

УДК 630*86:631.571:66.061.3

Е.В. Школьников, Г.Ф. Ананьева

Школьников Евгений Васильевич родился в 1939 г., окончил в 1962 г. Ленинградский государственный университет, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой неорганической и аналитической химии С.-Петербургской лесотехнической академии. Имеет более 180 научных трудов в области коррозии оборудования и аналитического контроля химической переработки древесного сырья.



КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КОРЫ ЕЛИ И СОСНЫ ПРИ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ОБРАБОТКЕ

Исследована кинетика экстрагирования сухой коры ели и сосны в водном растворе сульфита натрия при различной температуре; определены константы скорости и энергии активации ступенчатых процессов собственно экстракции и гидролиза с накоплением редуцирующих веществ, танинов и органических кислот.

кора хвойных, водная экстракция, кинетика.

Для разработки перспективных химических способов использования древесной коры целесообразны исследования кинетики накопления и состава продуктов экстрагирования-гидролиза фракционированной коры водой и водными растворами. Ранее [4] сообщались результаты исследований по выделению водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водной и сернокислотной обработках. В работе [1] изучена динамика водного экстрагирования коры сосны и осины.

Методическая часть

Исследован процесс экстрагирования-гидролиза коры при щелочной водно-солевой обработке в течение 0,5 ... 24,0 ч и температурах 40, 80 и 100 °С. Образцы коры получены при сухой осенней окорке центральной части ствола ели *Picea excelsa* (140 лет) и сосны обыкновенной *Pinus sylvestris* L. (88 лет), заготовленных в Лисинском лесхозе Ленинградской области. Методики подготовки коры и кинетического исследования экстрагирования-гидролиза измельченной коры (луб и корка) опубликованы ранее [4]. Обработка коры проведена в автоклавах при гидромодуле 7 свежим водным раствором сульфита натрия (4,2 г Na_2SO_3 /л, $\text{pH}_{\text{исх}}$ 9,4), стабилизированным антиокислительной добавкой гидрохинона (0,001 %). Кроме того, использовали водные растворы $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (0,01 М, $\text{pH}_{\text{исх}}$ 9,2) и Na_2HPO_4 (0,1 М, $\text{pH}_{\text{исх}}$ 9,9).

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные поэтапной водно-щелочной обработки еловой и сосновой коры представлены на рис. 1 и в табл. 1. Для сравнения на рис. 1 приведены также изотермы (кривые 1–4) обработки коры дистиллированной водой. Характер изотерм выхода сухих водоэкстрактивных веществ (ВЭВ) и результаты химического анализа* уточнялись путем постановки повторных и дополнительных опытов.

Как следует из рис. 1, накопление ВЭВ (G – сухой остаток, % от массы абс. сухой коры) при щелочной водно-солевой обработке происходит интенсивнее, чем при водной обработке еловой (кривые 4 и 4') и, особенно, сосновой (кривые 2, 3 и 2', 3') коры. При водно-сульфитной обработке

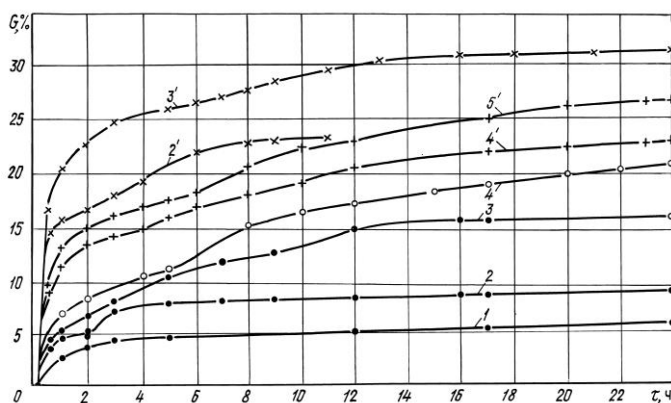


Рис. 1. Изотермы выхода ВЭВ при водной (1 – 4) и водно-сульфитной (2' – 5') обработках коры (гидромодуль 7) сосны (1 – 3, 2', 3') и ели (4, 4', 5'): 1 – температура $t = 40$ °С; 2, 2', 4, 4' – 80; 3, 3', 5' – 100 °С; 1 – 4 – длина частиц фракции $l = 3 \dots 7$ мм; 2' – 5' – $3 \dots 5$ мм еловой коры (фракция с длиной частиц $l = 3 \dots 5$ мм) выход ВЭВ за первые 4 ч при температуре $t = 40, 80$ и 100 °С составляет примерно 10,0; 15,0 и 17,0 % от массы абс. сухой коры, за 12 ч – соответственно 12,5; 21,0 и 23,0 %, за 24 ч – соответственно 13,5; 23,0 и 26,0 %. Из крупнодисперсной фракции коры ($l = 5 \dots 10$ мм) выделение ВЭВ происходит медленнее, чем из мелкодисперсной ($l = 0,25 \dots 0,50$ мм) и средней ($l = 3 \dots 5$ мм) фракций. Наиболее существенное влияние степени измельчения коры наблюдается на первых этапах (пропитка) обработки коры (табл. 1).

* Данные Г.Н. Мальцевой.

Таблица 1

**Характеристика экстрактов-гидролизатов еловой и сосновой коры,
полученных при обработке щелочными водно-солевыми растворами**

| Экстрагент | Условия обработки | | Длина частиц коры, мм | рН | G | РВ | Т | ОК |
|---|-------------------|----------------------|-----------------------|------|------|-----|-----|-----|
| | Температура, °С | Продолжительность, ч | | | | | | |
| % от массы абс. сухой коры | | | | | | | | |
| Кора ели | | | | | | | | |
| 0,033 М Na ₂ SO ₃ (рН _{исх} 9,4) | 40 | 24 | 5...10 | 7,2 | 10,6 | 4,9 | 2,2 | – |
| | | | 3...5 | 6,8 | 13,3 | 5,8 | 2,4 | – |
| | 80 | 24 | 5...10 | 5,2 | 21,5 | 7,4 | 4,1 | – |
| | | | 3...5 | 4,8 | 23,0 | 6,7 | 5,2 | – |
| | 100 | 2 | 5...10 | 7,0 | 11,3 | 2,1 | 1,7 | – |
| | | | 0,25...0,50 | 6,9 | 15,0 | 8,4 | 3,6 | – |
| | 8 | 0,25...0,50 | 6,8 | 20,5 | 9,1 | 4,9 | – | |
| | 12 | 0,25...0,50 | 6,7 | 24,9 | 8,4 | 6,9 | – | |
| 0,01 М Na ₂ B ₄ O ₇ (рН _{исх} 9,2) | 100 | 24 | 1...3 | 5,2 | 23,0 | 3,5 | 7,3 | – |
| 0,1 М Na ₂ HPO ₄ (рН _{исх} 9,9) | 100 | 24 | 1...3 | 6,7 | 27,5 | 3,9 | 7,6 | – |
| Кора сосны | | | | | | | | |
| 0,033 М Na ₂ SO ₃ (рН _{исх} 9,4) | 40 | 0,5 | 3...5 | 7,1 | 5,1 | 1,9 | 1,8 | – |
| | | | | 7,1 | 8,1 | 2,1 | 2,6 | 1,3 |
| | | | | 6,4 | 12,3 | 4,6 | 2,9 | – |
| | | | | 6,6 | 14,3 | 4,9 | 2,9 | – |
| | 80 | 0,5 | 3...5 | 6,7 | 14,7 | 3,7 | 2,3 | 1,6 |
| | | | | 6,3 | 16,4 | 4,4 | 2,7 | 1,9 |
| | | | | 6,1 | 23,0 | 4,9 | 2,8 | 1,8 |
| | | | | 6,0 | 23,1 | 6,3 | 3,1 | 1,7 |
| | 100 | 0,5 | 3...5 | 6,7 | 16,5 | 4,6 | 1,9 | 1,7 |
| | | | | 6,5 | 22,5 | 6,7 | 2,8 | 1,8 |
| | | | | 6,1 | 27,7 | 8,1 | 3,9 | 1,9 |
| | | | | 6,0 | 30,7 | 8,8 | 7,0 | 1,9 |
| 0,01 М Na ₂ B ₄ O ₇ (рН _{исх} 9,2) | 100 | 8 | 3...5 | 5,2 | 17,9 | 3,0 | 2,4 | 1,5 |
| 0,1 М Na ₂ HPO ₄ (рН _{исх} 9,9) | 100 | 8 | 3...5 | 6,7 | 14,8 | 4,0 | 3,1 | 3,8 |

В водно-сульфитных экстрактах еловой коры (продолжительность $\tau = 24$ ч, $t = 40 \dots 100$ °С) отмечали постепенное накопление редуцирующих веществ (РВ: 7 ... 13 г/л, или 5 ... 9 % от массы абс. сухой коры), таннидов (Т: 3 ... 10 г/л, или 2 ... 7 %) и органических кислот (ОК), понижающих рН до 7,2 ... 4,8. Содержание таннидов в водно-солевых экстрактах еловой коры (табл. 1) значительно выше, чем в водных и сернокислотных [4].

При экстракции сосновой коры слабощелочным раствором сульфита натрия в отличие от водной обработки выход ВЭВ больше, чем из еловой

коры (рис. 1, табл. 1) и за первые 4 ч в диапазоне исследуемых температур 40 ... 100 °С составляет примерно 10, 19 и 25 %, за 12 ч – соответственно 12,5, 23 и 30 %. В водно-сульфитных экстрактах сосновой коры ($t = 40 \dots 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24 \text{ ч}$) отмечено (табл. 1) накопление РВ (7 ... 12 г/л, или 5 ... 9 %), таннидов (2,9 ... 7,0 % от массы абс. сухой коры) и органических кислот (1,6 ... 1,9 %), понижающих рН до 6,3 ... 6,0. При этом за первые 8 ч выделено 60 ... 90 % РВ и таннидов. Накопление органических кислот происходит в основном за первые 0,5 ч обработки при 40 ... 100 °С. Содержание таннидов в водно-сульфитных экстрактах сосновой коры значительно выше, чем в водных, сернокислотных [4], водно-фосфатных и боратных экстрактах (табл. 1). По-видимому, это связано с химическими процессами сульфитирования, повышающими растворимость конденсированных таннидов и флобафенов в водных слабощелочных средах [2]. Щелочная обработка модифицирует структуру высокомолекулярных таннидов, придавая им свойства слабых фенолоксилов с ОН-группами [5].

Кинетический анализ изотермического экстрагирования-гидролиза коры проводили методом сечения кинетических кривых [4] и с использованием исследования сопряженных необратимых реакций первого порядка при гидролизе полисахаридов [3]. На изотермах $G - \tau$ водной и водно-сульфитной обработок коры при 80 и 100 °С отмечены заметно перекрывающиеся две ступени, или стадии (рис. 1). Методом сечения изотерм $G - \tau$ при $G = \text{const}$ из графических зависимостей $\ln \tau_G - T^{-1}$ определена эффективная энергия активации E_a преимущественно экстрагирования ($G < 10 \%$ от массы абс. сухой коры) и гидролиза ($G = 10 \dots 20 \%$) коры. Из табл. 2 видно, что E_a и температурный коэффициент Вант-Гоффа γ возрастают при переходе $G = 10 \rightarrow 20 \%$.

Полулогарифмические анаморфозы $\ln P - \tau$ (где P – степень незавершенности общего процесса экстрагирования-гидролиза коры [3, 4]) как при водной, так и при сернокислотной обработке еловой и сосновой коры [4] имеют по крайней мере два практически прямолинейных участка. Начальный короткий участок ($\tau \leq 7 \text{ ч}$ при 40 °С, $\tau \leq 1 \text{ ч}$ при 100 °С) соответствует более быстрой стадии I преимущественно экстрагирования. Как видно из данных химического анализа (см. табл. 1), на этой стадии извлекается основная часть таннидов и частично РВ, в том числе свободные сахара [2, 4]. Стадия I преобладает при низких температурах водной обработки ($t \leq 70 \text{ }^\circ\text{C}$). Обработка при $t \geq 80 \text{ }^\circ\text{C}$ резко увеличивает выход ВЭВ и

Таблица 2

**Эффективная энергия активации и температурный коэффициент
экстрагирования-гидролиза еловой и сосновой коры при обработке водой
и 0,033 М раствором сульфита натрия**

| Сухой остаток, % от массы абс. сухой коры | Температура, °С | Эффективная энергия активации, кДж/моль | | Температурный коэффициент | |
|---|--------------------|--|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| | | H ₂ O | Na ₂ SO ₃ | H ₂ O | Na ₂ SO ₃ |
| Кора ели | | | | | |
| 5,0 | 40...120 | 27 | – | 1,30 | – |
| 7,5 | 40...80 | 31 | 38 | 1,34 | 1,50 |
| | 80...100 | 30 | 18 | 1,33 | 1,17 |
| 10,0 | 40...100 | 32 | 35 | 1,34 | 1,40 |
| 17,5 | 80...100 | 52 | 36 | 1,62 | 1,41 |
| 20,0 | 80...100 | – | 40 | – | 1,43 |
| Кора сосны | | | | | |
| 5,0 | 40...100 | 41 | 24 | 1,47 | 1,27 |
| 7,5 | 40...100 | – | 29 | – | 1,34 |
| 10,0 | 40...80 | – | 58 | – | 1,89 |
| 15,0 | 40...80 | – | 77 | – | 2,31 |
| | 100...120 | 36 | – | 1,33 | – |
| 20,0 | 80...100 | – | 84 | – | 2,16 |

изменяет характер изотерм (рис. 1). Известно [1], что при $t = 100$ °С происходит гидролиз лигноуглеводного комплекса сосновой коры с увеличением содержания пентоз за счет уменьшения массовой доли гексоз в моносахаридах.

На стадии II экстрагирования-гидролиза ($t = 40 \dots 80$ °С) или преимущественно гидролиза ($t > 80$ °С) происходит накопление РВ, таннидов и органических кислот с понижением рН (табл. 1). При водно-сульфитной обработке коры протекают сопряженные процессы собственно экстрагирования, щелочного ($\text{pH} > 7$) и кислотного ($\text{pH} < 7$) гидролиза образующимися органическими кислотами.

По прямолинейным участкам изотерм $\ln P - \tau$ определены константы скорости превращения первого порядка k , а из зависимостей $\ln k - T^{-1}$ (рис. 2) – экспериментальные энергии активации на быстрой стадии I преимущественно физических процессов экстрагирования ($E'_a = 8 \dots 14$ кДж/моль) и на медленной стадии II экстрагирования-гидролиза ($t \leq 80$ °С) или преимущественно гидролиза ($t > 80$ °С) с более энергоемкими диффузионно-химическими процессами (для сосновой и еловой коры соот-

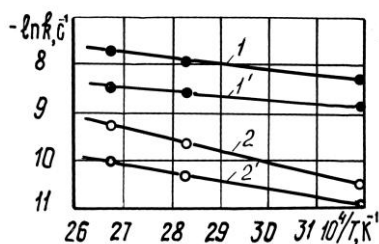


Рис. 2. Температурные зависимости констант скорости выделения ВЭВ на стадиях I (1, 1') и II (2, 2') при водной (1, 1') и водно-сульфитной (2, 2') обработках сосновой коры

ветственно $E''_a \geq 20$ кДж/моль и $E''_a = 40 \dots 60$ кДж/моль). При 40 °С стадия экстрагирования вносит основной вклад (70 ... 80 % от G) в накопление ВЭВ при обработке еловой и сосновой коры водой и водными растворами.

Выводы

1. При обработке коры ели и сосны раствором сульфита натрия на стадии I ($t \leq 70$ °С) преобладают диффузионно контролируемые физические процессы экстрагирования таннидов, свободных сахаров и других ВЭВ, на стадии II ($t > 80$ °С) – более энергоемкие структурно-химические превращения (в основном реакции гидролиза) с заметным накоплением РВ и органических кислот.

2. При обработке коры растворами солей, имеющими щелочную реакцию среды, процессы экстрагирования и, особенно, гидролиза протекают интенсивнее и обеспечивают более высокий выход ВЭВ, чем при водной и сернокислотной обработках.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Динамика образования водоэкстрактивных веществ коры осины и сосны / В.М. Бодрова, З.А. Сергеева, Г.В. Каспарова, И.Г. Бейм // Химическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр. – Л.: ЛТА, 1987. – С. 35–40.
2. Химия древесины / Под ред. Б.Л. Браунинга. – М.: Лесн. пром-сть, 1967. – 416 с.
3. Холькин Ю.И., Школьников Е.В., Елкин В.А. Кинетический анализ реакции гидролиза гемицеллюлоз // Химия древесины. – 1989. – № 2. – С. 21–24.
4. Школьников Е.В., Ананьева Г.Ф., Мальцева Г.Н. Кинетика выделения водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водной и сернокислотной обработке // Лесн. журн. – 1996. – № 1–2. – С. 186–194. – (Изв. высш. учеб. заведений).
5. Jars P.E. Chemistry of bark, wood and cellulosic chemistry. – New York and Basel, 1991. – P. 257–330.

С.-Петербургская лесотехническая академия

Поступила 6.09.99

E.V. Shkol'nikov, G.F. Ananjeva

Kinetics of Water-soluble Agents Extraction from Spruce and Pine Bark under Water-alkaline Treatment

The kinetics of dry spruce and pine bark extraction in the water solution of sodium sulfite has been studied at different temperatures. The rate and activation energy constants have been determined for the graded processes of the extraction itself and hydrolysis accompanied by accumulating the reducing agents, tannins and organic acids.