

Рис. 2. Зависимости и некоторые частные примеры определения направления магистральной.

a — зависимость комплексного коэффициента A от срока действия магистральной в данной полосе лесного массива; $1 - Q_r = 450$ тыс. m^3 ; $2 - Q_r = 300$ тыс. m^3 ; $3 - Q_r = 150$ тыс. m^3 ; *b* — зависимость предельного значения координаты $x_{пр}$ точки B от ширины полосы; $1 - A = 1,75 \times 10^{-5}$; $2 - A = 3,5 \cdot 10^{-5}$; $3 - A = 7,0 \cdot 10^{-5}$; *в* — пример назначения направления магистральной при ширине полос *в тах*, определяемой по формуле (10); *г* — возможный вариант направления магистральной $OAB'C$ с ответвлением AD для лесных массивов со сложной конфигурацией границ и весьма неравномерным размещением запасов леса.

На рис. 2, *a* представлена зависимость $A = f(n)$ для лесовозной дороги с гравийной дорожной одеждой при $C_m = 30\,000$ р.; $k_m = 0,05$ р./($m^3 \cdot km$); $k_b = 0,09$ р./($m^3 \cdot km$); а на рис. 2, *б* — зависимость $x_{пр} = f(b)$ для трех пространственных значений A .

С учетом того, что при размещении веток в лесном массиве эксплуатационная площадь последнего разделяется на отдельные зоны тяготения к веткам, ширину каждой полосы целесообразно принимать равной оптимальному расстоянию между ветками у мест их примыкания к магистральной. Таким образом,

$$b = \sqrt{\frac{C_b - C_{ус}}{30\gamma b_{ус}}}, \quad (9)$$

где C_b — стоимость постройки и содержания (за срок службы) 1 км головного участка ветки, р./км;

$C_{ус}$ — стоимость постройки и содержания 1 км уса, р./км;

$b_{ус}$ — стоимость пробега леса по усу, р./($m^3 \cdot km$).

Из формулы (7) и рис. 2, *б* видно, что координата $x_{пр} = 0$ при

величинами теплообразования примерно одного порядка (табл. 2). Отсутствие гистохимической реакции, указывающее на прекращение жизнедеятельности клеток, характеризуется величиной теплообразования, не превышающей в среднем 0,08 Вт/кг.

Сравнительное исследование теплообразующей способности древесины и активности окислительных ферментов позволяет считать, что древесина, окрашивающаяся под действием определенных реактивов, способна к саморазогреванию. Чем интенсивнее окрашивание, тем интенсивнее будет развиваться очаг саморазогревания при кучевом складировании щепы. Процедура обработки поперечного среза древесины каким-либо реактивом, например гваяколовой настойкой, у определенного количества щепок из каждой доставляемой на склад партии щепы достаточно проста в исполнении, не займет много времени и позволит целесообразно подойти к складированию щепы: направить ее в варку, если это обосновано анализом; хранить определенное время без опасности саморазогревания; зная, что разогревание неизбежно, учесть потери экстрактивных веществ или принять меры для его предотвращения.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Брюханов В. А., Малышева О. Н., Соловьев В. А. Хранение щепы на бирже Красноярского комбината.— Бум. пром-сть, 1975, № 9, с. 11—12. [2]. Молотков Л. К. Природа разогревания технологической щепы.— В кн.: Материалы науч.-техн. конф. ЛТА, Л., 1971, с. 47—49. [3]. Семухатова О. А., Чулановская М. В. Манометрические методы изучения дыхания и фотосинтеза растений.— М.—Л.: Наука 1965.— 168 с. [4]. Соловьев В. А. Дыхательный газообмен древесины.— Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1983.— 300 с. [5]. Bergman O. Thermal degradation and spontaneous ignition in outdoor chip storage.— Sven. paperst. och Sven. papersforadlingstidskr., 1974, 77, 18, 681—684. [6]. Jacquiot M. C., Trenard Y. Méthodes chimiques de détection du bois parfait et de l'aubier chez quelques essences, résineuses ou feuillues.— Bull. Soc. bot. France, 1966, 113, N 5—6, p. 278—282. [7]. Springer E. L., Hajny G. J. Spontaneous heating in piled wood chips. I. Initial mechanism.— Tappi, 1970, 53, 1, p. 85—86. [8]. Springer E. L., Hajny G. J., Feist W. C. Spontaneous heating in piled wood chips. 2. Effect of temperature.— Tappi, 1971, 54, 4, p. 589—591.

Поступила 15 октября 1985 г.

УДК 630*813.14

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА МОНОСУЛЬФИТНОГО ЩЕЛОКА МЕТОДАМИ ГЕЛЬ-ФИЛЬТРАЦИИ И ЭЛЕКТРОФОРЕЗА

Е. В. НОВОЖИЛОВ, И. Г. ТУШИНА, Б. Д. БОГОМОЛОВ

Архангельский лесотехнический институт

При моносультитной варке растворяется до 20—25 % вещества исходной древесины. В отработанном щелоке в конце варки содержатся лигносульфонаты, гемицеллюлозы и продукты их разрушения. В отличие от сульфитного и сульфатного щелоков состав органической части этого щелока изучен недостаточно.

Ряд авторов [3, 4, 8, 9, 10, 12] исследовали состав и свойства гемицеллюлоз, выделенных из моносультитного щелока различными способами. Меньше внимания было уделено лигносульфонатам моносультитного щелока. Высокомолекулярные соединения, к которым относятся углеводы и лигнин, имеют макромолекулы различной длины. В настоящее время можно считать установленным, что при варке лиственной древесины растворенные в моносультитном щелоке гемицеллюлозы на 80—90 % состоят из глюкуроноксилана, имеют среднюю степень полимеризации около 100 и среднюю молекулярную массу около 13 000 [3, 4].

Лигносulfонаты моносulfитного щелока обладают более низкой молекулярной массой — около 800 [7].

Цель настоящей работы — изучить углеводы и лигнин моносulfитного щелока методами гель-фильтрации и электрофореза.

При гель-фильтрации в качестве геля использовали сефадекс G-75, а в качестве растворителя и элюента — раствор кадоксен — вода в соотношении 1:3 и 0,25 %-ный раствор NaOH. Фракционирование проводили в аналитических колонках диаметром 18 мм и высотой слоя набухшего геля 420—450 мм. Для определения внешнего объема геля V_0 использовали декстран синий, внутренний объем геля V_i определяли по 1 %-ному раствору ксилозы. Отбор фракций производили при помощи автоматического коллектора. Скорость элюирования составляла 20—30 мл/ч. Во фракциях определяли содержание углеводов антроновым методом [5] и концентрацию лигнина на спектрофотометре СФ-16 при 280 нм. При определении углеводов в щелоках вводили поправку на лигнин. На гель-фильтрацию брали разбавленный моносulfитный щелок с содержанием сухих веществ 0,8—1,0 % и 0,5—1,0 %-ные растворы геммицеллюлоз. На кривых гель-фильтрации объем элюирования пересчитывали на коэффициент K_d , который определяли по формуле:

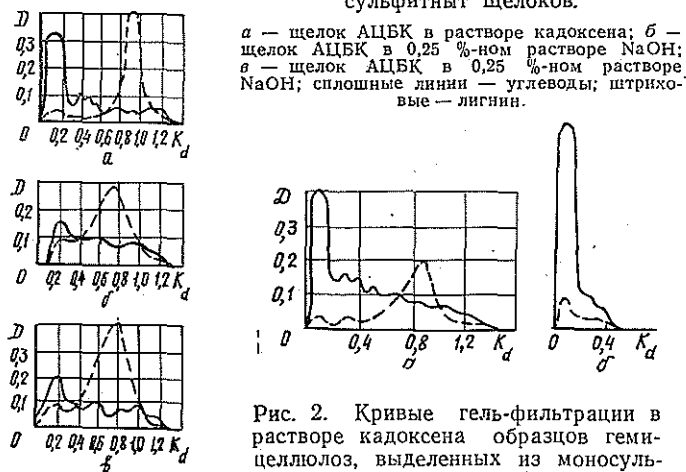
$$K_d = \frac{V_e - V_0}{V_i},$$

где V_e — объем элюирования, мл;
 V_0 — внешний объем геля, мл;
 V_i — внутренний объем геля, мл.

Электрофорез моносulfитного щелока проводили на приборе ЭФПБ-1 по методике [6]. В полученных фракциях определяли углеводы и лигнин, как описано выше.

Кривые гель-фильтрации моносulfитных щелоков Архангельского и Котласского ЦБК имеют общие характерные особенности (рис. 1).

Рис. 1. Кривые гель-фильтрации моносulfитных щелоков.



а — щелок АЦБК в растворе кадоксена; б — щелок АЦБК в 0,25 %-ном растворе NaOH; в — щелок АЦБК в 0,25 %-ном растворе NaOH; сплошные линии — углеводы; штриховые — лигнин.

Рис. 2. Кривые гель-фильтрации в растворе кадоксена образцов геммицеллюлоз, выделенных из моносulfитного щелока АЦБК.

а — по методу А; б — по методу Б; сплошные линии — углеводы; штриховые — лигнин.

Углеводы в щелоке определяются во всем объеме элюирования, что свидетельствует об их значительной полидисперсности. На кривой углеводов имеется пик в высокомолекулярной области при $0-0,2 K_d$. Далее эта кривая идет более полого и почти параллельно горизонтальной оси без явно выраженных максимумов и минимумов. Лигнин моносulfитного щелока на кривой гель-фильтрации имеет два пика: первый небольшой в области высоких молекулярных масс, второй основной, находящийся в низкомолекулярной области, при $0,7-0,9 K_d$. Упоминание о подобном бимодальном распределении выделенных из моносulfитного щелока препаратов лигносulfоновых кислот уже встречалось в литературе [2, 13]. Следовательно, по данным гель-фильтрации, основ-

ная часть углеводов моносульфитного щелока имеет высокую молекулярную массу, в то время как лигносульфонаты практически полностью относительно низкомолекулярны. Эти результаты хорошо согласуются с известными данными [2—4, 13].

Кривые гель-фильтрации в растворе кадоксена двух образцов гемицеллюлоз, выделенных из щелока различными методами, приведены на рис. 2. Методы выделения подробно описаны нами ранее [4]. Гемицеллюлозы, выделенные по методу А с предварительным отделением части лигносульфонатов в виде солей бария (рис. 2, а), имеют такую же кривую углеводов, как и моносульфитный щелок, в то время как гемицеллюлозы, полученные по методу Б (рис. 2, б) путем осаждения спиртом, полностью элюируются в области $0-0,4 K_d$. Интересно, что в этой области на кривой углеводов моносульфитного щелока имеется максимум, который можно отнести, таким образом, к высокомолекулярным гемицеллюлозам, осаждаемым этанолом.

В моносульфитном щелоке обнаружены углеводсульфоновые кислоты, содержание которых примерно соответствует количеству лигносульфоновых кислот [11]. По-видимому, сульфогруппы присутствуют не только в низко-, но и в высокомолекулярных полисахаридах моносульфитного щелока. Как установлено рядом авторов [1], углеводсульфоновые кислоты, растворенные в процессе бисульфитной варки древесины ели, имели молекулярную массу от 500 до 10 000. Различие в количестве гемицеллюлоз, осаждаемых по методам А и Б, полностью объясняют те углеводы, которые выходят из колонки после $0,3 K_d$. Скорее всего, это низкомолекулярные углеводсульфоновые кислоты. Гель-хроматограмма лигнина образца гемицеллюлоз, выделенного по методу А, аналогична кривой лигнина моносульфитного щелока, однако максимум в низкомолекулярной области стал меньше из-за отделения части лигносульфонатов в виде солей бария.

На гель-хроматограммах моносульфитного щелока и выделенных из него гемицеллюлоз наблюдается соответствие пика лигнина в высокомолекулярной области пику углеводов. Это может свидетельствовать о наличии в моносульфитном щелоке лигноуглеводных комплексов (ЛУК), основной компонент которых — ксилан. Однако данных только гель-фильтрации еще недостаточно для того, чтобы установить существование такого рода соединений, так как возможно совместное элюирование углеводов и высокомолекулярной части лигносульфонатов. Для доказательства присутствия в моносульфитном щелоке ЛУК использовали метод электрофореза. Как видно из рис. 3, пики углеводов и лигнина находятся в разных фракциях. Это говорит о том, что основная часть лигносульфонатов не связана с углеводами. В то же время наблюдается совпадение пика углеводов с небольшим пиком лигнина. Таким образом, данные электрофореза, как и результаты гель-фильтрации, подтверждают наличие в моносульфитном щелоке ЛУК.

Следует отметить, что лигносульфонаты, выделенные из моносульфитного щелока в виде солей бария, также связаны с небольшим количеством углеводов. Различные фракции лигносульфонатов содержали $0,12-0,73\%$ сахаров [13]. Так как в методе А осаждение лигносульфонатов проводится аналогично, несомненно, что такие соединения также должны присутствовать в осадке лигнина при центрифугировании.

Обобщая данные, полученные нами и опубликованные в литературе, можно заключить, что в моносульфитном щелоке присутствуют ЛУК

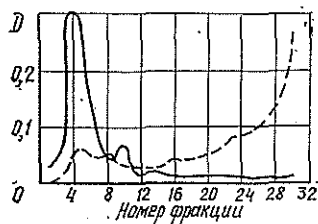


Рис. 3. Кривые электрофореза моносульфитного щелока АЦБК.

Сплошные линии — углеводы; штриховые — лигнин.

двух видов: в одном из них основной компонент — ксилан, связанный с лигнином ковалентными связями, в другом главным полимером служит лигнин, к которому химически присоединены остатки углеводов.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Боярская Р. К., Писаревская Е. А., Непенин Ю. Н. Влияние продолжительности бисульфитной варки на процесс сульфонирования углеводов.— Химия древесины, 1977, № 2, с. 52—58. [2]. Лапицкая С. А., Алексеев А. Д., Резников В. М. Молекулярно-весовое распределение лигносульфоновых кислот при сульфитной варке лигнина.— Химия древесины, 1975, № 5, с. 75—80. [3]. Новожилов Е. В., Богомолов Б. Д., Хабаров Ю. Г. О деградации гемицеллюлоз, перешедших в щелок при моносльфитной варке полуцеллюлозы.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1979, № 2, с. 88—91. [4]. Новожилов Е. В., Миловилова Л. А., Прокшин Г. Ф. Изучение состава и свойств гемицеллюлоз, выделенных из моносльфитного щелока различными методами.— Изв. высш. учеб. заведений. Лесн. журн., 1981, № 5, с. 100—103. [5]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Количественное определение углеводов в лигноуглеводных комплексах антроновым методом.— Химия древесины, 1977, № 2, с. 45—47. [6]. Пивоварова В. А., Богомолов Б. Д. Исследование лигноуглеводных комплексов древесины сосны методом электрофореза.— Химия древесины, 1977, № 2, с. 48—51. [7]. Benko J. The measurement of molecular weight of lignosulfonic acids and related materials by diffusion. IV.— Tappi, 1964, vol. 47, N 8, p. 508—514. [8]. Lea D. An orienting study of the effect of the neutral sulphite semichemical cook on the hemicelluloses of aspenwood.— Tappi, 1954, vol. 37, N 9, p. 393—399. [9]. Nelson P. An examination of hemicellulose precipitated from eucalypt neutral sulphite liquor.— Appita, 1969, vol. 22, N 4, p. 97—102. [10]. Quick R. A study of the hemicellulose removed during a neutral sulphite semichemical cook of aspenwood.— Tappi, 1956, vol. 39, N 6, p. 357—366. [11]. Schmidt U. Kohlenhydrat-sulfonsäuren aus neutral-sulfitablauge.— Holzforchung, 1961, Bd. 15, N. 3, S. 79—90. [12]. Shimizu K., Samuelson O. An examination of hemicellulose precipitated from spruce neutral sulphite liquor.— Svensk papperstidn., 1973, a. 76, N 4, p. 156—161. [13]. Teubner H., Krause Th., Schüre I. Isolierung und Bestimmung von Ligninsulfonaten und Kohlenhydraten aus des Na—NSSC—Aufschlusses von Potbuchenholz.— Cellul. Chem. and Technol., 1974, vol. 8, N 6, p. 615—626.

Поступила 24 июня 1985 г.

УДК 630*813.13

ЖИДКОФАЗНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ДИПСЕВДОКУМИЛМЕТАНА

О. К. СОКОЛОВА, Т. А. СОКОЛОВА, И. А. МАРТЫНОВА,
Н. М. РИШЕС

Ленинградская лесотехническая академия

Ранее [4] была показана возможность синтеза бензилбензойных кислот (ББК) — заменителей канифоли для проклейки бумаги и для других целей путем окисления дипсевдокумилметана (ДПКМ) 33—36 %-ной азотной кислотой.

Углеводород	Загрузка смеси*, моль/л			Соотношение		Расход O ₂ , моль
	Карбоновая кислота	CoAc ₂ × 10 ⁻²	NaBr × 10 ⁻²	CoAc ₂ : углеводород	CoAc ₂ : NaBr	
0,15	Ледяная уксусная, 16,6	7,5	3,75	0,500	2,0	1,76
0,15	Пропионовая, 12,8	3,2	1,0	0,200	3,2	2,64
0,50	» 12,3	2,8	0,8	0,056	3,5	2,64
0,50	Ледяная уксусная, 16,8	2,8	0,8	0,056	3,5	2,20
0,50	» » 16,8	2,8	0,8	0,056	3,5	1,76
0,50	» » 16,3	2,8	0,8	0,056	3,5	1,32
0,50	» » 16,8	2,8	0,8	0,056	3,5	0,88

Примечание. Общий объем реакционной смеси в первых двух опытах 105 мл,