группы ученых Effendi A., Gerhauser H., и Bridgwater A., Сухэ-Батор Б., Mao A., Chum H. L., Cui Y., M. Wang, M Hakki ALMA, M Chaouch, Aslan M., Czernik S. описывают возможности применения жидких продуктов пиролиза растительного сырья в синтетических смолах.

Цели и задачи исследования. Цель работы заключается в разработке методов и технологии применения жидких продуктов быстрого пиролиза в качестве компонента фенолоформальдегидных смол.

Для решения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Анализ современного состояния техники и технологии термохимической переработки лигноцеллюлозного сырья с получением фенолсодержащих продуктов.
2. Оценка состава и свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины.
3. Разработка метода выделения лесохимических фенолов из жидких продуктов пиролиза древесины.
4. Разработка рецептуры и условий синтеза ФФС с замещением синтетического фенола лесохимическими фенолами.
5. Оценка свойств смолы с замещением синтетического фенола.
6. Оценка физико-механических свойств образцов фанеры, клеенных смолой с замещением синтетического фенола.
7. Разработка аппаратного оформления для выделения лесохимических фенолов из жидких продуктов пиролиза древесины.

Научная новизна.

1. Разработан метод выделения фенолзамещающей фракции из жидких продуктов быстрого пиролиза древесины, позволяющий обеспечить удаление низкомолекулярных кислот, углеводных компонентов и нейтральных веществ, ухудшающих условия синтеза и свойства ФФС.
2. Разработана рецептура фенолоформальдегидной смолы с замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесины.
3. Установлено, что смола, полученная при замещении синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесины до 40%, соответствует показателям ГОСТ.
4. Установлено мольное соотношение фенол-формальдегид 1:2,2, обеспечивающее соответствие смолы с замещением 40% фенола, требованиям по показателям прочности смолы и доли свободного формальдегида.
5. Установлено, что нейтральные вещества в составе пиролизной жидкости снижают показатели прочности и водостойкости смолы, полученной с замещением синтетического фенола. Данные соединения снижают коэффициент водостойкости до 46%.

Теоретическая и практическая значимость. Теоретическая значимость заключается в получении зависимости показателя прочности и доли свободного формальдегида модифицированной смолы, от мольного соотношения основных компонентов. Проведен анализ химического состава фракций ПЖ, полученных в результате разделения методами вакуумной перегонки, водной экстракции и экстракции органическими растворителями.

Установлено влияние нейтральных соединений на водостойкость экспериментальной смолы.

Практическая значимость заключается в разработке рецептуры ФФС с замещением 40% фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов. Разработан метод и установка для фракционирования пиролизной жидкости, позволяющие использовать ПЖ для замещения синтетического фенола при производстве смолы ФФС в промышленном масштабе. Разработанные технологические режимы синтеза смолы с использованием пиролизной жидкости могут быть применены в промышленном масштабе без внесения изменений в конструкцию существующего оборудования.

Методы исследования. Объектами исследования являются пиролизная жидкость, фракции, полученные в ходе её разделения и ФФС с замещением синтетического фенола лесохимическими фенолами. Для определения прочности, вязкости, щелочности, сухого остатка, доли свободного формальдегида использовались апробированные методы по ГОСТ 20907-2016. Для определения свободного фенола в смоле применялся метод количественного определения – броматометрия. Состав пиролизной жидкости и его фракций изучались методом газовой хроматографии-масс-спектрометрии на приборе GCMS-QP2010 фирмы «Shimadzu». Влажность образцов анализировалась методом титрования Карла-Фишера.

Реализация работы. Результаты были использованы при разработке технологии и установки фракционирования пиролизной жидкости, при синтезе ФФС с замещением 40 % фенола лесохимическими фенолами, рекомендованных к внедрению их в промышленном масштабе.

Достоверность результатов исследований. Достоверность полученных результатов определяется повторяемостью и воспроизводимостью экспериментальных данных, сопоставимостью их с основными положениями теории химической переработки растительного сырья, литературными данными, а также применением современных апробированных методов исследований и оборудования.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Метод и технология выделения фенолзамещающей фракции.
2. Режимные параметры синтеза ФФС с замещением 40 % фенола лесохимическими фенолами.
3. Соответствие экспериментальной смолы показателям ГОСТ при замещении синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесины до 40%.
4. Характеристика зависимости показателя прочности и водостойкости смолы от наличия в ней нейтральных соединений.
5. Установленные в ходе исследования молярные соотношения фенола и формальдегида в смолах с замещением 40% синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесины.

6. Зависимость значения массовой доли свободного формальдегида от мольного соотношения фенол/формальдегид.

Соответствие диссертации паспорту научной специальности. Результаты исследований, выносимые на защиту, относятся к следующим пунктам паспорта специальности 05.21.03 «Технология и оборудование химической переработки биомассы дерева; химия древесины»: п. 11 «Химия и технология пирогенетических производств»; п. 14 «Химия и технология древесноволокнистых, древесностружечных плит и пластиков, модификация древесины».

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались на научно-технических конференциях: VII Всероссийская научная конференция «Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров» (Уфа, 2019), 83 Научно-техническая конференция профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов «Технология органических веществ» (Минск, 2019), III Международная научная конференция «Устойчивое и эффективное использование энергии, воды и природных ресурсов» (Санкт-Петербург, 2021), XXII Международная научно-практическая конференция студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2021), VI Всероссийская научно-техническая конференция «Леса России: политика, промышленность, наука, образование» (Санкт-Петербург, 2021).

Личный вклад автора заключается в постановке задач, в выборе методик теоретических и экспериментальных исследований. При участии автора была разработана методика и технология выделения фенолзамещающей фракции (ФЗФ). Автором были проведены фракционирование пиролизной жидкости, исследование свойств фракций ПЖ, синтез экспериментальных смол, анализ свойств, полученных ФФС, подготовка и реализация физико-механических испытаний смол. В ходе выполнения исследовательских работ автором была получена ФФС с замещением 40% фенола жидкими продуктами пиролиза с соответствующими стандарту свойствами.

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 19 печатных работ, из них 3 работы в журналах, рекомендованных ВАК, 1 работа в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science.

Объём и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения, списка литературы и приложений. Научная работа состоит из 155 страниц машинописного текста, 62 рисунков и 34 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности выбранной темы диссертации, сформулированы цель и задачи научного исследования,

представлена научная новизна и практическая значимость полученных данных, дана общая характеристика работы.

В **первой главе** представлено описание современного состояния технологий термического разложения растительной биомассы с получением жидких продуктов методом пиролиза; описаны данные научных исследований в области применения и фракционирования жидких продуктов пиролиза; дана общая характеристика объектов исследования; представлены данные ранних результатов исследований в области применения жидких продуктов пиролиза в качестве компонента фенолоформальдегидных смол.

Во **второй главе** описаны оборудования, которые использовались для исследования технологии применения жидких продуктов пиролиза древесных отходов в качестве компонента ФФС и фракционирования пиролизной жидкости (ПЖ).

Для получения жидких продуктов была использована технология быстрого абляционного пиролиза на установке FPP 02. Для выделения фенолзамещающей фракции (далее ФЗФ) из пиролизной жидкости была разработана схема фракционирования, состоящая из двух стадий. На первом этапе исходная ПЖ подвергается вакуумной разгонке для удаления кислот. Далее полученный остаток проходит через процесс водной экстракции для выделения углеводных компонентов. В ходе исследования влияния нейтральных соединений на водостойкость смолы в технологию фракционирования была введена дополнительная стадия экстракции органическим растворителем. Схема данного процесса представлена на рисунке 1.

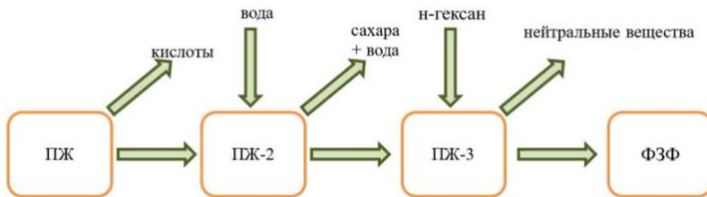


Рисунок 1 - Трехстадийная схема фракционирования жидких продуктов пиролиза древесных отходов

На основе результатов исследований была разработана установка фракционирования пиролизной жидкости. Схема и внешний вид установки представлен на рисунке 2.

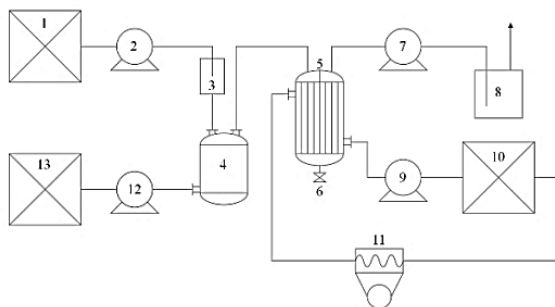


Рисунок 2 - Схема установки фракционирования ПЖ: 1 – емкость с ПЖ; 2 –насос подачи ПЖ; 3– мерная ёмкость; 4 –реактор; 5 – конденсатор; 6 – кран слива конденсата; 7 – вакуумный насос; 8 – фильтр отходящих газов; 9 - циркуляционный насос; 10 – емкость для воды; 11 – теплообменник; 12 –насос; 13 – емкость для ПЖ-2.

В **третьей** главе описаны методы экспериментальных исследований. Метод фракционирования ПЖ состоит из трех стадий (рис. 1) и заключается в вакуумной перегонке, водной экстракции и экстракции растворителем. Вакуумная перегонка позволяет изолировать значительную часть кислот, содержащихся в ПЖ и почти полностью воду. Методом водной экстракции происходит отделение нелетучих углеводных компонентов. Обработка органическим растворителем позволяет выделить нейтральные соединения. Так же в данной главе описана методика проведения синтеза ФФС с замещением синтетического фенола ФЗФ. Схема и режимы синтеза близки к применяемым в промышленности, однако синтез с замещением синтетического фенола проходит в более мягком температурном режиме.

Метод выбора степени замещения синтетического фенола основывался на показателях прочности клевого соединения до и после кипячения. Для данного исследования в лабораторных условиях были синтезированы смолы с замещениями 0%, 20%, 40%, 60%, 80%.

Для оценки влияния соотношения компонентов была получена экспериментальная смола, по применяемому в настоящее время в промышленности, рецепту (базовый) и четыре смолы с разными мольными соотношениями фенола к формальдегиду (таб.1).

Таблица 1 - Мольные соотношения для оценки их влияния на свойства смолы

№	Фенол	Формальдегид
базовый рецепт	1	2,4
1	1	1,6
2	1	1,8
3	1	2
4	1	2,2

В четвертой главе описаны результаты анализа свойств ПЖ и продуктов её фракционирования. При быстром абляционном пиролизе древесных отходов на установке FPP 02 образуется до 56% жидких продуктов и 22% угля. В процессе хранения ПЖ разделяется на водную и смолистую фазы. В работе использовалась суммарная ПЖ. Однако свойства данных фаз сильно отличаются и были проанализированы отдельно (табл. 2).

Таблица 2 - Физические свойства жидких продуктов пиролиза

Свойство	Водная фаза	Смолистая фаза
Влажность, %	54	11
Высшая теплота сгорания, кДж/кг	-	26459
Плотность, кг/м ³	1112	1145
pH	2,28	3,24

В данной главе так же представлены расчеты выходов продуктов фракционирования ПЖ и их свойства. Обобщённый материальный баланс трехстадийной схемы выделения ФЗФ представлен в таблице 3

Таблица 3 - Материальные балансы выделения ФЗФ в лабораторных условиях

Выход рабочей фракции	Суммарная ПЖ(100%)
ПЖ-2 (Вакуумная разгонка)	42,12±1,5%
ПЖ-3 (Водная экстракция)	14,77±2%
ФЗФ (Экстракция растворителем)	13,44±2
ФЗФ на а.с.м. древесины	7,53%

Результат исследования состава конденсата вакуумной разгонки ПЖ методом ГХМС показал наличие до 59 % от летучей части уксусной кислоты, влажность конденсата составила 85 %. Анализ химического состава экстракта водной экстракции, показал содержание углеводов в виде 3,4-ангидро-Д-галактозана, 2,3-ангидро-Д-маннозана, Д-аллозы. Анализ экстракта, полученного в ходе экстракции органическим растворителем, показал, что большая часть ароматических соединений представляют собой 3-замещённые фенолы и жирные кислоты. Анализ химического состава ФЗФ показал наличие в ней веществ, входящих в класс фенолов, с содержанием до 30%, при этом были выявлены как чистый фенол, так и его замещённые гомологи в виде креозола (5,32%), эвгенола (1,64%) и апоцинина (0,66%). Помимо фенолов, значительное содержание имеют соединения, входящие в класс кетонов – 4,58%, альдегидов – 2,71%.

В пятой главе описаны результаты анализа свойств ФФС. В ходе исследований встал вопрос о выборе степени замещения синтетического фенола ФЗФ. Данные показателей прочности представлены на диаграммах рисунка 3. При анализе данных установлен факт падения прочности после

кипячения, была выдвинута теория о наличии в смоле нейтральных соединений, отрицательно влияющих на водостойкость смол.

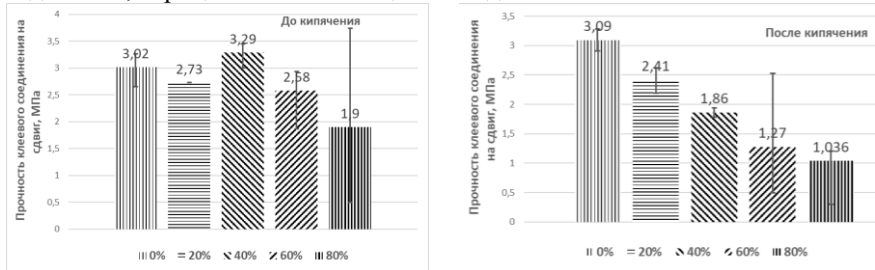


Рисунок 3 - Зависимость прочности смолы от степени замещения синтетического фенола до / после кипячения

Для установления влияния нейтральных соединений на водостойкость смолы было проведено исследование, в котором для оценки водостойкости и прочности исследуемых смол были получены данные по прочности клевого соединения до и после кипячения (рис. 4). Определение предела прочности проводилось при разрушении на сдвиг по клековому слою образцов контрольной ФФС и ФФС с замещением 40% синтетического фенола до и после обработки растворителями.

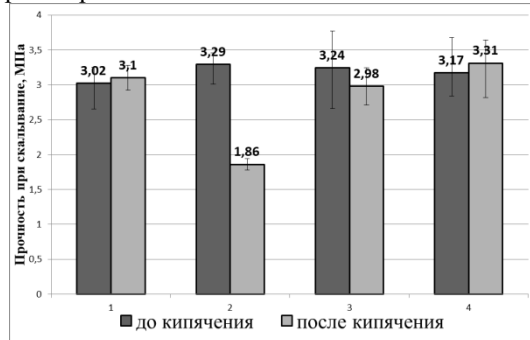


Рисунок 4 - Прочность при скалывании по клековому слою ФФС: 1-контрольная смола без Ф3Ф; 2- смола 40% Ф3Ф; 3- смола 40% Ф3Ф и очищенная гексаном; 4- смола 40% Ф3Ф и очищенная бензолом

В таблице 4 представлены результаты анализа свойств ФФС с замещением 40% фенола Ф3Ф. При стандартном соотношении компонентов согласно базовому рецепту смолы СФЖ-3014 (табл. 1), ФФС с Ф3Ф имеет показатель прочности, соответствующий требуемым значениям (не менее 1,47 МПа), однако значение доли свободного формальдегида сильно превышает норму (не более 0.1%).

Таблица 4 - Результаты определения нормируемых свойств смолы с замещением 40% фенола

Показатель	ГОСТ	ФФС ПЖ 40%
Условная вязкость при 20°С, с	17-130	34
Удельный вес, кг/м ³	1200-1215	1221
Щёлочность, %	6-7,5	7,72
Свободный фенол, %	10,4-12,04	7,7
Свободный формальдегид, %	до 0,1	2,83
Сухой остаток, %	46-52	54
Предел прочности, не менее МПа	1,47	1,8

В ходе исследования были получены данные для оценки влияния мольного соотношения фенол:формальдегид на прочность и долю свободного формальдегида в смоле. На рисунках 5 и 6 представлены сравнительные диаграммы данных.

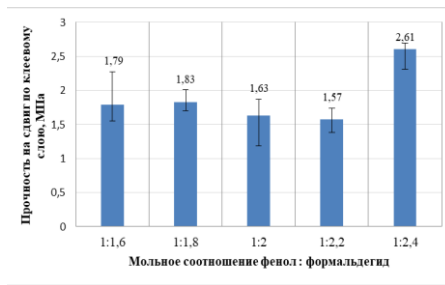


Рисунок 5 - Прочность клевого шва в зависимости от мольного соотношения фенол:формальдегид

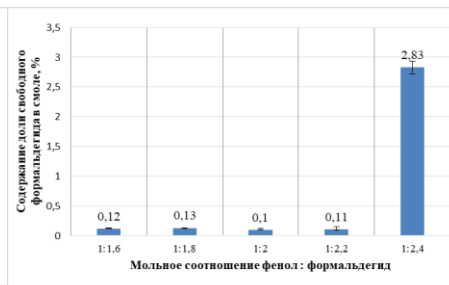


Рисунок 6 - Содержание доли свободного формальдегида в зависимости от мольного соотношения фенол:формальдегид

При всех исследуемых соотношениях фенола к формальдегиду показание прочности соответствует требованию ГОСТ 20907-2016. Максимальное значение показателя прочности достигается при мольном соотношении фенол:формальдегид 1:2,4 (базовый рецепт). Однако при данном соотношении смола имеет критически высокое значение доли свободного формальдегида. Заметное резкое увеличение говорит об избытке формалина в рецепте. Предполагается, что в данных пределах весь фенол, присутствующий в смеси, вступает в реакцию с формальдегидом и при дальнейшем увеличении доли формальдегида он остаётся несвязанным. Согласно экспериментальным данным можно говорить, что рациональным и наиболее близким к основному рецепту является соотношение фенола к формальдегиду в смоле 1:2,2, при этом доля свободного формальдегида в смоле составляет 0,1%, а прочность равна 1,57 МПа, что удовлетворяет предъявляемым к смоле требованиям. В ходе исследований установлен оптимальный рецепт фенолоформальдегидной

смолы с замещением 40% синтетического фенола ФЗФ, представленный в таблице 5.

Таблица 5 - Рецепт смолы с замещением 40% фенола с учетом рационального мольного соотношения компонентов

Компонент	масс. %	Концентрация, %
ФЗФ (ПЖ4)	10,43	100
Фенол	15,26	100
Формалин	48,19	37
Едкий натр	18,64	43
Вода	7,48	-

Нормируемые свойства смолы, полученной по данному рецепту, представлены в таблице 6.

Таблица 6 - Нормируемые свойства смолы с замещением 40% фенола по рецепту с рациональным мольным соотношением компонентов

Показатель	ГОСТ	ФФС ФЗФ 40%
Условная вязкость при 20°С, с	17-130	105
Удельный вес, кг/м ³	1200-1215	1197
Щелочность, %	6-7,5	4,56
Свободный фенол, %	10,4-12,04	7,7
Свободный формальдегид, %	не более 0,1	0,1
Сухой остаток, %	46-52	47
Предел прочности, МПа.	1,47	1,615

В **шестой** главе представлена оценка технико-экономических показателей производства ФФС с замещением 40% синтетического фенола описаны экологические аспекты применения разработанной технологии.

Для оценки технико-экономических показателей данные по процессу пиролиза на установке FPP 02 были взяты из ранее установленных. Новым звеном технологии становится установка фракционирования пиролизной жидкости. Согласно данным, полученным в ходе проведения фракционирования ПЖ на установке (рис. 3) на рисунке 7 представлена схема разделения с учетом побочных фракций и возможных путей регенерации основных реагентов, также указан расчет материального баланса процесса на установке.

Предполагается, что данная технология будет применяться на крупных деревообрабатывающих предприятиях, в процессе деятельности которых образуется большое количество древесных отходов. Расчет срока окупаемости технологии представлен в таблице 7.

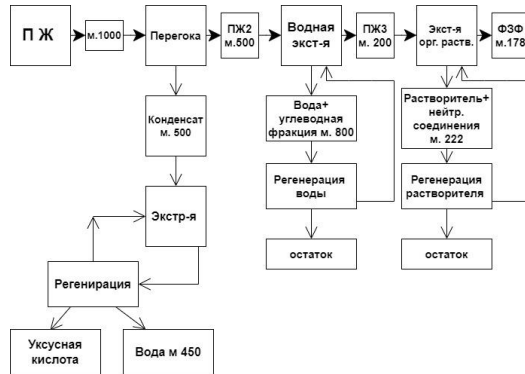


Рисунок 7 - Схема фракционирования пиролизной жидкости

Таблица 7 - Расчет срока окупаемости технологии применения пиролизной жидкости для производства Ф3Ф

№,п/п	Статья	Сумма, млн. руб./год
Капитальные расходы		
1.	Пиролизная установка	55,00
2.	Лесохимическое предприятие	10,20
3.	Итого	65,20
4.	Затраты предприятия на фенол	157,50
5.	40% из суммы затрат на фенол	63,00
6.	Стоимость производства Ф3Ф для замещения 40% фенола	28,30
Доходы		
1.	Прибыль от продажи угля	16,90
2.	Экономия на замещение 40% синтетического фенола	34,70
3.	Итого выгода до вычета налогов	50,7
	Простой срок окупаемости	1,3

На сегодняшний день биржевая стоимость фенола колеблется в районе 1000-1600 \$. за тонну. Согласно расчетам, себестоимость производства 1 тонны Ф3Ф равна 450 \$, со сроком окупаемости 1,3 года. Таким образом, результаты экономического анализа технологии замещения синтетического фенола Ф3Ф показывают, что технология является экономически эффективной с приемлемым сроком окупаемости.

С экологической точки зрения технология использования древесных отходов в качестве сырья для производства Ф3Ф в первую очередь помогает решить вопрос их утилизации. Также в ходе анализа свойств Ф3Ф с замещением 40% фенола, установлено, меньшее содержание свободного фенола, чем в контрольной смоле.

В **приложении** представлены: результаты анализов химического состава продуктов фракционирования пиролизной жидкости методом ГХ-МС, подбор

оборудования для лесохимического комплекса, паспорт безопасности ФЗФ, акт о принятии к внедрению.

Заключение

1. Выполнен анализ современного состояния техники и технологии термохимической переработки лигноцеллюлозного сырья с получением фенолсодержащих продуктов, и их применения в качестве сырья для фенолоформальдегидных смол.

2. Установлено, что жидкие продукты пиролиза древесных отходов содержат до 20% фенолов, что в пересчете на исходное сырье составляет до 10%.

3. Разработан трехстадийный метод фракционирования пиролизной жидкости с получением фенолзамещающей фракции, обеспечивающей приемлемые качественные показатели смолы и выход фенолов до 9,9% на массу исходного сырья.

4. Осуществлены лабораторные синтезы резольной ФФС с замещением 0%, 20%, 40%, 60%, 80% фенола фенолзамещающей фракцией, и установлено, что смола с содержанием 40% ФЗФ соответствует требованиям нормативных документов.

5. Выявлено, что наличие нейтральных соединений пиролизной жидкости в ФЗФ уменьшает коэффициент водостойкости клевого шва почти в два раза.

6. Установлено рациональное мольное соотношение фенола и ФЗФ к формальдегиду, равное 1:2,2, обеспечивающее нормативные значения смолы прочность клевого соединения 1,57 МПа, доля свободного формальдегида 0,1%.

7. Разработана схема установки фракционирования пиролизной жидкости и проведена технико-экономическая оценка проекта по переработке лесосечных отходов в фенолзамещающую фракцию, которые показали, что срок окупаемости всего проекта составляет менее двух лет.

Основные положения диссертации опубликованы в следующих работах:

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК:

1. **Валеева, А.Р.** Определение влияния степени замещения фенола жидкими продуктами пиролиза древесины на прочность фенолоформальдегидной смолы / А.Р. Валеева, А.Н. Грачев [и др.] // Деревообрабатывающая промышленность. - 2020. - №1. - С. 88-95.

2. **Валеева, А.Р.** Влияние времени прессования и продолжительности хранения на прочность фенолоформальдегидной смолы с 40%-ным замещением синтетического фенола жидкими продуктами пиролиза древесных отходов / А.Р. Валеева, А.И. Валиуллина [и др.] // Системы. Методы. Технологии. – 2021. – № 3(51). – С. 116-121

3. **Валеева, А.Р.** Уменьшение массовой доли свободного формальдегида в фенолоформальдегидных смолах с замещением фенола жидкими продуктами пиролиза

древесины / А.Р. Валеева, А.И. Валиуллина [и др.] // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2021. – № 3. – С. 94-102.

Труды в изданиях, индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Science:

4. Zabelkin, S. Neutrals influence on the water resistance coefficient of phenol-formaldehyde resin modified by wood pyrolysis liquid products / S.A. Zabelkin, **A. R. Valeeva**, A.R. Sabirzyanova [et. al.] // *Biomass Conversion and Biorefinery*. – 2020. – pp. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01025-0>.

Труды в прочих изданиях:

5. Валиуллина, А.И. Использование биополиолов, полученных из жидких продуктов пиролиза березовых опилок, в качестве возобновляемого компонента в производстве жестких пенополиуретанов / А.И. Валиуллина, А.Н. Грачев, **А.Р. Валеева**, [и др.] // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. – 2021. – № 10. – С. 41-48.

6. Забелкин, С.А. Влияние видов жидких продуктов быстрого пиролиза древесины на теплопроводность пенополиуретанов / С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, **А.Р. Валеева**, [и др.] // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всероссийской конференции с международным участием*. – Барнаул, 2017. – С. 85-86.

7. Бикбулатова, Г.М. Исследование свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины березы / Г.М. Бикбулатова, С.А. Забелкин, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, **А.Р. Валеева** // *Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VII Всероссийской конференции с международным участием*. – Барнаул, 2017. – С. 83-85.

8. Бикбулатова, Г.М. Применение отходов растительной биомассы в качестве композиционного битумного вяжущего для дорожного строительства / Г.М. Бикбулатова, **А.Р. Валеева** // *Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья: Материалы IV Всероссийской научно-практической конференции с международным участием*. – Уфа: Башкирский государственный университет, 2017. – С. 24-30.

9. Бикбулатова, Г.М. Применение отходов растительного сырья в качестве модификатора битумных вяжущих материалов / Г.М. Бикбулатова, А.Н. Грачев, С.А. Забелкин, **А.Р. Валеева** // *Структура и динамика молекулярных систем: сборник статей*. – Национальный парк «Марий Чодра», Волжский район, Республика Марий Эл: ИФХЭ РАН, 2017. – С. 32-39.

10. Сабирзянова, А.И. Прочность пенополиуретана от вида и процентного содержания пиролизной жидкости в составе гидроксилсодержащего компонента / А.И. Сабирзянова, А.Н. Грачев, В.Н. Башкиров, А.Е. Яковлева, **А.Р. Валеева** // *Актуальные проблемы науки о полимерах-2018: Сборник трудов Всероссийской научной конференции*. – Казань, - 2018. – С. 78.

11. Валеева, А.Р. Возможности выделения биофенолов из жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины / А.Р. Валеева, В.Н. Башкиров, А.Н. Грачев [и др.] // *Актуальные проблемы науки о полимерах-2018: Сборник трудов Всероссийской научной конференции*. – Казань, 2018. – С. 48.

12. **Валеева, А.Р.** Термическая переработка древесных отходов для получения продуктов модификации фенол-формальдегидных смол / А.Р. Валеева, В.Н. Башкиров,

Г.М. Бикбулатова // Технология органических веществ: Материалы 83-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием). – Минск. - 2019. – С. 87-88.

13. Бикбулатова, Г.М. Товарные химические продукты из суммарных жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / Г.М. Бикбулатова, В.Н. Башкиров, А.А. Гатауллина, **А.Р. Валеева** [и др.] // Технология органических веществ: Материалы 83-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов. – Минск. - 2019. – С. 82-83.

14. **Валеева, А.Р.** Возможности модификации фенол-формальдегидных смол биофенолами из жидких продуктов пиролиза древесины / А.Р. Валеева, В.Н. Башкиров [и др.] // Теоретические и экспериментальные исследования процессов синтеза, модификации и переработки полимеров: Тезисы докладов VII Всероссийской научной конференции, посвященной 90-летию К.С. Минскера. – Уфа. - 2019. – С. 51-53.

15. Бикбулатова, Г. М. Химические продукты, полученные при разделении жидких продуктов быстрого пиролиза древесины / Г.М. Бикбулатова, **А.Р. Валеева**, А.И. Сабирзянова // Молодежь и XXI век - 2021: Материалы XI Международной молодежной научной конференции. – Курск, 2021. – С. 326-329.

16. **Валеева, А.Р.** Прочность фенолоформальдегидной смолы модифицированной жидкими продуктами пиролиза древесины в зависимости от использования различных ее фракций / А.Р. Валеева, А.И. Сабирзянова [и др.] // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л.П. Кулёва и Н.М. Кижнера. – Томск: Национальный исследовательский Томский политехнический университет, 2021. – С. 240-241.

17. Бикбулатова, Г. М. Разработка способа выделения фенольной фракции из жидких продуктов быстрого пиролиза древесных опилок / Г.М. Бикбулатова, А.И. Валиуллина, **А.Р. Валеева** [и др.] // Леса России: политика, промышленность, наука, образование: материалы VI Всероссийской научно-технической конференции, Санкт-Петербургский государственный лесотехнический университет имени С.М. Кирова, 2021. – С. 64-66.

18. Бикбулатова, Г.М. Анализ термических свойств жидких продуктов быстрого абляционного пиролиза древесины / Г.М. Бикбулатова, **А.Р. Валеева**, В.Н. Башкиров // Актуальные проблемы науки о полимерах: Сборник трудов II Всероссийской научной конференции преподавателей и студентов вузов. – Казань, 2021. – С. 27.

19. **Валеева, А.Р.** Улучшение показателей водостойкости фенолоформальдегидной смолы с использованием биофенолов полученных из жидких продуктов пиролиза древесных отходов / А.Р. Валеева, А.И. Сабирзянова, А.Н. Грачев [и др.] // Энерго-ресурсоэффективность в интересах устойчивого развития (SEWAN – 2021): сборник трудов. – Санкт-Петербург: ИТМО, 2021. – С. 198-200.

Заказ _____

Тираж _____ экз

Офсетная лаборатория КНИТУ, 420015, Казань, К. Маркса, 68