

ноуглеводного состава щелоков при азотнокислотно-амиачных обработках древесины / О.Ф. Горбунова, В.А. Пивоварова, В.П. Чертовская, С.А. Вербицкая // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 137-142. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Исследование образования вторичных продуктов при концентрировании азотнокислотных щелоков // Лесн. журн. - 1993. - № 2-3. - С. 142-147. - (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. Лигнины (структура, свойства, реакции) / Под ред. В.В. Сарканена, К.Х. Людвиг; Пер. с англ. - М.: Лесн. пром-сть, 1975. - 629 с. [8]. Мелкис А.А., Закис Г.Ф., Мекша Н.В. Исследование лигнина, получаемого при азотнокислотном способе делигнификации березовой древесины // Химия древесины. - 1983. - № 2. - С. 72-74. [9]. Непенин Ю.Н. Технология целлюлозы. - М.: Гослесбумиздат, 1963. - 935 с. [10]. Образование цианистого водорода при взаимодействии лигнина с азотной кислотой и его каталитическое разложение / В.Д. Немироваский, Н.В. Соколова, А.В. Раскин и др. // Химия древесины. - 1986. - № 2. - С. 71-73. [11]. Химия древесины и целлюлозы / А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др. - М.: Лесн. пром-сть, 1965. - 411 с. [12]. Хрол Ю.С. Делигнификация древесины азотной кислотой и свойства целлюлозы: Дис ... докт. хим. наук. - Рига, 1991. - 48 с. [13]. Butkowski J., Stopenski R. Delignification of sulphite pulp with nitrogen dioxide // Cellulose Chemistry and Technology. - 1990. - Vol. 24. - P. 775 - 782. [14]. Ngamveng J.N., Ndikontar M. Pulping cassava stalks by the nitric acid process // Cellulose Chemistry and Technology. - 1990. - Vol. 24. - P. 523 - 530.

Поступила 24 января 1996 г.

УДК 630*86:631.571:66.061.3

Е.В. ШКОЛЬНИКОВ, Г.Ф. АНАНЬЕВА, Г.Н. МАЛЬЦЕВА

С. - Петербургская лесотехническая академия



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 170 научных трудов в области коррозии оборудования и аналитического контроля химической переработки древесного сырья.



Мальцева Галина Николаевна родилась в 1951 г., окончила в 1973 г. Ленинградский технологический институт целлюлозно-бумажной промышленности, инженер кафедры неорганической и аналитической химии. Имеет более 10 научных публикаций.

КИНЕТИКА ВЫДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КОРЫ ЕЛИ И СОСНЫ ПРИ ВОДНОЙ И СЕРНОКИСЛОТНОЙ ОБРАБОТКАХ

Исследованы зависимости выхода водорастворимых веществ из сухой фракционированной еловой и сосновой коры от продолжительности обработки водой и 0,1 %-й серной кислотой в автоклавах (гидро модуль 7) при температуре 40, 80, 100 и 120 °С. Определены кинетические параметры процессов экстрагирования и кислотного гидролиза коры, а также их роль в накоплении танинов, редуцирующих веществ и органических кислот.

The relationships between the yield of water-soluble substances from the dry fractionated pine-and-spruce bark and the duration of aqueous-and 0,1 % sulfuric acid treatment in digesters (hydromodulus 7) at the temperature of 40, 80, 100 and 120 °C have been studied. The kinetic parameters of the extraction and acid hydrolysis of the bark as well as their role in accumulating tannins, reducing agents and organic acids have been defined.

Существующие в настоящее время способы утилизации древесной коры [1, 2], не являясь достаточно рентабельными и экологически безопасными, не находят широкого применения. В основном ее сжигают для получения тепловой энергии или вывозят в отвалы. По химическому составу кора отличается от древесины значительно большим содержанием водорастворимых и зольных веществ [3, 7, 8]. При этом содержание водозэкстрактивных веществ в еловой коре существенно выше, чем в сосновой, и уменьшается при переходе от внутреннего слоя (луб) к наружному (корка) [1, 5].

Для разработки перспективных химических способов использования многотоннажных отходов окорки древесины на предприятиях лесного комплекса целесообразно провести исследования кинетики накопления и состава продуктов экстрагирования-гидролиза древесной коры водой и водными растворами кислот. Имеющихся данных о кинетике выделения водорастворимых веществ из древесной коры недостаточно. Обнаружено [4], что при повышении температуры водного экстрагирования сосновой коры от 70 до 100 °С становится заметным вклад гидролиза лигнотуголеводного комплекса и существенно увеличивается выход водорастворимых веществ.

Методическая часть

Исследованы кинетические зависимости изотермического процесса водной и сернокислотной обработок еловой и сосновой коры при температуре 40, 80, 100 и 120 °С в течение 0,5 ... 24,0 ч. Используются образцы коры ели *Picea excelsa* и сосны *Pinus silvestris* (средняя часть ствола по высоте) Лисинского лесхоза Ленинградской области, полученные сухой окоркой в ноябре 1991 г. Основные таксационные характеристики: квартал 91; выдел 20; тип условий места произраста-

ния D_2 ; возраст ели – 140 лет, сосны – 88 лет; высота ели – 23,6 м, сосны – 20,1 м; объемная доля коры у ели – 12,5 %, у сосны – 8,9 %.

Измельченную и фракционированную воздушно-сухую кору (длина частиц 3 ... 10 мм) обрабатывали в автоклавах (емкость 100 мл) из нержавеющей стали дистиллированной водой (рН 6,8 ... 7,0) или 0,1 %-й серной кислотой (рН 2,0) при гидромодуле 7. В фильтрах свежих экстрактов–гидролизаторов определяли рН с помощью лабораторного рН-метра марки рН 673; сухой остаток G (в г/л и %-х от массы абс. сухой коры) – гравиметрическим методом; редуцирующие вещества (РВ) – эбулиостатическим методом с обратным титрованием [6]; таннины (Т) – титрометрическим методом с индикатором индигосульфокислотой [6]; органические кислоты (ОК) – потенциометрическим титрованием до рН 8,0 ... 8,5 (в %-х от массы абс. сухой коры в пересчете на уксусную кислоту).

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные водной и сернокислотной обработки еловой и сосновой коры представлены на рис. 1 и в табл. 1. Результаты химического анализа и характер изотерм выхода сухих водорастворимых веществ (ВРВ) $G - \tau$ (τ – продолжительность обработки) уточнены путем постановки повторных и дополнительных кинетических опытов. Из полученных данных видно, что при водной обработке еловой коры при температуре $t = 40; 80; 100; 120$ °С за первые 4 ч выход ВРВ соответственно составляет примерно 7, 10, 16, 21 % от массы абс. сухой коры; за 12 ч – 10, 17, 22, 27 %. В водных экстрактах еловой коры за 12 ч определено 4 ... 12 г/л РВ (3 ... 8 %); 2 ... 4 г/л Т (1,4 ... 3,0 %) и ОК, понижающие рН до 3,8 ... 4,2 (табл. 1). Из сосновой коры выход ВРВ меньше и за первые 4 ч водной обработки соответственно составляет примерно 4,0; 7,0; 9,0; 11,0 %; за 12 ч – 5,0; 8,0; 15,0; 17,5 %.

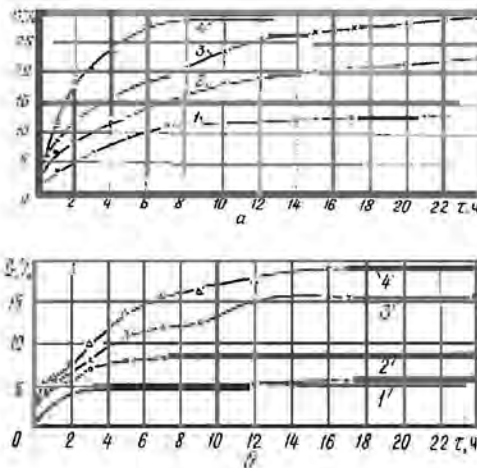


Рис. 1. Кинетика выделения ВРВ из еловой коры при сернокислотной обработке (а) и из сосновой коры при водной обработке: 1 – 40; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120 °С

Таблица 1

Результаты экстрагирования гидролиза еловой коры водой (числитель) и сосновой коры серной кислотой (знаменатель)

Показатели	Численные значения показателей при температуре, °С			
	40	60	80	120
Концентрация экстрактивных веществ, % от массы абс. сухой коры, при продолжительности обработки, ч:				
0,5	-	- / 15,2	- / 15,1	- / 15,0
1,0	3,7 / 3,1	7,6 / 6,0	11,8 / 7,7	11,9 / 7,1
2,0	4,6 / 3,6	8,1 / 8,8	14,5 / 9,2	13,2 / 10,8
3,0	6,6 / 4,3	- / 9,4	- / 11,8	18,4 / 17,8
4,0	-	10,3 / -	16,4 / -	23,0 / -
5,0	8,0 / 4,8	10,4 / 9,9	- / 13,9	- / 18,5
6,0	-	-	17,6 / -	24,4 / -
7,0	10,1 / -	- / 10,1	- / 15,2	- / 19,1
8,0	-	15,2 / -	20,0 / -	26,8 / -
9,0	-	- / 10,2	- / 15,4	- / 20,6
10,0	10,4 / -	16,1 / -	21,2 / -	27,6 / -
12,0	10,7 / 5,7	16,7 / 10,3	22,6 / 15,7	27,3 / 20,7
15,0	11,7 / -	18,2 / -	23,7 / -	-
17,0	12,1 / 6,3	18,8 / 10,4	24,7 / 15,8	- / 21,7
20,0	12,4 / -	19,5 / -	25,7 / -	-
22,0	-	20,0 / -	26,6 / -	-
24,0	12,9 / 7,3	21,3 / 10,6	27,5 / 15,9	- / 22,2
pH экстракта*	4,25	3,95	3,90	3,80
Редуцирующие вещества*, % от массы абс. сухой коры	2,9	3,2	7,1	7,9
Таннины*, % от массы абс. сухой коры	-	1,4	2,9	1,8

* Эти показатели определены через 12 ч обработки.

В водных экстрактах сосновой коры за 12 ч определено 3 ... 11 г/л РВ; 2 ... 3 г/л Т (1,3 ... 2,0 %) и ОК, понижающие pH до 3,4 ... 4,5 (табл. 2). При серноокислотной обработке еловой и сосновой коры экстракция и, особенно, гидролиз при температуре 100 ... 120 °С протекают интенсивнее, чем при водной (доля РВ и ОК повышается).

Анализ изотермического процесса экстрагирования-гидролиза коры проводили с использованием метода сечения кинетических кривых и методики исследования сопряженных необратимых реакций первого порядка при гидролизе полисахаридов растительного

Таблица 2

Характеристика экстрактов-гидролизатов сосновой коры

Параметры процесса	Сухой остаток*	рН	Редуцирующие вещества	Таннины	Органические кислоты
			% от массы сухой коры		
Водная обработка при $t = 80$ °С:					
$\tau = 2$ ч	7,00 / 4,90	4,00	0,390	0,210	0,036
$\tau = 12$ ч	12,00 / 8,40	3,70	0,450	0,280	-
То же при $t = 100$ °С:					
$\tau = 7$ ч	16,90 / 11,80	3,70	0,410	0,270	0,072
$\tau = 12$ ч	21,60 / 15,10	3,40	0,750	0,210	-
Сернокислотная обработка при $t = 40$ °С:					
$\tau = 2$ ч	5,00 / 3,46	2,25	0,050	0,083	0,048
$\tau = 12$ ч	8,10 / 5,70	2,35	0,300	0,150	-
То же при $t = 120$ °С:					
$\tau = 2$ ч	15,60 / 10,90	2,35	0,460	0,180	0,103
$\tau = 12$ ч	29,80 / 20,70	2,60	1,500	0,190	-

* В числителе приведены данные в граммах на литр, в знаменателе – в процентах от массы абс. сухой коры.

сырья [9]. На изотермах $G - \tau$ водной (80 °С) и кислотной (100 °С) обработок еловой коры заметны две стадии (ступени). Изотермы $G - \tau$ водной обработки сосновой коры ($t = 80, 100, 120$ °С) имеют отчетливый ступенчатый характер (рис. 1, б).

Методом сечения изотерм $G - \tau$ при $G = \text{const}$ по графическим прямолинейным зависимостям $\ln \tau_G - T^{-1}$ определена эффективная энергия активации E_a преимущественно экстрагирования ($G \leq 10,0$ % от массы абс. сухой коры) и гидролиза ($G = 17,0$ %) еловой коры. Из табл. 3 видно, что при водной и кислотной обработках еловой коры E_a и температурный коэффициент Вант-Гоффа γ возрастают, причем наиболее существенно при переходе $G = 10,0 \rightarrow 17,0$ %. При сернокислотной обработке сосновой коры ($G = 5,0; 7,5; 10,0$ %) наблюдается уменьшение угла наклона кривых $\ln \tau_G - T^{-1}$ с повышением температуры в интервале 80 ... 120 °С. Вместе с тем E_a и γ значительно возрастают по мере развития процесса гидролиза ($G = 7,5 \rightarrow 10,0 \rightarrow 15,0$ %). Аналогичная зависимость прослеживается при водной и кислотной обработках еловой коры (табл. 3).

Таблица 3
Кинетические показатели процесса экстрагирования-гидролиза
еловой и сосновой коры водой (числитель)
и серной кислотой (знаменатель)

Сухой остаток, % от массы абс. сухой коры	Температура, °С	Энергия активации, кДж/моль	Температурный коэффициент
Еловая кора			
5,0	40...120	27 / 26	1,30 / 1,27
7,5	40...120	29 / 29	1,32 / 1,32
10,0	40...120	31 / 28	1,34 / 1,30
17,0	80...120	51 / 37	1,61 / 1,41
Сосновая кора			
5,0	40...120	41 / -	1,47 / -
7,5	80...120	25 / -	1,23 / -
7,5	80...100	- / 25	- / 1,24
10,0	100...120	23 / 12	1,26 / 1,11
15,0	100...120	36 / 60	1,33 / 1,66

По экспериментальным данным $G - \tau$ определена степень незавершенности изотермического процесса экстрагирования-гидролиза при обработке коры:

$$P = 1 - \frac{G_{\tau}}{G_{\infty}}$$

где G_{τ} и G_{∞} – выход сухих ВРВ в момент времени обработки τ и ожидаемый предельный выход их в условиях кинетического опыта.

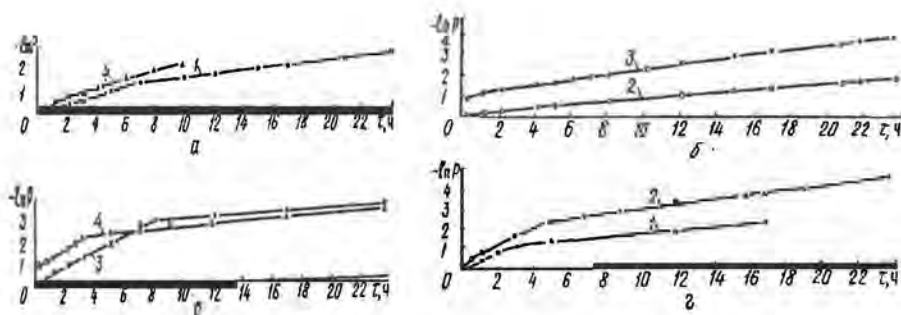


Рис. 2. Полулогарифмические анаморфозы изотерм экстрагирования-гидролиза еловой (а, б) и сосновой (в, г) коры при сернокислотной (б, в) и водной (а, г) обработках: 1 – 40; 2 – 80; 3 – 100; 4 – 120 °С

Большинство кинетических кривых $P - \tau$, как и $G - \tau$, имеют вид, характерный для реакций первого порядка. Полулогарифмические анаморфозы $\ln P = f(\tau)$, представленные частично на рис. 2, содержат два практически прямолинейных участка. Начальный, сравнительно короткий участок ($\tau \leq 7$ ч при $t = 40$ °С; $\tau \leq 1$ ч при $t = 120$ °С), соответствует более быстрой стадии I (преимущественно экстрагирование). По данным химического анализа (табл. 2) на этой стадии извлекаются основная часть таннидов и частично РВ, в том числе свободные сахара (соответственно 1,3 и 1,9 % в еловой и сосновой коре [7]).

На стадии II (экстрагирование–гидролиз при $t = 40; 80$ °С или преимущественно гидролиз при $t > 80$ °С) происходит накопление РВ и ОК, нарастающее при температуре 100 и 120 °С. Величина рН водного экстракта–гидролизата понижается (см. табл. 1, 2). При увеличении продолжительности водной обработки количество извлекаемых ВРВ возрастает в результате гидролиза полисахаридов коры под каталитическим воздействием уксусной кислоты, образующейся при гидролитическом отщеплении ацетильных групп из гемицеллюлоз [6].

Характер кинетических кривых (см. рис. 1, а и 2) свидетельствует о том, что первичные процессы экстрагирования и гидролиза еловой коры перекрываются, особенно при сернокислотной обработке с температурой 100 и 120 °С. Обе стадии осложняются вторичными процессами конденсации флоботаннидов и полимеризации с образованием водонерастворимых продуктов при сернокислотной и длительной водной обработках. Эти обстоятельства затрудняют раздельное определение кинетических параметров первичных процессов собственно экстрагирования и гидролиза коры.

По прямолинейным участкам изотерм $\ln P - \tau$ определяют константы скорости k превращения по первому порядку, а из зависимостей $\ln k - T^{-1}$ (рис. 3) – экспериментальные энергии активации процессов на быстрой стадии I (преимущественно экстрагирование) E_a^I и медленной стадии II (экстрагирование–гидролиз при $t = 40 \dots 80$ °С или преимущественно гидролиз при $t > 80$ °С) E_a^{II} .

Как видно из рис. 3, зависимости $\ln k - T^{-1}$ на стадии I прямолинейны в исследованном интервале температур (40 ... 120 °С) для водной и сернокислотной обработок еловой коры. При $t = 40$ °С стадия I вносит основной вклад (до 80 % от G) в процесс накопления ВРВ. При $t = 80 \dots 120$ °С вклад стадии I в величину G не превышает 50 %. На стадиях I (экстрагирование) при $t = 40 \dots 120$ °С и II (экстрагирование трудноизвлекаемых веществ и незначительный гидролиз легкогидролизуемых полисахаридов коры) при $t < 80$ °С преобладают физические процессы растворения и диффузии водорастворимых веществ с низкой энергией активации (4 ... 20 кДж / моль). На стадии II (преимущественно гидролиз) при $t = 80 \dots 120$ °С происходят более энергоемкие химические превращения ($E_a = 39 \dots 62$ кДж / моль). При сернокислотной обработке еловой коры (табл. 3) энергия

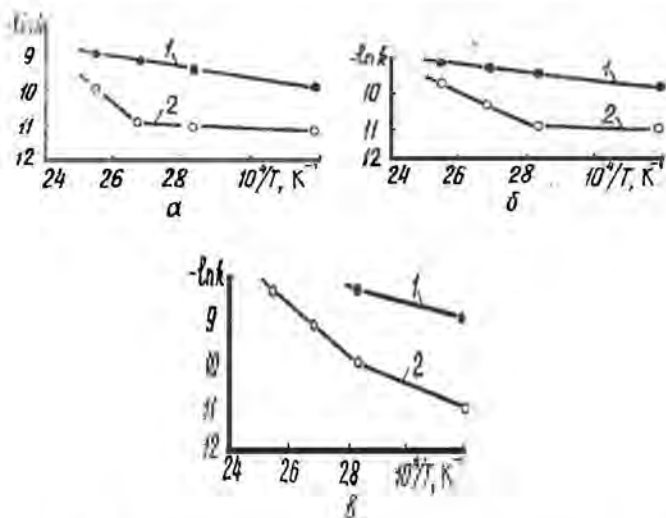


Рис. 3. Температурные зависимости констант скорости выделения ВРВ из еловой (а, б) и сосновой (в) коры при водной (а) и сернокислотной (б, в) обработках на I (кривая 1) и II (кривая 2) стадиях

активации процессов на стадиях I и II меньше, чем при водной обработке (катализ ионами водорода). Кинетические кривые $\ln P - \tau$ для водной и сернокислотной обработок сосновой коры имеют, как правило, более сложный характер (2 – 4 прямолинейных участка), что вызывает трудности при интерпретации.

В целом найденные сравнительно низкие значения экспериментальной энергии активации свидетельствуют о преобладании диффузионного характера процессов водно-кислотного экстрагирования–гидролиза еловой и сосновой коры в условиях данного эксперимента.

Выводы

1. Выделение водорастворимых веществ из коры ели и сосны при водной и сернокислотной обработках протекает по механизму последовательных сопряженных реакций первого порядка. На стадии I преобладает физический процесс экстрагирования таннидов, свободных сахаров и других ВРВ; на стадии II – более энергоемкие химические превращения (в основном реакции гидролиза) с заметным накоплением РВ и ОК.

2. При сернокислотной обработке еловой и сосновой коры экстрагирование и, особенно, гидролиз при $t = 100 \dots 120 \text{ }^\circ\text{C}$ протекают интенсивнее, чем при водной.

3. При водно-кислотной обработке выход ВРВ из сосновой коры в 1,8 – 2,4 раза ниже, чем из еловой (соответственно 15 ... 16 и 27 ... 29 % от массы абс. сухой коры при $t = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $\tau = 24 \text{ ч}$).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Воробейчик Л.В., Локштанов Б.М., Свирин Л.В. Промышленное использование коры (обзор). - М.: ВНИПИЭИЛеспром, 1976. - 43 с. [2]. Вьюков Б.Б., Черноусов Ю.И. Утилизация коры в ЦБП // Целлюлоза, бумага и картон: Экспресс-информация. - М., 1983. - Вып. 31. - С. 12. [3]. Гелес И.С., Глушко Л.А., Жученко А.Г. Изучение химического состава коры ели и сосны // Химия древесины. - 1974. - № 2. - С. 107-116. [4]. Динамика образования водозэкстрактивных веществ коры осины и сосны / В.М. Бодрова, З.А. Сергеева, Г.А. Каспарова, И.Г. Бейм // Химическая переработка древесины и древесных отходов: Межвуз. сб. науч. тр. - Л.: ЛТА, 1987. - С. 35-40. [5]. Изучение химического состава и строения целлюлозы коры ели, сосны и лиственницы / И.С. Гелес, М.В. Мелех, Ю.М. Клеманский и др. // Лесн. журн. - 1994. - № 1. - С. 92-96. - (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Оболенская А.В., Ельницкая З.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. - М.: Экология, 1991. - 320 с. [7]. Химия древесины / Под ред. Б.Л. Браунинга. - М.: Лесн. пром-сть, 1967. - 416 с. [8]. Химия древесины / Под ред. М.А. Иванова. - М.: Лесн. пром-сть, 1982. - 400 с. [9]. Холькин Ю.И., Школьников Е.В., Елкин В.А. Кинетический анализ реакции гидролиза гемицеллюлоз // Химия древесины. - 1989. - № 2. - С. 21-24.

Поступила 19 июня 1995 г.