

УДК 630\*86

*О.Ф. Горбунова, С.А. Вербицкая, К.Г. Боголицын*

### **БАЛАНС СОЕДИНЕНИЙ АЗОТА, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ АЗОТНОКИСЛОТНО-ЩЕЛОЧНОЙ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В ВОДНОЙ И ВОДНО-ЭТАНОЛЬНОЙ СРЕДАХ**

Установлено изменение количества азотсодержащих веществ в составе отработанных щелоков и растворах для улавливания неконденсируемых газообразных продуктов, определяемых в виде нитрат-, нитрит- и цианид-ионов в зависимости от условий азотнокислотно-щелочной обработки древесины.

древесина, делигнификация, азотная кислота, азотсодержащие продукты.

В процессе двухстадийной азотнокислотно-щелочной делигнификации древесины образуется ряд азотных соединений (оксиды, синильная кислота и др.), которые могут быть обнаружены в щелоках I и II стадий варки, а также в промывных водах и в газообразных продуктах варки.

Цель данной работы – определить какое количество соединений азота и в каком преимущественно виде находится в указанных объектах.

Обработку древесины растворами азотной кислоты осуществляли в круглодонной колбе с обратным холодильником, из которого неконденсируемые газы поступали в поглотительные склянки [1]. В эксперименте использовали осиновую, березовую и еловую щепу (масса 10 г), азотную кислоту концентрацией 70 ... 150 г/л при жидкостном модуле 5. Обработка древесины включала пропитку кислотой при комнатной температуре (1,0 ... 2,0 ч) и температуре 55 ... 60 °С (1,0 ... 2,0 ч) и варку при 90 ... 95 °С (2,0 ... 2,5 ч). После этого древесно-волоконистую массу отделяли от кислого маточного раствора (щелока), промывали, обрабатывали раствором щелочи на II стадии в течение 1,0 ... 1,5 ч при температуре 85 ... 90 °С. После обработки щелочным раствором оставшуюся массу промывали и высушивали. Нагрев реакционной смеси проводили на водяной бане.

Газообразные соединения азота поглощали последовательно в двух растворах: 4 %-м водном гидроксиде натрия и 6 %-м водном пероксиде водорода. В первом из них поглощались диоксид азота и синильная кислота, во втором – оксид азота [7].

Определение нитрат-ионов осуществляли электрофотокolorиметрическим методом при длине волны  $\lambda = 540$  нм после реакции исследуемых растворов с сульфаниловой кислотой [6]. Для количественного определения нитрат-ионов использовали их способность восстанавливаться на ртутной капле при потенциале  $-1,75 \dots -1,78$  В на фоне 20 %-го водного хлорида кальция [5]. Определение проводили методом калибровочных линий в ин-

тервале концентраций 0,001 ... 0,020 мг/мл. На анализ отбирали 0,05 ... 0,10 мл исследуемых растворов и после нейтрализации (щелочью или кислотой в зависимости от pH) объем доводили до 20 мл 20 %-м хлоридом кальция.

После продувки растворов гелием записывали полярограммы на полярографе ПУ-1 в интервале от  $-1,2$  ...  $-1,3$  до  $2,0$  В в переменном-токовом режиме ТАСТ с принудительным отрывом ртутных капель при времени задержки 1,1 с. В качестве электрода сравнения использовался хлорсеребряный электрод, индикаторным электродом служила ртутная капля (время задержки 7 с). Для определения цианид-ионов использовали полярографический метод [2, 3].

Результаты анализа щелоков и поглотительных растворов после обработки древесины (без отделения пропиточного раствора) представлены в табл. 1.

Как видно из данных табл. 1, основное количество нитрат-ионов определено в кислом щелоке и промывной воде I стадии. Оно составляет 11,60 ... 32,30 % от древесины (или 35 ... 55 % от загруженной кислоты) и зависит от концентрации и количества загружаемой на варку кислоты. В щелоке после II стадии количество нитрат-ионов составляло 1,00 ... 5,00 % и зависело как от тщательности промывки массы на I стадии, так и от концентрации кислоты, используемой на варку. Содержание нитрат-ионов ( $\text{NO}_2^-$ ) в щелоках было незначительным и в сумме не превышало 0,10 % от древесины (в пересчете на  $\text{NO}_3^-$ ).

В щелочных поглотителях, где улавливались двуокись азота и синильная кислота, количество определяемого нитрат-иона составляло 0,42 ... 1,93 %, нитрит-ионов – 0,70 ... 0,90 %, цианид-ионов – 1,00 ... 2,10 % от древесины (в пересчете на  $\text{NO}_3^-$ ). Большая часть летучих азотсодержащих продуктов (3,25 ... 9,14 %), образующихся из окиси азота, поглощалась в поглотителе с перекисью водорода. В присутствии этанола количество нитрат-ионов, образующихся в перекисном поглотителе, увеличивалось до 13,00 %. Суммарное количество летучих азотсодержащих продуктов составило 5,66 ... 12,09 % при использовании водной среды. Найденное по разности (между количеством загруженной и определяемой в виде остаточного нитрат-иона) количество кислоты (14,43 ... 17,66 %) расходовалось на реакции с лигнином и углеводами и образование органически связанного азота (нелетучие нитросоединения), а также терялось в виде нерегенерируемого азота и закиси азота, количество последних при пересчете на  $\text{NO}_3^-$  в сумме равнялось 17,00 ... 19,00 % [9].

В другой части наших исследований делигнификации осинового щепы использовали схему, включающую предварительную пропитку водой в течение 10 ч при комнатной температуре. После удаления водного экстракта проводили пропитку кислым раствором при температуре 55 ... 60 °С

Таблица 1

**Определяемые азотосодержащие вещества в щелоках и поглотительных растворах  
при азотнокислотно-щелочных варках древесины**

Загружено кислоты на варку, % от древесины	Определено, % от древесины, в пересчете на $\text{NO}_3^-$ в виде									Расход азотной кислоты ( $\text{NO}_3^-$ ) (нерегенери- рующей) % от древесины	Выход целлюлозной массы/непро- вара, %
	нитрат-ионов ( $\text{NO}_3^-$ )				нитрит-ионов ( $\text{NO}_2^-$ )			цианид- ионов ( $\text{CN}^-$ )	всего		
	в щелоке стадии		в щелочном поглотителе за счет $\text{NO}_2^-$	в щелочном поглотителе с $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{NO}^-$ )	в щелоке стадии		в щелочном поглотителе за счет $\text{NO}_2^-$				
	I	II			I	II					
	Береза										
36,30	14,10	1,00	0,85	4,50	0,04	0,05	0,54	1,00	22,08	14,22	47,0/1,2
»	14,70	1,30	1,03	3,25	0,03	0,04	0,97	1,26	22,56	14,74	45,4/2,7
»	13,62	1,80	0,42	3,30	0,04	следы	0,44	1,50	21,12	15,18	47,7/1,2
»	11,68	1,50	1,26	4,47	0,03	0,04	0,97	1,35	21,30	15,00	49,6/0,0
»	11,43	1,25	1,41	4,65	0,04	0,06	0,70	1,73	21,27	15,03	47,1/1,1
51,60	19,46	2,39	0,84	9,14	–	–	–	2,11	33,94	17,66	45,0/0,0
	Ель										
59,60	32,32	4,29	1,32	6,02	–	–	–	1,22	45,17	14,43	45,0/6,5
51,60	22,15	1,35	1,93	7,50	–	–	–	1,83	34,76	16,82	46,8/4,2
	Осина										
51,60	21,48	5,04	1,58	6,55	–	–	–	1,48	36,13	15,47	48,6/2,0
47,83*	12,67	3,69	0,17	13,00	–	–	–	0,02	29,55	18,28	47,2/3,7
46,10*	12,63	2,50	0,44	11,20	–	–	–	–	26,77	19,33	48,5/2,6

\* Варки проводили в среде этанол–вода (1:1), остальные – водные.



Таблица 2

## Влияние отделения пропиточных растворов на расход азотной кислоты при делигнификации осинового щепы

Количество этанола, об. %	Загружено кислоты на пропитку, % от древесины	Определено кислоты, % от древесины, в пересчете на $\text{NO}_3^-$										Расход азотной кислоты ( $\text{NO}_3^-$ ) (нерегенерирующейся), % от древесины	Выход целлюлозной массы/непрояра, %
		после 2 ч пропитки при 60 °С					после 2 ч варки при 90...95 °С						
		слитой с пропиточным раствором	в поглотителе с $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{NO}^-$ )	осталось с древесиной	остаточное содержание на варку, г/л	в щелоче стадии		в поглотителе с $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{NO}^-$ )	в щелочном поглотителе за счет		всего		
						I	II		$\text{CN}^-$	$\text{NO}_2^-$			
0	77,1*	44,45	...	32,65	65,30	10,89	2,57	7,00	1,62	0,93	67,45	9,54	49,7/2,25**
0	54,7	37,15	...	22,15	45,70	7,95	0,56	1,37	0,76	0,37	48,15	6,50	63,3/4,55**
0	36,0	21,60	1,78	12,62	25,24	3,91	...	2,45	...	...	27,96	8,04	49,3/0,84
5	38,5	20,20	2,96	15,34	30,68	4,04	...	4,41	...	...	28,45	9,55	49,7/1,68
10	37,5	16,15	4,20	17,15	34,30	2,75	1,23	6,10	0,32	0,46	27,01	10,49	47,5/2,40
20	36,0	15,10	5,10	15,50	31,00	2,70	1,55	6,50	0,21	0,13	26,19	9,81	48,5/3,30
30	40,6	17,00	6,50	17,10	34,20	3,60	1,46	7,90	0,19	0,25	30,40	10,20	51,5/1,40
40	40,1	15,80	7,40	16,90	33,80	3,40	1,76	8,30	0,09	0,15	29,49	10,61	50,5/2,60
50	36,0	13,70	4,70	16,70	33,40	3,40	1,70	7,10	0,02	0,17	26,09	9,91	52,5/2,00

\* На пропитку загружали сухую щепу; в остальных случаях пропитку проводили при комнатной температуре в течение 10 ч водой или раствором этанол–вода соответствующей концентрации, пропиточный раствор сливали и заменяли соответствующим количеством водного или этанол–водного кислотного раствора.

\*\*На II стадии использовали аммиачный раствор, в остальных случаях – гидроксид натрия.



в течение 2 ч, кислый раствор заменяли равным по объему количеством воды. Варку вели при температуре 90 ... 95 °С и более низком остаточном содержании кислоты (табл. 2). При этом отмечены более низкие количества окиси азота (1,37 ... 2,45 %) и цианид-ионов (0,76 %). В результате разность между загруженной и определяемой после варки кислоты (в пересчете на  $\text{NO}_3^-$ ) снижалась до 6,50 ... 8,00 % (от древесины), т. е. почти в 2 раза.

В табл. 2 также представлено влияние добавок этанола при делигнификации осинового щепы. При этом на всех стадиях обработки вместо воды использовали растворы этанол–вода соответствующих концентраций. Полученные данные показывают, что с увеличением концентрации этанола происходит значительный рост количества нитрат-ионов, определяемых в поглотителе с перекисью водорода, что свидетельствует об увеличении образования окиси азота (NO). С увеличением концентрации этанола от 0 до 40 ... 50 % количество нитрат-ионов в перекисном поглотителе повышалось от 2,45 до 7,10 ... 8,30 %. Следует отметить, что основное количество  $\text{NO}_3^-$ , определяемое в перекисном поглотителе, образуется на начальной стадии обработки древесины (пропитка при температуре 55 ... 60 °С), дальнейшее увеличение не превышает 1,50 ... 2,40 %. При варке осинового щепы без отделения кислого пропиточного раствора в поглотитель с перекисью водорода также поступало значительное количество NO, которое составляло 6,55 % в водной среде и 13,00 % в этанольно-водной среде.

При проведении холостого опыта (без древесины) в этанольно-водной среде (100 г/л кислоты, 10 % этанола) в перекисном поглотителе было определено 13,80 ... 15,00 % ( $\text{NO}_3^-$ ) азотной кислоты от кислоты, загруженной на варку, в опытах с древесиной при том же содержании этанола – 16,20 %. В холостом опыте в водной среде нитрат-ионов в поглотителе не обнаружено.

Увеличение количества определяемых нитрат-ионов в перекисном поглотителе при обработке древесины в этанольно-водной среде можно объяснить образованием нитрозо- и нитро-эфиров (этилнитрит и этилнитрат) дополнительно к метилнитриту, который образуется при деметилировании лигнина в процессе азотнокислотной делигнификации. В щелочном поглотительном растворе они гидролизуются с образованием этилового спирта и окиси азота, которая в перекисном поглотителе превращается в азотную кислоту.

Если без отделения кислого пропиточного раствора количество неопределяемого нитрат-иона (расход на варку) составляет 18,28 ... 19,33 % для этанольно-водной среды и 15,50 ... 17,60 % для водной среды (табл. 1), то при отделении кислого пропиточного раствора и замены его водой или этанольно-водным раствором без кислоты оно составляет 6,50 ... 10,60 %.

Использование щепы, пропитанной водой, приводит к снижению образования окислов азота и цианид-ионов, по-видимому, как за счет удале-

ния низкомолекулярных фрагментов лигнина, так и проведения варки ( $t = 90 \dots 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ) при низкой остаточной кислотности.

После варок в этанольно-водной среде количество определяемого цианид-иона уменьшилось от 0,76 % без этанола до 0,09 ... 0,02 % при 40 ... 50 % этанола (от древесины, в пересчете на  $\text{NO}_3^-$ ), по-видимому, за счет реакций с альдегидными группами соединений, образующихся в присутствии этанола [4, 8].

Таким образом, количество улавливаемых азотосодержащих газообразных продуктов при азотнокислотной обработке древесины в зависимости от используемой концентрации азотной кислоты колеблется в пределах 5,60 ... 12,00 % и может быть снижено до 2,40 % при использовании водной среды и отделении кислых пропиточных растворов, что сопровождается снижением количества нерегенерируемой азотной кислоты до 6,50 ... 8,00 %. Обработка древесины в этанольно-водных растворах приводит к снижению содержания цианид-ионов от 0,76 (без этанола) до 0,02 ... 0,10 % (при 40 ... 50 % этанола).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбунова О.Ф., Асютченко Л.В., Богомолов Б.Д. Влияние условий азотнокислотно-щелочной обработки на поведение лигнина при делигнификации древесины // Лесн. журн. – 1996. – С. 41–51. – (Изв. высш. учеб. заведений).
2. Горбунова О.Ф., Асютченко Л.В., Богомолов Б.Д. Полярографическое определение цианид-ионов // Лесн. журн. – 1992. – № 6. – С. 80–84. – (Изв. высш. учеб. заведений).
3. Горбунова О.Ф., Вербицкая С.А., Герасимова Л.В. Исследование образования цианид-ионов на модельных соединениях в условиях азотнокислотно-щелочной делигнификации древесины // Лесн. журн. – 1993. – № 2-3. – С. 179–183. – (Изв. высш. учеб. заведений).
4. Карер Г. Курс органической химии. – М.: Госхимиздат, 1962. – 1216 с.
5. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ. – М.: Госхимиздат, 1959. – 772 с.
6. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 446 с.
7. Сорокин В.И., Бакина Г.Г. Влияние условий азотнокислотной варки древесины на состав газообразных продуктов // Химия древесины. – 1976. – № 1. – С. 75–77.
8. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. – М.: Химия, 1966. – 975 с.
9. Шорыгина Н.Н., Резников В.М., Елкин В.В. Реакционная способность лигнина. – М.: Наука, 1976. – 367 с.

Архангельский государственный  
технический университет

Поступила 10.12.98



---

*O.F. Gorbunova, S.A. Verbitskaya, K.G. Bogolitsyn*

**Nitrogen Compound Balance Formed under Nitric-acid-and-alkaline  
Delignification of Wood in Water and Water-ethanol Media**

Changing of quantity of nitrogenous agents has been found out within the composition of spent liquors and solutions for recovery of non-condensed gaseous products determined as nitrate, nitrite and cyanide ions depending on conditions of nitric-acid-alkaline wood treatment.

---