

амплитуда уменьшается на 15 %. Менее плотная структура бумаги К-Ж при тех же условиях (кривая 1) несколько увеличивает жесткость (примерно до 8 %), но за счет большего свободного объема амплитуда за 10 мин возрастает почти в два раза. Того же эффекта можно достигнуть и с образцами ТБ-1, если предварительно резко увеличить свободный объем протяжкой образца под углом (кривая 2).

Хотя дополнительная информация, связанная с фиксацией в короткие промежутки времени вибро смещений, добротности и касательных напряжений на границе активного захвата в установке УРОМС необходима, но и приведенные данные позволяют сформулировать практический вывод: для характеристики структуры статус-кво по вязкоупругим характеристикам целлюлозно-бумажных материалов и исключения тиксотропных эффектов при длительных испытаниях измерения следует производить при минимальных синусоидальных моментах. Именно с этой целью в настоящее время разрабатывается режим автовозбуждения, позволяющий измерять модуль сдвига материала в доли секунды.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Ерыхов Б. П., Наумов А. Н., Раппопорт Р. Н. Резонансный метод определения модуля сдвига целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн.— 1981.— № 2.— С. 94—98.— (Изв. высш. учеб. заведений). [2]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П. Исследование явлений тиксотропии и релаксации напряжений в целлюлозно-бумажных материалах // Лесн. журн.— 1982.— № 6.— С. 84—89.— (Изв. высш. учеб. заведений). [3]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. Дополнительные доказательства наличия тиксотропии у бумаги // Лесн. журн.— 1985.— № 6.— С. 93—99.— (Изв. высш. учеб. заведений). [4]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. Об эффекте упрочнения бумаги при динамическом воздействии // Лесн. журн.— 1987.— № 4.— С. 89—92.— (Изв. высш. учеб. заведений). [5]. Ерыхов Б. П., Плотников А. П., Сырников Ю. П. О некоторых проявлениях тиксотропии у бумаги // Лесн. журн.— 1978.— № 1.— С. 117—123.— (Изв. высш. учеб. заведений). [6]. Ерыхов Б. П., Фляте Д. М. Исследование тиксотропии в целлюлозно-бумажных материалах высокочастотным крутильным маятником. // Лесн. журн.— 1984.— № 1.— С. 64—68.— (Изв. высш. учеб. заведений). [7]. ОСТ 13-163—83. Полуфабрикаты целлюлозно-бумажного производства. Бумага. Картон. Резонансный метод определения модуля сдвига и добротности.— М.: Изд-во стандартов, 1983.— 15 с. [8]. Романов В. А. Оценка добротности бумаги для перфолента в напряженно-деформированном состоянии: Дис. ... канд. техн. наук.— Л.: ЛТИ ЦБП, 1986.— 246 с.

УДК 546.992.3 : 543.253

### О ДЕЛИГНИФИКАЦИИ С АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

О. Ф. ГОРБУНОВА, Г. М. БОГОЛИЦЫНА, Г. Г. КОЧЕРГИНА

Архангельский лесотехнический институт

При действии азотной кислоты на древесину происходит нитрование лигнина, в результате чего он приобретает способность растворяться в щелочных средах [1, 6, 8, 10, 11]. Направления реакций при нитровании лигнина и делигнификации древесины с использованием различных реагентов подробно рассмотрены в работах [4, 7, 13]. В последние годы ряд работ [14] посвящен применению окислов азота и кислорода вместо хлора в процессе отбелики целлюлозной массы. Некоторые авторы отмечают [15] замедление деполимеризации целлюлозы после обработки ее двуокисью азота и кислородом.

Преимущество азотнокислого способа делигнификации по сравнению с существующими промышленными заключается в возможности проведения процесса при атмосферном давлении и температуре ниже 100 °С. Однако, несмотря на многочисленные проработки, он изучен

недостаточно. Это касается в первую очередь лигнина, а также других продуктов, образующихся при регенерации отработанных щелоков. Упрощение процесса регенерации и рациональное использование щелоков способствовали бы повышению экономичности азотнокислого способа получения целлюлозы.

Цель работы — исследовать делигнификацию древесины березы и ели при поэтапной обработке водными растворами азотной кислоты и аммиака, а также образующиеся азотнокислые и аммиачные экстракты. Использование на второй стадии водного аммиачного раствора вместо гидроксида натрия обусловлено стремлением снизить или исключить зольные остатки при регенерации отработанных варочных растворов.

Следует отметить, что получаемая древесная масса была очень светлая, выход составил 45,5...54,4 %, остаточный лигнин — 0,5...3,6 %,  $\alpha$ -целлюлоза — 76,5...81,2 %. Условия обработки древесины

Таблица 1

Но- мер об- раз- ца	Условия обработки древесины						Целлюлозная масса, %			Выход экстракта, % от древесины	
	азотной кислоты			аммиака			Выход	Оста- точ- ный лиг- нин	$\alpha$ -цел- люло- за*	кислот- ного	аммиач- ного
	Кон- цен- трация кисло- ты, г/л	Гид- ромо- дуль	Продолжа- тельность, ч	Кон- цен- трация, %	Гид- ро- мо- дуль	Гид- ромо- дуль					
Березовые опилки											
1	50,0	6,1	—	2,3	8,0	7,5	0,4	77,1	15,1	2,5***	
2	76,0	6,0	2,5	1,5	6,3	5,0	0,5	79,4	19,0**	3,3***	
3	76,0	6,6	1,0	3,0	12,5	5,2	2,2	79,1	19,0**	11,1	
4	76,0	7,7	—	2,1	5,0	8,0	0,3	79,0	...	...	
Березовая щепа											
5	74,0	5,0	2,4	1,0	10,0	5,0	1,6	81,2	25,6	11,6	
6	76,0	5,0	—	2,5	6,3	5,0	0,5	...	19,0**	8,9	
Еловые опилки											
7	76,0	6,1	—	2,5	8,0	7,5	3,4	79,5	...	10,0	
8	76,0	9,1	0,4	3,1	8,3	6,8	2,3	...	20,9	15,1	
9	90,0	7,1	1,0	3,5	12,5	7,0	0,6	76,5	...	...	

\* Данные для неотбеленной целлюлозной массы.

\*\* Средний результат трех обработок.

\*\*\* Результаты получены после частичного упаривания и обработки экстракта катионитом для час-  
тичного осаждения лигнина.

и характеристика полученной целлюлозной массы представлены в табл. 1:

Из данных табл. 1 видно, что содержание остаточного лигнина зависело от вида древесины и концентрации азотной кислоты. В процессе кислотной обработки и промывки горячей водой примерно 50 % от находящегося в древесине лигнина переходило в раствор азотной кислоты, остальная часть его растворялась при обработке древесного остатка разбавленным аммиаком. При охлаждении маточного кислого раствора нитролигнина частично осаждался в виде желто-оранжевого осадка. Упаренный кислотный экстракт состоял из смеси нитролигнина и продуктов деструкции полисахаридов, аммиачный — в основном из лигнина. Полученный из аммиачного экстракта лигнин был темно-коричневого цвета.

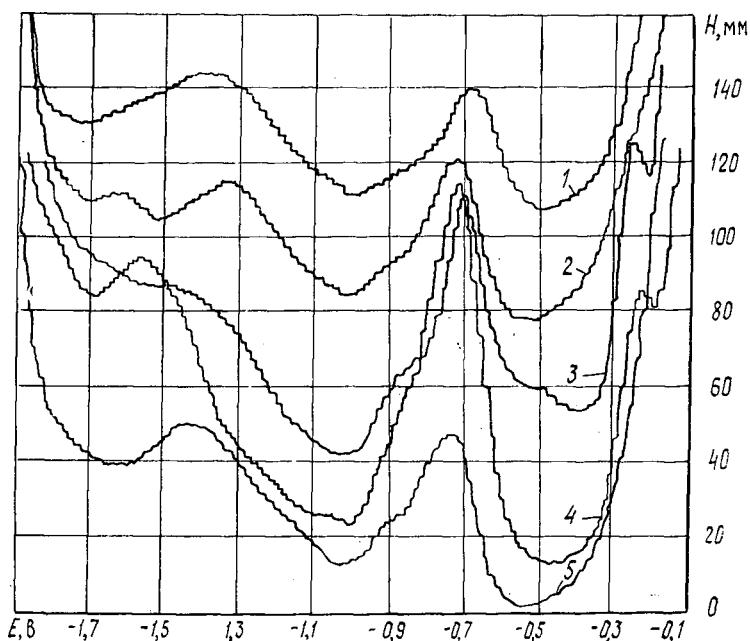


Рис. 1. Полярограммы препаратов, выделенных из растворов после обработки азотной кислотой: 1 — упаренный в вакууме азотно-кислый экстракт; 2 — лигнин из аммиачного экстракта; 3 — нитролигнин, полученный обработкой сульфатного лигнина лиственной древесины азотной кислотой; 4 — осадок из азотнокислотного раствора; 5 — упаренный в вакууме аммиачный экстракт

Все препараты как из кислого, так и из аммиачного экстрактов (рис. 1) давали при потенциале  $-0,70 \dots -0,75В$  полярографические пики (пики), характерные для нитрогрупп [3, 16]. Однако величины пиков для препаратов из аммиачного экстракта значительно меньше, чем из кислотного, хотя содержание азота в них больше. Это свидетельствовало о принадлежности части азота к менее активным, чем нитрогруппы, типам групп. Кроме того, препараты из кислотного раствора, как и препараты, полученные обработкой технических лигнинов азотной кислотой, имели пики при  $-0,25В$ .

Функциональный состав препаратов из аммиачного и кислотного экстрактов приведен в табл. 2.

Как видно, препараты из аммиачного экстракта заметно деметилированы (6,2...7,5 % групп  $-ОСН_3$ ) и имеют меньше кислых и карбонильных групп по сравнению с препаратами из кислотного эк-

Таблица 2

Номер образца в табл. 1	Функциональный состав препаратов из аммиачного (числитель) и кислотного (знаменатель) экстрактов				Содержание азота, %
	—OCH <sub>3</sub> , %	—CO, мг · экв/г	—COOH, мг · экв/г	—ОН (фенольная), мг · экв/г	
3	6,55	0,42	1,29	—	6,30
	2,41	2,24	5,37	1,55	1,74
6	6,19	0,83	1,38	—	6,38
	2,41	2,24	5,37	1,55	1,74
2	6,31*	1,01	2,81	0,62	5,85
	2,41	2,24	5,37	1,55	1,74
1	7,21**	1,16	1,88	0,52	5,30
	2,33	2,47	4,27	1,89	1,80
7	6,62**	1,24**	1,96**	0,59**	6,11**
	...	...	...	...	...
8	7,38	0,37	1,42	0,22	6,60
	1,97	2,00	9,47	0,80	1,30
5	6,52	0,36	1,59	—	...
	1,49	2,26	5,70	1,23	...
10***	9,47	3,28	3,80	1,73	3,30

\* Для выделения лигнина полуупаренный экстракт обработан катионитом КУ-2-8.

\*\* Для выделения лигнина аммиачный экстракт обработан катионитом КРС-2пТ40 (Н-форма).

\*\*\* Препарат нитролигнина или из спирто-азотной смеси.

стракта. Снижение содержания кислых групп происходит за счет их реакции с аммиаком, чем, по-видимому, и объясняется увеличение содержания азота как в лигнинах, выделенных катионитом, так и в упаренных аммиачных экстрактах. Это не наблюдается в препаратах из кислотных экстрактов. Близкое содержание функциональных групп как в выделенных с помощью катионита лигнинах, так и в полученных из упаренного аммиачного экстракта свидетельствует о том, что на второй стадии делигнификации (при продолжительности первой стадии не менее двух часов) в аммиаке растворяется в основном лигнин. Более низкое содержание метоксильных групп в кислотном экстракте можно объяснить присутствием продуктов деструкции полисахаридов. Учитывая, что на первой стадии обработки и промывки лигнин и углеводы переходят в раствор примерно в отношении 1 : 2, можно понять, что содержание метоксильных групп в лигнине кислотного и аммиачного экстрактов будет одинаково. Эти результаты до некоторой степени согласуются с данными, полученными при исследовании нитролигнинов, выделенных фракционной обработкой пронитрованной древесины с использованием диоксида, бикарбоната и гидроксида натрия [5].

Сравнение УФ-спектров (рис. 2, а) осадка, выделенного из кислотного маточного раствора, и препаратов из аммиачного раствора показывает, что первый имеет более высокое поглощение в области 250...350 нм и близок к спектру нитролигнина, полученного из древесины действием спирто-азотной смеси. Кривые дифференциального поглощения (рис. 2, б) препаратов, выделенных из экстрактов после нитрования древесины, в области 300...360 нм указывают на низкое содержание конъюгированных карбонильных и фенольных структур. Данные функционального состава (см. табл. 2) также подтверждают этот вывод. Хотя препараты частично деметилированы, содержание пирокатехино-

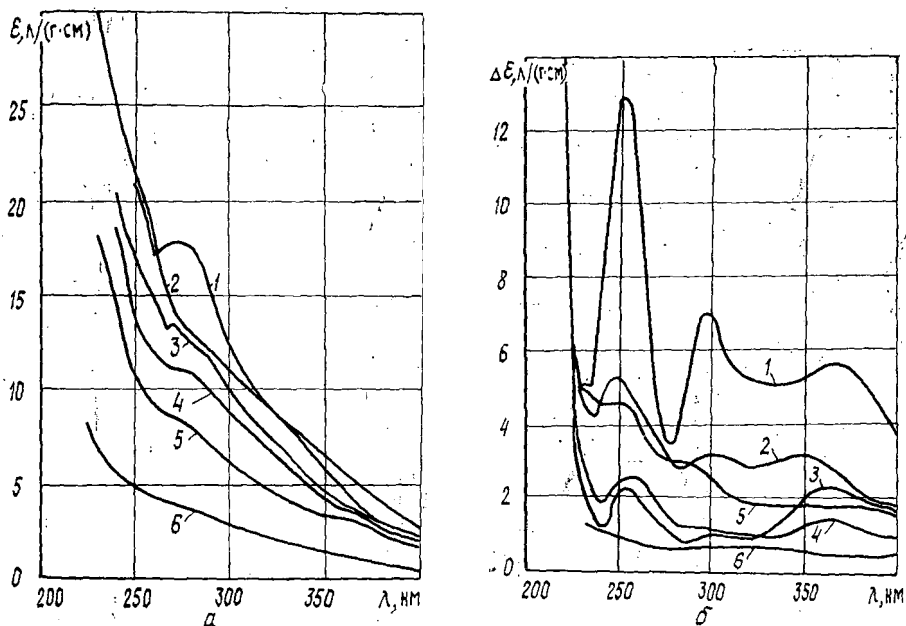


Рис. 2. УФ-спектры препаратов в фосфатном буферном растворе с pH 6 (а) и дифференциальные УФ-спектры препаратов в 0,2 н. NaOH относительно фосфатного буферного раствора с pH 6 (б): 1 — сульфатный лигнин из упаренного черного щелока от варки лиственной древесины; 2 — нитролигнин, выделенный из спирто-азотной смеси; 3 — осадок из азотнокислотного раствора; 4 — лигнин, выделенный катионитом из частично упаренного аммиачного экстракта; 5, 6 — аммиачный и азотнокислотный упаренные экстракты

вых гидроксидов и хиноидных карбониллов в них не превышает 0,11 ... 0,13 мг·экв/г. Это доказывается отсутствием волны при  $-0,20 \dots -0,25$  В на их полярограммах (см. рис. 1).

Гель-хроматографические исследования показывают, что препараты из аммиачного экстракта более высокомолекулярны в отличие от препаратов сульфатного лигнина и нитролигнина, выделенного из древесины действием спирто-азотной смеси (табл. 3). Это объясняется, по-видимому, удалением низкомолекулярных фрагментов на первой кислотной стадии обработки. Рассчитанные по гель-хроматограммам среднемассовые молекулярные массы ( $\bar{M}_w$ ) для елового нитролигнина из аммиачного экстракта составляют 13 900, для березового — 18 900 и 9 400. Пре-

Таблица 3

Лигнин	Содержание фракций, %, с $K_d$		
	менее 0,3	от 0,3 до 0,7	более 0,7
Сульфатный из полуупаренного черного щелока лиственной древесины	10,0	30,7	59,3
После обработки древесины ели спирто-азотной смесью	25,6	26,1	48,3
Из аммиачного экстракта после обработки древесины:			
ели (7)	63,7	15,5	20,8
березы (2)	42,4	25,2	32,4
березы (6)	60,3	21,9	17,8

Примечание. Цифры у пород древесины соответствуют номеру образца в табл. 1.

парат с более низкой молекулярной массой (9400), представляющий собой упаренную досуха массу аммиачного экстракта, получен из березовой щепы, два других — после обработки катионитом.

В процессе отгонки и упаривания отработанных кислотных растворов выделяли конденсаты, содержащие азотную кислоту и летучие продукты деструкции древесины. Состав конденсатов не исследовали, однако в отходящих газах, поглощаемых раствором гидроксида натрия, полярографическим методом [3] определяли содержание цианид-ионов, которое в пересчете на HCN составляло от 0,24 до 0,80 % от исходной древесины.

### Методика эксперимента

Для получения из древесины целлюлозной массы и лигнина к 20...40 г древесины (щепа или опилки) в трехгорлой круглодонной колбе вместимостью 500 мл, снабженной обратным холодильником, термометром и капиллярной трубкой, добавляли азотную кислоту концентрацией 50...90 г/л. Верх холодильника соединяли с водоструйным насосом. После выдержки (пропитки) при комнатной температуре колбу нагревали на водяной бане до температуры 80...85 °С и выдерживали в течение необходимого времени, раствор сливали, древесную массу заливали горячей водой и далее осуществляли вакуум-промывку. Отмытую от кислоты массу обрабатывали разбавленным аммиаком с концентрацией 5...12 % при нагревании в течение 30...60 мин на водяной бане (80...85 °С). Полученную массу отфильтровывали, промывали горячей водой под вакуумом и сушили на воздухе. Лигнинсодержащие препараты получали вакуум-отгонкой экстрактов и промывных вод с последующим выпариванием досуха. Некоторые образцы выделяли обработкой частично упаренного аммиачного экстракта катионитами КУ-2-8 или КРС-2пТ40. Таким образом получали целлюлозную массу с содержанием остаточного лигнина 0,5...3,5 % и  $\alpha$ -целлюлозы 76,5...81,2 %, кислый экстракт, в состав которого входили продукты деструкции полисахаридов и лигнина, и аммиачный экстракт, представляющий собой частично дегетилированный нитролигнин.

Содержание лигнина в целлюлозе определяли сернокислотным способом [9], функциональные группы лигнинсодержащих препаратов — по методике, предложенной в работе [2].

Полярографические исследования выполняли на полярографе ПУ-1 по нашей методике, изложенной в «Лесном журнале» № 6 за 1990 г. (с. 99—103). Массовая концентрация препаратов лигнина в ячейке 250...500 мг/л.

УФ-спектры записывали на спектрофотометре СФ-46 в кварцевой кювете (толщина 1 см) при массовой концентрации препаратов 40 мг/л [2].

Полимолекулярный состав препаратов определяли методом гель-хроматографии на сефадексе G-75 с использованием в качестве элюента диметилсульфоксида [12].

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Варка целлюлозы из смеси березовой и осиневой древесины азотнокислотным способом / В. С. Громов, Ю. С. Хрол, О. Я. Витолс и др. // *Химия древесины*.— 1984.— № 2.— С. 46—51. [2]. Закис Г. Ф., Можейко Л. Н., Телышева Г. М. Методы определения функциональных групп лигнина.— Рига: Зинатне, 1975.— 173 с. [3]. Крюкова Т. А., Синякова С. И., Арефьева Т. В. Полярографический анализ.— М.: Госхимиздат, 1959.— 772 с. [4]. Лигнины (структура, свойства и реакции) / Под ред. К. В. Сарканена, К. Х. Людвиг; Пер. с англ.— М., 1975.— 629 с. [5]. Мелкис А. А. Состав и свойства нитролигнина — побочного продукта азотнокислого способа получения целлюлозы из березовой древесины: Автореф. дис. ... канд. хим. наук.— Рига, 1983.— 24 с. [6]. Никитин В. М., Оболенская А. В., Щеголев В. П. *Химия древесины и целлюлозы*.— М.: Лесн. пром-сть, 1978.— 367 с. [7]. Никитин В. М. Теоретические основы делигнификации.— М.: Лесн. пром-сть, 1981.— 294 с. [8]. Никитин В. М. *Химия древесины и целлюлозы*.— М., Л.: Гослесбумиздат, 1960.— 460 с. [9]. Практические работы по химии древесины и целлюлозы / А. В. Оболенская, В. П. Щеголев, Г. Л. Аким и др.— М.: Лесн. пром-сть, 1965.— 441 с. [10]. Применение циклического прессования для ускорения пропитки щепы при варке азотнокислым методом / О. Я. Витолс, Ю. С. Хрол, В. Л. Эгле и др. // *Химия древесины*.— 1984.— № 2.— С. 57—61. [11]. Роль промежуточной промывки при азотнокислотно-щелочной делигнификации древесины / О. Я. Витолс, В. В. Приусаков и др. // *Химия древесины*.— 1984.— № 2.— С. 52—56. [12]. Соколов О. М. Определение молекулярных масс лигнинов на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации: Учеб. пособие.— Л.: ЛТА, 1978.— С. 76. [13]. Шорыгина Н. Н., Резников В. М., Елкин В. В. Реакционная способность лигнина.— М.: Наука, 1976.— 367 с. [14]. Anderssen L., Samuelsson O. Treatment of Kraft lignin with nitrogen dioxide and oxygen // *Svensk papperstidning*.— 1984.— N 9.— P. 59—60.

[15]. Rozmarin Gh., Cazacu G., Macoveanu M. Caracterizarea fizico-chimicala unor celolignine modificate // Rev. padur. Ind lemn. Celul. si hirtie.—1983.—32, N 4.—P. 172—175. [16]. Scwabe K. Polarographie und chemische Konstitutivorganischer verbindungen.—Academie-Verlage, Berline, 1957.—447 S.

Поступила 16 ноября 1990 г.

УДК 676.164.8.022.6

## ВЛИЯНИЕ pH НА КИНЕТИКУ ДЕЛИГНИФИКАЦИИ И РАСТВОРЕНИЯ ПОЛИСАХАРИДОВ ПРИ КИСЛОРОДНО-ЩЕЛОЧНОЙ ВАРКЕ ДРЕВЕСИНЫ

Э. И. ГЕРМЕР

ВНПОбумпром

В отличие от традиционных щелочных варок (сульфатная, натронная и др.), на всем протяжении которых сохраняются высокие значения pH (11...14), кислородно-щелочная (КЩ) варка может быть успешно проведена с варочными растворами при более низких pH, изменяющихся в довольно широких пределах, от щелочной области до нейтральной [9, 11, 13, 15]. При значениях pH, близких к нейтральным, идет и большая часть варки с понижающейся щелочностью [1]. От pH среды, в которой проходит КЩ варка, в значительной степени зависят развитие и пути окислительной фрагментации лигнина и полисахаридов. Это, в свою очередь, обуславливает скорость и селективность варочного процесса, а также качество и выход получаемого полуфабриката.

Данные о влиянии pH на ход КЩ варки, встречающиеся в литературе, недостаточны и зачастую трудно сопоставимы, что и явилось основанием для выполнения настоящего исследования.

Варки\* проводили в батарее из трех качающихся стальных автоклавов вместимостью 860 мл; материал — осиновая стружка толщиной 0,4...0,6 мм; температура варок 150 и 160 °С; степень заполнения автоклава 60 %; подача кислорода — однократная (перед варкой) до давления 1,96 МПа. Для достижения требуемых значений pH в качестве варочных растворов использовали буферные системы на основе тетрабората натрия при сохранении одинаковой концентрации (10 г/л) активного NaOH. В процессе варки отклонение значений pH составляло  $\pm 0,1...0,2$  от заданной (7,0; 8,5; 10,0), что обуславливалось высоким гидромодулем, равным 100.

Кинетические кривые снимали по окончании начального периода варки, соответствующего при выбранном режиме конечной температуре. Это связано с тем, что значительная окислительная фрагментация лигнина, происходящая в твердой фазе уже в начале варки, почти не влияет на скорость делигнификации в данный период. Реализацию этих глубоких превращений лигнина можно наблюдать в основном по окончании начальной стадии [10]. В начальный период варки фактически отсутствует растворение труднодоступных длинноцепных молекул полисахаридов, в то время как легко гидролизуемая часть гемицеллюлозы достаточно активно растворяется с самого начала варки.

Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых делигнификации и растворения полисахаридов достаточно точно могут быть изображены в виде прямых (в ряде случаев со вторым линейным участком на конечной стадии варки). Это позволяет рассчитывать эффективную энергию активации ( $E_d$ ) и другие кинетические характеристики, используя кинетическое уравнение для реакций первого порядка по субстрату [15].

Как видно из графиков (рис. 1), построенных в координатах «содержание лигнина в древесном остатке  $L$  — продолжительность варки

\* В выполнении экспериментальной части работы участвовала В. А. Иванова.