

фенольной и оксикислотной групп. Стимуляционный эффект этих групп проявляется в разной степени в зависимости от породы древесины. Наибольшую активность по отношению к ели проявляют фенольные фракции и фильтрат хвойного щелока, по отношению к сосне — оксикислотные фракции и фильтраты хвойного и лиственного щелоков.

ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Водорастворимые вещества сульфатных щелоков. 1. Исследование качественного состава водорастворимых черных щелоков, полученных при варке древесины лиственных пород / Л. В. Косюкова, Н. В. Галянова, Л. П. Полякова и др. // Химия древесины.— 1981.— № 5.— С. 82—87. [2]. Дворецкий М. Л. Пособие по вариационной статистике.— М.: Лесн. пром-сть, 1971.— 102 с. [3]. Продолжительность действия стимуляторов на рост сеянцев ели и сосны в условиях теплиц / А. И. Киприанов, Т. И. Прохорчук, Л. Г. Попова и др. // Лесн. журн.— 1985.— № 2.— С. 89—96. (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Стимулирование роста сеянцев ели и сосны в открытом грунте / Т. В. Соколова, Т. И. Прохорчук, Е. Н. Кибасова и др. // Лесн. журн.— 1982.— № 6.— С. 38—42. (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Эфирорастворимые вещества сульфатных черных щелоков. 1. Исследование состава низкомолекулярных фенольных компонентов / Л. В. Косюкова, Л. Д. Низякова, А. И. Киприанов, Т. И. Прохорчук // Химия древесины.— 1980.— № 3.— С. 81—86.

Поступила 15 декабря 1986 г.

УДК 630*86:547.673.1

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ ДРЕВЕСИНЫ В ПРИСУТСТВИИ АНТРАХИНОНА

И. П. ДЕЙНЕКО, А. Б. НИКАНДРОВ

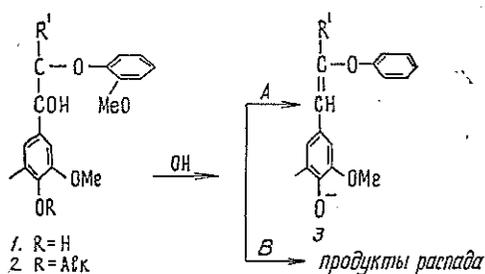
Ленинградская лесотехническая академия

Исследования на модельных объектах и на древесине [2, 3, 6] позволили сделать вывод, что ускорение щелочной варки в присутствии антрахинона (АХ) связано с каталитическим действием восстановленной формы катализатора на деструкцию лигнина. Но поскольку увеличение скорости процесса при добавлении катализатора обычно является следствием снижения «энергии активации» химической реакции, то требуют объяснения экспериментальные данные о влиянии температуры на антрахиноновую варку [9, 13, 14].

Из этих данных следует, что присутствие АХ в варочной системе не только не приводит к снижению энергии активации, а, напротив, несколько увеличивает ее.

При рассмотрении причины такого необычного влияния катализатора на энергию активации щелочной варки следует обратить внимание на то, что в отмеченных работах влияние температуры на скорость делигнификации изучали, используя эффективные константы скорости, характеризующие весь варочный процесс. Поскольку катализ делигнификации, вероятно, обеспечивается увеличением скорости разрыва β -эфирных связей в фенольных фрагментах лигнина [6], то можно предположить, что каталитическое действие АХ будет, в основном, проявляться в самом начале варочного процесса. Такое заключение следует как из результатов исследований на модельных соединениях [10, 12], так и из работ по делигнификации древесины в присутствии катализаторов [1, 7].

Известно, что при щелочной варке фенольные структуры лигнина с β -эфирной связью претерпевают превращения по двум направлениям [4, 8]:



В условиях натронной варки скорость реакции *B* ($R = H$) невелика, поэтому в лигнине происходит образование из фрагментов *1* сравнительно малореакционноспособных виниловых эфиров *3* (реакция *A*). Делигнификация же в данном случае обеспечивается, в основном, разрывом β -эфирных связей в структурах *2* [4, 8]. Введение катализатора в систему ускоряет реакцию *B* ($R = H$) [11], и распад структур *1*, как уже отмечалось, будет происходить в самом начале варочного процесса. На основной же стадии делигнификации антрахинонной варки растворение лигнина, как и при натронной варке, будет определяться разрывом β -эфирных связей в структурах *2*. Этим, по-видимому, и объясняется близость значений энергии активации для катализированного и некатализированного процессов, полученных из температурной зависимости величин эффективной константы скорости щелочной варки [9, 13, 14]. Небольшое увеличение энергии активации в присутствии AX, очевидно, связано с тем, что в некатализированной варке скорость пре-

Таблица 1

Влияние температуры на щелочную варку еловых опилок (12,5 г/л NaOH, гидромодуль 20)*

Температура варки, °C	Продолжительность варки, мин	Выход древесного остатка, %		Содержание экстрактивных веществ, %		Содержание лигнина, %	
		Без AX	1 % AX	Без AX	1 % AX	Без AX	1 % AX
160	120	73,0	68,0	0,68	1,09	26,8	18,1
	180	70,8	62,7	0,76	0,92	26,1	14,0
	240	69,6	62,4	0,73	0,83	25,5	13,2
	300	68,9	61,0	0,57	0,67	24,7	12,6
	420	66,8	58,3	0,65	0,66	23,9	10,4
165	60	73,0	68,2	0,76	0,62	26,3	17,8
	120	70,1	61,8	0,75	0,88	24,7	13,1
	180	67,3	59,6	0,67	0,61	23,8	11,7
	240	65,1	55,9	0,66	0,75	23,0	7,8
	360	62,8	53,0	0,58	0,47	21,8	5,3
170	30	73,2	68,0	0,63	0,55	26,3	18,6
	60	70,0	63,6	0,68	0,61	24,9	15,1
	120	66,3	56,7	0,63	0,58	23,1	9,9
	180	63,1	54,0	0,60	0,50	20,9	7,1
	300	60,0	51,6	0,53	0,34	18,8	5,1
175	60	68,5	59,4	0,75	0,88	24,0	11,3
	120	61,0	54,0	0,04	0,75	19,1	0,6
	180	59,0	51,3	0,71	0,57	17,9	4,5
	300	55,7	49,6	0,54	0,79	15,8	3,4

* Эксперимент выполнен и результаты обработаны аналогично [3].

вращения структур 1, по-видимому, не так велика и определенный, хотя и небольшой, вклад в общий процесс делигнификации вносит реакция В, энергия активации которой, скорее всего, ниже энергии активации разрыва β -эфирных связей в структурах типа 2. В присутствии же АХ структуры 1 полностью расходуются в начале варки и энергия активации процесса, в основном, определяется энергией активации реакции деструкции фрагментов лигнина с этерифицированным фенольным гидроксидом. Из вышесказанного следует, что на основной стадии делигнификации влияние температуры на скорость щелочной варки как в присутствии катализатора, так и без него, должно быть примерно одинаковым, а на начальной стадии влияние температуры на катализируемый процесс должно быть меньше, чем на некатализируемый.

Для подтверждения данного заключения были проведены серии варок еловых опилок (0,25... 0,50 мм) в изотермическом режиме при отличающихся для каждой серии температурах (160... 175 °С) как в присутствии АХ (1,0 %), так и без него (табл. 1). Из результатов эксперимента были определены начальные скорости делигнификации и найдены температурные коэффициенты [5]

$$\alpha(T) = \frac{v(T+10)}{v(T)}$$

Таблица 2

Влияние температуры на величину начальной скорости делигнификации

Скорость делигнификации $v \cdot 10^3$, г/л · с	Температура, °С				Температурный коэффициент		Энергия активации, кДж/моль
	160	165	170	175	$\frac{v(170)}{v(160)}$	$\frac{v(175)}{v(165)}$	
v_n	4,2	5,6	8,0	9,5	1,9	1,7	87,0
v_o	12,7	15,3	18,5	21,9	1,5	1,4	59,4
v_k	8,4	9,7	10,5	12,4	1,2	1,3	42,1

В табл. 2 показано влияние температуры на начальную скорость делигнификации. Из данных табл. 2 видно, что делигнификация в отсутствие катализатора имеет температурный коэффициент, приближающийся к двум. При проведении же процесса с АХ температурный коэффициент заметно ниже, что связано с низким температурным коэффициентом каталитической стадии, скорость которой определяли по следующему уравнению:

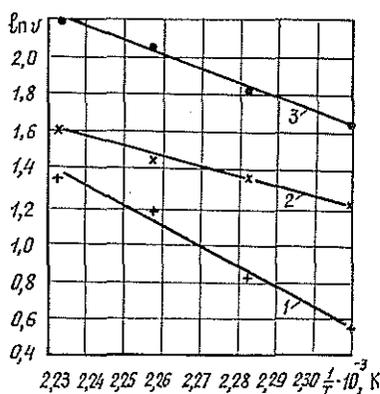
$$v_k = v_o + v_n.$$

Здесь v_k — начальная скорость каталитической стадии;
 v_o — начальная скорость процесса в присутствии АХ;
 v_n — начальная скорость делигнификации без АХ.

Зависимость $\ln v$ от $1/T$ в области исследуемых температур прямолинейна (см. рис.), что использовано нами для расчета энергии активации процесса. Из данных табл. 2 видно, что энергия активации для каталитической стадии делигнификации (42,1 кДж/моль) более чем в два раза ниже по сравнению с некатализируемым процессом.

Таким образом, полученные результаты, свидетельствующие о снижении энергии активации начальной стадии процесса в присутствии АХ, — прямое подтверждение его роли в системе как катализатора делигнификации и косвенно указывают, что наблюдаемое ускорение щелочной варки связано с разрывом β -эфирных связей в фенольных фрагментах лигнина.

Арренусовская зависимость для начальной стадии делигнификации: 1 — делигнификация в отсутствие АХ; 2 — каталитическая стадия делигнификации; 3 — делигнификация с 1,0 % АХ



ЛИТЕРАТУРА

- [1]. Гермер Э. И., Галузин Н. Г. Действие антрахинона на основных стадиях натронно-антрахинонной варки // *Химия древесины*.— 1982.— № 5.— С. 31—35. [2]. Дейнеко И. П., Никандров А. Б. Влияние концентрации антрахинона на скорость делигнификации древесины // *Химия древесины*.— 1985.— № 5.— С. 108—110. [3]. Дейнеко И. П., Никандров А. Б. Изучение кинетики делигнификации древесины в присутствии антрахинона // *Химия древесины*.— 1987.— № 2.— С. 44—50. [4]. Лигнины / Под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвиг / Пер. с англ.— М.: Лесн. пром-сть, 1975.— 623 с. [5]. Панченков Г. М., Лебедев В. П. Химическая кинетика и катализ.— М.: Химия, 1985.— 592 с. [6]. Шевченко С. М., Дейнеко И. П. Химия антрахинонной варки // *Химия древесины*.— 1983.— № 6.— С. 3—32. [7]. Шевченко С. М., Никандров А. Б., Дейнеко И. П. Влияние формы введения катализатора на эффективность антрахинонной варки // *Химия древесины*.— 1986.— № 4.— С. 41—44. [8]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.— М.: Наука, 1976.— 368 с. [9]. Bolker H. I., Abbot I. Kinetics and chemistry of alkaline delignification // *International Symposium on Wood and Pulping Chemistry*.— Japan, 1983, May 23—27.— V. 5.— P. 12—18. [10]. Вгйнов G., Poppins K. A. Cleavage of B-aryl ether bonds in phenolic lignin model compounds with anthraquinone (anthrahydroquinone) and anthrone // *Acta Chem. Sc.*— 1982.— V. B. 36.— P. 377—379. [11]. Obst J. R., Landucce L. L., Sanyer N. Quinone in alkaline pulping. B-ether cleavage of free phenolic units in lignin // *Tappi*.— 1979.— V. 62, N 1.— P. 55—59. [12]. Obst J. R., Sanyer N. Effect of quinones and amines on the cleavage rate of B-0-4 ethers in lignin during alkaline pulping // *Tappi*.— 1980.— V. 63, N 7.— P. 111—114. [13]. Surewicz W., Wandelt P. Schwefelfreie Verfahren beim Holzaufschlub zu Zellstoff // *Zellstoff und Papier*.— 1981.— Lig. 30, N 3.— S. 106—108. [14]. Wandelt P., Surewicz W. Soda-anthraquinone pulping of pine wood // *Paperi ja Puu*.— 1980.— V. 62, N 11.— S. 709—711.

Поступила 10 мая 1986 г.

УДК 62-493:661.728

О РОЛИ ИЗМЕНЧИВОСТИ РАЗМЕРОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ЩЕПЫ В ЦБП

Д. Д. МАЦКЕВИЧ, Б. Е. ВЬЮКОВ

ВНПОбумпром

Известно, что наибольший выход целлюлозы при варке и наилучшее ее качество могут быть получены при строго одинаковых размерах всех частиц технологической щепы, поскольку единообразие размеров обеспечивают наибольшую равномерность протекания процесса пропитки древесины щепы реагентом и минимальный процент непровара.