

структуры кислородно-уксуснокислотных лигнинов методом ЯМР-спектроскопии / Н. Г. Костюкевич, В. А. Филиппов, Е. В. Гриненко, Ю. М. Архипов // Проблемы окислительно-восстановительных превращений компонентов древесины: Тез. докл. Междунар. конф.— Архангельск, 1992.— С. 103. [3]. Костюкевич Н. Г. Ацелирование компонентов древесины в процессе кислородно-уксуснокислотной варки // Исследования в области химии древесины: Тез. докл. 6-й Межреспубл. школы-семинара.— Рига, 1991.— С. 43. [4]. Костюкевич Н. Г., Дейнеко И. П. Делигнификация древесины кислородом в среде уксусной кислоты // Химия древесины.— 1991.— № 2.— С. 12—16. [5]. Полиэлектrolитные эффекты в эксклюзионной хроматографии лигнинов, лигноуглеводных комплексов и полисахаридов. 2. Эксклюзионная жидкостная хроматография лигнинов и лигноуглеводных комплексов в N,N-диметилформамиде и диметилсульфоксиде / А. Е. Русаков, М. А. Лазарева, П. П. Несредов и др. // Химия древесины.— 1989.— № 5.— С. 89—95. [6]. Delignification by oxygen in acetone-water media / M. Ya. Zarubin, I. P. Deineko, D. V. Evtuguin, A. Robert // TAPPI J.— 1989.— Vol. 72, N 11.— P. 163—168. [7]. Ekman K. H., Lindberg J. J. Notes of solubility of lignins in binary organic solvent mixtures // Suomen Kemistilehti.— 1960.— Vol. B39.— P. 89—96. [8]. Neto C. P. Delignification par les procedes alcalins et par solvolyse oxydante en milieux ethanol/eau et acetique acid/eau; PhD Thesis, INPG.— Grenoble, 1992.— 298 p. [9]. Oxygen acetone wood pulping. Products characterization and mechanism / I. P. Deineko, D. V. Evtuguin, M. Ya. Zarubin, A. Robert // Int. Symp. on Wood and Pulp Chem.— Raleigh, 1989.— P. 719—726. [10]. Schuerch C. Properties of liquids and their relation to the solubility and swelling. Isolation and fractionation of lignin // J. Amer. Chem. Soc.— 1952.— Vol. 74.— P. 5061—5067.

Поступила 23 декабря 1992 г.

УДК 630*86

ИССЛЕДОВАНИЕ ЛИГНОУГЛЕВОДНОГО СОСТАВА ЩЕЛОКОВ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНО-АММИАЧНЫХ ОБРАБОТКАХ ДРЕВЕСИНЫ

О. Ф. ГОРБУНОВА, В. А. ЛИВОВАРОВА, В. П. ЧЕРТОВСКАЯ,
С. А. ВЕРВИЦКАЯ

Архангельский лесотехнический институт

В результате постадийной обработки древесины водными азотно-кислотными растворами и гидроксидами аммония или натрия образуются целлюлозная масса и отработанные растворы (щелока), содержащие перешедшие в раствор лигнины и углеводы нецеллюлозного характера. В промышленности этот способ делигнификации в настоящее время не используется ввиду недостаточной изученности вопросов образования и утилизации побочных продуктов, экологии. Ранее при исследовании азотнокислотно-аммиачной делигнификации [2] лигноуглеводный состав образующихся щелоков нами не был изучен.

Цель данной работы — исследовать лигноуглеводный состав азотно-кислотных и аммиачных маточных растворов и промывных вод, образующихся при делигнификации древесины.

В качестве объекта исследования использованы березовые опилки, березовая, осиновая и еловая щена стандартных размеров. На I стадии они обработаны водным раствором азотной кислоты (концентрация 75...1000 г/л), на II стадии — аммиака (20...50 г/л в расчете на NH_4OH) с промывкой водой между стадиями. Образующиеся маточные растворы и промывные воды исследованы как щелока. Количество лигнина и углеводов в них определено с помощью электрофотоколориметра КФК-2МП путем измерения оптической плотности в кювете толщиной 5 мм соответственно при длине волны 315 нм (метод калибровочных линий) и 590 нм (после обработки пробы антроном в серной кислоте [5, 7]).

Поскольку лигнины, содержащиеся в щелоках I стадии обработки, после отделения древесной массы заметно отличались по оптической плотности от лигнинов из щелоков II стадии, для их определения в ка-

честве стандартов использованы лигнины, полученные из соответствующих щелоков. При этом учтена и порода древесины. Калибровочные графики представлены на рис. 1.

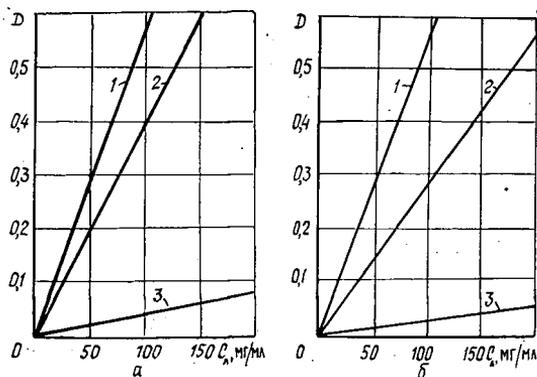


Рис. 1. Калибровочные графики для определения концентрации $C_{л}$ лигнинов в щелоках после I (а) и II (б) стадий обработки различных пород древесины ($\lambda = 315$ нм): 1 — ель; 2 — береза, осина; 3 — калибровочная кривая, учитывающая поправку на лигнин при количественном определении углеводов ($\lambda = 590$ нм)

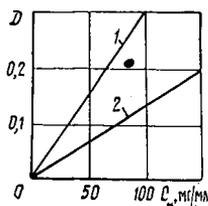


Рис. 2. Калибровочные графики для определения концентрации моносахаридов $C_{м}$ в щелоках от варки различных пород древесины (ширина кюветы 5 мм): 1 — ель; 2 — береза, осина

При построении калибровочных графиков для определения углеводных компонентов щелоков в качестве стандарта использованы смеси моносахаридов двух составов, в зависимости от породы древесины (рис. 2). При использовании березы и осины смесь содержала 79,6 % ксилозы, 4,4 % галактозы, 7,5 % глюкозы, 4,8 % маннозы, 3,7 % арабинозы; ели — 5,8 % галактозы, 11,5 % глюкозы, 54,7 % маннозы, 4,5 % арабинозы, 23,6 % ксилозы (относительно суммы моносахаридов). Эти данные взяты исходя из состава легкогидролизуемых полисахаридов для соответствующих древесных пород [5].

Из результатов анализа щелоков (табл. 1) березовых опилок следует, что за первые 15 мин азотнокислотной обработки растворилось всего 10,7 % углеводов, за 30 мин — 23 %, после 45 мин этот показатель изменился незначительно. Массовая доля лигнина в азотнокислотных щелоках колебалась в пределах 11,4 ... 14,0 %. Общее количество растворившихся лигнина и углеводов на I азотнокислотной стадии составляло 35,5 ... 39,5 %. При обработке полученной на I стадии массы водным аммиаком на II стадии дополнительно переходило в раствор 9,9 ... 6,0 % лигнина. Концентрация в щелоках углеводов, определенных по разности остаточной древесноволокнистой массы I стадии и суммы остаточной целлюлозной массы и растворенного лигнина II стадии, колебалась от 0,5 до 2,5 %, при большей продолжительности I стадии (60 ... 120 мин) доля растворившихся полисахаридов составляла 0,5 ... 0,7 %. Общее количество определяемых компонентов с учетом остаточной древесной или целлюлозной массы равнялось 91,2 ... 95,7 %.

При азотнокислотной обработке 20 г щепы в течение 1,5 ... 2,5 ч образующиеся щелока содержали (табл. 2) меньше лигнина (для березы 8,60 ... 9,06 %, ели 5,33 ... 6,47 %). В случае более крупных варок (200 г) как березовой, так и осиновой щепы азотнокислотные щелока имели в своем составе немного меньше лигнина (7,43 ... 7,53 %). Время

Таблица 1

Состав, % от абс. сухой древесины, щелоков I и II стадий получения целлюлозы при азотнокислотно-аммиачной обработке

Продолжительность обработки I стадии, мин	I стадия					II стадия			
	Остаточная древесноволокнистая масса	Растворимые в щелоке вещества			Всего	Остаточная целлюлозная масса	Растворимый лигнин	Всего	Углеводы
		углеводного характера	лигнинного характера	Итого					
15	85,7	10,7	...	10,7	95,8	73,9	8,6	82,5	3,2
30	59,8	23,0	12,5	35,5	95,3	48,3	9,0	57,3	2,5
45	...	25,3	11,4	37,7	...	48,4	9,6	58,0	...
60	58,2	25,5	11,5	37,0	95,2	47,6	9,9	57,5	0,7
90	54,1	25,5	13,2	38,7	92,8	46,4	7,0	53,4	0,7
120	51,7	25,5	14,0	39,5	91,2	45,2	6,0	51,2	0,5

Примечание. Условия варки: масса березовых опилок 10 г, концентрация HNO_3 — 70 г/л, модуль 5, температура I стадии 90...95 °С, II — 80...83 °С, продолжительность II стадии 1 ч.

Таблица 2

Результаты определения лигнина и углеводов, %, растворенных в щелоках при азотнокислотно-аммиачной обработке древесной щепы

Индекс обработки, порода древесины	I стадия			II стадия			Всего лигнина и углеводов на I, II стадиях	Выход целлюлозной массы Непровар	Общее количество определяемых веществ
	Лигнин	Углеводы	Итого	Лигнин	Углеводы	Итого			
114, береза	8,60	23,90	32,50	12,40	4,50	16,90	49,40	<u>47,65</u> 1,15	97,05
115, береза	8,50	19,10	27,60	11,40	8,96	20,36	47,96	<u>49,58</u> 0,00	97,54
116, береза	9,06	25,64	34,70	12,14	1,31	13,45	48,15	<u>48,23</u> 1,13	96,38
119, осина	5,76	11,99	17,75	8,50	5,57	14,07	31,82	<u>53,40</u> 5,47	85,22
120, осина	7,43	20,34	27,77	8,87	5,79	14,66	42,43	<u>53,82</u> 4,89	96,25
121, береза	7,30	19,27	26,57	12,42	4,97	17,39	43,96	<u>51,89</u> 10,81	95,85
122, береза	7,53	23,39	30,92	10,82	1,34	12,16	43,08	<u>47,49</u> 2,18	90,57
124, ель	5,33	13,06	18,39	15,33	2,48	17,81	36,20	<u>54,80</u> 9,20	91,00
125, ель	6,47	13,84	20,31	13,47	2,07	15,54	35,85	<u>51,50</u> 6,45	87,35

Примечания. 1. Углеводы определены в расчете на полисахариды. 2. Условия обработки на I и II стадиях для варок с индексами 114—116: масса щепы $m = 20$ г, концентрация HNO_3 $C_1 = 75$ г/л, модуль $M = 5$, продолжительность пропитки при температуре $t = 93 \dots 95$ °С в течение 120 мин, концентрация NH_4OH $C_2 = 28 \dots 35$ г/л, $M = 5$, пропитка при $t = 80 \dots 85$ °С — 60 мин. 3. Условия для варок 119—122: $m = 200$ г, $C_1 = 80 \dots 85$ г/л, $M = 5$, пропитка при $t = 20$ °С — 180 мин, при $t = 90 \dots 95$ °С — 100...120 мин, $C_2 = 33$ г/л, $M = 5$, пропитка при $t = 80 \dots 85$ °С — 60...80 мин. 4. Условия для варок 124, 125: $m = 20$ г, $C_1 = 100$ г/л, пропитка при $t = 20$ °С — 120 мин, при $t = 93 \dots 95$ °С — 120...180 мин, $C_2 = 48$ г/л, $M = 5$, пропитка при $t = 80 \dots 85$ °С — 60 мин.

обработки щепы максимальное (1,5...2,0 ч). Массовая доля углеводов в щелоках после обработки щепы несколько меньше (19,1...23,9 %), чем опилок для соответствующего типа древесины. Более низкой концентрацией растворенных углеводов (13,06...13,84 %) характеризовались щелока от обработки еловой щепы (124-1, 125-1). Общее количество растворившихся лигнина и углеводов для березы и ели составило соответственно 27,60...34,70 и 18,39...30,92 %.

В щелоке II стадии после экстракции аммиаком остаточной массы в раствор переходило 10,82...12,42 % лигнина в случае березы, 8,50...8,87 % — осины, 13,47...15,33 % — ели. Содержание углеводов в щелоках II стадии изменялось в более широких пределах (1,31...8,96 %) при обработке щепы, чем опилок. Общий выход лигнинных и углеводных компонентов с учетом полученной целлюлозной массы для древесины осины и березы в основном составлял 95,85...97,95 %, для древесины ели — 89,35...91,00 %. Это, по-видимому, объясняется неодинаковым составом исходной древесины [5, с. 58—59], т. е. различным содержанием в них продуктов нелигнинного и неуглеводного характера, а также некоторым отличием в образовании продуктов деструкции в процессе азотнокислотной обработки [1].

При охлаждении маточных растворов после I стадии обработки получены лигнины в виде оранжевого аморфного осадка. Их выход не превышал 5,0 % от растворившегося в данном щелоке. Из аммиачных щелоков при подкислении соляной кислотой осаждали лигнины, представляющие собой аморфные порошки темно-коричневого цвета. Их выход составлял 30...45 % от растворившихся в щелоках.

Из характеристики образцов, представленной в табл. 3, видно, что по содержанию метоксильных групп лигнины, выделенные из щелоков I и II стадий, близки, в то же время лигнины после I стадии обработки древесины осины и березы более окислены по сравнению с образцами ели и образцами II стадии обработки.

Исходя из более высокого начального содержания метоксильных групп в исходной древесине, следует отметить, что в процессе азотнокислотной обработки лигнин березовой древесины деметилируется в большей степени, чем еловой. Образцы, выделенные из щелоков II стадии обработки, содержали больше азота (до 6 %), по сравнению с образцами I стадии, и меньше карбоксильных групп [2], что может служить косвенным подтверждением того, что на II стадии проходят реакции образования амидов кислот.

Для уточнения полученных данных щелока II стадии после подкисления и отделения основной части лигнина концентрировали путем упаривания (примерно в 10 раз) и подвергали обработке 12 %-й соляной кислотой для определения в них пентозных углеводов. При действии

Таблица 3

Состав, %, лигнинов из азотнокислотного и аммиачного щелоков

Препарат, индекс обработки	Метоксильные группы	Углерод	Водород	Примечание
Лигнин из щелока I стадии:				
117—120-I	7,42	46,30	7,30	Осина
122-I	8,26	43,74	5,30	Береза
124—125-I	7,50	53,54	4,88	Ель
Лигнин из щелока II стадии:				
111-II	8,34	53,01	7,77	Береза
114-II	8,53	53,14	5,60	»
124-II	9,23	55,75	4,49	Ель
НДК-I (спирто-азотный)	9,47	49,82	4,93	»

кипящей 12 %-й соляной кислоты пентозные полисахариды гидролизова-
лись до пентоз с последующим превращением в фурфурол [8], для ко-
личественного определения которого использовали полярографический
метод [3].

Таблица 4

**Результаты определения фурфурола и пентозанов
после обработки 12%-й HCl
в упаренных щелоках от обработки березовой древесины**

Препарат, индекс обработки	Массовая доля, % от древесины			Пенто- заны, % от угле- водов, содер- жащихся в щелоке
	углево- дов (антро- новый метод)	фурфурола после гидролиза в расчете		
		на фур- фурол	на пенто- заны	
Частично упаренный щелок:				
109-II	10,10	2,39	3,73	36,83
110-II	7,20	2,16	3,37	46,30
111-II	4,70	1,80	2,75	44,36
Концентрат				
104-I	5,90	2,49	3,88	91,30
Концентрат				
104-II	2,65	0,66	1,03	54,00

Как видно из табл. 4, выход фурфурола составлял 1,80...2,39 %, в пересчете на пентозаны — 2,75...3,73 % от древесины или 36,83...46,30 % от углеводов, содержащихся в исходных щелоках. Углеводная часть упаренных щелоков (концентратов) I стадии обработки почти полностью состоит из пентозных углеводов, а II — на 36,8...54,0 %.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод, что после делигнификации древесины водными растворами азотной кислоты образуются щелока, в которых сохраняются как углеводные, так и лигнинные компоненты древесины. Эти щелока могут служить для получения вторичных продуктов (фурфурол, двухосновные кислоты и другие органические вещества) [6] и могут быть использованы как источник азотсодержащего органо-минерального удобрения [4].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горбунова О. Ф., Асютченко Л. В., Богомолов Б. Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн.—1992—№ 6.—С. 80—84.—(Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Горбунова О. Ф., Боголицына Г. М., Кочергина Г. Г. О делигнификации с азотной кислотой // Лесн. журн.—1991.—№ 3.—С. 89—95.—(Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Горбунова О. Ф., Богомолов Б. Д., Крылова Л. И. Определение фурфурола // Лесн. журн.—1983.—№ 3.—С. 92—98.—(Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Использование щелоков азотно-кислотной варки целлюлозы в качестве азотсодержащего удобрения / В. С. Громов, А. П. Земите, В. А. Османис, Ю. С. Хрол // Химия и биология — сельское хозяйство: Тез. докл. II Респ. совещания.—Рига, 1976.—С. 101—102. [5]. Количественный химический анализ растительного сырья / В. И. Шарков, И. И. Куйбина, Ю. П. Соловьева, Т. А. Павлова.—М.: Лесн. пром-сть, 1976.—72 с. [6]. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканена и К. Х. Людвиг; Пер. с англ.—М.: Лесн. пром-сть, 1975.—629 с. [7]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Количественное определение углеводов в лигноуглеводных комплексах антроновым методом // Химия древесины.—1977.—№ 2.—С. 45—47. [8]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, Б. П. Щеголев, Т. Л. Аким и др.—М.: Лесн. пром-сть, 1965.—411 с.