

20 и образовании устойчивых сольватов. Наиболее сильное взаимодействие между лигнином и растворителем наблюдается в растворах ДМСО. Пиридин и диоксин близки к идеальному растворителю для данного лигнина. Эффекты сольватации в них ничтожны. Значения молекулярных масс, полученные в данных растворителях, близки к истинным характеристикам исследуемого образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Горинг Д. А. И. Полимерные свойства лигнинов и их производных // Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена; Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 632 с. [2]. Гравитис А. Я., Столдере И. А. Строение лигнина как полимера. 1. Конформационные свойства макромолекул лигнина // Химия древесины.— 1971.— № 2.— С. 10—17. [3]. Грушников О. П., Елкин В. В. Достижения и проблемы химии лигнина.— М.: Наука, 1973.— 296 с. [4]. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Тельшева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина.— Рига: Зинатне, 1975.— 176 с. [5]. Карманов А. П., Давыдов В. Д., Богомоллов Б. Д. Свойства разбавленных растворов и структурные особенности некоторых препаратов лигнина // Химия древесины.— 1981.— № 4.— С. 50—57. [6]. Оценка термодинамической гибкости макромолекул лигнина / А. П. Карманов, В. А. Демин, В. Д. Давыдов и др. // Химия древесины.— 1989.— № 3.— С. 28—32. [7]. Рафиков С. Р., Павлова С. А., Твердохлебова И. И. Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений.— М.: Изд-во АН СССР, 1963.— 335 с. [8]. Соколов О. М., Богомоллов Б. Д. Определение молекулярных весов сульфатных и натронных лигнинов методом неустановившегося равновесия на ультрацентрифуге // Лесн. журн.— 1967.— № 5.— С. 140—144.— (Иzv. высш. учеб. заведений). [9]. Тагер А. А. Физикохимия полимеров.— М.: Химия, 1978.— 544 с. [10]. Энтальпии взаимодействия лигнина с органическими растворителями / Г. М. Тельшева, В. Г. Шветков, Г. Н. Лебедева, Е. П. Коновалова // Химия древесины.— 1987.— № 2.— С. 81—83. [11]. Якобсон Ю. К. Конформационный анализ типичных фрагментов структуры лигнина: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Рига, 1986.— 23 с. [12]. Brown W. Solution properties of lignin. Thermodynamic properties and molecular weight determinations // Journal of Applied Polymer Science.— 1967.— Vol. 11.— P. 2381—2396. [13]. Goring D. A. I. The physical chemistry of lignin // Pure Appl. Chem.— 1962.— N 1/2.— P. 223—235. [14]. Shignematsu M., Mortia M., Sakata I. Flory polymer-polymer interaction parameter between hemicellulose and lignin from hardwood // Macromol. Chem.— 1992.— 193.— P. 133—142. [15]. Suurkuusk I., Wadsö I. Multichannel microcalorimetry system // Chemica Scripta.— 1982.— Vol. 20.— P. 155—163.

Поступила 13 мая 1994 г.

УДК 634.0867.2

А. И. КИПРИАНОВ, Д. А. ПОНОМАРЕВ, Е. А. ДЕМЧЕНКО

С.-Петербургская лесотехническая академия

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКИХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ДРЕВЕСИНЫ

Приведена схема переработки древесного пиролизата, получаемого при сухой перегонке древесины, а также обобщены производственные и экспериментальные данные использования жидких продуктов пиролиза древесины в различных областях народного хозяйства.

A scheme of wood pyrolysate processing obtained by dry wood distillation is given as well as industrial and experimental data of wood pyrolysis fluid products utilization in different economic areas is summarized.

Основным товарным продуктом термической переработки древесины является древесный уголь. Из древесины березы можно получить 30...35% древесного угля, при этом до 25% от массы древесины составляют неконденсирующиеся газы, а остальное — жидкие продукты пиролиза (так называемая кислая вода и древесные смолы). Таким образом около половины органической массы древесины переходит в жидкий конденсат, в котором идентифицировано свыше 200 различных ин-

дивидуальных соединений, относящихся к различным классам органических веществ. Большинство из них находятся в незначительных количествах и выделение их, кроме уксусной кислоты, при промышленной переработке нецелесообразно. В то же время древесные смолы можно рассматривать как фенолсодержащее сырье, доступное для промышленного использования. При пиролизе получают до 2 % суммарных фенолов от массы древесины, а из каменноугольной смолы — лишь 0,7 % от массы угля. При общем объеме пиролиза древесины на отечественных предприятиях 700 тыс. пл. м³ в год образуется свыше 250 тыс. т жидких продуктов, подлежащих дальнейшей переработке.

В настоящее время на отечественных предприятиях действуют различные технологические схемы переработки жидких продуктов (конденсатов). Основными являются уксусная кислота и в незначительной степени древесные смолы [11]. Если сбыт уксусной кислоты определяется устойчивым спросом пищевой промышленности, то квалифицированная переработка древесных смол в полном объеме еще не достигнута. Более того, с повышением цен на энергоносители, наблюдается тенденция к использованию органической части конденсатов в качестве топлива несмотря на ее низкую теплотворную способность (≈ 3000 кДж) [11]. Вместе с тем, изменение цен на продукты основного органического синтеза делает возможным применение в различных отраслях промышленности продуктов, полученных на основе лесохимических фенолов — сравнительно дешевого и доступного сырья. Поэтому представляется целесообразным обобщить в настоящей статье имеющийся опыт переработки древесных смол и указать на перспективные разработки, которые могут быть внедрены без существенных капитальных затрат (рис. 1).

На примере одного из лесохимических заводов рассмотрим принципиальную схему переработки жидких продуктов (рис. 2). Суммарный конденсат, образующийся при пиролизе древесины, в результате отстаивания разделяется на отстойную смолу и надсмольную воду (жижку). Отстойная смола представляет собой сложную смесь, основную массу которой составляют фенолы (20...38 %), фенолокислоты (20...30 %), карбоновые кислоты (2...6 %) и нейтральные вещества (до 30 %). Состав отстойной смолы мало зависит от способа переработки древесины, но сильно — от породного состава сырья. Выход отстойной смолы при пиролизе лиственной древесины составляет 6,0...8,6 % от абс. сухого сырья. Традиционно отстойная смола без какой-либо обработки применяется в качестве консерванта древесины, а также мягчителя при производстве резины. Уваренную отстойную

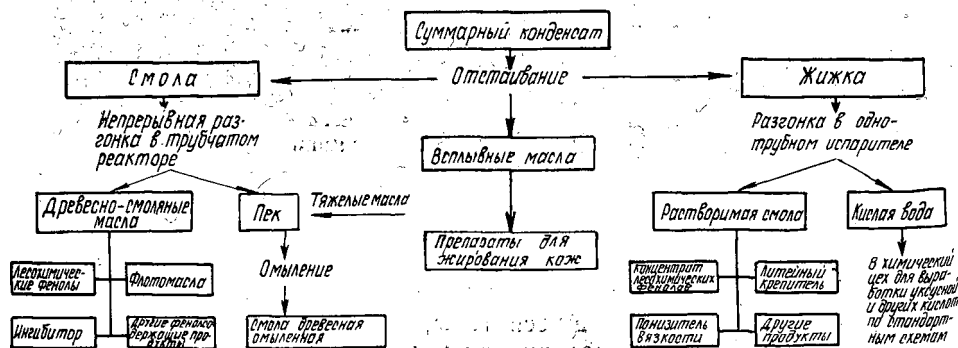
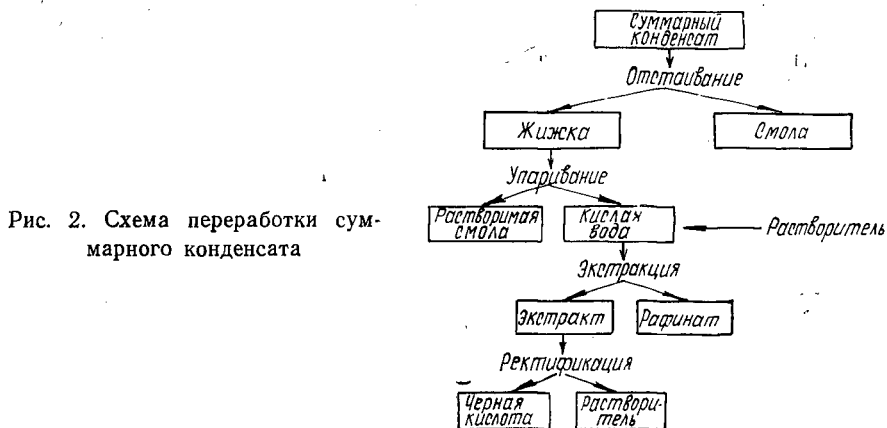


Рис. 1. Схема переработки жидких продуктов пиролиза



смолу лиственных пород после омыления используют в строительстве как воздухововлекающую добавку в бетонные смеси и крепитель формовочных смесей в литейной промышленности. Получающаяся при этом прочность смесей на раздавливание, равная 10...15 атм, является достаточной для среднего литья. Основная масса производимой отстойной древесной смолы объединяется и подвергается фракционной разгонке с выделением креозотовой фракции (температура кипения $T_{\text{кип}} = 180 \dots 240 \text{ } ^\circ\text{C}$) и древесносмоляного ингибитора ($T_{\text{кип}} = 240 \dots 310 \text{ } ^\circ\text{C}$). Указанные фракции содержат не менее 60 % фенолов и могут служить ценными фенолсодержащими продуктами. Креозотовую фракцию можно применять для мягчения кож. Известны разработки по получению из нее ценных индивидуальных продуктов — гваякола и креозота, используемых в фармацевтической промышленности [8].

Наши исследования [4] показали, что наличие метоксильной и, особенно, гидроксильной групп в орто-положении замещенных фенолов существенно повышает устойчивость образующихся из них феноксильных радикалов и, как результат, эффективность этих фенолов к ингибированию различных радикальных реакций. Повышенной термодинамической устойчивостью рассматриваемых феноксильных радикалов объясняется тормозящее влияние на радикальные реакции древесносмоляного ингибитора, который содержит пирокатехин, гваякол и другие ортозамещенные фенолы. Применение ингибитора для стабилизации моторных топлив (0,065...0,150 % по весу) основано на торможении процессов окисления, которые протекают при соприкосновении топлива с воздухом, в результате чего происходит осмоление крекинг-бензина.

Использование ингибитора в качестве «стоппера» — прерывателя радикальной полимеризации мономеров в производстве синтетического каучука, позволяет регулировать степень полимеризации каучука.

Древесная отстойная смола, перегнанная в интервале температур 180...300 $^\circ\text{C}$, может служить в качестве флотореагента, в частности, при обогащении сульфидных руд цветных металлов [3].

В зависимости от способов выделения уксусной кислоты из жидких продуктов пиролиза получают фенолсодержащие смолы, незначительно отличающиеся по составу и свойствам. По одной из существующих технологических схем (Моломский ЛХЗ) дистиллят после упаривания жижки направляют на получение уксусной кислоты, а кубовый остаток (растворимая смола) — на переработку. По другой схеме жижку экстрагируют, затем растворитель и уксусную кислоту отгоняют. В этом случае кубовый остаток называют экстракционной смолой. К фенолсо-

державшему сырью можно отнести так называемый черноокислотный остаток, образующийся при ректификации уксусной кислоты-сырца.

Растворимая смола отличается от отстойной по элементному составу более высоким содержанием кислорода (38 против 18 %). По групповому составу растворимая смола состоит из углеводов, преимущественно в виде ангидрогексоз (25...30 %), лактонов оксикислот (30 %), летучих кислот (до 15 %) и фенолов (15...20 %). Методом газо-жидкостной хроматографии (ГЖХ) установлен групповой состав водорастворимой и эфирорастворимой частей смолы. Основным компонентом первой части является левоглюкозан (1, 6-ангидро- β -D-глюкопираноза), количество которого достигает 30...35 %. Значительная часть этой фракции приходится на оксикислоты и их лактоны [10]. Во второй части этой смолы были определены фенолы (46 %), нейтральные вещества (33 %) и кислоты. Среди фенолов основными по данным работы [4] являются пирокатехин (22 % от всех фенолов), диметилвые эфиры пирогаллола (17 %), этилгваякол (12 %), изоэвгенол (3 %), метилгваякол (1,5 %).

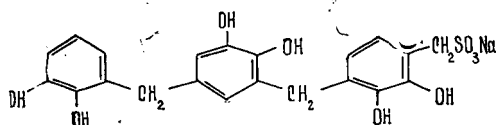
Образующиеся при выделении уксусной кислоты фенолсодержащие смолы далее подвергаются химической переработке, простейшая из которых омыление состоит в обработке смол водными растворами гидроксида натрия и кальция. По химическому составу омыленная смола представляет собой смесь различных фенолов и алкилфенолов в виде фенолятов натрия и кальция (25...30 %), натриевых и кальциевых солей карбоновых кислот (до 40 %), левоглюкозана (20...25 %) и др. ангидридосахаридов [5]. Полученная таким способом поверхностно-активная лесохимическая добавка (ЛХД) относится к полифункциональным композициям и имеет широкий диапазон использования в строительной, керамической и химической промышленности; а также в целлюлозно-бумажном производстве.

При исследовании влияния ЛХД на сульфатную варку целлюлозы было установлено, что она проявляет себя как ингибитор деструкции углеводного комплекса и катализатор щелочной делигнификации [7]. Благодаря моющим и диспергирующим свойствам ЛХД способна не только увеличивать растворение экстрактивных веществ древесины в процессе варки, что приводит к снижению непровара, увеличению выхода целлюлозы, снижению ее жесткости и смолистости, но и диспергировать нерастворимые в воде неомыляемые вещества, предотвращая их высасывание на поверхности волокна целлюлозы и оборудования [2].

Значительное содержание в нерастворимой смоле многоатомных фенолов (пирокатехин, пирогаллол и их гомологи) позволяет рассматривать ее как основное сырье для производства понизителей вязкости минеральных суспензий. Это предположение основано на гипотезе о механизме действия понизителей вязкости суспензий, согласно которой лучшими будут те соединения, которые содержат структурные единицы орто-замещенных фенолов. На основании этой гипотезы был разработан способ и предложена технология получения поверхностно-активной добавки для бетонных, цементных и гипсовых смесей [1]. Эта легко растворимая добавка вводится в бетонную смесь с водой затворения. Границы оптимальной дозировки добавки для гидротехнических сооружений 0,1...0,2 %, для песчаных бетонов — 0,15...0,30 % от массы цемента (в пересчете на сухое вещество добавки). Введенная добавка улучшает вязкость бетонной смеси, уменьшает ее расслаиваемость, что обеспечивает возможность перевозки бетонной смеси на значительные расстояния (20...40 км), увеличивает водонепроницаемость и морозостойкость. Эта добавка была применена при строительстве гидротехнических сооружений в сложных гидрологических и климатических

условиях (Чебоксарская и Саяно-Шушенская ГЭС, водозащитная дамба в Финском заливе) [5].

На основе фенольной фракции растворимой смолы на одном из лесохимических заводов внедрена технология производства поверхностно-активной добавки ПФЛХ (понижитель фенольный лесохимический) [9]. Способ ее производства заключается в том, что фенольный конденсат, выделенный из растворимой смолы, конденсируется с формальдегидом в кислой среде. Образовавшийся новولاк после промывки горячей водой растворяют в щелочи и подвергают действию сульфата натрия. Полученный продукт является сульфометилированным трехкольчатым новولاком на основе пирокатехина и его гомологов и имеет следующее строение:



Упаренная до 15 %-й влажности или высушенная до порошкообразного состояния добавка ПФЛХ используется при бурении нефтяных и газовых скважин, для снижения вязкости глинистых промывочных жидкостей и регулирования их свойств. Она была применена в качестве суперпластификатора для бетонных смесей на строительстве Кенгумской ГЭС. Поверхностно-активные свойства ПФЛХ позволяют регулировать реологические свойства глинистых суспензий различного типа, что дает возможность использовать ее в производстве фарфоровых и фаянсовых масс.

Кубовый остаток, получаемый после отгонки уксусной кислоты из кислой воды, можно рассматривать как фенольный экстракт, содержащий до 50...60 % фенолов и 6...8 % летучих кислот. Этот экстракт может быть использован как сырье для изготовления синтетических дубителей. Синтез дубителей по методу Д. В. Тищенко и К. П. Уварова [9] сводится к следующим основным стадиям: взаимодействие фенольного экстракта и формальдегида в щелочной среде с образованием фенолоспиртов, синтез новولاков конденсацией фенолоспиртов с исходным фенольным экстрактом в щелочной среде, сульфометилирование полученного новولاка путем его обработки формальдегидом и сульфитом натрия. Заключительная стадия состоит в выделении дубителя из раствора путем подкисления полученной соли синтана сильной минеральной кислотой, последующей нейтрализацией кислого синтана аммиаком и сушкой до влажности 10 %.

Таким образом, на ряде примеров показана возможность широкого и квалифицированного применения в народном хозяйстве жидких продуктов пиролиза древесины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. А. с. 1024435 СССР. Способ получения пластифицирующей добавки для бетонной смеси / С. С. Сметанина, Е. В. Чупров, А. И. Киприанов // Изобретение в СССР и за рубежом.— 1983.— № 23. [2]. Использование сульфатного щелока в качестве поверхностно-активной добавки в бетоны / Е. В. Чупров, С. С. Сметанина, А. И. Киприанов и др. // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1982.— С. 76—80. [3]. Козлов В. Н., Смоленский В. Б. Флотореагенты-вспениватели из древесной смолы // Прикладная химия.— 1958.— № 5.— С. 24—28. [4]. Косюкова Л. В. Газохроматографический анализ фенолов смол пиролиза древесины: Дис. ... канд. хим. наук.— Горький, 1970.— 160 с. [5]. Поверхностно-активные вещества из древесных пирогенных смол / С. С. Сметанина, Е. В. Чупров, Д. А. Пономарев, А. И. Киприанов // Химия и химическая технология древесины: Межвуз. сб. науч. тр.— Л.: ЛТА, 1985.— 120 с. [6]. Пономарев Д. А. и др. Энтальпии

образования окси- и метоксизамещенных радикалов // Органическая химия.—Т. 27, вып. 10.—С. 2181—2183. [7]. Рихтер Н. Е., Гамидуллаев С. Н., Кокорина М. Н. Использование пиролизных смол для модификации сульфатной варки лиственной древесины: Материалы междунар. науч.-техн. конф. «PAPFOR-93», окт. 1993 г.—С.-Пб.—С. 21—23. [8]. Сумароков В. П. Химия и технология переработки древесных смол.—М.; Л.: Гослесбумиздат, 1953.—235 с. [9]. Уваров Н. П., Гордон Л. В. Древесные смолы.—М.: Гослесбумиздат, 1962.—284 с. [10]. Химический состав растворимой смолы Моломского ЛХЗ / М. Н. Широкова, С. П. Костина, Н. Р. Колесова и др. // Химическая переработка древесины: Межвуз. сб. науч. тр.—Л.: ЛТА, 1982.—С. 74—76. [11]. Чащин А. М. и др. Справочник лесохимика.—М.: Лесн. пром-сть, 1974.—374 с.

Поступила 8 декабря 1993 г.

УДК 630*866

С. Н. ВАСИЛЬЕВ, М. Ю. ТРОСКИНА, В. И. РОЩИН, В. И. ЯГОДИН



Васильев Сергей Николаевич родился в 1963 г., окончил в 1986 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Петербургской ЛТА. Сфера научных интересов — изучение химического состава экстрактивных веществ основных лесобразующих пород России; установление связи структура — свойство выделяемых соединений; поиск путей извлечения этих соединений методами химической технологии и создания на их базе препаратов, обладающих уникальными свойствами.



Троскина Марина Юрьевна родилась в 1971 г., окончила в 1993 г. С.-Петербургскую лесотехническую академию, аспирант кафедры лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Пб ЛТА. Имеет 1 печатную работу. В сферу научных интересов входит изучение процессов извлечения и разделения экстрактивных веществ древесной зелени хвойных пород.



Рощин Виктор Иванович родился в 1945 г., окончил в 1972 г. Ленинградскую лесотехническую академию, кандидат химических наук, доцент кафедры технологии лесохимических производств и биологически активных веществ С.-Пб ЛТА. Имеет более 130 печатных трудов в области изучения состава соединений экстрактивных веществ биомассы дерева и их биологической активности; теории и технологии получения продуктов на основе экстрактивных веществ.